

碳化鈣製造

П. А. 庫茲涅佐夫 著

3
化学工業出版社

造 制 鈣 化 碳

Л. А. 庫茲涅佐夫 著
吳 錦 熊 謨 远 等合譯
姚 青 山 校

化 學 工 業 出 版 社

本書共分三篇：第一篇包括概論、制造碳化鈣的理論基礎、生产过程、生产設備、生产檢查和安全技術；第二篇討論氫氮化鈣的制造；第三篇講述氫鹽熔合物及氫氮化鈣衍生物的生产理論、操作过程、設備、生产檢查和安全技術。

本書供从事碳化鈣工業及生产性質相近的工程技術人員參考之用；也可作为大学及中等技術学校學習电熱化学課程的參考書。

第一篇由东北工学院吳錦、傅尚信、呂松濤、甄鳳山、高禮魁、邓煦帆合譯，并參考了熊謨远的譯文；第二篇及第三篇由吉林化工区建設公司翻譯科譯出。全書經吳錦整理，最后由姚青山校訂。

Л. А. КУЗНЕЦОВ

ПРОИЗВОДСТВО

КАРБИДА КАЛЬЦИЯ

ГОСХИМИЗДАТ(МОСКВА-1950-ЛЕНИНГРАД)

碳化鈣制造

化学工業出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京市書刊出版業營業許可証出字第 092 号

北京新中印刷厂印刷 新华書店發行

开本：850×1168 $\frac{1}{32}$

1957年10月第1版

印張：10 $\frac{2}{3}$ / $\frac{1}{32}$

1957年10月第1次印刷

字数：252 千字

印数：1—1134

定价：(10) 2.00 元

書号：15063.0144

目 次

原 序

第一篇 碳化鈣

第一章 概論	8
1. 碳代鈣的物理性質和化學性質	10
2. 碳化鈣的製造工序	18
3. 電熱原理	22
電工學的一些知識	24
圖圖的繪制	32
4. 乙炔及其制取與應用	41
第二章 製造碳化鈣的原料	53
1. 石灰石	53
2. 碳素原料	56
3. 煅燒石灰石所用的燃料	60
4. 石灰	61
5. “干式”乙炔發生器的殘渣	63
6. 原料的分析	66
石灰石的分析	66
無煙煤及焦炭的分析	73
第三章 石灰石的煅燒	77
1. 石灰窯	79
窯的型式	79
窯的輔助機構	92
2. 煅燒石灰石的工藝規程	93
3. 石灰石煅燒時的故障及其消除法	97
4. 窯的修理	100
5. 石灰石煅燒時的生產檢查	102
6. 安全技術	107
第四章 爐料的配制	109
1. 爐料的組成對制成的碳化鈣質量的影響	109

2. 原料的运送	111
3. 爐料的破碎	115
第五章 碳化鈣的制取	119
1. 生产过程的理論基础	119
2. 碳化鈣爐的类型	122
3. 碳化鈣爐的設備	127
爐槽	128
变压器	136
电流的傳送	140
电極	142
放出孔的燒穿裝置	145
4. 大功率的碳化鈣爐	148
三相爐	148
單相爐	152
5. 碳化鈣爐的自动調整	156
6. 碳化鈣爐的电極	162
7. 电爐的管理	173
8. 碳化鈣爐的物料平衡和电能平衡	186
9. 碳化鈣爐爐气的利用	192
第六章 自焙电極所用的电極糊的制造	203
1. 电極糊所用的原料	203
2. 原料的分析	206
煤瀝青的分析	206
煤焦油的分析	207
3. 电極糊的制取	208
第七章 碳化鈣的冷却, 破碎, 选分和包裝	212
1. 碳化鈣的冷却	212
2. 碳化鈣的破碎	214
3. 碳化鈣的选分	216
4. 碳化鈣的破碎和选分裝置的操縱	218
5. 碳化鈣的包裝和包裝用桶的制造	219
6. 碳化鈣的儲存和運輸	223
7. 压型碳化鈣的制造	224

第八章 碳化鈣生产的檢查	229
1. 对碳化鈣塊的大小的測定(篩分分析)	229
2. 乙炔析出量的測定	229
3. 磷化氫含量的測定	234
4. 硫化物含量的測定	236
5. 对碳化鈣分解后篩上的殘余物的測定	238
第九章 碳化鈣生产中的安全技术	239
参考文献	243

第二篇 氰氨化鈣

第一章 概論	244
1. 氰氨化鈣及其衍生物的物理性質和化学性質	247
2. 氰氨化鈣的生产工序	251
第二章 生产氰氨化鈣的原料	254
1. 碳化鈣	254
2. 螢石和氯化鈣	255
3. 氮	256
4. 爐料的配制及碳化鈣的破碎	260
爐料的配制	260
碳化鈣的磨碎	262
第三章 氰氨化鈣的制取	267
1. 生产过程的理論基础	267
2. 氰氨化鈣爐及其維護	275
間歇操作爐	275
連續操作爐	281
爐子的裝料設備	283
送氮	287
电极和裝料筒袋的制造	288
間歇操作爐的管理	289
3. 生产檢查	292
对爐料氮化能力的試驗	292
对成品的試驗	294
第四章 氰氨化鈣的冷却, 磨碎, 处理及包裝	296

1. 氰氨化鈣的冷却	296
2. 氰氨化鈣的破碎和磨碎	297
3. 用油与水对氰氨化鈣的处理	299
4. 氰氨化鈣的制粒	300
5. 氰氨化鈣的儲藏及包裝	304
第五章 生产氰氨化鈣的安全技术	308
参考文献	310

第三篇 氰鹽熔合物及氰氨化鈣衍生物

第一章 氰鹽熔合物	311
1. 氰鹽熔合物的制取	313
2. 氰鹽熔合物的生产工序	315
3. 生产氰鹽熔合物所用的原料	316
4. 爐料的配制	317
5. 用电爐制取氰鹽熔合物	318
6. 氰鹽熔合物的包裝和磨碎	325
7. 对氰鹽熔合物質量的檢查	327
8. 安全技术	331
第二章 氰氨的衍生物	335
1. 双氰胺	335
2. 硝酸胍及三聚氰胺	339

附 录

I. 碳化鈣中 CaC_2 的含量(%)与它在 760 毫米水銀柱和 15°C 时析出的乙炔量(升/仟克)之間的关系	343
II. 碳化鈣中 CaC_2 的含量(%)与它在 760 毫米水銀柱和 20°C 时析出的乙炔量(升/仟克)之間的关系	344

原 序

由于化学工业以及国民经济的许多部门对于碳化钙的需要不断增长，因而就促使碳化钙工业蓬勃发展。在化学工业方面，碳化钙是一种很重要的原料；而在国民经济的许多部门中，碳化钙则是焊接用乙炔的来源。因此，合理地生产与利用此种产品的問題，不仅吸引着直接从事这方面工作的人员的注意，而且也使得广大的工程技术人员十分关心。

然而关于这个问题的现有文献既极其贫乏，且又相当陈旧，这就引起著者编写此书的念头。本书主要是作为参考资料供给从事制造碳化钙及其主要副产品（氰氨化钙和氰盐熔合物）的工程技术人员使用。

根据本书的目的，在书中援引了许多实际的和操作上的材料，同时也阐明了为碳化钙工业的工作人员所深感兴趣的极其重要的问题。例如：大功率电炉的安装与操作，电炉中析出的气体的捕集、粒状碳化钙的制造、利用“干式”乙炔发生器的残渣来代替一部分石灰等。

在氰氨化钙的生产上，书中所记述的以不用纸制装料筒的循环式电炉进行操作的可能性也很有趣。

本书中所记述的压型碳化钙的制造法也会引起碳化钙消费者们的兴趣。压型碳化钙可以不加包皮保存一定时期。此外，将这种碳化钙用于焊接生产有非常经济的地方，因为发生的乙炔气体更为均匀，并能降低乙炔的损失。

著者是根据碳化钙与氰氨化钙工厂的多年设计、建设和操作经验编写成此书。因此，这就使本书不仅对生产者有用，而且也对从事工厂或设备的设计的人员也有益。此外，本书亦可充当大学及专科学校学习电热法生产工艺学课程的参考书。

本书中“电热原理”一节是由B. И. 费金工程师写的。

如蒙指出本书中所可能有的缺点，著者将极为感谢。

著 者

第一篇

碳化鈣

第一章 概 論

碳化鈣是在 1862 年由加熱鋅、鈣與碳的合金而首次制得的。

1892 年發明了以氧化鈣與煤為原料在電爐中制取碳化鈣的方法。1893 年用生石灰與煤制取碳化鈣的方法第一次獲得專利權，而於 1895 年就開始建設了第一個碳化鈣工廠。

現在碳化鈣是用碳素原料（焦炭、無煙煤等）和石灰在電爐內於高溫下制取的。在電熱法生產中，碳化鈣的制取佔首要地位之一。

製造碳化鈣需要大量的電能。

根據獲得電能的方法，制取碳化鈣的設備所用電能的來源大致分配如下：

水力電能·····	約 70 %
使用褐煤得到的電能·····	約 14 %
使用煙煤得到的電能·····	約 10 %
使用天然煤氣得到的電能·····	約 1 %

日本、加拿大、美國、挪威、瑞典、瑞士和西班牙等國家的碳化鈣工廠是使用水力電工作的。使用火力電製造碳化鈣的工廠主要是在魯爾、上面里西亞和比利時等地。在羅馬尼亞是利用天然煤氣製造碳化鈣的。

在碳化鈣工業發展的最初幾年里，碳化鈣僅是用於制取照明用的乙炔。嗣後，出現了碳化鈣的新用途：製造氰氨化鈣、切割和銲接金屬、制取一系列的有機化合物

現在在工業上，把碳化鈣廣泛地用做制取一系列化合物的原料和制取乙炔的來源（圖 1）。

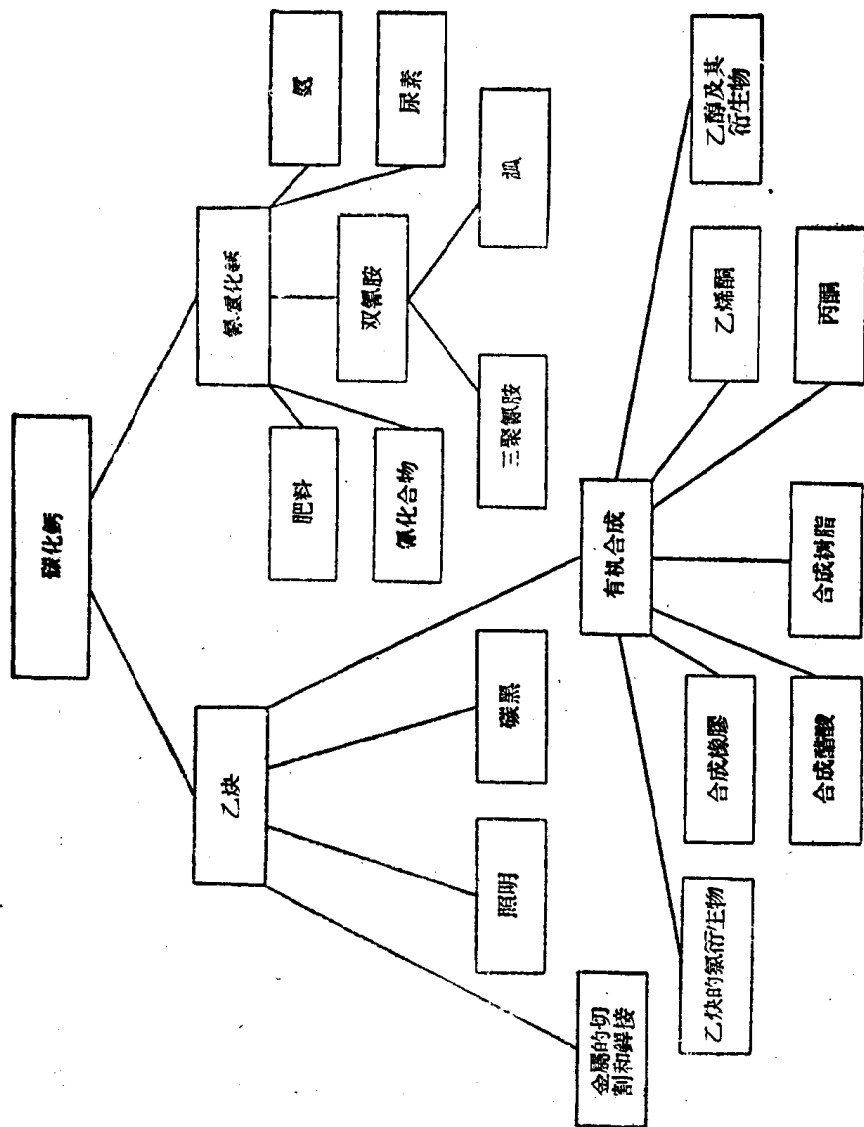


圖 1 碳化鈣的用途

在第二次世界大战以前的年代里，碳化鈣的消費分配如下：

制造氰氨化鈣·····	47.4%
切割、鋸接、照明等·····	32.6%
有机合成·····	20.0%

碳化鈣在金屬的高溫切割和鋸接以及照明方面的消耗量正逐年減少。正在高速度發展着的有机合成漸漸成为碳化鈣的主要消費者。

1 碳化鈣的物理性質和化学性質

碳化物就是碳和金屬的化合物。某些碳化物能被水分解而逸出烴。其他如碳化硅(SiC)、碳化硼(B_4C)、碳化鉻(Cr_3C_2 和 Cr_4C)、碳化鎢(WC)、碳化鉬(MoC 和 Mo_2C)和碳化鈦(TiC)等則不能被水分解。

仅有少数碳化物用于工業上；其中碳化鈣(CaC_2)佔第一位。

碳化鈣的構造式是



化学純的碳化鈣几乎是無色的透明晶体，不溶于所有已知的溶媒中，比重在 18°C 时为 2.22。極純的碳化鈣結晶是天藍色的大晶体，其色澤頗似回火鋼。

工業用碳化鈣，按其純度有灰色、棕黃色或黑色。其結晶断面呈灰色；当 CaC_2 的含量較高时就变成紫色。断面如暴露在空气中，即失去光澤而变成灰白色。这是碳化鈣与空气中的水分互相作用的結果。

原料中含有的雜質会影响所制得的碳化鈣的質量。当用水分解工業用碳化鈣时，所逸出的乙炔量依碳化鈣中 CaC_2 含量的百分比而不同。

含石灰过多的碳化鈣較之含碳过多的碳化鈣硬而易熔，并且分解也較慢。

化学純的碳化鈣無色晶体，是由穆阿桑用加热金屬鈣与碳使

其直接化合的方法而首次制得的。

为了制取純碳化鈣，也曾試用再熔法来提純工業用碳化鈣。但是，虽經多次試驗，始終沒能成功地制得完全沒有氧化鈣雜質的碳化鈣。經過精制的工業产品，其組成如下：

CaC ₂	74.9%
CaO	7.9%
S	0.4%
P	0.2%
N	0.8%
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0.8%
不溶部分	15.0%

不溶部分主要是由碳素組成的。为了除掉碳化鈣中的碳，先將碳化鈣放在氫氣中加熱，之后，进行碳化鈣的重新熔化。結果制得了具有如下組成的产品：

CaC ₂	92.3%
CaO	5.5%
不溶部分	2.2%

在新制成的碳化鈣中用肉眼是看不出它的結晶構造的。用顯微鏡檢查工業用碳化鈣的試片時，可以很明顯地看出，它的構造依CaC₂的含量而不同。優質碳化鈣是由互相密接的黑色結晶構成（圖2A）。含有大量氧化鈣的碳化鈣，在顯微鏡下顯出是一種由無定形物質隔開的分散細粒。含71%CaC₂的制品試片呈現一種小片狀和無定形物質的狀態（圖2B）在碳化鈣含量更少的制品中，除碳化鈣顆粒之外，還可以分辨出細針狀的氧化鈣結晶（圖2B）。這種結構系由工業用碳化鈣各組成部分的熔點不同而引起的。

工業用碳化鈣的比重決定于CaC₂的含量。這個關係表示在圖3的圖表上，其橫軸除表示工業产品中CaC₂的百分含量之外，也表示能由其中分解出的乙炔量。由圖表可以看出，隨着CaC₂含量的減少，工業用碳化鈣的比重就由2.0增加到2.8。

碳化鈣的导电性有着非常重大的意义，因为在碳化鈣爐槽內有一定量的电流是通过固态碳化鈣的。必須知道在这种情况下电流应克服多大的电阻。

碳化鈣的导电性决定于它的結晶構造：結晶愈大愈長，則碳化鈣的导电性也愈高。

导电性的大小也决定于測量时結晶所放的位置。例如，已經知道同是一塊碳化鈣在不同方向上所显出的导电性之差，就由100%到200%。

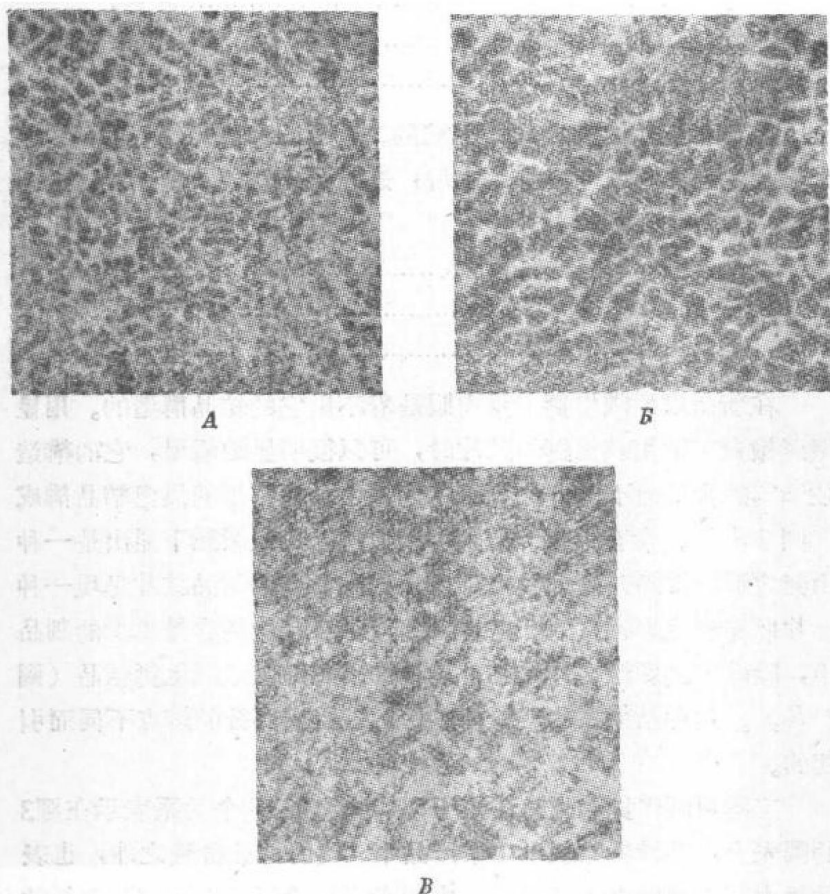


圖 2 CaC_2 含量不同的碳化鈣試片的顯微鏡照像
A—80% CaC_2 , B—71% CaC_2 ; B—40% CaC_2 。

工業用碳化鈣的导电性决定于其中 CaC_2 的含量。現已求出，当从具有比电阻 $\sigma = 450$ 欧姆/厘米³ 的優質碳化鈣 (94% CaC_2) 轉到品位低的碳化鈣时，其电阻是逐渐增加的，并且对于 65~70% 的碳化鈣其比电阻达到最大值 $\sigma = 120000$ 欧姆/厘米³。但 CaC_2 的含量再減小时，比电阻就急剧降低；而对于 40% 的碳化鈣 $\sigma = 1 \sim 4$ 欧姆/厘米³。

碳化鈣在 25°C 到 125°C 的温度間的比电阻值列于表 1 中。

圖 4 表明工業用碳化鈣的比电阻 ($\lg \sigma$) 依 CaC_2 含量而变化的情况。橫軸表示 CaC_2 的百分含量，縱軸則表示比电阻的对数。在圖表上所記載的数据，是以 CaC_2 含量由 94% 到 71% 和由 63% 到 41% 为限。曲綫表明， CaC_2 和 CaO 的熔合物具有最大的比电阻。

对碳化鈣試片的研究証明，在優質碳化鈣中有着由互相毗連的碳化鈣結晶所組成的“桥梁”。在 70% 的碳化鈣中則沒有这种“桥梁”。这說明此种碳化鈣具有更大的比电阻。

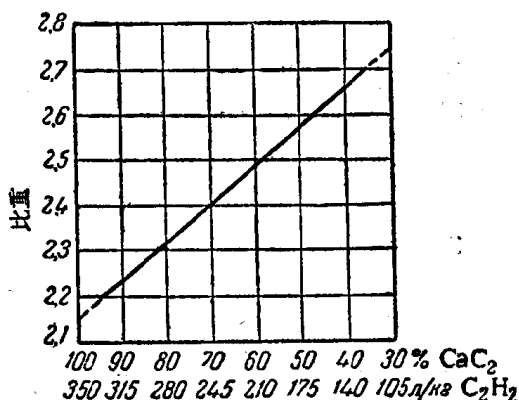
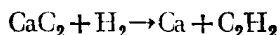


圖 3 碳化鈣的比重和 CaC_2 含量的关系

干燥的氫气不論在低温或高温都不与碳化鈣反应。可是如將工業用碳化鈣在干燥氫气流中加热时，則生成少量的树脂狀物質。这种物質究竟是由碳化鈣本身或是由工業产品中的雜質所形成，現在還沒弄清楚。

在沒有任何水分的条件下將碳化鈣在氫气中加热至 2200°C 以上时，就有相当量的乙炔發生：



这时所生成的金屬鈣在 2275°C 开始昇华。

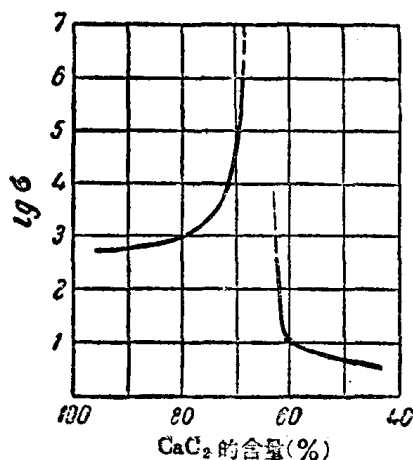
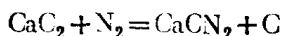
干燥的氧在高温下能氧化鈣化碳而生成碳酸鈣 CaCO_3 。

氮在加热时与碳化鈣反应而生成氰氨化鈣：

碳化鈣的比电阻和 CaC_2 含量及溫度的关系

表 1

CaC_2 含 量 (%)	碳化鈣 在 各 种 溫 度 下 的 比 电 阻 σ (欧姆/厘米 ³)					$\lg \sigma_{25}$	$\lg \sigma_{125}$	$\frac{\lg \sigma_{125} - \lg \sigma_{25}}{\lg \sigma_{25}}$
	25°C	50°C	75°C	100°C	125°C			
94	450	—	—	—	—	2.65	—	—
92	815	905	516	450	400	2.91	2.60	0.89
88	500	—	—	—	—	2.70	—	—
79	1 150	1000	870	—	—	3.06	—	0.80
77	2 200	2000	1500	1300	1170	3.34	3.07	0.92
73	8 700	—	—	—	—	3.94	—	—
71	120 000	—	—	—	—	5.08	—	—
63	470	385	310	260	242	2.67	2.38	0.89
60	14	—	—	—	—	1.15	—	—
57	12	—	—	—	—	1.08	—	—
44	3.6	3.5	3.25	—	3.1	0.56	0.49	0.88

圖 4 碳化鈣的比电阻
和 CaC_2 含量的关系

碳化鈣在工業上的一個很重要的應用就是根據這個反應的。

氮只有在加熱時才和碳化鈣反應。乾燥的氮在 250°C 時和碳化鈣反應。這時物質劇烈發熱而生成氮化鈣 CaCN_2 和碳。溴對碳化鈣的作用則更猛烈。

硫的蒸氣和碳化鈣反應生成硫化鈣 CaS 和硫化碳 CS_2 。

此反應在 500°C 時進行得很劇烈；這時，除硫化鈣以外還生成碳和少量的 CS_2 。在 250°C 時則生成大量的 CS_2 。

使氨通过粉末状的碳化钙，在 500°C 到 600°C 时氨就分解成氮和氢。在 650°C 时开始进行副反应而生成氰氨化钙 CaCN_2 和氰化胺 NH_4CN 。



磷与碳化钙反应生成 Ca_3P_2 ；而砷与碳化钙反应则生成 Ca_3As_2 。在这两种情况下均产生石墨状的碳。硅及硼就是在白热时也不对碳化钙发生任何作用。硼酸酐能和碳化钙生成 CaB_6 。

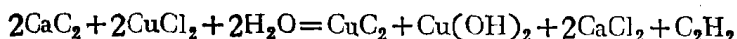
湿的氯化氢在加热时和碳化钙反应就发出大量的热。干燥的氯化氢在低温时不与碳化钙反应，而加热到赤热时就进行反应而析出碳、氢和乙炔。

乙醇和碳化钙反应生成醇化钙。

钠、镁及锡虽在赤热时也不与碳化钙反应。铁在赤热时与碳化钙反应而生成铁钙合金。在赤热的温度下碳化钙与碱金属的氯化物互相作用而生成碱金属的碳化物。

碳化钙能还原铅、锡、锌、铁、锰、镍、钴、铬、钼及钒的氧化物、而得到的主要是钙的合金。氧化铝 Al_2O_3 可被碳化钙还原成金属铝。但长时间加热时还是可以生成碳化铝的。

在碳化钙对重金属盐类的水溶液作用时，就生成这些金属的碳化物；例如：

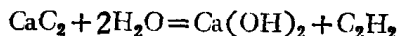


用稀醋酸处理时可由沉淀中析出相当量的碳化铜。用同样的方法可由汞、铁、镍、钴及锰的氯化物制得这些金属的碳化物。从醋酸铅中得到的碳化铅 PbC_2 具有浅灰色，并且对于水是稳定的。碳化铅和盐酸相作用时发生乙炔。

硝酸银和碳化钙相作用时生成具有 $\text{C}_2\text{Ag}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ 组成的物质。

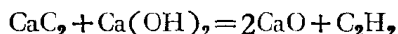
碳化钙最重要的用途就是利用它被水分解时所生成的乙炔。碳化钙不仅能被液态或气态的水所分解，而且也被物理地或化学地结合水所分解。将碳化钙用作强烈的吸水剂就是根据这个道理。

碳化钙被水分解的反应可用下式表示：



只有在水过剩的条件下，也就是將碳化鈣浸于水中时，反应才依上式进行。

如果用滴加的水来分解碳化鈣，也就是碳化鈣过剩时，則除上述的反应外还發生如下的反应：



用饱和水蒸汽分解碳化鈣时也像用水分解它一样。有足量的水蒸汽存在时生成氫氧化鈣。蒸汽的温度超过 200°C 时則不生成氫氧化鈣，而生成氧化鈣。

在赤热的高温下，除生成乙炔外，同时还生成少量的氮和碳。在这种情况下，除了碳化鈣的加水分解反应之外，还發生所生成的乙炔的分解。

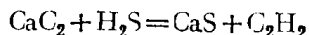
如果鹽类水溶液中的化合物不与乙炔或石灰相作用，則水溶液和純水一样，能使碳化鈣分解。当鉍鹽的溶液与所生成的氫氧化鈣相互作用时就析出氨；而氨与乙炔混合則会弄髒乙炔。当重金屬鹽的水溶液对碳化鈣作用时，可生成相应的乙炔化物。

当濃硫酸作用于碳化鈣时，生成丁烯醛和树脂。用比重为 1.75 的硫酸長時間作用于碳化鈣时，生成含硫的化合物。

碳化鈣中所含的許多杂质在碳化鈣被水分解时也都和水起反应。

原料中所夹杂的磷的化合物，在制取碳化鈣时就变成磷化物。后者在碳化鈣受水作用时能生成磷化氢而弄髒所制得的乙炔。硫的化合物放出硫化氢，后者在碳化鈣受过量的水分解时，几乎完全被水吸收。可是在水量不足时，所生成的乙炔就含有相当多的硫化氢。氮化物多半是在电爐中制取碳化鈣时受大气中氮的作用而生成的；它們不分解或者变成气态的氨。氨不被呈鹼性反应的水所吸收，而混合到所生成的乙炔中。某些硅的化合物在碳化鈣分解时生成氟硅化氢。

硫化氢与碳化鈣反应，能像水一样地使它發生乙炔：



制得的乙炔有一部分和硫化氢相互作用而生成硫醇。