

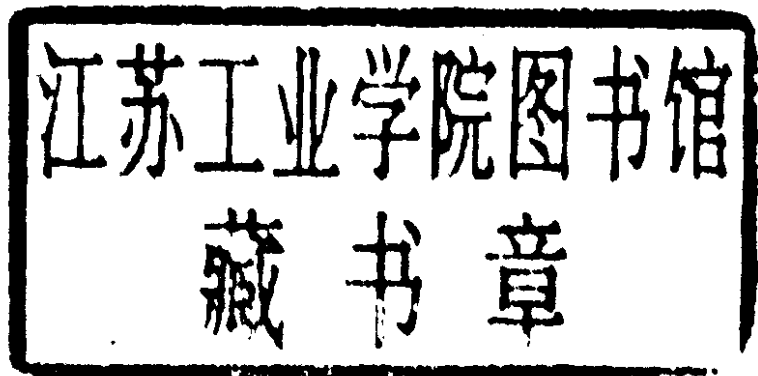
磷肥工业中重要的相图研究

吳佩芝編譯

科學技術出版社

磷肥工业中重要的相图研究

吳佩芝編譯



科学技術出版社

內 容 提 要

本書綜合介紹了近十余年来国外学者对于磷肥工业中有关硫酸处理磷矿过程的相图研究,内容包括五个重要的系統: $\text{CaSO}_4\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 系統、 $\text{CaO—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ 系統、 $\text{MgO—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ 系統、 $\text{CaO—MgO—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ 系統、及 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—H}_3\text{PO}_4\text{—H}_2\text{O}$ 系統。

書中还介紹了如何利用相图进行磷矿加工的研究。

本書可供磷肥研究人員、高等学校磷肥專業学生以及从事过磷酸鈣萃取磷酸生产的工程技術人員参考之用。

磷肥工业中重要的相图研究

編譯者 吳佩芝

*

科學技術出版社出版

(上海南京西路 2004 号)

上海市書刊出版業營業許可証出 079 号

科學出版社上海印刷廠 新華書店上海發行所總經售

*

統一書号:15119·694

开本 787×1069 1/32·印張 4 3/8·字數 90,000

1958 年 6 月第 1 版

1958 年 6 月第 1 次印刷·印數 1—3,000

定价:(10) 0.70 元

前 言

相图研究已成为无机肥料工业中不可分割的部分，无机肥料产品的試制，以及生产中的控制，均賴相图作为理論指导。其重要性不言而喻，近十余年来，为了配合肥料工业的发展，化学家們对于肥料方面有关的相图研究，不遺余力。

我国人口众多耕地較少，單位面积的产量也还很低，为了满足人民的需要必須大力发展无机肥料，自从第一个五年計劃建成以后已为肥料工业的生产及研究打好了良好的基础，在第二个五年計劃期間，在党和政府的正确規劃下，配合农业生产大跃进，肥料工业將得到惊人的发展。

从事肥料工作的工程技术人员，为了很好完成这一光荣而艰巨的使命，除了努力学习先进国家，特别是苏联的生产技术以外，还必须及早的提高理論水平以期进一步改进生产技术，制造出廉价的高效的肥料供应給农民兄弟。

編者于从事磷肥研究之余收集了部分有关磷肥方面的相图研究資料加以綜合介紹以供同事者参考。但由于磷肥的品种繁多，相图研究的范围也极为广闊，諸如硫酸处理磷矿、鹽酸处理磷矿，硝酸处理磷矿以及磷矿热处理等均有本身領域所需的不同的相图。現在介紹的只限于已有較系統研究的关于硫酸处理磷矿方面的相图研究。用硫酸处理磷矿的加工过程已有一百多年的历史，生产技术也已成熟，但对相图的研究开始才不久，因此，編譯此稿对迎头赶上世界先进水平也具有一定的意义。惟

限于水平,其中錯誤必然很多,尚希予以指正。

有关相图的专业名詞均参考各高校所采用“物理化学分析”講稿譯述。

書中所涉溫度均为攝氏、容量均以升或毫升 (ml) 表示,重量均以仟克或克表示。

編者

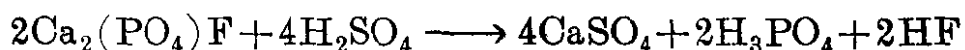
目次

(一) $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系統.....	1
(甲) $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系統硫酸鈣不同晶体的溶解度 等溫綫.....	2
(1) 80° 时的等溫綫.....	2
(2) 25° 时的等溫綫.....	6
(3) 40° 时的等溫綫.....	9
(4) 60° 时的等溫綫.....	10
(5) 90° 时的等溫綫.....	11
(6) $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系統多溫图.....	12
結果討論	15
(乙) $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系統硫酸鈣結晶的轉化动力 学.....	17
(1) 40° 时的轉化速度.....	18
(2) 60° 时的轉化速度.....	22
(3) 80° 时的轉化速度.....	26
(4) 90° 时的轉化速度.....	28
(5) 硫酸鈣結晶轉化的等时綫	30
結果討論	35
(二) $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 系統	39
工作方法	40
(1) 25° 时的等溫綫.....	41
(2) 80° 时的等溫綫.....	49
(3) 50° 时的等溫綫.....	53

(4) 58° 时的等溫綫	55
(5) 10° 时的等溫綫	57
(6) 0° 时的等溫綫	61
(7) 130° 时的等溫綫	62
(8) MgO-P ₂ O ₅ -H ₂ O 系統多溫圖	63
結論	64
(三) CaO-P₂O₅-H₂O 系統	66
工作方法	66
分析方法	67
(1) CaHPO ₄ , Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O 及 Ca(H ₂ PO ₄) ₂ 的稳定範圍	68
(2) 溶液中分子的种类	78
(3) 溫度对溶解度的影响	80
(4) 一水磷酸一鈣的水解	82
(5) 含水一水磷酸一鈣在平衡时的游离酸及游离水	84
(四) MgO-CaO-P₂O₅-H₂O 系統	86
(1) 80° 时的等溫綫	86
(2) 50° 时的等溫綫	99
(3) 25° 时的等溫綫	103
(4) 58° 时的等溫綫	107
(5) 10° 时的等溫綫	111
(6) 130° 时的等溫綫	112
結論	114
应用四元系統 MgO-CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O 研究用卡拉-太烏磷矿制 造磷肥	115
(五) Fe₂O₃-H₃PO₄-H₂O 系統	126
(1) 25° 时的等溫綫	127
(2) 70° 时的等溫綫	129
結論	132
参考文献	134

(一) $\text{CaSO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ 系統

用硫酸分解磷矿萃取磷酸(或称湿法制造磷酸)的生产过程中,研究 $\text{CaSO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ 系統,有极其重要的意义。当磷矿为硫酸分解时,发生下列反应:



反应所得的磷酸,必須用過濾方法与固态的硫酸鈣分离。因此,硫酸鈣晶体的形式如何,便成为過濾洗滌的先决問題。不稳定或細小硫酸鈣晶体,不仅使過濾发生困难,洗滌不能完全,而且容易在過濾或洗滌过程中結块,影响操作正常进行。在生产中,为了考虑過濾洗滌方便,常控制硫酸鈣形成一种比較稳定及粗大的晶体——二水化合物,这样就使萃取磷酸濃度,限制在一定范围以内,所以磷酸溶液中,硫酸鈣結晶的研究,实际上已成为萃取磷酸的关键問題。

在磷酸水溶液中,硫酸鈣可以三种不同的形式存在:即二水物 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (即石膏), 半水物 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 及无水物 CaSO_4 , 当磷酸的濃度及温度不同时,此三种晶体具有不同的稳定性。在磷酸水溶液中,硫酸鈣首先以半水物結晶析出,然后逐漸轉化为适应所处条件(溶液的濃度及温度)的稳定形式。下面先就不同晶体的硫酸鈣溶解度研究来討論这一問題。但是,只了解硫酸鈣晶体的稳定性是不够的,在某些問題上,我們虽然在理論上承認这一轉化过程是进行的,但由于过程是以极緩慢的速度进行,已无考虑的必要。相反的,有时在某一条件下,因为

轉化过程进行得很快,常因此否定了这一轉化过程的存在。近年来,苏联科学家从硫酸鈣結晶轉化速度的研究,建立了在磷酸水溶液中,硫酸鈣結晶轉化的动力学理論。本文第二部分,即將介紹这一成果。

(甲) $\text{CaSO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系統硫酸鈣不同晶体的溶解度等溫綫^[1,2]

研究溶解度曲綫,可以了解不同晶体的硫酸鈣在磷酸溶液中的稳定性。因为結晶的溶解度愈小,具有愈大的稳定性。磷酸水溶液中,硫酸鈣溶解度的測定,是將含氧化鈣的磷酸溶液,用硫酸进行沉淀,在控制一定温度的恒温器中,不絕攪拌。平衡的建立,是靠經常的分析溶液濃度来控制。等平衡到达后,分析液相的 CaO 及 P_2O_5 濃度,并按 CaO 濃度計算硫酸鈣的溶解度。当溶液的 P_2O_5 濃度太小(或温度較低)时,半水物轉化为石膏进行极快,因此,半水物的溶解度測定,仅在較大的 P_2O_5 濃度时进行。石膏的溶解度,一般的可以用上述方法將半水物經較長時間攪拌轉化后測定之。从石膏繼續轉化为稳定的无水物,需要极長的时间,不致影响石膏溶解度的測定。但在某些条件下,从半水物轉化为稳定的无水物是直接进行的,不經過中間的石膏,在此种情况时,只能采用化学純的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 来进行溶解度測定。測定无水物的溶解度,也視情况不同,可从半水物或石膏轉化而得(溶液 P_2O_5 濃度愈大,温度愈高轉化进行愈快,反之則慢),或采用化学純的 CaSO_4 来进行。当溶液 P_2O_5 濃度过大时,氧化鈣的溶解度极小,上述用硫酸沉淀的方法不能应用,在此情况时,均采用已知的固相来进行溶解測定。

(1) 80° 时的等溫綫

80° 时不同結晶的硫酸鈣在磷酸水溶液中的溶解度列于表 1。

表 1 80° 时不同結晶的硫酸鈣在磷酸溶液中的溶解度

編 号	密 度	溶液組成(重量%)		溶液組成(克/立升)	
		P ₂ O ₅	CaSO ₄	P ₂ O ₅	CaSO ₄
		CaSO ₄			
1	1.00	0	0.17	0	1.7
2	1.004	1.97	0.44	19.78	4.42
3	1.009	2.92	0.51	29.49	5.15
4	1.024	3.91	0.58	40.06	5.94
5	1.029	4.93	0.58	50.77	5.97
6	1.038	5.88	0.68	61.15	7.07
7	1.050	6.78	0.88	71.19	9.24
8	1.065	8.08	1.00	86.06	10.65
9	1.127	16.00	1.09	180.40	12.29
10	1.274	30.65	0.85	390.70	10.83
11	1.283	31.49	0.92	404.20	11.81
12	1.292	32.24	0.80	416.60	10.34
13	1.395	40.80	0.51	569.30	7.12
14	1.400	41.30	0.58	578.20	8.12
15	1.404	41.60	0.54	584.30	7.59
16	1.585	54.70	0.17	867.10	2.70
17	1.615	56.43	0.10	911.10	1.61
18	1.693	61.63	痕迹	1043.00	痕迹
		CaSO ₄ · $\frac{1}{2}$ H ₂ O			
19	1.200	24.80	1.615	297.60	19.37
20	1.239	28.50	1.52	353.30	18.84
21	1.259	29.00	1.53	362.50	19.13
22	1.269	31.48	1.42	399.70	18.04
23	1.299	33.86	1.29	440.10	16.70
24	1.360	38.30	1.06	521.00	14.41
25	1.365	40.01	0.90	546.00	12.42
26	1.365	40.00	0.91	546.00	12.56
27	1.399	42.00	0.85	587.90	11.90

續表 1

編 号	密 度	溶液組成(重量%)		溶液組成(克/立升)	
		P ₂ O ₅	CaSO ₄	P ₂ O ₅	CaSO ₄
		CaSO ₄ ·2H ₂ O			
28	1.00	0	0.19	0	1.90
29	1.00	1.00	0.44	10	4.40
30	1.004	1.97	0.58	19.78	5.86
31	1.005	2.15	0.56	21.61	5.63
32	1.008	2.92	0.66	29.49	6.63
33	1.024	3.91	0.75	40.06	7.72
34	1.028	4.98	0.83	51.29	8.55
35	1.038	5.88	0.88	61.15	9.10
36	1.050	6.78	0.95	71.19	9.94
37	1.060	7.78	1.02	82.47	12.69
38	1.065	8.11	1.17	86.38	12.47
39	1.077	10.40	1.22	112.00	13.08
40	1.090	12.53	1.32	136.60	14.60
41	1.098	14.02	1.31	154.00	14.54
42	1.140	18.16	1.40	207.30	15.96
43	1.160	20.00	1.44	232.00	16.71
44	1.160	20.50	1.41	237.90	16.63
45	1.180	22.60	1.41	266.70	16.63
46	1.210	25.00	1.28	302.50	15.49
47	1.210	25.20	1.40	305.00	16.93
48	1.260	30.34	1.31	382.30	16.51
49	1.260	30.48	1.35	384.10	17.01
50	1.320	34.46	1.26	455.00	16.60
51	1.220	35.50	1.26	468.60	16.63
52	1.320	35.50	1.28	468.60	16.90
53	1.380	40.01	1.11	522.20	15.32
54	1.430	44.46	0.95	636.00	13.58

溶解度曲綫表示在图 1。从图 1 观之,80° 时无水物的溶解度曲綫,占据了最低的位置,成为唯一的稳定相,存在于磷酸溶

液中。石膏及半水物均为暫稳定的固相，也就是說：最后必須轉化为稳定的无水物。但二者的相对的稳定性，是决定于磷酸的濃度。当磷酸濃度低于 33% P_2O_5 时，

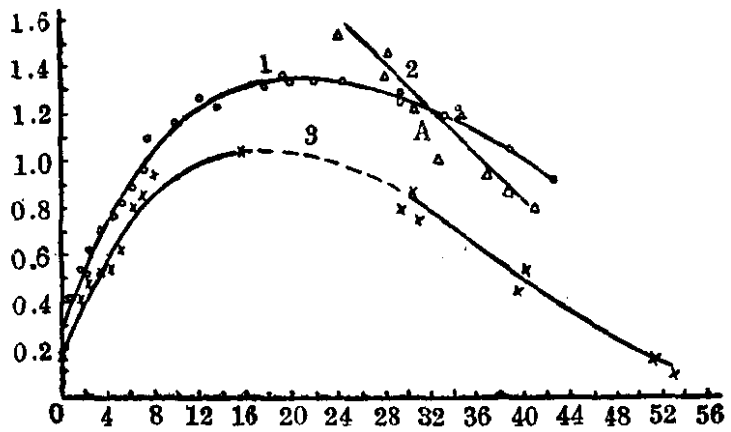


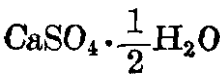
图 1

石膏的溶解度較小，因此比半水物稳定。反之，高于 33% P_2O_5 时，半水物將比石膏稳定。80° 时，石膏与半水物的溶解度曲綫相交于 A 点，此点为 80° 时石膏与半水物轉化的平衡点，在此点的溶液濃度时，石膏与半水物具有相同的稳定性。

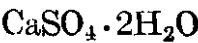
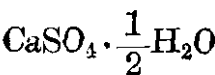


从溶解度曲綫的相互排列，可以决定不同硫酸鈣結晶的轉化順序。如图 1 所示，当溶液濃度高于 33% P_2O_5 时，首先从溶液中析出的半水物，是直接轉化为稳定的无水物，不經過中間的石膏。但当濃度低于 33% P_2O_5 时，半水物先吸水轉化为石膏，然后繼續轉化为无水物。因此，80° 时硫酸鈣在磷酸水溶液中的結晶轉化順序应为：

高于 33% P_2O_5 时



低于 33% P_2O_5 时



(2) 25° 时的等溫綫

25° 时曾研究的磷酸溶液濃度范围为 0~63% P_2O_5 , 在此低温时, 特別当溶液的 P_2O_5 濃度較低时, 从半水物轉化为石膏进行得很快。从轉化速度的探索試驗(表 2)証明: 当溶液的濃度在 20% P_2O_5 以下时, 只攪拌 2~3 分鐘, 得到的結晶已完全轉化为石膏; 濃度为 30.12% P_2O_5 时, 攪拌 1~2 分鐘, 則部分的变为石膏; 当高于 40.15% P_2O_5 时, 攪拌 1 分鐘, 只发现痕迹的石膏存在。为了証明在磷酸水溶液中, 硫酸鈣必定首先以半水物形式析出曾將含氧化鈣的磷酸溶液, 放在显微镜載玻片上, 加入一滴硫酸, 立即用显微镜观察, 結果証明不論濃度怎样的低, 首先析出的总是硫酸鈣的半水物結晶。

表 2 25° 时半水物轉化速度的探索試驗

溶液濃度% P_2O_5	攪拌時間(分)	沉淀含水量%	显微镜观察	折光鏡測定
9.00	1~2	21.3*	Γ	Γ
20.03	2~3	20.4	Γ	Γ
30.12	1~2	17.66	$\Pi + \Gamma$	$\Pi + \Gamma$
40.15	1	7.01	$\Pi + \text{痕迹 } \Gamma$	

表中符号 Γ —石膏; Π —半水物。

* 理論的石膏含水量为 20.96%; 半水物为 6.26%。

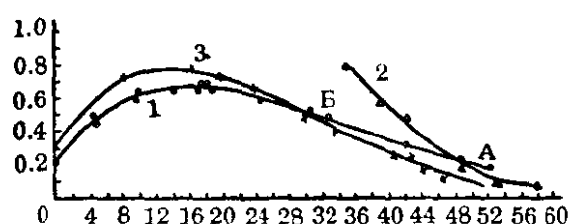
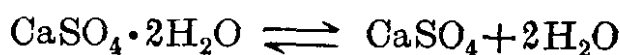


图 2

25° 时硫酸鈣在磷酸水溶液中的溶解度列于表 3, 曲綫在图 2。如图所示: 溶解度曲綫有二个交点。石膏与无水物曲綫相交于 B 点, 在此

点溶液时, 石膏与无水物結晶的稳定性相同。



經測定結果: B 点溶液濃度为 33.75% P_2O_5 。因此, 当磷酸溶液

的濃度低于 33.75% P_2O_5 时,石膏的溶解度最小,作为稳定相存在。高于 33.75% P_2O_5 时,无水物为稳定相。

表 3 25° 时不同結晶的硫酸鈣在磷酸溶液中的溶解度

編 号	密 度	溶液組成(重量%)		溶液組成(克/立升)	
		P_2O_5	$CaSO_4$	P_2O_5	$CaSO_4$
		$CaSO_4$			
1	1.006	0	0.27	0	2.75
2	1.071	8.24	0.73	88.24	7.82
3	1.175	21.05	0.75	247.40	8.77
4	1.201	24.82	0.66	298.10	7.94
5	1.273	31.82	0.51	398.70	6.50
6	1.310	35.04	0.39	459.00	5.11
7	—	42.40	0.27	—	—
8	1.449	44.77	0.23	649.00	3.33
9	1.470	46.57	0.16	685.00	2.43
10	1.478	48.80	0.12	741.4	1.795
11	1.914	55.56	0.02	1086.0	0.465
12	—	63.51	痕迹	—	—
		$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$			
13	—	36.80	0.80	—	—
14	1.377	41.13	0.57	570.3	7.89
15	1.445	47.00	0.32	685.8	4.75
16	1.519	51.20	0.20	790.3	3.82
17	1.520	56.06	0.09	852.0	1.35
18	1.638	61.15	0.08	1002.0	1.376
		$CaSO_4 \cdot 2H_2O$			
19	1.004	0	0.21	0	2.11
20	1.010	0	0.19	0	1.92
21	1.035	4.70	0.51	48.65	5.28
22	1.035	4.77	0.46	49.36	4.76
23	1.070	8.24	0.58	88.20	6.16
24	1.079	10.07	0.66	108.60	7.12

(續)

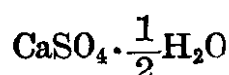
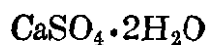
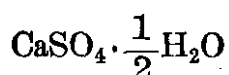
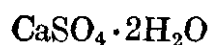
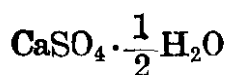
編 号	密 度	溶液組成(重量%)		溶液組成(克/立升)	
		P ₂ O ₅	CaSO ₄	P ₂ O ₅	CaSO ₄
25	1.079	10.07	0.58	108.60	6.26
26	1.150	19.99	0.68	206.30	7.82
27	1.148	18.37	0.70	210.90	8.04
28	1.164	18.80	0.70	219.00	8.15
29	1.171	19.43	0.58	229.50	7.96
30	1.215	25.09	0.66	304.70	8.02
31	1.220	25.39	0.61	309.80	7.44
32	1.273	29.65	0.56	377.30	7.13
33	1.293	31.54	0.53	407.40	6.84
34	1.314	34.14	0.49	455.20	6.47
35	1.385	39.40	0.39	545.80	5.52
36	1.444	44.48	0.32	642.50	4.62
37	1.490	46.70	0.29	695.50	4.33
38	1.500	47.60	0.28	714.00	4.15
39	1.520	51.22	0.22	778.50	3.36
40	1.530	55.00	0.17	841.5	2.60

石膏的溶解度曲綫越过无水物曲綫后,交半水物曲綫于 *A* 点,在 *A* 点时,石膏与半水物同时存在,而与溶液处于暫稳定平衡。相当的溶液濃度为 49.0% P₂O₅。



由此,可以作出 25° 时,不同結晶的硫酸鈣相互轉化的順序:

低于 33.75% P₂O₅ 时 33.75~49.0% P₂O₅ 时 高于 49.0% P₂O₅ 时



(3) 40° 时的等温线

40° 时在研究的浓度范围内, 唯一的稳定相是无水物结晶(表 4 及图 3), 石膏与半水物均为暂稳定固相。石膏与半水物的相对稳定性, 决定于溶液的浓度。当溶液浓度低于 45% P_2O_5 时, 石膏比半水物稳定, 因此首先析

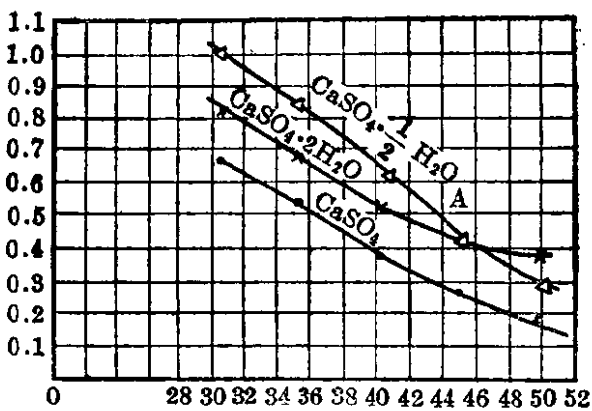


图 3 40° 时不同硫酸钙结晶在 H_3PO_4 溶液中的溶解度曲线

△半水物; ×石膏; ○无水物。

表 4 40° 时不同结晶的硫酸钙在磷酸溶液中的溶解度

溶液比重	粘 度	液相组成(重量%)		液相组成(克/立升)	
		P_2O_5	$CaSO_4$	P_2O_5	$CaSO_4$
—	—	30	0.67	—	—
—	—	35	0.55	—	—
—	—	40	0.36	—	—
—	—	45	0.27	—	—
—	—	50	0.18	—	—
$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$					
1.2753	18.91	30	1.07	382.59	13.65
1.3312	23.75	35	0.85	465.92	11.32
1.3836	30.17	40	0.63	553.44	8.72
1.4424	38.12	45	0.47	649.08	6.78
1.5130	52.86	50	0.30	756.50	4.54
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$					
1.2753	18.91	30	0.80	382.59	10.20
1.3312	23.75	35	0.68	465.92	9.05
1.3836	30.17	40	0.53	553.44	7.33
1.4424	38.12	45	0.46	649.07	6.64
1.5130	52.86	50	0.39	756.50	5.90

出的半水物,必先吸水为石膏,而后轉化为无水物。当濃度高于 45% P_2O_5 时,半水物反比石膏更稳定,此时半水物脫水为无水物是直接进行的。图中曲綫的交点 A,为石膏与半水物的平衡点。



此点溶液发生在 45% P_2O_5 时。

(4) 60° 时的等溫綫

60° 时溶解度曲綫的排列,与 40° 时相似,无水物为唯一的稳定相。得到的結果列于表 5 及图 4。如图 4 所示,石膏与半水物的轉化平衡点,发生在 40% P_2O_5 时(A 点)。

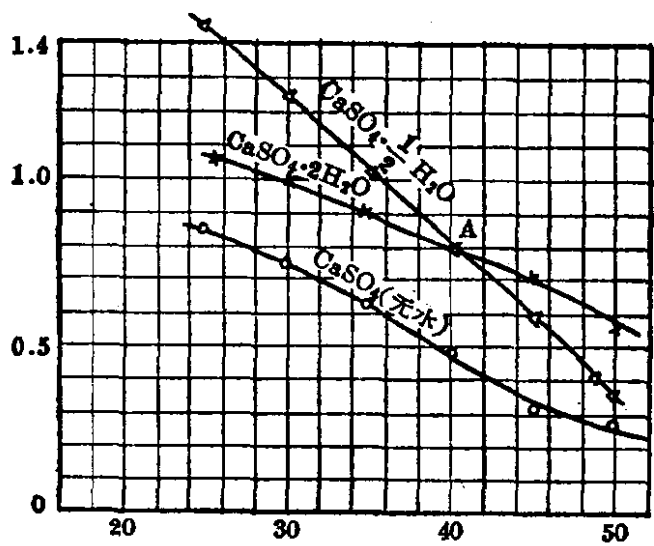
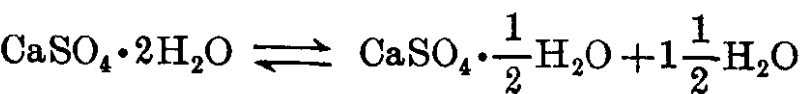


图 4 60° 时不同結晶的硫酸鈣在 H_3PO_4 溶液中的溶解度曲綫



因此,当溶液濃度高于 40% P_2O_5 时,半水物比石膏稳定。結晶的轉化順序为:半水物→无水物。反之,当低于 40% P_2O_5 时,則为:半水物→石膏→无水物。