

DICYANDIAMIDE

双氰胺结晶过程与 废渣利用

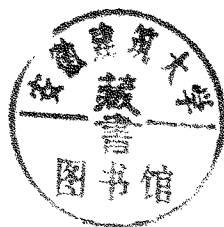
任永胜 段潇潇 蔡超 李平等著



科学出版社

双氰胺结晶过程与废渣利用

任永胜 段潇潇 蔡超 李平等 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

高品质双氰胺具有广阔的市场前景,因此开发高品质双氰胺制备技术及设备对于我国电石产业链实现高性能化、专用化、绿色化和高附加值化具有重要的意义,同时,双氰胺废渣“变废为宝”综合利用工作迫在眉睫。本书介绍了以下几个方面的内容:双氰胺的性质、生产原理、用途及标准;双氰胺结晶过程的基础数据,如溶解度、介稳区及结晶动力学数据;冷却-盐析耦合结晶技术、离子交换-结晶耦合技术制备高品质双氰胺的过程;双氰胺废渣制备碳酸钙晶须联产氯化铵过程研究。

本书可作为从事电石和石灰氮及其衍生物生产行业、氰胺行业及相关产品生产行业的科技人员与研发人员的参考书和工具书。

图书在版编目(CIP)数据

双氰胺结晶过程与废渣利用 / 任永胜等著. —北京: 科学出版社, 2018.6
ISBN 978-7-03-057398-8

I. ①双… II. ①任… III. ①氰基-结晶-化工过程 ②氰基-废渣-废物综合利用 IV. ①O621.12 ②X781.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第094196号

责任编辑: 朱 丽 李明楠 孙 曼 / 责任校对: 樊雅琼
责任印制: 张 伟 / 封面设计: 耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年6月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2018年6月第一次印刷 印张: 15 1/4

字数: 307 000

定价: 98.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

双氰胺(DCD)是重要的电石深加工产品,广泛用于医药、农药、化肥、电子、环保处理剂等领域,尤其是用于电子行业覆铜板的生产,这对双氰胺的纯度要求较高。近年来,我国宁夏回族自治区利用电石进行深加工生产的双氰胺,成为国际市场追捧的热门产品。在这种背景下,双氰胺生产企业数量快速增长。目前,我国是全球最大的双氰胺生产基地,共有 11 家生产企业。其中宁夏回族自治区有 7 家,产量占全国总产量的 70%以上,出口量占全国总出口量的 2/3 以上。但目前,我国只有少数厂家生产高纯双氰胺,采用的是传统的重结晶法,由于设备庞大、工艺复杂、成本高,产品的质量难以保证,使重结晶法的应用受到限制。由于高品质双氰胺具有广阔的市场前景,因此开发高品质双氰胺制备技术及设备对电石产业链实现高性能化、专用化、绿色化和高附加值化具有重要的意义。

本书共 5 章,第 1 章详细介绍了双氰胺的性质、生产原理、用途及标准;第 2 章系统地介绍了双氰胺结晶过程的基础数据,如溶解度、介稳区及结晶动力学数据;第 3、4 章分别介绍了冷却-盐析耦合结晶过程、离子交换-结晶耦合技术制备高品质双氰胺的过程;第 5 章系统介绍了双氰胺废渣的应用。本书阐述的学术内容主要取得了如下重要进展:

(1)系统测定了 278.15~323.15K 下双氰胺在水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙酮、*N,N*-二甲基甲酰胺六种纯溶剂,甲醇+水、乙二醇+水、*N,N*-二甲基甲酰胺+水二元混合溶剂,碱金属氯化物(氯化钠、氯化钾及氯化锂)水溶液中的溶解度数据。另外,测定了双氰胺在水、甲醇、乙醇三种溶剂中的介稳区宽度、成核动力学数据,并推断出双氰胺在三种溶剂中的成核机理,填补了国内外至今未见报道的双氰胺基础数据的空白。

(2)对双氰胺冷却-盐析耦合结晶过程进行了优化,考察了降温速率、搅拌速率、晶种加入量及盐析剂加入量对结晶过程的影响并进行了正交实验。

(3)系统研究了离子交换-结晶耦合技术制备高品质双氰胺的过程,并创新性地将多孔分形介质理论应用于双氰胺离子交换过程。

(4)首次报道了双氰胺废渣制备碳酸钙晶须并联产氯化铵工艺,在获得氯化铵-碳酸钙-水体系相平衡数据及碳酸钙溶解动力学数据的基础上,以浸取—除杂—合成晶须—联产氯化铵为技术路线,获得了双氰胺废渣制备碳酸钙晶须并联产氯化铵的工艺,为双氰胺废渣及其他钙基废弃物的资源化利用提供了一条新途径。

本书由任永胜和段潇潇统稿,任永胜撰写了第 1 章,任永胜、张宁、段潇潇、

朱秋楠撰写了第2章,段潇潇、蔡超、李平、张宁撰写了第3章,任永胜、段潇潇、郭学飞撰写了第4章,任永胜、孔令歆、赵海鹏、王进军撰写了第5章。朱秋楠负责本书部分图表的制作。曹晶、何婷婷、张雨佳、朱秋楠、路凯参与了本书的部分编写与校对工作,在此一并表示感谢。

多年来,双氰胺相关内容的研究得到了中共中央组织部-中国科学院“西部之光”项目、宁夏自然科学基金等多项基金项目的资助。本书的出版得到了宁夏回族自治区高等学校一流学科建设项目(宁夏大学化学工程与技术,编号: NXYLXK2017A04)的资助,同时获得了省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室、化学国家基础实验教学示范中心(宁夏大学)、宁夏大学化学化工学院和科学出版社等单位领导给予的大力支持、关心和指导。在本书的编写过程中,还参考和引用了相关的专著和文献资料内容,在此表示衷心感谢。

本书内容涉及多学科领域,一些问题还有待进一步研究,加之作者水平有限,书中缺点和不足之处在所难免,敬请各位专家、学者、同行批评指正。

作者

2018年4月

目 录

前言

第 1 章 双氰胺	1
1.1 双氰胺简介	1
1.1.1 物理性质	1
1.1.2 化学性质	2
1.2 双氰胺生产原理及工艺	3
1.2.1 双氰胺的生成机理	3
1.2.2 双氰胺生产的基本原理	4
1.2.3 双氰胺生产工艺	5
1.3 双氰胺用途及标准	5
参考文献	6
第 2 章 双氰胺结晶过程基础数据	8
2.1 结晶过程基本理论	8
2.1.1 溶解度及其测定方法	8
2.1.2 溶解度数据的关联	10
2.1.3 介稳区	27
2.1.4 结晶动力学	30
2.2 双氰胺结晶过程基础数据测定方法	36
2.2.1 双氰胺分析方法	36
2.2.2 熔点测定方法	37
2.3 双氰胺溶解度数据与关联	38
2.3.1 双氰胺在纯溶剂中的溶解度数据测定与关联	38
2.3.2 双氰胺在二元混合溶剂中的溶解度测定与关联	44
2.3.3 双氰胺在不同碱金属氯化物盐溶液中的溶解度数据测定与关联	59
2.4 双氰胺介稳区宽度及成核动力学	69
2.5 本章小结	77
参考文献	78
第 3 章 双氰胺冷却-盐析耦合结晶过程	81
3.1 工业结晶方法	81
3.1.1 冷却法	81
3.1.2 蒸发法	82

3.1.3	真空冷却法	82
3.1.4	盐析法	83
3.1.5	反应结晶法	83
3.2	双氰胺冷却-盐析耦合结晶过程研究	83
3.2.1	温度对双氰胺结晶过程的影响	84
3.2.2	降温速率对双氰胺结晶过程的影响	86
3.2.3	搅拌速率对双氰胺结晶过程的影响	88
3.2.4	晶种加入量对双氰胺结晶过程的影响	90
3.2.5	陈化时间对双氰胺结晶过程的影响	92
3.2.6	盐析剂加入量对双氰胺结晶过程的影响	94
3.2.7	双氰胺冷却-盐析耦合结晶工艺优化	95
3.3	本章小结	98
	参考文献	99
第4章	离子交换法-结晶耦合技术制备高品质双氰胺	100
4.1	引言	100
4.2	离子交换树脂的筛选及静态离子交换优化	102
4.2.1	分析方法	102
4.2.2	树脂的筛选及静态法工艺优化	104
4.3	动态离子交换及贯穿曲线	109
4.3.1	引言	109
4.3.2	柱过程脱除钙离子的贯穿原理	110
4.3.3	流速对钙离子交换的影响	114
4.3.4	树脂床层高径比对钙离子交换的影响	115
4.3.5	温度对钙离子交换的影响	116
4.3.6	贯穿函数模型	117
4.4	多孔分形介质理论应用于双氰胺离子交换过程	119
4.4.1	引言	119
4.4.2	分形的数学基础	119
4.4.3	分形孔通道的反应扩散过程	125
4.4.4	双氰胺离子交换过程的分形维数	128
4.4.5	双氰胺离子交换分形孔通道反应扩散方程的解	132
4.5	双氰胺结晶工艺优化	134
4.5.1	引言	134
4.5.2	降温速率的影响	134
4.5.3	搅拌速率的影响	136
4.5.4	晶种粒度的影响	137

4.5.5 陈化时间的影响	139
4.5.6 响应曲面法优化双氰胺结晶工艺	139
4.6 本章小结	143
参考文献	144
第5章 双氰胺废渣制备碳酸钙晶须联产氯化铵过程研究	146
5.1 双氰胺废渣的来源、性质及其对环境的污染	146
5.2 双氰胺废渣的应用现状	147
5.2.1 双氰胺废渣在橡塑制品中的应用	147
5.2.2 双氰胺废渣在建筑材料中的应用	147
5.2.3 双氰胺废渣在化工中的应用	148
5.2.4 双氰胺废渣综合利用发展趋势	148
5.3 碳酸钙晶须	149
5.3.1 碳酸钙晶须概述	149
5.3.2 碳酸钙晶须的应用	150
5.3.3 碳酸钙晶须制备研究现状	153
5.3.4 当前碳酸钙晶须研究存在的问题	156
5.4 双氰胺废渣分析	157
5.5 双氰胺废渣中钙离子的浸取	158
5.5.1 研究方法	158
5.5.2 浸取剂浓度对浸取率的影响	159
5.5.3 浸取时间对浸取率的影响	160
5.5.4 搅拌速率对浸取率的影响	161
5.5.5 浸取效果	162
5.6 氯化铵-碳酸钙-水体系固液相平衡研究	162
5.6.1 实验过程及分析方法	163
5.6.2 氯化铵-碳酸钙-水体系的固液相平衡	163
5.6.3 氯化铵-碳酸钙-水体系的物性参数	167
5.7 碳酸钙在氯化铵溶液中的溶解动力学研究	170
5.7.1 溶解动力学	171
5.7.2 研究方法	175
5.7.3 碳酸钙在氯化铵溶液中溶解动力学方程	176
5.7.4 碳酸钙溶解速率	177
5.7.5 碳酸钙溶解速率常数	178
5.8 碳酸钙晶须的合成	180
5.8.1 研究方法	180
5.8.2 加料方式的选择	182

5.8.3	CaCl ₂ 浓度的选择	183
5.8.4	反应原料摩尔比的选择	186
5.8.5	反应温度对碳酸钙晶须的影响	188
5.8.6	搅拌速率对碳酸钙晶须的影响	191
5.8.7	反应物滴加速率对碳酸钙晶须的影响	193
5.8.8	母液中氯化铵初始浓度对碳酸钙晶须的影响	194
5.8.9	溶剂对碳酸钙晶须的影响	196
5.8.10	超声处理对碳酸钙晶须的影响	203
5.8.11	产物性能测试	207
5.9	碳酸钙晶须生长机理探讨	209
5.9.1	溶液体系中晶须的生长理论	209
5.9.2	碳酸钙晶须的生长机理	218
5.10	碳酸钙晶须结晶母液中氯化铵结晶过程研究	221
5.10.1	降温速率对氯化铵结晶的影响	222
5.10.2	搅拌速率对氯化铵结晶的影响	225
5.10.3	饱和温度对氯化铵结晶的影响	227
5.11	本章小结	229
	参考文献	232

第1章 双 氰 胺

1.1 双氰胺简介

1.1.1 物理性质

双氰胺为无色、无味、无挥发性、不吸潮的单斜棱柱结晶，其球棍结构图见图 1-1，主要物理性质见表 1-1。

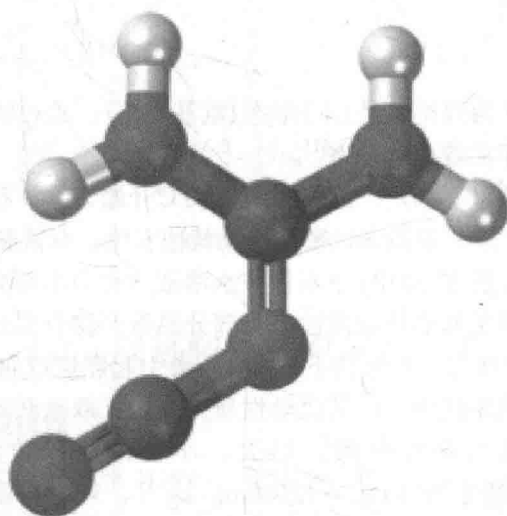


图 1-1 双氰胺球棍结构图

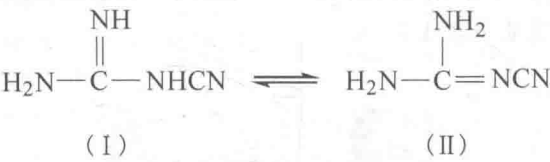
表 1-1 双氰胺的主要物理性质

性质	数据	性质	数据
熔点/℃	210~212	K_b	6×10^{-15}
密度(14℃)/(g·cm ⁻³)	1.404	生成热(25℃)/(kJ·mol ⁻¹)	24.9
解离常数(25℃)		燃烧热(25℃)/(kJ·mol ⁻¹)	-1387.0
K_a	6×10^{-15}	溶解热(15℃)/(kJ·mol ⁻¹)	-24.1

续表

性质	数据	性质	数据
比热容(298K)/(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	1.41	100.62K	52.3
摩尔热容/(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)		200.49K	87.0
14.40K	2.26	246.57K	102.1
54.82K	30.0	294.63K	117.8

双氰胺有以下两种互变异构体：



拉曼光谱检测认为双氰胺是(I)形态(氰基胍态)；而对结晶双氰胺进行 X 射线检测，发现明显存在着(II)形态^[1]。

双氰胺结晶在常温下稳定，温度超出 130℃开始分解，在熔点以上分解开始加剧，放出氮气并生成三聚氰胺、蜜白胺及其他三嗪。双氰胺水溶液在 80℃是稳定的，在 130~270℃和 27.5MPa 下双氰胺水溶液的动力学研究表明双氰胺作为潜在的脱水活性剂具有足够的热稳定性，其部分热解产物有脒基脒、胍、三聚氰酸二酰胺、氨和二氧化碳等。双氰胺不吸水，不会引起燃烧或腐蚀。长时间光照后，双氰胺会由无色转成淡红色，但其化学性质无变化。双氰胺属低毒或相对无毒物质，不引起累积性与慢性中毒。对大、小白鼠的半数致死量(LD₅₀) 大于 15000mg·kg⁻¹(日本测定为 LD₅₀ = 12000mg·kg⁻¹)，对小白鼠没有明显的蓄积作用，经口 1500mg·kg⁻¹为最大耐受量。经 90 天亚急性毒性试验，检查血相、肝、肾功能，以及各脏器的病理，均未见明显影响。用水剂糊膏在白鼠腹部皮肤做 24h 接触试验，未见有神经系统中毒或皮肤刺激现象。在 200 个人体部位进行干粉粘贴试验，没有见到致敏现象或原发性刺激作用。

1.1.2 化学性质

双氰胺是两性化合物，分子中含有 NH₂、C—N、C=N 及 C≡N 基团，因此它能和多种化合物起反应，又很容易成环，这是双氰胺得到广泛应用的基础。双氰胺的主要化学反应见图 1-2^[2]。

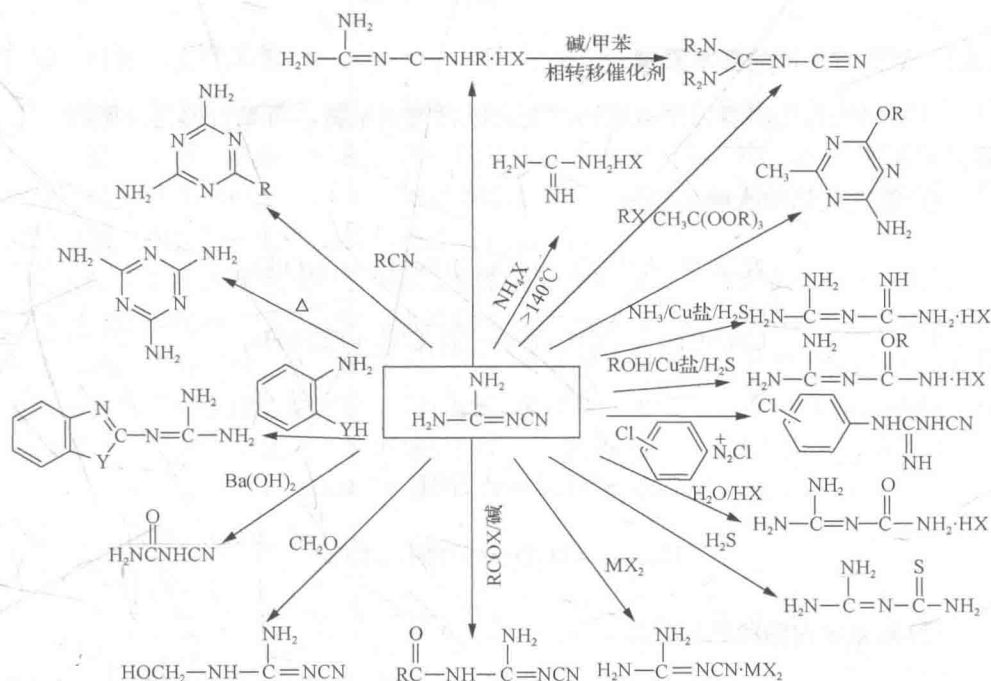
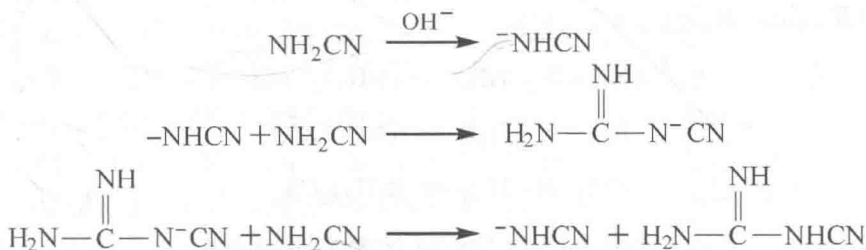


图 1-2 双氰胺的主要化学反应

1.2 双氰胺生产原理及工艺

1.2.1 双氰胺的生成机理

双氰胺是由氰胺在碱性水溶液中直接聚合而得。氰胺在碱性水溶液中解离为氰胺阴离子，氰胺阴离子同另一分子未解离的氰胺反应生成双氰胺阴离子，它再同氰胺反应生成新的氰胺阴离子和双氰胺。

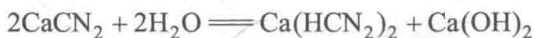


在上述反应过程中，氰胺定量聚合为双氰胺，双氰胺生成的速率是氢离子浓度的函数， $\text{pH} = 9.6$ 时生成速率达到最大， pH 低于或高于 9.6 时速率降低。 pH 大于 12 时氰胺定量水解为脲，在碱性溶液中氰胺水解为脲是一级反应^[3]。

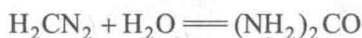
1.2.2 双氰胺生产的基本原理

氰化钙首先水解为氰氨氢钙，而后脱钙得到氰氨，再聚合即得双氰胺，主要反应如下：

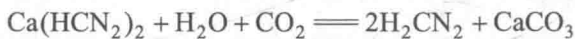
(1) 氰化钙的水解反应为



副反应为



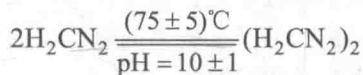
(2) 氰氨氢钙的脱钙反应为



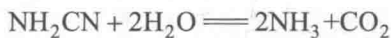
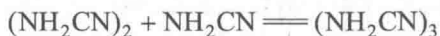
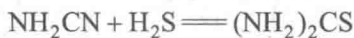
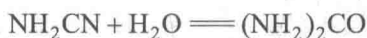
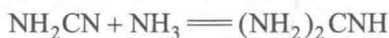
副反应为



(3) 氰胺的聚合反应为



在聚合的同时发生下列副反应



在上述三个主要反应中，前面两个主反应可以同时进行。

在我国，双氰胺的用途如图 1-4 所示。

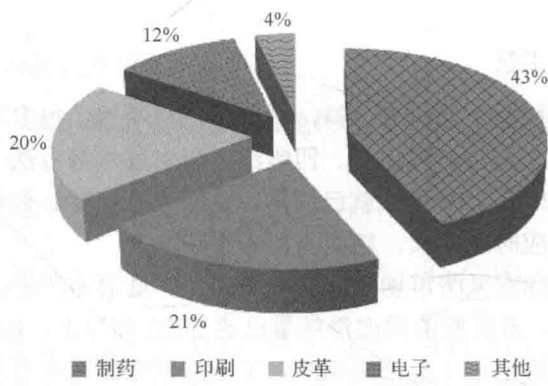


图 1-4 我国双氰胺用途比例

双氰胺在我国工业生产中由于原料资源丰富，近年来发展速度较快，每年产量以 30%的速度增加，特别是近几年宁夏回族自治区已经成为国内双氰胺的主要生产基地，全国 80%以上的双氰胺来自此地。如今中国已成为双氰胺产品的主要出口国家，在国际双氰胺市场上起着重要的作用。目前双氰胺年产量达百万吨以上的公司除中国公司以外还有日本 Denka 电化株式会社、美国氰胺公司^[15]。如今，随着制药、印刷等行业的快速发展，各行业对高纯度双氰胺的需求量越来越大，出现供不应求的状况，国外双氰胺缺口达 1.8 万吨/年。双氰胺行业标准见表 1-2。

表 1-2 双氰胺行业标准

项目	工业级	医药级	电子级
执行标准号	HG/T 3264—1999	HG/T 3264—1999	HG/T 3264—1999
形貌	白色晶体	白色晶体	白色晶体
杂质沉淀实验	合格	合格	合格
纯度/%	≥98.50	≥99.70	≥99.80
水分/(%，最大值)	0.5	0.2	0.1
灰分/(%，最大值)	0.15	0.02	0.01
钙含量/ppm	≤200	≤50	≤25
三聚氰胺/ppm	100	100	100
熔点/℃	209~210	209~210	209~210
铁含量/(μg·g ⁻¹)	≤80	≤30	≤10
溶解性实验	合格	合格	合格

1ppm=10⁻⁶。

参 考 文 献

[1] Kalser D W. Preparation of dicyandiamide salts: USA, US2357261. 1944-08-29.

- [2] 胡永全, 朱振林, 胡清. 石灰氮及其衍生物. 北京: 化学工业出版社, 2007
- [3] 熊谟远. 电石生产及其深加工产品. 北京: 化学工业出版社, 1989
- [4] 陈小娜, 何寿林. 两步法合成双氰胺工艺. 精细石油化工进展, 2002, 3 (10): 23-25
- [5] 吴林茂, 张喜荣. 硫脲生产过程中副产物——双氰胺的测定. 山西化工, 1995, (3): 25-26
- [6] Qiu H D, Sun D D, Gunatilake S R. Analysis of trace dicyandiamide in stream water using solid phase extraction and liquid chromatography UV spectrometry. J Environ Sci, 2015, 35: 38-42
- [7] 何劲, 陈连喜, 刘全文, 等. 间甲苯胺改性双氰胺固化环氧树脂的 DSC 研究. 武汉理工大学学报, 2006, 28 (6): 28-30
- [8] 陆泉忠, 朱国梁. 双氰胺的性能及应用. 湖南化工, 1990, (4): 24-27
- [9] 周文平, 段继光. 两步法合成双氰胺. 上海化工, 1995, (4): 9-12
- [10] 皮荷杰. 双氰胺对土壤氮挥发和大豆生态毒性的影响. 长沙: 湖南农业大学硕士学位论文, 2010
- [11] 周霞, 杨小俊, 徐斌, 等. 双氰胺脱色剂强化混凝处理印染废水. 工业水处理, 2012, 32 (1): 25-27
- [12] 兰云军, 庞晓燕, 毕东亮, 等. 双氰胺改性胶原蛋白复鞣填充剂的研究. 中国皮革, 2013, 42 (5): 32-36
- [13] 袁伟强. Raney Ni 催化剂制备及其催化加氢制备 2,5-二氯苯胺. 南京: 南京工业大学硕士学位论文, 2015
- [14] 王茜. 氰胺制备新工艺的研究. 天津: 天津大学硕士学位论文, 2006
- [15] Frye W W, Graetz D A, Locascio S J, et al. Dicyandiamide as a nitrification inhibitor in crop production in the Southeastern USA. Commun Soil Sci Plan, 1989, 20 (19-20): 1969-1999

第2章 双氰胺结晶过程基础数据

2.1 结晶过程基本理论

结晶是固体物质以晶体状态从蒸气、溶液或熔融物中析出的过程，大多数化学工业过程中都包含结晶这一基本的单元操作。相对于其他的化工分离单元操作，结晶过程的特点如下^[1]：

(1) 能从杂质含量较多的溶液或多组元的熔融混合物中，分离出高纯或超纯的晶体。结晶产品的包装、运输、储存或使用都较方便。

(2) 对于许多难分离的混合物系，如同分异构体混合物、共沸物系、热敏性物系等，使用其他分离方法难以奏效，但适用结晶法分离。

(3) 作为一个分离过程，结晶与蒸馏及其他常用的方法(萃取、吸收、吸附)相比，能量消耗低得多。因为结晶热一般仅是蒸发潜热的 $1/3 \sim 1/10$ ，且结晶可在较低温度下进行。结晶过程对设备材质要求较低，操作相对安全，一般也无有毒或废气逸出，有利于环境保护。

(4) 结晶是一个很复杂的单元操作，它是多相、多组分的传热、传质过程，也涉及表面反应过程。整个结晶过程，控制变量比较多，结晶母液中的粒子粒度与粒度分布有一定的不确定性，常是时间的变量，与系统的流体力学、粒子力学及固液两相的相互作用都有密切的关系。物系中的微量杂质也常对结晶过程有显著的影响，它可能改变结晶热力学的相图曲线及结晶成核、生长动力学参数等。

设计一个结晶过程，首先要收集以下基础数据，之后方可进行方案设计：

- (1) 结晶系统的性质，包括晶体特性、晶体几何结构、粒度分布等。
- (2) 相平衡数据，包括溶解度数据、超溶解度及介稳区数据。
- (3) 结晶成核与生长动力学数据及特征，包括晶核的形成、二次成核。
- (4) 结晶溶液流体力学数据及特征。

本章主要以双氰胺为研究对象，获得双氰胺结晶热力学(溶解度、介稳区)及动力学数据(成核动力学)等。

2.1.1 溶解度及其测定方法

以摩尔分数为基础的溶解度定义为：在给定温度和压强下，一种物质在某个溶液中的溶解度等于溶液中其他组分物质的量不变条件下该物质在溶液中的最大摩尔分数^[2]。