

File No. 43

日本磷肥产业的历史

化肥的历史是从磷肥开始的。1840 年英国的 J. B. Lawes 使用硫酸来处理磷矿石，得到了具有一定水溶性的过磷酸钙，并通过植物栽培试验证实了其肥效后，1843 年在英国伦敦近郊建设了磷肥工厂，正式开始生产和销售过磷酸钙。这是历史上关于化肥工业的最初记载。

1884 年，日本的高峰让吉从美国带回了 4 吨南科罗拉多州产出的磷矿石进行试验，1886 年仿照英国 J. B. Lawes 建设的过磷酸钙生产设备和方法，试制成功了过磷酸钙，1888 年正式投入生产。以后，又开始了重过磷酸钙，托马斯磷肥，钙镁磷肥等磷肥的生产。1930~1960 年代是日本磷肥产业最繁荣的时代，生产的磷肥不仅满足了国内的需求，还大量出口到国外。但是，日本完全没有磷矿资源，所需的磷矿石全部依赖进口。加上环境问题和生产成本的高涨，日本的磷肥厂家没能及时转换生产高含量，高附加价值的磷铵（磷酸一铵和磷酸二铵）。所以从 1970 年代后期起日本的磷肥产业急速衰退，大批磷肥产家关闭或转行，2010 年的磷肥生产量只是 1960 年代最盛时期的 2%。

本篇简单介绍日本磷肥产业的兴起和衰退之历史，供读者参考。

1. 过磷酸钙

日本的过磷酸钙产业是从高峰让吉创立了东京人造肥料（现在日产化学的前身），建设了釜屋堀工厂，1888 年正式生产过磷酸钙开始的。因为过磷酸钙只是将磷矿石粉碎后添加硫酸进行反应处理后熟化一段时间就可以得到产品，具有生产方法十分简单，不需要复杂的反应设备，投资低，建设快等特点，很快就其他业者参入了这个行业，短期间内就成为日本生产量最大的化肥种类。1912 年的过磷酸钙产量达到了 44.3 万吨，远远超出了同年的硫酸铵 7000 吨，石灰氮 5000 吨的产量。

1913 年住友集团为了解决爱媛县新居滨市的冶炼厂（将别子矿山产出的铜矿石冶炼成铜）排出的亚硫酸废气造成的环境污染问题，将亚硫酸废气回收生成的硫酸用于生产过磷酸钙。这是史上最早在防治环境污染中使用化学方法进行废弃物再利用的最初记录。因利用该方法生产过磷酸钙为契机，诞生了住友化学。1941 年珍珠湾事件爆发，在日美开战之年日本的过磷酸钙生产能力达到了 212 万吨，实际生产量 164 万吨。第 2 次世界大战前，日本的磷肥基本上是过磷酸钙 1 枝独秀。日本的肥料公司大部分是以过磷酸钙的生产而起家的。

但是，战争对日本的产业破坏很大，磷肥产业也不例外。1945 年战争结束后，过磷酸钙的生产能力只剩下 60 万吨，减少了 74%，生产量只有 1.3 万吨，还不到战前最盛期的 1%。战后在粮食增产政策的指导下重新开始了磷矿石的进口，以复兴融资为主（到 1949 年为止过磷酸钙设备投资额的 80%以上是来自复兴融资）对过磷酸钙生产设备进行修复和新建，1949 年过磷酸钙产量恢复到 123 万吨。以后，过磷酸钙生产能力不断增加，1960 年达到 330 万吨，实际生产量 213 万吨，出口超过 10 万吨，是日本过磷酸钙产业的最高峰。进入到 1970 年代后，磷肥消耗的重点转到了复合肥和 BB 掺混肥上，加上磷矿石的进口成本增高和生产成本的上升，作为单肥使用的过磷酸钙很快就失去了人气，生产量和销售量急速下降。2000 年以后与重过磷酸钙一起被排除出日本主要肥料生产量统计的范围。2010 年日本国内生产的过磷酸

钙推算大概在 16 万吨左右。

图 1 是日本最早的过磷酸钙工厂内的相片。拍摄时期是 1910 年代，场所是东京人造肥料改名为大日本人造肥料（现在的日产化学）后的釜屋堀工厂。图 2 是大阪硫曹株式会社（现在的日本曹达公司）在 1901 年登载的过磷酸钙肥料的广告和住友化学在 1960 年代定制的过磷酸钙肥料的广告牌。

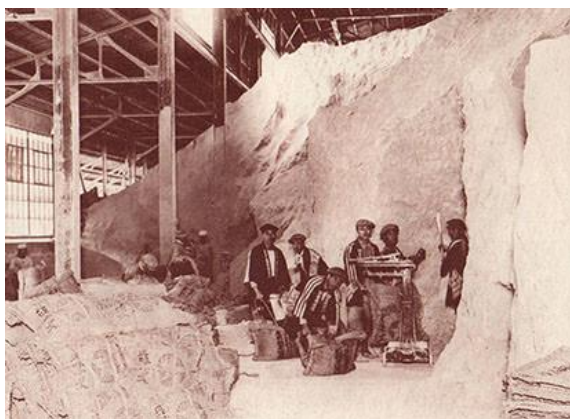


图 1. 大日本人造肥料的过磷酸钙工厂



图 2. 过磷酸钙的广告和广告牌

2. 重过磷酸钙

重过磷酸钙与过磷酸钙相似，都是以水溶性的磷酸一钙和少量可溶性的磷酸二钙为主要成分的磷肥。不同之处只是过磷酸钙是用硫酸来分解磷矿石，而重过磷酸钙则是用磷酸来分解磷矿石得到的产物。生产设备和工序与过磷酸钙基本相同，技术上也没有难点，所以过磷酸钙厂家很容易改换生产重过磷酸钙。但是，在第 2 次世界大战前，廉价的过磷酸钙受到农户的欢迎，高价的重过磷酸钙只是停留在研究和试制阶段。

第 2 次世界大战后，日本的过磷酸钙生产能力急速恢复和扩大，很快就陷入了生产过剩的局面。为了打开困境，部分厂家开始正式生产和销售高磷含量的重过磷酸钙。特别是 1950 年代后期，因为过磷酸钙的国内使用量和出口量减少，整个过磷酸钙产业出现了过剩。1963 年日本政府通产省发出行政指令，对过磷酸钙的生产实施规制。部分厂家为了回避过磷酸钙的生产规制，转产重过磷酸钙，1950 年只有 1200 吨的重过磷酸钙生产量到 1962 年突破了 1 万吨，1969 年达到 10.7 万吨。但是，与过磷酸钙同样的理由，重过磷酸钙也逐渐退出了磷肥的舞台，在 2000 年被排除出日本主要肥料生产量统计的范围。2010 年日本国内生产的重过磷酸钙推算为 7000 吨左右。

3. 钙镁磷肥

1939 年德国在磷矿石里加上消石灰和蛇纹岩，加热使其熔融后在水中急速冷却生成的乌妮

哇坡磷肥 (Uniwapo Phosphate) 是钙镁磷肥的前驱。1943 年美国的 TVA (Tennessee Valley Authority, 田纳西河流域开发公社) 在磷矿石的加热脱氟实验中发现了在磷矿石里加上硅酸镁后加热熔融可以生成可溶性的磷酸盐。1946 年美国的 Permanent Metals 公司开始了钙镁磷肥的生产和销售。这是世界上最初的钙镁磷肥的工业化生产。但是, 钙镁磷肥是碱性肥料, 在酸性土壤不多的美国没能够得到普及推广。

日本国土多是酸性土壤, 还有大面积的长期耕作导致粘土矿物和铁等元素大量流失的老朽化水田, 需要施用无硫酸根的盐基性磷肥。在美国开始了钙镁磷肥的生产后, 日本马上就对含有多量的钙镁硅养分, 呈碱性反应的钙镁磷肥发生兴趣, 1947 年开始了关于钙镁磷肥的调查和试验, 确认对老朽化水田具有良好的修复效果后, 1950 年正式开始了钙镁磷肥的工业化生产, 当年的生产量就达到了 1.9 万吨。以后, 作为唯一的碱性磷肥在酸性土壤和水田有良好的肥效后, 许多肥料厂家纷纷上马, 钙镁磷肥工厂数量和生产能力快速增长。10 年后的 1960 年有 12 家公司 15 间工厂生产钙镁磷肥, 生产能力达到 92 万吨, 实际生产量 41 万吨, 出口 2.6 万吨。1978 年更达到了生产量 58 万吨的高峰。从 1960 年到 1986 年为止基本上维持在每年 30~50 万吨的生产量。但是, 随着磷矿石的进口成本上升和加热熔融需要消耗大量的能源, 生产成本高, 加上钙镁磷肥是碱性肥料不易与其他肥料混合造粒成复合肥和外国进口的廉价肥料数量的增加等原因, 钙镁磷肥的生产量和使用量急速下降, 厂家也大幅度减少。2010 年只剩下 2 家用电炉和 1 家用平炉生产的厂家, 生产能力 11.5 万吨, 生产量 4.7 万吨。

钙镁磷肥的生产方式有使用电力加热的电炉法和使用焦炭加热的平炉法 2 大类。在日本, 构造简单, 初期投资少的电炉法是生产钙镁磷肥的主流。1960 年代后, 日本的钙镁磷肥生产技术被输出到海外, 在中国, 韩国, 巴西, 南非等国得到了推广普及。现在, 中国, 巴西和南非仍有较大的钙镁磷肥生产量。

图 3 是现在仍使用电炉法生产钙镁磷肥的南九州化学的厂房外观。



图 3. 日本南九州化学的钙镁磷肥工厂



图 4. 日本小野田化学的烧成磷肥用的回转炉

4. 烧成磷肥和重烧磷

烧成磷肥是将磷矿石和碳酸钠按照一定的比例混合后, 用回转炉加热到 1350~1500°C, 除

去磷矿石含有的氟后得到的枸溶性磷肥。烧成磷肥是 1951 年日本庆应大学的山口太郎教授开发出来后，1952 年小野田水泥（现在的太平洋水泥）中央研究所将其工业化，1955 年小野田肥料（现在的小野田化学）开始正式在日本生产销售。烧成磷肥是日本开发的磷肥，与钙镁磷肥的不同处是不使用蛇纹岩或橄榄岩之类的含镁矿物，而是直接使用碳酸钠作为助溶剂，既可以提高枸溶性磷的含量，又可以将磷矿石含有的钙变成氢氧化钙，含有的硅变成枸溶性的硅酸钠，成为含有钙和硅的枸溶性磷肥。

随后，小野田肥料在烧成磷肥中又加入磷酸进行处理，使其成为既有枸溶性磷又有水溶性磷的磷肥，命名为重烧磷。重烧磷的意思是首先将磷矿石烧制成烧成磷肥后，再添加磷酸进行加工，是经过了 2 重加工得到的磷肥。该公司还有一种是将烧成磷肥粉碎后加上蛇纹岩或橄榄岩之类的含镁矿物粉末，再用粗磷酸料浆进行造粒得到的重烧磷镁肥。

烧成磷肥的厂家只有小野田化学一家，因为受生产成本限制，到 2000 年为止每年的生产量只是 2~4 万吨，2000 年以后更是减少到 1 万吨以下。2009 年的生产量只有 7600 吨。在生产烧成磷肥时产生的有害氟气体被回收生成氟化钠，作为合成冰晶石的原料，在小野田化学的门司工厂内生产冰晶石。

图 4 是小野田化学的烧成磷肥生产用的回转炉设备。

5. 托马斯磷肥

托马斯磷肥是使用托马斯转炉炼钢时发生的炼钢炉渣，又称为托马斯炉渣。托马斯转炉在炼钢时需要在铁水里加入氧化钙（生石灰）和吹入空气，铁水和生石灰中所含的磷被氧化生成五氧化二磷后再与钙镁硅等结合形成炉渣。在排渣时将其冷却后粉碎就成为托马斯磷肥。托马斯磷肥是暗褐色比重大的结晶性粉末，所含的磷是枸溶性的，还含有枸溶性的钙镁硅等养分。从广义上看，托马斯磷肥是钙镁磷肥的一种。

1878 年英国的托马斯 (S. G. Thomas) 发明了托马斯转炉后，在欧洲以德国为中心得到了普及。1882 年德国的 Wagener 报告说托马斯转炉的炉渣含有枸溶性磷，可以作为磷肥使用后，托马斯磷肥很快就在欧洲，特别是西欧各国受到了农户的欢迎，得到广泛地施用。1960 年代德国的托马斯磷肥生产量达到每年 250 万吨。日本是在 1918 年日本钢管公司（现在的 JFE）的川崎工厂导入了托马斯转炉后，作为副产品也开始生产托马斯磷肥。第 2 次世界大战时因为需要大量钢铁，作为副产品的托马斯磷肥也大量生产。仅在 1941 年就生产了 8.7 万吨。但是，战争末期钢铁厂受到很大的破坏，战后的 1948 年托马斯磷肥只生产了 93 吨。

第 2 次世界大战后，随着钢铁产业的复兴，托马斯磷肥的生产量也随之增加，1956 年生产了 6.4 万吨，成为战后的新纪录。但是，随着炼钢技术的进步，从 1950 年代中期开始托马斯转炉急速地被纯氧顶吹转炉（LD 转炉）所代替，托马斯磷肥的生产量迅速下降，1960 年代初就完全消失了。现在日本完全没有托马斯磷肥。

图 5 是日本钢管公司京叶炼钢厂在 1937 年到 1957 年使用的托马斯转炉，现在仍作为工业遗产留在该炼钢厂内。

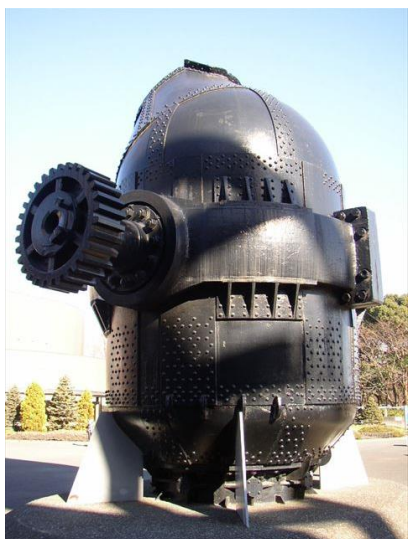


图 5. 日本钢管公司京叶炼钢厂的托马斯转炉

图 6. 1950 年代的复合肥广告牌

6. 复合肥

日本在 1950 年代以前，化肥主要是硫酸铵和尿素为代表的氮肥，过磷酸钙为代表的磷肥，氯化钾和硫酸钾为代表的钾肥，基本上作为单肥施用的。从 1950 年代开始将氮磷钾混合造粒形成复合肥。因为复合肥种类多，施用便利，可按照栽培作物的种类和生产阶段选择合适的肥料等优点，大受农户的欢迎，迅速得到推广普及。过磷酸钙和钙镁磷肥之类的磷肥单肥使用量逐渐减少，磷肥厂家也多转行生产复合肥。日本在 1920 年代开始生产的复合肥生产量在 1956 年达到了 100 万吨，1974 年超过了 500 万吨。但是随着日本的工业化和现代化的进展，农业人口和耕地面积持续减少，加上进口肥料的增加，日本的复合肥生产量不断下降，2010 年只生产了 134 万吨。

初期的复合肥中的磷养分主要是以硫酸分解磷矿石得到的粗磷酸液或硝酸分解磷矿石得到的磷硝酸液为原料，加上合成氨或硫酸铵和氯化钾等原料进行反应后造粒而成的产品。按照磷养分的来源被分为硫磷铵系列和磷硝铵系列 2 大类。因为生产成本的原因，在 1970 年后采用进口磷铵（磷酸一铵或磷酸二铵）为原料的单纯混合造粒法生产的复合肥开始增多。到 1980 年代末期为止复合肥还是以粗磷酸液等为原料进行化学反应的生产方式为主，但到了 1990 年代则被进口磷铵为原料的混合造粒方式所取代。1970 年使用粗磷酸或磷硝酸液为原料生产复合肥的厂家有 23 家公司 26 间工厂，磷养分的生产能力（换算成 P_2O_5 ）为 78.5 万吨。1990 年则剩下 8 家公司 9 间工厂，磷养分的生产能力（换算成 P_2O_5 ）为 51.1 万吨。到了 2010 年只剩下了 2 家公司 2 间工厂仍使用粗磷酸或磷硝酸液为原料生产复合肥。