

8月4日,黎巴嫩的贝鲁特港口发生大规模爆炸,遇难人数达158人,逾6000人受伤、21人失踪。据报道,黎巴嫩高级官员表示,此次大爆炸很有可能是港口仓库存放六年之久的2750吨硝酸铵被引燃造成的。

5年前的8月12日,国内天津港大爆炸也是由硝化棉自燃起火引发的硝酸铵爆炸。实际上,自20世纪初硝酸铵大规模生产后,其引发的安全问题就一再出现:1921年德国奥堡工厂大爆炸、1947年美国得克萨斯州港口大爆炸、2001年法国图卢兹化工厂大爆炸……

硝酸铵是一种普通化工产品,但它从诞生之日起,就被赋予了生存或是毁灭的两重期待:或制作化肥提高粮食产量,为了人类的生存;或制作成炸药,用于战争,这必将带来大量的伤亡。

在这样的期待下,硝酸铵历经万千次探索、一波三折终从实验室迈向中间试验,并最终走向大规模生产。本文是北京大学哲学系教授周程基于科学技术史视角细述的硝酸铵的故事。

1 肥料和炸药的刺激

工业革命后,欧洲各国的人口出现快速增长。用有限的土地养活更多的人口,成了摆在欧洲各国面前的一个重大课题。

要扩大粮食生产首先必须增加肥料的供给,而当时人畜粪便和堆肥等传统肥料已无法满足日益增长的粮食生产的需求,欧美等国不得不想方设法开拓新的肥料供应源。秘鲁钦查群岛上的鸟粪山就是在这个时候引起西方商人关注的。由于开采量太大,19世纪50年代后期,数千年堆积而成的鸟粪山不出20年便被挖得依稀可见地表岩层了。

工业革命还导致炸药使用量激增。开矿、兴建铁路、开挖运河,这些基础设施建设离不开炸药。1853年爆发的克里米亚战争更是将炸药的需求量推向了一个高峰。进入19世纪中期后,英、法、德等国把目光投向了南美阿塔卡马沙漠太平洋沿岸附近的硝石产地,该地区属于智利管辖。

在生产炸药和肥料两种需求的刺激下,智利硝石的出口量猛增。欧洲人又开始担忧智利硝石是否会像秘鲁鸟粪山一样很快就被消耗殆尽的问题了。

1898年,英国皇家学会会长克鲁克斯呼吁科学家立即行动起来,着手研制可大量合成的新型肥料,尤其是把空气中大量存在的氮气转换成种植小麦时不可或缺的含氮肥料。1900年担任莱比锡大学化学系教授、后来于1909年获诺贝尔化学奖的德国学者奥斯特瓦尔德(Friedrich W. Ostwald,1853-1932)决定响应克鲁克斯的号召,启动直接用氮气和氢气合成氨的研究。不过,他最初的动机是为了预防德国的硝石运输线被英国海军切断的不测。

此前,已有很多人从事过合成氨研究,但大都未取得实质性的进展。奥斯特瓦尔德是催化研究领域的专家。他认为合成氨的关键在于实现温度、压强和触媒之间的平衡。他在实验中发现,使用铁丝做触媒,对氮气和氢气进行加热后可获得一定量的氨。他试图将这项技术高价卖给巴斯夫公司。

巴斯夫公司在决定是否购买该项技术时,有关负责人让进公司还不到一年的卡尔·博施(Carl Bosch,1874-1940)对奥斯特瓦尔德的合成氨实验进行了追试。博施的追试实验不尽如人意,并与奥斯特瓦尔德发生争执,奥斯特瓦尔德一气之下决定不再从事合成氨研究。

2 不服输的哈伯

20世纪初,还有不少德国学者前赴后继地开展用氮气和氢气合成氨的研究,其代表人物有能斯特(Walther H. Nernst,1864-1941)和弗里茨·哈伯(Fritz Haber,1868-1934)。能斯特1904年起担任柏林大学的物理化学教授,1920年因发现热力学第三定律而荣获当年度诺贝尔化学奖。哈伯1898年起担任卡尔斯鲁厄(Karlsruhe)高等工科大学物理化学和电化学副教授,1906年升任教授,1919年因发明用氮气和氢气直接合成氨的方法而荣获1918年度诺贝尔化学奖。

哈伯1904年把研究重点转向合成氨。最初,他主要遇到了两个难题:一是组成氮气分子的两个氮原子结合得非常紧密,很难把它们分离开,除非加热到1000℃以上;二是氮原子和氢原子结合成氨分子时,会产生大量的热能,如果不能快速地对氨进行冷却处理,氨分子很容易吸热分解。哈伯在实验中获得氨的数量极少,由于合成氨的产率太低,工业化生产前景不妙,哈伯打算放弃这项研究。1905年,哈伯公开发表了他在研究过程中获得的部分数据。

能斯特当时也在从事与合成氨相关的研究,他在把自己发现的热力学运用到氮气的平衡研究过程中,计算出了在不同温度条件下用氮气和氢气合成氨时的产率。该计算值远小于哈伯的实验数据。能斯特认为哈伯的数据偏差极大有可能是因实验误差造成的。1906年秋,能斯特把自己研究得出的数据远小于哈伯测得的数据一事写信告诉了哈伯。

在1907年德国本生协会会议上,能斯特和哈伯先后公开了自己有关合成氨的最新研究成果。由于双方的氨的产率数据差异比较大,彼此之间为谁是谁非发生了争执。哈伯回到学校后便一头钻进实验室,几乎把所有时间都用来从事合成氨研究。他发誓一定要洗刷掉

硝酸铵简史

生存还是毁灭?

周程



位于德国路德维希的巴斯夫公司合成氨反应塔遗址



位于德国路德维希的巴斯夫公司奥堡大爆炸废墟

能斯特泼在自己身上的脏水。

此后半年多,哈伯通过改进实验装置,加大反应压强对合成氨展开了一系列研究。当把反应压强加大到远高于能斯特实验所加压强值时,获得了超出预期的好结果,但该项技术离工业化生产的要求还有相当大的距离。

此后,在巴斯夫的资助下,哈伯添置了一批高压研究设备。他打算重点研究100~200个大气压下的氨的合成情况。实验结果表明,随着压强的不断提升,氨的产率不断增大。当压强加大到200个大气压时,温度即使下降到500~600℃之间,氨的产率也不会明显减少。这在温度超过700℃,触媒活性大都会急剧下降的情况下,意义非同寻常。

在弄清了温度和压强的最佳平衡点之后,为了进一步提高氨的生成速度,哈伯集中精力对触媒进行筛选。他先后对粉状的镍、镁、铂等进行了测试,但效果均不理想。之后,他又把稀有物质试料拿出来进行测试,并于1909年3月发现使用钨做触媒可以大幅提高氨的生成速度。这意味着氨的工业化生产前景已经变得相当明朗了。

之后,哈伯找到了跟钨的功效同样显著的新触媒——铀,并经过不懈努力,终于在1909年7月的一次模拟实验中,使整个系统持续稳定地运转了5小时之久。当时,高压反应室中被转化成氨的氮气达6%~8%。是时,哈伯尚不满40岁。

此后,有关合成氨的研究开始由实验室研究走向中间试验研究,研究中心也由哈伯的实验室转移到了巴斯夫。

3 万千次试错的博施

合成氨的中间试验研究是在博施的领导下展开的。当时,博施年仅35岁。

博施1909年夏开始主持合成氨项目中间试验研究时,面临的难题数不胜数,其中最大的三个难题是,廉价高效触媒的开发,高纯度原料气体的大量生产和大型耐高温高压合成反应装置的研制。

新触媒的开发由米塔斯(Alwin Mittasch,1870-1953)具体负责。尽管哈伯继任之后又发现了铀具有比较好的催化功能,但铀和钨都不能算是理想的触媒。米塔斯小组设计出了一种可迅速更换触媒的小型实验装置。实验时,他们通常会同时启动20多套装置对不同的触媒进行测试。在此过程中,一种瑞典产的磁铁矿催化效果不错。于是,他们在纯铁中按照不同的比例一次掺入一种元素进行测试,之后又按不同的比例同时掺入两种元素,甚至是三种元素进行测试。结果显示,用纯铁做触媒几乎没有任何效果。但是,掺入某些物质后,仿佛是给铁施加了魔法似的,其催化效果陡增。

1910年1月初,米塔斯小组发现,在铁中添加氧化铝后,其催化效果几乎与钨相同。再添加少量氧化钾,其催化效果更佳。米塔斯小组又对有可能成为触媒的物质进行了成千上万次的试错实验。遗憾的是他们后来一直未能发现比铁、氧化铝、氧化钾三者的混合物催化效果更好的合成氨触媒。

由于新研制的触媒很容易被原料气体中的有害杂质毒化而失效,因此合成氨对原料气体的纯度要求很高。博施他们只得尝试着用电解盐水法制取氢气,后因反应速度太慢、用电量太大而作罢。之后,他们决定改用水蒸气与灼热的焦炭反应来制

4 一战的“催化”

1913年9月,巴斯夫的第一座合成氨工厂在奥堡建成投产。巴斯夫合成氨工厂建成投产前,由于氨的产量低且价格昂贵,氨多被用作制冷剂,很少被用作化肥。合成氨工厂建成投产前,氨的产量急速攀升,于是就有必要开拓农村市场,直面与智利硝石的竞争问题了。对巴斯夫来讲,最简单的办法就是把氨转化成硫酸铵。但是,德国农民习惯了硝酸盐类肥料,不怎么喜欢用硫酸铵。这样一来,博施需要考虑如何将氨转化成硝酸,然后再进一步转化成硝酸铵之类肥料。

但没过多久就爆发了第一次世界大战。由于智利硝石多被军方拿去生产炸药了,德国的肥料供应出现了短缺。随着硫酸铵销量的增加,巴斯夫必须进一步提高氨的产能。实际上,除非对生产装置中的关键设备——合成反应容器进行彻底改造,否



黎巴嫩的贝鲁特港口大爆炸废墟



卡尔·博施

取氢气。问题是,生成气体中含有不少一氧化碳。为了清除氢气中的一氧化碳等有害气体,博施专门组建了一个攻关小组。该小组经过多方努力,终于开发出可大量制造高纯度氢气的工艺。

此时,如何设计制造耐高温高压的大型合成反应装置便成了当务之急。

合成反应容器的工作环境非常恶劣。其内部压强通常是蒸汽锅炉的20倍,温度高得可以把铁烧红。博施他们不仅对当时最先进的蒸汽机车、汽油发动机和柴油发动机等进行了研究,而且还走访了克虏伯等大型钢铁企业的负责人,并请他们介绍了大炮制造技术的最新发展情况。在博施的率领下,全体人员连续奋战多月,终于设计制造出了两台高达2米4的圆柱形合成反应容器,并将其置于用强化混凝土制成的防护罩内。但这两台中试用合成反应容器只运行了三天就爆炸了。

爆炸是因圆柱形合成反应容器内壁多处出现龟裂引起的。研究人员走过一段弯路后最终发现,爆炸是因粒径很小的氢

则合成氨的产能很难再上一个台阶。而军方的炸药需求对巴斯夫合成氨工厂的改建与扩建产生了决定性的影响。

一战前,德军以为很快就可结束战事,只准备了半年的弹药。当军方意识到战争有可能会僵持一段时间之后,便开始思考军火的稳定供应问题。

战前,在银行界的大力支持下,石灰氮法固氮技术在德国也获得了较快的发展。由于石灰氮很容易转化成生产炸药所需的硝酸,在一些人士的游说下,德国政府决定资助相关企业大规模扩建石灰氮工厂。这显然刺痛了哈伯和博施。哈伯和博施不能坐视石灰氮法固氮技术的崛起。经过一番艰苦探索之后,巴斯夫发现,虽然将氨直接转化成硝酸比较麻烦,但可以比较方便地将其转化成和智利硝石主要成分相同的物质——硝酸钠。这意味着只要政府肯

原子在高压下钻进了受热膨胀后的碳素钢内部,并与其中的碳元素发生反应引发的。由于合成反应条件很难改变,故摆在博施面前的选择只剩下两个,要么改用其他金属制作反应容器,要么给碳素钢反应容器内壁加一道保护层。

当时能够用来制造耐高温高压反应容器的只有铂等少数贵金属,成本太高。因此只能给碳素钢反应容器内壁加保护层。博施在对加保护层方案进行分析总结时,想出了给高强度碳素钢圆筒加内衬的方案。使用内衬的主要目的是阻挡氢原子向其外侧的碳素钢圆筒内壁渗透。如果内衬使用久了发生脆化,可以进行更换。只要内衬能把渗透到其外侧的氢原子的数量大幅度降下来,那么内衬外侧的碳素钢承压圆筒就不会发生内壁脆化现象。至于内衬所使用的材料可以是强度不高、含碳量很低的熟铁。

加热熟铁内衬之后,如何将渗透到内衬外侧的少量气体及时地排放出去?博施再度陷入长思,并于1911年2月偶然意识到:此前,他们一直在努力防止反应容器内的氢气外泄,生怕泄露出来的氢气遇氧后发生爆炸。其实,氢气泄露出来后,只要在空气中的浓度未达到发生爆炸的程度,人们就可以不用管它。这意味着在碳素钢圆筒上钻一些小孔,直接把渗透到内衬外侧的少量氢气排放出来并不至于造成太大的危险。

1911年3月,博施把上述想法付诸实施之后,发现防爆效果非常明显。1911年底,日产氨量高达数吨的中试装置终于实现了稳定运行。这意味着大规模兴建合成氨工厂的技术可行性已基本具备。

投资,巴斯夫即可在短期内大量生产可用于制造炸药的“智利硝石”。

为此,博施游说德国政府,强调硝酸钠可以很方便地用来生产炸药(硝酸钠和硫酸可以反应生成硝酸),更重要的是用硝酸钠生产炸药的费用远比用石灰氮生产协议便宜。最终博施和德国政府签订了一项协议,承诺半年内完成奥堡合成氨工厂的改造,自1915年5月起每月生产5000吨硝酸钠。

但巴斯夫开始批量生产“智利硝石”的当月,就遭遇法国空军的大规模轰炸。1915年9月,德国政府建议巴斯夫在法国飞机炸不到的德国中部地区建一座比现在的合成氨工厂还要大一倍的第二合成氨工厂。1917年4月底,让洛伊纳工厂的大型合成反应塔实现了点火。该厂建成当年产量就冲到3.6万吨,战争结束时的年产量急速攀升至16万吨。

后记

化学工业是非常特殊的工业,发展过程中需要不断试错,对于安全生产的要求极高。因此,维持强大的化学工业需要大量的基础人才支撑。巴斯夫公司工业化生产硝酸铵的过程一波三折,最终能够成功离不开充沛的化工基础人才供给。

德国在洪堡教育改革后形成了高质量的科学—工程教育体系,这使得德国在化学、机械等工业领域有了世界顶级的人力资源,最终使得德国在化工等领域领先世界。即使如此,安全生产依然是化学工业绕不开的达摩克利斯剑,要维持安全生产更需要大量基础人才不断改进维护。

本次贝鲁特大爆炸,很大程度上源于黎巴嫩海关工作人员缺乏硝酸铵这类危险品的存储知识。从去年10月起,黎巴嫩各地即爆发了大规模示威活动,要求政府下台,组建新的专家政府。黎巴嫩是教育水平极高的国家,有诸多高水平大学,培养了大批高水平人才。但由于政局长期动荡的复杂原因,其政府人员的平均教育水平反倒较低,专家型人才在国内难以发展,这是其国民一语病痛的痼疾。培养、使用和拔擢专家型人才是为政府的应有之义。

当今时代,社交网络上沉情况严重,全世界反智主义和利己主义浪潮兴起,基础人才的培养和就业在诸多国家都出现了问题。今年7月,美国两艘准航母缺乏专业人才维护失火的事件殷鉴不远。千里之堤,溃于蚁穴。一次大爆炸,希望能唤醒黎巴嫩和当今世界。



弗里茨·哈伯