



# 土化肥生产技术手册

河南人民出版社

## 前 言

在党的总路綫光輝照耀下，为了生产更多、更好的肥料，积极支援农业大丰收，加速实现农业“四化”，我省广大职工发奋图强，在羣众性的大搞肥料运动中涌现出来一批土化肥制造經驗。經工程技術人員从理論、技术上加以整理汇编成册，供各地学习参考。

此书包括氮肥、磷肥、鉀肥、混合肥等四部分，共十七个品种，有制造方法、肥效及使用方法。但由于編者水平所限，实际經驗不多，在編写中可能有些不妥之处，希望讀者在实用中多多提出修正意見，以便及时改进和提高。

編 者

1960年5月

# 目 录

## 制氮肥法

- 一、硫磺脚渣提取硫酸铵(浸泡法).....(1)
- 二、硫磺脚渣提取硫酸铵(煮沸法).....(3)
- 三、石灰窖、磚瓦窖廢气回收制氨水.....(4)
- 四、炼焦提取氨水.....(6)
- 五、泥炭干餾制氨水.....(6)
- 六、从烟囱中廢气吸收氮肥.....(7)
- 七、土法空中取氮(即氮法制氮).....(8)

## 制磷肥法

- 一、鈣鎂磷肥的制造.....(12)
- 二、过磷酸鈣的生产(酸法磷肥).....(18)

## 制鉀肥法

- 一、鉀长石制氯化鉀肥料.....(22)
- 二、硅酸鉀鈉的制造.....(23)
- 三、硝酸鉀的生产.....(24)
- 四、云母制氯化鉀.....(26)
- 五、草木灰制鉀肥.....(27)

## 制混合肥法

- 一、石膏法制鉀鈣混合肥.....(29)
- 二、鉀鎂肥.....(33)
- 三、氮、磷、鉀混合肥.....(34)

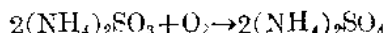
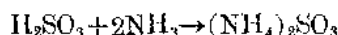
# 制 氮 肥 法

## 一、硫磺脚渣提取硫酸铵(浸泡法)

(一) 品名: 硫酸铵。

(二) 制造原理: 在炼磺的过程中, 有大量的二氧化硫和三氧化硫发生, 与煤炭、矿石及空气中的水分相结合, 变成硫酸和亚硫酸。同时煤中所含的氮素物质, 在高温(600~900°C)下便分解了, 一部分变成氨与硫酸、亚硫酸作用, 生成硫酸铵和亚硫酸铵。亚硫酸铵经氧化后也变成了硫酸铵。

反应式是:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$



(三) 原料: 炼磺时的副产品硫磺脚渣。这种硫磺脚渣是从粗磺加热溶化精制成块磺的过程中, 沉积在锅底和浮在液磺面上的一种不溶物质。颜色为灰黑色。它的主要成分为硫酸铵、铁盐、硫磺、硫酸、炭渣等物质。

(四) 生产设备: 浸泡缸、储料缸、过滤器、铁锅、浓缩锅。

(五) 制造过程:

1. 浸泡: 将硫磺脚渣粉碎后, 按 9:7 的水渣比例装入各个浸泡缸内浸泡, 5 缸为一组, 循环逆流。先将渣放入第一缸内, 开始注水, 浸泡 4 小时过滤, 滤液送入储料缸内待蒸,

再注水于第一缸内浸泡4小时，滤液转入第二缸内继续浸泡残渣4小时，过滤，滤液送进储备缸内待熬，然后再注水于第一缸内，经第二、三缸各浸泡4小时，滤下待熬，等第一缸浸泡5次时（历经20小时），捞出残渣再换新渣，这是第一轮。第二轮是从第二缸开始加水，经第三、四、五每缸各泡4小时，滤下待熬。此时第二缸也泡够5次，另换新渣，再从第三缸开始加水，经第四、五、一、二缸滤下待熬，泡够5次再换新渣……。如此循环逆流，依次浸泡，滤下待熬。

2.澄清和过滤：浸泡所得之溶液，移至储料缸内澄清，静止数小时，用橡皮管当作虹吸管，吸取上层清液送往煮锅，沉积在储料缸内的混浊部分移到过滤器上过滤。

3.煮沸：将滤过的溶液移至铁锅内待熬，煮沸20~30分钟，为了避免水分蒸发引起过早结晶，可在铁锅顶上加上木盖，此时溶液呈乳浊状。当析出金黄色沉淀时，趁热过滤，并用清水洗涤残渣，洗液可作为清水注入浸泡缸内。为了避免酸性对铁锅的腐蚀，必须在溶液中加入适量氨水或石灰乳，以利中和溶液中所含游离酸，使溶液呈微酸性。

4.浓缩：溶液经煮沸后移入浓缩锅内进行浓缩。过滤时如发现晶体不易过滤时，可用热水稀释。随着水分的蒸发，硫酸铈逐渐结晶，用竹编的瓢随时捞出晶体，放在簸箕内，尽可能的滤去母液。待至锅内所余溶液已经很少，即可减小火力，逐渐蒸发，近乎干涸或者不待干涸时，便加入新的溶液进行第二次浓缩。

5.烘干：可在烘干房内进行，每经一段时间翻动一次，火力以不使烘架烧焦为限。

（六）质量与肥效：据分析含氮量在11~17.6%之间，

是一种很好的氮素肥料。

(七)使用方法: 硫酸銨是一种速效性肥料, 可用作追肥, 如施于水田, 最好趁天晴进行, 在灌溉、排水方便的地方, 可先把田里的水放浅到一寸左右, 将硫酸銨拌和干細土, 均匀撒在稻棵行間, 随即进行耘耥, 使肥料和土壤融和。施过硫酸銨的田, 隔3~5天后才可灌水或排水, 以免流失肥分。每亩的施用量和施用時間, 要根据水稻品种、土质和基肥用量来决定。旱地用硫酸銨, 可将硫酸銨拌和5~10倍的干細土, 在行間开浅沟条施或掘孔点施, 施后复土。如果碰到天旱, 可将硫酸銨化在50~100倍的水里, 象澆入粪尿似的澆在作物的根部, 每亩用量10~30斤。

(八)使用时注意事项:

1. 硫酸銨要和有机質肥料配合施用, 以免土壤板結。
2. 酸性很强的紅壤和黃壤, 施用硫酸銨效果差些。若施, 可預先施用石灰調和土壤的酸性, 然后再結合施用有机肥料, 才能充分发挥硫酸銨的肥效。
3. 硫酸銨是單純的氮素肥, 应该配合施用磷肥和鉀肥。但是硫酸銨不可以和草木灰、碱溶磷肥、石灰氮、石灰等碱性肥料拌和使用, 以免因酸碱中和使其中的氮气跑掉, 但相隔四、五天施没关系。
4. 硫酸銨不可过多的施在幼苗、嫩叶和幼根上, 免得伤害作物。

## 二、硫磺脚渣提取硫酸銨(煮沸法)

(一)品名: 硫酸銨。

(二) 生产原料: 硫磺脚渣。

(三) 生产设备: 煮锅、澄清缸、浓缩锅。

(四) 制造方法:

1. 煮: 比例是用100斤清水, 加30斤磺渣。先将60斤清水倒入锅内煮沸, 掺入30斤磺渣, 再煮30分钟, 成粘糊状后, 连同残渣过滤澄清。再将残渣与40斤清水煮60分钟。从把水烧干到第二次煮渣须约两点半钟, 消耗水20%。

2. 澄清: 澄清是提高硫酸铵质量的关键。第一天煮的渣最好澄到第二天再煮熬, 这样可以更好清除水中杂质, 还可以考虑适当的加进些明矾, 以帮助溶液澄清。

3. 熬制: 如同前法, 不过在熬制中须注意以下几个问题:

① 煮前加入少量的石灰乳, 以中和溶液中的强酸, 使成弱酸性。

② 煮渣的锅不用来煮水, 煮水的锅也不用来煮渣, 以免影响质量。

③ 不能用铁鏟搅, 以免铁锈剥落影响质量。

④ 熬煮要求火力足、时间短、不盖铁盖, 随时清除上面的泡沫。

⑤ 在浓缩时, 不能熬得太干, 一般浓度达到35波美度左右, 即可出锅冷却结晶。

### 三、石灰窑、砖瓦窑废气回收制氨水

(一) 品名: 氨水。

(二) 生产设备: 木制冷却器、水缸、喷雾器、接收桶、

导管、通气管等。

(三) 生产原理: 煤中含有 1~1.5% 的氮, 煤在高温 (650°C 左右) 燃烧时, 其中氮呈氨态和煤烟混在一起放出, 经水吸收氨态的氮, 即溶于水变成氨水。

(四) 制造方法: 把砖瓦窑出的烟, 汇集在一个密封室中, 由总管引出后, 再分数个冷却管在冷却池中进行冷却, 温度降低在 25~30°C 之间, 即可见到从第一收氨塔下部烟气慢慢升腾, 通过填充物上升到顶部。与此同时收氨塔顶喷淋下雾状冷水滴, 遇氨气被吸收变为氨水, 由塔底部小孔流出。煤烟和所余氨气, 由第一收氨塔上部的一侧, 经导管进入第二收氨塔下部, 经过同样的步骤, 余气经第二收氨塔导入烟囱散入空中。为了提高氨水质量, 喷淋下来的氨水, 可反复循环十遍左右, 氨水含氮量可提高到 2~3%。即是成品。

(五) 质量与施用方法: 此法收得的氨水含氮量, 大多在 2~3% 之间, 是一种很好的氮素肥料, 可以直接施用, 适用于酸性土壤。施用时可穴施或条施。施后立即盖土, 以减少氮素的损失。因氨水对植物有腐蚀性, 施用时不能把氨水喷洒在植物茎叶上。

(七) 注意事项:

1. 在生产操作中应严格控制冷却水温度在 25°C 以下, 否则温度过高, 不易被水吸收。

2. 收氨塔的填充物, 是用二寸长竹竿排成四层, 上下交错构成。以便保持喷头细而均匀的喷洒水溶液。

3. 生产出氨水一定加盖、密封, 防止氨态氮挥发。

## 四、炼焦提取氨水

(一) 品名：氨水。

(二) 生产原料：煤。

(三) 生产原理：煤中含有的氮与水蒸气化合即成氨水。

(四) 生产设备：引气管、冷却池、分离器和容器。

(五) 生产过程：在炼焦炉的一侧留一个出气用的烟道，它与窑内通气管相结，外边可引气管，通过冷却室和分离器，把煤分解出氨水和焦油。根据氨水和焦油的不同比重，在分离器两侧不同高度各开一个口，并接上管子。待桶内溶液到一定的程度，打开上口即流出焦油，打开下口即流出氨水。

(六) 肥效：氨水肥效也相当高，5~10斤氨水即相当于一斤硫酸铵。

(七) 使用方法：与前氨水施肥方法同。

(八) 注意事项：

1. 施用时不能使氨水和植物接触，以防伤害植物。
2. 施用氨水时加水适当稀释。过浓对作物有腐蚀作用。
3. 氨水很易挥发，不易保存，可掺拌细土一同施入田里。

## 五、泥炭干馏制氨水

(一) 品名：氨水。

(二) 生产原理：泥炭中含有的氮素，經干餾后，变成气体逸出，冷却后即成氨水。

(三) 原料：泥炭、石灰。

(四) 生产设备：鉄鍋、木桶、木或竹管、瓶。

(五) 制造方法：用两口鉄鍋，上面放上木桶，各放进70%的泥炭土与30%石灰，封閉。灶內用泥炭当燃料加热，經3~4小时后，鍋內的泥炭与石灰发生作用，即分解气体逸出，用小竹管把出来的气体导入一个密封的氨水瓶內。小竹管外面套一大竹管让冷水流通，以便冷却，切忌漏气。氨水瓶也放在冷水桶內。这时从鍋內逸出的氨气經小竹管冷却后进入氨水瓶中，被水吸收，即成氨水。每100斤泥炭和石灰可蒸出較濃的氨水8~10斤。

在制造氨水的同时，往烟道里噴水又可制出大量的由煤烟造成的碳酸氨氮。

## 六、从烟囪中废气吸收氮肥

(一) 品名：氨水。

(二) 生产原料：烟囪廢气。

(三) 生产设备：烟道管、水缸、水盆、木槽、循环池、接收盆。

(四) 生产方法：在鍋灶后面出烟的地方，用水缸若干个垒成一个塔形圆柱体(根据鍋灶的大小，决定圆柱体多少)。第一圆柱体为洗滌塔，在洗滌塔中間放焦炭层，焦层上面放一盆，盆底钻成若干細小的眼。第二圆锥体为吸收塔，上面安一水槽，水槽中的水經過連通管流入第一塔的水盆內，通

过細小的孔均匀的通过焦炭层流到下面循环水池内。鍋灶烟由鍋炉后面出来后，进入洗滌塔，通过焦炭层和水过滤除去杂质，与水混合后流入循环池内，再从循环池取出倒入水槽，重新循环一次。在第一塔未經水解的余气，通过导管进入吸收塔，冷却后即成液体，流入下面的接收盆内，即成氨水。

(五)肥效：經实际試驗肥效显著。

## 七、土法空气中取氮(即氨法制氨)

(一)品名：空气中取氮。

(二)生产原料：

1.純碱( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )或用土碱( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )，要求純度高、含硫酸盐和硫化物尽量少的。

2.铁矿石：赤鉄矿、磁鉄矿、菱鉄矿均可，含鉄越高越好。要求至少在45%以上，含硫量尽量少。

3.焦炭(或无烟煤)：最好用木炭，要求含灰分尽量少、含固定碳尽量多，至少应在70%以上。

4.烟煤(作燃料用)。

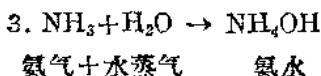
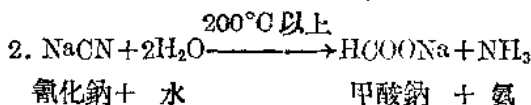
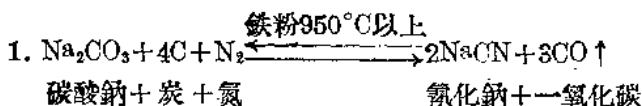
5.硫酸(或石膏、芒硝)用来吸收氨水。

6.水。

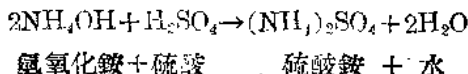
(三)生产设备：氮化罐、氮化炉、水解罐、水解炉、石碾、鼓风机、瓦盆、洋鉄筒、鉄鍋、冷却罐(鉄制盖上附有石棉圈，盖旋紧后不得漏气，与外界空气隔绝)、冷却槽(水缸或洋灰池)、冷凝器(蛇形管或排管，用白鉄皮焊成，直径2—2.5厘米，总长10—12米)、二氧化碳发生炉

(可用氯化炉或水解炉的烟道气,不必另砌)、水缸(中号陶瓷缸)、除尘器(缸内盛焦炭,缸口加盖,密封,缸的下部和对面的上部各打一洞,接上白铁皮管作蒸气用)、导气管(通空气者,可用白铁皮筒,通氨水和水蒸气者用无缝钢管或马口铁管)、滤布、管筛(100~150孔)、高空吸气塔、铁铤。

(四)生产原理:空中取氮即氰法制氨,是以铁粉作催化剂,在  $950 \sim 1050^{\circ}\text{C}$  之间的温度下,使碳酸钠和炭粉的混合物吸取,并固定空气中的氮素,生成氰化钠,再行加压(15个大气压)、加热( $200^{\circ}\text{C}$ 以上)、水解生成氨水,用硫酸或石膏、芒硝吸收生成液体硫酸铵,最后经浓缩、烘干,即制成的一种固态结晶氮素肥料。其化学反应如下:



4. 若用硫酸吸收应为



### (五) 生产过程:

1. 反应物的制备: 将木炭(或焦炭、无烟煤)和铁矿石分别加工粉碎, 通过 100~150 孔的筛子(即每平方厘米有 100~150 个孔), 纯碱也必须压碎过筛。将过筛后的三种原料按纯碱 1 份、铁粉 1 份、炭粉 2 份, 混合均匀, 至各部分的颜色均一无异为止。

2. 氮化: 把制好的物料, 由加料口加入氮化罐内, 加料的数量至料占罐高的五分之四即可。然后将加料口盖严, 加热使其逐渐升温, 待罐内温度达到 950~1,050 时(可用热电偶高温计测量。无热电偶高温计时, 可凭经验估计, 由废气管往里看, 罐内物料的颜色应发黄白色), 开始不断进行搅拌, 每分钟 10 转, 同时开动鼓风机, 使空气经空心搅拌器进入氮化罐内进行氮化。通气速度不易过快和过慢, 以废气口不冒出大量粉末为宜, 约两小时后, 氮化即可结束。此时停止鼓风, 拉开拉板, 由卸料口卸出物料至冷却罐内, 加盖密封与空气隔绝, 使其冷却。在卸料及冷却的过程中都必须严格防止物料和空气接触, 以免人身中毒。

3. 水解: 把冷却后的氰化钠混料装入水解罐内, 再加入为氰化钠重量 1.2~1.5 倍的水。氰化钠混料加水后的总体积约占罐容积的三分之二。待料加水完后, 即将加料口关闭, 同时把放气开关扭紧, 严防跑气。然后在罐外加热, 使罐内达到 15 个大气压(由安装的气压表查看)。此时罐内温度约 200°C, 氰化钠发生水解生成氨气。缓缓开放气体开关, 氨气和水蒸气即沿导管逸出, 残渣和水被压出, 接于一铁桶内。

4. 氨的加工:

①水解出来的氨和水蒸气一同导出，經冷却器冷却，即成氨水。氨水濃度过低，可将此氨水倒入水解罐內，再次与新的氰化鈉混料水解，如此循环吸收，可提高氨水濃度。

②制得的氨水用稀硫酸或芒硝吸收，到測定溶液至中性为止。然后加溫濃縮，制成固体硫酸銨。

(五)質量：此法生产的成品含氮量很高，一般均在10%以上，最高达20%，是一种很好的肥料。

#### (六)注意事項：

1.原料越細越好，至少要通过100~150孔篩，若粒度粗，則接触面小，氮化率低。原料应尽量混合均匀，增大其接触面积。

2.氮化时力求火力均匀，溫度必須严格控制在 $950\sim 1,050^{\circ}\text{C}$  否則物料不易氮化，氮化率就低。

3.空气应充足，以保証氮化之需要，但也不能过快，过快会降低氮化溫度，同时会帶出較多的料粉。

4.水解时必須严格密封，不能漏气，否則水解时不易达到15个大气压，而且氨气損失很大。水解罐能否承受15个大气压，事前必先經冷泵試驗，以免发生事故。

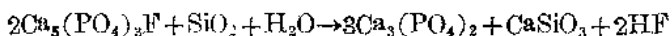
5.水解完畢后，不要先打开加料口，应先打开卸料口，使殘渣和水借罐內压力压出。

6.在氮化过程中，由氮化罐廢气口逸出的一氧化碳是一种毒气，应将其点燃变成二氧化碳。氰化鈉是一种极毒的物质，在操作中应注意不要吸入口中，并应戴防毒面具或口罩，不要与伤口接触，以免中毒。

# 制 磷 肥 法

## 一、鈣鎂磷肥的制造

(一) 生产原理: 鈣鎂磷肥是将磷矿和含鎂物質, 在高温 ( $1,300\sim 1,450^{\circ}\text{C}$ ) 熔融后, 經水淬驟冷而成 (現采用新技术, 效果較水淬更高, 可节省水塔, 不用水, 又減少粉碎, 可直上地)。料在炉中煅燒过程中的主要化学作用是氟磷灰石的組織結構被破坏, 形成可溶于檸檬酸的高温型磷酸三鈣 [ $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ]; 与此同时, 所生成的硅酸盐玻璃質, 在水淬驟冷的条件下或采用新技术, 能固定高温型磷酸三鈣的結構, 这样就阻止它还原或很少还原变为不溶性的低温型磷酸三鈣 [ $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ], 也不会变成成为氟磷灰石的結構。其反应如下:



氟磷灰石 + 硅砂 + 水  $\rightarrow$  高温型磷酸鈣 + 偏硅酸鈣 + 氟化氫

### (二) 主要原料和燃料:

1. 主要原料: 生产鈣鎂磷肥的原料为磷矿、含鎂物質 (如白云石、蛇紋石等)、硅砂 (或石英石)、石灰石等。加入含鎂物質是为了降低物料熔点, 防止鋁盐阻碍磷的轉化, 以及減少磷被碳素还原的可能性; 加入硅砂和石灰石是为了調节硅和鈣的含量, 以利于物料的熔融, 且二氧化硅是生成玻璃質的主要形成物。此外鉀长石也可用来作配料, 在一定条件下, 它能代替含鎂物質和硅砂, 并且用鉀长石能使生

成的产品中既有磷也有鉀。

2. 燃料：以采用焦炭为最好。除炉子升火所消耗的底焦外，焦炭耗用量，对于炉料的比例，一般上焦（灰分小于10%）为25~30%；中焦（灰分小于15%）为30~35%；次焦（灰分小于20%）为35~40%；脚焦（灰分约为25%左右）为45~50%。也可采用部分焦炭与部分块煤，或者全部采用块煤、烟煤球，当采用块煤或烟煤球时，其煤耗一般为40~50%。

（三）配方的討論：我們对熔融磷肥的生产要求，既要尽可能提高成品中的含磷量，又要获得高的枸溶率，这两个目的主要依靠配方来解决。欲提高成品中的含磷量，就得选用較高品位的磷矿，并加入尽可能少的含鎂物質或其他的配矿。欲获得較高枸溶率的成品，首先須了解影响枸溶率的主要原因（熔融物的粘度和水淬驟冷）。关于水淬驟冷的重要作用在反应原理中已述明，这里不再重复。熔融物的粘度即是我們常說的流动性好坏。熔融物的粘度大，不仅意味着物料中的氟磷灰石的組織结构未能彻底破坏，直接影响了磷的轉化，降低成品中有效成分，而且极易使炉內或出料口处发生冻结，又使水淬不发生效果，以致枸溶率不高。造成粘度大、流动性不好的主要原因：一个是熔融温度和時間；另一个是配料中的化学組成。如果溫度不够或者熔融物在高温区域停留時間短，会使粘度增大，但是熔融溫度是取决于配方的，不同的配方，其所需的熔融溫度也就不同。由上分析，可知配方是获得具有良好流动性、保証正常生产和产品质量好的首要关键。

鈣鎂熔融磷肥可看做是由  $P_2O_5$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $SiO_2$  四个

主要物質和少量其他物質組成的一些化合物的固溶體。因而研究配方就是尋求這四組份相互間的恰當比例，然後適當考慮鐵、鋁以及炭的影響。

首先要化驗磷礦和各配礦中四組份的重量，因為不化驗，就不能計算配料的使用量。計算四組成份間的相互比例，採用分子比的較普遍。例如某一磷礦含  $P_2O_5$  37.40%， $CaO$  49.04%， $SiO_2$  2.36%， $MgO$  2.53%，則 37.40:49.04:2.36:2.59 是重量比，若換算為分子比（或稱模數比），則需各除以其本身的分子量。即：

$$\frac{37.4}{142} : \frac{49.04}{56} : \frac{2.36}{60} : \frac{2.59}{40.32}$$

$$= 0.264 : 0.876 : 0.039 : 0.065$$

$$= 1 : 3.32 : 0.128 : 0.246$$

若以  $M_p$ 、 $M_c$ 、 $M_s$ 、 $M_m$  分別表示物料中含  $P_2O_5$ 、 $CaO$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$  的分數。則上式可表示如下：

$$M_p:M_c:M_s:M_m = 1:3.32:0.128:0.246 \text{ (分子比)}$$

根據國內外許多試驗的結果，可以綜合為一個配料的分子比範圍。即  $M_p:M_c:M_s:M_m = 1:3 \sim 3.5:2 \sim 3:2 \sim 3$ 。它的熔融溫度為  $1,400^\circ C$  左右。當試驗時所用的含鎂物質多為白雲石和蛇紋石。大致得出一配料比例範圍如下：

當磷礦品位為  $10 \sim 20\%$  時，則  $M_p:M_c:M_s:M_m = 1:9.5 \sim 13:9 \sim 13:5 \sim 7$ ， $M_s/(M_c+M_m) = 0.5 \sim 0.8$ 。當磷礦品位  $> 20\%$  時，則  $M_p:M_c:M_s:M_m = 1:4.5 \sim 6:3.5 \sim 5:1.8 \sim 2.5$ ， $M_s/(M_c+M_m) = 0.5 \sim 0.8$ 。上述兩個配料比範圍系在以  $1,300 \sim 1,400^\circ C$  為熔融轉化溫度的條件下歸納出來的。若換算為各原料相互配合的重量比，則大致得到如下範圍的配