

磷酸盐玻璃肥料

王承遇編

藏书章

科技卫生出版社



內容 提 要

玻璃肥料是一种新型的微量元素肥料。目前这种肥料，出現了硅酸盐玻璃肥料和磷酸盐玻璃肥料二大系。本书是介紹磷酸盐玻璃肥料的有关知識及制造施用的技术。据称一般硅酸盐玻璃肥料溶解度开始很大，入后由于表面生成保护膜，溶解度又逐渐减小，致形成微量元素供給过多过少的不良現象；而磷酸盐玻璃肥料能以一定的溶解度，持續数年，始終适合植物的需要，故这种磷酸盐玻璃肥料，有特別介紹必要。作者根据国内外資料，結合工作上的經驗体会，分节作較詳的編写，可提供各公社干部、农化肥料方面工作人員及农业院校师生，在改进施肥技术上作参考。

磷 酸 盐 玻 璃 肥 料

王 承 遇 編

*

科 技 卫 生 出 版 社 出 版

(上 海 南 京 西 路 204 号)

上 海 市 书 刊 出 版 业 营 业 许 可 证 出 093 号

上 海 市 印 刷 六 厂 印 刷 新 华 书 店 上 海 发 行 所 总 经 销

*

开本 787×1092 纸 1/32 印张 15/16 字数 21,000

1958 年 12 月 第 1 版 1958 年 12 月 第 1 版 第 1 次 印 刷

印数 1—9,000

统一书号：16119·246

定 价：(九) 0.11 元

前　　言

玻璃肥料虽然早已制造了，但加入微量元素还是二十世紀五十年代开始的。作为微量元素肥料来講，玻璃肥料有很多卓越的优点，有很大的发展前途。

苏联学者对玻璃肥料进行了一系列的研究；美国和西德对玻璃肥料研究虽久，但在市場上的銷售量，还是不多的。我国自大跃进以来各地紛紛試制，而且有些工厂已在进行生产，这說明我国的进步正是一天等于三十年。在党的英明領導下，玻璃肥料的研究和生产，一定很快会超过資本主义国家的。

六月中旬，我院同学沈莉、石九华、陈倫庆、成华英、郑华翠、翁如翠、謝国棟等和著者一齐研究磷酸盐玻璃肥料，同學們干勁很大，日以繼夜苦干，到七月份研究工作已告一段落。

承各工厂、农村、學校对我们关心，紛来人来函詢問玻璃肥料制造情况，承我院科学硏究科的帮助乃写成此书，以供参考。

由于个人水平限制，謬誤之处在所难免，尚希批評教正是幸！

編　　者 1958年10月于华东化工学院

目 录

前言

一、玻璃肥料的历史及其特点	1
二、玻璃肥料中微量元素对植物的作用	2
三、玻璃肥料的配料和制法	4
四、工艺流程和设备	14
五、玻璃肥料的水溶性	17
六、微量元素的分析	21
七、玻璃肥料的肥效试验法	22
八、玻璃肥料的施用	25
九、结束语	27

一、玻璃肥料的历史及其特点

玻璃肥料很久就已制造和应用了。远在1940年美国欧文思-康宁公司即已制成了玻璃肥料。1943年华尔脱海尔制成了磷、钙、镁、硅系统的肥料，实际上也就是玻璃肥料的前身。1945年贝德够尔又制成钾、钙、磷、硅系统的玻璃肥料。

前期的玻璃肥料基本上是一种烧结矿石的混合肥料，其主要目的在供给植物的磷、钾、镁肥，其施用也是大量的。

1946年美国费尔洛公司将微量元素熔于玻璃中，使玻璃肥料成为微量元素肥料，玻璃肥料开始具备了新的价值。美国对这种含微量元素的玻璃肥料化了5年时间在试验室内及42个州不同土壤上进行了试验，证实是有效的。

1953年、1954年美国又分别制造了不同种类的玻璃肥料。1955年苏联也制造了二元和三元系统的玻璃肥料。

到目前为止，玻璃肥料已成为一种新型的微量元素肥料，有着广阔的发展前途。玻璃肥料究竟有什么特点呢？其特点有四：

(1) 玻璃肥料是难溶于水的。施于土壤以后，不易被雨水冲走，可以维持肥效几年之久。

(2) 玻璃肥料能逐渐风化溶解很缓慢，使植物可以慢慢吸收，不容易产生过量的微量元素而致植物中毒。

(3) 玻璃肥料用量少，肥效大。根据美国资料每公斤玻璃肥料可以施在两公亩土地上。施肥的效果，根据苏联资料可使农作物平均增产20~30%，最高可达59%。

(4) 玻璃肥料保管运输方便，不会结块，也不怕受潮。

玻璃肥料可以磨成粉末和其他肥料混和施于土地上，也可以拉成玻璃纤维，密盖于土地上。由于可以磨成很细的粉末和拉成很细的玻璃纤维，故可以很均匀的散布，同时散布面积也可以很大。

二、玻璃肥料中微量元素对植物的作用

玻璃肥料近年来既然作为一种微量元素肥料施用，那末在研究玻璃肥料对植物的作用以前，首先应研究微量元素对植物的作用。

根据苏联 O. K. 道勃罗留斯基等的研究有机体的生命不仅依靠到处存在的大量元素，而且也依靠只占组成万分之几、十万分之几、甚至于更少的微量元素。现在已经用准确的方法在有机体中发现了 60 多种微量元素，也已经证明了 锌、锰、硼、铜、钼 等微量元素是植物生活所必需的，而 钨、砷、钒、铬、碘 对个别植物才是必需的。

微量元素对植物的生活机能起着重要作用，植物缺少以后，即不能正常生长。例如植物缺锰以后会发生叶斑病；缺硼会落叶、不开花或不结实。禾谷类植物缺铜时，会发生叶和穗的变白；小麦缺锌时会枯萎等。所以为了提高农作物产量或质量都必须对植物施用微量元素肥料。

我们都知道：任何肥料要使植物吸收，首先必须能溶于水，但土壤中能溶于水而被植物吸收的微量元素化合物是很少的。

如果施用天然肥料如人粪、牲畜粪、腐朽植物等，可以将微量元素引入土壤；但在应用化学肥料时一般很少混有微量元素。

素。

苏联对微量元素肥料很为重視，1954年4月苏联最高苏维埃常会特別提到微量元素問題。現在苏联已广泛应用并取得了显著成績。

微量元素肥料可以分为混合的(即含有多种微量元素的)单体的(即含有一种微量元素的)两种。玻璃肥料同样地也可以分混合的和单体的两种。

下面我們分別討論一下各种单体的玻璃肥料对植物的作用。

(一) 锰肥 锰肥起良好反应的农作物，有小麦、玉米、大麦、燕麦、甜菜、大麻、烟草、馬鈴薯、番茄、茄子、果树和浆果植物等。根据苏联施用含二氧化锰 21.0% 的玻璃肥料的结果，可使亚麻增产 21%。

(二) 硼肥 硼肥可以提高苜蓿、甜菜、冬油菜、亚麻、棉花、向日葵、芥菜、馬鈴薯、蔬菜和果树等植物的产量。如苏联施用含硼微量元素肥料可使甜菜增产 49%。

(三) 锌肥 锌肥对禾谷作物、工艺作物、蔬菜、飼用牧草、果树(特别是柑桔树和油桐树)的生长及单位面积增产有积极意义。如苏联施用含氧化锌 19% 的玻璃肥料可使亚麻增产 59%。

(四) 铜肥 铜肥可使大麦、小麦、燕麦、馬鈴薯、蔬菜和亚麻等增产。如苏联施用含氧化铜 19.0% 的玻璃肥料，可使春小麦增产 22%。

(五) 钼肥 钼肥可使豌豆、菜豆、番茄、苜蓿、茄子等增产。苏联施用含氧化钼($Mo O_3$) 4.50% 的玻璃肥料可使亚麻增产 6%。

以上都是盆栽試驗的資料，但从这些数字看来，玻璃肥料对

植物的作用是很大的。但必須指出：施用玻璃肥料在施用其他不同的肥料的情况下，效果是不同的。例如同样的硼肥，在施用矿质肥料的情况下，使番茄产量提高 32%；在加施石灰的情况下，可使番茄增产 81%。

玻璃肥料比别种微量元素肥料优点很显著。别种微量元素肥料大都是以矿质或可溶性化合物形态施用的。可溶性化合物为氧化物及硫酸盐等。这些化合物，如以水溶液施用，容易流失，不如玻璃肥料有效期长；如以粉末状施用，由于粉末容易结块，可能造成局部微量元素过多，反使植物受害。矿质肥料如锰矿渣、硅硼石矿、氯化锌矿渣、黄铁矿渣（含氧化铜）等，这些肥料比可溶性化合物要好，然而肥料的有效期也不会如玻璃肥料久长的。

三、玻璃肥料的配料和制法

前面已谈到，玻璃肥料是以水溶液被植物吸收的。玻璃肥料应以一定的溶解度溶解于水，不能太大，也不能太小。溶解度太大则微量元素过多，反而产生抑制作用，甚至使植物死亡。溶解度太小则作用不显著。同时，玻璃肥料的溶解度前后期不应相差太大，假使开始溶解度很大，以后逐渐减少甚至达到平衡状态，这样玻璃肥料就不起作用了。

在配方和熔制过程中，必须考虑到玻璃肥料的水溶性——包括在水中的溶解度，溶解速度等。不同的成分，水溶性是不同的；不同的制造方法，也会造成水溶性的差别。不考虑水溶性问题，就会造成不良后果。例如苏联试验的含氧化硼 23.44% 的硫酸盐玻璃肥料，即因溶解度过大，过量的硼对亚麻造成了抑制

作用，施肥結果，亞麻并未增产。

目前的玻璃肥料成分中出現了两大系統：即硅酸盐玻璃肥料与磷酸盐玻璃肥料。在制造玻璃肥料时如何来选择最合适成分，这是大家所关心的問題。

玻璃肥料的成分可分为两个部分，一部分是作为負载体的基础玻璃成分，另一部分是作为肥料的微量元素成分。玻璃成分保証形成玻璃，而微量元素則加入于玻璃成分中。

著者不准备冗长地摘录文献上的各种成分，只列出几个有代表性的玻璃成分如表 1，以供参考。

表 1 玻璃肥料中的玻璃成分

氧化物	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
SiO ₂	73.0	47.35	57.67	59.13	59.13	59.67	69.72	37.5	36.4
Na ₂ O	23.0	14.90	18.17	18.63	18.63	18.17	21.96	8.9	—
CaO	4.0	2.59	3.16	3.24	3.24	3.16	3.82	7.9	21.5
B ₂ O ₃	—	35.20	—	—	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	8.3
MnO ₂	—	—	21.0	—	—	—	—	3.9	4.8
CuO	—	—	—	19.0	—	—	—	—	—
ZnO	—	—	—	—	19.0	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃	—	—	—	—	—	21.0	—	4.8	0.8
MoO ₃	—	—	—	—	—	—	4.50	—	—
P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	20.2	14.8
MgO	—	—	—	—	—	—	—	7.9	10.5
K ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	8.9	—
F'	—	—	—	—	—	—	—	—	0.7

表 1 中 № 1~7 是硅酸盐玻璃成分，№ 8, 9 是磷酸盐玻璃成分。

磷酸盐玻璃的水溶性較好，特別是可以不斷的繼續溶解，而硅酸盐玻璃开始溶解度較大，以后由于生成表面膜的原因，溶解度反而減小，这个問題在水溶性部分將詳細討論。

从表 1 中可以看出：硅酸盐玻璃中主要成分是二氧化硅、氧化鈉和氧化鈣；而二氧化硅和氧化鈉含量特多。植物生长过程中固然需要硅，但仅是少量的；大量的氧化鈉更会增加土壤碱性。长期使用此种肥料，当使土壤产生不良影响。

磷酸盐玻璃肥料的熔融制法

磷酸盐玻璃肥料可以采用含磷的磷灰石和轉炉矿渣等为主要原料，茲分別叙述如下：

(一) 以磷灰石为主要原料的制法 首先談談以磷灰石为原料的玻璃肥料的成分。这种玻璃主要包含二氧化硅、氧化鉀和磷酸三鈣(磷灰石)三种成分，这三种成分要以一定范围的百分率配合，才能形成玻璃。

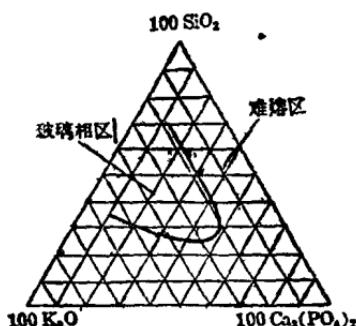


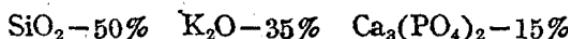
图 1 $\text{SiO}_2 - \text{K}_2\text{O} - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 配合图

图 1 表示了这三种成分形成玻璃的配合范围。
此图系根据 1350°C 下試驗結果制成的，玻璃形成区域以粗黑綫表示，其成分配合范围約略如下：

SiO_2	$25 \sim 70\%$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$45 \sim 80\%$
K_2O	$20 \sim 65\%$

玻璃成分必須在这范围以内配合，假如氧化鉀小于 20% ，玻璃是很难熔融的；二氧化硅小于 25% ，玻璃的稳定性太小。

依照这范围制成的玻璃，水溶性良好。試取 0.25 克这种磷酸盐玻璃置于 50 毫升水中，5 小时后，水溶液中含磷酸鈣 20~70 p.p.m. (p.p.m. 是百万分之几)，含鉀 1100~1900 p.p.m.. 具体数字，当随着成分而有不同。磷酸鈣溶解度最大的（达到 300 p.p.m.）的玻璃成分是：



关于水溶性将在另一节作較詳的討論。

K_2O 如由碳酸鉀列入的話，成本太貴，可用氯化鉀或草木灰（稻秆、麦秆等燃燒的灰燼）来代替，我們制造玻璃肥料的目的是为了引入微量元素，引入磷、鉀肥仅是附带的，同时玻璃肥料只要有一定的水溶性，不必过多的考慮磷和鉀的問題。

玻璃成分决定后，加入微量元素氧化物即成为玻璃肥料。关于微量元素氧化物如何引入，以后将詳細談到。

其次再談談美国以磷酸盐为基础的其他玻璃肥料成分。美国制造的粉末状磷酸盐玻璃成分如下：

SiO_2	38.8%	P_2O_5	20.9%	Fe_2O_3	0.5%
MnO_2	4 %	CaO	8.2%	MgO	8.2%
K_2O	9.2%	Na_2O	9.2%		

其中微量元素根据土壤需要和植物种类，分为下列几种不同的成分：

表 2 粉狀磷酸鹽玻璃肥料中微量元素的成分

	Nº 1	Nº 2	Nº 3	Nº 4	Nº 5
鐵	3.5	—	7.0	—	12.25
錳	1.26	15.12	2.52	16.63	4.9
銅	1.6	—	3.2	—	2.0
鋅	1.6	—	3.2	—	4.0
硼	0.63	4.8	0.63	4.0	2.0
鋁	0.07	—	0.13	—	0.13

关于玻璃成分引入的原料，系采用綠色瓶罐玻璃的碎屑、搪瓷的熔块以及磷酸盐。我国苏州玻璃厂，原料用石英砂、双飞粉、苦灰石粉、純碱等所含成分很与此接近。

我們在研究初期，也采用过这种玻璃成分，但覺得原料成本較貴，且五氧化二磷含量較高，而氧化鈣含量又較低。如果采用磷灰石引入全部的五氧化二磷，则氧化鈣的含量又太高；如果采用磷酸酐(P_2O_5)引入的話，則为易燃品，且价錢貴。于是乃采用多种磷酸盐以引入五氧化二磷。所引用的磷酸盐为磷酸三鈣($Ca_3(PO_4)_2$)、磷酸鈉(Na_3PO_4)、磷酸氫鈉(Na_2HPO_4)、磷酸二氫鈉(NaH_2PO_4)。氧化鎂以碳酸鎂引入，氧化鉀以碳酸鉀引入。微量元素以氧化物引入，只有鉬以鉬酸銨[(NH_4)₂MoO₄]引入。

微量元素的成分，我們根据复旦大学生物系某教授的意見，引用了上面№5的配方，苏州玻璃厂也采用这一配方的成分。

配料混和均匀后，在坩埚窯內加热熔融，炉溫維持1300°C左右，从加热到熔制完毕需要4~5小时。

在西德文献上曾指出应在熔融状态下保持3个半小时，我們感到沒有这个必要，只要看到熔好后即可出料，不必等待玻璃澄清。

熔融溫度不宜过高，假如达到1400~1450°C，因磷、鐵等侵蝕坩埚能力很强，坩埚壁常常会腐蝕成洞，使玻璃漏掉。

根据我院及有关工厂研究結果，認為1300~1350°C为最适宜的熔化溫度，全部熔化过程2~4小时。

坩埚应采用耐火材料制成，不宜采用石墨坩埚，石墨坩埚虽不容易被侵蝕，但会使玻璃中微量元素氧化物还原为金属，植物无法吸收。

玻璃熔化后，应迅速倾倒于冷水中，使其急冷而碎裂成小块，一方面可以减少粉碎时的劳力或功率消耗，另一方面可以免使制成的有效磷仍变为无效磷。大家都知道，植物能够吸收的磷是有效磷，此时磷应为无定形结构。在高温下磷是无定形结构，植物可以吸收的；迅速急冷，能使磷保持高温状态结构，假如使玻璃缓慢冷却，则其中有效磷仍会转变为无效磷。

但是采用此种配方，因原料多为工业产品，故成本较贵。根据某玻璃厂估算，每公斤要1.6元左右。

(二)以转炉矿渣为主要原料的制法 为了降低成本，我们便采用了与磷酸盐玻璃肥料成分相接近的炼钢转炉矿渣。目前所应用的，是上钢某厂的转炉矿渣，它的成分如下：

P ₂ O ₅	10~12%	SiO ₂	7%	CaO	40%
MnO ₂	2~3 %	MgO	2%	Fe ₂ O ₃	10%
CaF ₂ (少量)					

氟化钙的存在可能会使有效磷含量降低，但由于我们主要是应用微量元素肥料，有效磷即使略低一些，影响也不会大。

这种玻璃成分的原料，除采用转炉矿渣外，再须加入少量的碳酸钾和碳酸钠（纯碱）。关于微量元素所应用的原料：铜由氧化铜引入，硼由硼砂引入，锌由氧化锌（锌粉）引入，锰由二氧化锰（锰粉）引入，钼也由钼酸铵引入。微量元素用表2中N₅成分。

为了更进一步降低成本，钾可采用草木灰，硼可采用硼矿石，锌可采用锌矿渣，铜可采用胆矾泥（含硫酸铜的矿渣）或黄铁矿（其中含有铜），钼可采用钼矿渣。

不同的原料所引入的微量元素，其效果是否相同呢？根据苏联施用微量元素肥料的实际经验，发现硼矿石效果并不差于硼砂，由于硼矿石内含有镁，硼肥的效果反而增强。

采用矿渣和工业原料，其成本是相差很大的。1公斤轉炉
矿渣为4分8厘，而1公斤碎玻璃要1角以上。事实完全証明了
磷酸盐玻璃肥料只要采用廢料的話，其成本反比硅酸盐玻璃
肥料便宜。至于微量元素中工业原料与矿渣成本更相差悬殊，
1公斤鉬酸銨价值几十元，而1公斤鉬矿渣便宜得很。所以1公
斤矿渣制成的玻璃肥料成本几角左右，而采用工业原料制成的
玻璃肥料成本达1.6元左右。

在玻璃熔制理論上可以看出，引入不同的微量元素原料对
它的肥效影响是不大的。因为玻璃熔融时，微量元素盐类都
已分解了，在玻璃结构中，大都以离子状态充填于网状結構
中。

对于錳來講，离子价数具有較大的意义的，錳有 Mn^{2+} 、 Mn^{3+}
和 Mn^{4+} 等数种价数。 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 可溶性小，植物不容易吸
收，而 Mn^{2+} 可溶性大，植物就容易吸收。玻璃肥料中，最好錳能
呈 Mn^{2+} 状态，也就是用一氧化錳加入最好，或用金属錳粉加入
也好。在錳矿渣中常常含有二价的錳离子，故采用錳矿渣引入
錳，价錢既便宜，效果也好。

依照这一方法的配料，混和均匀后，也放在坩埚中加热，升
到 1300°C 开始保溫，并随时觀察其熔化情况，注意勿使金属还
原，如果有些微量元素还原成金属，植物无法吸收，玻璃肥料即
成为廢品了。熔制气氛一定要保持氧化气氛。

熔制情况如表3所示。

轉炉矿渣基本上对坩埚侵蝕很少，但采取用作磷肥的矿渣
为原料，则对坩埚的侵蝕性就大得多了。

熔制好后，仍将玻璃到入水中，使其急冷而碎裂，然后再磨
成一定大小的顆粒。

表 3 以轉爐矿渣为主要原料的熔制情况

	1300°下熔制时间	熔制情况
混合肥 1	1 小时	有光泽粘度較小的玻璃体
混合肥 2	1½ 小时	同 上
锰 肥	1 小时	玻璃体燒結体各半左右
锌 肥	1 小时	大都是玻璃体, 燒結体很少
硼 肥	½ 小时	差不多都是玻璃体
铜 肥	¾ 小时	有光泽的玻璃体

磷盐酸玻璃肥料的燒結制法

制造玻璃肥料除了熔制法外，也可以用燒結方法。我們曾将混合肥料 1 的成分，进行燒結，在 1050~1100°C 下需要两小时的时间，所需燃料是跟熔制法相差不大的。

为了研究以微量元素含于普通平板玻璃(窗玻璃)碎屑为基础的玻璃肥料的性能，也进行了燒結試驗。結果在 800~900°C 左右約半小时，即可燒結。如以无硼、鈉、鈣灯工玻璃碎屑为基础的玻璃成分，在 900~1000°C 左右約 20 分鐘即可燒結，更覺容易。此两种玻璃肥料的微量元素成分都和前面混合肥料 1 是相同的(混合肥料 1 的成分見表 4)。

熔融和燒結两种制法的优缺点

在此处我們来比較一下燒結和熔融两种制造方法的优缺点：

(1) 熔融方法可以利用磷矿渣、微量元素矿渣及草木灰等廢料，成本低，供应多；燒結方法由于溫度低，利用矿渣就很困难。

(2) 以熔融方法制造出来的玻璃体，溶解时是逐渐溶解的。而燒結法制造出的，不論是硅酸盐或磷酸盐，其溶解度开始很大，以后更减少。开始溶解度过大，可能会产生抑制作用（如苏联含硼 23.44% 玻璃肥料即是如此）。

(3) 熔融方法制造出的玻璃肥料具有一定的机械强度，不易过度細碎，也不会过于坚硬。且在水中急冷后，即碎成小块，稍加粉碎，即可达到所需颗粒度。燒結法制造出的硅酸盐玻璃肥料是很疏松的，容易粉碎，但也易过度粉碎；燒結法制的磷酸盐玻璃肥料有时会生成特別坚硬的矿石，很难破碎。

(4) 一般燒結体由于溫度低，燃料消耗少；而熔融法溫度高，燃料消耗較多。但对磷酸盐玻璃肥料来講，原料在成本中所占比重較大，其次才是燃料。矿渣和工业原料成本可以相差十几倍，而熔融和燒結燃料相差不会这样多。采用廉价原料，虽燃料消耗較多但总的看来还是便宜的。

(5) 从設備上講，熔融法也可以采用简单的土法坩埚窯（詳見工艺过程及設備部分），可以利用玻璃工厂原有坩埚窯，也可用連續式池窯。雖則燒結法用間隙式窯、回轉窯或隧道窯，但并不能認為熔融法一定比燒結法設備复杂。

从以上各点可以看出熔融法对于利用矿渣及其他廢料比較适合。然以硅酸盐系統玻璃肥料来講，燒結法还是最适用的。

玻璃混合肥料与玻璃单体肥料

玻璃肥料，可以制成混合肥料，也可制成分单体肥料；在实际施用时，不仅需要混合肥料，也需要单体肥料。同时根据苏联試驗的結果，混合肥料的肥效并不明显。所以除了制造混合肥料外，还得制造单体肥料。