

File No. 75

热法磷酸和湿法磷酸

磷肥种类较多，除了直接粉碎后施用的鸟粪石粉和磷矿粉外，均需要将磷矿石进行化学或物理方法处理后才能生产出磷肥。常见的磷肥种类中，钙镁磷肥和过磷酸钙，硝磷铵等是直接将磷矿石进行焙烧或用硫酸或硝酸进行酸处理后得到的产品，不需要使用磷酸作为原料。重过磷酸钙，磷酸一铵和磷酸二铵等则是需要先从磷矿石中提取出磷酸，再以磷酸为原料来生产的产品。

从磷矿石提取磷酸的方法有 2 种。1 种是先将磷矿石加热到 1450℃ 以上，将磷还原气化，冷却凝固成黄磷后，再将黄磷氧化成磷酸。这种方法得到的磷酸是黄磷在空气中燃烧氧化得到的产品，称为热法磷酸。另 1 种是将磷矿石与硫酸进行反应生成磷酸和石膏后，过滤除去石膏得到的磷酸。该法不需要高温燃烧处理，只是通过液体状态的化学反应就可以了，所以生成的磷酸又称为湿法磷酸。

本篇就热法磷酸和湿法磷酸在制法，用途和产品的鉴别方法做一些简单的说明，以供读者参考。

1. 热法磷酸

热法磷酸的原料是黄磷（也被称为白磷）。纯粹的黄磷是带有白色光泽的蜡状固体，但常因为受到光和热的影响呈黄色而称之为黄磷（图 1）。纯粹的黄磷无臭无味，但若接触到空气中的氧气后会生成氧化物，所以多带有大蒜的臭味。

黄磷的物性是熔点 44.1℃，沸点 281℃，相对密度 1.82，发火点 35~40℃，是极其易燃的物质。暴露在空气中马上就会与氧气发生氧化反应，发火燃烧，生成的氧化物是五氧化二磷（ P_2O_5 ），被水吸收后成为磷酸（ H_3PO_4 ）。

黄磷的生产方法是以磷矿石为原料，加上一定比例的助剂（硅石等）和还原剂（焦炭）后加热熔融，让磷矿石中的磷还原气化，冷却凝固后就成了黄磷。磷的还原气化需要 1450℃ 以上的高温，所以通常使用电炉，通过电极间的放电形成的高温来使磷还原气化。



图 1. 黄磷



图 2. 市面销售的黄磷（装在盛满水的铁桶里）

因为黄磷与氧气接触后会发生强烈的氧化反应，在空气中有自燃性，所以需要保存在水中以隔绝空气。市面上的黄磷基本上是浸泡在水里，以桶装的形态出售（图 2）。

将黄磷与空气接触，让其在空气中燃烧生成五氧化二磷，用纯水将五氧化二磷吸收后就成了热法磷酸。从黄磷生成磷酸的装置称作热法磷酸反应塔（图 3）



图 3. 热法磷酸反应塔

以黄磷为原料生产的热法磷酸浓度在 80~85%之间，不纯物非常少，最适作为质量要求非常严格的食品，农药，医药用磷酸盐的原料。但是，因为生产成本很高，不适合用于生产磷铵等化肥。仅有部分高端的叶面肥和水溶肥使用以热法磷酸为原料制成的食品级精制磷酸二氢钾和磷酸二氢铵。

2. 湿法磷酸

使用硫酸，硝酸，盐酸等强酸将磷矿石分解后得到磷酸称为湿法磷酸。从生产成本和后工序的精制处理来考虑，通常是使用最廉价的硫酸来进行分解磷矿石，但会产生大量的磷石膏废弃物。在环境保护要求严格的西欧，相当多的厂家为了不排出磷石膏而使用硝酸来分解磷矿石，得到磷酸和副产品的硝酸钙。硝酸钙也是肥料，可以直接用于农作物。

使用硫酸分解磷矿石的湿法磷酸生产方式可按照副产品石膏的种类而分成二水石膏法，半水-二水石膏法，半水石膏法三大类。大体上，从生产效率上来说，二水石膏法为最优，其次是半水-二水石膏法，半水石膏法为最劣。从产品的磷酸浓度来看，则是半水石膏法为最高，半水-二水石膏法次之，二水石膏法最低。现在，多采用生产效率高的二水石膏法。

二水石膏法的要点是磷矿石与硫酸反应后，将料浆温度控制在 80℃以内，磷酸浓度控制在 30%以下，石膏就会形成粒径 40~200 μm 的粗大二水石膏结晶析出。将石膏过滤分离后得到的就是磷酸。

过滤后得到的磷酸浓度大概在 28~30%之间，外观呈黄褐色，含有多量的铁，镁和铝等杂

质，称之为粗磷酸，可以直接用来生产磷铵和复合肥。但通常是将粗磷酸浓缩到浓度 40~55% 后才作为磷铵或复合肥的原料。

粗磷酸因为含有大量的杂质，要作为生产工业用磷酸盐的原料就必须进行精制，除去杂质。磷酸的精制多使用有机溶剂，特别是磷酸三丁酯是最常用的提取剂。磷酸的精制工序是先加入少量的磷矿石粉将粗磷酸中的残留硫酸发生反应除去硫酸后进行过滤，再使用活性炭对滤液进行脱色，最后使用磷酸三丁酯将滤液中的磷酸抽提出来浓缩成精制磷酸。图 4 是中国瓮福集团（现贵州磷化集团）的世界最大的湿法磷酸精制装置。



图 4. 中国贵州瓮福集团的世界最大的湿法磷酸精制装置

与以黄磷为原料的热法磷酸相比，湿法磷酸在生产设备，能源消耗，生产成本，操作安全，环境保护上都具有优势，对于质量要求不是太严格的磷铵（磷酸一铵和磷酸二铵）和复合肥来说是最佳原料。摩洛哥，约旦，突尼斯等磷资源丰富的国家都是采用硫酸分解法来生产湿法磷酸作为磷铵和复合肥的原料之外，还大量出口浓度 50~55% 的粗磷酸到印度等国作为磷铵的原料。

3. 鉴别磷酸盐产品是热法磷酸还是湿法磷酸为原料生产的简易方法

与热法磷酸相比，湿法磷酸，特别是粗磷酸的生产成本很低，所以现在生产的磷酸中 85~90% 是湿法磷酸，热法磷酸只有 10~15%。湿法磷酸的 80% 以上是不经精制，直接以粗磷酸的状态作为磷铵和复合肥的原料，不到 20% 的湿法磷酸经过精制后用于生产工业用磷酸盐和饲料用磷酸盐。食品用和医药用磷酸盐因为对杂质，特别是重金属含量限制很严，需要使用纯度高，基本没有杂质，特别是没有重金属的热法磷酸。

叶面肥和水溶肥，尤其是培养液栽培用的水肥使用的磷酸二氢钾和磷酸二氢铵，因使用的原料种类不同，其价格差超出 100 美元/吨。

热法磷酸为原料生产的磷酸二氢钾和磷酸二氢铵纯度可达到 99%，基本不含重金属和铁，镁，铝等杂物，砷含量在 35ppm 以下。

精制湿法磷酸为原料生产的磷酸二氢钾和磷酸二氢铵按照磷酸的精制程度，其纯度在 95~98.5%之间，含有 0.5~1%或更多的硫酸铁，硫酸镁，硫酸铝等硫酸盐和磷酸铁，磷酸镁，磷酸铝等磷酸盐，还可以检出微量的重金属。

鉴定磷酸二氢钾和磷酸二氢铵的原料是热法磷酸还是湿法磷酸的简易方法如下：

① 结晶颜色

热法磷酸为原料的产品结晶是白色的，而以精制湿法磷酸为原料的产品则多是带有淡灰色的白色晶体。通常需要将这 2 种产品并列在一起比较才能分辨出颜色的差异。

② 结晶形状

热法磷酸为原料的产品结晶呈四角正方形颗粒或长方形颗粒，结晶尺寸较大。精制湿法磷酸为原料的产品则多是细长柱状或针状结晶，结晶尺寸较小。

③ 水溶液的悬浮物

热法磷酸为原料的产品溶于水后的溶液完全无色透明，看不到悬浮物。精制湿法磷酸为原料的产品溶解后的水溶液也是无色透明，但可看到有极微量的白色丝状悬浮物。白色丝状悬浮物的主体是湿法磷酸精制过程中没能完全除去的微量不溶性的磷酸铁，磷酸镁和硫酸铝等杂质。这些杂质数量很少，作为叶面肥和水溶肥，不会粘附在滴灌设备的管道和滴头上，妨碍水肥的流动。