

土化肥生产技术经验

四川省化工廳生產處
四川省農業廳土壤肥料處 合編
四川省商業廳農業生產資料貿易局



.4
3

U.1

四川民族出版社

土化肥生产技术經驗

化工廠生產處
四川省農業廳土壤肥料處合編
商業廳農業生產資料貿易局

四川民族出版社

土化肥生產技術經驗

四川省工業廳生產處
四川省農墾墾殖土產肥料處 合編
四川省商業廳農產生產資料管理局

*

四川民族出版社出版

成都人民中路

四川省新華書店發行 四川民族出版社印刷 印刷

*

開本787×1092毫米1/32·印張2 15/16·字數63,000

1960年10月第一版 1960年10月第一次印刷

印：1—4,500 定價：2角1分

統一書號：M6140·24

前 言

我省的土化肥生产，在省委及各級党委的正确领导下，坚决貫徹了“自力更生”和“土洋并举”两条腿走路的方針，經歷了一个由小到大、由少到多、由粗到精，由低級到高級逐步成長壯大的过程，并进一步的向着“高产、优質、高工效、低成本”的新階段繼續發展。两年多來的实践証明，土化肥在支援我省农业生产高速度發展中，起了一定作用，是全面貫徹农业“八字憲法”不可缺少的一个重要方面。为了把群众性的土制化肥运动推向更新的階段，更有力地支援农业生产，近半年來，我們对全省現行生产的土化肥品种进行了广泛的搜集和鑑定，選擇了其中一部分質量較高、肥效較好、原料丰富、生产設備和方法又極其簡單的生产技術資料匯編成冊，供各地因地制宜的加以推广。

这本小冊子选編的内容主要有三个部分：第一部分是新的优質土化肥品种的制造方法，如煤夾石提制硫酸銨，炭花制高級复合鉀肥，黃泡石（或紅石骨）、浮沙提制鉀肥等等；第二部分是在數量上、質量上都較过去有很大提高的土制化肥方法，如氫法制氨，鋼渣磷肥、鈣鎂磷肥等等；第三部分是綜合利用生产多种品种或为土化肥提供原料的生产方法，如野生植物制胡敏酸鈉、野生纖維、淀粉、芳香油的綜合利用以及用食鹽、硫鉄礦制鹽酸和芒硝，等等。至于过去曾經編印过多次并已普遍推广了的一些优質土化肥品种，此次未再重編，以免占据篇幅。

在轟轟烈烈的積肥造肥运动中，各地可能还有不少新品种

和新的生产方法，倘沒有为我們所發現；同时，在今后也可能还有许多新的創造發明和新的改进，因此，希望这些地方能够及时告知我們，以便今后編印。

編 者

1960年 8 月22日

目 錄

- 一、煤夾石提制硫酸銨生产介紹……………
…………… 四川省商業廳農藥生產資料貿易局 (1)
- 二、氫法制氨…………… 遂寧縣白馬區供銨合作社化工厂 (8)
- 三、鑛渣磷肥生产介紹… 四川省重慶化工原料采購批發站 (23)
- 四、土高爐生产鈣鎂磷肥經驗總結… 宜賓專區長寧磷肥厂 (30)
- 五、土高爐生产鈣鎂磷肥長爐附優質高产經驗總結……………
…………… 漢源磷肥厂 (37)
- 六、利用黃泡石提制鉀肥試驗工作總結……………
…………… 南部縣科學研究所 (44)
- 七、从紅石骨子中提制氯化鉀的經驗……………
…………… 南充專區科學研究所化工研究室 (56)
- 八、鉀鎂肥和人工培硝…………… 南充土化肥鑒定工作組 (59)
- 九、常溫熬煮法制造防倒肥料——硅酸鉀……………
…………… 南充專區科學研究所 (62)
- 十、浮沙綜合利用制鉀鎂肥…………… 高縣化肥農藥生產辦公室 (64)
- 十一、利用炭花制造高級复合鉀肥的經驗……………
…………… 彭縣軍屯人民公社化肥厂 (67)
- 十二、用磺鐵礦、食鹽直接制造鹽酸和芒硝的經驗……………
…………… 瀘州專區農藥局 (71)
- 十三、野生植物綜合利用生产技術經驗…………… 遂寧縣商業局 (74)

一、煤夾石提制硫酸銨生產介紹

四川省商業廳農業生產資料貿易局

一種以煤夾石（又稱煤夾子，煤荒渣，杆兒石，杆子石，黑蒙古石）為原料從中提煉硫酸銨的方法，已經在重慶市南桐區及永川、江北、綦江、廣安、萬源、大足、南溪、寶興等縣相繼試制成功，並普遍大量生產。根據省商業廳農業生產資料局、重慶化工站、西南農學院及永川化工厂分別就大足、南桐、永川等地產品取樣化驗分析，硫酸銨含氮量，一般在5%~8%，是一種優質土化肥。不僅如此，在提制硫酸銨的同時，還可以付產明礬、石膏、硫酸鋁、硫酸鉀等產品，為輕化工業提供更多的原料。各地經驗證明，利用煤夾石提制硫酸銨，是化無用為有用，變一用為多用和廣泛開辟肥源的好辦法，它具有資源豐富，投資省、建廠快、操作技術與生產設備都很簡單，產品多，質量高，肥效顯著的優點。現將各地的生產方法歸納介紹如下，供各地因地制宜地採用和推廣。

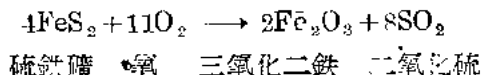
一、概 述

煤夾石，是一種似煤非煤似石非石的黑色礦物體，無燃料價值，夾藏在煤層的周圍，采煤時被附帶采出拋棄。因此，凡是產煤的地方，都有大量的煤夾石。自古以來，全省已經采出堆積起來的煤夾石，究竟有多大的數量，一時無法估計，但可以肯定，這是一種取之不尽，用之不竭的肥源，確實大有可為。

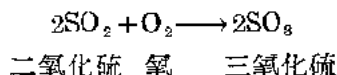
二、原 理

煤夾石中，含有硫、氮、鋁、鉀、鈣、鐵等元素，但各種元素的成份多少，各地不同。煤夾石被挖出礦井堆積起來以後，經過長年的日晒雨淋，便自行熏燒氧化（如果年代較近，可用人工熏燒促進反應進行）。

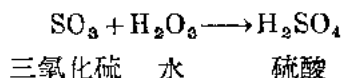
煤夾石中含有不同數量的硫鐵礦（ Fe_2S_2 ），經空氣氧化後得二氧化硫。



二氧化硫由於礦渣中三氧化二鐵的觸媒作用，部分氧化成三氧化硫



三氧化硫易同煤夾石中的水蒸氣化合生成硫酸



其中部分硫酸與煤夾石中含氮有機物受熱分解產生的氨，化合生成硫酸銨。



硫酸與煤夾石中的鉀、鋁、鎂、鐵、鈣，化合生成不同的物質如鉀明礬〔 $(\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_2$ 〕硫酸鋁、硫酸鉀、硫酸亞鐵、硫酸鈣等物質。利用這些物質對水的溶解度不同，採取水溶液濃縮至不同的濃度結晶分離，即得不同的產品。

三、生產过程及操作方法

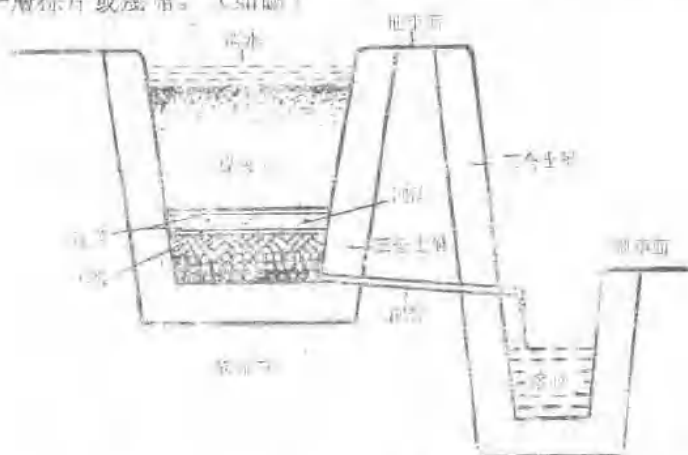
1. 原料的選擇及氧化處理

硫酸銨出成率的高低，主要決定于煤夾石含硫和氮成份的高低；其次是氧化程度的好壞。因此，要注意原料的選擇和氧化的處理。選擇原料，以表面呈微黃色并有少許雪花狀的白色結晶體為最好，如果象青石一樣，則含量不高，不宜採用。前面講過，煤夾石生成硫酸銨，必須通過氧化過程才行。而氧化方法有二。一是自行燃燒氧化：煤夾石經過逐年累月的堆積起來後，由于逐步的自然氧化熏燒起來，此時如果從上面走過，便有灼腳的感覺。自行熏燒的程度透徹與否，決定于堆積時間的長短，堆積時間越久，熏燒越透徹，產量就越高。二是人工熏燒氧化：如果煤夾石挖出的年代較近，尚未自行熏燒或自行熏燒不夠時，可以通過低溫熏燒處理。在煤夾石堆的周圍，用火引燃，使它由表向里的慢慢燒進煤夾石堆子的中心去。如果雨水稀少，天氣干旱，在熏燒期間應每天在堆頂上噴水一、二次以供原料反應所需的水份，并把已經浸取過的煤夾石渣滓蓋在上面一起熏燒，則產量更高。人工熏燒煤夾石要注意火力宜小不宜大，宜緩不宜猛，溫度最好在 400°C 左右；時間愈長愈好，一般不少于一月，例如 100 噸大的堆子，一般需熏燒 60 天左右。如果火力過大過猛，二氧化硫和氨氣，極易外逸逸跑，影響產量。經過自行氧化或人工氧化的煤夾石，是一種結構疏松，比重減輕的土紅色（象沒有燒透心的磚瓦坯子顏色一樣）小碎塊。

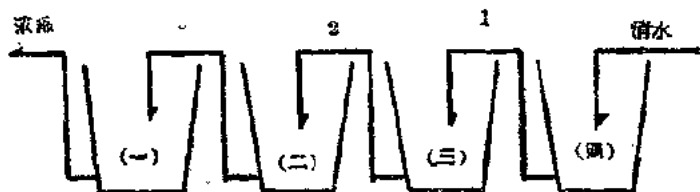
2. 浸取

經過熏燒的煤夾石，須用水把硫酸銨等浸取出來。浸取的方法有二種：一種是把水引入氧化過的煤夾石堆中（流量不宜

大)，使水慢慢地均勻地滲透煤夾石堆層，從低窪處浸出，流入側近的蓄水池內，溶液濃度一般達波美5度以上，待濃縮使用。另一種方法是用浸泡池浸取。浸泡池的制法是在地上挖一個大坑，坑的大小，視原料多寡和產量高低而定，坑壁上敷上三合土，以防漏水。坑底安上一根漏管，直通坑外前下方的一個小坑口部。小坑的口部與大坑的底部相平，也須敷三合土，作接納大坑放出的溶液之用。為了使放出的溶液清亮，以免泥沙滲雜其中，影響產品質量和操作，在大坑的底部，可裝假底，以過濾泥沙及其他雜質。假底的做法是從最底層起，一層鵝卵石，一層木炭，一層棕片（或一張蓆席），一層河沙，再一層棕片或蓆席。（如圖）



浸泡時，把氧化過的煤夾石倒入池內裝滿，用布塞緊漏管出水口，注水在池內浸泡，以淹過煤夾石為度。為了提高水溶液的濃度，縮短以後的濃縮時間，可採取逆流浸取法浸泡（如圖示），逆流浸取煤夾石的次數多少，以提盡其中的硫酸銨等成份為原則，通常是每四個浸泡池一組，逆流浸取四次即可濃縮。



說明：(一)、(二)、(三)、(四)表示煤夾石已被浸泡的次數。1、2、3、表示水的流向和浸泡次數。

浸泡時間，根據試驗，浸泡24小時的溶液濃度比浸泡12小時，4小時，2小時的分別高半倍和一倍，所以浸泡時間不宜太短。

3. 濃縮和結晶：

把所得的溶液倒入鍋中熬煮，蒸發水份，使之自然冷卻和結晶，即得產品。結晶分混合結晶和分離結晶兩種，根據生產品種的多少而定。如果只取混合結晶的硫酸銨一種，就只結晶一次。即是將溶液濃縮至波美 40° 時，舀入瓦缸中聽其自然冷卻一至二天，混合結晶的產品，便粘附在缸壁上，未結晶的母液，又可轉入第二鍋溶液中濃縮。如果生產幾種產品，就採用分離結晶。分離結晶採用濃縮溶液在波美 19° 時，即有沉淀出現，舀出過濾，即得石膏，經過過濾的液體，舀入鍋中進行第二次濃縮，至波美 24° — 25° 時，舀入瓦缸中冷卻結晶得明礬，未結晶的液體又進行第三次濃縮，至波美 37° — 40° 時，再行冷卻即得硫酸銨，剩下的母液進行第四次濃縮，到波美 44° ，又冷卻結晶得硫酸亞鐵，再剩下的母液濃縮熬干結晶得硫酸鋁、硫酸鎂。加溫濃縮的火力，宜掌握先大後小，不宜一直大火，否則產品結晶不好。

四、產品質量及價值：根據永川生產的結果。以60噸煤夾石為準所得產品產量及價值如下：

產 品 名 稱	數量	單位	單價	單位	總 計
混合物 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{K}_2\text{CO}_3\text{K}_2\text{SO}_4]$	60	市斤	0.25	元	3.00
明凡 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$	1000	市斤	0.25	元	250.00
鋁鐵混合物 $(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1000	市斤	0.25	元	250.00
青凡 $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$	100	市斤	0.10	元	10.00
石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100	市斤	0.02	元	2.00
硫酸 H_2SO_4	60	市斤	0.10	元	6.00
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 MgSO_4	200	市斤	0.05	元	10.00
合 計	1520	市斤		元	531.00

以上產品收入共價值 531 元（算價按售價打八折外還加上 20% 的保險系數）。

生產上面產品要付出的價值：

采礦 60 噸 30 個工 30 元（按每天 1 元計）。

碎礦 60 噸 30 個工 30 元

堆熏 60 噸 20 個工 20 元

水解 60 噸 30 個工 30 元

濃縮結晶分離 20 個工 20 元

雜工 10 個工 10 元

担水 30 個工 30 元

運輸 15 個工 15 元

干部 5 个工 10 元

基建储备等 100 元

共付出 295 元（即可在煤夾石中选择煤炭使用，不付出燃料成本）。

收支相减上缴利润 $531 - 295 = 141$ 元。

这就充分说明，利用煤夾石提取硫酸铵及其他产品，在经济上是合算的。

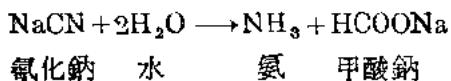
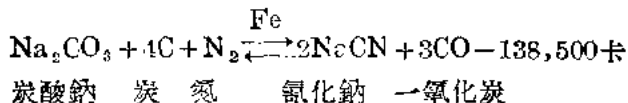
二、氰法制氮

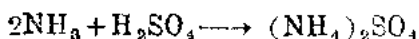
遼寧縣白馬區供銷合作社化工厂

一、簡述：氰法制氮是固定空氣中的氮來製造肥料的一種方法。在大氣中，氮的分布最廣，就體積來說，占大氣的78.16%。氮是構成動物體內蛋白質的主要成份，經與氫合成氨後，對農作物的增產有著重要關係。用氮製氮長期來大都採用合成法，雖然具有產量大，質量高的優點，但投資大，設備也很不易解決。我廠在上級領導下，學習各地經驗，採用氰法制氮，製造出硫酸銨。一年來實踐證明，它是具備了投資少，設備簡單，易于操作等優點，解決了部份氮肥的需要，為農業的更大增產，提供了物資基礎。

二、氰法制氮的基本原理：

氰法制氮的基本原理是根據氮能與鹼金屬或鹼土金屬如鈉（Na）鉀（K）鋇（B）鈣（Ca）等和炭在高溫下將空氣中氮固定下來，生成氰化物，再用水蒸氣進行水解而得氨（ NH_3 ）其它如氮化鎂法和氮化鎂法，或炭酸鋇等，但都不及用炭酸鈉來源廣泛，容易解決，便於普遍推廣。下面是炭酸鈉（ Na_2CO_3 ）制氮主要反應如下：





氮 硫酸 硫酸銨

从反应式很清楚看出，主要是氮化和水解两个步骤，控制得好坏将直接影响产率。根据有关资料介绍，碳酸钠与炭的混合物在触媒存在下与氮作用生成氰化钠(NaCN)和一氧化碳，是一个可逆反应，反应产物中除了氰化钠(NaCN)外，还有未反应的碳酸钠、炭等残留物。碳酸钠转变成NaCN的程度与反应进行的温度、气体中一氧化碳和氮气的分压等有关。

当气体分压一定时，转化率随温度增高而提高，这是因为氮化是一个强烈的吸热反应的缘故。另外，温度一定时，气体中的氮的分压愈高，一氧化碳含量愈低，则转化率也愈高。这说明要想达到高的转化率，就应该在较高的温度下采用较纯的氮气，进行氮化。采用较低温度（如850°C），用较纯的氮气，或采用含CO较多的发生炉煤气，维持较高的操作温度（如1000°C），都可以得到较高的转化率。这二种方法各有其优缺点，高温操作的优点是可以直接采用发生炉气（含97%的N₂，33%的CO），这样可以省去气体的精制，简化了流程，较为简便。然而由于温度提高所引起的热量供应，设备材料的选择等等问题，也不容易解决。反之，采用较低的操作温度，这方面的問題虽然不太严重，但气体的精制确比较麻烦。下面分别谈谈影响NaCN产率的各种因素。

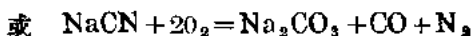
1. 温度：上面已经提到氮化是一个吸热反应，温度低于700°C时平衡产率低，而且反应速度很慢。但温度也不能过高。因为NaCN的分解温度是1080°C，而金属钠的沸点是880°C，从试验中得出，当温度达到1000°C时，就可以在气体出口管看到沉积的NaCN，将出口气点燃也可以看到钠的黄色火焰。这样就造成了钠的损失，降低了产率。所以氮化的温度以850~

900°C 为宜。

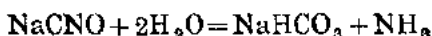
2. 氮气純度：使空气經過炭層燃燒而制成氮气的方法，在得到的气体中，除氮气外还帶來一些 CO、O₂、CO₂、等等。这些成份对反应都有不利的影响。

前面已經提到CO的存在会影响反应的平衡。例如在850°C下，若采用含 34% CO的發生爐煤气时，其理論轉化率不超过 5%，但如 CO 含量低于4%时，轉化率就可能达到80%以上。

氧的存在会引起下列各种反应：



虽然生成的NaCNO在水解时还可按下式放出氨：



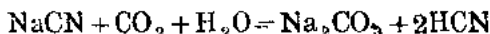
但水解率不大。

若按第二反应生成 Na₂CO₃，产品便会遭受破坏。所以不僅在反应过程中，而且在反应物取出以前的冷却过程中，都必须使物料保持在惰性气体的条件下。

其次，氧气还会消耗氮化产物中的碳，并将鉄触媒氧化，这样不僅阻碍反应的进行，更嚴重的是当物料中的碳被燒掉以后会造成物料的結塊，嚴重破坏氮气的滲入。

試驗的結果証明，氧含量超过了 1% 时轉化率就不高。

CO₂的存在同样会使 NaCN 氧化生成Na₂CO₃，在有水蒸气存在时則进行下列反应，放出HCN。



水蒸气的存在除会按上述反映破坏氯化鈉而外，在氮化过程中还有水解反应發生，使产生的氨气随廢气逸出，受到損失。

事实说明气体中的 O_2 、 CO 、 CO_2 及 H_2O 对氮化反应都有不良的影响，因此其含量愈低愈好。

3. 物料的组成与状态：氮化反应是一个固相与气相之间的反应。它可能受化学反应速度控制，也可能受扩散速度控制，而这些都与物料的组成和物理状态有关。

大家知道，氮化反应在温度很低或不采用触媒时，受化学反应速度控制。但在 $800^\circ C$ 以上并采用适量触媒时，反应便主要是受扩散控制了。因此，如何适当的選擇触媒用量，改进物料的物理状态，以促进氮气的透入过程，是个很重要的问题。

铁触媒的种类很多，如铁粉、硫铁矿渣、土红、青凡 ($FeSO_4$)、菱铁矿 (碳酸亚铁)，磁铁矿及草酸亚铁等。试验证明：以碳酸亚铁与草酸亚铁等弱酸的铁盐，使用起来较为有利。这是因为低价铁易于还原，弱酸铁盐在通氮反应前受热分解，会放出大量 CO_2 ，增加物料的孔隙，使氮气容易进入物料内部。但从活性及经济效果来考虑，以选用菱铁矿 ($FeCO_3$) 为宜。

至于触媒用量，通常维持 1 份纯碱，0.57 份碳酸亚铁的比例即可 (均按纯品计算)。

炭的用量对反应的影响也很大。它一方面是反应的原料，但又起着改善物料的物理状态的作用。炭可以用木炭、无烟煤及焦炭。就活性来说木炭最好，但较贵；无烟煤在反应时因放出的有机物使物料疏松多孔，但杂质较多；焦炭则较差。炭的用量按反应式 100 份 Na_2CO_3 仅需 48 份炭 (重量)，但实际上都要过量在 30~40% 以上，这是因为 Na_2CO_3 的熔点为 $852^\circ C$ ，而反应物 $NaCN$ 的熔点就更低，仅 $563^\circ C$ 。在反应的高温下，物料均成熔融状态。这时若无过量炭的存在，整个物料就会熔融结块，致使氮气无法渗入，反应遭到破坏。过量炭的存在，可以