

Shi Gao Di
石灰氮

及其衍生物

胡永全 朱振林 胡清 编著



化学工业出版社



Shi Hui Dao

石灰氮

及其衍生物

胡永全 朱振林 胡清 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书详细介绍了石灰氮及其下游产品的性质、生产、研究和应用。

本书作者长期从事石灰氮及衍生物研究及生产,旨在为我国石灰氮及衍生物工业创新服务、提供最新的生产工艺和产品开发资料。本书收集的论文、资料计有 2000 多篇,涉及胍基化合物产品 260 多个。

本书是石灰氮及其衍生物生产、新产品研发工程技术人员必备参考书,也是以石灰氮及其衍生物为原料从事精细化工产品开发的技术人员、高校师生极有价值的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

石灰氮及其衍生物/胡永全,朱振林,胡清编著. —北京:化学工业出版社,2007.9
ISBN 978-7-122-01004-9

I. 石… II. ①胡…②朱…③胡… III. ①石灰氮-基本知识②石灰氮-衍生物-基本知识 IV. TQ441.71

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 130873 号

责任编辑:路金辉

文字编辑:王湘民

责任校对:陶燕华

装帧设计:关 飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

850mm×1168mm 1/32 印张 16 字数 453 千字

2007 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

石灰氮及其衍生物工业最早由美国氰胺公司和日本碳化物公司领先，后来德国 SKW 公司取代了它们的中心地位。随着国际上对环保的日益重视以及能源的日益紧张，国外的相关装置相继关闭或转产。为填补国际市场的缺口，国内企业纷纷新建装置或扩大生产能力，目前已有生产厂 30 多家。以宁夏大荣集团公司为例，建设了多座旋转炉，引进国外先进的 1.8 万吨双氰胺生产线，自行设计建成 3000 吨单氰胺和颗粒石灰氮生产线，在产品质量、产量及品种上缩小了同国外的差距。我国已成为石灰氮及其衍生物工业的生产大国。

随着石油价格的不断上涨，以煤炭、电石及石灰氮为原料的化工线路又重新得到重视。石灰氮及其衍生物的发展历程表明，由石灰氮作为肥料、硝酸胍用作炸药原料和长链烷基胍用作杀菌剂的需求，推动该行业得到了长足发展，至今仍未衰退的主要原因是它能不断有新的用途被发现：如用于生产多菌灵和烟碱类杀虫剂；颗粒石灰氮作为环境友好肥料和农药得到认可；双氰胺用作硝化抑制剂在大力推广中；氰胺作为植物生长调节剂得到应用；二甲基双胍成为治疗Ⅱ型糖尿病首选药；肌酸热的兴起；以氨基胍为代表的一氧化氮合成酶抑制剂的出现；特别是自然界中胍基化合物的普遍存在，在设计新型药物时引入胍基已成为研发新药的热点之一；在新材料如热释电晶体材料的开发中胍基化合物也有用武之地；胍基化合物在化学工业和有机合成中的有效应用受到人们的注目。

近年来，我国石灰氮工业飞速发展，而系统全面介绍石灰氮及其衍生物的专著却不多见。厂家最为关心询问最多的是石灰氮及其衍生物的品种、市场及今后的发展趋势。为此我们收集有关资料并编著成书，共收集文献 2000 多篇，涉及产品 260 多个。本书的宗旨

旨是为石灰氮及其衍生物新产品的研发服务，提供最新的生产工艺和新产品研发进展资料，希望对我国石灰氮工业自主创新有所帮助。

本书可供石灰氮及其衍生物生产、新产品研发工程技术人员和以石灰氮及其衍生物为原料的精细化工产品生产、新产品研发人员参考。不妥之处敬请批评指正。

胡永全
2007 年 7 月

目 录

第一章 氰胺化钙	1
第一节 氰胺化钙	2
第二节 石灰氮在农业上的应用	8
第三节 石灰氮在钢铁工业上的应用	18
第四节 石灰氮用于锅炉废气处理	21
参考文献	24
第二章 氰胺	29
第一节 氰胺的性能	30
第二节 氰胺的生产	35
第三节 取代氰胺化合物	45
第四节 氰胺植物生长调节剂	54
第五节 氰胺金属盐	59
第六节 由氰胺合成的有机合成中间体	65
参考文献	75
第三章 双氰胺	85
第一节 双氰胺	86
第二节 硝化抑制剂	94
第三节 取代氰基胍	102
第四节 环氧树脂固化剂	110
第五节 固色剂	116
第六节 水处理剂	124
第七节 胍胺与荧光颜料	132
第八节 双氰胺的其它应用	139

参考文献	142
第四章 胍基化合物	155
第一节 胍盐	156
第二节 胍基化合物的结构及性能	165
第三节 烷基胍的合成及其在化工中的应用	172
第四节 烷基芳基胍类药物	186
第五节 长键烷基胍类杀菌剂	201
第六节 2-氨基嘧啶类化合物	211
第七节 2-氨基咪唑类化合物	224
第八节 2-氨基取代三嗪类化合物	236
第九节 叶酸及嘌呤类化合物	244
第十节 肌酸和甜味剂	253
第十一节 阻燃剂	261
第十二节 胍类化合物在信息材料中的应用	275
参考文献	282
第五章 氨基胍	303
第一节 氨基胍	304
第二节 氨基胍类药物	314
第三节 高氮含能材料与气体发生剂	323
参考文献	331
第六章 硝基胍	339
第一节 硝基胍化学	340
第二节 烟碱类杀虫剂和植物生长调节剂	351
参考文献	361
第七章 酰基胍	367
第一节 酰基胍	368
第二节 环状酰胍类衍生物	376
第三节 羟基胍	385

参考文献	390
第八章 硫脲及其衍生物	395
第一节 硫脲	396
第二节 氧化硫脲	401
第三节 烷基芳基取代硫脲	407
第四节 脒基硫脲	414
第五节 酰基硫脲	420
第六节 氨基硫脲	423
参考文献	429
第九章 双胍	437
第一节 双胍	438
第二节 聚合双胍	447
参考文献	453
第十章 胍胺类配合物	459
第一节 金属配合物	460
第二节 胍类阴离子受体及有机复合物	470
第三节 硫脲类阴离子受体和金属配合物	477
参考文献	484
第十一章 胍胺及其衍生物分析	489
参考文献	501

第一章

氰胺化钙

- 第一节 氰胺化钙
- 第二节 石灰氮在农业上的应用
- 第三节 石灰氮在钢铁工业上的应用
- 第四节 石灰氮用于锅炉废气处理

• —————

第一节

氰胺化钙

一、概述

氰胺化钙 (calcium cyanamide) 又名石灰氮, 分子式 CaCN_2 , 是酸性氰胺的钙盐。氰胺化钙生产已有百年历史, 起始于 1901 年, 人们通过电石氮化合成氰胺化钙实现了人工固氮。该工艺国内已有熊漠远专著介绍^[1]。

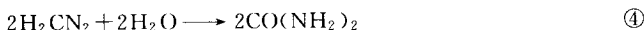
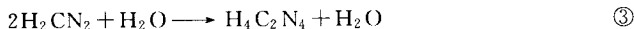
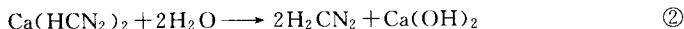
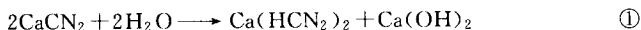
在 1962 年以前石灰氮用于肥料和生产硝酸胍, 后由于石油工业的发展, 尿素取代了石灰氮用作肥料的用途, 生产开始萎缩。近年来发现由于过多使用尿素肥料, 硝酸根离子含量在作物和地下水中增加带来一系列环境问题。相反, 石灰氮作为对环境无害的肥料、农药得到认可, 石灰氮又有重振雄风之势。与此同时, 以石灰氮为原料合成的胍基化合物类新产品不断出现, 作为化工原料的用途也在稳定增加。

二、氰胺化钙的物理性质^[2]

氰胺化钙密度 1.083g/cm^3 , 熔点 1300°C , 沸点 (升华) 1150°C , 溶解性: 25°C 时 100mL 水中溶解 2.6g, 同时发生水解, 在二甲基亚砜、95%乙醇和丙酮中分解, 尚不知道是否存在可溶的而又不分解的溶剂。为不燃物, 含有该物质的火苗可用二氧化碳作为灭火剂。纯品氰胺化钙是无色结晶, 称之为白色氰胺化钙, 含量 99.7%, 氮含量 34%。

三、氰胺化钙的化学性质^[1,3]

(1) 氰胺化钙水解生成双氰胺，水解过程中发生如下反应：



①、②的反应速度远远大于③、④。Dzhapparov 研究氰胺化钙水解的工艺参数，并得到水解速度和酸性氰胺化钙浓度之间关系的数学模型：

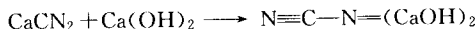
$$kc^n = 0.74c^{0.96}$$

式中， k 为反应速度常数。水解速度取决于液/固比（35℃，混合时间 1h），在稀溶液时，随温度增加而增加，到 30℃ 开始下降；随混合时间增加而降低。工业氰胺化钙水解的最佳条件是 30～35℃，混合时间 1h。

(2) 在无机酸水溶液中生成游离的氰胺，并进一步转化为脲。将溶液加热或加入催化剂如二氧化锰、锡酸等能促进脲的生成。借助过热蒸气（110～115℃）的作用使氰胺化钙很快地变成氨。



(3) 从氰胺化钙的碱性溶液中可析出其碱性盐，该盐难溶于水，为有光泽的针状结晶，在常温下干燥时是稳定的，但加热至 120℃ 时很快分解为氢氧化钙和双氰胺。



(4) 当二氧化碳作用于湿的氰胺化钙时，产生含有二氧化碳的氰胺化钙复合物，并含有 5 分子的结晶水。该化合物微溶于水，不溶于酒精和醚，加热时能分解为氰胺和碳酸钙。



四、氰胺化钙的生产方法

1. 实验室制法

在实验室中由氧化钙和双氰胺加热可得到纯品氰胺化钙，如将 70 质量份的双氰胺与 30 份氧化钙的混合物置于氮气流中加热至 $900\sim 929^{\circ}\text{C}$ ，持续 $15\sim 20\text{min}$ ，排除气体中含有的氰化氢，余下的产物是 99.7% 的氰胺化钙。

2. 工业生产

工业生产氰胺化钙是将磨碎的电石在 $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行氮化^[1,4]，见图 1-1。

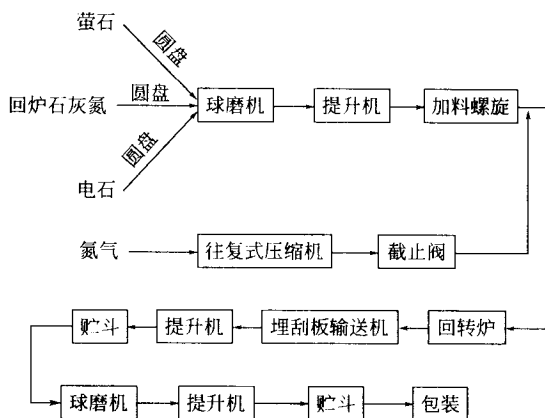
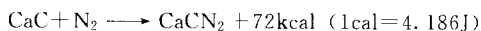


图 1-1 氰胺化钙生产工艺流程

正常工艺条件：炉内反应温度 $1050\sim 1070^{\circ}\text{C}$ ；炉头温度 900°C ；炉内反应区位置距加料口 1400mm ；距出料口 3200mm ；电石粉投料量 $800\sim 1200\text{kg/h}$ ；电石粉粒度大于 2mm 占 5% ，小于 $2\sim 0.3\text{mm}$ 占 36% ，小于 0.3mm 占 60% ；电石粉发气量 $230\sim 240\text{L/kg}$ ；催化剂 $1\%\sim 2\%$ ；回炉氰胺化钙 $20\%\sim 30\%$ ；氮气纯度大于 99.8% ，氧气小于 0.2% ，水分

小于 $0.05\text{g}/\text{m}^3$ ；氮气流量大于 $300\text{m}^3/\text{h}$ ；氮气压力 $200\sim 300\text{mmHg}$ ($1\text{mmHg}=133.322\text{Pa}$)；炉壁烧结物增量 $6\text{mm}/\text{h}$ ；成品氰胺化钙氮含量 $18\%\sim 20\%$ ，其中碳化钙小于 1% ；粒度小于 3mm 。

虽然生产氰胺化钙是成熟的技术，但近年也有一些改进方面的报道^[5,6]，如德国 SKW 公司（现被 DEGUSSA 公司收购）在旋转炉中氮化碳化钙组合物，79.3 份碳化钙、20.0 份氰胺化钙和 0.7 份萤石一起磨碎至约 90% 的粒径小于 0.09mm ，压缩至密度为 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，以 $1.75\text{t}/\text{h}$ 速度进入温度为 1050°C 的旋转炉内，同时以 $500\sim 600\text{Nm}^3/\text{h}$ 的氮气输入。另外， $0.1\sim 0.4\text{t}/\text{h}$ 的氰胺化钙粉料，其 90% 的粒径小于 0.1mm ，用 $50\sim 100\text{Nm}^3/\text{h}$ 的氮气引入到炉内的转移管区。旋转炉的壁上无氮化物料的烧结出现，因需要清理引起的操作几乎完全被省去。生产出的氰胺化钙氮含量为 24.95% ，氮化收率为 93.7% ，未反应的残余碳化钙为 0.12% 。

付剑龙^[7]认为石灰氮生产中由于炉料粒度不稳定、发气量波动以及氮气供应波动等原因引起结壁现象，如采取相应改进方案则可消除结壁问题。

3. 用钙的氧化物生产白色氰胺化钙^[8,9]

由电石经氮化所得氰胺化钙，因含有电石中的炭粒而呈现灰黑色，而用如下方法生产的氰胺化钙不含有炭粒，为白色产物，纯度高。氧化钙同氯化氢反应后转化为氯化钙，于 800°C 通入 2 体积份的一氧化碳和 1 体积份的氨的混合气，反应生成氰胺化钙，其氮含量在 $29\%\sim 33\%$ ，相当于氰胺化钙的含量为 $83\%\sim 94\%$ 。

在国外由于石灰氮的高能耗和污染等原因，生产厂家日趋减少。我国于 1957 年在吉林建成第一座氰胺化钙工厂以来，经历了固定炉、沉降炉和回转炉技术发展时期。目前石灰氮生产厂家约有 40 多家，总生产能力 30 万吨/年，新建的厂家多采用先进的回转炉工艺。21 世纪初期为适应对氰胺化钙颗粒肥料的需求，

宁夏大荣集团公司扩大氰胺化钙的生产能力至 10 万吨/年，成为我国生产技术较先进、生产量最大、产品质量最好的产家之一。

4. 氰胺化钙的产品标准

电石氮化生产的工业品组成如下（HG2427—93）：

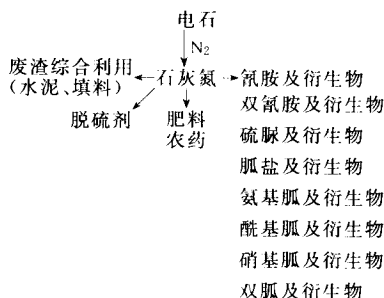
氰胺化钙	62.10%	氧化铁	1.63%
碳素	11.92%	氧化铝	0.46%
电石	1.0%	氧化硅	1.75%
氟化钙	1.95%	其它杂质	2.59%
氧化钙	11.385%		

五、氰胺化钙的应用^[10,11]

石灰氮全球年产量为 140 万吨，约有 100 万吨作为化工原料生产双氰胺、氰胺、硫脲、胍盐和多菌灵等，其它用途有作为热金属脱硫剂、锅炉废气脱二氧化硫剂等。随着生产技术的进步和下游产品进一步的开发，石灰氮的需求将会稳步增长。

我国石灰氮用于国内双氰胺生产的占总量的 55%，用于硫脲、多菌灵和单氰胺生产分别占总量的 25%、10% 和 5%。其它用于林业等方面。

从石灰氮可得到以下几类产物：



六、氰胺化钙的毒性^[12~14]

氰胺化钙刺激人的眼睛、皮肤和呼吸道，短间接接触可引起胃炎、鼻炎、咽喉炎和支气管炎，也可引起血管扩张和收缩反应，其结果在面部、肢体上部和手臂处出现强烈地局部潮红，伴随有头痛、眩晕、疲劳、晕迷、鼻充血和呕吐，也观察到出现心悸和高血压，长期接触可引起慢性鼻炎，皮肤溃疡。没有资料说明氰胺化钙对人和动物有生殖和生长方面的影响，也没有资料说明氰胺化钙对人和动物有致癌作用。经生物测定，氰胺化钙对 F344 大鼠或 B6C3F₁ 小鼠是不致癌的。防止误食、浸入眼内或粘到皮肤上，使用时要佩戴保护眼镜、面罩、长裤长衣、长靴。作业后要求洗澡，在 24h 内不得饮酒。

氰胺化钙由于具有吸湿性，应在干燥地方密封保管。

氰胺化钙的毒性数据见表 1-1。

表 1-1 氰胺化钙的毒性数据

致死剂量类别	给药方式	动物种类	用量/(mg/kg)
LD ₅₀	经口	大鼠	158
LD ₅₀	静脉注射	大鼠	125
LD ₅₀	经口	小鼠	334
LD ₅₀	腹腔注射	小鼠	100
LD ₅₀	静脉注射	小鼠	282
LD ₅₀	经口	兔	1400
LD ₅₀	经皮	兔	590
LDLo	吸入	大鼠	86
LD ₇₀	经皮	大鼠	84
LD ₅₀	经口	猫	100

美国政府工业卫生学家会议建议 TLV-TWA 为 0.5mg/m³，美国 OSH 颁布 PEL-TWA 为 0.5mg/m³，德国 1986 年颁布的 MAK 是 1mg/m³，英国 1987 年颁布 TWA 是 0.5mg/m³，前苏联 1988 年 MAC 是 1mg/m³，ACGIH 推荐的 TLV-TWA 为 2mg/m³。

国内研究车间空气中氰胺化钙卫生标准，当平均浓度低于

3.71mg/m³ 条件下长期接触，经内科、皮肤科、五官科检查，除了普遍存在醉酒反应外未发现与氰胺化钙有关的损害。建议氰胺化钙的最高容许浓度为 3mg/m³(8h)。

第二节

石灰氮在农业上的应用

一、概述

石灰氮是既古老又新颖的肥料，在一百多年的发展历程中可以分为以下几个阶段^[1]：

(1) 硫氰酸铵原料时代，由于对石灰氮的研究不充分，使用方法不十分明确，因药害而失败的例子时有发生，因此将石灰氮转化为硫氰酸铵后再使用，始于 1909 年。

(2) 价格比硫氰酸铵便宜的氮肥时代，始于 1935 年。

(3) 作为无酸根肥料，用于秋季水田、酸性土壤的时代，始于 1945 年。

(4) 作为肥料、农药运用得到认可的时代，1957 年石灰氮颗粒肥在日本作为肥料和农药进行了登记。

(5) 肥料、农药、治理土壤等特殊效果的综合利用的时代，始于 1965 年。

(6) 作为对环境少害的肥料、农药运用得到认可的时代，始于 1989 年。

石灰氮肥料最大的弱点在于它是高能耗产品，因而不得不面对因能源价格上涨所带来的冲击，它与其它氮肥相比生产成本实在是太高了。尽管背负着如此巨大的负担，仍然能维持至今的原因，在

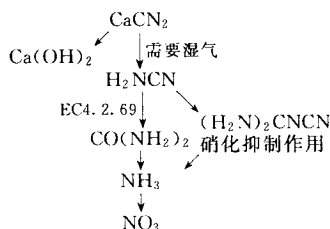
于它的功效具有一种令人难以割舍的魅力。尤其是近几年来,各地农作物栽培呈现多样化趋势,土壤改良与防治病虫害就成了农家最为关心的问题。人们自然注意到这种既能增产又能省力的肥料具有超过直接费用的优点。石灰氮作为一种可以促进有机物腐熟、土壤消毒、改良土壤材料得到人们普遍认可。

日本和德国开发较早,我国近年研究报道增多,缩小了同国外的差距,并有商品出售^[2,3]。

二、石灰氮在土壤中的分解^[4,5]

氰胺化钙进入土壤与水接触后发生水解,经酸性氰胺化钙生成氰胺和氢氧化钙。游离出的氰胺在土壤中可以发挥强力的农药效果;氰胺生成的双氰胺又有硝化抑制剂的功效;氰胺在土壤胶质与微生物的作用下再分解为氨和硝酸被农作物吸收,发挥肥料的作用。石灰氮的分解速度和历程依土壤的 pH 值、温度、施用量、混合方法的不同而有所差异。在土壤中的无机物如二氧化锰和氢氧化铁等对氰胺水解过程也有催化作用。能水解氰胺分子中的氰基为相应酰胺的酶称为氰基水解酶,存在于多种土壤的细菌如 *Myrothecium vorrucaria* 中,其抽提物能将氰胺水解为脲,起作用的便是氰胺水解酶 (EC4. 2. 69)。

石灰氮在土壤中的分解过程如下:



一般而言,游离氰胺在温暖季节可保持 3~7 天,在寒冷季节保持 7~10 天,即在 7~14 天内氰胺化钙完全分解为尿素和一定数量的双氰胺。双氰胺是硝化抑制剂,它使氰胺化钙分解停留在铵态