



磷化钙生产及应用

罗宗恬 编

内 容 提 要

本书较系统地论述了磷化钙的工业生产和应用。并简明地介绍了磷化钙的土法生产。

生产部分从电炉的设计，原料的加工、配料、分析，直到生产控制，故障处理等都作了详细地阐述。应用部分扼要地介绍了磷化钙的杀虫原理和毒力以及使用方法。重点叙述了对仓库害虫和红薯黑斑病的防治情况。

磷化钙生产及应用

(只限国内发行)

罗 宗 恬 编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路 16 号)

张家口地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 787 × 1092 ¹/₃₂

印张 4¹/₂

字数 108 千字

印数 1—7,700

1973 年 11 月第 1 版

1973 年 11 月第 1 次印刷

* * *

书号 15063·内 602(化-156) 定价 0.42 元

序 言

在毛主席“备战、备荒、为人民”的光辉思想照耀下，我国燃化和粮食部门，几年来研究生产和应用磷化钙取得了成功，在农药工业中喜添了一个比较优良的熏蒸剂新品种。

文化大革命以来，随着社会主义建设的高涨，我国粮食和仓储物品日益丰富，农药的生产和仓库害虫的防治也就更为重要。为了多快好省的发展磷化钙工业，加强支援农业，因而对国内磷化钙工业的研究、设计生产和应用资料所积累的成果、经验经整理后，编写了这本书。本书所叙述磷及废气的精制等，主要选择了制磷工业的资料，对磷化钙的生产是极为适用的。

本书取材力求实际有用，凡对生产、安全或应用有实效的资料已尽量吸取，在应用一章对重要仓虫中的米象、锯谷盗、长角谷盗、拟谷盗、螨类、蛾类、黑菌虫、寄生蜂等和鼠类的防除方法亦进行了综述。对红薯的黑斑菌的防治方法也进行了较为全面的介绍。

本书在编写过程中，得到了有关工厂的协助和支持，特别是我厂高中和、江瑞芝、王强、张眉等同志给予极大帮助，在此谨表示深切的感谢。

磷化钙工业生产还很年轻，加上作者水平所限，又缺乏编写经验，书中缺点错误一定会有，敬希广大读者批评指正。

编者 1973 年 4 月

目 录

序言

第一章 绪论	1
第一节 磷化钙工业的发展情况	1
第二节 土法与电炉法的比较	2
第三节 磷化钙的物理化学性质	3
第四节 生产条件的选择及流程简述	5
第二章 原料及加工	9
第一节 原料	9
第二节 原料的加工	10
第三节 原料对产品质量的影响	18
第四节 含炭原料对产品质量的影响	20
第五节 原料粒度对磷化钙生产的影响	22
第六节 磷化钙生产的配料计算	23
第三章 磷化钙的电炉生产	27
第一节 磷化钙的制备及工业生产原理	27
第二节 磷化钙电炉的类型	32
第三节 磷化钙电炉的设备	34
第四节 磷化钙电炉的维护与操作	52
第五节 磷化钙电炉的开车、停车	55
第六节 磷化钙电炉的物料和能量平衡	62
第七节 经济指标及核算	68
第八节 磷化钙电炉的设计	69
第四章 产品及原材料分析	72
第一节 产品分析	72
第二节 原材料分析	83
第三节 生产控制分析	92

31831

第四节 土法磷化钙的产品测定	99
第五章 磷化钙的冷却、破碎、包装及仓库管理	102
第一节 磷化钙的冷却、破碎和包装	102
第二节 磷化钙库房的管理办法	103
第六章 磷化钙生产的安全技术及预防措施	105
第一节 中毒与烧伤	106
第二节 预防措施	107
第七章 土法生产磷化钙	112
第一节 概论	112
第二节 土法生产磷化钙的最佳条件	113
第三节 土法生产磷化钙常见的两种流程	116
第四节 磷化钙的潮解	121
第五节 土法磷化钙的实用价值	122
第八章 黄磷的回收与废气、废水的利用	124
第一节 黄磷的回收及尾气净化	124
第二节 废水的处理及磷的精制	133
第九章 磷化钙的应用	136
第一节 磷化钙的杀虫原理和毒力	136
第二节 熏蒸投药方式与药害	140
第三节 用磷化钙熏蒸对粮食品质的影响	145
第四节 应用磷化钙防治红薯黑斑病	148

第一章 绪 论

第一节 磷化钙工业的发展情况

磷化钙的制造到现在已有几十年历史。随着生产的发展，在工艺、设备上曾有不少改革，多数由原来的赤磷石灰法生产进而到对电炉法有了广泛深入的理论研究与试验。特别是无产阶级文化大革命以来，狠批了刘少奇一类骗子破坏我国社会主义经济建设的一系列罪行，贯彻了党的一整套两条腿走路的方针，短短的几年中，县办公社办的磷化钙生产得到蓬勃发展，电炉法制造磷化钙厂不断兴建，在生产技术方面与产品质量方面都达到了较高水平。广大工人、技术人员遵照毛主席“因地制宜”的教导，对不同类型的磷矿石、石灰、焦炭为原料进行了生产性试验，在保证质量的前提下，大大地提高了产量，降低了成本，给除治仓库害虫提供了大量药剂，为我国农药工业作出了一定贡献。

电炉磷化钙是把天然磷酸盐、石灰和炭，放在高温电炉内，在外加电能源（电弧、电阻）作用下，进行化学反应而制得。根据实践证明，磷化钙水解后释放的毒气的特点有以下几个方面：第一比空气重，增效成分多，能钻入粮堆杀死粮堆深处的害虫。第二对各种害虫，甚至粮粒内部的害虫都有快速毒效。第三挥发力强，吸附于仓储物的残毒容易散失。第四价格便宜，比目前任何熏蒸剂的价格都低，而且操作方便，适宜于处理多种多样物品。第五对种子的发芽力（包括红薯）无有害影响。第六对红薯的黑斑病，有较强的抑制作

用，是其它熏蒸剂所不及的。

近几年来，由于广大工人、科技工作者的创造性的劳动，对应用不同类型的磷矿和含碳原料的研究与生产也进展较快，使产品质量得到了提高，工艺得到了进一步发展和改善。总之，磷化钙工业在党的多快好省的总路线的光辉指引下，呈现出一派蒸蒸日上的兴旺景象。

第二节 土法与电炉法的比较

磷化钙的生产，有采用电炉法和赤磷石灰法(通称土法)两种。随着我国农业的发展，对磷化钙的需用的日益增加，土法生产磷化钙，虽然要消耗重要的工业产品赤磷，但由于具备生产方法及设备都比较简单，投资少等优点，故目前在大力发展电炉磷化钙工业生产的同时，土法仍被广泛采用。

一、土法生产磷化钙

优点：1. 工艺简单，无须复杂的制造设备和厂房建筑，可大大节省投资。

2. 磷化钙含量高。

3. 不用电力，缺电地区，特别是一般社队均可进行生产。

缺点：1. 赤磷原料昂贵，并且利用率低，一般只有30~60%，最高也只有70%左右。

2. 产品稳定性差，产品中含有游离磷。当磷化钙在水解时放出热量，易使游离磷燃烧。

3. 由于是间歇生产，因而产量很低，如采用100号石墨坩埚烧制，一次产量只有几公斤。

二、电炉法生产磷化钙

优点：1. 利用天然磷酸盐(通称磷矿石)、石灰和煤

炭为原料，资源丰富。

2. 生产连续化，适合大规模生产。
3. 成本低，副产品可以进行综合利用。
4. 产品杀虫组分多，杀虫效率高。
5. 使用方便。

缺点：1. 磷的利用率不高，因而应当考虑磷化钙与黄磷的联合生产。2. 电能消耗大。

由于上述缺点，有必要对电炉法加以改进。将磷化钙工厂的副产品一氧化碳、黄磷进行综合利用，生产黄磷和甲酸或甲醇等多种化工原料。

第三节 磷化钙的物理化学性质

磷化钙的分子式为 Ca_3P_2 ，分子量为 182。纯品磷化钙是红棕色的四角形晶体结构，其边长： Ca_3P_2 $a=b=5.43 \text{ \AA}$ ， $c=6.55 \text{ \AA}$

而 CaP 则：

$$a=b=5.93 \text{ \AA}, c=7.94 \text{ \AA}$$

磷化钙(电炉法)一般是呈灰棕色或灰黄色的块状物，如图 1-1 所示。比重 2.24²⁵，熔点高于 1600°C。溶于稀酸，不溶于乙醇、乙醚和一般有机溶剂。结构式：

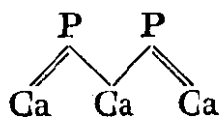


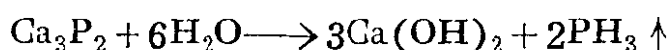
图 1-1 磷化钙成品外貌



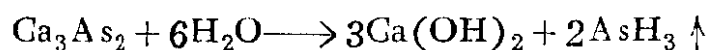
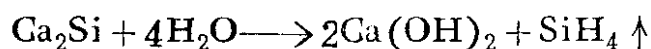
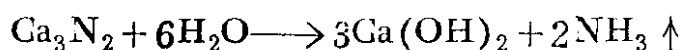
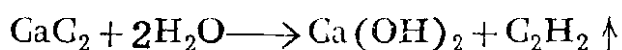
图 1-2 磷化钙在空气中潮解的外貌

无论土法或电炉法制得的磷化钙，在潮湿的空气中都是不稳定的化合物，在常温下即能与空气中的水起反应而放出剧毒的磷化氢气体。磷化钙的杀虫原理正是根据这种水解反应进行的。

的。图 1-2 为磷化钙与空气中的水起反应后的外貌。



电炉磷化钙在进行水解反应时，除了上述主要反应外，渣中的碳化钙和少量的硫化钙、氮化钙、硅化钙和砷化钙也先后同时发生反应：



电炉磷化钙的水解热效应是很大的，根据磷化氢和乙炔的性质，很容易燃烧或热解爆炸，所以电炉磷化钙水解速度不宜太快。

由于磷化钙的水解反应是液固反应，其水解速度与磷化钙和水的接触面积的大小有很大关系见表 1-1。当粒度愈小，与水的接触面就愈大，水解速度也愈快，在此情况下有可能引起燃烧或爆炸的危险。

由于电炉磷化钙在水解时能产生出一定量的乙炔，所以，乙炔与铜、银等金属接触时能生成相应的金属化合物，这种金属化合物易爆炸，故在使用磷化钙时应禁止与铜质物体接

表 1-1

磷 化 钙 的 块度 (毫米)	一公斤磷化钙 分解时间(分)	磷 化 钙 的 块度 (毫米)	一公斤磷化钙完全 分解的时间 (分)
15~25	21	8~15	8
25~50	24	5~8	5.5
50~80	55	2~4	2.5

触，如水式投药法，不能用铜质设备做反应器。

电炉磷化钙的组成：

Ca_3P_2	18~25%
CaC_2	28~34%
杂质	54~41%

但是，电炉磷化钙的组成往往是在较大的范围内波动，见表 1-2。

表 1-2

项 目	1 号	2 号	3 号
Ca_3P_2	15.70%	16.20%	21.74%
CaC_2	25.05%	24.40%	22.70%
CaS	2.45%	4.86%	3.12%
CaO	15.62%	25.59%	29.15%
Fe_2O_3	14.44%	11.65%	12.70%
SiO_2	14.92%	3.00%	5.00%

第四节 生产条件的选择及流程简述

一、生产条件的选择 磷化钙生产中最主要的是热力条件。在磷化钙反应过程中，温度升高可以加速反应，减少治

炼时间，缩短出炉周期，因而可以提高设备能力。但是，温度太高将使磷化钙分解而降低质量，同时热损失增加，消耗过多的电能。尤其是当炉内温度过高时，不仅热量浪费，而且易损坏炉衬，增加检修费用。由于这些原因，电炉的负荷应根据最适宜的负荷来选择电流和电压，以便反应迅速进行。

电炉操作是整个生产过程中不易掌握的工序之一，其原因是：

1. 原料成分比较复杂，尤其在水分及三氧化二物含量高的情况下，会出现更多的副反应，故配料不易控制在电炉反应的需要范围之内。

2. 湿的炉料，在生料区便开始气化而成蒸气，蒸气发生后并迅速随炉气导出，在导气管、加料管内与炉尘相遇冷凝而粘结成团块，以致堵塞加料、导气管道等处，使压力增大，会进一步增加操作上的困难。

3. 未经筛分的炉料，远在熔池上部便开始熔化而结成硬壳，不但影响熔池内反应所产生的炉气的溢出，而且炉料不能正常滑泄于熔池内，缺少新的炉料的补充，而造成过热使炉衬烧坏。同时产品质量和产量都会大大降低。

电炉控制必须保持为常压或略高于常压。减压下容易使空气漏入，会使电炉发生事故危险，压力过高则升华的磷蒸气及一氧化碳自电炉各薄弱处冲出增加了磷及一氧化碳的损失，而且会引起一氧化碳中毒。

二、生产流程简述 电炉法生产磷化钙流程如图 1-3 所示。经破碎筛分的磷矿石、生石灰、焦炭，通过斗式提升机(3)出口的流管流入储料仓(4)，三种原料从储仓流管流入配料槽(5)进行称量配料，配好的炉料自配料槽出口流入斗式

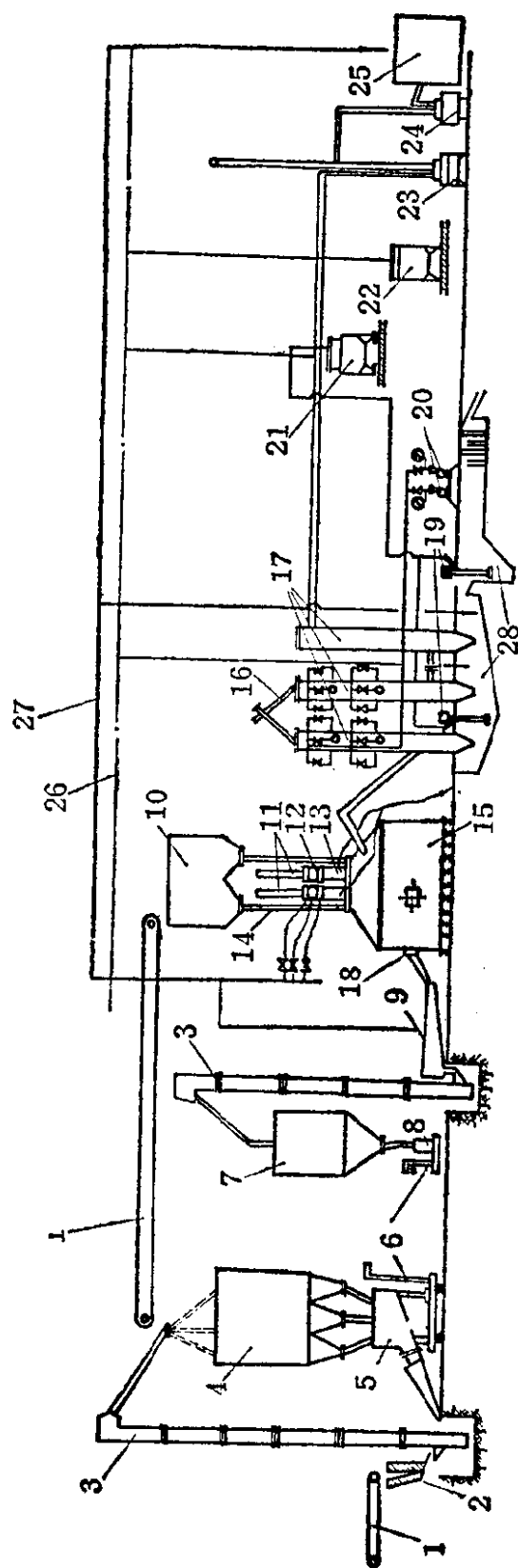


图 1-3 磷化钙生产工艺流程

1. 皮带输送机; 2. 颚式破碎机; 3. 斗式提升机; 4. 储料仓; 5. 配料槽;
6. 地磅; 7. 磷化钙成品仓; 8. 磷化钙包装桶; 9. 冷却粒筒; 10. 原料仓;
11. 电极; 12. 电极套; 13. 电极水封; 14. 加料管; 15. 磷化钙电炉; 16. 导
气管; 17. 回收冷却塔; 18. 出炉口; 19. 液磷泵; 20. 循环泵; 21. 一次精
磷槽; 22. 二次精磷槽; 23. 总水封; 24. 蒸磷水封; 25. 蒸磷灶; 26. 蒸气
管; 27. 清水管; 28. 受磷池

提升机的进料端，而送入传送皮带(1)上。再由传送皮带(或电葫芦)送给电炉顶的各个料仓(10)里。料仓里的炉料通过加料管均匀流入电炉内。炉料的熔融及化学反应是在电炉(15)内进行的。

电炉(15)制得的磷化钙，由两个出炉口(18)轮流定时放出至铁槽内或冷却造粒的专冷设备内，待冷却造粒后，通过提升机(3)送入成品仓(7)，再由成品仓下部的流管流入过秤的包装桶(8)，流管由手动闸门控制。

从电炉(15)逸出的气体，通过导气管导入回收冷却塔(17)内，以热、冷水在塔内喷淋，使气相磷冷却。冷凝的黄磷，呈液体状流入塔下部的受磷池(28)内，受磷池应保持一定水位，磷便沉集在池的底部，再通过液磷泵(19)打至一次精磷槽(21)进行再精制而得成品黄磷。

从精磷槽副产出的磷泥可进行蒸馏或化学法提纯回收(见第八章)。

上述流程，适用于较大型的磷化钙电炉，对于更小容量的电炉，无须用更多的输送设备和成品的冷却包装设备，因物料的消耗量和产量并不很大。

第二章 原料及加工

第一节 原 料

一、磷矿石 化学名称叫天然磷酸盐。它的主要成分大都是氟磷酸钙 $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3]$,是磷化钙生产的主要原料,其次是石灰和含炭材料。在生产过程中磷矿石绝大部分杂质都转入到磷化钙中。因此,磷矿石质量的好坏对磷化钙的纯度有很大影响,使其质量不容易控制。磷矿石含有二氧化硅、三氧化二铝、氧化铁等物质,不仅影响反应温度,在一定条件下会改变反应机理而出现更多的副反应,使电炉反应复杂化,这里不作详细介绍,将在第三节进行讨论。

由于磷矿石本身成分复杂并且含磷量波动范围大,是质量不稳定的主要原因,因而在生产过程中一般除必须控制的项目外,其它组份都未加以要求。

磷矿石主要成分要求:

P_2O_5 (五氧化二磷)	$>30\%$
SiO_2 (二氧化硅)	$<5\%$
Al_2O_3 (氧化铝)	$<2\%$
Fe_2O_3 (氧化铁)	$<1.5\%$

二、石灰 化学名称叫氧化钙,它是磷化钙生产的主要辅助原料之一,其化学成分要求:

CaO (氧化钙)	$>92\%$
MgO (氧化镁)	$<1\%$
Fe_2O_3 (氧化铁)	$<1\%$

Al₂O₃ (氧化铝) <1%

三、焦炭 化学成分的要求：

固定炭 >84%

灰分 <14%

挥发分 <2%

水分 <1%

四、三种原料的粒度规格（见表 2-1）

表 2-1

项 目	粒 度 (毫米)	重 量 (%)
磷 矿 石	0~3	< 5 %
	3~15	>85%
	15~20	<10%
石 灰	0~3	< 5 %
	3~25	>95%
焦 炭	0~3	< 5 %
	3~15	>95%

第二节 原料的加工

一、粉碎的基本知识 在磷化钙的生产中，各种原料和成品要经过破碎处理。破碎一吨物料的能量消耗及经济费用是这些机械的主要经济技术指标，这些指标又随机械型式不同而异。

粉碎率：粉碎前物料大小与粉碎后物料大小之比

$i = \frac{D}{d}$ i ——粉碎率

D ——粉碎前物料大小

d ——粉碎后物料大小

原料的粉碎可按成品粒度大小分破碎(粗碎)及磨碎(细碎)。当粗碎时 i 值=2~15 或更大些。当细碎时 i 值可大于 100。

依成品粒度大小, 破碎又可分为下列几种:

破碎种类	成品粒度大小 (毫米)
粗破碎	100
中破碎	30
细破碎	3
精破碎	0.5

已有的粉碎机械中, 一般用下列方法进行粉碎, 见图2-1。

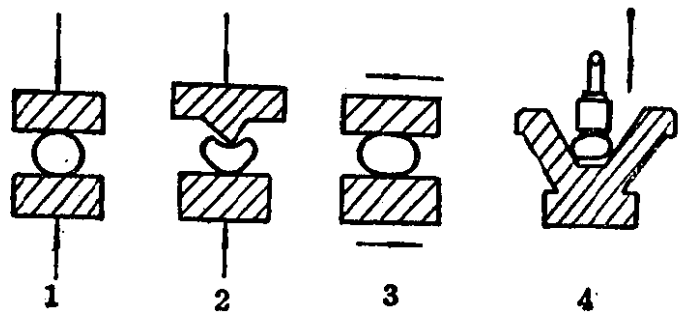


图 2-1 原料破碎种类
1. 压碎; 2. 劈碎; 3. 剪碎; 4. 击碎

有时是用各种不同方法组合起来进行粉碎。至于采用哪种粉碎方式, 应根据需用的粉碎率来确定。

二、原料加工的主要设备

1. 由于磷化钙生产的几种原料的粒度大小及性质各不相同, 而粉碎率的大小也不一样。因此, 对粉碎机械的选择可根据这些特点来进行。这里只介绍应用十分普遍的颚式破碎机。颚式破碎机在破碎时, 活动颚板对于固定颚板作往复运动, 时而接近, 时而分开, 原料在两颚板间被压碎。借颚板分开时从机体出料口掉出, 见图 2-2。

破碎机有一生铁铸成的机座(1)并固定在基础上。固定颚板(3)是装在机座上的。活动颚板(2)基于固定的销轴(4)上,摇杆(6)从推动板(7₁、7₂)与此颚板相连接。利用摇杆,使活动颚板因偏心轴(5)而作往复运动。偏心轴安装在机座上的轴承内,并以皮带传动由电动机带动旋转。在偏心轴的两端装有两个飞轮(12)保证破碎机平均负荷。摇杆(6)的下部与推动板(7₁、7₂)和斜面调节块(8)和(9)相连接,移动斜面调节块即可调节出料口的大小。破碎机的颚板系用热处理的生铁、铬钢、锰钢制成。破碎小块物料则采用平滑的颚板。用锰钢制成的颚板,可使用3~6个月,每破碎一吨物料其金属的消耗量达0.03公斤,由于连接摇杆的轴承受到很大的压力,故必须很好地用油润滑。

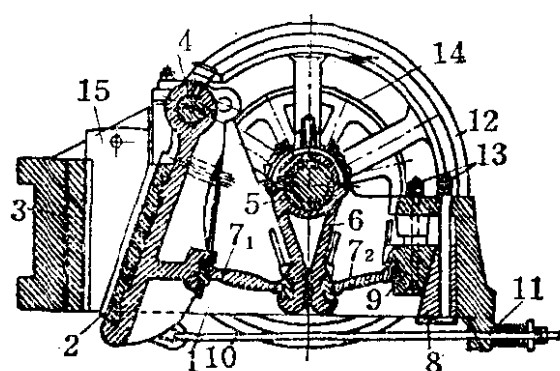


图 2-2 颚式破碎机

1. 机座; 2. 活动颚板; 3. 固定颚板; 4. 销轴; 5. 偏心轴; 6. 摇杆; 7₁、7₂. 推动板; 8、9. 调节块; 10. 拉紧细杆; 11. 弹簧; 12. 飞轮; 13. 调节螺栓; 14. 皮带轮; 15. 侧板

颚式破碎机的能力系与下列因素有关即物料的物理性质,入料块的尺寸,需要破碎的粒度,物料的比重(单位体积的重量越大,则产量越高),颚板的工作和偏心的转数等。

破碎机用7~28千瓦的电动机带动,有的更大些,每分钟转数为986转/分。带动摇动板的偏心轴每分钟的转数为