

工業化學

第三冊
張克忠編



商務印書館

工 業 化 學

第 三 冊

肥 料 工 業

張 克 忠 編

★ 版權所有 ★

商 務 印 書 館 出 版

上海河南中路二一一號

中國圖書發行公司發行

商 務 印 書 館 上 海 廠 印 刷

⊕(61325C)

1953年1月初版 印數1—3,000

定價¥11,200

序 言

工業化學第三冊爲肥料專集，共分七章。第一章肥料概論，說明植物必需“食糧”，始能生長，繁殖。自然界補充土壤中各種元素之消耗有一定限度，因而發生氮、磷、鉀等大量缺乏現象，必須施用人造肥料以增加農作物之產量。第二章空氣中氮氣之固定，敘述工業上採用之各種固定氮氣方法。尤注重各項科學原理在工業實施中之應用，爲本冊之主要重點。第三章氮之氧化製品——硝酸，亦本冊重點之一。氮氣於固定成氮後，經氧化作用，即可製成硝酸，因此氮氣工業與國防工業有不可分離之因素。第四章氮之其他重要製品，如硝酸銨，硫酸銨，尿素等，皆爲重要氮肥。在製造過程中，各有其分別條件。第五章過磷酸鈣及磷酸鹽。除過磷酸鈣爲常用之磷肥外，近年來又有濃度高之磷肥問世。磷酸鹽，尤其磷酸鈉之種類甚多，其特性及用途近來亦多有發見，附帶敘述。第六章鉀鹽（附相律圖說明），鉀鹽常與其他能溶解之鹽類參雜於礦中。分離時，須借助於相律原理。本章注重相律圖，而以國外現用之方法爲實例，以便讀者遇有類似問題時，能運用此一精巧工具。第七章各種肥料介紹。使用肥料，似與製造者無關。但若製造者對於使用方法，完全脫節，則工廠出品，未必能切合使用條件。故本章介紹各種肥料之效能，特性，與土壤及農作物之關係等，俾供製造者之參考。

書內插圖，第八、第九兩幅，承陳洪鈺先生繪製。又插圖四十九幅，承華克剛，李紹芬兩先生描繪。附此誌謝。

張克忠 一九五二年一月，天津

第三冊目錄

序言

第一章 肥料概論	1
----------	---

第二章 空氣中氮氣之固定	9
--------------	---

綜合法製氮	10
-------	----

綜合法之原理	11
--------	----

接觸劑	13
-----	----

哈勃法	16
-----	----

哈勃法之修改	18
--------	----

氫之製造與提淨	19
---------	----

氮之製備	36
------	----

柯勞德法	39
------	----

氫氣,氮氣之綜合	39
----------	----

氮氣工程公司法	40
---------	----

孟參尼法	44
------	----

柯勞德法	48
------	----

孚塞法	51
-----	----

卡綏法	52
-----	----

製造轉化器之材料	54
----------	----

氮化石灰法(氰胺基化鈣)	54
--------------	----

碳化鈣	55
-----	----

原料	57
----	----

碳化鈣之製造	57
--------	----

氮化石灰之製造	58
---------	----

電弧法	61
-----	----

氮化鋁法(即賽配克法)	65
-------------	----

第三章 氮之氧化製品——硝酸	66
----------------	----

氮之氧化	66
轉化器	69
氧化氮之氧化與吸收	71
製造程序	73
硝酸之濃縮	74
由氮之氧化直接製濃硝酸	77
第四章 氮之其他重要製品	80
硝酸銨	80
硫酸銨	83
尿素	87
第五章 過磷酸鈣及磷酸鹽	93
雙倍過磷酸鈣	97
脫氟磷礦石	97
借鹼或矽酸根分解磷礦石	98
氮化過磷酸鈣	98
磷酸鹽	100
磷酸鈉	100
磷酸鈉之主要用途	103
磷酸鈣	105
發粉	105
第六章 鉀鹽(附相律圖說明)	107
相律圖說明	110
第七章 各種肥料介紹	121
氮肥	121
磷肥及磷氮混合肥料	126
鉀肥, 鉀-氮肥, 鉀磷肥	129
混合肥料	132
有機肥料	132
輔助肥料	136
肥料與魚之增產	139

工業化學

第三冊

第一章 肥料概論

植物生長土壤中，一方面自空氣吸收碳酸氣，一方面自土中吸取營養溶液，借在日光下之同化作用綜合其生長及蕃殖必需之化合物。人類及一切高等動物賴以生存。

植物生長時需要之營養品，除水及碳酸氣外，以氮，磷，鉀最為重要，其次鈣，鎂，硫，矽，鈉，鐵，鋁亦須充足。他如錳，硼，鋅，銅等，雖亦有需要，然微量（百萬分之 $\frac{1}{4}$ ）已足，過多（百萬分之二）反而有害。

氮為蛋白質之主要成分。當氮充足時，植物枝葉繁茂；對於蔬菜，功效最顯。在植物生長之初期，甚至於中段，氮常存在於枝葉；及至成熟，則聚集於種子等處。磷亦蛋白質之重要成分，能刺激植物根，生長強壯，並促進成熟作用。缺磷時，細胞分裂延遲，生長緩慢（植物生長靠細胞伸長及分裂）。當植物生長時，磷散佈於枝葉。結子時，大部集中於種子。鉀為光合作用（同化作用）不可缺乏之元素。其原因雖尚不得而知，然缺乏鉀時，含澱粉豐富之植物，如馬鈴薯等，受影響最大。故有“氮長葉，磷長子，鉀長澱粉”之說。鈣刺激植物根生長，存在於植物細胞膜中。缺乏鈣時，植物發育不完全。鎂為組成葉綠素（藍黑葉綠素之成分為 $C_{55}H_{72}O_5$ ）

N_4Mg , 黑綠葉綠素之成分爲 $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$) 元素之一。含油豐富之植物, 含鎂亦多。石灰(包括氧化鎂)可用以糾正土壤之酸度。鐵與葉綠素之生成有關。硫與氮磷同爲組成蛋白質之元素。鈉之作用雖不詳, 然分佈於植物各部。錳, 硼, 鋅等, 濃度雖僅有二百萬分之一, 即有促進植物生長之作用。微量之銅亦有類似效果。其他如矽, 大約幫助細胞皮強硬, 爲植物所必需, 毫無疑問。

在普通土壤中, 植物所需之各種元素, 大部均比較豐富, 補充容易。至於氮, 磷, 鉀三者則不然, 土壤中之含量既有限, 除被水溶解沖去之外, 植物吸收又較多, 且每年隨收穫攜帶而去。表一示各種農作物, 每次自土中吸取氮, 磷, 鉀之量:

表 一

種 類	植物之部分	每 畝 (acre)* 之 產 量	氮(磅)	磷 酸 酐 (磅)	氧 化 鉀 (磅)
棉	棉絨	200 磅	—	—	1
	棉子	360 磅	14	6	5
	幹枝等	600 磅	10	3	14
	共計		24	9	20
玉 米	玉米粒	25 斛 (bushel)**	24	14	7
	幹, 葉, 軸等	1,667 磅	16	6	15
	共計		40	20	22
菸 草	葉	1,000 磅	37	7	57
	梗	800 磅	17	7	23
	共計		54	14	80
小 麥	麥粒	15 斛	18	8	5
	幹, 葉等	1,250 磅	7	2	13
	共計		25	10	18

(續 1)

種 類	植物之部分	每 畝 (acre)* 之 產 量	氮(磅)	磷 酸 酐 (磅)	氧 化 鉀 (磅)
雀 麥 (oats)	麥粒	30 噸	21	8	6
	幹,葉等	1,500 磅	9	4	27
	共計		30	12	33
大 麥	麥粒	24 噸	21	11	8
	幹,葉等	1,200 磅	9	3	21
	共計		30	14	29
馬 鈴 薯 (土豆)	土豆	200 噸	43	17	77
	枝葉等	—	40	7	37
	共計		83	24	114
甘 薯 (山芋)	甘薯	200 噸	30	10	50
	枝葉等	—	20	3	27
	共計		50	13	77
番 茄	西紅柿	6 噸	36	12	48
	枝葉等	—	24	9	57
	共計		60	21	105
大 豆	豆粒	15 噸	66	16	20
	幹,葉等	1,500 磅	9	3	12
	共計		75	19	32
花 生	花生仁	1,000 磅	30	5	5
	幹,葉等	2,000 磅	40	12	51
	共計		70	17	56
洋 白 菜	全部	15 噸	100	25	100
芹 菜	全部	350 籃	80	65	235
菠 菜	全部	9 噸	90	30	45

(續 2)

種 類	植物之部分	每 畝 (acre)* 之 產 量	氮(磅)	磷 酸 酐(磅)	氧 化 鉀(磅)
蘋 果	果	400 箱	20	7	30
桃	果	500 箱	30	15	55
葡 萄	葡萄珠	4 噸	10	6	20
橙, 橘	果	600 箱	65	23	105
紫 花 苜 蓿 (alfalfa)	草	2 噸	98	25	107
甜 苜 蓿 (sweet clover)	草	2 噸	94	18	60
紅 苜 蓿 (red clover)	草	1 $\frac{1}{2}$ 噸	65	15	58
鵲 豆 (cowpea)	草	1 噸	63	15	67

* 一畝有 4047 方公尺。 ** 一噸有 1.244 立方呎或 0.03524 立方公尺。

由上表①可見,各種農作物每年自土壤中吸取氮,磷,鉀之大約數量。日久年深,加以雨水沖洗,土壤漸漸消瘦,必須設法補充。我國自古

表 二

灰 成 分	每 噸 乾 粒 所 含 之 量 (磅)		百 分 差 率
	最 低	最 高	
鎂	2.88	3.06	15
磷	6.74	8.06	16
硫	4.26	5.16	17
鉀	8.84	11.22	21
鈣	0.86	1.14	24
鈉	2.26	3.14	28
氮	1.43	2.24	34

① 表一中數字,表示大體上之數量,不能作為確實數量。每年收穫量隨地區及其他條件改變;植物之成分,隨土壤成分改變。表二示各種不同土壤所產小麥中元素之變化。

以來，即送入畜糞便還回土壤中，作為肥料。有機物體借微生物之分解先成氨基酸，再成銨鹽。繼借土壤中微菌之作用，氧化成亞硝酸基，再借另一種微菌之作用氧化成硝酸基，以供植物吸收。經植物製成動物所需之營養品，稱為“氮循環圈”(nitrogen cycle)。在過程中，亦有一部分氮化合物分解成氮氣而損失。

空氣之成分約 $\frac{4}{5}$ 為氮氣。每一方哩面積上之空氣，足可供製造一億五千萬噸硝酸鈉之用。惜高等動植物無法直接利用氮氣。自然界在土壤或水中，有固氮菌(azotobacter)存在。根據實驗室記錄，此項菌每固定氮氣一磅弱，需消耗糖一百磅。在現實土壤情況中，此類菌之發展相當困難。在豆類根瘤中與豆類共存(symbiotic)之固氮菌(Rhizobia)，繁殖較易，其固定氮氣之能力業經有初步估計數字。豆類生長所需之氮約有三分之二，可以借固氮菌，由空氣中得來。雨雪亦可由空氣中帶少量氮化合物至土壤。大約一部由地面上動植物分解後飛散至空中，一部經閃雷固定空氣中之氮氣。根據在加拿大十七年之試驗，每畝(acre)地面每年有雨雪 33.70 吋，帶來氮氣 3.9 磅，蛋白氮 0.87 磅，硝基及亞硝基氮 2.1 磅，共 6.90 磅。天然固定氮之補充，與現代都市之消耗相比，為量至微。食物由鄉間輸入城市，而城市之排泄物，大都不返回田畝。〔土壤中之氮含量，平均在約 0.15% 左右(肥土中亦很少超過 0.5%)。按一呎厚土壤有二百萬磅乾土計，每畝含氮不過三千磅。〕因此則地力日耗，必須由人工固定氮氣補充。

因植物吸收及雨水沖洗，土壤中能溶解之磷鉀化合物，與氮化合物有相同之遭遇，日漸減少。風化作用及植物根分泌之酸類，雖能分解少許不溶解之磷鉀化合物(如磷礦石，長石之類)成為可溶解物，然為量極其有限，與損失之量比較，相差太遠。亦必需時加補充。

肥料與收成之關係，由英國小麥收穫之歷史可見一般。自中古時期

至 1730 年，每年每畝產小麥平均七至八卣(bushel)。1730 至 1840 年，因採用輪種法(crop rotation)，豆類根瘤固氮法及糞肥等關係，每年每畝產量陸續增至 20 卣。自 1840 年起開始用化學肥料至 1870 年三十年間，每年每畝產量激增至 30 卣，其後增加較慢，至 1900 以後每年每畝產量為 34—35 卣。近來達 40 卣之數。由上述數字，可見人造肥料之功效。

農事亦企業之一種。施肥後增產之價值必須較施肥之用費高，方可達到應用肥料之目的。據最近華北農業科學研究所試驗結果，每畝使用硫酸銨 40 斤，其對於各種農作物增加產量見表三。

表 三

作物名稱	玉 米	小 米	棉 花(籽棉)	水 稻(稻穀)
每畝平均產量(斤)	328	266	205	618
每畝增產(斤)	112	106	56	185
每斤硫酸銨增產	2.8	2.7	1.4	4.6

按目前硫酸銨價格相當於小米一斤至二斤，用於水稻尚可獲利。用於其他三種作物，利益有限，倘遇歉收，虧累甚大。普通增產之值與施肥之值達三比一時，方有利可圖。國內糧食急需增產，除興水利，除蟲害之外，施用肥料為增產農作物最速之捷徑。故如何降低化學肥料之價格，乃一極迫切之問題。

自人類開始耕種以來，即知有機物體腐爛於土壤中，增加收穫。約百餘年前，李必稀(Justus von Liebig)證明植物自土壤中僅能吸收簡單化合物，近來共認有機肥料之價值在其分解後能供給氮，磷，鉀，鈣，鎂等元素。英國陸沙母(Rothamsted)①地方試驗用無機肥料，百餘年

① Rothamsted Experiment Station，為最早之肥料試驗場。自 1837 年由 Sir John B. Lawes 創辦。其發表之文獻有 Rothamsted Memoirs (1893)，Book of the Rothamsted Experiments (1905)，Annual Reports(自 1908 年起)等。

來之結果，小麥之收成，不在用有機肥料之下。在澳洲，種稻或麥根本不用有機肥料，然近年來各方常有無機肥料損壞土壤之報導。於是無機肥料與有機肥料利弊頗多爭論。且對於使用化學肥料成績之估價，各方意見亦不一致。蓋土壤之性質，農作物之種類，土壤過去施肥之歷史，以往農作物之經過，所用肥料之種類與用量，氣候，雨量等等，無一不與收穫量有密切關係。必須善為控制一切條件，結論方有科學上之價值。而在使用時，每一地區必須根據該地農作物之需要，配合土壤之缺點，自行選擇其肥料之種類與用量，無普遍通用公式可循。

有機肥料在土中，除送回營養元素外，當其腐爛時，成腐植質(humus)，使土壤疏鬆溫暖，適於耕種(植物根亦需吸氧氣，耕鬆土壤，便於空氣流通)及微菌滋長，並保存養料，以供植物徐徐吸收。且能多保存水分，減少土壤被雨水沖洗之損失。在有機物腐爛時，發生碳酸氣，以促進植物之同化作用。又因發生腐植酸(humic acid)，能分解一部分不溶解之含磷，鉀等化合物，以增加有效肥料。凡此種種，均非礦質肥料所能及。加以有機肥料含有植物所需之各種元素，乃一種天然完備之混合肥料。惟其缺點在氮含量較低(其氮含量大約有硫酸銨三十分之一)，因而按有效肥料計算，售價及運費均嫌高。若非農村之副產或必須清除之廢物，使用未必經濟。而且糞便為病菌及寄生蟲(如吸血蟲(blood fluke, Schistosoma japonica)，蛔蟲(Stomach worm, Ascaris)等)之媒介，自不待言。

根據在印度之試驗，無機肥料與有機物體參合使用，混合肥料，兼有二者之長，互相提高效率，可資參考。

理想肥料中之有效成分，應隨植物之需要漸漸發揮作用。有機肥料與無機肥料相比，對此一條件較為接近。施用時用量稍多，無大妨礙。但無論何種肥料，如用量過多，有“燒死”植物之危險。所有溶解之物體，

如在溶液中濃度太高，其滲透壓力較植物細胞中溶液者高時，則土壤中水不能滲入根中。

一種理想肥料，應具下列條件：(1)含有植物能吸收之營養素。如皮革中之氮，長石中之鉀，須久經風化，方能溶解，不得稱為肥料。(2)價值低廉。(3)被植物吸收之速度和緩。如硝酸鈉全部立刻可為植物吸收，而有機氮須經過分解，氧化等過程，漸漸為植物吸收。(4)營養品之含量應高。如 22 磅硝酸鉀中之營養品與 100 磅 $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 礦及硝酸鈉中者相等。不但運費相差甚多，且後者無機鹽之濃度增高，侵蝕性強(植物易被“燒死”)。(5)不吸潮結塊。肥料結塊，不能均勻分佈於土壤中。如硝酸銨，尿素等均有此缺點。硝酸銨與硫酸銨參合或與氯化鉀參合成之目的，均在減輕硝酸銨之吸潮性，甚至滲入不溶解物體，如泥煤，磷礦石等粉末，或改造其成分(如不製硝酸銨而分別製造磷酸銨及硝酸鉀)，或製成一律大小之顆粒，均在減輕肥料粉末之黏結成塊傾向。(6)對於植物須無害。如氮化石灰對於植物有毒性作用。(7)不易為雨水沖去。如硝酸鈉較硫酸銨易被水沖去。(8)與其他肥料參合使用，可隨意變更氮磷鉀之比值。如氮化石灰與硫酸銨不能參合。(9)有鬆土性。完全符合上列條件之肥料，尚未發見。但一二兩條為人造肥料之必備條件。

中國土壤據張乃鳳當抗戰期間在西南一帶十四省調查之結果：土壤中 83% 缺乏養料。最缺乏者為氮，其次為磷，再次為鉀。若施用肥料，不但已耕田之產量增加(如將肥料之使用量增加至有機及無機肥料之總數折合每畝施用硫酸銨 40 斤，應可增產 45%)，而且可耕田面積亦加大(彼時耕田佔總面積 27%，因施肥增產，耕種荒田亦能獲利)。肥料對於水田，比旱田效果大(每生長一噸乾植物，需水 600 噸)。故在 1937 以前之記錄，中國之肥料消耗量，以江蘇，浙江，江西，湖南，廣東等省為最多。

第二章 空氣中氮氣之固定

在生物界中，氮之循環圈為習化學者所週知。在循環過程中，氮遭受一些損失，年積月累，損失漸漸顯著。且現代社會將糧食自產地運至都市，土壤中氮之補充，更成一嚴重問題。在1905年以前，氮化物之來源僅有硝及蒸餾煤之副產氮，然供不應求，因此固定空中氮氣遂成為主要化學工業。1905年挪威用電弧法，意大利用氮化石灰法，1913年德國用綜合法。彼時之世界總產量每年不過九萬餘噸，其分配如表四。

表 四

方 法	廠 數	每年固定氮氣量
電 弧	7	22,000 噸
氮化石灰	15	66,000
綜 合 氮	1	7,000
		95,000 噸

當第一次世界大戰時，因製造軍火及肥料之需要，硝酸及氮之用量激增。交戰國雙方均感到依靠智利硝之危險，設法爭取氮化合物自給。至1918年停戰時，全球每年固定之氮達七十餘萬噸。

表 五

方 法	廠 數	每年固定氮氣量
電 弧	12	40,000 噸
氮化石灰	35	350,000
綜 合 氮	8	330,000

及至1934年，全球每年固定之氮又增至三百七十餘萬噸。

表 六

方 法	廠 數	每年固定氮氣量
電 弧	1	275 噸
氮化石灰	42	539,000
綜 合 氮	99	3,231,525
		3,770,800 噸
智 利 硝		690,000
蒸餾煤之副產氮		621,500
		5,082,300 噸

由上三表可見固定氮氣工業之發展二十一年間產量增加將近四十倍，並可見採用各種方法之消長。電弧法自第一次世界大戰後，已失其重要性，漸有被淘汰之趨勢。

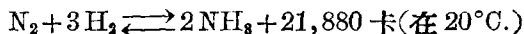
綜 合 法 製 氮

在固定氮氣工業中，綜合法佔最主要之地位。其產品為純無水氮或氮之水溶液，與硫酸或石膏與二氧化碳化合成硫酸銨，與磷酸化合成磷酸銨；與硝酸化合成硝酸銨；經氧化後，可製硝酸；與二氧化碳在壓力及熱時化合，經銨基酸銨成尿素。

綜合法之根本原理，為德人哈勃(Haber)氏所闡明。用1:3體積比值之純氮與氫，在200大氣壓以上，通過暗紅溫度之接觸劑，有相當數量之氮合成，可以自氣體中洗出，其未化合之氣，仍可再用。其後布石(Bosch)完成純氮氣與氫氣之大量製造，綜合氮法遂在工業上成功，故亦稱為哈勃-布石法。1903年德國 B. A. S. F. 開始將綜合法工業化。1910年建試驗工廠。1913年建正式廠，年產氮8500噸。在第一次世界大戰中又建一廠，年產氮150,000噸。戰事結束後，方法公開，各國競先採用，以爭取氮化合物自給。且各按照其各國不同之條件，研究改進，綜合法遂分為原理相同而實施互異之若干不同方法。

綜合法之原理

氮氣氫氣在綜合時之反應，可以下公式代表之：

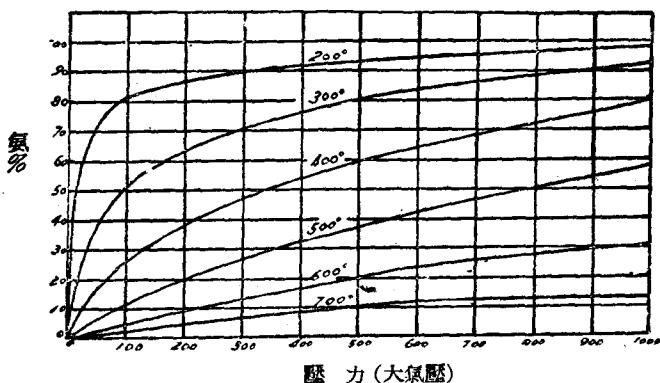


上式爲一可逆反應，合成時放熱。故當溫度高時，平衡點即向左移。在上反應中，尚有體積變化，四體積氣體化合後成二體積氣體，增加壓力時平衡點即向右移。故壓力加高，溫度減低，均有促進合成反應完成之趨勢。茲將上述反應在不同溫度及壓力(大氣壓)下之平衡百分率列表如下：

表 七

溫度 °C.	10	30	50	100	300	600	1000
200	50.66	67.56	74.38	81.54	89.94	95.37	98.29
250	28.34	47.22	56.33	67.24	81.38	90.66	96.17
300	14.73	30.25	39.41	52.04	70.96	84.21	92.55
350	7.41	17.78	25.23	37.35	59.12	75.62	87.46
400	3.85	10.15	15.27	25.12	47.00	65.20	79.82
450	2.11	5.86	9.15	16.43	35.82	53.71	69.69
500	1.21	3.49	5.56	10.61	26.44	42.15	57.47
550	0.76	2.18	3.45	6.82	19.13	31.63	41.16
600	0.49	1.39	2.26	4.52	13.77	23.10	31.43
650	0.33	0.96	1.53	3.11	9.92	16.02	20.70
700	0.23	0.68	1.05	2.18	7.28	12.60	12.87

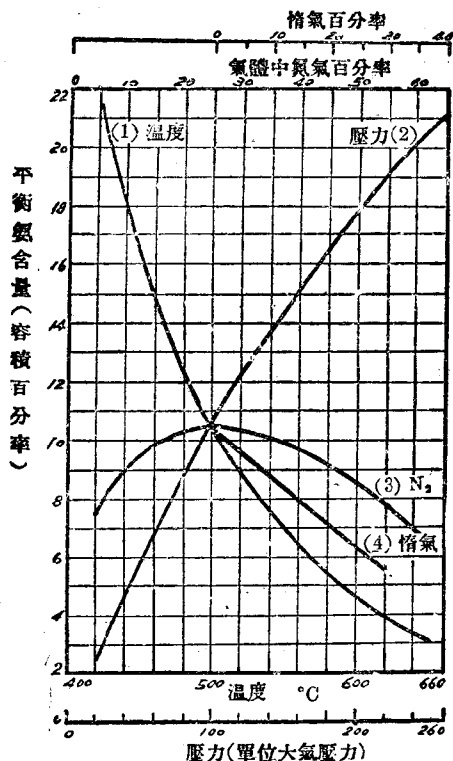
上表可以圖一代表之。圖二更爲明顯。(1) 用 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 混合氣。在



3:1 氮氫氣體混合物中氨氣平衡百分值

圖 一

100 氣壓之下，表示溫度與平衡點之關係。(2) 用 $N_2 + 3H_2$ 混合氣體，在 $500^\circ C$ 時，表示壓力與平衡點之關係。(3) 表示 $x = \frac{N_2}{N_2 + H_2}$ 與平衡點之關係。(4) 表示惰氣在 $N_2 + 3H_2$ 混合氣中，對於平衡點之影響。顯然溫度影響平衡最大，尤其在低溫時更為顯著，惜當溫度降低時，化合速度亦速降。因此利用接觸劑，儘量在低



3 $H_2 + N_2 = 2 NH_3$ 之平衡關係

圖二

NH_3 濃度之關係見圖三。 NH_3 出轉化器時，轉化率隨空間速度之增高而降低，然 NH_3 合成之總量則增加。如在 600 氣壓時，空間速度自每立

溫提高化合速度。在低壓時，平衡點氨之濃度隨壓力依照直線上升。至高壓時，上升稍緩。 N_2 與 H_2 之比值脫離 1 比 3 時，對於平衡點之影響不甚大。惟惰氣之存在影響極大，不但減小 H_2 及 N_2 之分壓力，且分壓力又須自乘，其影響更為擴大。如 10% 惰氣降低平衡之數值與壓力減低 20% 者相等。因此在轉化器中未經化合而繼續在轉化器冷凝器間循環之氣體，往往放棄一部，以保持極低之惰氣濃度。

在工業上，均不等待氣體在轉化器中達到平衡點，各廠各別決定其在經濟上之最適情況。在 $475^\circ C$ 時，空間速度與