

氰化法制氮肥

成都工学院化工系无机物工学教研组编

Q441

4

四川人民出版社

氰化法制氮肥

成都工學院化工系無機物工學教研組編

江苏工业学院图书馆
藏书章

四川人民出版社

1958年·成都

氰化法制氮肥

成都工学院化工系无机物工学教研室編



四川人民出版社出版

成都状元街20号

四川省書刊出版業營業許可證出字第一号

新华書店重慶發行所發行 重慶印制第一厂印刷

开本787×1092耗1/32·28頁·1 $\frac{5}{8}$ 印张·24,000字

1958年11月第一版 1958年11月第一次印刷

印数1—30,000 定价:(7)1角6分

統一書号:15118·90

前 言

本書包括氰化法制氮肥（氰化法制氮）的基本原理、工艺条件的研究、工业生产流程及设备、操作控制、原料、半成品及成品分析等几个主要部分。其中，工艺条件、生产流程以及分析方法都是经过几个月的研究试验以后，总结出来的。

我们的主要目的，是要寻找一种简便易行、可以在农村全面推广的常压制氮的方法，使它遍地开花，支援农业大跃进。同时，又考虑到芒硝在四川产量丰富，产区广泛、价值便宜，适合推广，便决定开展以芒硝为原料的氰化法制氮的试制研究工作。六月初开始了实验室工作，随即并展开了小型和中型规模的生产试制工作。由于院内党的正确领导，中央化工部和四川省工业厅，部分学生和兄弟教研组以及有关单位的支援，现在，已建成了一座中型厂，并稳定了生产，达到70%的转化率，48%的产氮率。

虽然这一工作已取得一定的成绩。但是，毕竟属于研究试制，尚存在不少问题。例如转化率、产氮率、设备生产能力的进一步提高等，尚须进一步在生产试制中求得逐步解决。

最后，必须说明，我们实验研究及生产试制的时间还很短，工作做得还很不够，编写本书时又很仓促，错误之处在所难免，希同志们不断地予以指正。

作者

1958年10月

目 录

第一章 緒論	(1)
一、产品在国民經济中的作用	(1)
二、氨的生产方法概述	(2)
三、芒硝制氨的特点	(4)
四、芒硝制氮肥的方法概述	(4)
第二章 氨化法制氨的基本原理	(5)
一、氨化	(5)
二、水解	(11)
第三章 工艺条件的研究	(13)
一、触媒的选择及用量	(13)
二、气流方向	(14)
三、氨化溫度	(15)
四、氨化气的成份	(15)
五、氨化時間与气量的关系	(16)
第四章 生产流程及設備	(18)
一、流程及說明	(18)
二、生产的主要設備	(19)
第五章 操作控制	(26)
一、配料	(26)
二、装料	(26)
三、脱氧	(27)
四、淨气	(28)
五、氨化	(29)
六、水解	(30)

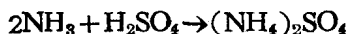
第六章 原料、半成品及成品的分析	(30)
一、原料的分析.....	(30)
二、半成品的分析.....	(35)
三、成品的分析.....	(38)
四、气体的分析.....	(40)
五、苛化碱的分析.....	(41)
六、关于半成品分析方法的讨论.....	(42)
第七章 存在的問題及改进的意见	(47)
一、关于氮化炉的生产能力、热的利用率和煤耗量的 問題.....	(47)
二、直接在炉内水解尚存在的問題.....	(48)
三、氮化筒的材料問題.....	(48)
四、物料循环应用及减少損失問題.....	(49)

第一章 緒 論

一 产品在国民經济中的作用

氨 (NH_3) 在常溫常压下是一种无色有特臭的气体。标准状态下 1 米³ 氨气重 0.77 公斤。常压下冷至零下 33.4°C 即成液体，至零下 77.3°C 时則变成固体。其临界溫度为 132.4°C。氨易溶于水，得到氨的水溶液。

氨与各种酸类中和生成各种銨鹽：



上述各种銨鹽都是农业上最好的氮素肥料。氨也可以在触媒存在下氧化成一氧化氮，再变成硝酸：



氨在国民經济中的重要作用，正是基于上述兩方面的用途：用来制造含氮肥料和生产硝酸。

大家知道，氮是一切生物不可缺少的一种养料。根据施肥試驗結果，每亩施氮肥 5 公斤（以 100%N 計），其增产效果如下：



每亩增产稻谷公斤	704	739	621
----------	-----	-----	-----

今年的粮食所以能获得高产，肥料的大量供应也是重要的因素之一。根据化工部的指示，明年化肥的任务是生产 530 万吨，1962 年达到 6,000 万吨，这更加說明氮肥在农业上的重要地位。

此外，氨是硝酸的主要原料，硝酸又是制取各种烈性炸藥，

如T.N.T、苦味酸、硝化甘油、雷汞和硝铵等的主要原料。由此可知，氮的生产在国防工业上以及矿山开采等方面都具有极其重要的作用。特别是大搞钢铁工业的今天，如何千方百计的增产炸药，以便更快更多的开出铁矿，确保钢铁的增产，就更加重要了。

二 氮的生产方法概述

工业上生产氮的方法大体上可以分为三类：金属氮化物法；氮化法；合成法。

金属氮化物法，是利用某种金属与氮作用生成金属的氮化物，然后用水蒸汽水解，便得到氮。这类方法中比较典型的是以下二个：

1. 氮化铝法。用碳还原氧化铝，同时通氮气生成AlN：



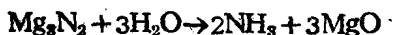
这是强烈的吸热反应，是在 $1600^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ 的高温下进行的。

生成的氮化铝用水煮沸或通以水蒸汽就可以得到氮：



此反应在2~4大气压下进行得较快。

2. 氮化镁法。在电炉中用碳还原氧化镁得到 Mg_3N_2 ， Mg_3N_2 水解便生成氮：



此外B(硼)，Ti(钛)，Ce(铈)，Ca(钙)也都具有这种性质。

但上述这类方法，由于反应温度很高，又需要贵重的金属，在工业上都未能推广。

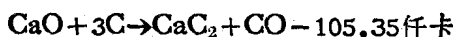
元素合成法，是将 H_2 和 N_2 按3:1的比例混合，在高温高压下

(通常是在 500°C , 300大气压左右), 采用鉄作触媒直接合成氨。这个方法由于技术上比較先进, 經濟上比較合理, 因而成为目前工业上采用得最广的一种方法。然而, 这个方法需要在高压高温下进行, 不仅技术操作很复杂, 而且需要大量鋼材, 投資也很大。例如一个年产2000吨氨的县級碳铵厂, 就需要700多吨鋼, 250多万元的投資。在鋼材和机器設備制造任务緊張的今天, 要在各县普遍推广是比較困难的。

氰化法制氨的原理是根据氮能与碱或碱土金属, 如鈉(Na)、鉀(K)、鋇(Ba)、鈣(Ca)等和碳在高温下生成氰化物这一原則將氮固定下来, 再用水蒸汽水解氰化物从而制得氨。

显然, 許多碱或碱土金属都可以用来进行反应, 但工业上用得最广泛的还是氰氨基化鈣(CaCN_2)的方法, 这是因为 CaCN_2 本身就是一种很好的氮肥, 另外这种方法固定氮也比較容易。在第一次世界大战时几乎全是靠这种方法来生产氨。这种方法的生过程如下:

石灰石(CaO)与焦碳在 $1800\sim 2200^{\circ}\text{C}$ 的高温下反应生成 CaC_2 :



然后将生成的电石(CaC_2)放置在另外的氮化爐中, 在 1200°C 的高温下通以純氮气进行氮化:



CaCN_2 則得氨:



这种方法需要高温, 工业上都是用电爐供給的。这样, 在电力不足、鋼材缺乏的情况下很难普遍推广。

氰化法中的另一类方法是采用鈉(Na), 也可以用鉀(K)、鋇(Ba)等金属进行氮化, 但是由于天然的鉀鹽, 鋇鹽不如鈉鹽普遍, 因此, 比較簡便而又能普遍推广的正是下面提到的芒硝

(Na_2SO_4) 制氮的方法。

三 芒硝制氮的特点

这个方法的最大的特点是：

1.原料丰富：所用原料芒硝在我国四川、陕西、山西、山东、河南、河北、青海、西北和沿海各省出产都十分丰富，价格低廉。这样便可以就地取材，利用土产。

2.操作方法简单：整个生产过程只有配料、净气、氮化、分解等几个工序，操作方法简单易学，在农村推广时农民很容易掌握。

3.设备简单，投资很少：这个方法所用的设备大部分是砖块、陶器、泥土及少量的铸铁等建成，而铸铁还可以进一步用耐火材料代替，这比起需用大量钢材的高压法合成氮是一个最大的优点。所以，这个方法可以在农村普遍推广，作到社社办厂，遍地开花。特别重要的是在大搞钢铁的今天，开矿所需炸药十分乏，用这个方法获得的氮可以用来生产硝酸，进而制成各种炸药。这对钢铁生产的发展具有很大的意义。

四 芒硝制氮肥的方法概述

前面已经提到，氰化法中以用钠盐的方法最简单方便，也最丰富。用作原料的钠盐可以根据各地区的具体条件而选择（ NaCl ）、芒硝（ $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）及纯碱（ Na_2CO_3 ）。我们试制过程中所采用的原料是芒硝。但是要直接用芒硝氮化，则因有硫化物的存在而发生干扰，且氮化的温度（1100 左右）也较高，根据我们的试验还是先把芒硝制成纯碱进而用纯碱进行氮化效果比较好些。用芒硝制纯碱的过程比较简单，在氰法制氮肥的生产过程中仅须补充其损失部分，需要量不大，所以这样作并不困难。

以芒硝为原料的氰化法制氮肥的生产过程，可以分为以下几步：

1. 芒硝制纯碱：可以采用碳在反射炉中还原芒硝而制得纯碱的路布篮法，也可以采用以水煤气还原芒硝的气体还原法。

2. 氮化，以纯碱与碳为原料，在铁触媒存在下，在850~900°C时通氮气进行氮化，即得中间产品氰化钠（NaCN）。

3. 水解：将氰化钠用过热水蒸汽水解即得氨气。

4. 中和：将发生出的氨气用酸中和就可以分别得出各种酸的铵盐，例如以硫酸吸收氨就得到硫酸铵，要是将氨水通以二氧化碳气则可以得到碳酸氢铵。后者不用硫酸，是一个很大的优点，但在操作上较为复杂。

由于我们的实验是把芒硝先制成纯碱，然后以纯碱进行氮化，而最后的产品则用硫酸吸收成硫酸铵，所以下面的资料都是按这个方法来讨论的。

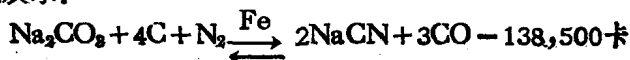
第二章 氰化法制氨的基本原理

氰法制氨分氮化和水解二个步骤进行。每一步反应的好坏都直接影响到氨的产率。下面就这二个反应加以研究。

一 氮 化

早在1775年，斯克勒（Scheele）就发现在常压下，碳酸钠与碳的混合物能与氮作用生成氰化钠。1839年路易士（LeWisthompson）又发现加入铁粉能大大提高反应速度。

碳酸钠与碳的混合物在触媒存在下与氮作用的反应，可用下式来表示：



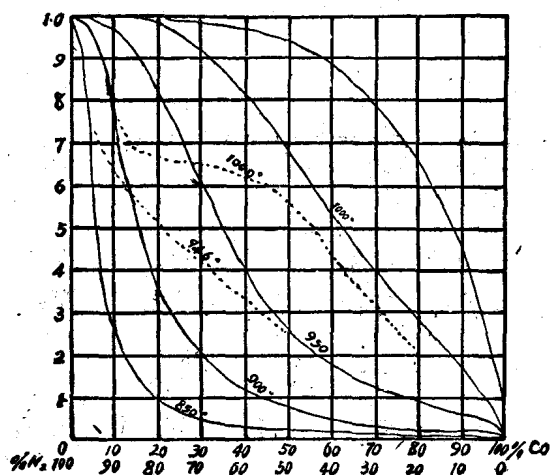
• 5 •

这是一个可逆反应，反应产物中除了NaCN外，还有未反应的碳酸钠、碳等残留物。碳酸钠转变成NaCN的程度与反应进行的温度、气体中一氧化碳和氮气的分压等有关。假设产物中的碳酸钠与NaCN的比为X（即 $X = \frac{CN}{Na}$ ）， P_{CO} , P_{N_2} 分别表示气体中CO与N₂的分压，它们的关系可用下式表示：

$$\lg \left(\frac{4X^2}{1-X^2} \times \frac{P_{CO}^3}{P_{N_2}} \right) = K_1 + \frac{K_2}{T}$$

根据英果德 (Ingold) 与威尔逊 (Wilson) 的实验： $K_1 = 24.87$ ； $K_2 = 31.738$ 。按照上式计算出的数据绘成曲线如下：

图1 - 反应曲线图 $Na_2CO_3 + N_2 + 4C$
 $= 2NOCN + 3CO$ 的平衡



注：图中实线系按方程式 $\lg \frac{4X^2}{1-X^2} \cdot \frac{P_{CO}^3}{P_{N_2}} = 24.87 + \frac{31.738}{T}$ 计算而得（英果德同

威尔逊的数据）

图中虚线为菲尔弗逊 (Ferguson) 同满林 (Manning) 所测定的。

图上两种曲线虽有偏差，但趋向是一致的。

由图可知，当气体分压一定时，轉化率随温度增高而提高，这是因为氮化是一个强烈的吸热反应的緣故。另外，温度一定时，气体中的氮的分压愈高，一氧化碳含量愈低，則轉化率也愈高。这說明要想得到高的轉化率，就应该在較高的温度下采用較純的氮气进行氮化。由图也可以看出，采用較低温度（如 850°C ），用較純的氮气，或采用含CO較多的发生爐煤气，維持較高的操作温度（如 1000°C ），都可以得到較高的轉化率。这二种方法各有其优缺点，高温操作主要的优点是可以直接采用发生爐气（含67%的 N_2 ，33%的CO），这样就可以省去气体的淨制，簡化了流程，較为簡便。然而由于温度提高所引起的热量供应，設備材料的选择等等問題，也不容易解决。反之，采用較低的操作温度，这方面的問題虽然不太严重，但气体的淨制却比較麻煩。

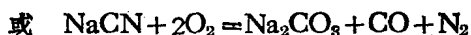
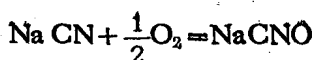
下面我們分別談談影响NaCN产率的各种因素。

1. 温度：上面已經提到氮化是一个吸热反应，温度低于 700°C 时平衡产率低，而且反应速度很慢。但是温度也不能过高。因为NaCN的分解温度是 1080°C ，而金屬鈉的沸点是 880°C ，从我們的試驗中得出，当温度高达 1000°C 时，就可以在气体出口管看到沉积的NaCN，將出口气点燃也可以看到鈉的黄色火焰。这样就造成了鈉的损失，降低了产率。所以氮化的温度以 $850^{\circ}-900^{\circ}\text{C}$ 为宜。

2. 氮气純度：使空气經過破层燃烧而制成氮气的方法，在得到的气体中，除氮气外还帶來一些CO、 O_2 、 CO_2 等等。这些成份对反应都有不利的影响。

前面已經提到CO的存在会影响反应的平衡。例如在 850°C 下若采用含34%CO的发生爐煤气时，其理論轉化率不会超过5%，但如CO含量低于4%时，轉化率就可能达到80%以上。

氧的存在会引起下列各种反应：



虽然生成的NaCNO在水解时还可按下式放出氨：



但水解率不大。

若按第二反应生成 Na_2CO_3 ，产品便会遭受破坏。所以不仅在反应过程中，而且在反应物取出以前的冷却过程中，都必须使物料保持在惰性气体的条件下。

其次，氧气还会消耗氮化产物中的碳，并将铁触媒氧化，这样不仅阻碍反应的进行，更严重的是当物料中的碳被烧掉以后会造成物料的结块，严重破坏氮气的渗入。

我們試驗的結果証明：氧含量超过了1%时轉化率就不高。

CO_2 的存在同样会使NaCN氧化生成 Na_2CO_3 。在有水蒸汽存在时則进行下列反应，放出HCN。



水蒸汽的存在除会按上述反应破坏氰化鈉外，在氮化过程中还有水解反应发生，使产生的氨气随废气逸出，受到損失。

事实說明气体中的 O_2 、 CO 、 CO_2 及 H_2O 对氮化反应都有不良的影响，因此其含量愈低愈好。

3. 物料的組成与状态：氮化反应是一个固相与气相之間的反应。它可能受化学反应速度控制，也可能受扩散速度控制。而这些都与物料的組成和物理状态有关。

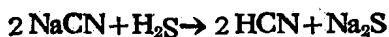
大家知道，氮化反应在溫度很低或不采用触媒时，受化学反应速度控制。但在 800°C 以上并采用适量触媒时，反应便主要是受扩散控制了。因此，如何适当的选择触媒用量，改进物料的物理状态，以促进氮气的透入过程，是个很重要的問題。

铁触媒的种类很多，如铁粉、硫铁矿渣、土紅、青矾

(FeSO_4)、菱铁矿(碳酸亞鉄)、磁铁矿及草酸亞鉄等。試驗証明：硫鉄矿渣与青矾有硫的干扰，效果不好。



5 氨基 2 噻唑代硫脲



土紅为高价鉄，不如亞鉄好。碳酸亞鉄与草酸亞鉄等为弱酸的鉄鹽，使用起来較为有利。这是因为低价鉄易于还原，弱酸鉄鹽在通氮反应前受热分解，会放出大量 CO_2 ，增加物料的孔隙，使氮气容易进入物料内部。但从活性及經濟效果来考虑，以选用菱铁矿(FeCO_3)为宜。

至于触媒用量，根据我們的試驗，在 1000°C ，以 Fe_3O_4 为触媒，对两个配料相同的样品通过相同的气体量进行氮化，氮化的時間分别为15分鐘和75分鐘（即單位時間通过的气量不同），其轉化率一样。这說明了在有鉄触媒存在时，反应速度主要是受氮气扩散速度的控制。因此触媒用量不必过多，否則既不經濟，又会影响 Na_2CO_3 的含量，而且触媒还原时产生的大量 CO 对产率也有不利的影响。通常維持 1 份純碱，0.57 份碳酸亞鉄的比例即可（均按純品計算）。

碳的用量对反应的影响也很大。它一方面是反应的原料，又起着改善物料的物理状态的作用。碳可以用木炭、无烟煤及焦炭。就活性來說木炭最好，但較貴；无烟煤在反应时因放出有机物而使物料疏松多孔，但杂质較多；焦炭則較差。碳的用量按反应式 106 份 Na_2CO_3 仅需 48 份碳（重量），但实际上都要过量在 30~40% 以上，这是因为 Na_2CO_3 的熔点为 852°C ，而反应产物 NaCN 的熔点就更低，仅 563°C 。在反应的高溫下，物料均成融熔状态。这时若无过量碳的存在，整个物料就会融熔結块，致使氮气无法滲入，反应遭到破坏。过量碳的存在，可以防止物料結块，使之形成疏松多孔的状态。氮气中氧的含量过高，会将碳烧掉，

也会造成結块；过量碳的使用虽然可以改善反应，但也会相对降低了生成物中产品的含量，降低了氮化筒的生产能力，因而是经济的。一般說来 Na_2CO_3 与碳的比值采用1:1到1:1.1为宜。

至于 Na_2CO_3 在物料中的比例，根据資料，在相同的温度下（ 1000°C ），当 Na_2CO_3 在物料中的比例分别为20%、35%与50%等三种情况时，如果要获得相同的轉化率（80~90%），第一种情况很快即可达到，而第二种情况需要30分鐘，最后一种情况则需要1小时。由此可知 Na_2CO_3 过多所需的反应时间就会增长。

此外物料中其他的杂质，如氧化硅（ SiO_2 ）要消耗 Na_2CO_3 而生成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 化合物，影响产率。

最后，这些物料的細度和均匀的混合也是一个重要因素。一般应磨細在80~100網目。并搅合均匀。

4. 氮的用量及传热：按照反应式，每公斤 Na_2CO_3 所用的氮氣量不超过0.2立方米。由于反应是受扩散控制的多相反应，以及为了使反应移向 NaCN 一方，必須用过量的氮氣。由于氮氣温度較低，过多的氮会帶走大量的热，使反应地区的温度降低，对反应起不良影响。所以，氮量也不宜过多，一般約为理論值的6~20倍。但是，如果氮氣預热良好，氮量增加时还可以保持反应地区一定的温度，則可使反应加速。

反应时间的長短由反应的速度来决定，但在有触媒的情况下就主要受氮的扩散与传热速度来决定。在氮量充足，物料孔隙良好以及气流直綫速度較大时，氮的扩散就比較容易。这时反应就仅受传热的速度来决定了。

由于物料的导热性較差，而反应又是一个强烈的吸热反应，如何及时的供給反应所需的热，是一个极重要的問題。根据布哈（BuCber）的實驗：在4吋鋼管內裝物料，当管外温度达到 1080°C 时，其中心温度由 800°C 升到 1010°C 需要20分鐘。所以，为了改进传热，通常考虑用导热良好的金屬作反应器，反应器的

直径愈小愈好。有的还采用搅拌器，以改进传热情况。比較簡便的是將氮气事先加以預热或改用气体直接供热（如煤气供热）。如能控制好这些条件，一般仅需20~30分鐘反应即告完結，否则就需要1~3小时的时间。显热，时间过長会增加燃料的消耗，是不够經濟的。

二 水 解

根据Curtis所著固定氮(Fixece Nirrogeu)一書記載，水解方法有加压及常压两种；將氮化产物通以300磅/吋²压力（相当于20.4大压，水蒸汽温度为220°C）的干蒸汽，可达到90%的水解率，如果在常压下通入650~700°C的过热水蒸汽，則不但能使氰化鈉水解，还能使氮化副反应所生成的亞鉄氰化物水解。这就是說用常压过热水蒸汽水解比加压水解更为有利。为了証实这一問題，我們曾用純氰化鈉作加压及常压水解的比較試驗，結果于十五大压下得到75.4%的水解率，压力更高水解率虽可提高，但設备材料及漏气等問題都比較难以解决。常压水解則沒有这些困难，而且水解时间不必很長，現將实验所得数据列表及繪图如下：

表1 純氰化鈉水解率与溫度和时间的关系

水解溫度°C	480°C		530°C		550°C					600°C				770°C
水解經過时间 (分)	34	43	20	27	1	2	3	4	24	4	6	26	69	120
	83	160	57	120										
水 解 率%	31.1	63.3	35.2	85.6	10.53	20.71				27.45	55.65			80.5
	80.9	82.13	92.5	92.5	34.86	51.60				67.47	8.08			
					60.01									
备 註	550°C及570°C水解速度均較快，但550°C水解至24分鐘时發生漏气，未測得完全数据。													