

File No. 82

硫酸铵和氯化铵

硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) 是硫酸与氨的化合物, 含有 20~21% 的氮, 还含有 24% 的硫, 价格便宜, 是日本使用量最大的氮肥。氯化铵 (NH_4Cl) 则是氯与氨的化合物, 含有 25~26% 的氮和高达 66% 的氯, 在日本主要是作为水田用的氮肥。硫酸铵和氯化铵都是工业上的副产品, 含有的氮又同样都是氨态氮, 作为氮肥具有非常相似的特点。但是, 因为与氨结合的元素不同, 在适用作物种类和施用后给土壤带来的影响有相当大的差异。本编就硫酸铵和氯化铵的异同做一简单的说明。

1. 生产方式和生产量

硫酸铵主要是钢铁工业和化学工业生产中回收得到的副产品。主要有以下 3 个来源。

- ① 在焦炭生产过程中所发生的焦炭煤气含有一定的氨气, 用硫酸来吸收焦炭煤气中的氨, 反应生成硫酸铵后加以回收, 称之为焦化级硫酸铵。每生产 1 吨焦炭大概可以回收 11~17 公斤硫酸铵。日本主要生产焦化级硫酸铵的厂家有日本制铁公司, JFE 钢铁公司等。
- ② 在己内酰胺的合成过程中需要使用氨, 采用硫酸来回收这些合成后留存下来的氨反应可生成硫酸铵, 称之为己内酰胺级硫酸铵。因己内酰胺的合成方式不同, 每生产 1 吨己内酰胺可以回收 1.5~4 吨硫酸铵。现在日本国内生产己内酰胺级硫酸铵的产家只有宇部兴产。
- ③ 从丙烯酰胺的合成过程中回收的硫酸铵, 称之为丙烯酰胺级硫酸铵。每生产 1 吨丙烯酰胺大概可以回收 1.4~1.6 吨硫酸铵。在日本, 生产丙烯酰胺级硫酸铵的有东丽和吴羽化学等厂家。但是, 随着不使用氨的丙烯酰胺合成技术的普及, 丙烯酰胺级硫酸铵的生产量大大减少。

日本国内的硫酸铵生产量在 1960 年代到 1970 年代前期为高峰期, 1966 年的生产量为 265 万吨。此后, 随着钢铁产业和化学产业的衰退, 硫酸铵的生产量也逐年减少。2015 年以后, 日本国内的硫酸铵生产量大约在 90~110 万吨/年, 其中焦化级硫酸铵 23~26 万吨, 其余的是己内酰胺级和丙烯酰胺级硫酸铵

国外部分使用煤炭的火力发电站还采用液氨来进行烟气脱硫, 生成硫酸铵后回收。这类硫酸铵被称为烟气脱硫级硫酸铵。1 吨氨可以吸收 2 吨二氧化硫, 反应生成约 3.8 吨硫酸铵。

关于硫酸铵的详细的生产和回收工序可参考本网页登载的「肥料制造学」中的「硫酸铵」一文(日文)。

氯化铵基本上都是氨-碳酸钠并产法生产碳酸钠时得到的副产品。这是用食盐(氯化钠)为原料生产碳酸钠时, 用氨来吸收放出的盐酸, 反应生成氯化铵。每生产 1 吨碳酸钠可以得到 1 吨氯化铵。关于氯化铵的详细生产过程可以参考本网页登载的「肥料制造学」中的「氯化铵」一文(日文)。

日本国内氯化铵的生产在 1960 年代后期到 1970 年代末期是最盛期, 1968 年的氯化铵生产量达到 81.6 万吨。日本国内只能消费其中一小部分, 剩余的氯化铵大量出口到国外。但是, 1990 年以后, 由于国内复合肥料的普及, 加上主要进口国的中国也建成投产了多数氨-碳酸钠并产法的装置, 不需要进口氯化铵。日本生产的氯化铵无法消化, 只好改成生产成本低廉的副产氯化钙方式。加上又废弃了一批老朽化了的碳酸钠生产设备, 导致氯化铵的生产量大幅度

下降。现在日本国内只有中央玻璃公司 1 家仍生产氯化铵，每年生产量只有 6~7 万吨。

2. 成分和品质

硫酸铵因为生产工程的不同，成分和品质有很大的差异。通常，己内酰胺级硫酸铵品质最好，为粒径 0.5~5.0mm 的白色或淡黄色的透明方形或菱形结晶，含氮量在 21%以上(图 1)。日本宇部兴产的己内酰胺级硫酸铵因为采用了特殊的结晶方法，形成了中央陷入的串珠状结晶(图 2)。



图 1. 中国产 2~4mm 己内酰胺级硫酸铵



图 2. 宇部兴产 2~4mm 己内酰胺级硫酸铵

丙烯酰胺级硫酸铵是粒径 0.5~1.5mm 的透明白色或半透明茶色的菱形结晶，几乎没有粒径超过 2mm 的大颗粒结晶。含氮量 20.8~21%。

焦化级硫酸铵多数是粉状小结晶，部分质量好，杂质少的产品结晶可达到 3mm，呈菱柱状。即使是粒径大于 2mm 的结晶也因为晶体构造有缺陷，结晶松脆，容易开裂粉化。按混入硫酸铵内的煤焦油含量多寡，外观呈白色到淡灰色。含氮量大概是 20~20.8%。

火力发电站脱硫得到的烟气脱硫级硫酸铵含有较多的烟尘，外观上为灰色的粉状，没有较大颗粒。含氮量多在 17~20%之间。

这些硫酸铵的品质是己内酰胺级硫酸铵 > 丙烯酰胺级硫酸铵 > 焦化级硫酸铵 > 烟气脱硫级硫酸铵。价格也是同样的顺序。

氯化铵是白色透明的立方体结晶，但因结晶的析出条件不同，亦会出现星状或树枝状的结晶。氯化铵的结晶很脆弱，即使是形成了大颗粒结晶，很快就会因外力而破碎，所以都是粒径在 0.5mm 以下的粉状晶体。结晶析出后，对离心分离后的产品是否加以干燥，又分为湿铵和干铵。只经过离心分离，没有进行干燥的产品为湿铵，含水量约为 5%，含氮量在 23.5%以上。离心分离后再进行了干燥的产品为干铵，含水量低于 1%，含氮量在 25%以上。值得注意的是，湿铵和干铵只是在含水量上有区别，其他的质量方面是完全一样的。日本只生产干铵，没有湿铵。

3. 用途

硫酸铵基本上是根据颗粒的粒径来决定其用途。大体上是粒径 2~4mm 的大颗粒产品用于 BB 掺混肥和单肥，粒径 1~2mm 的中颗粒产品用于单肥，粒径在 1mm 以下的粉末状产品则多用于复合肥的原料或挤压颗粒的原料，但亦有直接用于单肥施用的。

因为硫酸铵含有多量的硫，能够给作物提供硫元素，适合用于水稻和各种旱地作物，既可以作为基肥，又可以用于追肥，属于万能型氮肥。缺点是含氮量低，只有 17~21%，不到尿素的一半，不适合用于配置高氮型复合肥和掺混肥。限制了它的用途。

硫酸铵在土壤化学上属于酸性肥料，硫酸铵的氨态氮被吸收后，留下的硫酸根会使土壤偏向酸性。利用这个性质，可使用硫酸铵来对盐害土壤和碱性土壤进行改良。弱碱性的土壤长期使用硫酸铵等的话，可以逐渐地降低土壤 pH。

氯化铵因为难以形成大颗粒结晶，所以都是粉状的小结晶产品，不适合用于 BB 掺混肥和单肥，基本上都是作为复合肥的原料（图 3）。但是，从 2010 年以后，使用挤压成型造粒法生产粒径 3~5mm 的挤压颗粒产量快速增加。这些挤压成型为大颗粒的氯化铵可以用于 BB 掺混肥和单肥（图 4）。



图 3. 氯化铵（干铵）



图 4. 氯化铵的挤压颗粒（粒径 3~5mm）

氯化铵也是属于土壤化学上的酸性肥料。氯化铵含有高达 66% 的氯元素，其含量甚至高过了食盐。氯化铵的氨态氮被吸收后，残留下来的氯离子若不能被降雨或灌溉水冲洗流失的话，会积累在土壤里引起盐害。根据中国农业科学院的调查报告（注 1），在降雨稀少的干燥地区施用氯化铵后，若没有灌溉的话，氯化铵中的氯离子在土壤中的残留率达到 48.1~67.8%，即使进行了灌溉，氯离子在土壤中的残留率仍有 20.7~46.0%。在旱地施用氯化铵后，短期内土壤 pH 有可能降低 0.96~1.2，但在水田上则没有这种现象。这是氯化铵与硫酸铵最大的相异处。另外，除了氯化铵之外，含有高浓度氯的氯化钾也有可能引起类似的现象。

4. 适用农作物种类和注意事项

硫酸铵所含的氮是氨态氮。施用后，硫酸铵溶解释放出的铵离子会被土壤胶体吸附，不易随水流失，适用于水田和旱地。硫酸铵还含有多量的硫元素，最适宜作为农作物的硫养分供应源。特别是洋葱，大葱，大蒜，萝卜，茶等需要依靠体内合成的含硫化合物来提升自身特有风味的农作物最适合使用硫酸铵为氮肥。

在水田上施用硫酸铵后，残留的硫酸根在潜水缺氧的环境下容易被还原生成硫化氢。若是土壤含铁量低的老朽化水田，容易因为硫化氢而伤及水稻根，影响水稻对养分的吸收，造成减产。这种现象在日本被称为「秋落」。可采用在秋季收割水稻后到明春插秧前将稻田保持在无水干燥状态，以促进稻田耕作层下部的氧化来进行预防。在水稻的栽培期间也可以采用中途排水晒田的方法来消除下层土壤的还原状态。在日本，因为采取了上述的措施，除了排水不良，一直保持冠水状态的多湿田之外，硫酸铵含有的硫酸根基本上不会给水稻生育带来不良影响。

氯化铵因为含有大量的氯，不适合用于旱地，特别是降雨量少又没有灌溉设施的旱地。另外，有部分农作物种类对氯的存在相当敏感，施用多量的含氯肥料后，会对其生长或收获物的品质有不良影响，称之为氯敏感植物（chloride sensitive plants）。因此，降雨量少又没有灌溉条件的干旱地区和氯敏感植物尽量避免使用氯化铵。在日本，氯化铵大都是用于生产水稻用复合肥原料，施用后，肥料中的氯离子会随着灌溉水流失，不会出现不良影响。

另一方面，棉花和黄麻等纤维作物嗜好氯。若土壤中氯不足的话，成长后的这些纤维作物的纤维短，拉伸强度下降。若施用氯化铵作为氮肥，可使得纤维作物的纤维变长，拉伸强度增高，品质上升。椰子，棕榈之类原产于海岸的植物对氯的耐性高，适当地施用氯化铵会有促进生长，增加结果率的效果。

5. 价格

在国际惯例上，氮肥的国际市场价格是以生产量和销售量最大的尿素为基准。未筛分的己内酰胺级硫酸铵的 FOB 价格（出口港的船上交货价）大体上相当于同时期的尿素 FOB 价格的 45~50%，筛分后的大颗粒硫酸铵则相当于 55~60%。若是丙烯酰胺级硫酸铵和焦化级硫酸铵则更为便宜，只是尿素价格的 40%左右。若以含氮量的百分比来比较的话，硫酸铵每个单位含氮量的价格基本上与尿素相同或稍微高一些。

氯化铵因为在用途和农作物种类上有一定的限制，加上不适宜施用于干旱地区，用途较窄，价格当然也上不去。通常，氯化铵的价格要低于己内酰胺级硫酸铵，与焦化级硫酸铵相等。但是，氯化铵的含氮量为 25%，高于焦化级硫酸铵的 20~20.5%，每个单位含氮量的价格要比尿素低很多。所以廉价的低含量复合肥或 BB 掺混肥多使用氯化铵为原料。

以上所示的价格相比较是国际肥料贸易上的习惯。日本肥料用的尿素基本上依靠进口，国内价格要比国际价格高出一截。硫酸铵则是国内每年有 100 万吨左右的生产量，单靠国内不能全部消费掉，将近一半要出口到国外。所以作为复合肥原料用的粉状小颗粒硫酸铵价格非常便宜，不到尿素价格的 30%。只是可以作为 BB 掺混肥用的大颗粒结晶硫酸铵价格可达到尿素价格的 60%前后。这也是日本国内硫酸铵的消费量远远超出尿素的原因之一。

另一方面，日本国内的氯化铵生产量很少，达不到国内消费量的一半，每年需要进口 7.5~8 万吨来供给国内生产复合肥。因此，日本国内的氯化铵价格要比硫酸铵高出 30~50%。

注 1：李家康，林葆：含氯化肥科学施用和机理研究的回顾与展望、中国农业科学, 2007, 40(增刊): 3163-3173.