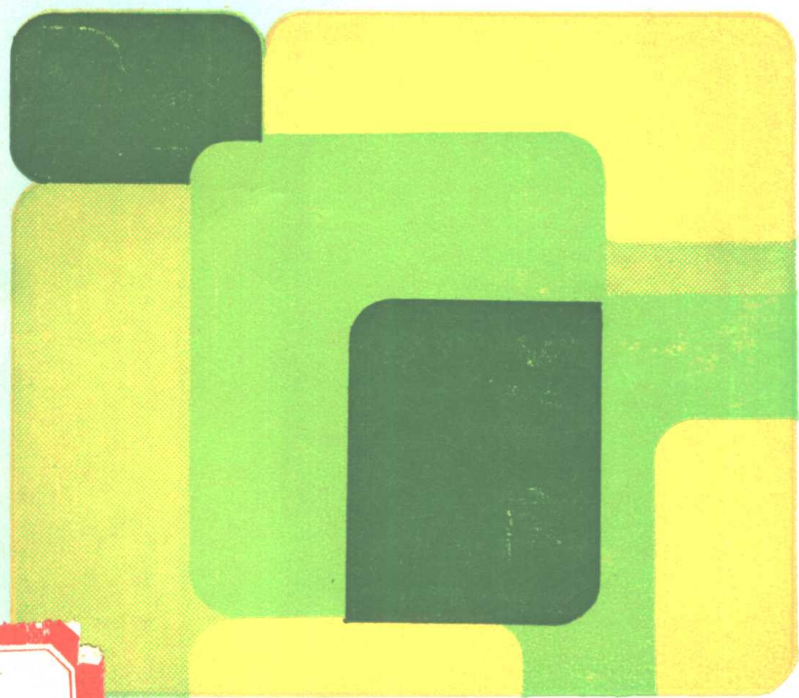


复合肥料中的成盐反应



复合肥料中的成盐反应

[日] 秋山 堯 著

于文洲 吴维江 译

孙文粹 校

化学工业出版社

内 容 提 要

本书以合理控制磷铵类各种复合肥料生产工艺为目的,详细研究了复合肥料中构成盐类的生成反应及其化学性质和定量测定方法,並介绍了水田颗粒肥料的漂浮机理及其防止措施。对复合肥料的科研、生产和施用都具有指导意义。

本书可供从事磷铵类复合肥料科研、设计、生产的工程技术人员,农业技术人员及有关大专院校师生参考。

著者 秋山 堯

高度化成肥料の構成塩類の生成反応に関する研究

日本化成肥料協会 (1980年5月30日・東京都)

复合肥料中的成盐反应

于文洲 吴维江 译

孙文粹 校

责任编辑: 孙绥中

封面设计: 任 辉

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092 $\frac{1}{32}$ 印张5 $\frac{1}{8}$ 字数115千字印数1—1,690

1986年7月北京第1版1986年7月北京第1次印刷

统一书号15063·3817定价1.10元

前 言

本书是著者晋昇博士学位撰写的学术报告，在日本化肥协会支持下出版的，全书分学位论文和附录二部分。

复合肥料的构成盐类较为复杂，因此，已往常常依靠经验解决生产过程中发生的一些问题。为合理控制生产工艺，对于复合肥料的构成盐类及其生成反应进行了系统研究，整理发表了这份报告，如果能对复合肥料生产技术人员有所裨益，将颇感荣幸。

本书的出版承蒙日本化成肥料协会的小田部広男先生、东京化学同人株式会社的林正道先生和中央印刷株式会社的丸山哲司先生的大力协助，在此表示由衷的感谢。

1980年1月

著者

目 录

第1章 绪论	1
1.1 过去研究工作的简况	1
1.2 肥料生产的现状	1
1.3 本研究课题的概要和意义	2
凡例说明	9
第2章 湿法磷酸氨化反应生成的盐类	11
2.1 概说	11
2.2 实验方法	12
2.2.1 供试磷酸液	12
2.2.2 氨化试验	14
2.3 pH与N/PO ₄ 摩尔比的关系	15
2.4 水溶性盐类的生成量	16
2.5 非水溶物的生成量	18
2.6 非水溶物中的构成盐类	20
2.7 各种非水溶性盐类的生成	23
2.7.1 生成条件	24
2.7.2 生成量	28
2.7.3 生成机理的研究	29
2.8 非水溶性盐类的构溶性与可溶性	31
2.9 小结	32
第3章 磷铵的溶解性和料浆的流动性	34
3.1 概说	34
3.2 实验方法	34
3.3 磷酸(P ₂ O ₅)的溶解性	35
3.3.1 市售磷铵中P ₂ O ₅ 的溶解率	35
3.3.2 水溶率的变化	35
3.3.3 构溶率和可溶率的变化	37
3.4 料浆的粘度	40

3.4.1 中和方法的影响	41
3.4.2 不同磷酸液的影响	42
3.4.3 中和温度的影响	45
3.4.4 添加剂的影响	45
3.5 粘度与料浆中非水溶物含量的关系	49
3.6 小结	52
第4章 粉末法X射线衍射定量测定复合肥料的成分	54
4.1 概说	54
4.2 盐类的鉴别与合成	54
4.2.1 单盐与复盐	54
4.2.2 铵盐和钾盐的固溶体	59
4.2.3 铁铝盐类	60
4.3 标准曲线的绘制	61
4.3.1 内部标准试样	61
4.3.2 绘制方法	62
4.3.3 单盐和复盐的标准曲线	63
4.3.4 固溶体的标准曲线	67
4.4 主要复合肥料中的盐类定量	72
4.4.1 盐类的相互干扰及其修正	72
4.4.2 成品中盐类的种类和含量	73
4.4.3 关于定量误差的研究	77
4.5 小结	78
第5章 硫磷铵与氯化钾的反应	80
5.1 概说	80
5.2 实验方法	80
5.3 磷酸二氢铵和硫酸铵与氯化钾的反应	82
5.3.1 各种盐的反应率	82
5.3.2 铵盐和钾盐的固溶体	85
5.3.3 尿素的作用	88
5.4 氯化铵的升华	90
5.4.1 静置加热的场合	90
5.4.2 热风加热的场合	91
5.4.3 氯化钾的作用	93

5.5 小结	93
第6章 含镁磷铵类复合肥料的构成盐类	96
6.1 概说	96
6.2 实验方法	98
6.3 磷酸二氢铵和氢氧化镁的反应	99
6.3.1 用试剂时所生成的盐类	99
6.3.2 用磷铵时所生成的盐类	100
6.3.3 氟的影响	102
6.4 磷酸镁铵盐类的加热变化	102
6.4.1 各种盐加热后的重量变化	102
6.4.2 钾盐的影响	104
6.5 钾 (K_2O) 的水溶率降低	106
6.5.1 含镁磷铵类复合肥料中钾的水溶率	106
6.5.2 六水合或四水合磷酸镁铵与钾盐的反应	106
6.5.3 水分和颗粒度的影响	110
6.5.4 钾的非水溶化的抑制	111
6.5.5 关于非水溶性钾的肥效研究	111
6.6 磷酸氢二铵和硫酸镁的反应	112
6.7 小结	114
第7章 硝酸盐类复合肥料的构成盐类	116
7.1 概说	116
7.2 实验方法	117
7.3 $NH_4NO_3-KNO_3-K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4$ 系统的反应	119
7.3.1 室温下生成的盐类	119
7.3.2 加热及冷却变化	120
7.3.3 从加热状态冷却至室温时刻的盐类组成	122
7.4 硝酸钠与硫酸盐或磷酸盐的反应	124
7.5 肥料成品的加热及冷却变化	125
7.6 肥料成品的贮藏变化	127
7.7 小结	130
第8章 总结	132
引用文献	139
附录 粒状复合肥料的水面漂浮和防止	141

(1) 概说	141
(2) 实验方法	141
(3) 各种成品的漂浮试验	142
(4) 漂浮成分	144
(5) 漂浮与空隙率和非水溶物的关系	144
(6) 施肥状态对漂浮的影响	146
a、施肥密度	146
b、水温的变化	148
(7) 空隙形成的机理	148
(8) 防止漂浮的方法	151
a、控制P /I比的方法	151
b、肥料颗粒在水中的崩裂	152
c、施肥方法	153
(9) 结语	154
引用文献	156

第1章 绪 论

1.1 过去研究工作的简况

化肥的产销量从1950年以后逐年增加，主要从开发农业资源出发，许多农业化学工作者对化肥的质量和肥效开展了研究。藤原等人采用Debye-Scherrer粉末X射线衍射法和偏光显微镜浸液法，对复合肥料的各种构成盐类进行过定性的探讨^[1]。但是，对于复合肥料这种由多种盐类组成的混合物，盐类之间的反应极为复杂，故复合肥料构成盐类的组成问题至今悬而未决。据报道，国外曾有人对一部分构成盐类的几种盐进行过结晶结构和化学性质的考察^[2~9]，也有人研究过非水溶性盐类的溶解试验条件^[10~11]和磷酸质肥料与土壤的反应生成物问题^[15~17]等等，然而，这些研究都未超出纯结晶学乃至定性探讨的范畴。

1.2 肥料生产的现状

磷铵类复合肥料按原料和生产方法大致分类如表1-1所示，它们都是用造粒和干燥进行生产的。在生产过程中，会发生造粒困难、肥料颗粒粘结（Embed）干燥机、形状异常以及N、 P_2O_5 、 K_2O 的有效成分含量减少等问题，而且，在原料湿法磷酸进行氨化过程中，也会出现料浆粘度过高， P_2O_5 的溶解性下降等问题。要解决这些问题，需要搞清楚化肥原料间的复杂反应和生成盐类的化学性质，但这一方面的研究几乎还没有开展，所以，只具有零星的经验知识，一直没有实现生产过程的

完全控制。

表 1-1 磷铵类复合肥料种类及其原料

种 类	原 料
硫磷铵类	氨、湿法磷酸、硫酸、硫酸铵、氯化钾等
尿素硫磷铵类	氨、湿法磷酸、硫酸铵、尿素、氯化钾或硫酸钾等
氯磷铵类	氨、湿法磷酸、氯化铵、氯化钾等
含镁磷铵类	氨、湿法磷酸、氢氧化镁或硫酸镁、氯化钾等
硝酸盐类 ^①	氨、湿法磷酸或磷矿石与硝酸、硝酸铵、硝酸钾或硫酸钾、智利硝石等

① 是用硝酸、硝酸铵、硝酸钾或智利硝石做原料制造的。

化肥产品即使在室温条件下贮藏，盐类之间也会缓慢发生反应，所生成新的盐类，在肥料颗粒间形成架桥而为固结成块的原因^[18]。Silverberg认为结块的原因是由于吸潮引起的，建议使用防结块剂防止结块^[19]。然而，袋装密封的肥料颗粒，也往往有结块现象。假如肥料颗粒中含有0.2~1%的少量水分，因为随着气温的变化，盐类反复溶解和再结晶就会固结成块。这时盐类之间的反应重新生成类似钾石膏（Syngenite）的含有结晶水的盐类时，就会加速结块。此外，在室温下贮藏过程中，也会发生肥料颗粒崩裂的情况。

1.3 本研究课题的概要和意义

著者认为复合肥料的生产和贮存所发生的问题，有下述六个方面的因素，为此对湿法磷酸氨化反应生成的水溶性和非水溶性盐类的种类、生成量及化学性质进行了研究，进一步搞清了复合肥料中构成盐类的生成反应及其定量关系。

（1）肥料中 P_2O_5 溶解性的下降，主要是由于湿法磷酸的

氨化反应条件引起的。

(2) 磷铵料浆粘度过高的异常现象是由于微细结晶或凝胶状非水溶性盐类的生成引起的。

(3) 复合肥料的造粒过程是在留有10%或10%以下的水分中,通过盐类的溶解相互反应,经过反复溶解和结晶而形成肥料颗粒。故造粒的难易程度主要取决于原料盐类的溶解度和反应特性。

(4) 在干燥过程中,肥料颗粒的粘结或形状异常,主要是由于在造粒时生成的水合物受热分解,部分或全部结晶水游离出来后,盐类又溶解在水分中造成的。

(5) 含镁磷铵类复合肥料中水溶性 K_2O 的减少,主要是造粒温度偏低时产生的。

(6) 贮存时肥料颗粒的严重结块现象,是由于颗粒内部的少量水分扩散到表面时,盐类之间发生缓慢反应,在颗粒表面析出新盐结晶形成架桥而引起的。

下面介绍有关情况。在聚乙烯制广口瓶中加入湿法磷酸,而后吹进氨气中和成几种不同的pH,对所得料浆进行化学分析,先求出 N 、 P_2O_5 和 SO_3 的含量;然后再求出料浆中非水溶物的含量及非水溶物中的 N 和 P_2O_5 的含量。由这些数值可确定料浆中磷酸二氢铵、磷酸氢二铵和硫酸铵的盐类组成。如后所述,确定这些盐类组成,对复合肥料生产过程的控制具有重要意义。过去认为料浆中的非水溶物仅仅是一种磷酸铁铝凝胶体,并没有弄清其化学成分,因此,更未弄清料浆中的盐类组成。

经用X射线衍射仪、偏光显微镜、电子显微镜和化学分析方法对非水溶物进行检测结果发现,非水溶物并不是原来被认为的磷酸铁铝凝胶体,而主要是由 $200\text{ \AA}$ 左右的微细结晶颗粒

构成的 $(\text{Al}, \text{Fe})\text{NH}_4\text{HF}_2\text{PO}_4$ 。此外, 还含有少量 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 结晶的 $(\text{Al}, \text{Fe})\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 、 $(\text{Al}, \text{Fe})(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{F}(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等。发现这些非水溶性盐类的产生, 主要是湿法磷酸中的氟与铁铝原子比 $\text{F}/(\text{Al} + \text{Fe})$ 及其中和时的 pH 引起的。其中, $(\text{Al}, \text{Fe})\text{NH}_4\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 难溶于 2% 的枸橼酸, $(\text{Al}, \text{Fe})(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{F}(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 难溶于 Peferman 枸橼酸铵溶液, 所以这些物质一旦生成, 枸橼溶性 P_2O_5 和可溶性 P_2O_5 便会减少, 致使 P_2O_5 损失。著者采取控制这些盐类生成的方法, 防止了 P_2O_5 的损失, 从而改善了氨化工艺。

著者还在湿法磷酸中加入少量氢氧化镁和石膏, 中和至 $\text{pH} 6 \sim 6.5$ 时, 发现分别生成了 $100 \text{ \AA}$ 左右的 $\text{NH}_4\text{MgAlF}_6$ 结晶和 $200 \text{ \AA}$ 左右的磷灰石结晶, 料浆粘度显著增加到 1000 cP 以上, 表明在湿法磷酸中和后的肥料生产工艺中, 加入氢氧化镁和石膏是必要的。

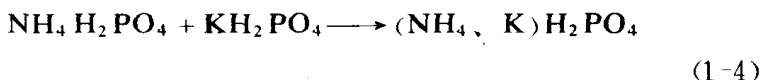
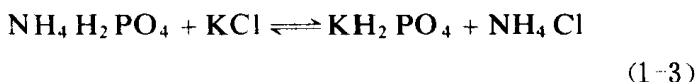
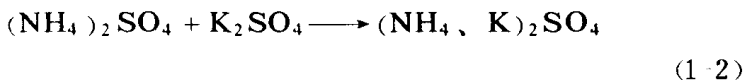
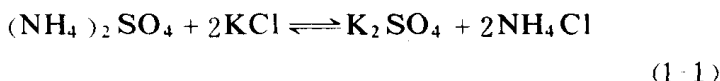
· 湿法磷酸的氨化试验, 过去主要是往湿法磷酸内吹加氨气进行氨化, 实验表明同时加入湿法磷酸和氨气也能获得同样的效果。

另外, 研究了用 X 射线衍射仪直接定量磷铵类的各种复合肥料中的构成盐类的方法。具体做法是用 X 射线衍射仪, 鉴定了肥料中含有的约 30 种单盐和 7 种固溶体, 然后用试剂合成这些盐类做为绘制标准曲线的标准盐。合成时, 应注意结晶形状和颗粒大小及 X 射线衍射图尽量与肥料中的盐类相似。把试剂粉碎到 $30 \mu\text{m}$ 以下的水溶性单盐做为标准盐, 将这些标准盐和稀释用的玻璃粉以不同比例混合后, 按每 g 与内部标准试样尖晶石 (MgAl_2O_4) 或氧化铝 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 0.25 g 之比混合均匀, 用自动记录式 X 射线衍射仪进行记录, 根据与尖晶石在 $2\theta 36.8^\circ$

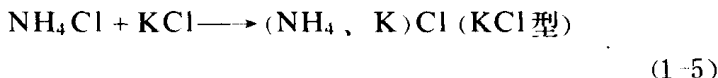
或氧化铝在 $2\theta 43.3$ ($\text{CuK}\alpha$) 时的衍射峰与各标准盐类标定的衍射峰的强度比, 绘制标准曲线。

用这些标准曲线, 对复合肥料中的构成盐类的定量结果表明, 在大多数情况下均可定量, 而相对误差不超过10%。用此X射线衍射定量分析法, 可对复合肥料的各种构成盐类进行定性和定量, 从而为研究生产过程中盐类的生成反应提供了可能性。目前, 许多农业化学工作者, 均采用这种X射线衍射定量分析方法开展研究。

著者用X射线衍射定量分析法, 研究了复合肥料中盐类的最基本反应——硫酸铵、磷酸二氢铵和氯化钾的反应。其反应结果分别如反应式 (1-1) ~ (1-4) 所示, 反应生成物硫酸铵钾固溶体和磷酸二氢铵钾固溶体。



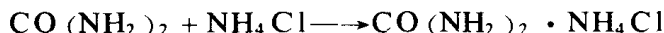
当 NH_4/K 的原子比为1, 在 80°C 下进行这些反应终了时, 式(1-1)约有90%左右往右边进行。而式(1-3)仅约有27%往右边进行, 生成的氯化铵如式(1-5)所示, 均与氯化钾反应而生成氯化铵钾的固溶体。



将硫酸铵、磷酸二氢铵和氯化钾以不同比例混合而成的盐

类，在80℃（相当于实际造粒温度）下反应进行完全后，分别求出各自的反应率，与实际的硫磷铵类复合肥料中的盐类反应率相比较，其结果基本一致。这就表明了，根据原料的配比大致推测成品的构成盐类是可能的。

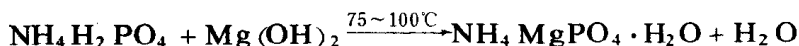
这几个反应生成的氯化铵，加热到100℃以上时有升华现象，为减少氮的损失，最好把肥料的干燥温度控制在100℃以下。当有尿素存在时，如反应式（1-6）所示，则会生成尿素氯化铵复盐，而加快式（1-3）的反应向右边进行。这时，在室温



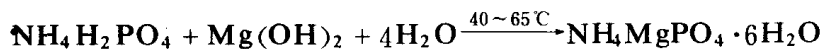
（1-6）

至80℃的范围内，温度越低，水分越少，越能加速式（1-3）向右边进行。实际上，室温贮存尿素硫磷铵类复合肥料成品时，由于发生这一反应，而导致肥料颗粒的严重结块。然而，只要加大硫酸铵的比例，使制造中的式（1-1）进行完全，在生产过程中，使尿素完全变成为复盐，即能达到防止肥料颗粒结块的目的。

含镁磷铵复合肥料中含有磷酸镁铵盐类，研究其生成反应的结果表明，磷酸二氢铵和氢氧化镁两种试剂，能发生下列式（1-7）、（1-8）、（1-9）三种反应，并按化学计量关系生成 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。



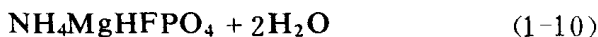
（1-7）



（1-8）

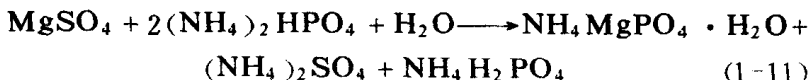


用湿法磷酸制取的磷铵（或料浆）和氢氧化镁的反应，在75~100℃条件下反应结果如式（1-10）所示，由于氟的作用能生成含等量镁和氟的 $\text{NH}_4\text{MgHFPO}_4$ 。



在这些磷酸镁铵盐类中，反应式（1-8）和（1-9）生成的六水合物和四水合物，当加热至65℃以上时便开始分解，氨和部分结晶水挥发出来，在100℃下结构几乎完全破碎，经用X射线衍射测定表明，完全变为无定形体（以下称无定形）。在钾盐共存下可加速此热分解，同时生成含钾的无定形磷酸镁铵，并有部分钾发生非水溶化。这一系列研究结果表明，要控制钾盐的损失，含镁磷铵类复合肥料的造粒和干燥温度最好是在75~100℃下进行，使之生成 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{NH}_4\text{MgHFPO}_4$ ，从而可以改善生产工艺。

用硫酸镁做镁原料时，在造粒过程中生成 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及其二者的固溶体，在干燥时，这些结晶水往往有一部分游离出来，使肥料颗粒形状变异或粘结在干燥机内。这种情况通过充分掺合磷酸氢二铵，并在75~100℃下进行造粒，使之发生式（1-11）所示的反应生成 $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，而能得到改善。

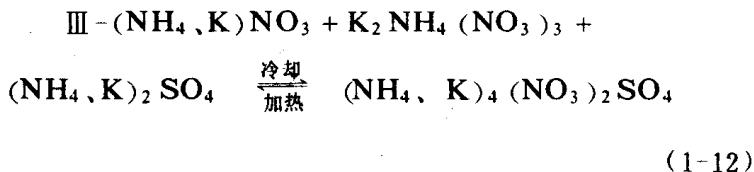


关于硝酸盐类复合肥料的主要构成盐类，对 NH_4NO_3 —

$\text{KNO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系统四种盐类的反应进行了研究,搞清了室温和由 80°C 冷却至室温当时生成的盐类。在这些系统中,根据 $\text{SO}_4/(\text{NO}_3 + \text{SO}_4)$ 和 $\text{K}/(\text{NH}_4 + \text{K})$ 的摩尔分数,可生成表1-2所示的一种或两种以上的盐类。由于加热、冷却,盐类的组成发生变化基本上如式(1-2)所示。

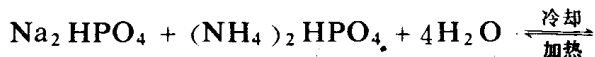
表 1-2 $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 系统生成的盐类

种 类	钾盐的最大固溶度(%)
Ⅲ $(\text{NH}_4, \text{K})\text{NO}_3$	30
$(\text{NH}_4, \text{K})_5(\text{NO}_3)_3\text{SO}_4$	10
$(\text{NH}_4, \text{K})_4(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$	45
$\text{K}_2\text{NH}_4(\text{NO}_3)_3$	—
$(\text{NH}_4, \text{K})_2\text{SO}_4$	100



室温仓贮肥料时,会发生式(1-12)中向右侧的反应,反应迅速进行时,肥料颗粒膨胀而崩裂,反应缓慢时便发生结块现象。

硝酸钠和磷酸氢二铵反应,生成 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。如式(1-13)所示,它可受热分解,冷却后又重新生成,这是肥料颗粒干燥过程中发生粘结和仓贮时严重结块的主要原因,为此对生产工艺进行了改革。





(1-13)

一系列研究表明, N、 P_2O_5 和 K_2O 有效成分的损失是可以控制的。不仅可以改善各种复合肥料的生产工艺, 而且可以降低生产成本。这一点, 也对今后开发新产品, 提高生产技术水平具有重要作用。

凡例说明

(1) 关于化肥原料名称, 采用下表中的常用名, 以便区别于其他试剂和纯粹物质。

化肥用语	化学用语	化肥用语	化学用语
氯 铵	氯化铵	氯化钾	氯化钾
硫 铵	硫酸铵	硫酸钾	硫酸钾
硝 铵	硝酸铵	硫酸镁	硫酸镁
磷 铵	磷酸铵 ^①	氢氧化镁	氢氧化镁

① 磷酸二氢铵和磷酸氢二铵。

湿法磷酸的氨化料浆, 简称为磷铵料浆。

(2) 硫酸钙、氟化三(磷酸)五钙等取其常用名分别称为石膏、氟磷灰石。复盐名称较长或未定名者, 用化学式表示, 化学式复杂者用“A”、“B”等加“ ”符号表示。

(3) 关于物理、化学量和单位的表示, 基本上都用重量百分比表示含量记为%。其他未加说明的符号和术语, 均参照日本化学会标准专门委员会发行的“物理化学量和单位”一书的符号和术语索引(1973年版)。

(4) 化学分析参照了农林水产省农业技术研究所发行的肥料分析法(1977年版)。

(5) 易溶于水的盐类称为“水溶性盐类”, 难溶于水的盐