

应用石蜡、渣油—氨水乳浊液 作为碳酸氢铵生产中的挥发抑制剂的试验

中国科学院南京土壤研究所长效肥工作组
江苏省六合化肥厂长效肥试验组

碳酸氢铵(以下简称碳铵),是目前我国氮肥生产和农村施用最多的一个化肥品种。它最大的缺点是不稳定、易挥发,给包装、运输、贮存和施用带来很多困难,因而生产实践上对提高碳铵质量的要求十分迫切。我国有关化工研究单位和大专院校结合生产实践,曾开展了一系列提高碳铵产品质量的试验研究,积累了很多资料,其中上海化工研究院通过添加表面活性剂防止碳铵结块的试验结果已在一些小化肥厂里得到应用。从已知的国内外对碳铵的研究情况来看,能有效地提高产品的稳定性并应用于生产实践中的研究成果还是不多的,碳铵挥发损失严重的问题仍急需解决。

自1970年年底起,土壤研究所从提高肥料利用率的角度出发,开始摸索抑制碳铵挥发的途径。在参考了上海化工研究院等单位,以往工作结果的基础上,经过反复试验,发现石蜡、渣油与碳铵掺混能显著减少碳铵的挥发,进而发现将石蜡、渣油乳化制成石蜡、渣油—氨水乳浊液,然后用此乳浊液浸泡或碳化制造碳铵,得到的产品稳定性较好。在江苏省科技局和六合县革委会的领导和支持下,1973年由六合化肥厂负责将实验室试验结果进行了扩大中间试验,现将已得到的结果报导如下:

一、石蜡、渣油—氨水乳浊液的制备及其在碳铵生产中的应用

制备乳浊液常需加入适当的乳化剂和(或)采用一定的机械设备,虽然在如何选择乳化剂方面,有一些理论依据,如“HLB”(亲水亲油平衡)的原则可供参考,也常见有各种专门的乳化装置的介绍,但各种乳浊液的乳化方法往往是不同的,为了寻求某种分散均匀和稳定的乳浊液的乳化方法,主要还得靠反复实践的经验总结。

我们在摸索石蜡、渣油乳化方法的过程中,由于受乳化剂来源和设备技术条件的限制,未能进行广泛系统的试验,只是选择应用了南京钟山化工厂生产的几种乳化剂在通常加热、搅拌的条件下进行了一些试验。初步得到的石蜡、渣油—氨水乳浊液的制备方法如下:先按一定比例将乳化剂(十二烷基苯磺酸铵。用南京钟山化工厂生产的十二烷基苯磺酸加氨水中和制成)、石蜡、渣油和少量水一齐混合加热熔融,然后在控制温度的条件下,不断搅拌,使油水两相混合变成粘稠糊状物,当混合物的颜色由黑色变成黑红色或深褐色时,表明乳化剂已展布在油相表面,此时加氨水稀释即成水包油型的石蜡、渣油—氨水乳浊液。

制得的石蜡、渣油—氨水乳浊液,当其油:水约为4:6时,在常温下便不再固结,而呈红棕色粘液,可长期贮存并能任意稀释分散在水相中。在乳浊液中凭肉眼看不见分

散的石蜡渣油混融物的微粒，静置后有分层现象，但稍加搅动仍又均匀分散。我们对制备好的石蜡、渣油——氨水乳浊液还没有做系统的物化鉴定。

一系列的实验室工作表明，将制备好的乳浊液用氨水稀释后浸泡碳铵或通二氧化碳反应制备碳铵，都获得吸附有添加物的相对稳定的碳铵产品。所以乳浊液在实际应用上可有两条途径，一是将乳浊液与碳铵拌匀或送到稠和器中与碳化塔取出液混匀，一是将乳浊液直接送入碳化塔内进行碳化，这二种做法都无需改变现有碳铵生产的工艺流程，需要解决的只是乳浊液循环使用的问题。

二、添加物的配比和用量的选择

在生产碳铵过程中添加石蜡、渣油——氨水乳浊液，其目的是为了使产品表面吸附有一薄层石蜡、渣油混融物，从而显著地减少碳铵的挥发。所使用的含有石蜡、渣油——氨水乳浊液的氨水与普通氨水比较，二者的氨含量和碳化度基本上控制相同，惟乳浊液在乳化剂的作用下分散有少量的石蜡、渣油混融物。我们将分散在氨水中的石蜡、渣油和乳化剂合称为添加物。适于生产使用的添加物的配比和用量事先通过小型试验来明确。

添加物的配比和用量的确定，主要考虑产品质量提高的效果和乳浊液制备的条件，同时要尽量适应现有碳铵生产的工艺流程和操作控制。具体方法是选择不同配比的添加物进行乳化试验，再以不同浓度的乳浊液浸泡或碳化制造碳铵，根据试验过程中观察的情况和所得产品减少挥发的效果(包括其它性能方面的改善)来确定合适的浓度范围。

从乳浊液制备的情况看来，乳化剂用量大则有利于乳化，但增大乳化剂用量会使制成的乳浊液在通气时产生大量泡沫，给实际生产操作带来麻烦，需要设法消泡。同时乳化剂用量增大，将提高乳浊液制备的成本。所以，乳化剂在添加物中的配比应尽量减少，只要保证达到乳化石蜡、渣油的目的即可。试验表明，乳化剂用量占石蜡、渣油总重量的5%就足够了。至于石蜡和渣油二者的配比如何，由于我们已选定十二烷基苯磺酸铵为乳化剂，通常一种乳化剂对不同油类的乳化能力是不同的，因此二者配比的的不同肯定会影响乳化分散的效果。试验表明，石蜡占比例越大，越容易乳化分散。当石蜡：渣油小于1时，乳化分散就困难了，即使增加乳化剂用量，其效果也不理想。从成本考虑，石蜡价格远较渣油为高，故在十二烷基苯磺酸铵能达到良好乳化效果的前提下，总希望尽可能少用石蜡，多用渣油。所以，从乳化的角度考虑，石蜡：渣油需大于1，而以其比值等于1时最为经济合算。

为了最后确定添加物的配比和用量，在上述乳化试验的基础上，我们将不同配比和不同浓度的乳浊液进行了浸泡碳铵的试验和碳化制备碳铵的试验。

浸泡试验是这样进行的：将固体碳铵分别加到不同配比和不同浓度的石蜡、渣油——氨水乳浊液中(100毫升乳浊液加入100克碳铵)，用玻棒搅拌后，离心取出沉淀碳铵，用电热吹风机快速吹干，然后分别测定其含氮量、添加物吸附量以及暴露空气条件下的挥发损失量。浸泡试验的优点是比较简单迅速，能同时进行多种处理，各处理的试验条件能严格一致，可相互进行比较，但它只能反映碳铵静态吸附添加物抑制挥发的情况。

现将浸泡试验的结果列于表1。从表1可见：

1, 碳铵经石蜡、渣油——氨水乳浊液浸泡后，颗粒表面能吸附一定量的添加物，从而

显著地减少了它的挥发损失。

2. 乳浊液中添加物的含量愈高,碳铵吸附的添加物量就愈多,其减少挥发损失的作用就愈显著。

3. 用石蜡、渣油——氨水乳浊液浸泡碳铵减少挥发损失的效果较用石蜡——氨水乳浊液为好,而且石蜡和渣油的配比不同,效果也有差异,以石蜡:渣油为1:1时效果较好。

碳化试验是模拟实际生产条件进行的。每次只能做一个样品,而且各次试验的条件较难严格控制一致,但它接近实际生产情况,可以用来估计生产上可能出现的问题,参考价值较大。

碳化试验所用的乳浊液或氨水的氨浓度约180—200滴定度,每次用量为14升,用阀调节变换气量,保持管内有一定的压力,反应温度应保持在35°C左右,如温度上升,则用自来水在管外浇淋冷却。每次试验时间约3—4小时,取样测定母液氨含量,当下降到70滴定度左右时结束反应。将结晶连同母液取出,在生产用的立式小型离心机上分离,分别测定产品的含氮量、添加物吸附量、颗粒粗细以及在不同条件下的挥发损失量。

从不同浓度的石蜡、渣油——氨水乳浊液的碳化试验情况看来,在添加物浓度超过6.7克/升时,会产生大量泡沫。使用煤油、柴油或机油均可达到消泡目的。但也发现如加

表1 不同配比和不同浓度石蜡、渣油——氨水乳浊液*浸泡碳酸氢铵的效果

添加物配比 石蜡:渣油:乳化剂	添加物浓度 克/升	含氮量 %	添加物吸附量 %	挥发损失量**(%)						
				½天	1½天	3½天	5½天	7½天	10½天	13½天
对照	0	17.5	—	3.2	9.2	23.7	36.0	51.4	74.9	98.5
80:0:20	36.0	17.0	2.05	4.5	12.0	27.5	36.8	38.7	45.9	50.1
	25.0	17.1	1.39	3.3	9.7	22.9	30.8	33.4	41.8	49.4
	13.0	17.3	0.65	2.8	8.2	19.0	25.6	30.4	39.9	50.6
	6.0	17.3	0.30	2.6	7.2	17.7	24.6	31.0	41.6	54.0
	1.0	17.4	0.05	2.7	6.2	16.8	24.7	36.1	54.5	71.3
72:8:20	34.0	17.1	1.45	3.2	9.0	13.7	25.3	26.9	33.9	39.8
	25.0	17.2	1.29	2.7	7.7	17.6	22.4	24.5	30.6	37.3
	13.0	17.3	0.52	2.6	7.5	16.9	22.1	26.7	35.1	44.4
	6.0	17.4	0.22	2.5	7.2	16.8	23.1	29.8	38.7	48.9
	1.0	17.4	0.10	4.0	9.0	21.3	31.2	40.7	58.6	75.0
53:27:20	34.0	17.2	1.39	4.1	10.7	22.6	28.6	30.1	35.9	43.7
	25.0	17.2	1.26	3.3	9.1	20.8	26.5	28.4	33.8	40.1
	13.0	17.3	0.59	3.1	8.6	20.1	26.7	30.5	39.7	48.9
	6.0	17.4	0.21	2.8	8.1	18.1	25.1	31.7	42.7	53.9
	1.0	17.4	0.11	3.2	9.1	20.7	29.3	37.9	54.2	69.2
40:40:20	41.0	17.1	2.05	2.5	6.4	12.7	15.9	16.9	19.5	22.6
	25.0	17.1	1.40	2.2	6.5	14.5	18.7	20.4	25.4	29.6
	13.0	17.3	0.46	2.3	7.6	14.8	20.2	24.6	32.1	40.2
	6.0	17.4	0.38	2.7	8.4	17.5	24.0	29.4	37.9	46.5
	1.0	17.4	0.10	2.9	8.4	21.1	31.3	44.6	63.3	80.2

* 乳浊液是用熔融的添加物直接喷雾至氨水中制成的,耗用的乳化剂量较大。

** 挥发损失量系用铝盒称10.00克样品,在温度32°—35°C和相对湿度54—69%的条件下敞开放置,按失重计算。

表 2 不同浓度的石蜡、渣油——氨水乳浊液*碳化产品的分析测定结果

添加物浓度 克/升	含氮量 %	添加物 吸附量 %	挥发损失量**(%)						粒级筛分%(毫米)					备注	
			8小时	12小时	1天	2天	5天	11天	>2	1-2	0.5-1	0.25-0.5	<0.25		
0(对照)	17.2		59.3	76.3	100.0	—	—	—							用离心分 离得到的 样品直接 进行测定, 各样品处 理含水量稍 有差异。
1.7	17.6		22.0	24.2	24.9	27.5	33.6	43.5							
3.3	17.5		8.8	9.1	10.1	11.9	16.8	24.9							
5.0	17.4		5.3	5.6	6.3	8.1	12.4	20.2							
6.7	17.4		5.8	6.0	6.8	8.4	12.7	20.0							
8.3	17.5		4.9	5.1	6.1	7.7	12.3	19.5							
10.0	17.3		5.3	5.7	6.8	9.0	13.9	21.5							
0(对照)	17.7	—			5.2	11.4	26.4	76.1	0	0	0.5	3.6	95.9	各处理样 品用电热 吹风干燥, 含水量基 本一致。	
1.7	17.7	0.21			2.5	5.4	11.3	22.6	0	0.1	1.2	8.8	89.9		
3.3	17.7	0.37			1.8	3.8	8.3	16.7	0.2	0.2	2.6	11.4	85.6		
5.0	17.5	0.57			1.5	3.3	7.2	15.4	0.7	0.4	9.5	30.2	59.2		
6.7	17.6	0.49			1.5	3.0	6.6	13.7	0.5	0.7	16.8	30.6	51.3		
8.3	17.6	0.73			1.5	3.2	6.8	14.7	0.8	2.9	33.2	35.8	27.3		
10.0	17.5	0.70			2.3	4.4	9.0	16.7	0.7	0.5	10.5	21.3	66.9		

* 添加物配比(石蜡:渣油:乳化剂)均为 10:10:1

** 挥发损失量系用铝盒称 10.00 克样品,在温度 35°±2°C 和相对湿度 75—80% 的条件下敞开放置,按失重计算。

入的油量过多,则会导致乳浊液稳定性下降,有破乳的危险。为了避免起泡带液给生产操作带来困难,添加物的浓度应控制在6.7克/升以下为宜。

从碳化试验所得产品的分析结果来看(表 2),用乳浊液碳化制得的产品与对照产品比较,吸附有添加物的产品含水量较低(由含氮量推算,产品含氮量较理论值愈低,表明其含水量愈高)、颗粒较粗、挥发损失量显著减少。不同浓度乳浊液碳化产品相互比较,虽然规律性不是十分明显,但仍不难看出,当添加物浓度从1.7克/升至5.0克/升递增时,所得产品抑制挥发损失的性能是逐步提高的;当添加物浓度在5.0克/升至10.0克/升范围内,所得产品似乎差异不大。根据碳化试验产品的分析测定结果,添加物的浓度看来应选择 在 5 克/升左右。

综合上述乳化试验、浸泡试验、碳化试验的情况和分析测定结果,初步认为:应用上述方法制备的石蜡、渣油——氨水乳浊液生产碳铵,添加物的配比采用石蜡:渣油:乳化剂 = 10:10:1,浓度选择在5.0克/升左右是较为适宜的。

三、中间试验结果和存在的问题

在六合化肥厂初步试行的中试流程,是将乳浊液直接送入碳化塔碳化,以生产吸附有添加物的碳铵产品。乳浊液在塔中碳化,可能发生的问题是乳浊液在循环使用中出现破乳,析出油块,产生堵塞,以及起泡带液,影响生产操作控制。

在开始进行的单塔试验中,全部按通常生产操作规程控制,使用的添加物浓度故意选择稍高一些,按计算量为6.5克/升。乳浊液通入变换气后,发现泡沫较平常使用普通氨水时多,但起泡现象不严重,未产生因带液而影响分析操作的情况,同时也未发现乳浊液有

破乳现象。分离出来的母液在以后生产循环使用过程中情况正常,得到的产品呈浅棕色,色泽均匀,取样测定其含氮量为17.3%,添加物吸附量为0.29%,在室内暴露在空气的条件下,根据六天的测定结果,挥发损失量仅为普通碳铵的三分之一(表3)。

表3 单塔试验产品抑制挥发的效果

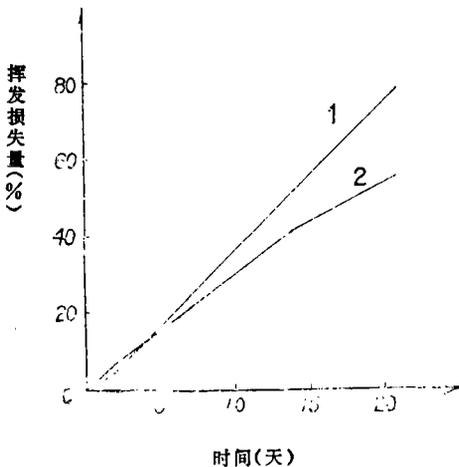
试 验 条 件	样 品	挥 发 损 失 量 * (%)				
		二 天	三 天	四 天	五 天	六 天
温度 18°—20° C 相对湿度约64% 暴露在室内空气中。	普通碳铵	52.0	71.7	87.3	89.6	90.8
	中试产品	28.8	29.1	29.4	29.8	30.6

* 挥发损失量系按失重计算。

此外,还将单塔试验得到的产品进行了堆放试验,结果发现它堆放四个月未见有明显结块现象,稍加抖动,仍是分散的。

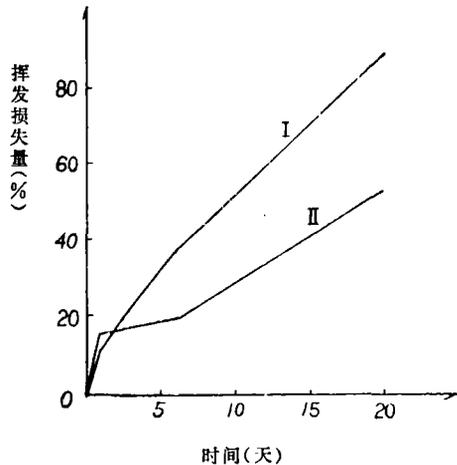
上述结果表明,应用石蜡、渣油——氨水乳浊液生产得到的碳铵,除能显著减少挥发外,尚有抗结块的效果。减少挥发的效果可能是碳铵表面吸附的一薄层石蜡、渣油混融物的阻隔作用所致。因为这一薄层石蜡、渣油混融物,在一定程度上能抑制肥料中氨的挥发,也能防止肥料的吸潮。抗结块的效果则大抵归因于乳化剂(十二烷基苯磺酸铵)的作用,因为上海化工研究院在“碳酸氢铵稳定性研究”中,将十二烷基苯磺酸铵添加到碳化塔中,也获得了使产品颗粒增大、散落性好、不易结块的结果。至于十二烷基苯磺酸铵对碳铵挥发损失的影响,在我们的试验中发现,它可能与时间有关。单用十二烷基苯磺酸铵处理得到的产品,经过一定时间后,会出现促进挥发的情况。用青浦化肥厂添加十二烷基苯磺酸铵生产的碳铵产品进行试验,也获得同样的结果(见图1和图2)。

单塔试验只进行到调塔时为止,添加物在碳铵生产过程中很快就被吸附消耗了,而随后不再连续添加乳浊液,所以试验中未发现乳浊液有破乳现象,但在随后进行的系统试验



1. 碳铵经0.06%十二烷基苯磺酸铵—碳铵饱和溶液浸泡
2. 碳铵经碳铵饱和溶液浸泡(对照)

图1 用十二烷基苯磺酸铵浸泡碳铵对产品稳定性的影响



- I. 青浦化肥厂添加十二烷基苯磺酸铵生产的碳铵
- II. 普通碳铵(对照)

图2 不同碳铵产品挥发损失情况比较

中,乳浊液是源源不断地加到碳化塔中去的,添加物浓度控制在2—5克/升范围内,生产的第一天未见有异常情况,但以后便发现稠和器中的碳化塔取出液有肉眼可见的黑色微粒,这些小油粒容易将离心机的网眼堵住,造成分离困难。此外,在母液池中也看到有不少石蜡渣油的颗粒浮在面上,这说明乳浊液在循环使用中会凝聚并逐渐破乳。要将乳浊液用来碳化生产稳定性的碳铵产品,还必须设法提高乳浊液的稳定性和解决乳浊液定期更新的问题。估计只要乳浊液制备良好和条件控制适当,破乳的问题是能够避免的,对此我们正在进一步研究。

小 结

目前,应用石蜡、渣油——氨水乳浊液作为碳铵挥发抑制剂的方法,整个试验尚未完成。就试制的情况看来,通过乳浊液处理的吸附有石蜡、渣油添加物的产品,其抑制挥发的效果比较稳定,抗结块性能较好。使用的物料一般来说价格低,来源不大成问题,对小化肥厂增加的工序也很少。因此,利用少量的石蜡沥青类物质来提高碳铵的稳定性,还是有研究和应用意义的。

根据乳化试验、浸泡试验、碳化试验和单塔试验的结果,用十二烷基苯磺酸铵作为乳化剂,在普通加热搅拌条件下制备的石蜡、渣油——氨水乳浊液,其添加物(石蜡:渣油:乳化剂)的配比选择在10:10:1,浓度约5克/升较为适宜。

在生产条件下实际应用石蜡、渣油——氨水乳浊液生产碳铵,还需设法解决乳浊液循环使用,特别是可能出现的破乳问题。

磷矿粉肥在江苏几种酸性土壤上的肥效

王振荣 臧惠林

(中国科学院南京土壤研究所)

磷矿粉肥在江苏一些土壤和作物上的肥效过去工作较少,我们从1972年起进行了一些工作,现将试验结果简报如下:

一、供试土壤的基本情况

试验在宜兴县、江宁县、句容县丘陵地区的黄沙土、岗地黄土和白土上进行,土壤是酸性到微酸性,全磷和速效磷含量都比较低,土壤的基本性质见表1。

二、磷矿粉的肥效

磷矿粉肥的肥效试验,为田间小区试验,施用磷矿粉肥的处理,每亩均为100斤,施钙