

File No. 40

生物固氮和化学固氮

氮是蛋白质和核酸的组成成分，在维持生物体的构造和机能上是必不可缺的元素之一。特别是对于植物来说，氮是与磷，钾并列的植物生长必须的 3 大养分之一，最为影响植物生育和农作物产量。

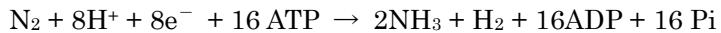
根据最新的地球科学的研究结果，地球上的所有元素按照重量排名的话，氮占第 21 位，其重量比为地球重量的 0.005%。在地球表面的地壳中的存在量约为 20ppm，90%以上在空气中，空气的氮气含量约为 78.08%。

空气中的氮气 (N_2) 在常温常压下极其稳定，基本上没有化学活性。因其不具化学活性的特征，氮气作为廉价的防火防腐和防氧化介质被广泛应用在半导体电子工业，石油化工，食品饮料工业等领域。氮气极其安定的原因是，氮气分子由 2 个氮原子组成，2 个氮原子之间形成了强固的 3 键结合，要离解这个 3 键结合，将氮气分子分解成氮原子后再与其他元素的原子，比如氢原子和氧原子结合成氨或硝酸等无机氮化合物的话，需要很大的能量。理论和实验证明，将 1 克氮气分子分离成氮原子需要消耗 160 千卡的能量。

虽然空气中含有大量的氮，但是这些氮是以非常稳定的氮气形态存在，不能直接被植物吸收利用。将大气中的氮气变成能够被植物吸收利用的氨（氨态氮），硝酸和亚硝酸（硝态氮）称为固氮。固氮的方式可以分为以下 3 种。① 以根瘤菌为代表的特殊微生物利用氮气生成自身用氨基酸和蛋白质的固氮方式，② 空中打雷闪电以及化石燃料（煤，石油，天然气等）燃烧的能量将氮气分解生成氮氧化合物，③ 工业上用高温高压将氮气转换成氨的化学固氮方式。从广义上来说，雷电以及化石燃料的燃烧过程所产生的固氮亦属于化学固氮的范畴。

一、生物固氮

通过微生物的固氮称为生物固氮，其关键是需要有固氮酶（nitrogenase）的存在。固氮酶将空气中的氮气转换成氨的反应如下：



ATP：三磷酸腺苷，ADP：二磷酸腺苷，Pi：无机磷酸

该反应生成的氨 (NH_3) 以氨离子 (NH_4^+) 的状态出现，在微生物体内与别的物质合成氨基酸和其他含氮化合物。在拥有固氮酶的细菌中，最有名的是豆科植物的根瘤菌。根瘤菌与豆科植物共生，在根系上形成根瘤，将氮气固定下来的氨也供应给寄主利用。图 1 是大豆根系上形成的根瘤，图 2 是含钼的固氮酶的立体结构图。

固氮酶广泛存在于原核生物（细菌，古细菌）中，与植物有共生关系的根瘤菌之外，厌气性细菌，好气性细菌，光合成细菌，蓝藻菌等非共生的微生物中也发现了拥有生物固氮能力的种类。除了豆科植物，在其他植物中也发现有与固氮微生物形成共生关系的种类。另外，业已确认了固氮酶在构造上可以分为 4 种。

生物固氮的特征是：

1. 以固氮酶为触媒，在常温常压下进行。但固氮效率很低。
2. 固氮时使用的能源是 ATP（三磷酸腺苷）的加水分解时释放出来的能量。分解后的生成物 ADP（二磷酸腺苷）可以利用生物体内的新陈代谢放出的能量再度合成 ATP，是可以循环利用的生物能源。
3. 生物固氮合成的氨不会流失到外部。固氮生成的氨马上就被微生物合成氨基酸和蛋白质等有机氮化合物。待微生物死亡后，其残骸中的有机氮化合物分解释放出氨被植物吸收利用。
4. 固氮效率受土壤中的氨浓度控制，基本上与土壤的氨浓度成反比。这是因为土壤中存在有高浓度的氨时，根瘤菌等固氮微生物可以用更小的代价去直接吸收利用土壤中的氮，不必花费大量的能源去固定空气中的氮气。



图 1. 大豆的根瘤

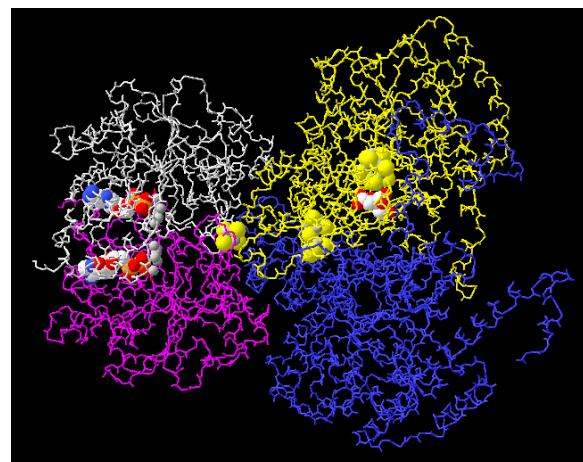


图 2. 含钼固氮酶的立体构造

据认为，通过生物固氮而生成的氨每年约达 1.8 亿吨。其数量要比工业上化学固氮的年产量 1.6 亿吨（2010 年的数据）还多。

二、 化学固氮

要破坏氮气分子的 3 键结合需要 800℃以上的高温。化学固氮就是在高温高压的条件下，将氮气分子的 3 键结合破坏掉，让其转换成无机氮化合物的方法。化学固氮按照手法和生成物可分为以下 3 种方式。

1. 放电法

放电法是模仿空中雷电，使用高电压和大电流引发空气放电，使空气中的氮气和氧气结合成氮氧化合物的固氮方式。1905 年，挪威的 Kristian Birkeland 教授和 Sam Eyde 在安装了电极的反应器中注入氮气，氧气和水，通上高压电流诱发放电，人工创造出 800~1000℃的高温环境，成功地将氮气和氧气合成了氮氧化合物。用水吸收氮氧化合物将其转化成硝酸后取出。1906 年，在挪威设立了挪威海德鲁公司（现雅苒国际公司的前身），使用该方法生产氮

肥。图 3 和图 4 是挪威海德鲁公司在 1916~1940 年实际使用过的放电设备和放电用电极的固定圆盘。



图 3. 固氮用的放电设备



图 4. 放电设备内部的电极固定圆盘（表面残迹是放电痕迹）

出处：雅苒国际公司（Yara International）

放电法需要高压电和大电流，电能利用效率低，生成从一氧化氮到五氧化二氮等多种氮氧化合物，杂质多，品质低劣。所以，除了挪威之外并没有得到认可和普及。在哈伯-波希制氨法发明之后就被淘汰了。但是，发动机等内燃机关和锅炉等燃烧机构产生的高温亦能使空气中的氮气与氧气反应生成氮氧化合物。其机理与空间放电是一样的。现在，雷电等自然放电和内燃机关生成排出的氮氧化合物每年约为 0.4 亿吨。

2. 氰胺法

氰胺法是以电石粉为原料，将其装入旋转炉中在 900~1,100℃的高温环境下与空气中的氮气反应生成氰氨化钙（又名石灰氮）的方法。生成的氰氨化钙是氰胺与钙的化合物，遇水后水解生成游离氰胺和石灰，氰胺再继续水解成尿素→氨→硝酸。所以，氰氨化钙（石灰氮）本身就是 1 种氮肥。图 5 是中国的氰氨化钙厂家的旋转固氮炉，图 6 是生产氰氨化钙用的旋转固氮炉的概略结构。



图 5. 旋转固氮炉

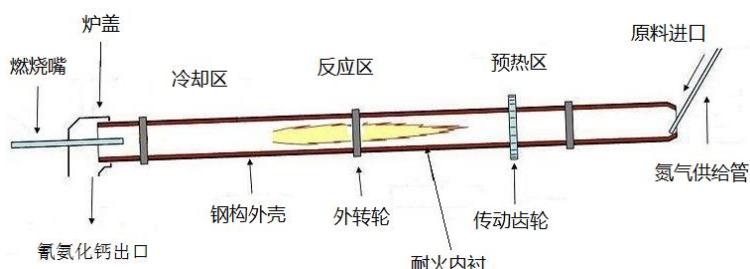
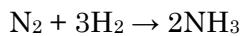


图 6. 旋转固氮炉的概略结构

氰胺法是在 1895 年由德国的 Adolph Frank 和 Nikodem Coro 发明的。他们使用电石与空气中的氮气反应成功地合成了氰氨化钙。其后，2 人创建了公司，在 1901 年 1 月 14 日开始了氰氨化钙的工业生产。在哈伯-波希制氨法得到广泛普及的 1950 年代之前，氰胺法是化学固氮的主流。1910~1930 年代，日本利用丰富的石灰石资源和廉价的水电，大规模地使用氰胺法生产氨和硫酸铵。哈伯-波希制氨法得到普及后，氰胺法因为生产成本高，逐渐被淘汰了。但是，氰氨化钙有驱除土壤微生物和杂草的功效，具有良好的农药效果。现在，日本，中国和德国仍继续生产氰氨化钙作为氮肥销售使用。

3. 哈伯-波希制氨法 (Haber-Bosch process)

哈伯-波希制氨法是德国的化学家 Fritz Haber 和 Carl Bosch 在 1906 年发明的化学固氮法。其原理是将氢气和氮气放到 20 MPa, 500°C 以上的高温高压的环境下，以铁为触媒反应合成氨。反应式如下。



哈伯-波希制氨法虽然设备和技术要求很高，但合成效率好，氨的纯度高，生产成本低，很快就取代了氰胺法。现在，全球合成氨产量的 99%以上是使用该法生产的。

哈伯-波希制氨法的合成氨生产工程的模式图如图 7 所示。

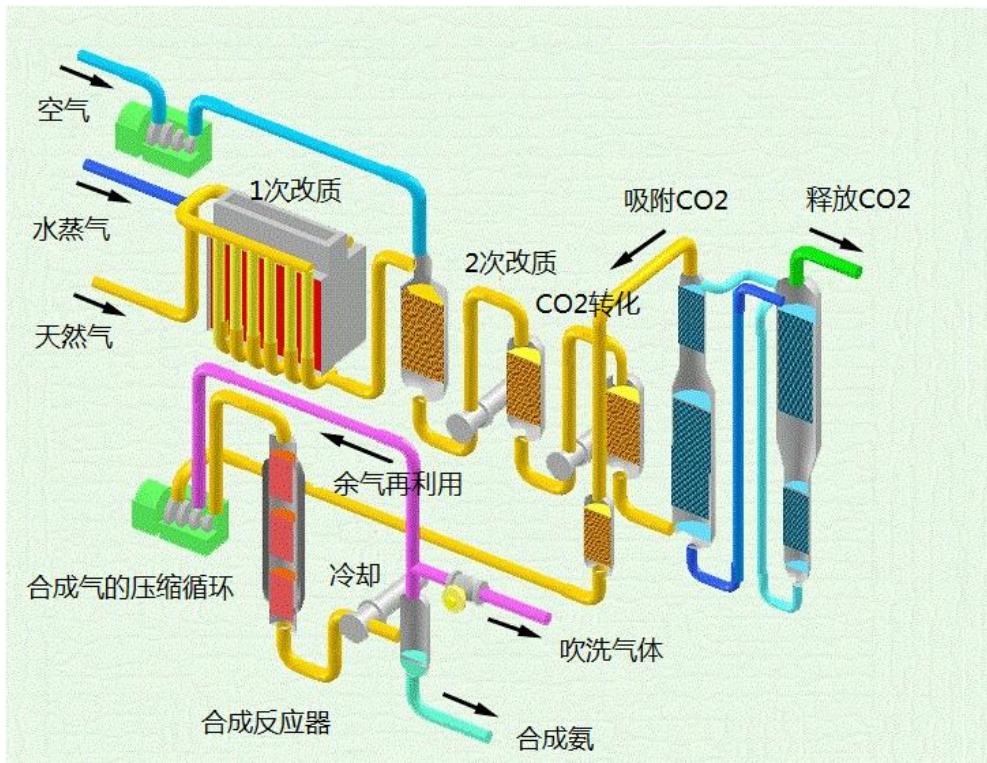


图 7. 哈伯-波希制氨法的生产工程模式图

哈伯-波希制氨法可以使用天然气，石脑油，重油，煤炭和焦炭等有机化合物为原料。不管是哪种原料，合成氨的生产工程都是由下列工序构成的。

- ① 制造原料气（甲烷）： 将煤炭和石脑油分解成甲烷作为合成氨的原料气。天然气基本上是由甲烷组成的，不必处理就可作为原料气使用。
- ② 原料气的脱硫： 因为硫会影响触媒的活性，需要预先除去原料气中的硫。脱硫采用湿法和干法的 2 段脱硫，使原料气中的硫含量低于 3mg/kg。
- ③ 转化： 原料气在触媒的作用下转化成氢气，一氧化碳，二氧化碳气体。
- ④ 改质： 在触媒的作用下，一氧化碳与水蒸气发生反应，生成氢气和二氧化碳。
- ⑤ 净化： 分离除去二氧化碳，只留下氢气和氮气。分离出的二氧化碳留着用于合成尿素的原料。
- ⑥ 氨的合成： 在触媒的作用下，氢气和氮气合成氨。

2010 年，全球使用哈伯-波希制氨法合成的氨产量达到 1.6 亿吨。合成的氨大部分用于生产尿素，少部分用于硝酸和其他含氮化合物的原料。

哈伯-波希制氨法需要高温高压，设备投资大，安全生产上容易出现隐患。哈伯-波希制氨法发明之后，开发在较温和的条件下合成氨的新的化学固氮方法用以取代哈伯-波希制氨法的研究一直没有停止。到目前为止，已有一些使用钼，钨，白金化合物为触媒，在中低压条件下成功地用氢气和氮气合成了氨的实验报告。但是，与哈伯-波希制氨法相比，生产成本要高出数百倍到数千倍，无法实现工业化。在现阶段，尚无可以取代哈伯-波希制氨法的新的化学固氮法。