

氨 法 制 氰

原 教

科学技术出版社

氮 制 法 氰

江苏工业学院图书馆
藏书章

科学技术出版社

1959年·北京

前 言

“氰法制氮”的研究所以能有些小成就，主要是由于中共遵义地委的重视和遵义磷肥厂党委的大力支持，以及中央化工部西南工作组同志们的具体协助才取得的。

“氰法制氮”在“化学工业”第九期发表后，几个月来，陆续接到来自全国各地的电报、电话、信件将近百封(次)之多，也有直接派人来遵义学习的。科学技术出版社约我把它写成小册子，起初我觉得我们的中型试制尚不很成熟，所以拖了一段时间。后来觉得这是我们当前“小型为主，土法先行”来生产氮肥，以保证粮食大丰收的一个方向；把情况交给大家，一定会解决得更好。所以才答应把它整理出来，向大家作个汇报，权当抛砖引玉吧！

成稿仓促，错误之处尚请指正。

原毅于贵州遵义

目 次

第一章 概述	1
第二章 原理	2
第三章 生产流程	3
第一节 原料的制备	3
第二节 氮化	5
第三节 水解	9
第四节 产品加工	10
第五节 原料的循环使用	11
第六节 注意事项	12
第四章 分析方法	12

第一章 概 述

党中央指示工农业的发展要同时并举，一切工作都要为三个元帅、两个先行服务。粮食是元帅之一，而从我国的具体情况出发，要发展农业生产，提高粮食的单位面积产量，最有效的方法之一就是大力生产化学肥料，增加单位面积的施肥量，以保证粮帅升帐。

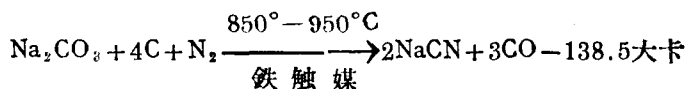
在化学肥料中，“氮、磷、钾”植物三要素中氮肥要占相当大的比例，它的肥效也是非常显著的：施用1市斤硫酸铵，每亩可增产水稻及麦类作物4—5市斤；增产棉花半市斤到1市斤；增产小米及玉米等杂粮5—8市斤；增产白菜60—70市斤及菠菜50—65市斤等。由这些数字可以看出，生产氮肥的意义是很重大的。又由于氮肥是农作物需要最多而一般土壤又比较缺乏的一种养分，它的作用能使作物的枝叶生长茂盛，颜色浓绿，提高种子的质量及产量，并能使作物抗灾力增强。作物如果缺少氮肥，就会使作物的枝叶发黄，生长机能停滞，收成必然减少。

氨法制氨是在低压或常压下从空气中取氮的一种方法，设备简单，主要设备有石碾、离心式鼓风机或手摇压风机、耐火罐子、水解锅（12公厘钢板作成）、冷凝器、搅拌器、铁锅和木桶等。所需原料也非常简单，主要是空气、水、煤（焦炭或木炭更好）和小量的纯碱与赤铁矿粉。投资很小，一个年产200吨硫酸铵的厂子，最多投资不过5,000元。这样生产出来的硫酸铵成本也很低，就拿我们现在中型试制转化率为15%的来计算，每100公斤纯碱可得5公斤100%的氨，可生产20公斤硫酸铵，

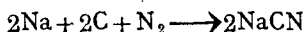
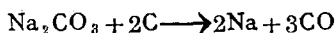
成本約需0.4元左右。将来轉化率肯定要提高的，提高后成本必然会显著的降低下来，这是沒有疑問的。所以我們說氰法制氨是符合小型为主，土法先行，保元帥，护先行的方針的，也是我們地方上办工业的一个发展途径。同时，氰法制氨的制造工艺过程简单，技术要求不高，而最主要的优越性还是在操作过程中不需要高压，仅在水解时需要15个大气压；在常压下通过热蒸汽也可水解。这一点与合成氨需要300个大气压悬殊很大，所以农村人民公社、各个中学里都能办，就地办、就地用，若不运输，生产出氨水稀释到2%以下就可施肥。所以这一方法可遍开花，这也就是它的最大的优越性。

第二章 原 理

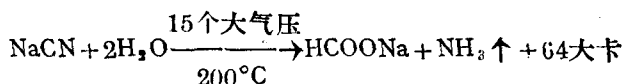
氰法制氨是用純碱、煤粉(焦炭或木炭粉更好)为原料，以鉄为触媒，在850°—950°C的温度下通以氮气，即生成氰化鈉及一氧化碳。其反应式如下：



在反应中，純碱被碳还原，先生成金属鈉，再与碳及氮起作用生成氰化鈉：



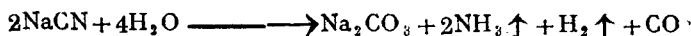
生成的氰化鈉混合物，隔絕空气冷却，加水浸出。取浸出液在200°C、15个大气压下水解以制得氨。水解反应式如下：



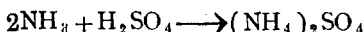
或使其氰化鈉混合物保持在500°—550°C左右，通入过热

蒸汽，氰化鈉即水解而产生氨：

500°-550°C



氨經过冷却再被水吸收，即生成氨水；若被硫酸吸收，便生成硫铵：



或得出氨水后，再用硫酸中和亦可得硫铵：



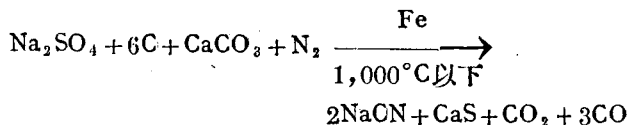
第三章 生产流程

第一节 原料的制备

1. 原料的选择 对于主要原料純碱，炭粉及鉄触媒必須进行适当的选择。

炭粉以木炭粉、焦炭粉較好，而含硫量低固定炭高的无烟煤也可以使用。

一般的商品純碱都可使用。产芒硝的地区，可以直接用芒硝(硫酸鈉)作原料。用芒硝作原料时，必須加一定比例的石灰石(碳酸鈣)；据四川介紹的資料，芒硝、石灰石、炭粉及鉄粉的比例是 1 : 1 : 1 : 0.5。芒硝一般含有結晶水，使用时必須在鉄鍋中把結晶水赶走，成为无水芒硝再用，純度要求在96%以上。石灰石的純度也应在96%左右。用芒硝为原料的反应式如下：



如用含有結晶水的芒硝，待配好料以后，烘料或氮化时必然成餅，影响爐料的机械强度，且使爐料的孔度不好，不易氮化。

鉄触媒选用金属鉄粉、綠矾(硫酸亞鉄)、草酸亞鉄等都可以。我們用的鉄触媒是赤鉄矿粉(三氧化二鉄)及碱性碳酸鉄两种。赤鉄矿粉的熔点較低，配料比例不宜过高。上海介紹草酸亞鉄較好，我們試了一下，轉化率也沒有什么提高，当然还可再試一下。

碱性碳酸鉄的作法，是将綠矾加热水溶解，加入純碱溶液，至不发生沉淀为止，沉清后，傾去清液；用水洗沉淀数次，再将沉淀在鉄鍋中炒干，即得碱性碳酸鉄，放置备用。

草酸亞鉄的作法是将干木屑与烧碱(氢氧化鈉)(1 : 2)并加适量的水混合均匀，在 300°C 以下炒6小时左右(以不炭化为宜)，成黄色的团块，这是含有杂質的草酸鈉。向此团块中加两倍的沸水溶解，用布或棕片过滤，用直接火蒸发至有結晶薄膜时，取出放冷結晶。將結晶与母液分离后，便得粗制草酸鈉。將草酸鈉溶解，向其中加綠矾溶液，即有草酸亞鉄沉淀；至不发生沉淀为止，靜置沉清，傾去清液，略用水洗，將沉淀的草酸亞鉄干燥后即可使用。

2. 原料的粉碎 使用前应分別將純碱、木炭(焦炭或无烟煤)、鉄触媒碾細，并經過100目的篩孔篩过；鉄触媒在氮化后被还原成单体鉄，可以重复使用，顆粒愈細，需要量也愈少。所以若有条件时，鉄触媒最好能經過120目的篩孔。如沒有計目的設備，用細的馬尾筲篩也可以。

3. 配料比例 若按反应式的理論量、純碱与炭粉的比例是1 : 0.45，但炭粉必須超过理論量的60%左右，因为在高溫氮化时，炭粉要因氧气未除尽而燃烧損失一定数量；且炭粉多

时，可保持成型固体的机械强度，使氮化不受影响。关于配料比例，根据文献上有四种配料比(重量比)：

编号	炭粉	纯碱	铁触媒	
1	2	2	2	(赤铁矿粉)
2	1	1	2	(赤铁矿粉)
3	1.1	1	0.75	(碱性氧化铁)
4	54	45	2	(金属铁，若算成赤铁矿粉为10)

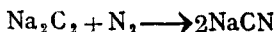
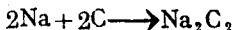
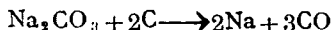
上面四种配料，我们都试了一下，以3、4种方式比较好；第3种配料以重量比配好就行了；第4种配料直接用2份金属铁也行，若用赤铁矿粉时是用10份，用10份的道理，是因为2份金属铁相当于6.25份赤铁矿粉，赤铁矿粉含三氧化二铁70%左右，因此要再加30%；故为10份左右。

4. 原料成型及干燥 将以上三种原料混合均匀，直接用粉状物氮化也可以，但必须装有搅拌器，每分钟搅拌10转左右。装搅拌器有一定的麻烦，且物料的孔隙度也不好，所以原料最好能成型后使用；成型时是将以上三种原料混合均匀后，加入适量的粘合剂如稀浆糊、木纸浆等搅合均匀，压榨成柱状或球形亦可。我们目前的成型是用的绞肉机，压成5公厘直径、长1—2公分的柱状体；压成以后，放在阴凉处晾干或在太阳下晒干均可；为了要使成型物料中不含什么水份，还必须在微火上烘干一下才行。

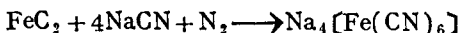
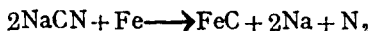
第二节 氮 化

在氰法制氨中，氮化是一个重要环节，必须很好掌握才行。氮化罐用耐火陶瓷(不上釉子的陶瓷)管，直径应当小些、高一些，即所谓细而长为合适。我们用的耐火陶瓷管直径约15—20公分、高1公尺左右。用金属氮化罐腐蚀性很大，反不如耐火陶瓷为好。在氮化过程中，应注意下面几个问题：

1. 氮化温度 氮化的最好温度是850°—950°C，若温度太低，如在800°C时几乎不起反应；而温度太高，则反应生成物会被破坏，因为在反应过程中要生成金属钠及碳化钠：

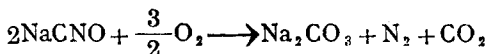
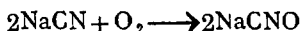


金属钠的沸点是880°C，碳化钠的沸点是700°C，所以温度若再高时就会使金属钠和碳化钠随废气带走；且温度若超过1,000°C而达1,080°C时，氰化钠能被铁所分解、其反应为：



所以温度应当很好地控制。

2. 氮气的精制 氮气的精制有三种方法，可以任择一种。但不管用那种方法，都必须尽可能地将氧除尽；因为氮气中如含有氧，会使氰化钠氧化为氰酸钠：



现在将三种去氧的方法分述于后：

①燃烧硫磺去氧：用鼓风机或手摇压风机将空气送入一燃烧的硫磺器中（铸铁或陶器均可），硫磺出来的气体用稀氨水或稀碱液将二氧化硫吸收后，即为无氧氮气，可通入氮化罐中氮化。燃硫精制氮气及氮化流程见图1。

②燃烧木炭去氧：同样用鼓风机等将空气送入燃烧的木炭层（1克分子氧需48克木炭），氧遇炭变成为一氧化碳或二氧化碳；炭先燃烧生成二氧化碳，再被灼热的炭还原生成一氧化碳：

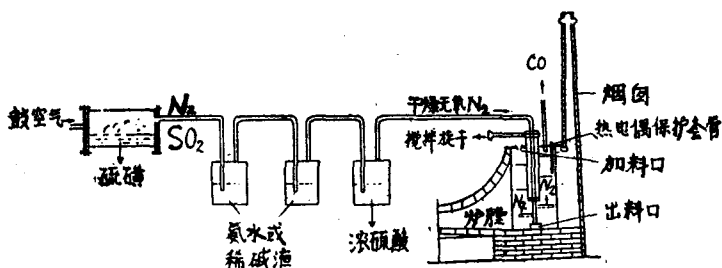
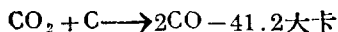
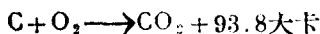


图1 燃硫精制氮气及氮化流程图



这样出来的气体成分约有1/3的一氧化碳，2/3的氮气，并含有少量的二氧化碳；这种气体用碱液吸收后，再经过浓硫酸脱水，即可得无氧氮气，通入氮化罐中进行氮化。燃烧木炭去氧流程见图2。

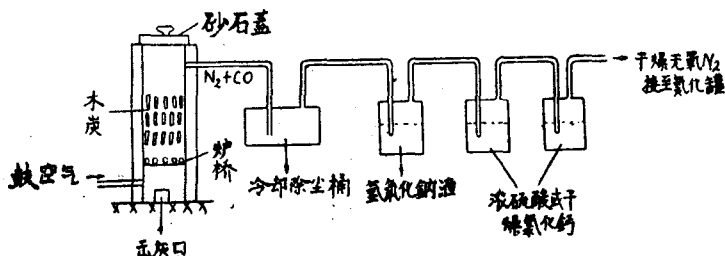


图2 燃烧木炭去氧图

③废铁丝去氧：把废铁丝或车床上车下来的铁屑装在氮化罐的下部，用鼓风机等鼓空气入浓硫酸中以除去空气中的水份，即可通入氮化罐的下层；经过赤热的废铁丝层后，氧与铁化合成氧化铁，无氧氮气到氮化罐上层进行氮化。这样得来的氮气虽比较纯，其中不含一氧化碳，对废气分析较易掌握；但废铁

絲去氧后留下大量氧化鐵需經常处理，且廢鐵絲耗量甚大，1克分子氧需112克鐵，不符合普遍推广的要求。所以还是前二种方法去氧較為合适。廢鐵絲去氧及氮化見圖3。

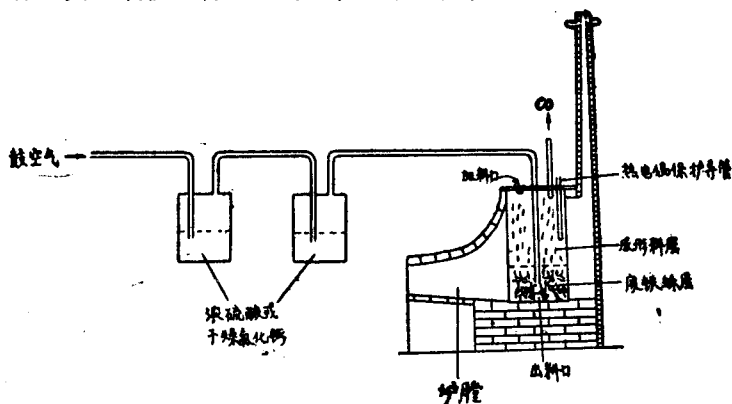


图3 廢鐵絲去氧及氮化

無論用那种方法去氧，除氧应当尽量除尽外，无氧氮气还必须干燥，否則会在氮化过程中提早发生水解現象，使生成的氰化鈉变成氨随废气跑掉。这是值得注意的。

关于氮气的用量，按理論來說，1公斤氰化鈉需要0.212立方公尺的氮气，但实际用量要超过很多；据資料介紹氮气用量应为理論量的20—50倍，那么1公斤氰化鈉(100%)須耗用98%的氮气8—10立方公尺；若控制得好，最低耗用量为1公斤氰化鈉5立方公尺氮气。

3. 反应时间 反应時間是根据料层的厚薄来决定，当然物料的孔隙度，溫度的高低，氮气的流量都有关系。我們中型試制用料約3公斤，物料孔隙度較好，溫度保持在850—950℃，氮气流量一般控制恒定，在这样的情况下，氮化時間約4—5小时。当然物料多些，物料层必然厚些，氮化時間就要久些。氮

化反应的終点，最简单的控制方法，是将放出的废气用火点燃，若废气不能再被燃烧时，即表示废气中已无一氧化碳，可認為終点已到。若有条件，可以对废气进行分析。用废鉄絲去氧，一氧化碳降至0.5%左右；燃烧木炭去氧时一氧化碳降低至3%左右，此时即可認為反应結束。

第三节 水 解

水解可分为加压和常压两种方法，現分別介紹一下：

1. 加压水解 将氮化好的氰化鈉等混合物，隔絕空气冷却后，取出該混合物，加約2倍的水，热至90°C左右，使氰化鈉充分溶出，用布或棕片过沪（沪液显混浊没有什么妨碍）。取沪液装入水解鍋中，密閉并与冷凝器接通，加热至200°C时（表压也是15个大气压），把开关打开一些，逸出的氨气經冷凝器冷却并用水吸收后，即成氨水。加压水解装置見图4。

2. 常压水解 用加压水解較好，但由于鋼材困难，目前不易普遍推广；所以用常压通过热蒸汽水解，較為方便省事，适宜于普遍推广，手續也比較简单，一个設備（是氮化罐也是水解設備）就能够得出氨水来。常压水解見图5。

氮化好以后不添火，使溫度慢慢降低至500°—550°C，不必放料就在原氮化罐中通入过热蒸汽水解即可得出氨水。在操作时只要把图5中的A处（氮化时的氨气导管）与过热蒸汽管接通；又把B处（氮化时逸出一氧化碳管）与冷凝器接通，这样通过热蒸汽后，便得氨水。操作非常方便，也沒有任何危险；只有一个缺点，就是在水解时因溫度很高，所以冲力很大，用两个容器吸收，有时仍吸收不完全而跑掉一部份氨，这就要在控制开关（銅球凡耳）处很好掌握，即当开始水解时，尽量开小一些，以后可逐漸放大一点这样就稍好一些。

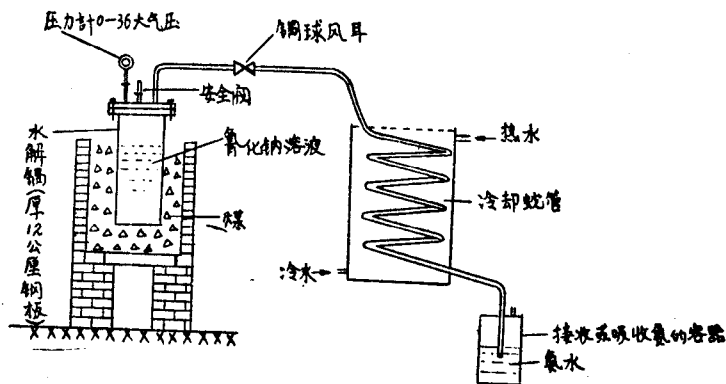


图4 加压水解装置图

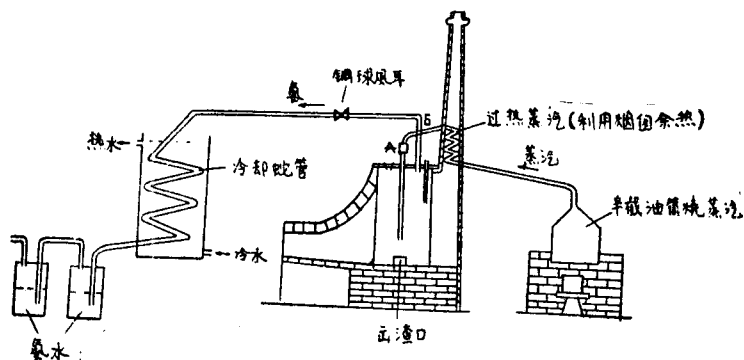


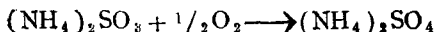
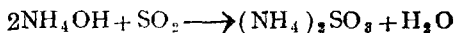
图5 常压水解图

第四节 产品加工

所谓产品加工，就是把得出的氨水制成便于运输的硫酸铵。如要在就地使用，当然也就不必要加工了；所以最好能就地产

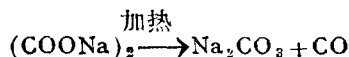
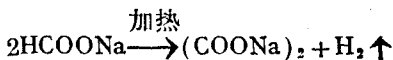
就地用，因为这样可节省不必要的人力物力的损失。但若要运输，就要进行加工，而产品加工也很简单，即是将所得的氨或氨水用硫酸吸收或中和后，浓缩至有结晶膜时（約32—35°Be'）放冷结晶，离心机分离，将结晶晾干，即得硫铵。母液經浓缩后，还可得出部份产品，或将母液合并于下次再进行处理。

若硫酸比較困难，可以燃烧硫磺（可利用燃烧硫磺去氧的一部份二氧化硫）向氨水中通入二氧化硫，氨水与二氧化硫生成亚硫酸铵，再通空气氧化，即得硫铵。其反应式如下：



第五节 原料的循环使用

水解后的渣子，在加压水解时是甲酸钠、金属铁粉、炭粉等；在常压水解时是碳酸钠、金属铁粉、炭粉等，均可以重复使用。常压水解时得的碳酸钠重复使用，当然不用說了。在加压时得的甲酸钠也一样的可以重复使用，只要将渣子放在鉄鍋內干燥，甲酸钠受热即分解为草酸钠，草酸钠再分解便得純碱。其反应式为：



由此可見甲酸钠是可以变成碳酸钠重复使用的，在理論上没有什么消耗；实际上消耗也不多，只作一些补充就行了。至于鉄粉更没有什么損耗，重复使用也无問題。消耗最多的，而要大量补充的还是炭粉；所以这种产品的生产，一定要在产煤地区进行就是这个道理。

第六节 注意事项

这一产品的生产，必须严格的注意防护工作，因为氰化钠是一种性质剧毒的东西，它的水溶液有强烈的腥味，多嗅就能中毒，并能穿透皮肤致人死命。因此在加压水解、将氰化钠等混合物溶解并移入水解锅时，操作人员应带上橡皮手套，防毒面具(或厚层口罩)，以保证生产安全。这是要特别注意的。

第四章 分析方法

一般的分析方法，和一般分析化学上能够解决得了的、不要经过特殊手续的一些分析方法在这里就不谈了。这里只谈两个在分析上要注意的问题：

1. 氰化钠的分析 分析氰化钠时，由于其中有很多杂质，如 CNS^- 、 S_2 、 Na_2CO_3 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 Na_2S 、 Na_2SO_4 、 NaCNO 等，在这些杂质中对分析氰化钠干扰最大的是硫；那么就必须先先将硫去掉，才能使分析得到正确的结果。去硫的方法是先先用镉氨络离子(或直接用硫酸镉)，使硫变成硫化镉(CdS)沉淀。具体作法，就是向分析溶液中加入镉氨络离子到不再生沉淀为止。过滤，用热水洗涤沉淀，直洗到洗液中加入硝酸银不生沉淀为止；向滤液(与洗液合并)中加入10%的碘化钾溶液及浓氨水各1c.c.，用硝酸银滴定，定出氰化钠的量。

计算： NaCN 的克当量数 $=N_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \times 2$

镉氨络离子的配制：称取硫酸镉18克，溶于100c.c.水中，加3N氨水到沉淀清亮为止，过滤沉淀，清液即是镉氨络离子 $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{++}$ 。

由上面的方法，分析出氰化钠的正确含量，那么我们的氮化率就很容易求出，只要将氰化钠的实际量被理论量除一下，

再乘100就是我們要求的氮化率了。

$$\text{氮化率} = \frac{\text{实际产NaCN量}}{\text{理論产NaCN量}} \times 100$$

下面我們再談談产氨率。要求产氨率先要求产氨量，产氨量就是将水解出来的氨以标准硫酸吸收，水解完后，以标准碱液反滴定，用酚酞作指示剂，二者之量相减即得产氨量。得出产氨量后代入下式即可：

$$\text{产氨率} = \frac{\text{实际产NH}_3\text{量}}{\text{理論产NH}_3\text{量}} \times 100$$

或不用标准硫酸吸收而用水吸收时，求产氨率用下式：

$$\text{产氨率} = \frac{\text{測定的氨量} \times 100}{\text{原料中純碱的用量} \times 0.32}$$

