

81.443
HLS

硝酸与硝铵 生产工艺测算技术

- 黄丽生著
XIAOSUAN
- XIAOAN
SHENGCHAN
- GONGYI
CESUAN
- JISHU

浙江科学技术出版社

内 容 提 要

作者从长期的生产实践中较系统地总结了硝酸及硝酸铵(学名硝酸铵)生产工艺的测算技术,这给该化工产品的技术经济分析和核算、工艺条件的优化,生产流程和设备的改革提出了测算依据,可供本专业生产、设计及大专院校有关专业人员参考,也可作为其他化工产品生产工艺测算时的参考材料。

硝酸及硝酸铵生产工艺测算技术

黄丽生 著

*

浙江科学技术出版社出版

浙江新华印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

开本787×1092 1/32 印张3.75 字数83,000

1986年11月第 一 版

1986年11月第一次印刷

印数: 1—5,200

统一书号: 15221·124

定 价: 0.90 元

责任编辑 吕粹芳

封面设计 紫 静

前 言

化工产品的技术经济分析和核算、生产工艺条件的优化、流程和设备的改革，都要求我们对化工工艺和设备的性能提供准确、完整的计算数据，这就促使我们对每一瞬间都变化着的化工过程进行定期的测算工作。硝酸及硝铵生产工艺测算技术是在这一生产实践中总结出来的。

书中硝酸生产部分的测算共二十节，硝铵生产部分的测算共八节，每节都提出了测算应用公式，并举出了实际计算例子。书中的大部分章节都在近几年的有关杂志上刊载过，引起了生产、教学和设计科研部门专业人员的兴趣，认为提出的计算方法较为简便、实用。由于广大读者的鼓励和支持，促使我将这方面的资料作了充实并系统化，完成了这本书的编写工作。成此书，历十年之久。编写期间，陈五平、舒季钊、马志桦、江清等学者和专家给予不少帮助和鼓励，深为感激。书中百分比，一般指重量百分比，若是体积百分比，则另有说明。

全书的审核工作，由舒季钊同志完成的，他在繁重的教学和科研工作之余，付出了辛勤的劳动，对本书提出了许多宝贵的意见，在此深致谢意。书中错误之处恳请读者批评指正。

黄丽生

1985年5月

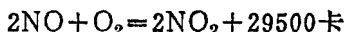
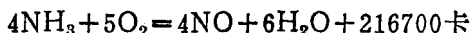
目 录

一、硝酸生产工艺测算技术	(1)
(一) 产品硝酸的产量	(2)
(二) 产品硝酸的理论耗氮定额	(5)
(三) 各种氮损失率	(6)
(四) 氮流量的测定和校正	(12)
(五) 产品硝酸的实际耗氮定额	(20)
(六) 氮空气比和氮浓度	(20)
(七) 一次空气的流量	(22)
(八) 二次空气补加量及系统冷凝酸量	(22)
(九) 氮氧化混合气体的配制	(26)
(十) 氮氧化反应前后气体的比例系数	(30)
(十一) 氮接触氧化的反应速度	(35)
(十二) 氧化炉的热损失	(39)
(十三) 氮浓度的缓冲作用	(42)
(十四) 废热锅炉循环倍率	(45)
(十五) 硝酸吸收塔塔板吸收率	(48)
(十六) 一氧化氮氧化反应的速度	(56)
(十七) 酸吸收率之比例系数	(61)
(十八) 硝酸吸收率	(67)
(十九) 消耗脱盐水定额	(70)
(二十) 倒酸泵及冷凝酸泵扬量	(76)
参考文献	(78)
二、硝酸铵生产工艺测算技术	(79)
(一) 氮流量	(82)

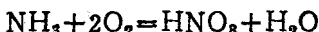
(二) 中和过程的损失	(84)
(三) 中和器的热损失	(89)
(四) 蒸发损失	(92)
(五) 造粒过程的硝铵损失	(94)
(六) 产品硝铵的耗氨定额	(95)
(七) 硝铵溶液泵扬量	(97)
(八) 蒸发器	(98)
参考文献	(101)
三、附录	(102)
(一) 硝酸水溶液的密度	(102)
(二) 中和过程不同浓度的硝酸和硝铵溶液与蒸发蒸汽量的 关系	(104)
(三) 不同浓度硝铵溶液浓缩时的蒸发蒸汽量	(105)
(四) 饱和水蒸气的性质	(106)
(五) 硝酸水溶液浓度与密度的关系	(107)
(六) 不同压力下硝铵水溶液的沸点	(107)
(七) 硝铵溶液的粘度(厘泊)	(112)
(八) 一氧化氮氧化速度式的积分	(112)

一、硝酸生产工艺测算技术

工业上几乎全部采用氨氧化法生产硝酸。此法将氨在以铂网为主体的网状铂合金触媒作用下，接触氧化生成一氧化氮，然后将一氧化氮氧化成二氧化氮，最后用水吸收二氧化氮生成一定浓度的硝酸。生产过程的主要反应如下：



氨接触氧化生成硝酸的总反应（不计副反应）为



氨氧化生产硝酸的各种工艺流程大同小异，其生产方法的区别，一般以氨氧化和酸吸收两部分的操作压力来区分。

常压法：氨氧化及酸吸收压力为 1 公斤力/厘米²（绝）左右。

综合法：氨氧化为常压；酸吸收为中压，2.5~5 公斤力/厘米²。

中压法：氨氧化和酸吸收均为中压，2.5~5 公斤力/厘米²。

高压法：氨氧化和酸吸收均为高压，7~10 公斤力/厘米²。

双加压法：氨氧化为中压，酸吸收为高压。

近十多年来，硝酸生产的发展趋势是提高操作压力，这就

注：1 卡=4.1868 焦

注：1 公斤力/厘米²=9.80665×10⁴帕

相应地提高了设备的生产强度，提高了成品硝酸浓度，并降低了硝酸尾气中的氧化氮浓度。同时在生产系统中回收能量方面实现余热有余，进一步降低了产品成本。图 1 所示为中压法硝酸生产的概略流程。

液氨过滤器 1 滤去液氨中的油污，液氨蒸发器中的液氨在 5 公斤力/厘米²压力下蒸发为气氨，水被冷却至约 18℃ 进入吸收塔，用以移去酸吸收过程产生的热量。气氨在气氨过滤器除去液氨雾滴后，在氨预热器中预热到 30℃ 左右，进入氨-空气混合器与来自空气压缩机压力为 4.5 公斤力/厘米² 的空气均匀混合，并在混合气过滤器 2 中除去机械杂质进入氧化炉。氨和空气中的氧借助铂触媒作用在 800~900℃ 生成一氧化氮。反应后的气体在氧化炉下部的废热锅炉中被冷却至约 260℃，在尾气预热器被来自吸收塔的尾气冷却至约 215℃，在快速冷却器中被吸收塔回水进一步冷却到 25℃ 后，进入吸收塔下部的氧化塔。这时气体中约 85% 以上的一氧化氮转化为二氧化氮，被脱盐水吸收生成浓度约 54% 硝酸。继而在漂白塔中借助二次空气脱除溶解在酸中的氮氧化物气体后成为成品硝酸。

空气中的机械杂质在空气过滤器中滤去。空气压缩机由蒸汽透平和尾气透平驱动，进入蒸汽透平的过热蒸汽温度约为 390℃，压力为 24 公斤力/厘米²。

快速冷却器中产生的冷凝酸经冷凝酸泵 3 送入吸收塔上部。

(一) 产品硝酸的产量

对成品硝酸作出准确的计量是考核该产品原、材料动力消耗以及生产技术经济指标的基本依据。同时，产品的产量也是

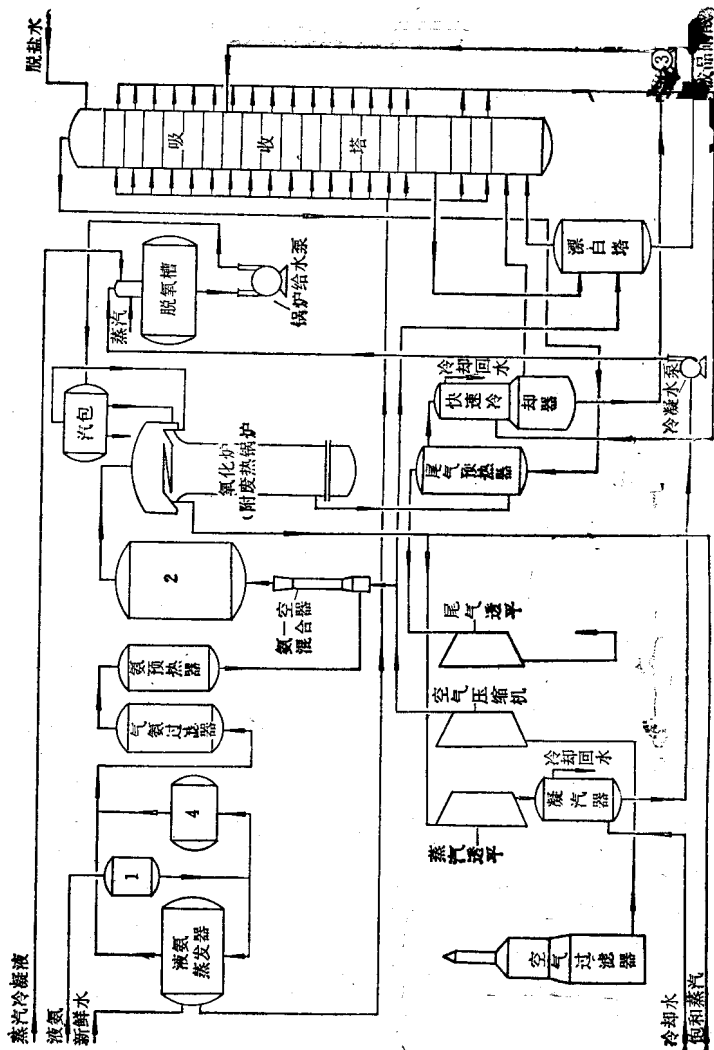


图1 中压法硝酸生产概略流程图

1.液氨过滤器 2.混合气过滤器 3.冷凝酸泵 4.氨蒸发器

整个生产工艺测算的基准数据之一。

单位时间内硝酸的产量，通常是测定酸浓度、温度及酸贮器单位时间内液位变化的差值而得出。成品硝酸的密度由它的浓度和温度所决定。

圆柱体酸贮器按下式计算硝酸的产量：

$$G = \pi R^2 (H_2 - H_1) \cdot C \cdot r \quad (1-1)$$

式中：G——浓度为100%的硝酸产量，吨/小时；

R——酸贮器的半径（内径），米；

H₁——酸贮器始液面高度，米；

H₂——酸贮器终液面高度，米；

C——硝酸浓度，%；

r——硝酸密度，克/厘米³。

球形酸贮器按下式计算硝酸产量：

$$\begin{aligned} G &= \frac{\pi}{3} (H_2^2 - H_1^2) (3R - (H_2 - H_1)) \cdot c \cdot r \\ &= \frac{\pi}{3} \Delta H (H_2 + H_1) (3R - \Delta H) \cdot c \cdot r \quad (1-2) \end{aligned}$$

为使成品硝酸的产量数据准确，数据测定期间生产工艺条件要控制稳定，选择成品酸浓度有代表性的取样点（例如酸贮器进酸管处的取样点较其底部的取样点更具有代表性），同时要求酸贮器制作时要考虑到进酸时液面的平稳（例如将进酸管插到贮器的底部，并设有分布器）等。

【例题】圆柱体酸贮器的内径为6米，硝酸温度为50℃，测得硝酸浓度为52%。测定时贮器初液面高度为3米，2小时后液面高度为4.1米，试根据测定数据计算硝酸产量。

解：根据硝酸温度50℃，浓度52%查附录（一）得硝酸密度为1.2856克/厘米³，则硝酸小时产量为

$$\begin{aligned}
 G &= \pi R^2 (H_2 - H_1) \cdot c \cdot r \\
 &= 3.14 \times 3^2 \times (4.1 - 3) \div 2 \times 0.52 \times 1.2856 \\
 &= 10.39 \text{ 吨/小时}
 \end{aligned}$$

小时产量折100%硝酸为10.39吨，折52%的成品酸为19.98吨。

(二) 产品硝酸的理论耗氨定额

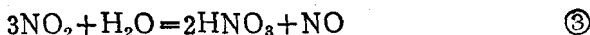
氨接触氧化法制取硝酸，首先是氨在触媒作用下氧化得到一氧化氮：



生成的一氧化氮进一步氧化为二氧化氮：



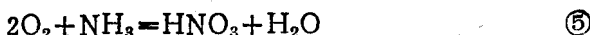
二氧化氮用水吸收生成硝酸并放出一氧化氮：



式②×3 + 式③×2 整理得：



式④+式①整理得出硝酸生产的总反应式：



由式⑤得出生产一吨成品硝酸（浓度100%）理论耗氨定额是：

$$A = \frac{17}{63} \times 1000 = 270 \text{ 公斤氨/吨100\%硝酸 (1—3)}$$

由上可知，理论耗氨定额的获得是基于以下几点：

(1) 氨的接触氧化反应完全按反应式①进行，即氨氧化为一氧化氮的氧化率为100%。

(2) 氧化氮气体的吸收率按100%计。

(3) 整个生产工艺过程中无任何其他损失。

由实践得知，在硝酸生产过程中，氨的氧化及氮氧化物被

水吸收只能进行到一定的限度，加上生产过程中的其他多种损失，致使实际耗氮定额高于理论耗氮定额。

(三) 各种氮损失率

硝酸生产过程中各种有效成分的损失都会影响产品的消耗定额。如果我们通过工艺测定并计算出反映生产过程中各个环节的氮损失系数，将有助于发现生产过程中的先进因素与薄弱环节，从而为改善生产工况提供数据。

将氨-空气(或富氧空气)混合气最后加工成硝酸的过程中存在着一系列损失：①氨不能全部氧化生成一氧化氮的氨氧化损失。②氮氧化物水吸收不完全而造成的吸收损失。③可见损失；诸如成品硝酸中残存有 N_2O_4 造成的损失，换热设备、塔器的滴漏损失等，这类损失可以用工艺测定和计算得出其损失率。④不可见损失，这类损失在生产过程中尚无法用计量仪器或化学分析手段检测到。上述各种损失用图 2 表示如下：

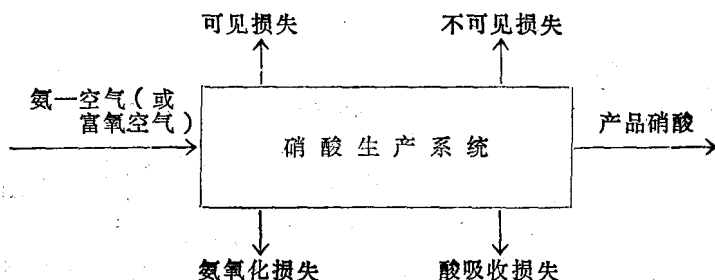


图 2 硝酸生产过程中的损失

1. 氮的总损失率 R_{Σ} ：硝酸生产过程中有效成分的各种损失都可以折算为氮损失。这使产品硝酸的实际氮耗超过理论氮耗值。单位产品的理论氮耗 g_0 与实际氮耗 g_T 之比称为氮的利

用率，以 η 表示。

$$\eta = \frac{g_p}{g_r}$$

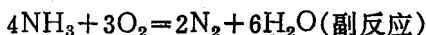
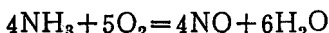
以计量一个生产周期内成品酸贮器得到的产品和同期消耗的氨量来考核氨利用率时，上式可表示为：

$$\eta = \frac{\text{生产周期内得到的100\%硝酸(吨)} \times 270}{\text{生产周期内耗用的原料氨气(公斤)}}$$

这样，生产过程氨的总损失率 $R_{\text{总}}$ 可表示为：

$$R_{\text{总}} = 1 - \eta \quad (1-4)$$

2. 氨氧化损失率 $R_{\text{氧}}$ ：氨与空气（或富氧空气）混合后经触媒作用，其中 $\alpha_{\text{氧}}$ 份氨反应生成有效成分一氧化氮，其余 $(1 - \alpha_{\text{氧}})$ 份氨被氧化生成元素氮。反应如下：



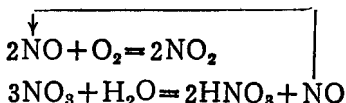
$\alpha_{\text{氧}}$ 即为通常所说的氨氧化率，它表示为：

$$\alpha_{\text{氧}} = \frac{\text{氨氧化后生成的 NO 折算为氨的重量\%}}{\text{氨氧化反应前氨的重量\%}}$$

那么，氨在氧化过程中的损失率 $R_{\text{氧}}$ （即按副反应进行的份数），表示为：

$$R_{\text{氧}} = 1 - \alpha_{\text{氧}} \quad (1-5)$$

3. 酸吸收损失率 $R_{\text{吸}}$ ：氨氧化得到的 NO 进一步氧化成为 NO_2 可用下面化学反应表示：



该反应在酸吸收塔中循环进行，最后仍有少量氮氧化物从尾气中排出造成损失。该过程的一氧化氮利用率实际上可用酸吸收

率 B 表示:

$$B = \frac{\text{NH}_3\% \cdot \alpha_{\text{氨}} - \beta \text{NO}_x\%}{\text{NH}_3\% \cdot \alpha_{\text{氨}}}$$

式中: $\text{NH}_3\%$ ——氨浓度(体积);

$\alpha_{\text{氨}}$ ——氨氧化率(体积%);

$\text{NO}_x\%$ ——硝酸尾气中含 $(\text{NO} + \text{NO}_2)\%$ (体积);

β ——比例系数, 即

$$\beta = \frac{\text{尾气体积流量(标米}^3\text{/小时)}}{\text{氧化炉入口混合气体积流量(标米}^3\text{/小时)}}$$

比例系数 β 的计算在酸吸收率计算一节中将详细介绍。

从酸吸收率 B 的定义清楚地看到, 它与氧化率 $\alpha_{\text{氨}}$ 有关。以原料氨浓度为基准, 经氧化生成的一氧化氮进一步氧化成二氧化氮, 在酸吸收过程中得到的收率应表示为 $\alpha_{\text{氨}} \cdot B$ 。考虑酸吸收前的基准为 $\alpha_{\text{氨}}$, 故得出酸吸收损失率 $R_{\text{氨}}$ 为:

$$R_{\text{氨}} = \alpha_{\text{氨}} - \alpha_{\text{氨}} \cdot B = \alpha_{\text{氨}}(1 - B) \quad (1-6)$$

【例题】混合气中氨浓度为10%(体积), 氨氧化率为97%, 硝酸尾气中含氮氧化物为0.2%(体积), 试求生产过程中氨氧化损失和酸吸收损失。设该生产过程尾气体积流量和氨-空气混合气流量之比值系数为1.02。

解: 已知氨氧化率为 $\alpha_{\text{氨}} = 97\%$, 由式(1-5)得氨氧化损失率为:

$$R_{\text{氨}} = 1 - \alpha_{\text{氨}} = 1 - 0.97 = 0.03$$

酸吸收率为:

$$B = \frac{0.10 \times 0.97 - 1.02 \times 0.002}{0.10 \times 0.97} = 0.979$$

由式(1-6)得酸吸收过程的损失率:

$$R_{\text{吸}} = \alpha_{\text{氧}}(1-B) = 0.97 \times (1-0.979) = 0.0204$$

4. 可见损失率 $R_{\text{可见}}$: 在成品硝酸中通常溶有 N_2O_4 , 它随产品带入酸贮器后排入空气, 造成有效成分的损失。此损失可以通过仪器测量或化学分析得出溶解于酸中之 N_2O_4 的浓度, 折算为氨的损失。又如冷却器中的冷凝酸或氧化氮气体漏入冷却水中, 我们同样可以测定得出冷却水中的酸含量, 并将其折算为氨损失。再如换热器中的氧化氮气体漏入尾气中, 我们测定尾气成分的变化 (含 NO_x 浓度的改变), 也可计算出这部分氧化氮的泄漏量, 最后同样能换算为氨损失。总之, 此类损失可以通过测定将其有效成分的损失计算出来并换算为氨损失, 这样就可用消耗的总氨气量的重量百分率表示它们的损失率。例如:

成品酸中溶解的 N_2O_4 的损失率 $R_{\text{溶}}$ 为

$$R_{\text{溶}} = \frac{G \times C_{\text{N}_2\text{O}_4} \times 1000 \times \frac{17}{46}}{Q_{\text{NH}_3}} \quad (1-7)$$

式中: G ——成品酸产量, 吨/小时;

$C_{\text{N}_2\text{O}_4}$ ——成品酸中含 N_2O_4 %;

Q_{NH_3} ——消耗的总氨气量, 公斤/小时。

漏入冷却水中的酸的损失率 $R_{\text{酸}}$ 为

$$R_{\text{酸}} = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{HNO}_3} \frac{17}{63}}{Q_{\text{NH}_3}} \quad (1-8)$$

式中: $G_{\text{H}_2\text{O}}$ ——冷却水量, 米³/小时;

C_{HNO_3} ——冷却水中酸含量, 公斤/米³。

工艺过程中不同类型的可见损失率, 还可以根据不同条件导出其损失率的表示式, 氮氧化物气体漏入尾气中的损失率见

以下示例。

【例题】 试写出硝酸生产中尾气预热器的损失率（尾气预热器在氧化炉的废热锅炉之后）。已知条件：氧化炉处理的氨气量为 $Q_{\text{NH}_3} = 3000$ 标米³/小时，混合气中氨浓度为 $C_{\text{NH}_3} = 10\%$ （体积），氨氧化率 $\alpha_{\text{氨}} = 96\%$ ，尾气中含余氧 $C_{\text{O}_2} = 3\%$ ，尾气预热器进口尾气含氮氧化物浓度 $C_{1\text{NO}_x} = 0.2\%$ （体积），出口尾气中氮氧化物浓度 $C_{2\text{NO}_x} = 0.25\%$ ，进尾气预热器的氧化氮气的浓度 $C_{3\text{NO}_x} = 9\%$ （体积）。

解：设尾气流量为 $Q_{\text{尾}}$ （标米³/小时），氧化氮气从管内漏入管间为 Q_x （标米³/小时）。将题设条件示于图 3，并列出该工况的物料衡算式如下：

$$Q_{\text{尾}} \cdot C_{1\text{NO}_x} + Q_x C_{3\text{NO}_x} = (Q_{\text{尾}} + Q_x) \cdot C_{2\text{NO}_x}$$

化简得：

$$Q_x = \frac{Q_{\text{尾}} (C_{2\text{NO}_x} - C_{1\text{NO}_x})}{C_{3\text{NO}_x} - C_{2\text{NO}_x}} \quad (1-9)$$

式中： $Q_{\text{尾}} = \beta \cdot Q_{\text{混}} = \beta \frac{Q_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_3}}$

结合式（1—9）得到损失率的计算式

$$\begin{aligned} R_{\text{尾}} &= \frac{Q_x \cdot C_{3\text{NO}_x}}{Q_{\text{NH}_3}} \\ &= \frac{\beta \frac{Q_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_3}} (C_{2\text{NO}_x} - C_{1\text{NO}_x}) \cdot C_{3\text{NO}_x}}{Q_{\text{NH}_3} (C_{3\text{NO}_x} - C_{2\text{NO}_x})} \\ &= \frac{\beta C_{3\text{NO}_x} (C_{2\text{NO}_x} - C_{1\text{NO}_x})}{C_{\text{NH}_3} (C_{3\text{NO}_x} - C_{2\text{NO}_x})} \quad (1-10) \end{aligned}$$

由题知 $\alpha_{\text{氨}} = 96\%$ ， $C_{\text{O}_2} = 3\%$ ， $C_{\text{NH}_3} = 10\%$ （体积），查图 8 得比例系数 $\beta = 0.8539$ ，代入式（1—10）得出该工况下损失率为：

$$R_{\text{尾}} = \frac{0.8539 \times 0.09 \times (0.0025 - 0.002)}{0.1 \times (0.09 - 0.0025)}$$

$$= \frac{8.539 \times 10^{-1} \times 9 \times 10^{-2} \times 5 \times 10^{-4}}{8.75 \times 10^{-3}} = 0.00439$$

该生产条件下尾气预热器损失率是0.439%。

综上所述，各项可见损失都是可以用损失率的计算式表示。将各项局部可见损失率归纳为一项总的可见损失率 $R_{\text{可见}}$ 。

$$R_{\text{可见}} = \frac{Q_{\text{可见}}}{Q_{\text{NH}_3}} = \sum R_{\text{溶}} + R_{\text{HNO}_3} + R_{\text{尾}} + \dots \quad (1-11)$$

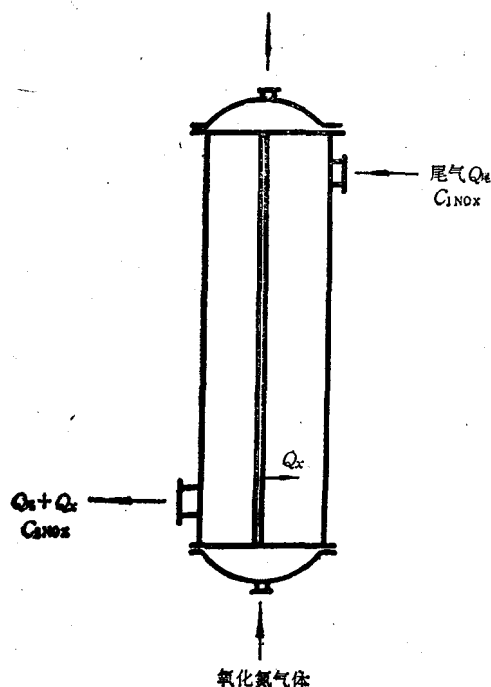


图3 尾气预热器的损失

当然分项的可见损失率，除上述例子外，视其不同生产条件的不同损失率，可根据具体情况加以总结归纳，得出计算结果。

应当指出，式(1-11)中的 $Q_{\text{可见}}$ 是以氮损失量(公斤)表示的可见损失， Q_{NH_3} 是硝酸生产中消耗的总氮量(公斤)。

5. 不可见损失率 $R_{\text{不可见}}$: 这种类型的损失率，不同于上面介绍的四个损失率，在现实的生产工艺过

程中，此类损失难以用检测的方法得出定量数据。好在我们有了以上的讨论基础，可将总损失率减去各项分损失率，间接地得出这项不可见损失率 $R_{\text{不可见}}$ ：

$$R_{\text{不可见}} = R_{\text{总}} - (R_{\text{氨}} + R_{\text{吸}} + R_{\text{可见}}) \quad (1-12)$$

分别以 (1-4)、(1-5)、(1-6) 式代入 (1-12) 式，得到：

$$\begin{aligned} R_{\text{不可见}} &= (1-\eta) - [(1-\alpha_{\text{氨}}) + \alpha_{\text{氨}}(1-B) + R_{\text{可见}}] \\ &= \alpha_{\text{氨}}B - \eta - R_{\text{可见}} \end{aligned} \quad (1-13)$$

这里的 $R_{\text{不可见}}$ 和 $R_{\text{总}}$ 、 $R_{\text{氨}}$ 、 $R_{\text{吸}}$ 、 $R_{\text{可见}}$ 同样表示的是氨的损失率。

损失率 $R_{\text{氨}}$ 和 $R_{\text{吸}}$ 是硝酸生产中氨氧化不完全及酸吸收不完全所造成的损失，也可认为是可见损失。但它们是由该两过程进行的限度所决定的典型损失率，对于任何不同硝酸生产方法都适用。为此我们把它从可见损失率中单独分离出来。

可见损失率 $R_{\text{可见}}$ 由各种不同工况下的分损失率组成。使用分损失率计算式 (1-10) 时，只要有 $C_{1\text{NO}_2}$ 、 $C_{2\text{NO}_2}$ 、 $C_{3\text{NO}_2}$ 、 C_{NH_3} 等项分析数据，就能得出较准确的计算结果。计算式 (1-7) 和 (1-8) 不但要求分析数据 $C_{\text{N}_2\text{O}_4}$ 和 C_{HNO_3} 准确，也要求流量值 G 、 $G_{\text{H}_2\text{O}}$ 的计量准确，所以在使用该两式时需要对该生产工况下有关流量的计量进行定期的标定。

同样上面提到的总损失率 $R_{\text{总}}$ 牵涉到氨利用率 η ，也要求对氨气流量作定期的标定。

(四) 氨流量的测定和校正

测定氨的流量是考核产品硝酸的氨消耗定额和工艺设计指标及装置生产性能的重要数据。如果以校正后的氨流量为基数，将生产中存在的各种有关损失折算为氨损失率，那么对生