



中等专业学校试用教材

无机物工艺学

下 册

泸州化工专科学校等合编

姚 梓 均 主 编

化学工业出版社

中等专业学校试用教材

无机物工艺学

下 册

泸州化工专科学校等合编

姚梓均 主编

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

无机物工艺学 下册/泸州化工专科学校等合编;姚梓均
主编. —北京:化学工业出版社,1981.12(1997.10 重印)

中等专业学校试用教材

ISBN 7-5025-0021-9

I. 无… II. ①泸…②姚… III. 无机物-生产工艺-专业
学校-教材 IV. TQ110.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 15792 号

中等专业学校试用教材

无机物工艺学

下 册

姚梓均 主编

责任编辑:肖望国

封面设计:宫 历

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 26³/₄ 字数 666 千字

1981 年 12 月第 1 版 1997 年 10 月北京第 12 次印刷

印数:120411—130510

ISBN 7-5025-0021-9/G·22

定 价:21.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

内 容 提 要

本书为中等专业学校无机化工专业试用教材,全书分上、下册出版。

下册介绍硝酸、硫酸、无机肥料、纯碱、烧碱等的生产工艺,主要阐述基础理论,工艺条件的确定,流程配置的原则,主要设备的基本构造,以及典型过程的物料、热量衡算等。

本书还可供业余化工技术学校和技工学校选用,也可供无机化工技术人员参考。

目 录

第二篇 硝 酸

第一章 稀硝酸的制造	2
第一节 氨的接触氧化	2
一、氨的接触氧化反应	2
二、氨氧化催化剂	8
三、氨接触氧化过程的动力学	7
四、氨接触氧化的工艺条件	8
五、氨接触氧化的工艺流程和设备	12
六、氨接触氧化的工艺计算	16
第二节 一氧化氮的氧化	19
一、一氧化氮氧化反应的化学平衡	19
二、一氧化氮氧化反应的速度	21
三、工艺条件及流程的概述	24
第三节 氮氧化物的吸收	25
一、吸收反应的化学平衡	26
二、吸收过程的动力学	30
三、吸收工艺条件的选择	30
四、工艺流程和主要设备	33
第四节 稀硝酸生产的总流程	36
一、常压法生产稀硝酸的工艺流程	36
二、加压法生产稀硝酸的工艺流程	38
三、综合法生产稀硝酸的工艺流程	39
四、常压法、加压法、综合法的比较	41
第五节 硝酸生产尾气的处理	42
一、湿法吸收	42
二、用固体物质吸收或吸附	44
三、催化还原法	45
第二章 浓硝酸的制造	48
第一节 由稀硝酸浓缩制造浓硝酸	48
一、稀硝酸浓缩法概述	48
二、硝酸镁法生产浓硝酸	49
三、硫酸法生产浓硝酸	53
第二节 由氨直接合成浓硝酸	55
一、直接合成浓硝酸的基本程序	55
二、液态四氧化二氮的制备	56

三、由液态四氧化二氮合成浓硝酸	58
四、工艺流程	59
第三节 硝酸生产对材料的特殊要求	64
一、金属材料	64
二、非金属材料	66

第三篇 硫 酸

第一章 概述	67
第一节 硫酸的性质	67
第二节 硫酸的生产方法	69
第三节 耐酸材料的选择	70
第二章 二氧化硫炉气的制造	72
第一节 硫铁矿及其预处理	72
一、普通硫铁矿	72
二、浮选硫铁矿	72
三、含煤硫铁矿	72
第二节 硫铁矿焙烧的理论基础	73
一、焙烧反应及焙烧方法	73
二、焙烧速度	76
第三节 硫铁矿的焙烧	76
一、沸腾焙烧的基本原理	76
二、沸腾焙烧炉的构造	78
三、沸腾焙烧的工艺条件	84
第四节 炉气中矿尘的清除	85
一、旋风除尘器	85
二、电除尘器	86
第五节 硫铁矿焙烧的工艺计算	87
一、焙烧过程的物料衡算	87
二、焙烧过程的热量衡算	90
第三章 炉气的净化与干燥	95
第一节 炉气的净化	95
一、杂质的危害及净化要求	95
二、净化原理	95
三、炉气净化的工艺条件及流程	98
四、净化工段的主要设备	102
五、国外净化流程简介	103
第二节 炉气的干燥	105
一、炉气的干燥原理	106
二、工艺条件的选择	106
三、工艺流程	103

第四章 二氧化硫的催化氧化	109
第一节 二氧化硫氧化的理论基础	109
一、二氧化硫氧化反应的化学平衡	109
二、二氧化硫氧化的催化剂	112
三、二氧化硫催化氧化的动力学	113
第二节 二氧化硫催化氧化的最适宜条件	117
一、最适宜温度	117
二、最适宜的二氧化硫起始浓度	120
三、最适宜的最终转化率	124
第三节 二氧化硫催化氧化的工艺流程与设备	124
一、转化器的类型	124
二、工艺流程	128
第五章 三氧化硫的吸收	131
第一节 三氧化硫的吸收	131
一、硫酸吸收三氧化硫的最适宜条件	131
二、吸收流程的配置	132
三、吸收过程的热效应计算	134
第二节 干燥-吸收工序的物料衡算	135
第六章 用其它含硫原料制硫酸	138
第一节 用有色金属冶炼烟气制硫酸	138
第二节 用硫磺制硫酸	140
第三节 用石膏制硫酸	143
第七章 硫酸生产中的综合利用和三废治理	144
一、热能的回收与利用	144
二、烧渣的综合利用	144
三、污水处理	145
四、从硫酸废泥中提取硒	147
五、尾气回收	147

第四篇 无 机 肥 料

第一章 水盐体系相图	150
第一节 水盐体系的相律	150
一、相数	150
二、组分数	151
三、自由度	152
第二节 盐类在水中的溶解度及溶液组成的表示法	152
第三节 三元水盐体系相图	153
一、三元体系恒温相图的表示法	153
二、简单三元水盐体系相图	156
三、生成水合物的三元体系	163

四、生成复盐的三元体系	166
五、 $\text{NH}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ 三元体系相图	171
第四节 四元水盐体系相图	178
一、四元体系相图的表示法	178
二、恒温蒸发结晶过程	180
三、 $\text{Na}^+ \cdot \text{NH}_4^+ \parallel \text{Cl}^- \cdot \text{HCO}_3^- \text{--H}_2\text{O}$ 体系相图	183
第二章 合成尿素	187
第一节 概述	187
一、尿素的性质和用途	187
二、尿素的生产方法	188
三、尿素生产对原料的要求	193
第二节 氨与二氧化碳合成尿素	193
一、甲铵的性质和它的生成	193
二、合成尿素的理论基础	197
三、合成尿素工艺条件的选择	203
四、合成尿素的工艺流程及主要设备	206
第三节 未反应物的分离与回收	209
一、减压加热分离法	210
二、二氧化碳气提法	221
第四节 尿素溶液的加工	231
一、尿素溶液的蒸发	232
二、尿素的结晶和造粒	237
第五节 合成尿素生产综述	240
一、生产方法的比较	240
二、尿素生产中的腐蚀及耐腐蚀材料	242
三、尿素生产的发展动向	244
第三章 硝酸铵	247
第一节 硝酸铵的物理化学性质	247
一、多晶性	248
二、吸湿性	248
三、结块性	248
四、爆炸性	250
第二节 硝酸铵制造的原理和工艺条件选择	251
一、中和的原理及工艺条件选择	251
二、硝酸铵稀溶液蒸发的工艺条件选择	252
三、硝酸铵结晶的工艺条件选择	253
第三节 工艺流程及主要设备	254
一、工艺流程	254
二、主要设备	258
第四章 磷酸与磷肥	260

第一节 概述	260
第二节 湿法磷酸	262
一、湿法磷酸生产的理论基础	262
二、“二水法”湿法磷酸的工艺流程	271
三、“二水法”湿法磷酸工艺条件的选择	272
四、“二水法”湿法磷酸的主要设备	274
第三节 酸法磷肥	276
一、普通过磷酸钙	276
二、重过磷酸钙	292
第四节 热法磷酸与热法磷肥	293
一、热法磷酸	293
二、热法磷肥	294
第五章 复合肥料	298
第一节 磷酸铵	298
一、磷酸铵的品种及性质	298
二、生产磷酸铵的基本化学反应	299
三、磷酸铵生产过程的物化分析和工艺条件选择	299
四、转鼓氨化流程及主要设备	301
第二节 硝酸磷肥	303
一、硝酸分解磷矿的基本原理及工艺条件的选择	303
二、硝酸磷肥的生产方法	305
第六章 钾肥	309
第一节 概述	309
第二节 从钾石盐制氯化钾	310
第三节 从光卤石制氯化钾	313
一、生产过程的基本原理	313
二、加工光卤石的工艺流程	315
三、光卤石的综合利用	317
第四节 从富钾盐湖卤水和苦卤中提取氯化钾	317
一、从富钾盐湖卤水中提取氯化钾	317
二、从苦卤中提取氯化钾	319
第五节 从明矾石制硫酸钾	321
一、还原热解法	321
二、氨碱法	321

第五篇 纯碱和烧碱

第一章 概述	323
第一节 纯碱和烧碱的生产方法简述	323
一、纯碱的生产方法	323
二、烧碱的生产方法	326

第二节 纯碱和烧碱的性质	326
一、纯碱的物理化学性质	326
二、烧碱的物理化学性质	327
第二章 氨碱法生产纯碱	328
第一节 盐水的制备	328
一、由不同食盐原料制备饱和食盐水	328
二、盐水的精制	328
第二节 精盐水的氨化	331
一、氨化的理论基础	331
二、吸氨操作条件的确定	334
三、吸氨流程	335
四、氨化设备	336
第三节 氨盐水碳酸化	338
一、碳酸化的理论基础及工艺条件的讨论	338
二、碳酸化塔的构造	344
三、碳酸化的操作及流程	346
第四节 碳酸化完成液的过滤	348
一、真空过滤和真空过滤机	348
二、真空过滤的工艺流程和操作	350
第五节 重碱的煅烧	351
一、重碱煅烧的理论基础	351
二、重碱煅烧工艺条件的选择	352
三、重碱煅烧的工艺流程	354
四、重碱煅烧设备	355
五、煅烧炉的物料和热量衡算	357
第六节 氨的回收	361
一、蒸氨的理论基础	361
二、蒸氨工艺条件的选择	362
三、蒸氨塔及其操作	362
四、蒸氨所需蒸汽量的计算	364
五、蒸氨废液的综合利用	366
第七节 二氧化碳气和石灰乳的制备	367
一、石灰石煅烧的理论基础	367
二、石灰窑的构造	368
三、竖窑中石灰石的煅烧过程	369
四、窑气的净化	371
五、石灰乳的制备	371
第三章 联合法生产纯碱和氯化铵	373
第一节 联碱法生产的工艺原理	373
第二节 联碱法工艺条件的讨论	375

一、碳酸化工艺条件的选择	375
二、氨母液 I 二次碳酸化的意义	376
三、氨母液 I 中 α 值的确定	377
第三节 氯化铵的结晶	378
一、氯化铵的结晶原理	378
二、氯化铵结晶的工艺流程	382
三、氯化铵结晶器	383
第四节 洗涤法精制原盐	385
一、洗涤法精制原盐的原理	385
二、洗涤效率及其计算	385
三、原盐精制的工艺流程及设备	387
第五节 母液喷射吸氨	388
一、工艺流程	388
二、喷射吸氨器	389
第六节 联碱法简介	390
一、联碱法的发展	390
二、联碱法与氨碱法的比较	391
第四章 电解法生产烧碱	393
第一节 电解法的理论基础和电解槽	393
一、隔膜法	393
二、汞阴极法	401
第二节 电解法的工艺流程及生产方法简介	403
一、隔膜法的工艺流程	403
二、汞阴极法的工艺流程	408
三、两种电解方法的比较	409
四、氯碱工业的发展趋向	409
第三节 氯气的加工 液氯的制造和合成盐酸	409
一、液氯的制造	409
二、合成盐酸和氯化氢气	411
主要参考书	415
常用单位的国际制单位和习用单位及其换算表	416

第二篇 硝 酸

硝酸是基本化学工业中重要的产品之一,它既是氮加工的重要产品又是化学工业、军工某些产品的原料。在各种酸类中,产量仅次于硫酸而居第二位。

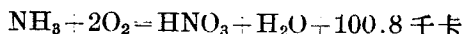
硝酸大部分用于制造肥料,除用来加工固体硝酸铵外,亦用于生产高浓度的氮磷复合肥料及氮磷钾复合肥料。硝酸铵既是很好的氮肥,也是很好的安全炸药。

浓硝酸是制造三硝基甲苯(即 TNT)、苦味酸、硝化纤维、硝化甘油和雷汞的原料。浓硝酸与多种有机物作用所制得的产品和半成品,都是有机化学工业不可缺少的原料。如硝酸将苯硝化并经还原后制成的苯胺,为染料生产中最重要的中间体之一,用硝酸将萘氧化可使萘变成邻苯二甲酸,邻苯二甲酸的酸酐广泛地用于染料及塑料的制造上。

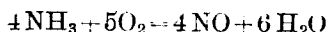
此外,医药、有色冶金及原子能等方面也都需要硝酸。由此可见,为了加速工农业生产的发展,为了满足化肥、有机化工、军工以及国民经济其它部门的需要,就必须大力发展硝酸的生产。

目前工业硝酸都是以氨作为原料采用氨的接触氧化法进行生产的

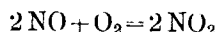
氨接触氧化法制硝酸的总反应式为



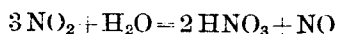
这个反应可由下述的三个反应过程表示。首先是在催化剂的作用下,将氨氧化为一氧化氮,其反应式为



这一氧化过程,我们称为氨的接触氧化过程。进而将一氧化氮继续氧化,便可得到二氧化氮,其反应为



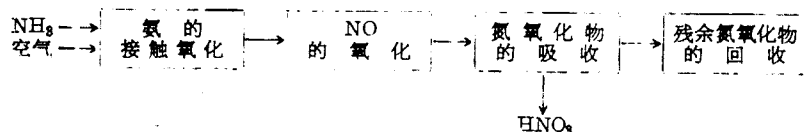
这个过程称为 NO 的氧化过程。然后用水吸收二氧化氮,其反应为



从而得到产品硝酸。我们把这一过程叫做氮氧化物的吸收过程。

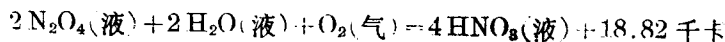
在实际生产的吸收过程中,气体中的氮氧化物不能完全被吸收。因此,为了降低氨的消耗,防止污染,必须对残余的氮氧化物进行回收。所以还必须有残余氮氧化物的回收过程。

综上所述,氨接触氧化法制硝酸的过程可表述如下:



这样制得的是 45~60% 的稀硝酸

浓硝酸 (98~99% HNO_3) 的生产方法有两种,即稀硝酸浓缩法和直接合成法。稀硝酸浓缩法是借助于脱水剂的作用将稀硝酸浓缩,按脱水剂的不同可分为浓硫酸法和硝酸镁法。直接合成法是先经氨加工成液态的四氧化二氮,然后再将此液态的氮氧化物与一定比例的水混合,在加压下通入纯氧,直接按下式合成浓硝酸。

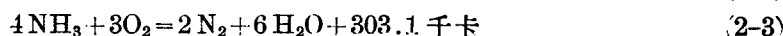
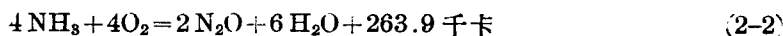
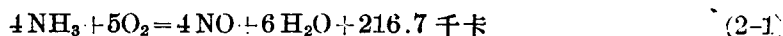


第一章 稀硝酸的制造

第一节 氨的接触氧化

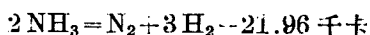
一、氨的接触氧化反应

氨的接触氧化反应随反应条件和催化剂的不同,可生成不同的产物,

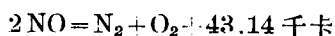


除了上述反应外,还可能产生下列副反应:

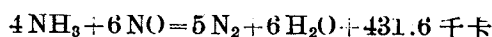
氨的分解



一氧化氮的分解



氨和一氧化氮相互作用



我们的目的是生产硝酸,需要的是·一氧化氮,因而希望反应能按(2-1)进行,而其余的反应应该设法使之不进行或进行程度很小。为此,首先要研究这些反应的化学平衡,即讨论它们在什么条件下才有利于·一氧化氮的生成。

(2-1)、(2-2)和(2-3)三个反应在900°C时的平衡常数,根据涅伦斯特(Nernst)公式计算结果如下

$$K_{P_1} = \frac{p_{\text{NO}}^4 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^6}{p_{\text{NH}_3}^4 \cdot p_{\text{O}_2}^5} = 1 \times 10^{53}$$

$$K_{P_2} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^6}{p_{\text{NH}_3}^4 \cdot p_{\text{O}_2}^4} = 1 \times 10^{67}$$

$$K_{P_3} = \frac{p_{\text{N}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^6}{p_{\text{NH}_3}^4 \cdot p_{\text{O}_2}^3} = 1 \times 10^{67}$$

从 K_P 的计算结果可以看出,虽然这三个反应都是可逆反应,但因为它们的平衡常数都很大,因此,都可看成是向右进行的不可逆反应。

在三个平衡常数中,以 K_{P_1} 为最大, K_{P_2} 次之, K_{P_3} 最小,这表示在氨氧化时,生成单质氮的反应进行得最完全。

为了阻止反应(2-2)、(2-3)的进行,就不能从改变影响平衡的条件着手,而必须从改变反应速度的条件着手。这里的关键问题是要寻找一个具有良好选择能力的催化剂。这种催化剂只能使生成·一氧化氮的反应加速,相对而言即使其余反应受到抑制。所以,氨氧化时反应的最终产物的组成,将首先由催化剂的接触作用的选择能力来决定。

当氨在没有催化剂的情况下氧化时,必然主要是单质氮生成。在有了催化剂的情况下,就有可能生成 NO 或 N_2O , 或两者同时生成。其生成量取决于催化剂的性质和其它反应条件如温度等。

氨在接触氧化过程中被氧化为一氧化氮的氨量通常用接触氧化率(α)来表示,即

$$\text{接触氧化率}(\alpha) = \frac{\text{氧化为 NO 的氨量}}{\text{总 NH}_3 \text{ 量}} \times 100\%$$

二、氨氧化催化剂

有利于 NO 生成是选择氨接触氧化催化剂的原则。目前氨接触氧化所采用的催化剂基本上可以分为两大类。一类是以金属铂为主体的铂系催化剂。另一类是以其他金属为主体的催化剂,例如铁铈催化剂、钴钼催化剂等。这一类通称为非铂系催化剂。

1. 铂系催化剂

(1) 化学组成 纯铂和铂族中的金属对氨都有一定的催化能力,但纯铂(Pt)在高温下受气体撞击后,会使表面变得松弛,凹凸不平,铂微粒很容易被气体带走。铂族中的其他金属也不能单独用来作为催化剂,纯钯(Pd)的强度差,很易破坏,铱(Ir)和铑(Rh)活性不高,而锇(Os)容易氧化。铂的合金性能很好,既具有高的机械强度,而且活性比纯铂为高。

铂的合金一般是指铂和铱,铂和铑或铂和钯的合金。由含1%的铱的铂铱合金制成的催化剂,其活性比纯铂高。由含5~7%的铑的铂铑合金的特点是活性高,机械强度大,但铑比铂昂贵得多。因此,有时采用铂、铑、钯三元合金。由于钯的加入而可减少铑的用量。目前最常用的铂系催化剂组成为 Pt93%, Pd4%, Rh3%。也有采用铂铱合金者,如 Pt99%, Ir1%,其活性也很高。铂系催化剂即使含有少量杂质,如银、铜、铅,尤其是铁,都会使氨的接触氧化率降低。因此,用来制造铂系催化剂的铂必须非常纯净。

(2) 形状 铂催化剂通常不用载体。因为用了载体后,铂不容易回收,而且载体容易破裂,载体外露时会促使氨分解,降低氧化率。

由于铂合金具有较好的机械强度和延展性能,因此工业上都把它拉成丝,织成网,这样就可以在铂用量较少的情况下,获得较大的接触表面积。采用网状催化剂还可以使氧化炉构造简单;同时由于铂的传热性能好,一经点火能很快开工。铂网示意图如图 2-1 所示。

通常所使用的铂丝直径为 0.045~0.09 毫米,铂网不为铂丝占据的自由面积占整个面积的 50~60%。最常见的铂网规格是直径为 1.1、1.6、2 和 2.8 米。铂丝直径为 0.09 毫米时,每厘米长有 32 根铂丝,每平方厘米的孔数为 1024。

在氧化炉中,催化剂系由数层铂网迭成。常压下一一般为 3~4 层,因为层数多会增大气流所受的阻力。在加压下($7.85 \times 10^5 \sim 9.81 \times 10^5$ 帕斯卡)操作的氧化炉中则有 16~20 层铂网。

各种尺寸的铂网的规格如表 2-1。

这些规格都与线径 d (厘米),单位截面积内的孔数 n (孔数/厘米²)及铂网密度 ρ (克/厘米³)有关。

如图 2-1 所示,取 1 平方厘米的正方形网,每平方厘米内共有 n 孔,故每厘米长度内有 $\sqrt{n}$ 根平行线。每平方厘米内纵和横,共有 $2\sqrt{n}$ 根线,每根直线的长度是 1 厘米。故 1 平方厘米截面内的表面积(厘米²),为

$$s = 2\sqrt{n} \pi d = 6.283d\sqrt{n}$$

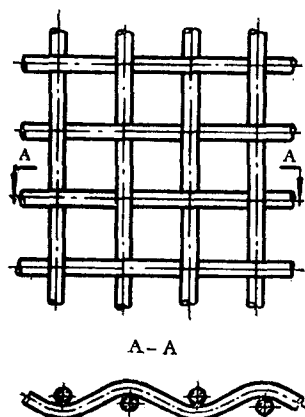


图 2-1 铂网示意图

表 2-1 铂网规格

线径 d 厘米	孔数 n 孔/厘米 ²	线数 厘米 ²	s 克 ² /米 ²	g 克/厘米 ²	s_g 厘米 ² /克	f_s %	f %
0.006	1024	32	11.206	0.0389	31.0	65.3	69.8
0.007	1024	32	1.407	0.0529	26.6	60.2	64.8
0.008	1024	32	1.608	0.0691	23.2	55.4	59.8
0.009	1024	32	1.809	0.0875	20.7	50.7	54.8
0.010	1024	32	2.009	0.1080	18.6	46.3	49.7
0.004	3600	60	1.507	0.0324	46.5	57.8	62.3
0.005	3600	60	1.884	0.0506	37.2	49.0	52.9
0.006	3600	60	2.251	0.0729	31.1	41.0	43.4
0.007	3600	60	2.638	0.0995	26.5	33.6	34.0

s ——铂网单位总截面上的接触表面,米²表面/米²截面;

g ——单位截面积铂网的重量,克/厘米²;

s_g ——单位重量铂网的接触面积,厘米²/克;

f_s ——铂网的自由面积百分率,即自由面积占总面积的百分率,%;

f ——铂网的容积百分率,即自由空间占网总体积的百分率,%。

这些网的质量为

$$g = 2\sqrt{n} \times \frac{\pi}{4} d^2 \times \rho = 1.571 \rho d^2 \sqrt{n}$$

每两根线间的距离为 $1/\sqrt{n}$ 厘米, 每单位网孔的边长为 $(\frac{1}{\sqrt{n}} - d)$ 厘米。因为共有 n 个孔, 故自由面积的百分率为

$$f_s = \left(\frac{1}{\sqrt{n}} - d \right)^2 \times n = (1 - d\sqrt{n})^2 \times 100\%$$

1 平方厘米网的总体积为 $d \times 1$ 厘米³, 其中 $2\sqrt{n}$ 根线(每根长 1 厘米)所占的体积为 $2\sqrt{n} \times 1 \times \frac{\pi}{4} d^2$ 厘米³, 故自由空间为 $d - 1.571 d^2 \sqrt{n}$, 可得:

$$f = \frac{d - 1.571 d^2 \sqrt{n}}{d} = (1 - 1.571 d \sqrt{n}) \times 100\%$$

由上述公式不难导出

$$s_g = \frac{s}{g} = \frac{4}{\rho d}$$

由铂网规格的几个关系式及表 2-1 可见, 铂催化剂一定时, 铂网规格只与线径 d 和单位截面积内的孔数 n 有关。当单位截面积的孔数 n 一定时, 线细, 单位重量铂网的接触面积 s_g 和铂网的自由面积百分率 f_s 都增加, 即网孔增大、气流速度增加时, 阻力和铂催化剂的损失都会减少, 但铂网的机械强度却会降低。因此, 在 n 一定时, 线径小是有利的, 但线径受机械强度的限制。当 d 一定时, n 愈少, 则 f_s 增大, 即气流阻力和铂催化剂的损失也会减少, 但单位截面的表面积 s 却下降, 即活性接触表面减小, 从而使滑过铂网的氨量增加, 氨的氧化率降低。可见, 在保证氨的氧化率的情况下, 降低单位截面积内的孔数是有好处的。目前工业上最常采用的铂丝直径 $d = 0.004 \sim 0.009$ 厘米, 孔数 $n = 1024 \sim 3600$ 孔/厘米², 也有试用 $d = 0.009$ 厘米, $n = 576$ 孔/厘米² 规格的。

(3) 铂网的活化、中毒和再生 新铂网光滑、发亮而具有弹性、活性小。为了提高活性, 新铂网在使用前需进行“活化”处理。其处理方法是用电气火焰进行烘烤, 使铂网变得疏松、粗糙。

而失去光泽,从而增加接触表面积,提高活性。使用过的铂网若以后再用时可不必再活化。

铂网对杂质非常敏感,很容易中毒,气体中许多杂质都会降低铂的活性。

磷化氢(PH_3)是最强烈的毒物,它可造成铂网永久性中毒。气体中含0.00002%的 PH_3 时,就会使氨氧化率降低到80%。当 PH_3 的浓度为0.02%时,氨氧化率便降低到3.9%。

硫化氢(H_2S),也会使铂网中毒。当气体中 H_2S 浓度小时,可造成铂网暂时性中毒。若气体中含1% H_2S ,铂的活性就会降低百分之几。

乙炔(C_2H_2),可造成铂网暂时性中毒。乙炔燃烧,使铂网温度升高,会使氧化率降至65~70%。

上述毒物的作用是指它们在氨空气混合气体中单独存在时所发生的,当它们共同存在时,对铂网所发生的作用就不同了。如当 H_2S 与 C_2H_2 或 PH_3 在混合气中共存时, H_2S 就起保护作用,减轻 C_2H_2 或 PH_3 对铂网的毒化作用。例如在氨空气混合气体中含有0.44%的 C_2H_2 时,则氨氧化率要降低26%,即从96%降至70%。但如含0.5% C_2H_2 的气体中含有0.05% H_2S ,则氨氧化率仅降低3%,即从96%降至93%。

空气中含有的灰尘(主要是各种金属氧化物)和氨气中可能带来的铁粉等机械杂质遮盖在铂网的表面,会造成暂时中毒。此外,若气体中夹带有润滑油,油燃烧后残留的炭会渗入铂中,也能降低活性。

为了防止催化剂中毒,对氨氧化的原料气必须仔细净制。即便如此,催化剂还是会随着使用时间的增长而逐渐中毒。为此,当使用一定时间后,若氧化率低于95%,就应进行再生处理,以除去毒物和污垢。

再生的方法是把铂网从氧化炉中取出,先将铂网用水冲洗杂质和灰尘,然后浸在10~15%的试剂盐酸溶液中,加热到70~80℃,并在这个温度下保持1~2小时。随后将网取出用蒸馏水洗涤到水呈中性为止,再将网干燥并在氢气火焰中加以灼烧。再生后铂网的活性基本恢复正常,而且再生时进行活化所需的时间要比新网短得多。据资料记载,国外介绍了一种借助于装在催化剂上面的喷嘴进行再生。将约占0.8%的新催化剂(以氧化物表示)通过喷嘴雾化在催化剂表面上,使活性保持不变。这种再生方法无需停车拆卸氧化炉调换旧铂网,操作简便,再生费用低。

(4) 铂的损失与回收 由于铂网在工作时处于高温并受到气流的冲击,表面会发生变化,催化剂的细粒容易被气体带走,造成催化剂损失。铂的损失量与催化剂成分、接触温度、操作压力、网丝直径、气流方向等因素有关。铂平均损失量与催化剂的成分及接触温度的关系如图2-2所示。

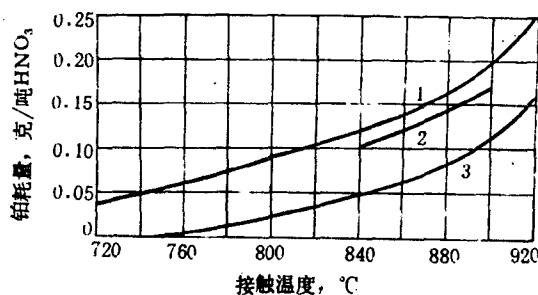


图2-2 催化剂的成分和接触温度对铂损耗的影响
1—Pt网; 2—Pt-Rh网(Rh2%); 3—Pt-Rh网(Rh10%)

由图可知,在相同接触温度下,催化剂成分不同,铂耗也不一样。这是由于催化剂机械强度不同的缘故。Pt-Rh合金网的铂耗比纯铂网要低。Pt-Rh网也比纯铂网坚固;Pt-Pd网却不如纯铂网。在各种成分的Pt-Rh合金中,Pt与10%Rh的合金的损失最小。把Rh的含量增加到10%以上将增高铂耗,因而采用含Rh过高的合金是不合理的。在实际生产中通常采用Pt与5~7%Rh的合金。

由图还可看出,随着温度的升高,催化剂表面更活泼,也更疏松,因而铂耗也会增加。当温

度超过 920°C 时, 铂损失就急剧增大, 因此氨的催化氧化不适宜在超过 920°C 的温度下操作。

随着操作压力的增加, 也会增大铂的损失。这是由于在加压氧化时混合气的密度、速度以及温度都相应增加的缘故。

铂网线径太细, 机械强度过小, 容易损失。反之, 线径太粗, 而网孔一定时, 自由截面减小, 气流增加, 也会使损失增加。

铂网损失还与气流方向有关, 气体自下而上流经铂网时, 气流方向与网重力方向相反, 易引起振动而使铂损失增加。气流方向由上而下时, 因和重力方向一致, 振动小, 损失也较小。

铂损失也与铂网放置的相对位置有关, 最先与气流接触的几个网的损失往往要比后面的损失要大。铂损失量差不多与各网上的氧化率成正比, 即铂损失量是和催化剂上被氧化的氨量有直接关系。

此外, 氨氧化混合气的组成也对铂的损失有影响。根据实际生产可知, 使用氨-氧混合气时, 铂的损失最大; 而使用氨-氧-水蒸汽混合气时, 铂损失次之; 如用氨-空气混合气时, 铂损失最小。

由于上述因素的影响, 一般每生产一吨 100% 硝酸, 常压法铂耗为 45~50 毫克, 中压法为 100 毫克, 而高压法达 170~180 毫克。

图 2-2 表示的是在一定工作时间内的平均损失量。实际上铂的损失是不均匀的, 随时间而变。新铂网的结构较紧密, 损失也小, 随着工作时间和表面粗糙度的增加, 铂的损失也增加, 所以工作到一定时期后, 就应停止使用, 重新熔化加工制成铂网。

铂网在使用过程中, 被气流带走的铂微粒约有一半成胶体铂泥沉积在硝酸储槽中, 可定期加以清理回收; 约有四分之一被废气带走; 其余则以粉状沉积在设备管道中。

目前硝酸生产中回收铂尘的方法有四种:

第一种是机械过滤法, 过滤介质为玻璃纤维或陶瓷球。陶瓷球投资较大, 但使用温度范围广, 可设在尾气预热器之后; 玻璃纤维可放在废热锅炉之后。此法缺点是压降大, 只适用于高压法。亦有将 ZrO_2 、 Al_2O_3 、硅胶、白云石或沸石混合物压成 5~8 毫米片状置于铂网后用来回收铂的, 共设四层, 层高 2~3 厘米。

第二种方法是用一张至数张与铂网同样大小的钯金网 (含钯 80%, 金 20%) 作捕集网置于铂网下, 以耐热不锈钢网支撑; 离开铂网之铂微尘在 $750\sim 850^{\circ}\text{C}$ 下将捕集网丝中的钯置换而回收。这样可以减少铂因高温自网上蒸发而引起的损失。此法优点是压降很小, 适用于任何炉型。铂回收效率取决于钯金网数目、操作压力及负荷。一般低压法用一张网可回收 60~70% 铂; 中压法用两张网回收 60~65% 铂。

第三种方法是在铂网下置一不锈钢筐, 内盛 3~5 毫米大理石块。当温度达 600°C 时大理石分解成 CaO , CaO 在 $750\sim 850^{\circ}\text{C}$ 下吸收铂成淡绿色的 $\text{CaO}\cdot\text{PtO}_2$ 。使用中要严格控制温度, 温度过高 CaO 成粉状, 增大阻力, 太低则变成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 失去作用。回收效率达 97%, 一般至少可达 80% 以上。

第四种是分层法, 把整个装置分成三层, 最上层为 90%Pt、10%Rh 网, 中间为四张 80%Pd、20%Au 捕获网以回收失落的铂尘, 下层为一层很薄的碱金属制的多孔衬垫。

2. 非铂催化剂

鉴于铂是贵金属, 且供不应求, 长期以来, 进行着非铂催化剂的研究。非铂催化剂的研究主要集中于铁系和钴系的范围。用铁系催化剂完全代替铂网, 因氧化率不及铂网高, 故极少采用。较多的是将铁系催化剂与铂网联合使用, 国内外对铂网与铁铈相结合的两段催化氧化已