

高等學校教學用書

Д. Н. 普里亞尼施尼柯夫院士選集第一卷

農業化學

中 冊

高等教育出版社



農 業 化 学

中國科學院土壤研究所譯

[illegible]

本書根據蘇聯國立農業出版社 (Государственное издательство сельскохозяйственной литературы) 1952 年出版的 Д. Н. 普里亞尼施尼柯夫 (Д. Н. Прянишников) 院士選集第一卷“農業化學” (Агрохимия) 第四版譯出。全書內容為植物營養、土壤性質與植物營養及施肥的關係、肥料各論、田間試驗與盆栽試驗四個方面。中譯本分上、中、下三冊出版。

本書可作為高等農業學校中關於植物營養和肥料方面的教學參考書，也可作為科學機關和生產單位的農學家們與土壤學家的參考書。

參加本書翻譯工作的有中國科學院土壤研究所楊景輝、于天仁、李慶遠、魯如坤、陳家坊等同志。

Д. Н. 普里亞尼施尼柯夫院士選集第一卷

農 業 化 學

中 冊

書號 474 (課 422)

Д. Н. 普里亞尼施尼柯夫著

中國科學院土壤研究所譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第 154 號)

新華書店總經售

京華印書局印刷

北京南新街甲三七號

開本 50×116 8 1/32 印張 8 1/4 字數 234,000

一九五五年十一月北京第一版 印數 1—25,000

一九五五年十一月北京第一次印刷 定價 (8) ¥ 1.25

目 錄

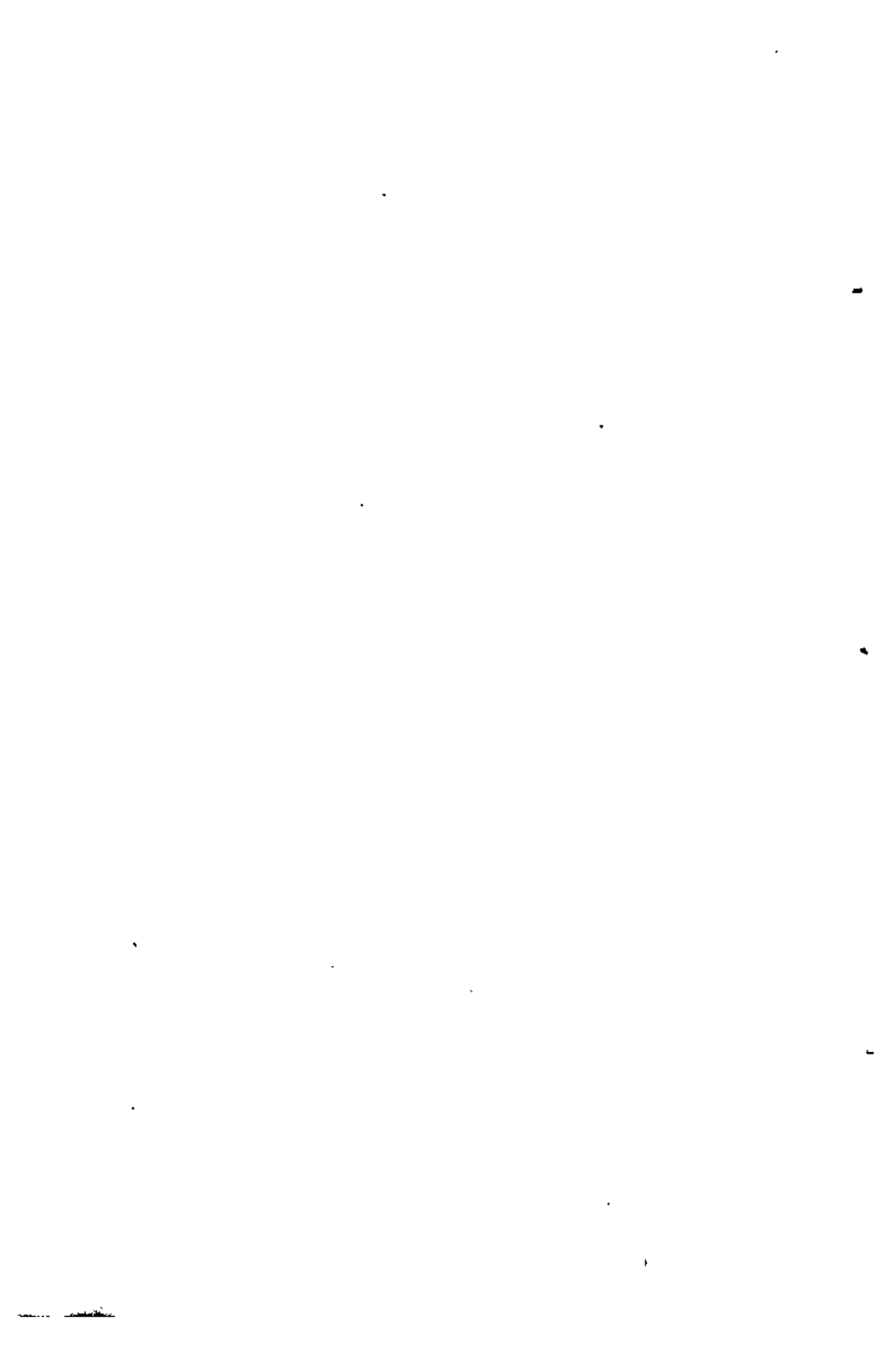
第二部分 (各論)

氮肥	323
合成氮	328
氮的氧化及硝酸的製得	332
硝酸鹽肥料	335
硝酸鈉(鈉硝石 NaNO_3)	335
硝酸鈣[鈣硝石, 从前称为“挪威硝石” $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$]	343
硝酸鉀(鉀硝石 KNO_3)	346
氨态肥料	348
硫酸銨 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$	348
氯化銨 (NH_4Cl)	362
氨态—硝酸态肥料	364
硝酸銨(銨硝石 NH_4NO_3)	365
硫酸—硝酸銨 $(\text{NH}_4\text{NO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的混合物——又称“芒納硝石”或 蒙店硝石”)	368
合成尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$	379
氰氨(鈣的衍生物— CaCN_2)	371
富含氮素的有机廢物	379
氮肥的施用及其对各种植物的效用	387
在施肥田地上空气中氮素的直接利用	412
綠肥	412
細菌肥料	429
磷酸肥料	442
綠帘磷灰石	452
磷灰土	455

过磷酸钙	462
重过磷酸钙	474
沉澱磷肥	477
湯馬斯磷肥	81
磷酸鹽的热处理	487
骨粉	490
磷灰土粉作为直接肥料	495
磷肥的施用及其对植物的作用	518
鉀肥	533
鉀鹽	542
苏联的鉀鹽	544
鉀質鹽礦的加工	546
鉀鹽的施用及其对不同植物的效用	548
作为鉀肥的霞石和其他含鉀的矽酸鹽	563
草木灰——鉀, 磷, 石灰肥料	567

第 二 部 分

(各 論)



氮 肥

在經過根部進入植物的礦物养分元素中，沒有一個像氮那樣，那麼大量地直接含於植物所形成的有機質；氮約佔有原生質的主要組成部分——蛋白質——的重量的六分之一（16—18%）。在我們以前的文獻中，時常低估了充分供給氮素的必要性，甚至還遇到這種斷言，說：每公頃不穀類作物的收成總共僅帶走 16—20 公斤的氮。但是不能夠忽視，這個數值是關於極低的收穫水平（七公担）。氮素營養的低水平不僅意味着收成少，而且也意味着收穫物中氮（也就是說蛋白質）的百分率低。但如果我們所說的是十五公担的收成的話，那麼它已可取走約 40—45 公斤的氮，而在三十公担的收成時，所取走的氮可達 100 公斤。應該指出，雖然我們的穀物的平均收穫量在目前還是不高的，但是很多先進的集體農莊和國營農場在全部播種面積中得到每公頃 20—25 公担的收成，而個別的斯達哈諾夫工作隊和工作組有每公頃 50—70 公担的穀物收成，或者更高。

技術作物，尤其在高額收成時，需要較穀物還多的氮素，這可以從下表的比較中看出來：

從農業上氮素平衡的觀點看來，除去各種作物所取走的氮量多少不同以外，還須注意到收穫物的命運。例如，在一種情況下，植物自土壤中取去的养分，完全脫離了農業（亞麻，烟草）；但在另

作物	每公頃收成	取走氮的大概量 ^① (公斤/公頃)
穀類	15—20 公担穀粒	40—60
	15—20 公担穀粒	80—100
馬鈴薯	200—250 公担塊莖	100—125
	300—350 公担塊莖	150—175
糖用甜菜	200—250 公担根	90—125
	400—500 公担根	180—250
	600—700 公担根	270—350
棉	15—20 公担原棉	90—120
	30—40 公担原棉	160—200
	50—60 公担原棉	240—270
	90—100 公担原棉	360—400

一種情況下，其中僅有一部分是被除去了（例如，禾本科穀粒中的氮），而另一部分（葉稈的氮）則隨厩肥歸還到土壤中，在第三種情況下（至少在理論上）則全部歸還到土壤中（飼料塊根作物中的氮），而在第四種情況下，則歸還到土壤中的量，大於其所取出者（三葉草和苜蓿乾草中的氮）。

進一步提高收穫量和進一步提高土壤肥力的任務，在供給植物以氮素方面，需要同時利用兩種固定空氣中氮素的方法——工業上的（氮的合成）和生物的（豆科根瘤中蛋白質的合成和自生好氣性固氮細菌的作用）。這兩種解決氮素問題的方法，都有其有利的一面和其困難。它們互相補充，但不能完全互相代替。工業氮的特點是：由於工廠合成產品的可溶性及高的可利用性，因而有甚快的肥效（因此就具有迅速地提高產量的可能性）；同時由於在高的含氮量時（例如，合成尿素的含氮百分率，較厩肥大一百倍），運輸上甚為經濟，因而就具有根據願望輸送到任何地區的可能性；在輪作制中大量種植技術作物的可能性也較沒有合成氮時要大得多。在中亞細亞，如果植棉區不是廣泛地供應了氮素肥料，則我們棉田面積的百分比不能夠佔有這麼大。

① 包括葉稈、莖葉等內氮的含量。

但是工業氮總較三葉草的氮和厩肥的氮為昂貴；因此即使在具有高度發展的工業的國家，它在供應農作物以氮素方面，起重要作用的也不是工業氮，而是生物學的氮（這裏也包括一部分厩肥的氮，因為三葉草乾草的氮轉到厩肥中了）。實際上，如果在種植三葉草（或苜蓿）方面的全部費用已為畜牧業所償還，則生物學的固定空氣中氮的方法是淨賺的。

因此，在實現另一個任務時，生物學的方法可以順便給我們以極大量的廉價氮。但是此處應該考慮到，生物學的氮不是立刻可發揮其全部肥效的，而需要經數年，可是礦物肥料的氮，在其施用的當年，就可發生作用了。

當連續兩年使用三葉草時，則在三葉草播種的當年至其後的穀類作物收穫之間，要經過四年的間隔，在種植穀類作物時，三葉草必然能改良土壤；自然，從三葉草得到的富於氮素的厩肥，其肥效的表現可以早些，但畢竟也只能在播種三葉草三年之後，才能表現肥效，而這種肥效也只是緩慢的，當經過所有的輪作田時，三葉草在提高產量方面才可顯示其總的影響^①。因此，生物學的氮素在具有無可比擬的優點——價廉——的同時，和工業氮比較起來，也有其缺點，即運輸上不經濟和肥效緩慢。

自然，為了改善氮的平衡，隨地方性肥料——泥炭、厩肥等——而施入的氮量的增加，與礦物肥料生產的增長和三葉草、苜蓿及其他豆科植物的播種的擴大一樣，也應有重大的作用；厩肥的積累的增加，較好保存方法的应用及其更完全更合理的利用，可以供給數十萬噸的氮素。應該指出，這一項與另外兩項有密切的關係，因為

① 在播種並翻耕豆科植物（例如羽扇豆）作綠肥時，生物學的氮所起的作用較快。綠肥與厩肥一樣，當翻種到休閒地中以後，可直接影響休閒後秋播作物的產量（見下面“綠肥”一章）。自然，這種方法應該利用為補充三葉草種植的發展計劃，但不是代替它。

豆科植物所結合的氮和植物從礦物肥料中所攝取的氮，其中相當大一部分經飼料和蔦草而轉到厩肥中。

談到利用所有這些改良我國氮的平衡的方法的絕對必要性時，我們同時應該強調氮肥工業及其所生產的肥料對農業的特別重要的作用。在總結上述的三葉草、苜蓿等，厩肥及其他地方性肥料中的氮和礦物肥料的氮的差別時，我們可以這樣來評價：在第一种情況下，我們所關係到的氮的給源，虽然是廉價的，但是運輸不經濟，它們只能在地方上是好的，而不能移動並送到沒有這種資源的“氮的戰線”地區（例如，中亞細亞）去，而濃縮的氮肥則是活動的，並可以送到地方性氮肥資源很少的地區，這在技術作物高度發展的地區，是首先可以碰到的。在我國農業的目前發展階段，當氮肥主要應用於技術作物的時候，在估價濃縮的氮肥的意義時，是須要考慮到上述一切情況的。但是除了這些作物對於氮肥的大量需要，為了滿足這種需要還應該開辦很多氮肥工業以外，將來穀類作物也總會顯示出對氮肥的大量需要。

作為氮肥施用的物質，其所含的氮或成氧化狀態，或成還原狀態。屬於第一類的是各種狀態的硝酸鹽，即各種鹽基的硝酸鹽，屬於第二類的是銨鹽和有機含氮化合物（主要是由牲畜產物加工所得的各種廢物的蛋白質）。

製得礦物（無機）氮肥的原料可以為：

（一）天然的硝酸鹽礦（智利硝石）；

（二）利用煉焦爐以及煤氣工廠的淨化裝置等廢氣中的氨氣，以製得銨鹽；

（三）從大氣的氮中製得氮肥的合成方法，其中所指的是：

（1）氮與氧的化合，即當使空氣通過電熱弧的火焰時（溫度約 3000°C ）繼 NO 氧化至 NO_2 後，製得 HNO_3 （挪威電弧法）；

(2) 气态氮与碳化鈣的化合(石灰氮法);

(3) 气态氮与氫的化合, 即在高压(200 至 1000 大气压), 高溫(600—700°)及有接觸剂存在的情况下進行(合成氮的製得)。

在最初, 上述的來源中唯一的方法是智利硝石的開採和煉焦爐的氮气的利用。在相当長的時間——約九十年(自 1830 年至第一次世界大戰的 1914—1918 年)——內, 智利硝石在世界的氮肥市場上, 佔有統治地位。當時从煉焦爐的氮气中生產銨鹽, 在數量上也是相当大的, 但是世界氮肥的生產, 在戰以前仍然是以智利硝石佔大部分。

開始創建合成氮肥工業, 主要是在 1905—1907 年, 在當時, 開始生產挪威硝石(硝酸鈣)和石灰氮。但是這兩種結合空氣中氮的方法, 沒有一個能在氮肥的生產中佔有优势地位。其中的第一个方法(挪威电弧法)在能量的消耗上太貴, 在目前還沒有工業上的意义。石灰氮的生產發展得較為順利,

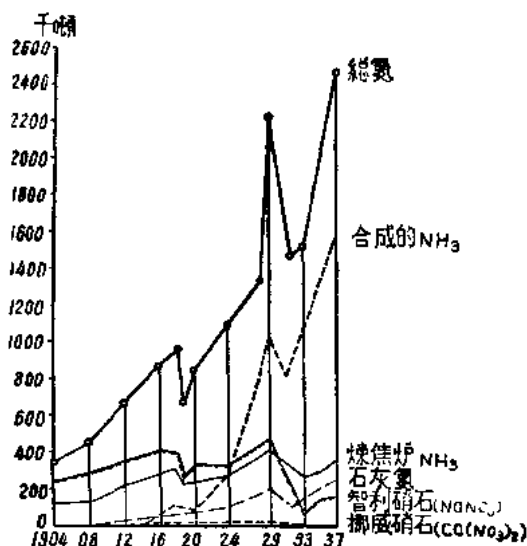


圖 16. 世界氮肥生產的增長。

利, 在三十年代的中期, 它在世界氮肥的總產量中已佔約 11%。但是在第一次世界大戰期中及其以後, 上述結合空氣中氮的方法中的第三法——製得合成氮, 在廣大的工業規模上, 具有最大的意义(見圖 16)。

目前不僅利用合成氮以製得銨鹽，而且也用以生產硝酸及其鹽類。因此，在研究氮肥時，我們先簡單地敘述製得合成氮及硝酸的方法，然後談到由合成氮所製得的各種主要肥料貨品的特點。

合 成 氮

從氮氣和氫氣中合成氮的理論上的可能性，還在第一次世界大戰以前，已為德國化學家納斯特(Перист)和哈伯(Габер)的理論工作所証明了。但是這種方法的實際利用，却開始於1914—1918年的大戰期間。以後在這方面的技術上的進步，使這個方法成為結合空氣中氮氣的佔統治地位的方法。

哈伯最初研究在不同的壓力和溫度條件下，不穩定的化合物及其解離產物間的平衡的一般規律。氮也是屬於一種不穩定的化合物：在加熱時氮逐漸分解為氮氣和氫氣，而在 1000°C 時，這種分解幾乎是完全的(所遺留的 NH_3 少於0.001份)；但是分解終究沒有進行到底的這個事實說明，此處還進行相反的作用，即是在高溫下由游离的氮氣和氫氣而形成氮的可能性。

以後納斯特從理論的研究中得出假定說：因為在氮的形成時，氣體的體積減少(根據方程式 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ，從四份體積的混合氣體中，得到兩份體積的氮氣)，那麼應該預期，壓力的增加將會促進這個反應的進行。

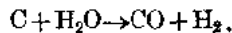
因為當時還沒有研究出施用高壓的技術，所以認為這個工作僅具有理論的意義，而不能應用到氮的工業合成。但是1914年所發生的第一次世界大戰，迫使進行新的努力。創建了相應的技術設備，而過去認為沒有實際意義的哈伯反應，已經以巨大的工業規模出現了。我們將簡短地談談在什麼樣的條件下來完成這個反應，

从原料(水,空气,煤)到合成氨的轉化,是如何進行的。

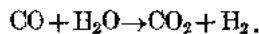
在把实验室的試驗轉到工厂情况的过程中,需要克服一系列的巨大困难;例如,在接近於紅熱的溫度時,建造儀器所用的物質將發生性質上的改变;如鋼在这种情况下当与氫接觸時,將失掉碳,其堅固性因而減低;鉄吸收了氫以後,改变了其性質,此外,在巨大的压力下,也变得易使氫氣滲進;因此有了爆炸或發生氫焰的危險,而需要有加以控制的特別裝置,及特別堅硬的鋼。

除去對於儀器的堅固性的特別需要以外,而由於接觸剂的参加,还必須對於气体的純淨提出絕對高的要求。某些物質的混雜(它們本身並不起作用)可以加强接觸剂的作用(例如氧化鉻),而反之,另一些雜質可以“毒化”(отравлять)接觸剂,即是說抑制了接觸剂的作用;例如,下述的半金屬,即是这种“毒物”:硫、硒、碲、磷、砷、硼。極微量的这些毒物,即可擾乱过程的進行,因此,必須小心地使气体(氮和氫)不含硫化化合物雜質,甚至在使其乾燥時,不能应用硫酸。

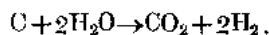
除去上述的阻碍以外,还需要克服为得到氫气和氮气而付的昂貴代價。此处所应用的是古老但已革新了的獲得水煤气的反应——將水蒸气通入灼紅的碳中。此時碳夺去了水中的氧,而得到氫气和一氧化碳的混合物:



但進一步發現,一氧化碳在高溫及某些接觸剂的存在之下,当与新的水蒸气接觸時,進一步發生反应:

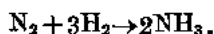


或者將两个反应合併起來,簡化成这样的方程式:



二氧化碳易於为水所吸收(在高压下),故可用此法而与氫气分開。

另一裝滿熾熱的焦炭的發生器，是用來製得氮氣的，將空氣的進入加以調節，以在燃燒的過程中尽可能完全地將氧氣消耗掉，从而使從發生器中逸出的，不是原來進入的氮氣和氧氣的混合物，而是氮氣與二氧化碳的混合物；二氧化碳仍然在 25 大氣壓的壓力下用水吸收，而得到氮氣，這種氮氣在淨化以後，和氫一起通入同一氣缸中，這種混合氣體，使其比例為一容積氮和三容積氫，即用作合成氨之用，為此，使其逐漸遭受到 200 大氣壓的壓縮，並通入接觸爐中。在接觸爐中，在接觸劑的影響之下，加速平衡的到達，而使一定量的氮氣和氫氣形成氨氣：



所形成的氨氣被水吸收，而自反應範圍內除去，其未反應的部分重又引入接觸爐中，並引入新的氮氣和氫氣。

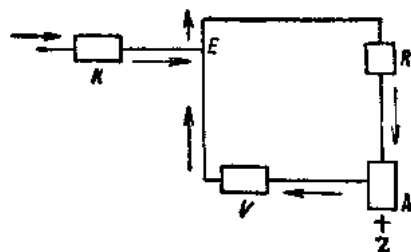


圖 17. 生產氨的最後階段的圖解。

氨的生產過程，其最後階段可用圖 17 表示。

氮氣和氫氣的混合體進入壓縮機 *K*，在這裏，它遭受到 200 大氣壓的壓力。在整個氣體循環運動的系統中，都保持着這種壓力（其所以

需要，是因為僅有一定百分率的氣體混合物發生反應，而其餘部分的氮氣和氫氣，應該在氨氣的吸收之後而返轉到系統的起點去）。圖中字母 *E* 代表氣體從壓縮機中進入的地點；以後混合氣體進入反應室（爐）*R*，在室中進行合成反應；這個反應室充滿了接觸物體（接觸劑），加熱到宜於合成的溫度（650°C 以上），並且逸出氣體的热量被利用來對進入氣體的加熱；通過接觸劑的混合氣體被冷卻，並通過吸收器 *A*，在此處用噴霧器噴入的水吸收了所形成的氨氣，然後濃的氨液在 *Z* 點從系統中排出；因為僅有少部分通過接觸劑的

氮气和氢气生成氨气，所以除下的气体部分，不需把製造系統中斷(因此仍須保持大的压力)而又重新用打气机轉送到循环的起點E处。

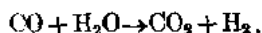
哈伯法在後來又有了很多改良。其改变之一(開始於法國)是利用較水煤气更價廉的氢气來源，即利用煉焦爐的廢气；这些气体含有約50%(按容積)的氢气。在压力之下，当剧烈冷却時所有碳氢化合物(甲烷、乙烯等)形成液体，但氢气則仍保持气体状态，而易於与其他產物的液化混合物分開。

在意大利製造合成氨的工業向另一个方向發展，在意大利，沒有煤炭，而却拥有水力發電。因此，水的分解是用电解的方法來進行的；这样就得到了純淨的氢气，而免除了淨化气体的複雜設備。但是这个方法需要能量的巨大消耗；按照凱塞尔(Казал)系統(在羅馬附近)工作時，在工廠中每合成一公斤氮僅消耗1.5 瓩時(压缩机等等的功)，而要得到其当量的氢气，則消耗15—16 瓩時，因此總共消耗18 瓩時；但用煤工作時，燃料的消耗(換算成瓩時)僅為4 瓩時。因此这样的裝置只是在水力电能極為低廉的地方才会遇到最合適的条件。这样，为了其他目的(如城市照明等)而建造的普通發電机，可以用來在白天進行电解。

此处还要談到一些製得为合成氨所需的原始气体(氮气和氢气)的方法。其中包括用液化空气(林德机)法而製得氮气，然後分餾液态空气。氧气在 -183° 時沸騰，而氮气則在 -196° 沸騰，这样，就使它們有可能分离開。这样所得到的副產品氧气，在工業上可以用作其他的目的(冶金工業中的氧气吹焰等)。

合成氨所用的氢气部分，是用發生爐煤气(генераторный газ)的轉化(кошерсия)方法而得到的(主要是在最初階段利用哈伯法的工廠中)。在这种情况下，應該使用CO含量高的發生爐煤气(約65% N_2 , 32% CO 和3% CO_2)。

發生爐煤氣與水煤氣和水蒸氣一同進入轉化器中，此時一部分氫氣是由水來氧化發生爐煤氣中的一氧化碳（在接觸劑的存在下）而得到的：



至於談到氮的合成本身的條件，則晚近與原始的哈伯法不同的地方，主要是器具的改進，壓力的改變，及製得的是液態（100%）氮，而不是其水溶液。

在圖 18 中，表示合成氮的生產過程，其中最終產物是液態 NH_3 。氣體（ N_2 和 H_2 ）混合體從氣量器（газомер）1 中送入高壓的壓縮機 2，然後經過淨化器 3 而到合成室 4，在室中進行 NH_3 的形成作用。然後氣體通入冷凝器 5，加以冷卻；此時氮氣遭到壓縮，而進入收集器 6。未起反應的氣體用循環打氣機 7 重新轉到合成室中。收集器 6 所得到的氮，轉到儲器 8 中。

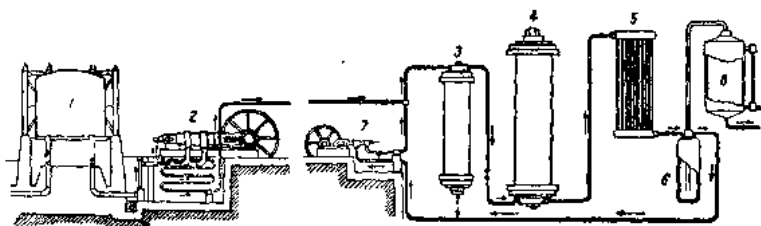


圖 18. 合成氮的生產過程。

如前所述，合成的氮在工業上用製取銨鹽之用，也用作生產硝酸及其鹽類之用。

氮的氧化及硝酸的製得

在現在，用合成方法所製得的氮，有相當大一部分用作生產很多工業部門所需要的硝酸之用。其中硝酸也用作製取含有硝酸鹽狀態的氮肥（全部或一部為硝酸態）。我們將於下面看到，這種鹽類往往較其他狀態的氮肥為優。

我們簡單地敘述一下氮的接觸氧化作用，在目前，硝酸及其鹽類總產量的大部分均由此法所製得。