

化學工業叢書

第四種

氮的工業

朱積煊 著
高維初

中華書局印行

民國二十七年十月發行
民國三十八年五月三版



化學工業的工業 (全一冊)



定價國幣十元七角

(郵運匯費另加)

著者

朱積煊
高維祜

發行人

中華書局有限公司
代表人路錫三

印刷者

中華書局印刷所
香港九龍北帝街

總發行處

廣州漢民北路

中華書局發行所

分發行處

各埠

中華書局

例 言

一、本書所用度量衡，均按規定度量衡標準制合核計。

二、本書之材料，採自下列各書，以前者爲最多。

F. A. Ernst: Fixation of Atmospheric Nitrogen.

Partington & Parker: The Nitrogen Industry.

包伯度：世界氮氣工業概況(見化學工業第九卷第二期)

Harry A. Curtis—Fixed Nitrogen.



氮 的 工 業

目 錄

頁數

第一章 氮之來源及其重要性.....1

氮之來源 智利硝石之枯竭期 煤
之副產含氮物之不可靠 空中氮之
豐富 氮之性狀 氮之固定法 氮
化物之用途 氮素問題與吾國

第二章 固定大氣中氮之方法及其史略.....7

研究空中~~氮轉化~~為氮化物之原始時
代 電弧法之發明及其進展史 氰
氨基化法及其進展史 直接合成氨
法之應用 其他之固定法 結論

第三章 電弧法.....13

電弧法發明之基礎 電弧法總論
電弧鎔爐之種類 採用電弧法最大
之 Rjukan 工廠之概況 使用 Pauling
電鎔爐之 Patsch 氮工業廠 結論

第四章 氰氨基化法.....22

緒論 氰氨基化鈣之製造 氰氨基化鈣之用途 氰氨基化鈣肥田粉之類別 氰氨基化鈣用爲肥田粉之缺點 氰氨基化鈣轉化爲氨之方法 美國第二硝酸鹽廠設備之概況 結論

第五章 直接合成氨法.....45

直接合成氨法之原理及其方法之通論 操作法各論 氨之收集法 直接合成氨法所需氮與氫之來源 直接合成氨廠之各種重要設計

第六章 氮之變換產品.....79

直接合成氨法爲固定空中氮之主要方法論 利用合成氮以製各種氮化物 硫酸銨 脲 硝酸 硝酸銨 磷酸銨 含氮之肥田粉

第七章 各種固定法之成本.....93

電弧法之成本 氰氨基化法之成本

直接合成氨法之成本

第八章 世界採用固定法之趨勢.....94

無機氮化物之需用量 各種方法所

固定之氮量 世界各國爭相採用直

接合成氨法之傾向

第九章 世界氮氣工業概況.....98

世界上氮氣之供求 氮氣製品之世

界生產能力 世界上固定空中氮之

工廠及其所用之方法 國際氮氣協

定



氮的工業

(空中氮之固定工業)

第一章 氮之來源及其重要性

氮之來源 氮爲元素之一，儲藏甚豐。其來源爲現代商業上所承認者，計有有機物、天然硝酸鹽、煤及空氣等四種。

氮之用途，初僅限於土地之施肥。但最早用於肥田者，爲動物之糞以及腐敗之植物。至其始原，則湮沒不可考。據考古家之研究，謂埃及人於紀元前 400 年，已利用駱駝糞肥沃其土地。該糞又可提取一種類似氯化銨之鹽類。此外如屠場中之魚肉片屑血液，油廠之豆餅，則稱爲有機氮化物之肥料。

無機氮化物，用爲肥料，始於發現印度天然硝石 (saltpeter, 硝酸鉀) 之後。而後又有黑炸藥之發明，其需用硝石之量因以驟增。於是印度之天然硝石爲維持人類與和平之重要原料矣。蓋植

物之生長，有賴於氮化物之肥料，而軍用之彈藥，又無不以之爲其主要之成分也。

1830 年，復有智利硝酸鈉之發現。此種產物，雖早佔重要之地位，但確實之價值，始於製硝酸法出世之後，因無烟火藥及炸藥之製造，均以硝酸爲其基礎。

至十九世紀末葉，又發現製焦煤時，有無機氮化物之發生。如用副產爐 (by-product oven) 製焦煤時，供製焦煤之煤，每噸 (907.184 公斤) 可收回 4—5 磅 (1.814—2.268 公斤) 含氮之氨。

土壤中亦有含氮者，但多位於表面層，底下之石氮甚缺乏。土壤中所存之氮，由於植物腐敗所致；腐敗植物，先變爲氨，但氨對於植物，尙無功用，須經轉化之變遷，始得爲肥料。繼因土壤細菌之作用而成亞硝酸鹽，再氧化爲硝酸鹽，乃始爲植物所吸收。土壤之含氮，爲量既不多，則不足以供氮之需求。

但無窮盡量之空氣，含氮竟達 80 %。則吾人可賴之以供氮之需求。其爲人利用，始於二十世

紀之初。

氮之消費於農業與炸藥者，爲量至巨；農業上消費者，佔其總消費量之 80 %。

智利硝石之枯竭期 1898 年，Sir William Crookes 謂世界各國氮之供給，如祇賴智利之天然硝石，則人類離去餓死之日不遠。俟後經各國之考察，雖謂此硝石尙可供全世界百年之用，然終有消盡之日，而非永久之氮源。硝石之壽命竟如是之短促，而人類之生計，決不能因其枯竭而坐以待斃。於是爲人類謀幸福之化學家，又盡其心力，注意煤經乾餾時所產生之氮，因氮亦爲氮之淵源也。

煤之副產含氮物之不可靠 至煤之副產含氮物所供給之氮，亦屬有限。而如是之取氮法，有損於焦煤之產量，間接則貽害於鋼鐵工業，因鋼鐵之製煉，均以焦煤爲原料，故非爲完全可賴之氮源。

空中氮之豐富 硝石之供給，既有枯竭之期，而煤之副產含氮物，又不能單獨解決將來之

氮素問題;於是取之不絕用之不盡之空氣,乃爲主要之氮源。試觀空氣中含氮成分之百分率,當信吾言非虛。

空氣中,氮佔 80 %。地球上每平方英里(2.590 方公里)之面積約有 20,000,000 噸(18,143,680,000 公斤)之氮。空氣誠可供無窮盡之氮素矣。

氮之性狀 氮之在空氣,爲游離狀態,不能直接用爲肥料或製炸藥,因氮在游離狀態時爲鈍氣,但合成爲化合物後,不論其爲有機或無機物,均有極大之活動性。氮與其他各元素之親和力甚小,故其化合物不穩定,易於分解,發熱而成氣體。化學家利用其親和力甚小之特性,以氮化物爲軍用之炸藥。

氮之固定法 將空中之氮,與他種元素相合而成化合物,特稱爲固定氮(fixed nitrogen)。其固定法有三:氮由氧化作用而溶於水,成爲硝酸者,名爲電弧法(arc process);碳化鈣被熱至發紅時,通以氮氣,則氮被吸收而爲氰氨基化鈣,則名爲氰氨基化法(cyanamide process);氮於適當之情

況下,可直接與氫相合而成氮者,名爲直接合成氮法(direct synthetic ammonia process)。

氮化物之用途 如此固定之氮化合物,又可轉化爲其他之氮化物。實際上現代之炸藥,均以氮作成之硝酸,加於各種物質以製成。如無烟火藥,以棉花及硝酸製成;製炸藥重要原料之三硝基丙三醇(nitro-glycerine),爲丙三醇與硝酸相作用而成;三硝基甲苯(T. N. T.),以甲苯與硝酸製成;三硝基酚,以酚與硝酸製成;爆炸酸汞(fulminate of mercury),以汞及硝酸製成;硝酸銨以氮及硝酸製得。炸藥均含有氮素,但非祇限用於戰爭,如現代之開礦、採石、造路等,亦均採用炸藥;其消費量,年約500,000,000磅(226,796,000公斤)。而硝酸又可製照相片、人造皮、人造絲、假象牙及染料等品。

氮氨基化鈣,於增壓鍋 (autoclave) 中,以水蒸氣處理之,則發生含氮之氨;又可製碳酸鈉與人造冰等。氮可被氧化,爲水吸收,成爲硝酸;又能與碳酸中和成脲;或與硫酸中和成硫酸銨,是種鹽類,可供製肥田粉,亦可供各種化學工業上之需。

要也。

氮素問題與吾國 我國以農立國；土地之施肥，多爲生物之排泄物及廢棄物；但以廣大之土地，僅賴非人力所能增加之產物，殊非地盡其利之道，且我國年來科學亦日見其發達，則最近之將來需用合成之氮素肥田粉，當不亞於世界各國。氮素化合物，不特用爲肥料，即國防與開礦，採石所需之彈藥，以及一切化學工業上之需求，無不有以賴之。故研求氮之製取，實爲解決保障人類生命之問題。吾人若再等待外洋之輸入，則不僅金錢外溢，即吾民族之命運，亦爲外人所操縱；國家破產，指日可待。

近聞吳蘊初先生等，設天利淡氣製品廠於上海蘇州河北岸姜家宅，專製硝酸、氫氧化銨及其他氮製品，誠爲吾國從空中取氮之先鋒，願其早日成功，救吾民族於萬一焉。

第二章 固定大氣中氮之 方法及其史略

研究空中氮轉化爲氮化物之原始時代
將空中惰而游離之氮,如何轉化爲氮化物,化學家對此研求已有數百年。1777年 Scheele 氏定氮爲含有氮元素之化合物; Derthelöt 氏並定氮爲含有一容積氮與三容積氫之化合物。1781年 Cavendish 氏將氫與空氣燃燒,得硝酸; 1800年則有 H. Davy 氏將空氣通過以電流加熱之金屬絲,製成一氧化氮。1865年復有 Deville 氏以氫氮之混和氣體,通過熱瓷管,及管之溫度達 1300°C . 時,即得氮氣。此種反應雖有發明,而氮仍不易化合,故其進展僅限於試驗室中,不能供諸工業上之應用也。

電弧法之發明及其進展史 自 1898 年起,各國受 William Crookes 氏之警告之影響,諸化學家研求空中氮在工業上之固定方法,更行奮發,卒成大氣中氮之固定工業。於 1902 年美國有大氣

產品公司 (Atmospheric Products Company) 之組織資本爲 1,000,000 美金。該公司採用之方法爲化學家 C. S. Bradley 及 Lovejoy 所專利者。廠設於 Niagara Falls。法將空氣中之氧與氮直接化合製成氧化氮，再行氧化而溶於水，則可得濃度約 35% 之硝酸。此種固定法，名爲電弧法。

此首創之氮氣廠，技術上雖已成功，而經濟上則告失敗，停辦於 1904 年。因每仟瓦小時之電力，僅可產得 948 磅 (430.005 公斤) 之硝酸，用機又不耐用，常須修理，故損失甚巨。

當該廠停辦前，挪威之 Christian Birkeland 教授與 Samuel Eyde 工程師，發明一種電鎔爐，以製氧化氮。初時 (1903 年) 該爐之動力，祇爲 3 馬力。及 1903 年十月，設 150 馬力之工廠於 Oslo 之 Ankerløkken。其工廠進行十分順利，於第二年又設 1,000 馬力之工廠於 Arendal。

1905 年，Notodden 之氮工業公司，開始設立，其動力爲 2,500 馬力。俟後漸次擴充，1907 年增至 40,000 馬力，1911 年爲 55,000 馬力，1919 年爲

80,000 馬力。當 1911 年時，另有 水電氮工業公司 (Hydro-Electric Nitrogen Company) 之組織，創設於 Rjukan，其動力為 130,000 馬力；於 1915 年，又設一同動力之工廠。Notodden 與 Rjukan 之氮工業公司，迄今仍繼續營業，總動力為 320,000 馬力，年可固定 38,000 噸 (34,472.992 公斤) 之氮。

其他供本法用之電鎔爐續有發明，如 Schönherr、Moscicki、Pauling、Guye 及 Wielgolaski 等是。

於 1913 年，美國之南部電化公司 (Southern Electro-Chemical Company)，設一氮工業廠於 South Carolina 州。該廠用 Pauling 電鎔爐，其產物為硝酸與硝酸銨。至 1915 年，復行擴充，所用之電馬力，增至 7,000。但卒因虧本，於 1916 年初，即行停辦。

1917 年 美國氮產品公司 (American Nitrogen Products Company) 又設一氮工業廠於 華盛頓 之 Le Grande，每日約可固定一噸 (907.184 公斤) 空中氮。至 1927 年春，為火所毀而停辦。

氰氨基化法及其進展史 十九世紀末葉，德化學家 Frank 與 Caro 氏將氮固定為氰化鹼，