

钙镁磷肥玻璃体结构理论及其应用

许秀成*

(化工系)

提 要

本文按照玻璃体结构“网络——晶子”学说,建立了钙镁磷肥玻璃体结构模型及其数学表达式。并提出以玻璃结构因子(O_b/Y_b)来计算玻璃网络大小。利用电子计算机计算了国内、外722个钙镁磷肥试样的玻璃结构因子,研制成“熔点——玻璃结构因子”配料图(T_s-O_b/Y_b 图)。利用这种新的配料方法,对中国种类繁多的磷矿做出了合理利用配料方案。实验室及工业试验表明,新的配料方法有利于中、低品位磷矿及某些工业废渣的合理利用,有利于提高产品质量,增加盈利。

通过化学分析、偏光显微镜照像、电子显微镜扫描、x——射线衍射分析,以及大量工厂数据的电算分析,初步证实了利用玻璃结构因子进行钙镁磷肥配料的正确性。

著者认为在许多国家利用当地资源生产“磷——钾——微量元素”系复合肥料是有意义的。而 O_b/Y_b 配料法有助于世界上广泛分布的中、低品位磷矿、难溶性低品位钾矿的合理利用。

—

钙镁磷肥是以磷矿为原料、含镁硅酸盐矿石为熔剂,以焦炭为燃料,在高温下($>1400^{\circ}\text{C}$)熔融,随后,将熔体水淬急冷,而获得一种玻璃态物质。它含有对植物有效的 P_2O_5 、 MgO 、 SiO_2 以及少量的 K_2O 、 FeO 、 MnO ……等植物营养元素,是一种良好的、缓效多元素复合肥料。

目前,我国钙镁磷肥产量居世界首位,并向日本出口。

发展钙镁磷肥生产的优点在于:

1. 可以利用世界上广泛分布的中、低品位磷矿(含 P_2O_5 16~25%)以及难溶性低品位钾矿。而其中有些磷矿可选性差,无法用于生产其它磷肥。难溶性低品位钾矿单独生产钾肥经济上不合理。但它们是生产钙镁磷肥的好原料。

2. 硼、锰、锌、铜、钴、钼、铁等微量元素肥料是植物生长必不可少的营养元素。它们往往伴生于中、低品位磷矿及含镁硅酸盐矿石中。而这些营养元素以钙镁磷肥的形式带入土壤最为适宜。这是因为,微量元素肥料过量反而对植物有毒害作用,而钙镁磷肥中存在大量钙离子,能减轻这些过剩重金属离子对植物的危害^[1]。

因此,在许多国家利用当地资源生产这种含有“磷——钾——微量元素”的钙镁磷肥有着重要的意义。

*共同参加研究工作的有:张宝林,赵尔胜,孙以中,樊继轩,王光龙等人。

虽然, 钙镁磷肥于1943年便开始小批量生产^[2]。但是, 长期以来它缺乏理论指导, 生产或实验室研究均以控制主要氧化物的分子比或一些经验模数*为配料依据。例如: 金泽认为, 普通品位的钙镁磷肥(含 P_2O_5 20%左右)最适宜组成 $CaO : MgO : SiO_2 : P_2O_5 = (3.5 \sim 4) : (3 \sim 3.5) : (3 \sim 3.5) : 1$ (分子比, 下同), 且 $MgO/SiO_2 = 1$; 对高浓度钙镁磷肥(含 P_2O_5 25%左右)必须在 $MgO/SiO_2 = 1$ 的前提下, 使 $MgO/P_2O_5 = 1.3 \sim 1.5$ ^[3,4]; M. E. ПОЗИН介绍的配料比为 $CaO : MgO : SiO_2 : P_2O_5 = (3 \sim 5) : (2 \sim 1) : (1 \sim 2) : 1$ ^[5]; 刘自强认为, 使用高品位磷矿配料时, 应使炉料中各主要成分的分子比为 $CaO : MgO : SiO_2 : P_2O_5 = (3.5 \sim 3.7) : (2.7 \sim 3.5) : (2.5 \sim 2.8) : 1$, 而其中 $MgO/SiO_2 = 0.98 \sim 1.36$ ^[6]; 我国许多钙镁磷肥厂以余钙碱度为配料依据, 其适宜范围为 $0.8 \sim 1.3$ ^[7]。

由上可知, 不同著者提出的配料范围差异很大。采用这些经验模数进行配料, 常常由于熔剂加入量过多, 而导致产品中 P_2O_5 的降低。使某些低品位磷矿只能生产等外品(含有效 $P_2O_5 < 12\%$)的钙镁磷肥。这种“凭经验”的配料方法, 束缚了人们的思想, 使一些本来可以利用的磷矿, 不能制得合格的产品; 一些矿山废料、工业废渣, 本来可以作为生产钙镁磷肥的熔剂, 由于缺乏理论指导而不敢大胆使用。

我们通过对钙镁磷肥玻璃体结构的研究, 从理论上提出了一种新的配料方法。按照这种新的配料方法进行的实验室研究及工业试验表明, 它有利于提高产品质量、增加企业盈利, 并使某些无法利用的低品位磷矿得以利用。

二

钙镁磷肥系玻璃态物质, 在显微镜下观察, 它是无色(或略带棕色)透明、形状不规则的玻璃碎屑。图1系在偏光显微镜下所拍的照片。

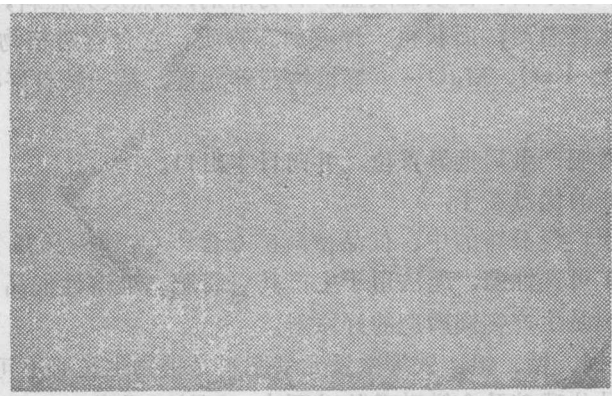


图1 偏光显微镜下所观察到的钙镁磷肥(400倍)

利用电子显微镜扫描(SEM)可发现玻璃体表面存在许多细微裂纹, 裂纹宽度约 $0.2 \sim 3 \mu$ 。如图2所示:

*经验模数指: 镁硅比 MgO/SiO_2 (分子比); 镁磷比 MgO/P_2O_5 (分子比); 余钙碱度 $\frac{CaO + MgO - 3P_2O_5}{SiO_2}$ (分子比)。

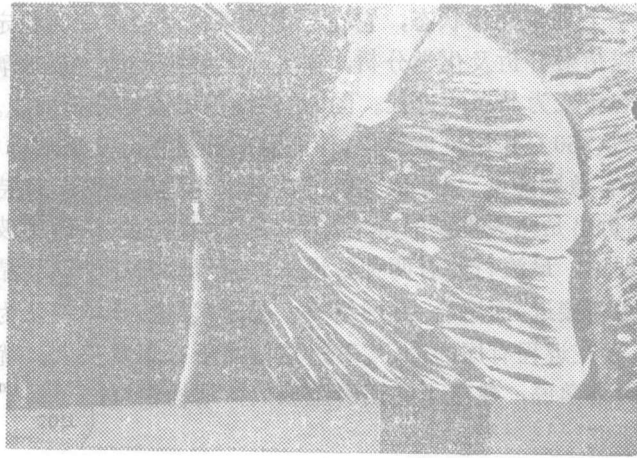
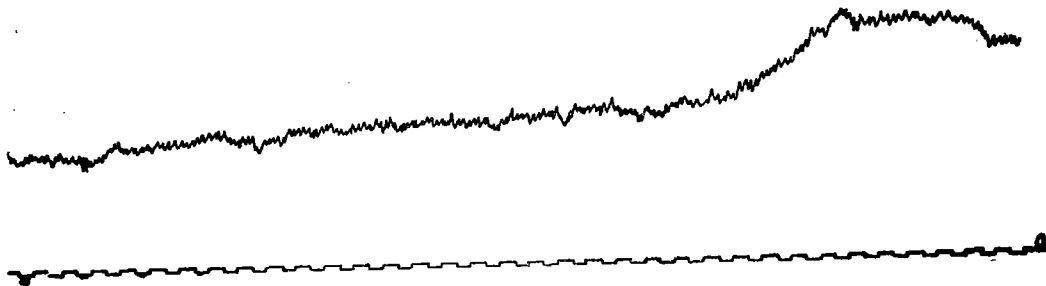


图2 扫描电镜所观察到的钙镁磷肥(1000倍)

钙镁磷肥玻璃体从外观上看,属于固态。但X—射线衍射表明,它具有与液态相近似的衍射图谱(如图3)。因此,钙镁磷肥从内部结构来看,属于过冷液体。



金Ⅱ钙镁磷肥X射线衍射图 (四)

图3 钙镁磷肥X—射线衍射图 ($O_b/Y_b = 2.99$, 转化率97.6%)

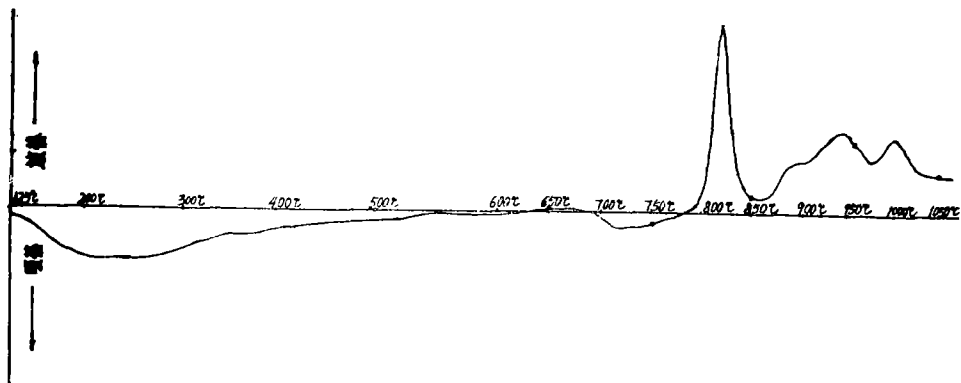


图2 金Ⅱ钙镁磷肥差热分析图

试验条件: 升温速率 10°C/min, 气氛: 氮气, 坩埚: 氧化铝, 样品量: 0.5g, 温度范围: 50°C ~ 1050°C

图4 钙镁磷肥差热分析曲线($O_b/Y_b = 2.99$, 转化率97.6%)

过冷液体在热力学上处于介稳状态,它在一定的条件下会转变为稳定的结晶态。我们利用差热分析、X—射线衍射分析及化学分析,研究了钙镁磷肥的“反玻璃化过程”〔8〕。所谓反玻璃是指由玻璃态转变为晶态的过程。图4是钙镁磷肥差热分析曲线。

由图可见,该磷肥从750℃开始反玻璃化,伴随着放热过程,从玻璃体中析出磷灰石结晶。此时,产品中有效 P_2O_5 急剧降低。用于农作物的肥效大为降低。因此,保持钙镁磷肥的玻璃体状态,防止磷灰石结晶析出是至关重要的事情。这也是我们研究钙镁磷肥玻璃体结构的目的。

关于玻璃体结构理论,最流行的有两种学说——无规则网路学说和晶子学说。随着研究日趋深入,两种学说逐渐接近,而融合为“网络——晶子”学说。该学说认为玻璃体结构中既存在远程无序的网络,又存在近程有序的晶子。不过这些晶子来不及长大,就“冻结”在网络中。

安藤按照无规则网络学说,建立了钙镁磷肥玻璃体结构模型,〔9〕〔10〕金泽对钙镁磷肥结构中的雏晶进行了研究〔11〕〔12〕。

著者通过对钙镁磷肥中各阴、阳离子的配位关系及各阳离子间电场强度的分析,按照玻璃体结构理论的“网络——晶子”学说,建立了钙镁磷肥玻璃体结构模型。〔13〕随后,又提出了适合于该模型的数学表达式。提出了利用玻璃结构因子(O_b/Y_b)进行配料的新方法。〔14〕

钙镁磷肥玻璃体结构模型可描述如下:

钙镁磷肥是一种含磷酸根的复合硅铝酸盐玻璃体。它由一定数量的 $[RO_4]$ 四面体(其中:R主要是 Si^{4+} 、其次是 Al^{3+} 以及少量的 Mg^{2+} 、 Fe^{2+})以不同的连接方式歪扭地聚合而连接成单链或双链结构。这些歪扭链状结构错综交织,构成玻璃体的无定形部分——网络;而磷以 $[PO_4]^{3-}$ 单独四面体存在于网络之外,在 $[PO_4]^{3-}$ 周围配置有 Ca^{2+} 、在 Ca^{2+} 周围配置有 F^- ,构成 $F-Ca-PO_4$ (或 $Ca-PO_4$)集团,成为玻璃体中的晶子部分。晶子分散在交织的链状结构之中难以长大;钙镁磷肥中的 Mg^{2+} 大部分取6配位处于网络空穴中,并主要配置在 $[SiO_4]$ 网络周围,构成 $MgO-SiO_2$ 低熔体系,有利于磷矿的软化熔融。此外 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 在 $[PO_4]^{3-}$ 周围形成不对称电场,阻碍熔体中磷灰石的析出,有利于提高产品的构溶率;而 Al^{3+} 大部分以 $[AlO_4]$ 四面体进入玻璃网络,使玻璃体结构强化,妨碍 $[PO_4]^{3-}$ 的溶出,从而降低产品的构溶率。

利用我们提出的结构模型,能很好地解释生产中的许多现象。例如,钙镁磷肥的生产机理可阐述如下:不加任何熔剂,仅单独加热磷矿至熔点以上,磷矿中的主要成分氟磷酸钙 $[Ca_5F(PO_4)_3]$ 将离解为 Ca^{2+} 、 F^- 、 $[PO_4]^{3-}$ 。但是,当熔体冷却至凝固点附近时,这些离子又迅速聚合为氟磷酸钙(磷灰石)结晶,植物不能吸收利用。而在钙镁磷肥生产中,由于加入了一定数量的能形成玻璃网络的氧化物(如 SiO_2 、 Al_2O_3 等)以及能降低熔点的 MgO 。当熔体冷却至凝固点附近时,玻璃形成物构成扭曲的链状网络,将 $F-Ca-PO_4$ 晶子分散、阻隔在网络之间而不能长大,最终形成玻璃态。这些被分散、阻隔在玻璃网络中的 $[PO_4]^{3-}$,能被植物所吸收利用。

根据上述生产机理,可以从理论上确定钙镁磷肥的配料范围。显然,玻璃网络太小,不足以阻止晶子的成长,不能获得完全的玻璃体,产品构溶率降低;而网络太大,玻璃体结构强化,也将妨碍营养元素的溶出。因此,配料的原则是需要形成一个合适大小的玻璃网络。

玻璃结构因子(简称 O_b/Y_b)是反映钙镁磷肥玻璃网络大小的参数。 O_b/Y_b 大,则玻璃网络小,反之, O_b/Y_b 小,则玻璃网络大,因此,配料范围必须控制在适宜的 O_b/Y_b 值之内。

O_b/Y_b 值的计算式如下:

$$O_b/Y_b = \frac{[CaO] + [MgO] + 2[SiO_2] + 3[Al_2O_3] + [FeO] - 3[P_2O_5]}{[SiO_2] + 2a[Al_2O_3] + b[MgO] + c[FeO]} \quad (1)$$

式中 $[CaO]$ 、 $[MgO]$ 、 $[SiO_2]$ 、 $[Al_2O_3]$ 、 $[FeO]$ 、

$[P_2O_5]$ 分别代表钙镁磷肥中 CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 FeO 、 P_2O_5 的摩尔数。

a 、 b 、 c 为 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 进入玻璃网络的分率。安藤通过 X—射线衍射图谱的分析, 提出了确定 a 、 b 、 c 系数的图表。^[9] 我们将它回归为经验公式, 使 a 、 b 、 c 系数为物料组分的函数。为此, 需先计算试料的表观碱度 $[ABN]$ (Apparent Basicity Number):

$$[ABN] = CaO + MgO + 0.7FeO + 0.25Al_2O_3 \quad (2)$$

式中: CaO 、 MgO 、 FeO 、 Al_2O_3 分别表示试料中相应氧化物的重量百分数。

利用电子计算机计算了 722 个钙镁磷肥试样的 O_b/Y_b 值, (包括国内 23 个大、中型钙镁磷肥厂, 以及收集的国外数据)。通过作 O_b/Y_b 与产品枸溶率的概率分布曲线, 确定了 O_b/Y_b 的配料范围为 2.87~3.07, 并用回归分析的方法, 对比了 O_b/Y_b 与目前工厂采用的各个经验模数对枸溶率的相关性, 证明了 O_b/Y_b 与枸溶率的相关性最强。因此, 利用 O_b/Y_b 作为配料依据比其他经验模数为佳。^[15]

统计分析发现, 钙镁磷肥试样中, 实际进入玻璃网络的 Al^{3+} 分率, 比安藤提出的分率要大。为此, 我们修正了安藤的计算公式。并重新计算了我国 42 个高炉法钙镁磷肥厂 1083 个试样的玻璃结构因子。按修正后的系数, 所计算的玻璃结构因子, 定名为 $[O_b/Y_b]_1$ 。

通过作 $[O_b/Y_b]_1$ 与产品中 P_2O_5 转化率 (C/T) 的散点图。发现其回归方程符合概率曲线型, 并获得如下计算产品转化率 (枸溶率) 的经验公式:

$$Y = 97.24e^{-0.89(X-2.92)} \quad (3)$$

式中: Y ——产品中 P_2O_5 转化率 (C/T);

X ——玻璃结构因子 $[O_b/Y_b]_1$ 。

式 (3) 表明: $[O_b/Y_b]_1$ 为 2.92, 可获得最大转化率。42 个厂的统计结果, 最大平均转化率为 97.24%。

根据 $[O_b/Y_b]_1$ —— C/T 的概率分布曲线, 相对频数分布图, 确定了 $[O_b/Y_b]_1$ 的配料范围是 2.80~3.04, 而最佳配料值为 2.92。^[16]

对应于 $O_b/Y_b = 2.87 \sim 3.07$, 或 $[O_b/Y_b]_1 = 2.80 \sim 3.04$ 的玻璃网络, 它是由不同数量的 $[RO_4]$ 四面体歪扭地聚合为单链或双链结构所组成。

三

通过 X—射线衍射, 偏光显微镜照像以及电子显微镜扫描, 初步证实了我们提出的理论是正确的。

玻璃结构因子小的试样, 虽然 X—射线衍射证明它是完全的玻璃体, 但产品 P_2O_5 转化率低。这反映了网络太大, 妨碍 PO_4^{3-} 的溶出。图 5 (1) 是 O_b/Y_b 为 2.67 试样的偏光显微镜照像 (它是具有棕色条纹的玻璃体), 图 5 (2) 是它的 X—射线衍射图谱。

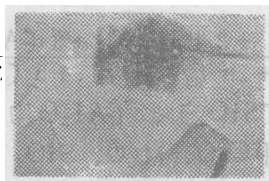


图5(1): $O_b/Y_b = 2.67$ 试样的显微照片 (转化率83.77%)

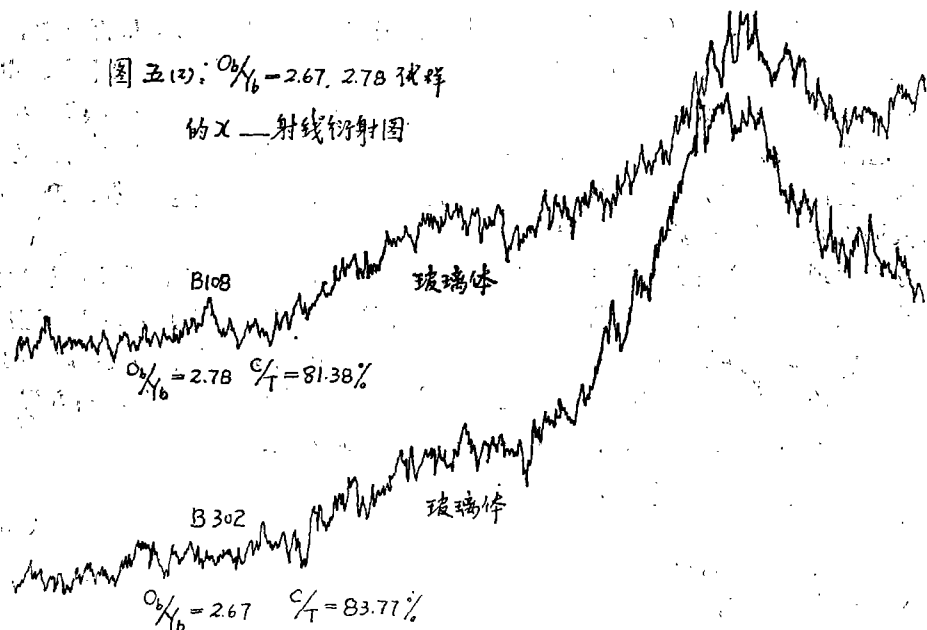


图5(2): $O_b/Y_b = 2.67, 2.78$ 试样的X——射线衍射图

对于 O_b/Y_b 小的试样(O_b/Y_b 小, 则网络大), 虽然可以通过减小试样的粒度, 促使 PO_4^{3-} 易于溶出。但试样 $O_b/Y_b = 2.67$, 即使粉碎至全部通过160目, 其 P_2O_5 转化率亦仅83.77%。

玻璃结构因子大的试样, 在水淬条件好的条件下, 虽然也可能获得较高的转化率。但X——射线衍射图谱中, 已显示出磷灰石与橄榄石结晶的衍射峰见图6(1); 以三溴甲烷为分散剂^[17]在显微镜下可观察到玻璃体中存在结晶相见图6(2)。伴随着试样 O_b/Y_b 的逐渐增大, 由扫描电镜可观察到, 表徵玻璃体特有的裂缝由放射状的狭长条逐渐变成蜂窝状的空洞, 玻璃性逐渐减弱。图6(3)为 $O_b/Y_b = 3.65$ 试样的表面结构。这一切均表明, O_b/Y_b 大, 网络小, 不足以阻止晶子的成长, 易析出结晶相。

图六(1) $O_b/Y_b=3.65$ 试样的 X—射线衍射图

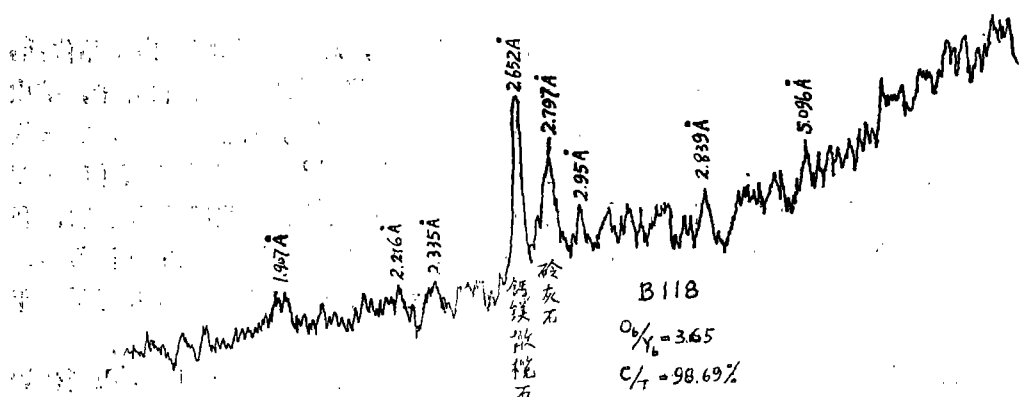


图6(1): $O_b/Y_b=3.65$ 试样的X—射线衍射图

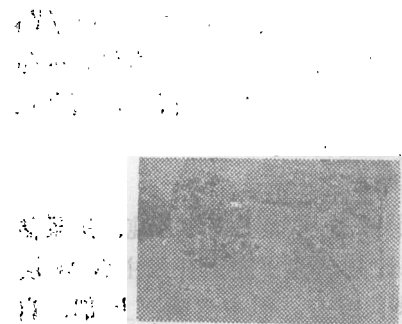


图6(2): $O_b/Y_b=3.13$ 试样的
偏光显微镜照片(100倍)

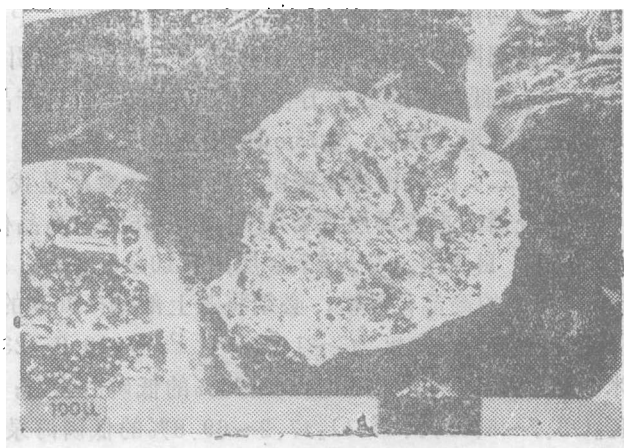


图6(3): $O_b/Y_b=3.65$ 试样的表面结构

而玻璃结构因子在适中范围内, X—射线为完全玻璃体; 以三溴甲烷为分散剂, 在显微镜下观察为透明的玻璃体, 但玻璃体中散布有少量的细微裂缝, (如图1、2、3所示) 这种钙镁磷肥 P_2O_5 转化率高, 且易粉碎, 可获得最佳的经济效果。

四

利用 O_b/Y_b 、 $[O_b/Y_b]$ 的最佳配料范围, 通过解方程的方法, 可以确定最少熔剂

加入量。熔剂加入愈少,则产品中 P_2O_5 含量愈高。因此,可使某些本来难以利用的低品位磷矿也能生产质量较高的钙镁磷肥。针对我国低品位磷矿比较多的这一具体情况,本研究有重要的现实意义。

〔例一〕:湖北大峪口磷矿三层矿,平均含 P_2O_5 17.5%,总贮量1亿吨。由于品位低,采用原有的配料方法、难以制得合格产品。因此,从1979年起停止大规模机械化开采,矿山濒临关闭。但通过 O_b/Y_b 配料法计算,该矿加入少量熔剂(白云石),即能制得合格的钙镁磷肥产品。我们受荆襄矿务局委托,对该矿进行了实验室研究,^{〔18〕}并且在湖南石门磷肥厂、湖北刘家场磷肥厂^{〔19〕}河南信阳磷肥厂^{〔20〕}先后进行了工厂试验。这些试验均表明,利用这种低品位磷矿可制得二级品至四级品的钙镁磷肥。由于矿山、工厂、学校的共同努力,寻求了大峪口矿生产钙镁磷肥的优惠条件。该矿从1983年起又将恢复大规模机械化开采,年产磷矿90万吨。可生产钙镁磷肥近100万吨。

生产中的配料除了应使炉料组成在适宜的玻璃结构因子范围内,还必须同时考虑到使炉料的熔点低,流动性好,这样才有利于操作,有利于降低能耗。利用我们研制成功的“熔点——玻璃结构因子”配料图(简称 T_3 —— O_b/Y_b 图),可以很方便的制订不同矿种合理利用的配料方案。并可预测不同类型磷矿、熔剂、某些工业废渣、矿山废料用于生产钙镁磷肥的可能性。

从适用于中、低品位磷矿的 T_3 —— O_b/Y_b 图^{〔21〕}知,图中ab线上方,由于 O_b/Y_b 偏小,玻璃网络偏大,妨碍产品中 PO_4^{3-} 的溶出, P_2O_5 转化率低;cd线下方,由于 O_b/Y_b 偏大,玻璃网络偏小,易于析出石灰石结晶,而引起 P_2O_5 转化率降低;bc线的右侧,成品中 P_2O_5 过低;而cd线上方由于熔点过高,而且产品中含磷过低,产品转化率降低。这些区域均不宜采用,因此,由abcd所围成的区域之内,则为最适宜配料区。

〔例二〕:云南光明磷矿厂所属白登磷矿是我国高品位磷矿之一。

白登磷矿主含磷层系含 P_2O_5 32~35%的高品位磷矿。该矿地质储量6690万吨,远景储量1亿吨,自下至上分为5个矿层,有10余个矿种。按原开采计划,为了露天开采主含磷层6~11米厚的高品位磷矿,必须将其上部50~90米的浮盖物剥离弃去。但主含磷层上部,自下至上分别为:厚度为3~14米,含 P_2O_5 10.9~23.5%的中、低品位磷矿;厚度为12~24米,含 P_2O_5 0.92%、 MgO 19.95%的低磷白云石;厚度为35~55米,含 P_2O_5 1.1~5.5%、 K_2O 3.7~5.92%、 SiO_2 47.2~69.8%的低磷海绿石、含磷钾粉砂岩、低磷硅石。它们都是生产钙镁磷肥有用的原料。

我们受该厂委托,制订了适合于该矿的 T_3 —— O_b/Y_b 图。工业试验表明:利用白登高品位磷矿,配以矿体上层剥离废弃物,已生产出含有效磷18%以上的一级品钙镁磷肥。磷肥中尚含有1%左右的 K_2O 、以及锰、锌、铜、钴等微量元素肥料。过去矿山要支付每吨1.6元的运费将废石运出,而目前这些剥离物可作为磷肥的熔剂。预计可使矿山产量、产值增加一倍,矿石成本降低50%左右。^{〔22〕}

此外,该厂还以 O_b/Y_b 为配料依据,生产供出口的特级品钙镁磷肥,并首次向日本出口。质量超过日方要求。

钙镁磷肥属能耗较高的产品之一,1980年全国小钙镁磷肥厂实际平均能耗为 13.66×10^4 千卡/吨 P_2O_5 。利用玻璃结构因子进行配料,可达到提高产量,降低焦耗的目的。

〔例三〕:河南叶县磷肥厂自1981年12月13日开始采用玻璃结构因子配料,至1982年

5月31日。取得如下经济效益。(1)产量:由81年平均日产69.1吨提高至日产91.57吨,增产32.5%;(2)每吨粗肥耗焦炭量:由81年平均340公斤,下降至314公斤,降低8.3%;(3)电耗:由81年平均每吨肥87度,降至77度,下降13%。^[28]

四川成都磷肥厂自81年10月1日采用玻璃结构因子配料以来,产量提高8~11%、焦耗降低8~11%,产品转化率提高2.1~3.99%,产品中有效 P_2O_5 提高0.5~0.8%。

五

钙镁磷肥是一种复杂的玻璃体,存在于玻璃网络中的阳离子不仅有 Si^{4+} 、还有 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、所以它比普通的硅酸盐玻璃复杂;钙镁磷肥又是一种特殊的玻璃体,要求它化学稳定性差、植物根部分泌的微弱酸性溶液便能将它溶解,而不象普通的容器玻璃那样能耐化学试剂的侵蚀。对于这种玻璃体结构的研究,有可能开发一些新品种化学肥料,例如,无机高分子缓效复合肥料,可调节溶解速度的玻璃微量元素肥料,高浓度磷酸盐玻璃肥料……等。我们今后打算尽可能采用一切先进测试手段,来探求它的内部结构,以期开拓这一新的研究领域。

蒙河南省建筑材料研究所测试室主任刘东来同志协助做电镜扫描;河南省中医研究院陈豪杨研究员进行偏光显微镜摄影;河南省地质局实验室张润吉工程师做X—射线衍射分析;郑州工学院电子计算机研究室作电算;特致以谢意。

参 考 文 献

- [1] 细野 道明等:日本土壤肥料科学杂志,
Vol.50, NO.4, 353~360, 1979.
- [2] J.H.Walthall & G.L.Bridzer: Ind.
& Eng.Chem., July, 774~777, 1943
- [3] 金泽 孝文:日本工业化学杂志,
Vol.61, NO.9, 1213~1217, 1958.
- [4] 金泽 孝文:日本工业化学杂志,
Vol. 60, NO. 9, 1104~1108, 1957.
- [5] М.Е.ПОЗИН: ТЕХНОЛОГИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ
СОЛЕЙ, 694, ГОСХИМИЗДАТ, 1961.
- [6] 刘自强:化学世界,第三期,107,1960.
- [7] 湖南鲤鱼江磷肥厂:《高炉法钙镁磷肥》燃料化学工业出版社,1970.
- [8] 樊继轩:郑州工学院学报,第一期,75~81页,1981.
- [9] 安藤 淳平:日本工业化学杂志, Vol.63, NO.1, 83~92, 1960
- [10] 安藤 淳平:同 上, Vol.64, NO.12, 2109, 1961.
- [11] 金泽 孝文:同 上, Vol. 62, NO.2, 182~190, 1959.

- [12] 金泽 孝文:同上, V O 1.62, N O.2, 67, 1959.
- [13] 许秀成:新乡师范学院学报, 第四卷, 第4期, 65~72页, 1963.
- [14] 许秀成:《钙镁磷肥》讲义 郑州工学院化工系, 1978年1月.
- [15] 许秀成:化肥工业 第3期, 47~54页, 1982年.
- [16] 袁明福、冯磊:郑州工学院无机78级毕业论文, 1982.
- [17] 金泽 孝文:日本工业化学杂志,
V O 1.61, N O, 10, 1213~1217, 1958.
- [18] 张宝林:郑州工学院磷肥研究组研究报告《利用湖北大峪口低品位磷矿生产钙镁磷肥的实验研究》, 1982.
- [19] 《钙镁磷肥玻璃结构因子学习班总结》湖北省石油化学工业局主办, 1982年4月.
- [20] 《大峪口矿段三层矿炼制钙镁磷肥工业性试验报告》湖北省荆襄磷矿矿务局、河南省信阳磷肥厂, 1982年6月.
- [21] 赵尔胜:郑州工学院磷肥研究组研究报告《钙镁磷肥不同配料的熔点图》, 1981.
- [22] 云南光明磷矿厂:《试制含钾钙镁磷肥试验报告》, 1982、5、30.
- [23] 河南省叶县磷肥厂:《钙镁磷肥玻璃结构因子配料法生产技术小结》, 1982、6、20.

(上接39页)

- [2] 万威武“双级围热式制冷机”
——西安交通大学报1973, 第一期
- [3] A. M. APXAROB “ТЕХНИКА НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР” 1964,
- [4] 田洁静一:“低温” 1974
- [5] C. A. BAILEY “ADVANCED CRYOGENICS” 1971
- [6] A. M. APXAROB “НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТАЗОВЫЕ МАШИНЫ” 1969