

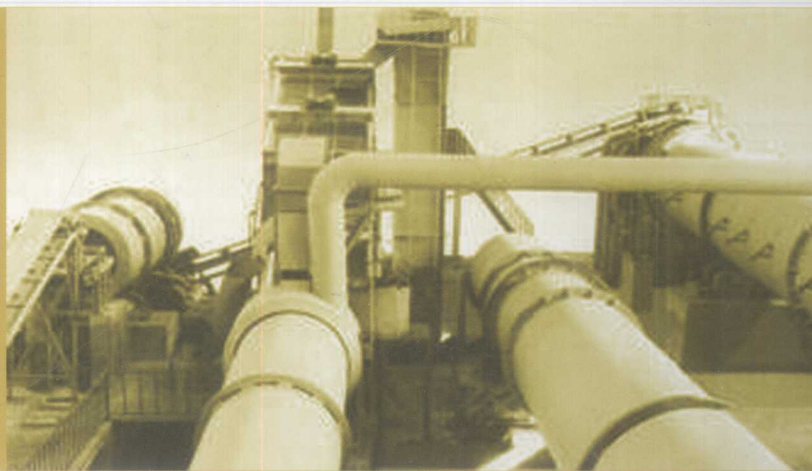


普通高等教育“十一五”国家级规划教材

肥料研制与加工

fei liao yan zhi yu jia gong

王正银 主编



中国农业大学出版社

ZHONGGUONONGYEDAXUE CHUBANSHE

S14

5

内容简略

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

肥料研制与加工

王正银 主编

昆明理工大学图书馆
呈 贡 校 区
中 文 藏 书 章



03002110943

中国农业大学出版社

· 北京 ·

内容简介

该书简要概述了肥料研制与加工在农业生产中的作用、国内外的研究历史沿革和发展趋势以及该领域的研究内容和方法;系统地阐述了九大类主要肥料的研制、设计、生产或加工技术,具体包括氮肥、磷肥、钾肥、复混肥料、中微量元素肥料、液体肥料、有机肥料、微生物肥料、新型肥料的系统介绍;扼要叙述了肥料生产与加工的产品质量检测内容及标准、肥料生产与加工对环境的污染及其防治对策等。本书适于高等院校相关专业教学使用,也可供相关生产、管理、研究人员参考。

本书 2005 年获批为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

图书在版编目(CIP)数据

肥料研制与加工/王正银主编. —北京:中国农业大学出版社,2011.6

ISBN 978-7-5655-0273-6

I. ①肥… II. ①王… III. ①肥料学-高等学校-教材 IV. ①S14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 082198 号

书 名 肥料研制与加工

作 者 王正银 主编

策划编辑 孙 勇

责任编辑 孙 勇

封面设计 郑 川

责任校对 王晓凤 陈 莹

出版发行 中国农业大学出版社

社 址 北京市海淀区圆明园西路 2 号

邮政编码 100193

电 话 发行部 010-62731190,2620

读者服务部 010-62732336

编辑部 010-62732617,2618

出 版 部 010-62733440

网 址 <http://www.cau.edu.cn/caup>

e-mail cbsszs@cau.edu.cn

经 销 新华书店

印 刷 北京鑫丰华彩印有限公司

版 次 2011 年 6 月第 1 版 2011 年 6 月第 1 次印刷

规 格 787×1092 16 开 24.25 印张 600 千字

印 数 1~3000

定 价 41.00 元

图书如有质量问题本社发行部负责调换

编写人员

主 编 王正银

副主编 徐卫红 王昌全 廖宗文

编写者 (以编写章节为序)

王正银(西南大学)

翟丙年(西北农林科技大学)

李紫燕(西北农林科技大学)

郭再华(华中农业大学)

王昌全(四川农业大学)

李 冰(四川农业大学)

徐卫红(西南大学)

王宏信(海南大学)

耿建梅(海南大学)

唐树梅(海南大学)

徐 智(云南农业大学)

汤 利(云南农业大学)

李振轮(西南大学)

来航线(西北农林科技大学)

韦青侠(西北农林科技大学)

廖宗文(华南农业大学)

毛小云(华南农业大学)

刘可星(华南农业大学)

汤建伟(华南农业大学)

李的萍(郑州大学)

审稿人 袁德厚(西南大学)

前言

肥料是农业中作物增产的物质基础,在我国被喻为发展农业生产、保障国家粮食安全的战略物资。我国能够以占世界 7% 的耕地养活了世界 21% 的人口,与肥料特别是化学肥料的大量施用有着密切的关系。施用化学肥料在给人类带来福祉的同时也伴随着产生一些弊端,如农作物产品质量下降、土壤显现化学退化、大气和水体环境污染增加。随着人们对农产品数量需求增长的不断满足,农产品营养质量和食用安全性更备受关注。肥料对农作物产量、质量和生态环境的影响,取决于肥料类型和施肥技术。在我国,化学肥料生产和施用量均居世界首位、科学施肥技术研究和应用具有较高水平的条件下,提高肥料利用效率和综合效益的新型肥料研制与加工似乎显得更为迫切和重要。

《肥料研制与加工》作为高等学校农业资源与环境专业的主要教材,旨在为丰富学生的专业理论和技能、启发学生的科学思维、激发学生的专业兴趣和创新能力提供一本适宜的参考书。全书内容包括:第一,简要概述了肥料研制与加工在农业生产中的作用、国内外的研究历史沿革和发展趋势以及该领域的研究内容和方法;第二,较为全面地阐述了九大类主要肥料的研制、设计、生产或加工技术,具体包括氮肥、磷肥、钾肥、复混肥料、中微量元素肥料、液体肥料、有机肥料、微生物肥料、新型肥料的系统介绍;第三,扼要叙述了肥料生产与加工的产品质量检测内容及标准、肥料生产与加工对环境的污染及其防治对策。本书作者多为长期从事肥料研制与加工的科学研究和教学工作经验丰富的专业人员,在教材编写过程中力求注重取材的科学性和新颖性、内容结构的系统性和对学生学习的启发性。

本书由西南大学拟定编写构架,经参编者修改完善,最后形成正式编写大纲。各章编写分工如下:绪论,王正银;第一章,翟丙年和李紫燕;第二章,郭再华;第三章,王昌全和李冰;第四章,徐卫红和王宏信;第五章,耿建梅和唐树梅;第六章,徐智和汤利;第七章,李振轮;第八章,来航线和韦青侠;第九章,廖宗文、毛小云、刘可星、汤建伟、李的萍编写,其中第一节廖宗文,第二节毛小云和廖宗文,第三节毛小云、刘可星、汤建伟、廖宗文和李的萍,第四节刘可星和廖宗文,第五节毛小云和廖宗文完成;第十章,徐卫红和王宏信。各章初稿完成后,由王正银统稿对各章初审提出修改意见。修改稿返回后,全书由王正银定稿。最后由袁德厚教授审稿。

在教材编写过程中,西南大学教务处和资源环境学院领导给予了极大关心和支持,中国农业大学出版社对本书的出版付出了大量辛苦的努力,在此一并致以诚挚的谢意!

限于编写时间和编写者的学识水平,本书不足之处在所难免,恳请同行和读者批评指正。

编者

2010 年 11 月 18 日

目 录

绪论	(1)
第一节 肥料研制与加工在农业生产中的作用	(1)
第二节 肥料研制与加工的发展	(3)
第三节 肥料研制与加工的内容和研究方法	(13)
第一章 氮肥生产与加工工艺	(19)
第一节 氮肥的种类、特点和生产原料	(19)
第二节 铵态氮肥生产与加工技术	(20)
第三节 硝态氮肥生产与加工技术	(37)
第四节 酰胺态氮肥-尿素的生产与加工技术	(45)
第五节 长效氮肥生产与加工技术	(55)
第二章 磷肥生产与加工工艺	(65)
第一节 主要磷肥品种、特点和生产原料	(65)
第二节 磷矿及其加工	(70)
第三节 过磷酸钙生产与加工技术	(77)
第四节 重(富)过磷酸钙生产与加工技术	(91)
第五节 钙镁磷肥的生产与加工技术	(97)
第三章 钾肥生产与加工工艺	(107)
第一节 主要钾肥品种、特点和生产原料	(107)
第二节 氯化钾生产与加工工艺	(114)
第三节 硫酸钾生产与加工工艺	(125)
第四节 颗粒钾肥生产与加工工艺	(134)
第四章 复混肥料生产与加工工艺	(141)
第一节 复混肥料概述	(141)
第二节 掺混复合肥料的生产与加工工艺	(151)
第三节 颗粒复合(混)肥料的生产与加工工艺	(157)
第四节 化成复合肥料的生产与加工工艺	(174)
第五章 钙、镁、硫及微量元素肥料生产与加工工艺	(187)
第一节 钙、镁、硫及微量元素肥料概述	(187)
第二节 钙肥生产与加工工艺	(192)
第三节 镁肥生产与加工工艺	(195)
第四节 硫肥生产与加工工艺	(200)
第五节 微量元素肥料生产与加工工艺	(202)

第六章 液体肥料研制与加工工艺	(221)
第一节 液体肥料概述.....	(221)
第二节 液体叶面肥加工工艺.....	(232)
第三节 氨基酸液体肥料加工工艺.....	(237)
第四节 腐殖酸多营养元素液体肥料加工工艺.....	(241)
第五节 滴灌酸性液体肥料生产技术.....	(245)
第七章 有机肥料加工工艺	(249)
(1) 第一节 有机肥料加工概述.....	(249)
(3) 第二节 利用植物残体加工有机肥料的技术.....	(255)
(81) 第三节 腐殖酸类肥料的加工技术.....	(264)
(19) 第四节 禽畜粪便加工有机肥料技术.....	(270)
第八章 微生物肥料研制与加工工艺	(287)
(02) 第一节 微生物肥料概述.....	(287)
(37) 第二节 微生物肥料的生产.....	(293)
(41) 第三节 几类微生物肥料生产.....	(299)
(55) 第四节 生物有机肥的生产.....	(304)
第九章 新型肥料研发与加工工艺	(314)
(28) 第一节 新型肥料概述.....	(314)
(40) 第二节 缓/控释肥料研制与加工.....	(316)
(77) 第三节 功能型肥料研制与加工.....	(328)
(91) 第四节 固体废弃物肥用资源化加工技术.....	(340)
(97) 第五节 矿物肥源促释技术的研发及前景.....	(349)
第十章 肥料加工质量检测与环境保护	(361)
(107) 第一节 肥料生产与加工质量检测标准.....	(361)
(111) 第二节 肥料加工污染环境的防治与对策.....	(369)
(125)	
(134)	
(141)	
(147)	
(151)	
(157)	
(161)	
(167)	
(171)	
(177)	
(181)	
(187)	
(193)	
(197)	
(203)	
(207)	

绪 论

第一节 肥料研制与加工在农业生产中的作用

一、肥料研制与加工在植物生产中的作用

(一)现代农业高效持续发展的基础

在人类栽培植物的历史长河中,几乎都依赖施用肥料以获得更多的植物收获物。古代劳动人民施用有机肥料或自然肥料发展农业生产,19世纪40年代以来人类开始研制、生产和施用化学肥料,并不断形成有机肥料→有机肥料+化学肥料→化学肥料+有机肥料→化学肥料等施肥演变格局。现代农业实践证明,一旦停止施用肥料特别是化学肥料,粮食产量将大幅度下降,很多人将回到饥饿时代。而单一施用化学肥料或有机肥料,都难以实现农业的高效可持续发展,特别是大量单一长期施用普通化学氮肥,已带来突出的土壤酸化、退化,生态环境恶化,农产品质量下降等突出问题。现代农业高效持续发展要求施用肥料达到提高作物产量、改善产品质量、增加经济收益、保护生态环境、培肥地力等综合目标,显然普通有机肥料或化学肥料均难可为。为了提高作物的产量和品质,达到农业生产优质、高产、持续、高效的目的,重视肥料的研制与加工,大力开发适应现代农业发展需要的新型肥料是不容忽视的任务。近年来,我国应用的很多新型肥料如缓控释肥料、生物有机肥料、有机无机复合肥料、功能型肥料等,已显示出肥料研制与加工对推动现代农业生产发展的重要作用。

(二)林业生产经济高效发展的保障

长期以来,森林依靠其自然地力生长及更新,为人类提供木材和林产品,但随着人类对森林产品不断增长的需求和林业经营水平的提高以及市场经济的快速发展,林地需肥成为新形势下林业发展的必然现象。20世纪80年代中期的全国林木施肥学术讨论会,涉及对不少树种相继开展了不同肥料品种、用量及养分配比对林木生长和产量的影响,初步显示出林木施肥的巨大经济效益和生产潜力。林业的生产周期长,林木在生长发育中除了需要氮、磷、钾等大量元素外,还需要中微量元素,不同生长阶段对肥料的要求有所不同,因而,研制不同树种的专用肥是非常必要的。例如,应用微生物肥料(菌根真菌)进行林业育苗可促进苗木的生长,提高苗木产品品质,减少化肥用量,抑制土传病害,改善环境质量。微生物肥料正逐渐成为现代农林业生产的重要用肥之一。开发和科学施用适宜林木营养状况和促进林木产材质量的新型肥料,达到优质、高产、高效、低成本森林资源利用,促进森林业的发展造福于人类,这正是肥料研制与加工在林业生产中重要地位的体现。

(三)经济植物优质适产的物化措施

肥料是种植经济植物极其重要的生产资料,在中药材植物栽培管理中也起着十分重要的

作用。许多中药材种植过程中,缺少适宜中药材生长发育、营养代谢、药效成分形成的专用肥料,有些地区盲目施用化学肥料,使中药材的质量难以保持、传统药效难以充分发挥,这不仅影响到中药材的利用价值,更涉及人体健康。近年来,我国先后对很多名贵中药材实行了 GAP (良好农业操作规范)栽培认证,因此,针对中药材的特点开发研制相应的有机无机专用肥料,是中药材优质适产和可持续发展的一项十分迫切的任务。随着城市建设的发展,园林绿化美化城市的工作不断向新的目标发展,培育和生產高品质花卉、观赏植物等是园林绿化工作的目的和追求。园林植物所需肥料的研制与加工在培育高品质园林植物中占据重要位置,如新型缓/控释肥料主要应用到一些草坪、苗圃、花卉等经济植物中,不仅达到植物优质、持续、高效生长,还获得显著的经济效益。

二、肥料研制与加工在农业生态环境中的作用

(一)控制肥料面源污染的有效途径

普通化学肥料不合理使用会导致生态环境失衡,化肥中氮、磷、钾等物质通过农田排水及地表径流等方式进入湖泊、河口和海湾等地表水体,引起水体富营养化,使藻类及其他浮游生物迅速繁殖。藻类在生命活动中可改变水体的 pH 值,为某些病原菌的繁殖创造了有利条件,同时水体溶解氧下降,导致鱼类及其他生物死亡,使水体资源严重受损。在富营养化的水体中,硝酸盐和亚硝酸盐的数量增多,并含有一些致癌物质,这对动物和人体健康都是一种威胁。与此同时,化肥渗入到地下水中,严重影响了地下水的水质。此即所谓农业非点源污染(面源污染)。有机肥施用过多也会造成土壤硝酸盐积累和地下水污染,甚至污染产品。此外,由于化肥的过度使用,畜禽粪便的利用率低,导致畜禽养殖废弃物、水产养殖排泄物等产生氮、磷等化合物污染和水体富营养化。而且,近年来,畜禽养殖业、水产养殖业等从农户的分散养殖转向集约化、工厂化养殖,其污染面明显扩大。因此,改良现有化学肥料,科学处理和加工有机肥料,重视研制新型肥料,大力推行科学施肥,将会有效防止因肥料导致的农业面源污染。

(二)保护农田土壤环境的技术措施

鉴于我国耕地面积的局限性,为提高粮食和其他农产品的产量,化肥的生产和施用量不断增加。普通化肥在提高农作物产量的同时,也给土壤带来了不可忽视的副作用。长期过量施用化肥会恶化农田性状、降低土壤肥力。各种植物营养元素随着化肥进入土壤以后会发生一系列重要变化,对土壤的性状和肥力表现出复杂的综合作用,如导致土壤环境酸化或碱化,改变土壤化学性状,改变交换性离子吸附作用,促使土壤有机质矿化,活化或固定土壤营养元素,产生营养元素的拮抗或协同作用。普通化肥长期过量使用和施用方法不合理,土壤的良好理化性状被改变,已引起农田板结、酸化、盐化和重金属污染,最终降低作物产量。而长期大量施用有机肥的农田中也存在亚硝基类化合物,通过食物链威胁着人类的生命健康。因此,农田可持续生产迫切需要研制新型肥料。

(三)改善生态环境质量的物质基础

目前,环境问题日益凸显出来,保护生态平衡是当前面临的重要任务。在肥料研制与加工方面,所做的努力主要有:深入研究营养元素作为肥料施入土壤后的转化规律和损失途径及不同营养元素之间的协同或继而拮抗的作用及其机理,提高肥料利用率;筛选重金属含量低的矿

石制造肥料;调整化肥品种与养分;加大新型肥料研究力度;加强禽畜粪便无害化处理研究;开发无公害肥料及配套施肥技术。作物专用肥、化肥增效剂、有机-无机复合肥、物理肥料、生物肥料等新型肥料,均可减缓肥料所带来的环境污染问题。例如,微生物肥料进入土壤生态系统后,在适当的水分、温度、pH 值等条件下,与土壤有益微生物共同形成优势菌群,促进土壤生态系统的碳、氮、氧的循环,从而达到修复土壤生态环境,使之形成新的、稳定的、平衡的生态系统。

三、肥料研制与加工在低碳农业中的作用

(一)促进肥料资源高效利用

秸秆类固体有机废弃物没有充分利用而直接燃烧、畜禽粪便等畜牧业废弃物难以处理、化肥的大量施用以及在生产和使用过程中二氧化碳和氮氧化物的排放等,已造成严重的环境污染问题。为了维护全球生态安全、改善全球气候条件而在农业领域推广节能减排技术、固碳技术、开发生物质能源和可再生能源,达到“低能耗、低排放、低污染”的目标,低碳农业开始被人们提出来。因此,肥料学研究要朝“环境友好与可控释放”方向发展,研发耗能低、效率高的生产工艺,合理配比肥料提高肥料的利用率,达到资源高效利用。应大力开展以秸秆为原料的有机肥料加工技术研究,循环高效使用水产养殖排泄物,利用畜禽粪便生产微生物有机肥,积极开发生物肥料、物理肥料、缓/控释肥料、有机-无机复混肥等新型肥料,达到肥尽其用和养分资源高效利用。

(二)降低化肥生产能源消耗

据研究,每生产 1 t 尿素要消耗煤炭 1 555 kg、电 1 033 kW·h、天然气 1 000 m³ 左右。据统计,2004 年我国因化肥利用率低下所导致的煤、天然气、重油和电的浪费量分别占全国总产量的 14.1%、13.3%、0.96% 和 0.72%(杨兴明等,2008)。因此,针对普通化学肥料的不足开展改型改性和优化施肥技术研究,提高养分利用率,减少化肥生产和施用量,可达到节能减耗。此外,针对我国巨大的有机肥料资源进行快速熟化加工和产业化应用研究,增加优质有机肥料的生产和施用量,必然会降低化学肥料的生产,实现节能减耗少排之目的。

第二节 肥料研制与加工的发展

一、国外肥料研制与加工发展概况

(一)有机肥料加工概况

国外对有机肥料的认识较早,如公元前 900~公元前 700 年,希腊诗人 Homer(荷马)在《Odyssey》(奥德赛)史诗中曾提到人们将污泥、垃圾及草木灰用作粪肥,但对有机肥料的加工起步晚,主要是许多国家人少地多,作物多为一年一熟,作物秸秆的处理除作为饲草外,大多用于直接还田。20 世纪七八十年代,养殖业的快速发展带来一系列的环境问题,发达国家开始重视研究工厂化处理畜禽粪便技术,包括快速发酵技术、除臭技术、发酵养分保全技术、发酵设备、有机肥制作的工艺设备与技术等。迄今,日本畜禽粪便堆肥化已实现工厂化,研制的卧式

转筒式和立式多层式快速堆肥装置,发酵时间 1~2 周,具有占地少、发酵快、质地优等特点。俄罗斯研制的有机发酵装置,生产率达到每天生产 100 t 有机肥。美国 BIOTEC2120 高温堆肥系统,由 10 个大型旋转生物反应器组成,通过微生物发酵在 72 h 内可处理 1 000 多吨畜禽粪便或垃圾,使之成为优质有机肥料,这种方法对高湿物料具有特殊的作用,得到联合国环保组织的认可。美国 BEARD—ABT 动态高温堆肥是在密闭大型发酵塔中进行,并且具有组装功能,分布在发酵塔中的空气喷枪可根据堆肥进程的需要自动进行通风和引风转换,达到整体最佳的生物反应效果。韩国研制的槽式螺旋搅拌发酵系统,具有造价少、运行成本低、连续性发酵等特点,属于较先进的实用型有机物料发酵系统。此外,国外微生物除臭技术取得了很大的进展,但还是以水洗、酸吸收、碱中和等传统控制方法居多。发酵过程中养分的挥发损失较大,发达国家在控制氮素损失减少氨气挥发方面采用多种方法,但这些方法主要用于畜禽粪便储存和运输过程中,而在堆肥过程中较少采用控制氮素损失的工艺和技术。总体上看,国外在有机肥发酵工艺、技术和设备方面已日趋完善,基本上达到了规模化和产业化水平,但是设备制造昂贵,运行成本高。

(二)氮、磷、钾素肥料的创制

1840 年德国化学家 J. von. Liebig(李比希)创建“植物矿质营养学说”和“养分归还学说”,为近代化学肥料的生产和应用奠定了理论基础。

世界化学肥料的生产是从磷肥开始的,并沿着磷—钾—氮的先后顺序而发展。19 世纪初,骨粉广泛应用于欧洲,当时 Liebig 证明应用稀硫酸处理骨粉,形成悬浮状的磷肥可以提高肥效。生产磷肥的原料开始用兽骨、粪化石,之后在德国、比利时、挪威、美国及世界各地陆续发现了含磷矿床。1842 年英国人 J. B. Lawes(劳斯)首次用硫酸酸化磷矿岩生产出商业性的过磷酸钙,并取得了生产普钙的专利,从而建立了磷肥工业。1854 年,世界上第一个普钙厂在英国 Ipswich 建立,不久即推广到许多国家,但是在丰富的磷矿资源被发现之前生产的主要原料是兽骨。1867—1868 年,美国 Baltimoe 厂开始改用磷矿。湿法磷酸于 1850—1852 年开始投入生产,原料也是兽骨。1870—1872 年德国首先生产肥料用酸。1890 年西欧已有 12 家公司生产磷酸供制重钙,原料也改用磷矿。因湿法磷酸采用间歇生产,故发展比较缓慢。热法磷酸的生产则主要依赖于电炉制元素磷工业的发展。第一个制元素磷的工业电炉在 1890 年建于美国的 Wednesfield,随后 1891 年在法国、1892 年在德国、1893 年在加拿大和 1897 年在美国等国也陆续建厂投产,自此形成了磷肥生产中湿法即酸法与热法即高温法两种不同的加工路线。

1861 年,德国开采了施塔斯富特(Stassfurt)地区的光卤石钾盐矿,并建立大规模的钾肥工业,曾一度保持了世界钾肥生产的垄断地位。20 世纪 30 年代后,苏联和美国等先后发现钾矿并开始生产钾肥,前苏联、加拿大的钾矿曾是世界钾肥的重要来源,产量约占世界的 60%。西欧一些国家包括法国、德国、意大利、西班牙和英国也生产大量的钾肥。

天然矿藏智利硝石(硝酸钠)和工业副产品硫酸铵是早期的氮肥。19 世纪末曾研究用电弧法将空气中的氮制成硝酸。1898 年,德国发明氰氨法制造氰氨化钙(石灰氮),建立世界第一座人工合成氮肥厂。但这两种方法生产氮肥耗电量大,一般不便大量生产。直至 20 世纪初,德国发明了氮、氢直接合成氨法,1913 年在德国奥堡(Oppan)首批投产,随后,美国及前苏联等国家相继建立了大型合成氨厂,使世界氮肥产量有了大幅度的增加。此后,世界化肥工业

不断创新,产量、品种日益增多,并逐渐取代或部分取代了传统的农家自制肥料。

(三)复混(合)肥料的研制

早在 1850 年,美国已有氮、磷二元混合肥出售。21 世纪初美国将普通过磷酸钙、智利硝石等混合后施用,后来又将粉状过磷酸钙、硫酸铵、氯化钾等混合施肥。到 20 世纪 30 年代,从西欧各国开始,随着农作物单产的提高、化肥数量和品种的增加以及农业机械化的发展,人们迫切希望改变几种单元肥料分次施用的传统施肥方法,以适应集约化和高效率农业生产的要求。随着化肥工业的日益完善,特别是萃取磷酸工业的发展和氮、磷肥料生产工艺的相互结合,生产多成分的复混肥料明显具有资源利用合理、经济效益高、产品质量好、施用方便等优点。第二次世界大战前后,各种以磷酸工业为基础的复混肥料工艺应运而生,并开始大规模的商品生产。

20 世纪五六十年代,磷铵、重过磷酸钙、尿素等高浓度化肥的大量生产和被用于肥料的二次加工,使复混肥的浓度由 20% 提高至 40% 左右。20 世纪 70 年代以后,复混肥料进入快速发展期。迄今,美国、西欧、北欧各国和日本等国家的化肥消费结构中有 35%~45% 的氮、80%~85% 的磷和 85%~90% 的钾是由复混肥提供的,即大部分氮磷钾是加工成复混肥料后进入市场的。美国和英国约 80% 的化肥是以复混肥料销售的,日本、法国、德国和其他西欧诸国也都在 60%~80% 之间。部分发展中国家的复混肥料使用已达到化肥消耗总量的 70%~75%。美国有中小型复混肥料工厂近万个,其中有 6 000 多个是生产散装混配肥料(B. B 肥)的。近年来,部分国家生产出养分含量很高的复合肥,如美国生产的聚磷酸铵(16-62-0)、聚磷酸钾(0-57-37)、偏磷酸钾,德国研制的三磷化氮、磷氧酰胺和磷氮酰胺,都是超高浓度复合肥。不仅生产包括大量元素的混合肥料,还生产含有钙、镁、硫等中量元素的多元复合肥料,并正在研制含有机物质、生长激素、除草剂、农药及微量元素的多功能复合肥料。复混肥料的发展已成为衡量一个国家化肥工业发展程度的标准之一。

在复混肥料生产工艺方面形成几种主要类型:①粉末状物料(非颗粒状)的干法混合工艺。②干法混合的造粒工艺。③干物料添加氨、含氮溶液、硫酸或磷酸等能起化学反应的物料而进行造粒。④料浆造粒工艺:进入造粒过程的全部或大部分物料均是料浆形式,通常是由硝酸、硫酸、磷酸(或者是这些酸的某种混合物)与氨、磷矿石进行反应得到的。⑤熔融造粒工艺:混合料为热的流体状熔融物,经冷却而固化成粒。⑥粒状混合或散装掺合工艺:用几种颗粒状物料机械掺混而成。⑦挤压造粒工艺:混合物料在一定压力下挤压成型,再经整理成粒。⑧流体或液体掺混工艺:用于生产流体状复混肥。

(四)缓控释肥料的研制

缓控释肥料具有养分释放与作物吸收协调、养分利用率高、施肥技术简便诸优点,因此 20 世纪 60 年代以来,欧美等发达国家都十分重视新型缓控释肥料的研制,力求从改变化肥自身的不足以提高其养分利用率。世界各国研究的缓控释肥料主要有包膜型、合成型微溶型、化学抑制型、基质复合与胶粘型等,并以包膜型缓控释肥料为主。

包膜型缓控释肥料主要是在肥料颗粒表层包被上控制养分释放的包膜材料,调节养分释放。美国 1957 年开始研究硫包尿素,1961 年 TVA 在 1~7 kg/h 装置上进行了硫包尿素(SCU)小试,1978 年建成 10 t/h SCU 的示范生产厂,同时进行硫包氯化钾(SCK)、硫包磷酸二铵(SCP)的研究。美国也是率先商品化生产树脂包膜肥料的国家,1967 年在加利福尼亚生

产出醇酸树脂包膜肥料 Osmocote, 成为当今世界著名控释肥料品牌。日本从 20 世纪 60 年代研究包膜控释肥料, 70 年代后以研制热塑性树脂聚烯烃包膜肥料为重点, 开发出释放期可达 360 d 的包膜控释肥料。80 年代以来, 以色列、德国、英国、加拿大、意大利、印度等国也相继进行了包膜型缓控释肥料的研究, 尝试用聚合物、草炭、木质素、石蜡、无机营养材料等包裹尿素等, 制成缓控释肥料。

合成型微溶型缓释肥料, 一类是微溶于水的合成有机氮化合物, 如脲醛肥料(Ureaform)、异丁叉二脲(IBDU)、丁烯叉二脲(CDU)等; 另一类是微水溶性或柠檬酸溶性合成无机肥料, 如部分酸化磷矿(PAPR)、熔融含镁磷肥(FMP)、二价金属磷酸铵钾盐等。脲醛类缓释肥料是尿素与醛类的缩合物, 最常见的是脲甲醛(UF)。德国 1924 年取得了第一个制造脲醛肥料专利, 1955 年投入工业化生产; 1924 年发表了乙醛和尿素制备丁烯叉二脲(CDU)专利, 1962 年完成肥料制备流程。日本三菱株式会社于 1961—1962 年提出了尿素和异丁醛反应制备异丁叉二脲(IBDU)专利, 1963 年开始在日本市场上有产品销售。20 世纪 90 年代初期, 全世界该类缓控释肥料仍以微溶性尿素反应物为主, 占 50% 以上。

化学抑制型缓效肥料是通过化学氮肥中添加脲酶抑制剂和硝化抑制剂等, 调节土壤微生物的活性, 减缓尿素的水解和对铵态氮的硝化—反硝化作用, 从而达到肥料氮素缓慢释放和减少损失的目的。化学抑制型缓效肥料主要是通过稳定氮素化肥的养分形态(如铵态、酰胺态等)而实现肥料的增效, 故又称稳定肥料。1935 年 Rotini 首先发现土壤中存在脲酶, 20 世纪 40 年代 Conrad 等发现往土壤中加入某些抑制脲酶活性的物质可以延缓尿素的水解; 20 世纪 60 年代不少国家开始重视筛选土壤脲酶抑制剂的工作, HQ(氢醌)、NB-PT(N-丁基硫代磷酸酐三胺)、PPD(邻-苯基磷酸酐二胺)、TPTA(硫代磷酸酐三胺)、CHPT(N-磷酸三环己胺)等是筛选研究的重要土壤脲酶抑制剂。自 20 世纪 50 年代国外开始研制硝化抑制剂, 研究的主要产品有吡啶、嘧啶、硫脲、噻唑、汞等的衍生物, 以及叠氮化钾、氯苯异硫氰酸盐、六氯乙烷、五氯酚钠等。双氰胺(DCD)是应用较为广泛用于提高氮肥利用率的硝化抑制剂。20 世纪 90 年代开始在氮肥生产中应用, 主要方式是在尿素生产过程中加入一定比例的脲酶抑制剂或脲酶抑制剂和硝化抑制剂的复合物, 铵态氮肥生产过程中加入适量的硝化抑制剂。

(五) 物理肥料的试验

20 世纪 80 年代以来, 不少研究者试图研制一些能够通过物理作用产生具有肥料效应的新型肥料。业已发现, 大自然中的声、光(激光)、电、磁、气、核、热、雷等物理现象能对农作物起到如同化肥一样的功效和作用, 可作为农作物的有效肥源。这种肥料不需要通过化学方法合成, 而只通过物理方法加以利用即可, 被称作“物理肥料”。与现有化学肥料和有机肥料相比, 物理肥料是一类“无形”肥料。它不是补充土壤中的物质, 而是通过气、场、波等特殊物质形式改善植物体内的生化反应, 使农作物对营养物质吸收利用更充分, 促进植物生长发育, 实现作物高产、优质、高效。随着生态农业的发展, 21 世纪农业生产上物理肥料将与化学肥料相辅相成, 并展现出独特的效果, 为农业作物生产带来新的增产途径。迄今物理肥料已在气、光、声、磁、电肥等方面取得显著进展。

二、我国肥料研制与加工发展概况

(一) 有机肥料的制造与加工

1. 早期的研究

我国古代不仅注意广辟肥源、多积肥、合理施用有机肥料,而且还强调加工制造,生产质量好、肥效高的有机肥料。对粪肥的加工制造,主要目的是使粪肥中的有机物和多种微生物混合分解变化,使之腐熟,把许多不宜作物直接吸收的有机酸转化分解为尿酸等。

古代造肥技术渊源久远,经验丰富。1400年前贾思勰在《齐民要术》中最先总结出“踏粪法”,秋收后把场上碎谷、糠秕等杂物聚拢起来,“每日布牛脚下,三寸厚;每平坦收聚堆积之,还依前布之,经宿即堆聚。”这种踏粪法,实际就是民间所创造的垫圈积肥的方法,直到今天很多农民仍沿用此法积制有机肥料。元代农学家王桢也主张施用熟粪,他在《农书·粪壤篇》提出,在流水沟港内乘船用竹杆捞取河泥,先散泼在岸上,等到凝结成块状,再与大粪搅拌在一起沤制,这样的肥料“比常粪得力甚多”。明代袁了凡在《宝坻劝农书》中记载了六种造肥法,即踏粪法、窖粪法、蒸粪法、酿粪法、煨粪法、煮粪法,这些方法是我国劳动人民的实践经验的总结,是集体智慧的结晶。其中“蒸粪法”即为堆肥的一种,方法是先设置粪屋,经常把灰土、糠秕、秸秆、落叶之类投进去,随即封盖起来,使堆肥发热,乃至腐烂成为熟粪。“煨粪法”是把已晒干的粪肥,用草火去烧治。“酿粪法”,明代耿荫楼在《国脉民天》里记述,在农舍附近顺水的空闲处“修治垣屋”,有雨时灌进腥秽之水,再把腐草、枯叶等随时填进去,“日久靡烂”,经过这样酿治的粪肥,用来上地,受益很大。明代科学家徐光启和袁了凡在他们的农学著作中都记述了“粪丹”的制造。“粪丹”是一种人工制造的有机肥料与无机肥料相结合的综合性肥料,其中既有动植物肌体如麻渣、豆饼、鸟粪、鸡鸭粪、鸟类羽毛等有机物质,也有砒霜、硫黄、黑矾等无机物质。把它们搅拌在一起,“置砖石中,夏月晒二十一日,须封密不走气,下要不漏,用缸亦好。若冬春月用火煨七日,各取出入种中耩上”(《徐光启手迹》)。这种“粪丹”起种肥作用,“每一斗可当大粪十石”,可谓优质高效肥料。

2. 近代的研究工作

我国开始系统研究有机肥料是20世纪30年代,全国开始使用微生物来研究我国的堆肥和沤肥,目的在于筛选出优质的菌种,50年代初,东北农科所首次从马粪中分离出高温纤维菌。五六十年代,全国各地因地制宜开展有机肥料的积制与加工,如泥炭土混合肥、泥炭骨粉(血粉)混合肥、钾镁油饼混合肥等;总结农民传统经验,完善有机肥积、制、保、用技术;重点研究高温堆肥发酵条件、厩肥积制方法、沤制和草塘泥制有机肥。七八十年代,主要研究沼气发酵、腐殖酸类肥料的深度开发和应用(包括腐殖酸铵、腐殖酸为载体的叶面肥、腐殖酸有机无机复混肥等),并对有机肥与化肥配合施用的肥料效应进行了大量应用基础研究,肯定了有机无机肥配合是我国的基本施肥制度。80年代末以来,我国农业生产形势和方式发生了很大的变化,每年有2亿t剩余作物秸秆难以处理,规模化畜禽养殖发展异常迅猛,有机肥研究开始探索走规模化、产业化、商品化的道路。研究的重点一是秸秆直接还田技术;二是工厂化处理畜禽粪便生产商品化有机肥料和有机无机复合肥技术。90年代中后期,我国有机物料的发酵腐熟技术得到了快速发展,国内出现了新型(CTB)快速堆肥系统,进行自动检测和控制,分步培养堆体的耐高温微生物,并使堆体在最短的时间内达到无害化所需的温度。智能深槽发酵干

燥技术及成套设备,利用太阳能、生物能、热能使其快速发酵干燥,自动化程度高,可实现全程智能操作。同时推出 GZ 500 型干燥造粒一体化有机无机颗粒肥料成套设备,将有机肥原料预干燥、有机无机复混肥料造粒和产品的最终干燥一体化,降低了设备投资和生产成本,操作方便,且能耗较低,肥料呈球状颗粒,流动性好,适于手工和机械施肥。近年来,我国有机肥料产品形成三种主要类型:商品(精制)有机肥料类,以提供有机质和少量养分为主;有机无机复混肥料类,含有较高的养分和一定比例的有机质;生物有机肥料类,有机质含量高,并含有改善肥料或土壤中养分释放能力的功能性微生物。这三种产品中以有机无机复混肥料类占主导地位。全国部分形成了集发酵、加工于一体的各种有机肥料生产体系,不同地区的有机肥高效生产模式正在形成,并日臻完善,为我国有机肥产业的大发展奠定了良好的基础。

我国有机肥料生产企业所采用的发酵腐熟方法主要包括平地堆置(条垛式)发酵法、发酵槽(槽式)发酵法、密封仓式发酵法、塔式发酵法等。条垛式发酵法对场地设施的要求不高,主要设备有翻抛机,比较适合我国南方地区采用;塔式发酵法以畜禽粪为主要原料,接种微生物发酵菌剂,搅拌均匀后经输送设备提升到塔式发酵仓内,在塔内翻动、通氧,快速发酵除臭、脱水,通风干燥形成有机肥产品,此法湖北地区采用较多;槽式发酵是在温室式发酵车间内,沿轨道连续翻动设备在槽式发酵内移动,拌好菌剂的禽粪便从发酵车间一端进入,出来时变为发酵好的有机肥,直接进入干燥设备脱水,成为有机肥产品,该生产工艺充分利用光能、发酵热,设备简单,运转成本低,较适合北方地区。近年来,有研究者提出好氧发酵宜采用槽式和条垛式发酵组成的“二阶段堆肥”工艺,发酵周期一般为 25~35 d;配合采用平模挤压制粒工艺技术,原料无需细粉碎、颗粒成形率高、制粒过程无需加水、成品水分低、烘干费用低,改善生产环境(吴德胜等,2009)。湖北采用设备组合革新,以“前置预酵料仓—发酵塔—后置续酵料仓”新设备组合,可以降低投资,提高发酵效率,发酵处理周期一般为 6 d(杨文兵等,2008)。

(二)单质肥料的研制与加工

1. 氮肥

我国氮肥生产是从 20 世纪 30 年代开始,当时主要的氮肥厂只有大连化学厂和南京永利堙厂(后改为南京化学工业公司氮肥厂),到 1949 年氮肥的实际年产量只有 6 000 t,氮肥品种也只有硫酸铵一种。在 50—60 年代,我国曾大规模开展简易生产氮肥的探索,如炼焦回收氮、煤夹石制取硫酸铵、硝土制火硝等,试图解决氮肥不足;从苏联引进氮肥生产技术和装置并在此基础上创新,建成一批中型尿素厂;我国著名化学家侯德榜博士自主研发出联产碳酸氢铵的“碳化法生产工艺”技术,利用国产装置先后建成 1 000 多家小型氮肥厂。70—80 年代,我国以石油和天然气为原料从美国、荷兰、日本和法国引进十几套年产氨 30 万 t、尿素 48 万~52 万 t 的大型氮肥生产装置。90 年代,我国从德国、意大利等国陆续引进了以渣油、块煤、水煤浆、天然气、粉煤为原料的 18 套大型氮肥装置,从此使我国氮肥生产技术水平跻身了世界先进行列,并带动了国内氮肥生产技术水平和管理水平的迅速提高。

我国氮肥产业生产技术采取了在引进国外技术基础上创新的工业技术发展路线;氮肥厂也从兴建中型氮肥厂,大力发展小型氮肥厂,引进大型氮肥装置,到对老装置进行技术改造等,使我国形成了大、中、小型氮肥装置相结合的工业布局。目前,我国的氮肥产业已发展成有 570 多家企业,其中大型 28 家、中型 52 家、小型 490 余家,氮肥品种也从最初单一的硫酸铵发

展到目前的尿素、碳酸氢铵、硝酸铵、硫酸铵、氯化铵等 10 余个品种,其中尿素的产量和消费量已分别占氮肥总量的 60% 以上,2010 年氮肥年生产量超过 4 000 万 t(纯养分)。

2. 磷肥

我国的磷肥生产始于 1942 年,当时在昆明建设了以生产过磷酸钙为主的裕滇磷肥厂,由于销售量有限,开业半年即停产。1949 年新中国成立时,我国仅台湾基隆和高雄有年产 3 万 t 生产过磷酸钙的 2 家企业。20 世纪 50 年代初期,我国开始进行磷肥生产技术和开发工作,在苏联的帮助下于南京和太原建成年产 40 万 t 和 20 万 t 生产粒状过磷酸钙的装置,由此奠定了我国最早的磷肥产业基础。1953 年开始全国不少省市的工厂、研究和设计单位相继开展钙镁磷肥(含镁磷肥)的研制工作,并于 1956 年在四川乐山磷肥厂建成第一套平炉法工艺生产钙镁磷肥的装置。70 年代以国产中低品位磷矿为原料,生产过磷酸钙和钙镁磷肥为产品的磷肥厂在全国各地迅速发展。在 20 世纪 80—90 年代,为解决农业对高浓度磷肥需求,我国从美国、法国、西班牙等国引进了十几套年产 24 万 t 或 48 万 t 的大型磷铵生产技术装置和年产 60 万 t 氮磷钾复合肥生产技术装置,并依靠自有技术建设了 80 多套年产 3 万 t 的小磷铵生产装置,从此我国高浓度磷肥的生产有了迅速发展。目前高浓度的磷肥产量已占磷肥总产量的 60% 以上。

我国磷肥产业经过近 60 年的发展,现已有磷肥企业 395 家,复合肥企业 104 家,产品的生产由低浓度向高浓度发展,从单一品种(过磷酸钙)向多品种(钙镁磷肥、重过磷酸钙、磷酸一铵、磷酸二铵、氮磷钾三元复合肥等)复合化发展;企业从小型(年产 5 万 t 以下)发展到中型(年产 10 万 t)、大型(年产 20 万 t);布局从邻近市场发展发展到邻近原料产地或港口;产品加工路线从酸热并举发展到以酸为主;生产技术以自主研发发展到自主研发与引进并举、消化吸收再创新,走出了一条适合我国国情的快速发展磷肥产业的路子。具有我国自主知识产权的“料浆浓缩法新工艺”的研制成功,为我国高浓度磷肥的发展闯出了一条新路。从 2005 年起,我国的磷肥产量首次超过美国跃居世界第一位,2010 年产量超过 1 300 万 t(纯养分)。

3. 钾肥

1949 年以前,中国没有专业性钾肥生产。20 世纪 50 年代在发展氮肥和磷肥的同时,对钾肥矿源进行了大量普查勘探和加工利用的研究,探明了蕴藏在浙江、安徽两省的明矾石的储量;先后开展苦卤、明矾石、钾长石制钾肥等的探索试验,积累了不少经验。1957 年在青海察尔汗发现含低量氯化钾的盐湖,用原生光卤石生产出第一批钾肥,实现了我国生产钾肥零的突破;1963 年在云南发现了中国第一个古代钾石盐矿,同期进行了干法水泥窑上进行回收烟灰生产窑灰钾肥的研究。但受钾肥资源的限制,中国钾肥工业的发展远落后于氮、磷肥工业的发展。

我国氯化钾肥的生产工艺技术以氯化钾肥的工业原料来划分:①以氯化物型盐湖卤水为原料,在 20 世纪 60 年代后期,中国科学院青海盐湖研究所与当时的察尔汗钾肥厂合作开发了浮选法技术,80 年代中期上海化工院等进行了反浮选冷结晶工艺的研究。②以固体钾盐矿为原料,氯化钾肥的生产工艺采用浮选法。③以海水苦卤为原料,生产工艺主要是苦卤法和海水沸石法。硫酸钾的生产方法可分为两类,一类是用天然含钾矿物制取,生产工艺主要是用硫酸盐型含钾卤水制取硫酸钾和明矾石综合利用制取硫酸钾;另一类是氯化钾转化法,以氯化钾为原料生产硫酸钾,生产工艺主要有曼海姆法、芒硝法、硫铵法、缔置法等。1994 年,我国引进曼海姆工艺生产硫酸钾肥,并于 1997 年建成多套由我国自主设计的曼海姆法生产全套设备装

置。我国硝酸钾生产历史悠久,生产方法主要包括复分解法、离子交换法和钾硝石提纯法,生产装置采用复分解循环法并在 2002 年以后得到发展。此外,我国钾肥品种还有磷酸二氢钾和硫酸钾镁肥。

我国钾肥产业经过近 50 年的发展,已成为世界第七个拥有百万吨生产装置的国家。现有钾肥厂 40 多个,2010 年生产钾肥 334 万 t(纯养分),钾肥自给率已从零发展到 40% 以上。我国钾肥的需要量在不断增长,目前虽各种钾肥的生产能力都具有一定的生产规模,但受国内原料资源所限,我国自身产量很难满足农业对钾肥的需求,在相当长的一段时期内还要大量依靠进口钾肥来补充,或在邻国建立钾肥生产基地来解决。

(三)复混(合)肥料的研制与加工

20 世纪 50 年代初,中国化学工业部就开始安排以湿法磷酸为基础的化成复合肥料的研制,因国内硫资源的制约,50 年代中期开始探索热法磷酸和硝酸磷肥等其他高浓度复合肥料的研制和生产。1966 年中国石化南京化学工业公司建成年产 3 万 t 磷酸二铵的生产装置,从而揭开我国磷铵生产的历史,也标志着我国复混肥料的正式起步。20 世纪 80 年代,四川银山磷肥厂和成都科技大学联合开发了料浆法生产磷酸一铵的技术,此技术极大地提高了我国高浓度磷复肥的生产能力(6 万~8 万 t/年)。在此期间我国秦皇岛中阿化肥有限公司引进法国 AZF 管式反应器的转鼓氯化粒化工艺(料浆法)生产三元素复合肥料,并根据我国的实际情况对此技术成功地进行了改造,使装置年生产能力提高到了 70 万 t。继料浆法工艺之后,上海化工研究院等开发了尿素熔融喷浆造粒工艺,大大改善了尿基复合肥的生产速率和产品性状,也为后期生产高氮专用肥奠定了工艺基础。90 年代初,山东红日化工集团首先开发出低温转化氯化钾制硫基氮磷钾复混肥料技术,利用此技术仅在山东省就形成了年产约 250 万 t 的生产能力。2004 年上海化工研究院开发了高塔熔体造粒生产复混肥的工艺技术,使复合肥生产达到了无干燥过程的一步造粒,解决了复合肥生产中二次干燥耗能的问题。2007 年我国已发放复混肥生产许可证的企业有 4 400 家。据推算,2005 年我国复混肥实物年产能约 2 亿 t,估计年产量为 5 000 万 t,企业遍布全国各地,其复合化率已由 2001 年的 29% 提高到 2005 年的 33%。我国复混肥料生产规模由小到大、产品养分浓度由低浓度逐步向高浓度、组分由氮、磷、钾三元素向氮、磷、钾添加中微量元素的多元素发展,产品质量显著改善,化肥售后服务工作有了新的进展。

复混肥料的生产工艺实质是破碎、配比、混合、造粒、干燥、冷却、筛分、包装等,生产核心是造粒这一步,而目前我国主要的造粒工艺是团粒法、挤压法、掺混法(又称 BB 肥法)、料浆造粒法、涂布造粒法、熔体造粒法。该 6 种方法均具有颗粒状产品,加工工艺简单,使用方便的特点。团粒法、料浆法、熔体造粒法、涂布造粒法、挤压法产品养分均匀度高,但加工费用大;掺混法产品养分均匀度相对差些,但加工费用小。各种造粒方法在不同时期各有侧重,主要划分为四个阶段:第一阶段为 20 世纪 80 年代中期,各地区发展小型复混肥料,以挤压条状和对辊挤压大颗粒状为主;第二阶段为 20 世纪 80 年代后期至 90 年代初,以生产颗粒状复混肥料为主,生产工艺广泛采用圆盘成粒和转鼓成粒的造粒方法(团粒法);第三阶段为 20 世纪 90 年代,随着农业生产的发展,需要更高养分浓度的复合肥,出现团粒法、料浆法、熔体造粒法、涂布造粒法等生产工艺;第四阶段是在 21 世纪初(目前),在此时期出现专用肥、掺混肥、有机-无机复混肥和缓/控释复混肥等高浓度、多工艺、多形态复混肥料的格局。