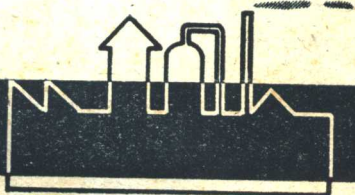


化工普及丛书



氮肥工业

李道純 施亞鈞 編著

科技卫生出版社

化工普及丛书

氮 肥 工 业

李道純 施亞鈞 編著

江苏工业学院图书馆
藏书章

科技卫生出版社

內 容 提 要

要使农业增产,大力发展化肥工业是一个非常重要的关键。针对目前全国大办中小型化肥工业这一情况,使广大群众,尤其是化肥工作者比较全面地了解各种化肥制造的知識是更加需要了。

本书主要談氮肥工业的生产知識。介紹各种氮肥,如硝酸銨、硫酸銨(即肥田粉)、氯化銨……等的性質和用途,以及制造它們的方法和技术。同时也談到了用合成氨法制造碳酸銨的原理和方法,这是一个具有化肥工业“满天星”意义的創举。

本书为化工普及丛书之一種,可供化肥工作者以及与化肥工业有关人員参考閱讀用。

化 工 普 及 丛 书 氮 肥 工 业

編著者 李道純 施亚鈞

科技卫生出版社出版

(上海南京西路 2004 号)

上海市書刊出版业营业許可証出 093 号

上海市印刷五厂印制

新华书店上海发行所总經售

統一書号:15119·1070

开本 787×1092 耗 1/32·印張 2 3/8·字數 49,000

1958年12月第1版

1958年12月第1次印刷·印数 1—5,000

定价:(7)0.22元

目 录

第一章 緒論	1
1-1. 肥料的重要意义.....	1
1-2. 几种常用氮肥的名称、原料和重要性质.....	4
第二章 合成氨的制造	9
2-1. 氮与氢的制取.....	10
1. 用固体燃料气化法制氢.....	10
2. 电解水制氢.....	15
3. 从含甲烷气制氢.....	17
4. 用深度冷冻分离焦炉气与石油气制氢.....	18
5. 氮的制取.....	20
2-2. 氨的合成.....	22
1. 氨合成的理论基础.....	22
2. 合成氨触媒.....	23
3. 合成氨的工业流程.....	23
4. 合成炉.....	25
第三章 硝酸的制造	27
3-1. 稀硝酸的制造.....	27
1. 电弧法.....	29
2. 氨的接触氧化法.....	29
3. 稀硝酸的蒸浓.....	33
3-2. 加压法制硝酸.....	35
3-3. 联合法制硝酸.....	38

3-4. 直接制濃硝酸法	40
第四章 硫酸的制造	43
4-1. 用硫酸和合成氨制造硫酸銨	43
1. 湿法	43
2. 干法	45
4-2. 用硫酸和焦炉煤气中的氨制造硫酸銨	47
4-3. 其他方法	48
第五章 硝酸的制造	49
5-1. 用硝酸和合成氨制造硝酸銨	49
1. 不利用反应热法	49
2. 利用反应热法	51
5-2. 其他方法	54
第六章 其他氮肥的制造	55
6-1. 氯化銨的制法	55
6-2. 碳酸氫銨的制法	57
6-3. 尿素	62
6-4. 碳氮化鈣及其他	63
第七章 几种混合和复合肥料	65
7-1. 硫酸硝酸銨	65
7-2. 氨化过磷酸鈣	66
7-3. 安福粉	67
7-4. 用硝酸处理磷矿石的混合肥料	70

第一章 緒論

1-1. 肥料的重要意义

植物也和人类一样，需要不断地摄取养料，才能发育良好，生长壮健。植物的生长离不了土壤，因此土壤是农业生产中的基本资料，而增施肥料，使植物能从土壤中吸收到充足的养料，是争取丰收的有效办法之一，也是不断地提高单位面积产量的最有效办法之一。社会主义农业必须以日益增长的产品来满足社会日益增长对农产品的需要。今年我国农业空前大丰收，小麦单位面积产量最高达到每亩 7320 斤，中稻最高每亩达 52599 斤。这些雄辩的事实给那些资本主义的经济学者所传统的反动的所谓“土地收益递减规律”以有力的驳斥。

农业生产除了供给人类食粮以外，还供给穿衣着鞋的各种原料，建筑和燃料等原料。我国是一个人口众多的国家，为了提高农业生产和很好解决六亿人民的吃穿住房燃料问题，必定要贯彻党中央的指示，在实行优先发展重工业的基础上，工业和农业同时并举的方针。要发展农业生产除了修水利、改进耕种方法、改良作物品种等方法外就是增施肥料。增施肥料就应大力的发展化学肥料工业。根据我国土壤情况，氮肥又占有极重要的地位。1957 年我国共生产氮肥 68.4 万吨。

无机化学肥料中，以含磷、钾、氮三元素的三种肥料为植物的三种主要养料，正如蛋白质、淀粉、脂肪是人所需的三种主要

养料一样，不能缺少。磷肥的功用是帮助植物开花结果，种棉、油菜、豆子和蕃茄都要很多磷肥；钾肥则使庄稼长得结实，多生淀粉，所以种豆子、山芋、萝卜、花生和马铃薯需加草木灰（含有碳酸钾）。磷肥和钾肥能使植物提前成熟，而氮肥却相反，它可以延长植物发育、推迟成熟。氮肥帮助植物生长茎叶，对于增加产量颇具成效，种蔬菜时如白菜等就需要大量氮肥，但对稻麦、棉花等作物，如果氮肥施用过多，那末植物就容易单长枝叶，容易倒伏，所以最好搭配适当磷肥和钾肥，就可以减少这种弊病。植物除了需要磷、钾、氮外，也还需要硼、铜、锌、铁、锰、碘、铝、氟等元素，但需量极微，因此这些元素称为微量肥料。它们在植物有机体的合成过程中，新陈代谢作用中，也就是植物的生长过程中有很大的作用，缺少它们时植物不能正常的发育。例如亚麻施硼肥后不但可增加纤维和种子产量，而且可以提高纤维品质，缺硼时叶和茎上部干枯衰亡；又如甜菜缺硼会烂心等等。这些情形也正如人类不能缺少维生素一样，缺少了维生素也将患各式各样的病。

下面谈一谈氮肥中氮的主要来源，我们知道空气中含有氮，占空气总体积的79%、重量占76%，成游离状态。平时，我们不觉得它重要的原因，在于一切动植物还不能直接利用它（除少数植物外），而氧则因直接供人类呼吸显得特别重要。对于氮，除了看作冲淡氧化作用外，往往忽略了它对动植物的间接作用，苏联生物学家欧良米斯基曾经指出，“从生物学观点来看氮比贵金属中稀有金属还要宝贵”；苏联科学院士普列涅日尼科夫更深刻的说：“没有氮就没有蛋白质，没有蛋白质就没有原形质，没有原形质就没有生命”。实际上，氮是蛋白质的组成部分，而蛋白质又是细胞中所不可少的，所以就显出氮的重要了。一切动

植物的生长,就是細胞的生长,需要不断地补充氮。不过植物不能直接摄取空气中游离的氮,只能吸取固定的氮。換句話說,它們只能吸收化合物中的氮,而这些化合物在有机体中能变为蛋白質。生长在土壤中的植物,它們可以从土壤中含氮的化合物里吸取氮,逐漸长大起来。但假如把植物掘起来,放在氮气流中或空气中則植物将枯萎,以致于死亡;相反的如在土壤中加入含氮化合物如硝石等,則能大大地帮助植物的生长。

动物也不能直接吸收游离氮,又不能从氮化合物中吸取氮,只有依賴植物如食料,間接的吸收氮,所以动物的生存是和植物的存在分不开的。

既然如此;动物是从植物中取得氮,植物又从土壤中吸取氮,土地上的植物一批一批的长成收获,土壤中的氮成分也逐漸减少,所以就得經常施肥,来补充土壤中的氮。

有人提出未开垦的土地上植物从未施肥,何以生长很茂盛?关于这一事实的解釋,乃是当动植物死去的尸体,有腐敗菌将尸体中蛋白質的氮轉变为氨,再由硝化菌将氨轉变为硝酸盐,这样循环供給植物生存之用。

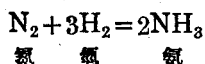
現在我們来将土壤中氮化合物的消耗和补充原因分述一下。先談損失:首先,在上述过程中,氮在轉变为氨时可能有少量損失;第二,由于植物的收获,减少了土壤的氮(这是主要的);第三,由于硝酸盐溶解而流失;第四,森林草原着火燃燒也要損失氮。再談补充:第一,雷雨时空中放电,使氧、氮化合成氮的氧化物再溶于水,成为硝酸,再落到地上,但是这些量很微;第二,农业中的輪作法。假如輪作植物中有豆科植物,就能增加土壤的肥沃(根瘤菌能直接把空气中氮制成含氮物。1893年俄国科学家維諾格拉德斯基发现了这些細菌,能直接吸收空气中氮。它

們死亡后，就将氮遺留在土中而肥沃了土地。这称之为氮固定的生物学方法）；第三，施肥：1. 有机肥料——粪便、垃圾，效用慢（经过細菌作用，硝化后才被吸收）。2. 矿物肥料——硝酸盐，硝石等。3. 发展氮固定的生物学方法——人工培养細菌。4. 人工的化学方法固定氮。空气中元素氮是游离状态，而化合物中氮是固定状态。我們把空气中氮用化学方法制成氮化合物如氨（ NH_3 ）、硝酸（ HNO_3 ）等即称氮之固定。

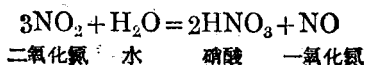
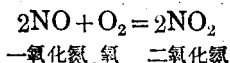
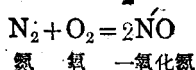
1-2. 几种常用氮肥的名称、原料和重要性質

前面已經說过，空气中游离的氮很多，植物不能吸收，一定要把它变为氮的化合物后，施加到土壤里，植物才能吸收，这种把游离氮变为化合氮，称为氮的固定。氮的固定有靠微生物作用的，象根瘤菌；有用化学方法来固定的，化学固定法又分三种：

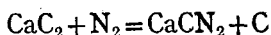
(1) 当把空气中的氮和氢化合时，便生成氨，我們称之为合成氨，氨是制各种铵盐的原料。



(2) 当把空气中的氮和氧化合时，便生成一氧化氮，一氧化氮氧化得二氧化氮，二氧化氮溶解于水，生成硝酸，硝酸可制硝酸铵及各种硝酸盐。生成的反应如下：



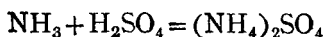
(3) 当把空气中的氮和碳化合时便生成碳氮化物，也是肥料，如



碳化钙 氮 碳氮化钙 碳

现在把最常用的几种氮肥的名称及其主要制法简单介绍如下：

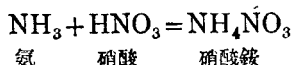
(1) 硫酸铵 分子式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，简称硫铵，即平常叫肥田粉的。白色结晶，放置空气，不易吸湿结块。一般土壤和植物都可以应用，但它比较大的缺点为长期使用后，会使土壤酸性增加，使土壤结构破坏，对农作物生长不利，所以在施用硫铵一定时期后的土地中加入石灰，以中和土壤的酸性。工业上制得的成品中含氮量在 20~21%，换句话说，一百斤硫铵中含 20~21 斤纯氮，按它的肥效说，1 斤硫铵约可抵 3 斤豆饼，或 30~40 斤人粪便，它的制造原料是氨和硫酸，使它们中和即得



氨 硫酸 硫酸铵

(2) 硝酸铵 分子式为 NH_4NO_3 ，简称硝铵，白色晶体，放置空气中，很容易吸湿结块，而且它还有一缺点，就是受高温或猛烈撞击时将发生燃烧或爆炸，不很安全，我们要严加注意和防范。如不使受高温猛击，不使有机易燃的油类、草木等或金属铁、钢、锌、锡的粉末和它混和在一起，这种燃烧和爆炸的危险是完全可以避免的。硝铵除了作肥料应用外，还可以用来开矿建路，称为安全炸药。工业品硝铵含氮量为 34~35%，每斤硝铵约可折合 1 斤 12 两硫酸铵，为了减弱硝铵的吸湿性能，常常制成颗粒状。硝铵作为肥料应用，由于它是中性肥料，因此不会使土壤变为酸性或碱性，也不会留残渣在土壤中。不过其中硝酸根的氮，因为不易被植物吸收，在施加在水田中，很易流失，这

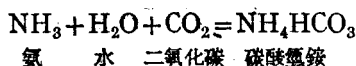
是應該加以注意的。它的制造原料是氨和硝酸，使它們中和而得



(3)碳酸氫銨 分子式為 NH_4HCO_3 ，白色結晶，又名重碳酸銨，容易分解，特別有水分存在時和在潮濕空氣中為甚，與溫度也有關係，一般在 20°C 以下基本穩定，常溫下分解不大，到 $35\sim 60^\circ\text{C}$ 時分解漸利害，所以應該很好把它干燥，並包裝在和空氣隔絕的容器內，或加入一種穩定劑在內，以減少損失。碳酸氫銨的分解揮發速度如下：

停放時間 (小時累計)	碳酸氫銨			備 註
	重量(克)	丟失量 (克)	失重%	
0	5000	—	—	1. 溫度為 $30\sim 31^\circ\text{C}$ 2. 相對濕度 $18.8\sim 20.7\%$
2	4997	3	0.06	
16	4927	73	1.46	
25	4889	111	2.22	
48	4775	225	4.5	
71	4653	337	6.74	

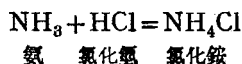
工業品碳酸氫銨含氮量為 17.5% ，它和硝酸銨一樣，不留殘渣在土壤中，不使土壤變質。而且由於它含有碳酸根，分解後能從根部供給植物所需要的二氧化碳。它的制造原料是氨水和二氧化碳相作用而制得：



而且碳酸氫銨的制造，由於利用了合成氨生產中的副產品二氧化碳，因此可以和合成氨聯合生產，不需要再建立其他的象硫

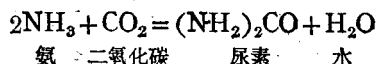
酸或硝酸車間，減少投資，符合多快好省原則。我國要實現氮肥工業滿天星，縣縣都要建立氮肥廠。今年五月一日上海化學工業研究院已經建立了全國第一座年產 8000 噸的碳酸氫銨廠。詳細的生產過程在本書第六章中介紹。

(4) 氯化銨 分子式為 NH_4Cl ，白色晶体。它和硫酸銨一樣，因為含有氯根，久用也能使土壤變為酸性，所以適用於鹼性土壤。有一些農作物如甜菜、甘蔗、馬鈴薯、甘薯、煙草等不宜施用氯化銨，因為它將使甜菜、甘蔗中的糖分和馬鈴薯、甘薯中的淀粉含量減少，使煙草的味道變壞和燃燒不旺等。其他作物和蔬菜都可以施用，對於麻類特別適用。工業製品含氮量為 25~26%。原料為氨與氯化氫，中和即得：



可與制鹼聯合生產。

(5) 尿素 分子式為 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ，白色或微黃色晶体，容易吸濕結塊，通常製成顆粒狀，以減少它的曝露面積而減小其吸濕性。它屬於中性肥料，施用後沒有殘渣留在土壤中。工業製品含氮量為 44~46%，是一種高濃度氮料。使用時必須沖淡或分布均勻，否則反會使植物枯萎。除此它還有抑制種子發芽的作用，所以不能與種子拌種。原料為液氨與二氧化碳，化合而制得：



二氧化碳可取自合成氨的水洗工段。尿素除作肥料外，還可以用作牛羊（反芻動物）的飼料及制塑料的原料。

(6) 液氨和氨水 液氨是上面這些氮肥的原料，它自己本身

也可以直接作为肥料使用,可以省掉加工的費用,因此是比較經濟的氮肥。液氨含氮量高达 82%,但因为液氨蒸汽压力較大,在 38°C 时为 13.4 大气压,所以要用能耐 17 大气压的容器盛放才行,而且在施肥的使用上也存有一些困难,不如把液氨配成濃度为 20% 的氨水。这种氨水含氮量約为 16%,在 43.3°C 时也仅为 0.68 大气压,所以普通容器都可裝載,十分便利,而且在使用上,也是比較便利的。农民購得后,加入 20~30 倍的水,就能象人粪尿一样直接施入田地中。

现将上述各种氮肥对土壤及农作物的性質綜合列表如下:

肥料名称 及分子式	含氮量%		物 性	对土壤及农作 物的作用
	理論	工业产品		
硫酸銨 (NH ₄) ₂ SO ₄	21.2	20~21	白色粉末或晶体,吸 湿性小,易溶于水,是 生理酸性肥料。	中性和碱性土壤可 用,酸性土壤也可以 使用,惟需加石灰以 中和其酸性(分别加 入,不可和硫酸混合 施用,以免損失氮 素)。对水稻,甘蔗特 別有肥效。
硝酸銨 NH ₄ NO ₃	36	35	白色晶体,易吸湿結 块,有爆炸性。生理 中性无残渣肥料,在 pH=5.0~7.0 时, 硝酸銨是生理酸性,这 說明植物吸收氮比吸 收硝酸盐快。	各种土壤和多种作物 都可应用,特別是旱 地作物,对水田則因 硝酸态氮,植物吸收 較难而引起流失。
碳酸氫銨 NH ₄ HCO ₃	17.85	17.5	白色晶体,生理中性, 无残渣肥料,但易分 解,应密封包装,或制 成液体施用。	各种土壤和各种作物 皆可用,肥效也好。

肥料名称 及分子式	含氮量%		物 性	对土壤及农作 物的作用
	理論	工业产品		
氯化铵 NH_4Cl	26	25	白色晶体, 生理酸性 肥料, 不易吸湿结块。	各种土壤特别碱性土 壤和多雨水地区皆可 施用, 除甜菜、馬鈴薯 及烟草、柑橘类、葡 萄、果树外都可用。对 大麦, 叶菜类比用硫 铵好, 可提高质量。
液氨 NH_3	82	82	无色液体, 易气化, 蒸 汽压力大, 要装于能 耐 17 大气压的容器 内, 无残渣肥料, 施 入土中的初期为碱 性。	各种土壤和各种作物 皆可用。
氨水 (濃度 20%)		16	氨的水溶液, 无色液 体, 不易气化, 蒸汽压 小, 普通容器皆可装 载。其余性质和液氨 相同。	各种土壤和各种作物 皆可用。
尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	46.7	46	白色或带黄色晶体, 易吸湿结块, 生理中 性, 无残渣肥料。	各种土壤和各种作物 皆可用。

第二章 合成氨的制造

植物的生长需要大量的各种肥料, 其中以氮肥占首要地位。在自然界中遇到的氮, 有成化合物状态与游离状态。成化合物状态氮主要是硝石与煤炭中有机化合物的氮。我們知道硝石是天然矿石, 貯藏量有限, 且主要集中在智利。煤炭中有机化合物的氮可在炼焦时加以回收而得氨。但炼焦获得的氨也很有限, 用

这些办法获得的氮化合物远远不能满足农业的需要。因此我们必须努力研究,怎样固定空气中的游离氮作为肥料。

20 世纪初,才用 $3500\sim 4000^{\circ}\text{C}$ 的电弧炉从空气中制取 223% 一氧化氮,再由一氧化氮进一步氧化制取硝酸。用这个方法固定大气中的氮,需要消耗大量的电能,因此这个方法未能获得广泛的应用。

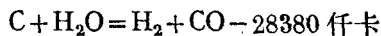
在电弧法的同时,还有一种利用碳化钙在 1100°C 高温下与氮起作用而制得氰氨化钙的方法,以利用氰氨化钙固定大气中氮。用此法时,电能的消耗虽较电弧法节省,但每制取 1 吨氰氨化钙尚需 1 万仟瓦小时。

在 1913 年德国首先研究成功利用氮与氢气直接合成氨。由于这个方法电能消耗省,因此很快在全世界推广。目前世界上制取氨主要采用这个方法。制取氨首先要制取氮与氢,因此我们首先来谈谈氮与氢的制备。

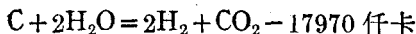
2-1. 氮与氢的制取

1. 用固体燃料气化法制氢 用氧与含氧化合物来氧化固体燃料中的有机部分,使生成氢气、一氧化碳等可燃性气体的过程叫固体燃料气化。进行固体燃料气化作业的设备叫做煤气发生炉。

当水蒸汽通过 1100°C 赤热的焦炭时,水蒸汽即行分解而得水煤气。它的化学反应为:



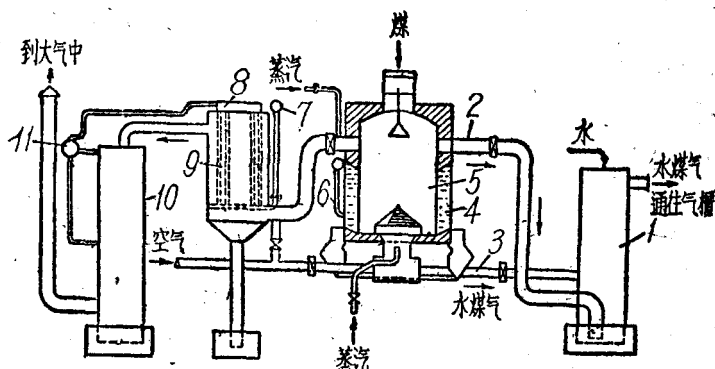
碳 水蒸汽 氢 一氧化碳



二氧化碳

上二式为剧烈的吸热反应,要完成反应必须供给热量。供给热

量的方法有的从外面加热发生炉,有的間歇地吹入空气,使发生炉內的燃料部分燃燒而产生热量。在工业上采用得較普遍的,是間歇式吹入空气。因此在間歇式制取水煤气时,必須分吹风与制气过程。这个过程常称为工业循环。为了使水煤气組成稳定和提⌊高热的利用率起見,每个制造水煤气工作循环由六个阶段組成(見图 2-1)。



图,2-1 制水煤气的煤气发生设备

1. 洗滌器; 2. 由下面吹风时的水煤气引出管; 3. 由上面吹风时的水煤气引出管; 4. 煤气发生炉的水套; 5. 发生炉; 6. 低压蒸汽收集器; 7. 高压蒸汽收集器; 8. 蒸汽过热器; 9. 蓄热器; 10. 蒸汽锅炉; 11. 蒸汽收集器

第一个阶段,将空气由发生炉下部吹入,使部分燃料燃燒产生热量积蓄于燃料层中。吹风时产生的气体中,常由于不完全燃燒而产生一氧化碳,并且气体的温度很高,因此先应把气体通过蓄热器使一氧化碳繼續燃燒,然后将燃燒产物通入廢热鍋炉,利用它們的热量产生蒸汽,然后再排入大气中。这个阶段一般时间是 50 秒。

第二阶段,停止向发生炉內吹风,而将水蒸汽从发生炉下部吹入,赶走留在发生炉內残余空气煤气。这个阶段的时间为 10

秒。

第三阶段,繼續由发生炉下部吹入水蒸汽,将制得的水煤气經过净化送入气柜內。这个阶段的时间为 150 秒。

第四阶段,繼續将水蒸汽吹入发生炉內,但不是由下部送入而改成由上部吹入。制得的水煤气經过净化也送入气柜內。这个阶段的作用是利用发生炉內燃料层上部的热量与預热前一次吹蒸汽时被冷却的下面燃料层。这个阶段的时间为 60 秒。

第五阶段,繼續将水蒸汽吹入,但蒸汽改从发生炉下部吹入,制得的水煤气也經过净化送入气柜內,这个阶段的作用是利用发生炉內燃料层下部热量。这个阶段的时间为 10 秒。

第六阶段,将空气由发生炉下部吹入,并将留在发生炉內的煤气引入气柜內。

由于发生炉操作复杂,体力劳动强度大,現代均改用自动化操作。

制得水煤气平均組成大致如下:

CO	44 %	H ₂	45 %
CO ₂	5 %	N ₂	6 %

倘将空气与水蒸汽同时吹入发生炉,則水蒸汽分解所需热量,可由空气中氧气与焦炭燃燒时发生热量供应。这种方法制得的煤气称謂半水煤气。它的組成大約如:

CO	34.3 %	CO ₂	6.6 %
H ₂	36.6 %	CH ₄	0.5 %
N ₂	21.75 %	H ₂ S	0.25 %

至于煤气发生炉,目前已将部分固定床改为沸騰床。这种炉子的特点,生产强度大,且可利用低組燃料。

上述制得的水煤气与半水煤气中,含有一氧化碳、二氧化