



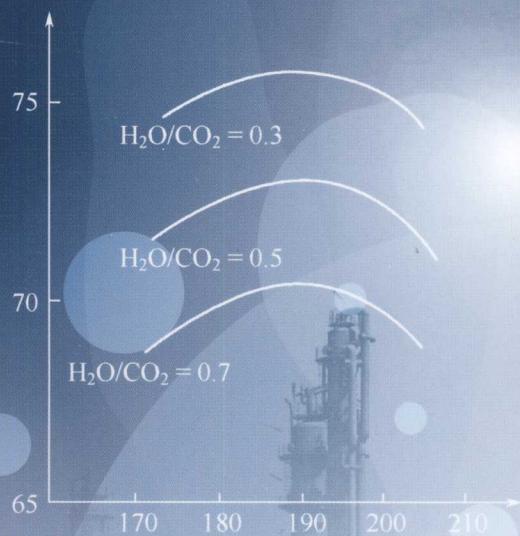
教育部高职高专规划教材

# 无机化工 生产技术

WUJI HUAGONG SHENGCHAN JISHU

第二版

郑广俭 张志华 主编



化学工业出版社



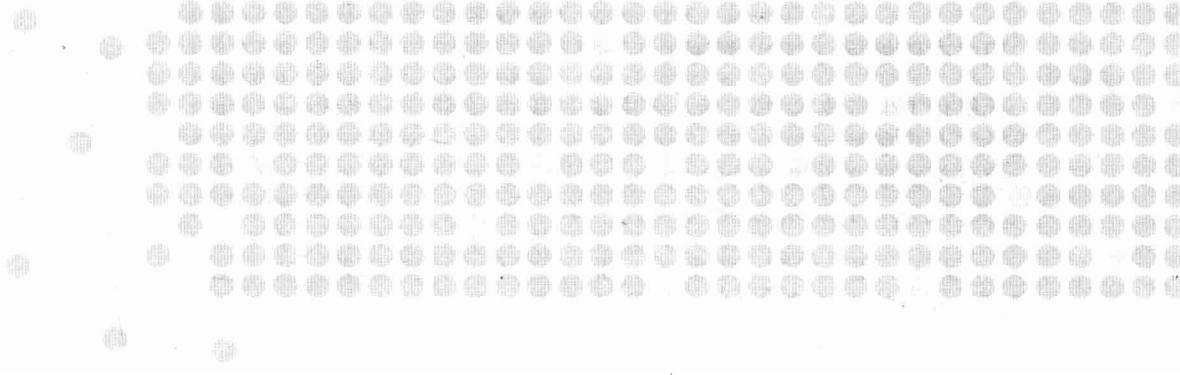
教育部高职高专规划教材

# 无机化工 生产技术

WUJI HUAGONG SHENGCHAN JISHU

第二版

郑广俭 张志华 主编



化学工业出版社

·北京·

本书介绍了典型无机化工产品的生产技术。第一篇为“合成氨”，包括合成氨原料气的生产、合成氨原料气的净化和氨的合成。第二篇为“主要的氨加工产品”，包括碳酸氢铵、尿素、硝酸。第三篇为“其他典型无机化工产品”，包括硫酸、磷酸与磷肥、复合肥料与复混肥料、氨碱法制纯碱、联合法制纯碱与氯化铵、电解法生产烧碱和无机精细化学品生产。

本书在重点介绍产品的生产原理、操作条件的选择、工艺流程和典型设备的同时，对化工生产操作分析给予了特别加强。本书也介绍了有关产品生产的新工艺、新技术、新设备、发展动态以及能量回收、三废处理等。

本书为高职高专应用化工技术专业使用教材，也可供从事无机化工生产的技术人员和操作人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

无机化工生产技术/郑广俭，张志华主编. —2 版. —北京：  
化学工业出版社，2010.7  
教育部高职高专规划教材  
ISBN 978-7-122-08929-8

I. 无… II. ①郑… ②张… III. 无机化工-生产工艺-  
高等学校：技术学院-教材 IV. TQ110.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 121203 号

---

责任编辑：窦 璞  
责任校对：郑 捷

文字编辑：向 东  
装帧设计：尹琳琳

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）  
印 刷：北京云浩印刷有限责任公司  
装 订：三河市前程装订厂  
787mm×1092mm 1/16 印张 19 字数 485 千字 2010 年 8 月北京第 2 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899  
网 址：<http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：33.00 元

版权所有 违者必究

## 第二版前言

本教材自2003年由化学工业出版社出版以来，受到读者好评，印数不断增加。随着科学技术的快速发展，无机化工生产的新技术也不断涌现，为了及时反映本学科国内外科学的研究、教学研究和生产技术的先进成果，针对学生文化基础和就业岗位实际需要，顺应高职理论与实践教学一体化的趋势，特修订完善该教材。

本版教材在第一版的基础上，听取和研究各方面的反馈意见和建议，进一步贯彻“应用性、实用性、综合性和先进性”的原则，重点加强理论与现场实际的联系。本版教材既兼顾了化工生产的基本知识和基本理论，又有助于加强工业现场实际工作能力的训练与提高。

修订时着重做了以下工作。

(1) 为了进一步体现高职高专教材的特点，在原有化工生产操作分析内容的基础上，拓展其范围，增加了化工生产操作部分内容，使学生能更深刻地理解化工操作的综合性及复杂性。

(2) 由于精细无机化学品的产量数量增加迅速，增设精细无机化学品生产一章。

(3) 随着科学技术的快速发展，无机化工生产的新技术不断涌现，增加部分新技术、新方法、新工艺介绍。

(4) 对某些过多的理论内容及逐渐要淘汰的技术进行了删减。

(5) 在每章的“本章学习目标”中，对“能力与素质目标”提出了要求。

全书由广西师范学院郑广俭和河北工程技术高等专科学校张志华主编。郑广俭编写绪论、第四章、第五章、第六章、第七章、第八章和第十一章并统稿，张志华编写第一章、第二章、第三章和第十二章，吉林工业职业技术学院宋艳玲编写第十三章，松原职业技术学院郑春艳编写第九章，广西工业职业技术学院李俊编写第十章，石焦集团滹沱河化肥有限责任公司王妹文参加了第二章部分编写工作，晋城职业技术学院吉晋兰也参与了本书部分章节的编写工作。

本版由广西大学博士生导师崔学民教授和中国石油吉林石化公司化肥厂贾洪义高级工程师主审，他们提出了许多中肯的修改意见和建议，有力地提高了书稿质量，编者深表感谢。

该教材在修订过程中，得到了编者所在学校领导和同事的关心和帮助，同时也得到了社会同仁的大力支持。石家庄金化肥有限责任公司周魁华高级工程师提供了部分资料，并对书稿的修改提出了一些意见。特此一并致谢。

由于编者水平所限，书中难免有不妥之处，恳请读者批评指正。

编者

2010年4月

## 第一版前言

本书是根据全国高等职业教育化工教学指导委员会通过的《无机化工生产技术》教学大纲编写的。适合全日制高职高专学校化工工艺专业作为专业选修的方向课教材使用。

本书主要阐述典型无机化工产品的生产技术。全书力求贯彻应用性、实用性、综合性、先进性的原则，力图加强理论与现场实际的联系。在论述时注意点面结合，针对重点产品、重点过程进行详尽的探究，其他内容尽量搭建起知识的构架。书中重点放在论述和分析生产的基本原理、工艺条件的确定、生产工艺流程、主要设备的结构特点及生产操作的控制分析等；同时介绍了有关产品生产的新工艺、新技术、新设备、发展动态以及能量回收、三废处理等。

本书由吉林工业职业技术学院郑广俭和河北化工医药职业技术学院张志华主编。张志华编写第一章、第二章、第三章和第十二章，郑广俭编写绪论、第四章、第五章、第六章、第七章、第八章、第九章、第十章和第十一章并统稿。

全书由焦作大学符德学教授主审，同时特邀天津渤海职业技术学院高级讲师黄震参加并主持审稿。在此表示由衷的谢意！

本书在编写过程中，得到了编者所在学校领导和同事的关心和帮助，同时也得到了社会同仁的大力支持。吉林工业职业技术学院胡宗文老师和吕守信老师对本书的编写给予了热情的指导和帮助，曹喜民老师和黄耀东老师做了大量的绘图、扫图等工作；河北化工医药职业技术学院于文国老师和李丽娟老师对书稿内容提出了许多宝贵建议；吉林化学工业公司研究院韩占军先生提供了部分资料。在此一并表示感谢！

由于编者水平所限，书中的错误和不妥之处，恳请各位专家及使用本书的广大师生批评指正。

编者

# 目 录

<b>绪论</b> .....	1
一、无机化学工业的地位和作用 .....	1
二、无机化学工业的发展概况 .....	2
 <b>第一篇 合成氨</b>	
<b>第一章 合成氨原料气的生产</b> .....	10
第一节 煤气化 .....	10
一、气化原理 .....	11
二、制取半水煤气的工业方法 .....	14
三、间歇式生产半水煤气 .....	15
四、煤间歇法制气原始开车的基本步骤 ——化工生产操作之一 .....	20
五、氧(或富氧空气)蒸汽连续 气化法 .....	24
第二节 烃类制气 .....	28
一、气态烃类蒸汽转化法 .....	28
二、石脑油蒸汽转化 .....	40
思考与练习 .....	42
<b>第二章 合成氨原料气的净化</b> .....	44
第一节 原料气脱硫 .....	44
一、干法脱硫 .....	45
二、湿法脱硫 .....	47
第二节 一氧化碳变换 .....	51
一、基本原理 .....	51
二、变换催化剂 .....	55
三、工艺条件 .....	58
四、工艺流程 .....	59
五、变换反应器的类型 .....	62
六、降低能耗的方法 .....	63
七、耐硫低温变换原始开车及正常开 停车的原则步骤——化工生产 操作之二 .....	64
第三节 原料气中二氧化碳的脱除 .....	65
一、化学吸收法 .....	65
二、物理吸收法 .....	72
三、脱碳方法的选择 .....	75
三、学习本课程的基本要求 .....	7
第四节 原料气的精制 .....	75
一、铜氨液洗涤法 .....	76
二、甲烷化法 .....	77
三、液氮洗涤法 .....	78
思考与练习 .....	79
<b>第三章 氨的合成</b> .....	82
第一节 氨合成反应的基本原理 .....	82
一、氨合成反应的热效应 .....	82
二、氨合成反应的化学平衡 .....	83
三、平衡氨含量及影响因素 .....	84
四、氨合成反应速率 .....	86
第二节 氨合成催化剂 .....	88
一、催化剂的组成和作用 .....	88
二、催化剂的还原和使用 .....	88
第三节 氨合成工艺条件 .....	91
一、压力 .....	91
二、温度 .....	91
三、空间速率 .....	92
四、合成塔进口气体组成 .....	92
第四节 氨的分离及合成工艺流程 .....	92
一、氨的分离 .....	92
二、氨合成工艺流程 .....	93
三、排放气的回收处理 .....	96
第五节 氨合成塔 .....	96
一、结构特点及基本要求 .....	96
二、连续换热式合成塔 .....	97
三、冷激式氨合成塔 .....	100
第六节 氨合成过程的能量分析及余热 回收 .....	102
一、能量分析 .....	102
二、热能回收的方法 .....	103

第七节 氨合成塔的操作控制要点——化工生产操作之三	103	热量衡算	106
一、温度的控制	104	一、氨合成塔的物料衡算	106
二、压力的控制	105	二、合成塔的热量衡算	108
三、进塔气体成分控制	106	三、合成回路的物料衡算	109
第八节 氨合成系统基本的物料衡算和		思考与练习	111

## 第二篇 主要的氨加工产品

<b>第四章 碳酸氢铵</b>	112	一、减压加热法	141
第一节 三元水盐体系相图	113	二、二氧化碳气提法	146
一、三元体系恒温相图的表示法	114	第四节 尿素溶液的加工	149
二、简单三元体系相图	115	一、尿素溶液的蒸发	149
三、复杂的三元体系相图	118	二、尿素的结晶与造粒	151
第二节 碳酸氢铵的生产	122	三、尿素溶液加工的工艺流程	152
一、生产原理	122	第五节 尿素生产综述	153
二、碳酸氢铵生产的工艺流程	127	一、典型尿素生产方法的简评	153
思考与练习	128	二、尿素生产技术的改进	154
<b>第五章 尿素</b>	129	思考与练习	156
第一节 概述	129	<b>第六章 硝酸</b>	157
一、尿素的性质	129	第一节 稀硝酸的生产	157
二、尿素的用途	130	一、氨的催化氧化	158
三、尿素的生产方法	130	二、一氧化氮的氧化	162
四、尿素生产的原料	132	三、氮氧化物的吸收	164
第二节 尿素的合成	132	四、硝酸尾气的处理	164
一、尿素合成的基本原理	132	五、稀硝酸生产的工艺流程	165
二、尿素合成的工艺条件	135	第二节 浓硝酸的生产	167
三、工艺流程	137	一、从稀硝酸制造浓硝酸	168
四、尿素合成塔	138	二、直接合成法制浓硝酸	168
五、尿素合成塔的操作控制分析——化工生产操作之四	138	三、超共沸酸精馏制取浓硝酸	169
第三节 未反应物的分离与回收	141	思考与练习	170

## 第三篇 其他典型无机化工产品

<b>第七章 硫酸</b>	171	三、沸腾焙烧工艺流程	176
第一节 概述	171	四、沸腾焙烧炉	176
一、硫酸的性质	171	第三节 炉气的净化与干燥	176
二、硫酸的生产方法	172	一、炉气的净化	176
第二节 硫铁矿制取二氧化硫炉气	173	二、炉气的干燥	180
一、硫铁矿焙烧的基本原理	173	第四节 二氧化硫的催化氧化	180
二、沸腾焙烧的工艺条件	175	一、二氧化硫催化氧化的基本原理	180

二、二氧化硫氧化的工艺条件	183	第三节 氨盐水的制备	224
三、二氧化硫催化氧化的工艺流程	183	一、盐水的制备与精制	224
四、二氧化硫转化器	184	二、精盐水的氯化	225
五、转化器异常现象的分析——化工 生产操作之五	185	第四节 氨盐水的碳酸化	227
第五节 三氧化硫的吸收及尾气的处理	187	一、碳酸化过程的基本原理	227
一、吸收的工艺条件	187	二、氨盐水碳酸化过程的工艺条件	232
二、吸收工艺流程	188	三、氨盐水碳酸化工艺流程和主要 设备	233
三、尾气的处理	189	四、碳化塔的倒塔——化工生产操作 之六	235
思考与练习	190	第五节 重碱的过滤和煅烧	236
<b>第八章 磷酸与磷肥</b>	191	一、重碱的过滤	236
第一节 湿法磷酸	192	二、重碱的煅烧	237
一、湿法磷酸生产的基本原理	192	第六节 氨的回收	240
二、“二水法”湿法磷酸工艺条件的 选择	195	一、蒸氨的基本原理	241
三、“二水法”湿法磷酸生产的工艺 流程	197	二、蒸氨的工艺流程及蒸氨塔	241
四、湿法磷酸的浓缩	197	三、蒸氨的工艺条件	242
第二节 酸法磷肥	198	思考与练习	243
一、普通过磷酸钙	199	<b>第十一章 联合法生产纯碱和氯化铵</b>	244
二、重过磷酸钙的生产	204	第一节 联合法生产纯碱和氯化铵的基本 原理	245
思考与练习	205	一、联合制碱法相图分析	245
<b>第九章 复合肥料与复混肥料</b>	207	二、氯化铵的结晶原理	247
第一节 磷酸铵	208	第二节 制碱与制铵过程的工艺条件	250
一、磷酸铵的性质	208	一、温度	250
二、磷酸铵生产的基本原理及工艺 条件	209	二、压力	251
三、磷酸铵生产的工艺流程和主要 设备	213	三、母液成分	251
第二节 复混肥料的配混与生产	215	第三节 联合制碱法的工艺流程	252
一、常见复混肥料的配方体系	215	思考与练习	255
二、复混肥料生产中原料的相配性	216	<b>第十二章 电解法生产烧碱</b>	256
三、复混肥料的生产方法	218	第一节 概述	256
四、复混肥料生产的工艺流程	219	一、电解法生产烧碱简介	256
思考与练习	220	二、氯碱工业的特点	257
<b>第十章 氨碱法制纯碱</b>	221	三、氯碱工业生产的基本过程	257
第一节 概述	221	第二节 电解法制烧碱的基本原理	258
一、纯碱的性质和用途	221	一、电解过程的基本定律	258
二、纯碱的工业生产方法	222	二、电流效率	258
第二节 石灰石的煅烧与石灰乳的制备	223	三、槽电压及电压效率	258
一、石灰石的煅烧	223	第三节 隔膜法电解	260
二、石灰乳的制备	224	一、基本原理	260
		二、电极及隔膜材料	261

三、隔膜电解槽的结构	262
四、工艺流程	263
五、操作条件	263
六、隔膜法电解的技术经济指标	264
第四节 离子交换膜法电解	265
一、离子膜法制碱原理	265
二、离子交换膜的性能和种类	266
三、离子交换膜电解槽	267
四、离子交换膜法电解的技术经济指标	269
第五节 盐水的制备与电解产品的后加工	269
一、盐水的制备	269
二、电解产品的后加工	270
思考与练习	274
<b>第十三章 无机精细化学品生产</b>	275
第一节 概述	275
一、无机精细化学品的定义、分类及	
研究范畴	275
二、无机精细化工在发展国民经济中的作用	276
三、无机精细化工的发展趋势	277
四、我国无机精细化工发展现状	277
五、无机精细化学品简述	278
第二节 钛白粉的生产	283
一、钛白粉的性质和用途	283
二、硫酸法生产钛白粉	283
第三节 纳米超细碳酸钙的生产	286
一、概述	286
二、纳米碳酸钙的性能与分类	287
三、纳米碳酸钙的生产方法	287
四、纳米碳酸钙的主要生产工艺控制	289
思考与练习	294
<b>参考文献</b>	295

# 绪 论

化工生产技术，系指将原料物质主要经过化学反应转变为产品的方法和过程，包括实现这种转变的全部化学的和物理的措施。本课程的主要内容是研究合成氨、化学肥料、硫酸、硝酸、纯碱、烧碱等典型无机化工产品的生产技术，包括产品的原料、生产方法、生产原理、工艺条件、工艺流程、主要设备及操作控制等。

## 一、无机化学工业的地位和作用

无机化学工业的产品种类繁多，大宗的无机化工产品有硫酸、硝酸、盐酸、纯碱、烧碱、合成氨和氮、磷、钾等化学肥料，它们在国民经济中占有重要地位。其年产量在一定程度上反映一个国家的化学工业发展水平。

合成氨是最重要的化工产品之一，其产量居各种化工产品的首位。氨本身是重要的氮素肥料，其他氮素肥料也几乎都是先合成氨，然后加工成各种肥料。农业上使用的氮肥，例如尿素、硝酸铵、碳酸氢铵、硫酸铵、氯化铵以及各种含氮复混肥料，都是以氨为原料。氨不仅可用来制造肥料，亦是重要的化工原料，基本化学工业中的硝酸、纯碱、含氮无机盐，有机化学工业中的含氮中间体，制药工业中的磺胺类药物、维生素、氨基酸，化纤和塑料工业中的己内酰胺、己二胺、甲苯二异氰酸酯、人造丝、丙烯腈、酚醛树脂等，也都直接或间接用氨作为原料。氨还应用于国防工业和尖端技术中。制造三硝基甲苯、三硝基苯酚、硝化甘油、硝化纤维等多种炸药都消耗大量的氨。生产导弹、火箭的推进剂和氧化剂，同样也离不开氨。

化肥工业对农业发展的重要性不言而喻。施用化肥，对于提高农作物产量和质量，其效果非常显著，国内外公认化肥对农业增产的贡献约占40%，故使用化肥已经成为发展农业的最重要措施之一。我国是一个拥有13亿人口的大国，占世界总人口约1/5，但耕地面积却只占世界耕地面积的7%。加上耕地逐年减少，人口逐年增加。在这种情况下，为了保证粮食的供给，提高粮食单产是最有效的措施之一。因此，化肥工业对于我国就显得尤为重要。

硫酸是一种十分重要的基本化工原料，是产量最大的化工产品之一，工业生产已有二百七十年历史，曾被誉为“工业之母”。它不仅是化学工业许多产品的原料，而且还广泛应用于其他各个工业部门。在化肥生产中，某些磷肥、氮肥和多元复合肥料，都需用大量的硫酸。硫酸用于生产多种无机盐、无机酸、有机酸、化学纤维、塑料、农药、医药、颜料、染料及中间体等，它还是重要的化学试剂。在石油炼制、冶金、国防、能源、材料科学和空间科学中，硫酸用作洗涤剂，用于制造炸药、提取铀、生产钛合金的原料二氧化钛、合成高能燃料等。

氯碱工业也是重要的基础原料工业之一，氯碱产品广泛应用于国民经济的各个部门，是人民生活衣、食、住、行不可缺少、与国民经济息息相关的重要基本化工原料。在化学工业领域，以氯碱工业产品为原料生产的产品现有千余种，氯碱产品广泛应用于化学工业的各个领域。在医药工业领域，现有300种左右的药品以氯碱产品为原料，而医用树脂等也需要大量烧碱、氯气为原料。在轻工业领域，造纸行业用碱量居各行业之首，其他如油脂化工、感

光材料等的生产均使用烧碱和氯气。在纺织工业，各种纺织产品大多使用氯碱产品。另外，在农业、建材、冶金、电力、电子、国防、石油、食品加工等各行业、各部门也均使用氯碱产品。

无机化工产品中还有应用面广、加工方法多样、生产规模较小、品种为数众多的无机盐，即由金属离子或铵离子与酸根阴离子组成的物质，例如硫酸铝、硝酸锌、碳酸钙、硅酸钠、高氯酸钾、重铬酸钾、钼酸铵等，约有 1300 多种。

除盐类产品外，还有多种无机酸（磷酸、硼酸、铬酸、砷酸、氢溴酸、氢氟酸等），氢氧化物（钾、钙、镁、铝、铜、钡、锂等的氢氧化物），元素化合物（氧化物、过氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氢化物、氰化物等），单质（钾、钠、磷、氟、溴、碘等）。

工业气体（氧、氮、氢、氯、氨、氩、一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫等）也属于无机化工产品。

这些生产规模较小的产品也广泛应用于国民经济的各个部门，是不可或缺的化工产品。

## 二、无机化学工业的发展概况

化学工业是应人类生活和生产的需要而发展起来的，化工生产的发展也推动了社会的发展。

18 世纪以前，化工生产均为作坊式手工工艺，像早期的制陶、酿造、冶炼等。18 世纪初叶建成了第一个典型的化工厂，即以含硫矿石和硝石为原料的铅室法硫酸厂，当然，它也是第一个典型的无机化工厂。1791 年路布兰法制碱工艺出现，满足了纺织、玻璃、肥皂等工业对碱的大量需求，有力地推动了当时在英国开始的产业革命。该法对化工的发展有很大贡献，其中的洗涤、结晶、过滤、干燥、煅烧等化工单元过程的原理一直沿用至今。从 18 世纪到 20 世纪初期，接触法制硫酸取代了铅室法，索尔维法（氨碱法）制碱取代了路布兰法，以酸、碱为基础的无机化工初具规模。同期，在德国首创了肥料工业和煤化学工业，化肥在农作物增产中起了重要作用。20 世纪初，化学家哈伯（F. Haber）发明了合成氨技术，并于 1913 年在工程师伯希（C. Bosch）的协助下建成世界上第一个合成氨厂，促使氮肥及炸药等工业迅速发展。合成氨工艺是工业上实现高压催化反应的第一个里程碑，在原料气制造及其精制方法、催化剂研制和开发利用、工艺流程组织、高压设备设计、耐高温高强度材料的制造、能量合理利用等方面均创造了新的理念，积累了丰富的资料和经验，有力地促进了化学工业的发展，被誉为近代化学工业的开端。

### 1. 合成氨工业

氨是 1754 年普里斯特利（Priestley）加热氯化铵与石灰混合物时发现的。1784 年伯托利（C. L. Berthollet）确定氨由氮和氢组成，随后，人们开始研究用氮和氢合成氨，并进行各种实验，但未获得实质性的突破。19 世纪末，物理化学得到蓬勃发展，化学热力学、反应动力学概念的建立对氨合成的研究及实现工业生产起到了重要作用。1909 年，哈伯用锇作催化剂，在 17.5~20.0 MPa 和 500~600℃ 下获得 6% 的氨。1910 年哈伯在工程师伯希的帮助下，建成了 80g/h 的实验装置。1911 年米塔希（Mittasch）研究成功了以铁为活性组分的氨合成催化剂，使合成氨实现工业化具备了更有利的条件。1913 年在德国奥堡巴登苯胺纯碱公司建成了一套日产 30t 的合成氨装置。自 1913 年合成氨实现工业化生产至今已有近百年的历史，随着合成氨需要量的增长、石油工业的发展及新工艺新技术的不断涌现，合成氨工业在生产技术上发生了重大变化。20 世纪 60 年代，美国凯洛格（Kellogg）公司首

先利用工艺过程的余热副产高压蒸汽作为动力，相继建成日产 600st<sup>①</sup> (544.31t) 和 1000st (907.19t) 的氨厂，实现了单系列合成氨装置的大型化，这是合成氨工业的一次重要突破。70 年代，计算机技术应用于合成氨生产过程，使操作控制产生了质的飞跃，使能耗水平大为下降，但以天然气为原料的合成氨装置吨氨能耗仍约 40.0GJ。近年来，合成氨生产技术的改进在很大程度上是以降低能耗为目标的。目前，合成氨装置的总能耗为：以天然气为原料、采用烃类蒸汽转化的低能耗工艺的吨氨能耗最低达到 28.0GJ 左右；以重油为原料、采用部分氧化的低能耗工艺的吨氨能耗最低达到 38.0GJ 左右；以煤为原料、采用部分氧化工艺的吨氨能耗最低达到 48.0GJ 左右。具代表性的 4 种低能耗制氨工艺为凯洛格的 KREP 工艺、Braun 公司的低能耗深冷净化工艺、UHDE-ICI-AMV 工艺和 Topsoe 工艺。

我国合成氨工业于 20 世纪 30 年代起步，当时仅在南京、大连两地建有氨厂，最高年产量不过 50kt (1941 年)，此外在上海还有一个电解水制氢生产合成氨的小车间。新中国成立后，经过数十年的努力，已形成了遍布全国、大中小型氨厂并存的氮肥工业布局，2009 年合成氨产量为 51355kt，排名世界第一。

我国合成氨工业的发展是从建设中型氨厂开始的。20 世纪 50 年代初，在恢复与扩建老厂的同时，从前苏联引进以煤为原料、年产 50kt 的三套合成氨装置，1957 年先后建成投产。在试制成功高压往复压缩机和氨合成塔后，标志着我国具有自力更生发展合成氨的工业条件，于是自行设计与自制设备，陆续建设了一批年产 50kt 的中型氨厂。60 年代随着石油、天然气资源的开采，又从英国引进以天然气为原料的加压蒸汽转化法、年产 100kt 合成氨装置，并且从意大利引进以重油为原料的部分氧化法、年产 50kt 合成氨装置，从而形成了煤、油、气原料并举的中型氨厂生产体系。迄今为止，我国已建成 50 多座中型氨厂。为了适应农业发展的迫切需要，1958 年我国著名化学家侯德榜提出碳化法合成氨流程制取碳铵新工艺，从 20 世纪 60 年代开始在全国各地建设了一大批小型氨厂，1979 年最多时曾发展到 1539 座，目前仍有 600 多家，其产量仍占我国合成氨产量的一半以上。20 世纪 70 年代是世界合成氨工业大发展的时期，由于大型合成氨装置的优越性，我国陆续从国外引进加上自行建设共建成了 34 套合成氨联产尿素（除 1 套生产硝酸磷肥之外）的大型装置。这些大型合成氨装置的建成投产，不仅较快地增加了我国合成氨产量和提高了生产技术水平，而且也缩小了与世界先进水平的差距。第一套我国自行设计以石脑油为原料的年产 300kt 合成氨装置于 1980 年建成投产。而以天然气为原料的我国第一套年产 200kt 氨的国产化大型装置，于 1990 年在四川化工总厂建成，吨氨能耗设计保证值为 29.31GJ，1992 年考核实际值为 30.20GJ。

展望未来，合成氨技术的发展方向如下。

① 大型化、集成化、自动化、低能耗与环境更友好将是未来合成氨装置的主流发展方向。

新建单系列合成氨装置生产能力一般将从 2000t/d 提高至 4000~5000t/d。在合成气制备方面，天然气自热转化技术和非催化部分氧化技术将会在合成气制备工艺的大型化方面发挥重要的作用。在合成气净化技术方面，以低温甲醇洗、低温液氮洗为代表的低温净化工艺，有可能在合成气净化大型化中得以应用。在氨合成技术方面，以 Uhde 公司的“双压法氨合成工艺”和 Kellogg 公司的“基于钌基催化剂 KAAP 工艺”，将会在氨合成工艺的大型化方面发挥重要的作用。

尽管以天然气为原料制氨吨氨能耗已经接近了理论水平，今后难以有较大幅度的降低，

① 1st (短吨) = 907.185kg。

但在低能耗合成氨装置的技术开发过程中，其主要工艺技术将会进一步发展，以达到节能降耗的目的。在合成气制备工艺单元，开发预转化技术、低水碳比转化技术、换热式转化技术。在 CO 变换工艺单元，开发等温 CO 变换技术，低水气比 CO 变换技术；在 CO<sub>2</sub> 脱除工艺单元，开发无毒、无害、吸收能力更强、再生热耗更低的净化技术；在氨合成工艺单元，提高氨合成转化率（提高氨净值），降低合成压力、减小合成回路压降、合理利用能量。开发气体分布更加均匀、阻力更小、结构更加合理的合成塔及其内件；开发低压、高活性合成催化剂，实现“等压合成”。这些措施都是进一步降低能耗的发展方向。

② 以“油改气”和“油改煤”为核心的原料结构调整和以“多联产和再加工”为核心的产品结构调整，是合成氨装置“改善经济性、增强竞争力”的有效途径。

全球原油供应处于递减模式，不久原油将出现自然短缺，需用其他能源补充。石油时代将逐步转入煤炭时代，原油的加工产品轻油、渣油的价格已经持续升高。目前以轻油和渣油为原料的制氨装置在市场经济的条件下，已经不具备生存的基础，以“油改气”和“油改煤”为核心的原料结构调整势在必行；借氮肥装置原料结构的调整之机，及时调整产品结构，联产氢气及多种 C<sub>1</sub> 化工产品亦是装置改善经济性的有效途径。

③ 实施与环境友好的清洁生产是未来合成氨装置的必然和唯一的选择。

生产过程中不生成或很少生成副产物、废物，实现或接近“零排放”的清洁生产技术将日趋成熟和不断完善。

④ 提高生产运转的可靠性，延长运行周期是未来合成氨装置“改善经济性、增强竞争力”的必要保证。

有利于“提高装置生产运转率、延长运行周期”的技术，包括工艺优化技术、先进控制技术等将越来越受到重视。

另外，从长远来看，生物固氮技术有望在 21 世纪取得突破性进展，实现合成氨生产的革命性改变，并将对世界的合成氨工业产生深远的影响。

## 2. 化学肥料工业

磷、钾肥工业始于 19 世纪中叶，氮肥工业从 1913 年氨合成法研究成功之后，才开始立足于世。

氮肥工业发展虽迟，但速度很快。氮肥中，尿素含氮量最高，它的发展尤其迅速，生产装置日趋大型化，目前单系列大型尿素装置已达年产 1040kt，硝酸铵的发展也很快，现已有年产硝酸铵 450kt 的生产装置。磷复肥中，磷铵发展迅速，磷酸二铵最大的单系列规模已达到年产 700kt。

最初的化肥工业，在相当长的时期内，是以生产单元肥料为主。到了 20 世纪 50 年代，由于农业生产出现新的需求和化肥工业本身可能，复混肥料开始发展起来，并成为农业施肥和化肥生产的必由之路。从 20 世纪 60 年代开始，复混肥料发展速度极快，现在美国、欧洲和日本等发达国家和地区的化肥消费结构中有 35%～45% 的氮、80%～85% 的磷和 85%～95% 的钾是由复混肥料提供的。

目前，化学肥料生产的发展趋势是营养元素含量高的比含量低的发展快；复混肥料比单元肥料发展快；液体肥料比固体肥料发展快。与此同时，各种新型肥料也开始研制并发展起来。如缓释肥料、控释肥料、BB 肥料（散装掺混肥料）、液体肥料、包膜肥料、微量元素肥料、稀土复合肥料、磁化肥料、生物活性肥料及有机复混肥料，含有农药、除草剂的复混肥料等也开始研制并投入工业生产，使化肥向具有复合型、功能型和高利用率的方向发展。为适应绿色化学发展的需要，用微生物细菌分解磷矿和钾矿制磷肥和钾肥的研究已取得进展，

这将对消除环境污染、生产清洁化肥具有重要作用。

我国的化肥工业起步较晚，建国初只有硫酸铵和硝酸铵两个品种。现在，已发展成为具有多种类型、比较完整的工业体系。大中小型化肥装置都能自行设计、制造和安装。全国化肥产量1949年为6kt（折氮），到2009年产量已达到67.06Mt（折纯），居世界第一位。我国的化肥工业虽然发展很快，但面向迅速发展的农业还不能满足需要。一是产品比例失调，氮磷过剩，钾肥不足；二是复混肥料比例低；三是国产化大型装备差。

今后，我国化肥工业的发展方向主要围绕以下几方面：①调整产品结构，由于氮肥及磷肥已能满足农业的需求，应重点发展钾肥、复混肥料及其他特殊肥料；②对于氮肥及磷铵等装置，采用先进技术，向大型化方向发展，同时应加快国产化进程；③开发可控缓释化肥，提高化肥利用率；④增加有机无机复混肥料的生产，提高养分利用率，培育地力，均衡土壤的大中微量营养元素。

### 3. 硫酸工业

制取硫酸，始于8世纪。当时的炼金学者蒸馏绿矾（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）制得了硫酸。1736年有人用氮的氧化物使 $\text{SO}_2$ 催化氧化成 $\text{SO}_3$ 。1740年有人将硝石与硫黄在玻璃瓶中混合燃烧来生产硫酸，并建成世界上第一座硫酸厂。1746年采用铅室代替玻璃瓶，这就是所谓的“铅室法”制酸。

世界上接触法硫酸生产装置始建于19世纪末20世纪初。最初，采用铂催化剂，1913年，德国BASF公司开发出钒催化剂，此后，钒催化剂得到广泛应用。20世纪50年代初，德国和美国同时开发成功硫铁矿沸腾焙烧技术。1964年，德国拜耳公司首先采用两转两吸技术。70年代初又建成年产500kt硫黄制酸装置和年产360kt硫铁矿制酸装置。90年代以来，单系列大型装置的生产能力不断增大，目前硫黄制酸的最大装置是由澳大利亚Anaconda公司所拥有，其生产能力达4400t/d。以冶炼烟气为原料生产硫酸的最大装置则首推美国Kennecott公司的3860t/d。以硫铁矿为原料生产硫酸的最大装置则是我国贵州两套1200t/d装置。近年来，国外还出现了三转三吸工艺和加压法转化流程。催化剂开发方面力求活性高、起燃温度低、抗毒性能好、寿命长，丹麦托普索公司开发出的VK69新型含铯钒催化剂，对于两转两吸流程，总转化率可达99.9%以上。与此同时，在低位热能回收利用、低浓度 $\text{SO}_2$ 烟气回收及填料塔的改进等方面也有较大进展。

我国的硫酸工业在化学工业中是建立较早的一个部门。1874年建成中国最早的铅室法装置，1876年投产，日产硫酸约2t，用于制造无烟火药。1934年，第一座接触法装置投产。1949年以前，中国硫酸最高年产量为180kt（1942年）。1949年以后，我国硫酸工业发生巨大的变化，20世纪50~70年代，在恢复、扩建和改造的基础上，新建了不少中小型装置，硫酸产量有较大增加。1979年硫酸产量达6.998Mt（100% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 计，下同）。80年代后，引进了一批大型生产装置，使得硫酸产量有进一步增加。2000年产量为24.27Mt，居世界第二位。再经过近期的快速发展，我国硫酸工业取得了非常显著的成就。到2008年底，硫酸生产能力达72Mt。其中，硫黄制酸约32Mt，单系列装置最大能力年产1000kt；硫铁矿制酸约22Mt，单系列装置最大能力年产400kt；冶炼烟气制酸18Mt，单系列装置最大能力年产1200kt。形成了硫黄、硫铁矿、冶炼烟气三大原料制酸三分天下的格局。从2004年开始，我国硫酸产量就已跃居世界首位，2009年我国硫酸产量59.6Mt。与此同时，我国硫酸工业在技术上也有明显提高。1966年试验成功两转两吸工艺，1980年又试验成功沸腾转化工艺。目前，随着产业集约化程度的提高和装置规模的扩大，有力地推动了新工艺、新设备和新材料的推广和使用，我国硫酸工业的技术水平迈上了一个新的台阶。为满足更加严格

的环保要求，新建大型装置开始采用含铯低温催化剂，以提高二氧化硫转化率。同时，一些采用两转两吸工艺的装置开始增设尾气吸收装置，以进一步降低尾气中的二氧化硫含量。我国硫酸装置，特别是新建大型装置目前二氧化硫转化率可达到 99.7% 以上。在装置设备方面，我国已基本具备大型硫酸装置国产化的能力，大型硫酸装置的关键设备基本都能制造。在耐腐蚀材料的开发方面，也开发了如 XDS、DS 高硅奥氏体不锈钢、耐酸玻璃钢、氟塑料、衬塑复合材料等一系列耐浓硫酸、稀硫酸腐蚀的合金和有机材料。另外，我国自行开发了用于低浓度二氧化硫烟气制酸的非稳态转化制酸技术、硫化氢干法制酸技术以及磷石膏制酸联产水泥工艺，目前均已有工业化装置在运行。在钒催化剂生产方面，我国目前已能够生产各种中温、低温钒催化剂产品，国产含铯催化剂也有开发、应用。在废热利用方面，我国硫酸装置的高、中温位热能基本上得到了回收利用。目前，生产硫酸的原料从世界范围来看，硫黄制酸的比重最大，硫铁矿制酸的产量逐年下降，但自 2006 年底开始，由于中国的巨大需求等因素影响，国际硫黄价格开始飙升，使部分硫黄制酸企业不堪重荷，开始停产转产。硫黄制酸的高额成本为其他原料制酸打开了盈利空间，失去霸主宝座的硫铁矿制酸开始复苏，尤其是用硫铁矿渣作为水泥添加剂在同样高速增长的建筑业的拉动下成为硫铁矿制酸企业的重要利润构成甚至生存支柱。更重要的是，近几年由于铁资源的紧张以及在循环经济理念的倡导下人们对硫铁矿中铁资源的重新认识，用矿渣制铁球团作为炼铁原料，更使硫铁矿制酸企业在国际硫黄价位高企之时成功地收复部分失地。与此同时，曾经几乎被硫黄制酸完全挤出市场的石膏制酸也在卷土重来。

将来硫酸工业的改进主要在以下几个方面。①装置大型化，生产装置的大型化使单位产品的投资额减少，劳动生产率提高，产品生产成本降低，规模经济效益明显。②设备结构和材料的改进，这方面的进展是近 20 年来硫酸工业技术发展的重要表现。③节能与废热利用。更合理地利用含硫原料燃烧热以及 SO<sub>2</sub> 转化的反应热，采用 HRS 低温位热量回收系统，提高废热利用率。为节省系统动力，可提高原料气中 SO<sub>2</sub> 浓度，广泛采用环状催化剂、大开孔率填料支撑结构、新型填料等技术。④减少污染物排放，保护环境。使用高活性含铯催化剂和“3+2”五段催化床层可使转化率达到 99.9% 以上，采用新型异鞍及波纹填料可使吸收率达 99.99%。

#### 4. 氯碱工业

1890 年，德国在哥里斯海姆建成世界上第一个工业规模的隔膜电解槽制烧碱装置，它是氯碱工业开端的标志。1892 年美国人卡斯纳（K. Y. Castner）和奥地利人凯纳（C. Keuner）同时提出了水银法，但该法的最大缺点是汞对环境的污染，现已基本趋于淘汰。我国于 1999 年淘汰此法。

阳极材料最初用烧结碳（电阻太大）和铂（成本太高），1892 年发明了人造石墨电极，从此，隔膜法及水银法电解所用阳极一直采用石墨。它的缺点是消耗快、消耗造成极距变大后而耗电增加。1968 年，金属阳极问世，世界各国相继在电解工业采用。用金属阳极取代石墨阳极，在氯碱工业中是一次重大的技术进步，同时也为离子膜电解槽的出现创造了良好的条件。20 世纪 50 年代，在有机高分子材料研究进展的推动下，在电解法制碱技术领域引进高分子材料，开始研究离子交换膜（简称离子膜）法电解制碱技术。1966 年美国杜邦（Dupont）公司开发出了化学稳定性良好的离子交换膜，并于 1975 年由日本旭化成公司开始工业化生产。离子膜法具有能耗低、产品质量高、装置占地面积小、生产能力大及能适应电流波动大等优点。所以，该法一经问世，就显示出勃勃生机，在现代氯碱工业中应用越来越广泛。从目前来看，离子膜法在世界上被公认为是氯碱工业的发展方向，20 世纪 80 年

代以来，新建的氯碱厂普遍采用离子膜法制碱工艺，预计现有的隔膜法及水银法氯碱厂也将逐步转换为离子膜法氯碱厂。

我国氯碱工业是在 20 世纪 20 年代才开始创建的。第一家氯碱厂是上海天原电化厂（现在的上海天原化工厂前身），于 1930 年正式投产。到 1949 年为止，全国共有氯碱厂 9 家，年产烧碱仅 15kt，氯产品也仅有盐酸、液氯和漂白粉等。新中国成立后，我国的氯碱工业得到迅速发展。烧碱产量持续快速增长，2009 年我国烧碱产量达 18910kt，居世界第一位。在产量不断增加的同时生产技术也取得了长足进步。20 世纪 50 年代中期研制成功的立式吸附隔膜电解槽，接近当时的世界水平。70 年代初成功开发出金属阳极电解槽，1974 年在上海天原化工厂投入工业化生产，在金属阳极领域接近当时的世界水平。1986 年引进第一套离子膜法烧碱装置，是我国离子膜法烧碱生产的开端。半个多世纪来，我国电解法烧碱曾一直以隔膜法为主，改革开放以来陆续从国外引进先进的离子膜法技术装置。尤其跨入 21 世纪离子膜法烧碱得到迅猛发展，新建和改扩建烧碱装置绝大多数为离子膜法，到 2008 年，全国离子膜法烧碱产能所占比重为 65.7%。离子膜法烧碱技术来源由引进国外技术为主转向自主创新自行研发为主。90 年代，采用国外技术的有 32 家，采用国产化技术的 12 家，比例为 8:3。进入 21 世纪至今，采用国外技术的 78 家，采用国产化技术的 48 家，其比例约为 8:6。随着我国离子膜烧碱的发展和自主创新研发的国产化离子膜电解槽的技术水平不断提高，采用国产化技术的厂家将会越来越多。中国北京蓝星化工机械有限公司（原北京化工机械厂）在引进、消化、吸收国外先进离子膜电解槽制造技术的基础上，通过自主创新实现了离子膜法电解技术装置的国产化。并取得多项自主知识产权和专利技术，所生产的各种类型的离子膜电解槽已达到国外同类产品的水平。最新自主创新开发的高电流密度自然循环复极槽 ZMBCH-2.7 型深受用户欢迎。2010 年初，山东东岳集团氯碱用离子膜产业化装置成功试车，工业用离子膜顺利下线。此举意味着国外在该领域长达数十年的技术垄断终于被打破，我国氯碱行业从此站到了一个新的起点。中国已成为继日本、美国之后第三个能够生产全氟离子交换膜的国家。

### 三、学习本课程的基本要求

本门课程是理论与实践密切结合的技术学科，不仅需要应用化学和物理的原理和定律，而且要用到工程和技术经济知识以处理实际问题。因此，全课程既有抽象的理论知识，又有具体的实践知识，它不像纯理论学科那样有很明显的学科体系。对于初学者来说，它初看起来庞杂繁琐，这就要求学习前认清这门课程的特点。在学习时，应主要从如下几方面考虑：原料的选择和预处理；生产方法的选择及方法原理；设备（反应器和其他）的作用、结构和操作；催化剂的选择和使用；其他物料的影响；影响操作条件的因素和操作条件的选择；流程组织；生产控制；产品规格和副产物的分离与利用；能量的回收和利用；对不同工艺路线和流程的技术经济评比等问题。

由于本课程的知识面广，在学习时要注意点面结合，重点内容应深入细致地探究，其他内容要建立起知识的构架。对于典型反应过程，要求理解并掌握工艺原理、选定工艺条件的依据、流程的组织和特点、各类反应设备的结构特点和优缺点等；对典型产品的各种原料来源、不同工艺路线及其技术经济指标、能量回收利用方法、副产物回收利用和废料处理方法等，应进行分析比较，找出它们的优缺点。由于本课程的综合性和实践性，应注意培养自己分析问题和解决问题的能力；应注意理论和知识的综合运用，特别强调理论和实践相结合。只有这样，才能把这门课学好。

# 第一篇 合成氨

合成氨生产，除电解法外，不管用何种原料制得的粗原料气中都含有硫化物、一氧化碳、二氧化碳，这些物质都是氨合成催化剂的毒物，在进行合成之前，需将其彻底清除。因此，合成氨的生产过程包括以下三个主要步骤。

**原料气的制取** 制备含有氢气、一氧化碳、氮气的粗原料气。

**原料气的净化** 除去原料气中氢气、氮气以外的杂质。一般由原料气的脱硫，一氧化碳的变换，二氧化碳的脱除，原料气的精制等组成。

**原料气压缩与合成** 将符合要求的氢氮混合气压缩到一定的压力，在催化剂与高温条件下合成为氨。

合成氨生产常用的原料包括：焦炭、煤、焦炉气、天然气、石脑油和重油。

各种原料制氨的典型流程见图1~图4。

(1) 以煤为原料的合成氨流程 我国在哈伯-博施流程基础上于20世纪50年代末、60年代初开发了三催化剂净化流程和碳化工艺。工艺流程如图1、图2所示。

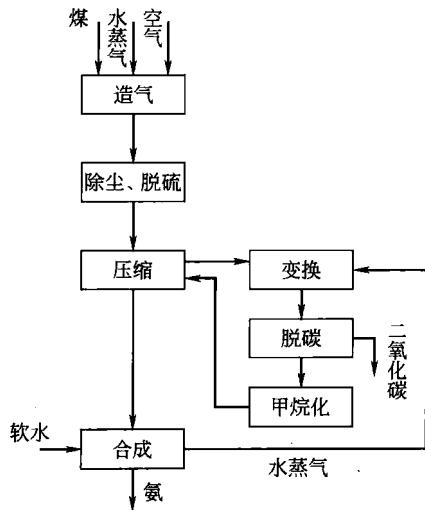


图1 三催化剂净化的合成氨流程

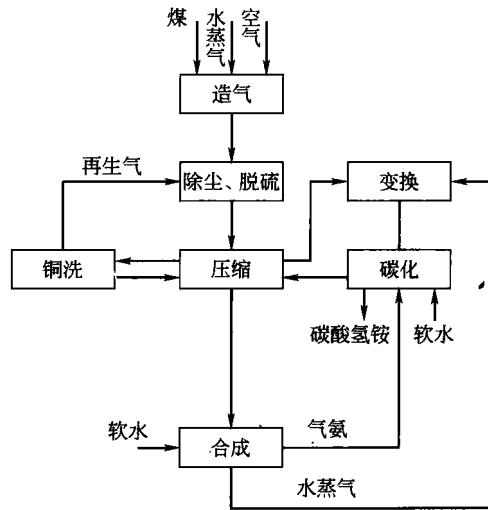


图2 生产碳酸氢铵流程

(2) 以天然气为原料的合成氨流程 天然气、炼厂气等气体原料制氨的工艺流程如图3所示，其稍加改进也可以用于石脑油为原料。流程中使用了7~8种催化剂，需要有高净化度的气体净化技术配合。

(3) 以重油为原料的合成氨流程 以重油为原料制氨时，采用部分氧化法制气。从气化炉出来的原料气先清除炭黑，经一氧化碳耐硫变换，低温甲醇洗和液氮洗，再压缩，合成得到氨。该流程中需设置空分装置，提供氧气将油气化，氮气用于液氮洗涤脱除残余一氧化碳组分。其工艺流程如图4所示。

合成氨生产具有传统产业和现代技术的双重特征，其生产工艺有如下特点。

① 能量消耗高 合成氨工业是能耗较高的行业，由于原料品种、生产规模和技术先进程度的差异，吨氨能耗在28~66GJ。因此，当原料路线确定后，生产规模和所采用的先进