

中等專業學校教學用書

硝酸生产

С. И. 卡尔金 С. П. 別屠諾夫

И. С. 米特罗波夫斯基 著



化学工業出版社

01

С.И.卡尔金 · С.П.別屠諾夫

И.С. 米特罗波夫斯基

硝酸生产

傅宪謨 譯

薛士栋 校

化学工業出版社

000499

011227

本書專講接觸氧化法從氮製造硝酸的工藝學。書中詳述了這種生產過程的物理化學原理；詳述了應用最廣的生產流程、最重要的設備；簡要地談到工藝過程的控制方法。

原書系根據蘇聯固定氮工學教學大綱編成，并經蘇聯化工部教育司审定作為中等技術學校教學參考書之用。對於硝酸及其有關工業部門的工程師和技術員也有很大的參考價值。

С. И. КАРГИН, С. П. ПЕТУНОВ,
И. С. МИТРОПОЛЬСКИЙ

**ПРОИЗВОДСТВО
АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ**

ГОСХИМИЗДАТ (МОСКВА, ЛЕНИНГРАД—1949)

硝酸生產

傅憲謨 譯

薛士棟 校

化學工業出版社（北京安定門外和平北路）出版

北京市書刊出版業營業許可証出字第092號

北京市印刷一廠印刷 新華書店發行

開本：850×1168. 1/2

印張：10 1/2

字數：246 千字

定價：（10）1.90元

1957 年四月第一版

1957 年四月第一次印刷

印數：1—2,534

書號：0110

目 录

	頁數
前言.....	0
緒論.....	10
硝酸在国民經济中的意义.....	10
制造硝酸的方法.....	11
氨氧化法制造硝酸的發展簡史.....	11
硝酸的品种.....	13
第一章 硝酸和氮氧化物的性質.....	15
1. 硝酸的物理性質.....	15
2. 硝酸的化学性質.....	20
3. 氮氧化物.....	21
一氧化二氮.....	21
一氧化氮.....	22
二氧化氮.....	23
三氧化二氮.....	24
五氧化二氮.....	24
測驗題和習題.....	24
第二章 制造硝酸用的原料.....	26
1. 氨.....	26
物理性質.....	26
化学性質.....	28
对工業用氨之要求.....	29
2. 空气.....	30
3. 氧.....	32
4. 水.....	32
習題.....	33
第三章 氨的接触氧化.....	34
1. 触媒的形狀.....	35
2. 触媒强度.....	38
3. 接触度.....	40

温度的影响	40
触媒組成之影响	41
压力的影响	41
触媒强度的影响	42
設備材料之影响	42
4. 氨-空气混合气与氨-氧混合气的爆炸性	43
5. 混合气之組成	45
6. 接触網温度之計算	48
混合气組成之确定	49
氨氧化气的数量和組成之确定	49
理論温度昇高值之确定	51
7. 触媒之中毒	54
8. 接触網之再生	56
9. 铂之損失	57
10. 触媒的寿命	59
11. 接触氧化器的最适宜的操作条件	60
習題	61

第四章 氮氧化物的氧化和吸收.....63

1. NO 氧化为 NO_2	63
混合气平衡組成的求法	64
NO 氧化为 NO_2 的反应速度	66
2. NO_2 聚合为 N_2O_4	74
3. 二氧化氮的水吸收	77
NO_2 吸收度的求法	78
吸收过程之温度条件	84
氨氧化气的組成对制出之酸的濃度之影响	85
填料表面积和淋洒密度	86
压力对产品酸的濃度之影响	89
單位产品所需的吸收容积	90
氨氧化气中氧的含量对單位产品所需吸收容积的影响	92
酸吸收度对單位产品所需吸收容积大小的影响	95
習題	96

第五章 制造硝酸生产設備所用的材料.....98

1. 金屬	99
-------	----

鋼和生鉄·····	100
鉛·····	101
鋁·····	102
錫·····	103
鉻·····	103
耐酸鋼和耐酸生鉄·····	104
2. 非金屬材料·····	103
天然耐酸材料·····	103
耐酸陶器·····	111
石鑄件·····	112
耐酸水泥·····	113
襯墊材料·····	114
保護塗料·····	114
第六章 製造稀硝酸用的工厂設備 ·····	116
1. 常压下操作的裝置·····	116
流程·····	116
設備·····	121
工艺条件·····	142
系統的開車与停車·····	145
計劃檢修·····	148
設備的單位强度規格·····	150
2. 加压下操作的裝置·····	150
流程·····	150
設備·····	155
工艺条件·····	176
系統的開車与停車·····	177
計劃檢修·····	180
設備的單位强度規格·····	180
3. 綜合法制稀硝酸·····	181
流程·····	181
設備的單位强度規格·····	183
第七章 氨氧化气的碱吸收 ·····	184
1. 氮氧化物的碱吸收·····	184
2. 亞硝酸鹽类氧化为硝酸鹽类(轉化)·····	186

3. 碱吸收所用原料及所得产品之规格	188
纯碱	188
苛性钠	188
苛性钾	189
石灰	189
硝酸钠	190
亚硝酸钠	191
硝酸钾	191
硝酸钙	191
4. 工艺流程及设备	192
硝酸钠之制造	192
亚硝酸钠之制造	202
硝酸钙之制造	206

第八章 用稀硝酸制浓硝酸 208

1. 稀硝酸浓缩	208
浓缩过程的理论基础	208
工艺流程	215
设备	218
工艺条件	228
浓缩塔之开车与停车	229
2. 废硫酸浓缩	230
硫酸的性质	231
鼓式浓缩器的工艺流程	235
设备	237
工艺条件	240
浓缩器之开车与停车	241
塔式浓缩器	242
3. 混酸之制备	243
4. 酸之贮存	244

測驗題和習題 245

第九章 用液态氮氧化物制浓硝酸 246

1. 液态氮氧化物之制取	249
浓氮氧化物之制取	249
四氧化二氮之冷凝	250

2. 用液态氮氧化物制濃硝酸.....	253
工艺流程.....	256
設備.....	258
冷冻裝置.....	268
消耗系数.....	270
3. 用轉化气体制濃硝酸.....	271
4. 用加压法制稀硝酸系統中的液态氮氧化物制濃硝酸.....	273
5. 同时制取濃硝酸和稀硝酸的系統.....	275
測驗題和習題.....	277

第十章 硝酸生产过程之檢查和控制..... 279

1. 控制-計量和調節用的仪器.....	279
压力和温度之計量.....	279
气体和液体流量之計量.....	282
自动調節仪器.....	287
全車間保护用仪器.....	290
2. 生产的化学分析檢驗.....	292
接触度之測定.....	292
自动气体分析器.....	294
空气分析.....	297
廢气分析.....	299
氮氧化气中的一氧化氮和二氧化氮之測定.....	300
硝酸分析.....	302
廢硫酸之分析.....	304
亞硝酸鹽-硝酸鹽碱液之分析.....	306
測驗題.....	309

第十一章 硝酸生产的安全技术..... 310

1. 气体混合物和液态氮氧化物的爆炸危險性.....	310
氨.....	310
液态氮氧化物.....	312
爐气.....	312
由于其他原因所發生之爆炸.....	313
2. 各种气体、酸类和碱类作用的防护方法.....	313
气体的毒性作用.....	313
各种有害气体的防护设施和器械.....	315

防止酸、碱灼伤的措施和器械.....	317
3. 防火措施.....	318
4. 高压设备之操作.....	320
5. 对待电气设备的方法.....	321
6. 碰伤.....	323
7. 通风, 废气之净化.....	323
8. 废水之净化.....	325
測驗題.....	326
参考文献.....	326

前 言

現代硝酸生产的規模很大，工艺过程及其設備構造也比較复杂，因此有必要出版專門的教材以培养工程技术干部。这种書刊对中等技术学校的學員尤其需要，因此著者才編纂本書。

本書可供化工專科学 校作为研究 固定氮工学时 之教学参考書。在內容和範圍方面本書符合已批准的專科学 校教学大綱。

書中詳盡地敘述了制取硝酸的物理化学原理，掌握这些原理是了解硝酸制造工艺之必备条件。除了硝酸制造过程中的各种理論基础之外，書中还闡述了現代制造硝酸的流程，硝酸和硫酸的濃縮流程，并詳細敘述了主要設備。書中專有一章講述制造設備所使用的材料。

对于書中在工艺过程的进行方面，以及在設備和机器的維護方面的一些有关实际操作的敘述，只应把它作为控制工艺过程的方法的范例来对待。至于安全技术的梗概，則專有一章講述。

測驗題和習題，是为了便于讀者独立研究和复習本書某些章节。

凡對本書之指正和意見，著者均無任欢迎，并在此預致謝忱。

化学科学副博士 B.П. 馬尔科夫于审閱本書 手稿时提出許多宝貴意見和建議，謹致以深切的謝意。

著者

緒 論

硝酸在国民經济中的意义

硝酸是化学工業中最重要的产品之一，用于制造氮肥、染料、炸藥以及其他工業目的。

硝酸是制造下列各种氮肥的原料：硝酸銨 NH_4NO_3 、硝酸鈉 NaNO_3 、硝酸鉀 KNO_3 、硝酸鈣 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 及其他氮肥。

硝酸銨是最重要的和适用范围極广的肥料之一，在工業上也有用途。硝酸銨与易燃物質（如与泥炭等）的混合物是炸藥，在礦業、建筑、挖溝和开路时用于爆破作業，称为阿芒拿（аммоналы 硝氨炸藥）和硝斗（аммониты 黄色炸藥）。

用硝酸分解磷矿石时，制得硝酸鈣和磷酸的溶液，这种溶液可加工制成氮磷混合肥料。利用硝酸制造混合肥料比用硫酸有利得多。硫酸只起着分解磷矿的作用，它与磷矿作用时生成的硫酸鈣是肥料中的廢物，然而轉入肥料中的硝酸則是肥料的有效組成部分。

硝酸也可用于制造其他硝酸鹽类（硝酸鋇、硝酸銀等），这些硝酸鹽类用于各个不同的工業中。制造硝酸鹽类时，采用所謂“稀”硝酸，其濃度为 45—60%。

有机物进行硝化时，使用濃硝酸或其与硫酸之混合物。此时可制得許多非常重要的产品和半成品。

苯經過硝化則制得硝基苯，大量的硝基苯用来加工制成苯胺——染料生产中最重要の中間体。甲苯和苯酚經過硝化則可制得炸藥錯梯耳（三硝基甲苯）和苦味酸。用硝酸將萘氧化可使萘变成隣苯二甲酸，后者的酸酐用于苯胺染料工業和塑料工業。纖維素进行硝化可制得硝化纖維。

硝化法制硫酸的工業中需要大量的硝酸。

在有色冶金中用硝酸分离貴金屬。

制造硝酸的方法

在現在只具有历史意义的一种最老的制造硝酸的方法就是用硫酸分解鈉硝石 NaNO_3 。

1901 年开始用电弧法自空气中制取氮氧化物。这种方法是用力强的电磁鉄將电弧引伸成为圓盤狀，使空气通过电弧。这种方法由于电能的消耗量鉅大，因而很少应用。

第三种方法——氨的接触氧化法——是苏联和其他国家制造硝酸的主要的方法。

氨氧化法制造硝酸的發展簡史

很久以前即已开始研究氨的接触氧化过程。1839 年时曾經發現，当氨与空气的混合物通过內盛海绵狀鉑并加热至 300°C 的玻璃管时，鉑逐漸成为赤热状态；在反应物中發現硝酸和亞硝酸。但是，因为沒有一种制造大量氨的切实可行的方法，所以当时氨的接触氧化过程並沒有在实际生产中引起注意。

很久以后，在 1900 年重新开始了用鉑触媒进行氨氧化的研究工作。当时試驗出，在氨氧化过程中，除了氮氧化物之外，还可以制出元素氮；再有，不仅在用海绵狀鉑或鉑黑时，氨氧化过程的速度很快，而且在使用金屬鉑时速度也很快。

二十世紀初，由于冶金和煉焦化学工業之發展，氨的生产迅速發展起来，氨氧化制取硝酸也获得了广泛的使用。

在俄国，用氨制取硝酸的方法之發展在第一次世界大战的年代里具有很大意义，因为当时智利硝*进口很困难，而对硝酸之需要又日益增漲，另一方面，由于硫酸銨**禁止出口，俄国国内有着过剩的氨。

俄国的科学家和工程师們都研究自己的氨接触氧化的方法，最初在實驗室里，后来在中間試驗工厂进行。

* 智利硝——为智利（南美洲）出产的天然鈉硝石。

**当时是由煉焦副产工厂出来的煤气中获得氨，用硫酸吸收成为硫酸銨。

工程师 И.И. 安德列葉夫(И.И. Андреев), 应被認為是俄国硝酸工業的創始人。他曾研究了氨在鉑触媒上的氧化过程和氨氧化气的吸收过程, 創立了煉焦副产氨的淨制方法, 研究了建造吸收塔用的天然耐酸材料的性能并解决了一系列的其他有关硝酸生产方面的問題。

1916 年末在尤佐夫卡(Юзовка 即今斯大林諾城)建筑了第一个按照 И.И. 安德列葉夫的方法用氨制造硝酸的工厂。制造硝酸的原料是用煉焦副产回收工厂的氨水制出的氨。在一些不大的圓筒形(直徑 300 毫米)鑄鉄制接触氧化器内于常压下使氨通过鉑網进行氧化。这种設備的生产能力小, 一氧化氮的收率低。从接触氧化器出来的氨氧化气在硅鉄制的淋洒式冷却器内冷却。氮氧化物在几个直徑 3 米, 高 12—15 米的不大的花崗石塔内用水吸收。

这种方法在以后得到了改善, 在其他工厂内依此法建造了許多大型的制造硝酸的車間。

1928 年苏联第一个用合成氨制取硝酸的工厂投入了生产。氨的氧化在不大的接触氧化器内于 8—9 絕對气压下进行。氮氧化物在塔板式塔内用水吸收。

以后, 硝酸生产沿着同时研究与改善工艺过程、生产流程和設備構造的方向繼續往前發展。各个設備和裝置的能力, 由于尺寸加大和工艺过程的改善, 全部有了显著的增加。

例如, 氨空气混合气中氨的含量起初是 7—8% 体积, 那末后来氨的含量就改变为 12—13% 体积。这样, 就使得利用氨氧化时的反应热来获取蒸汽有了改善, 提高了所制出的硝酸的濃度, 增大了設備的能力。一氧化氮的收率由 80—85% 提高到 97—98%。

接触氧化器的尺寸大大地增加了。开始广泛采用合金鋼作为制造設備和管綫用的材料。

在現代的、于加压下制造硝酸的系統中, 能力不大的活塞式压缩机已被渦輪式压缩机所代替, 这种压缩机的能力达 3—4 万

立方米空气/小时。利用能量回收渦輪机*回收高压廢气的能量，使得制造过程大为經濟。

在硝酸制造中愈来愈广泛地使用氧气，把氧气导入混合气中可以强化生产过程。

用硫酸濃縮硝酸的过程也大大地改善了。主要設備的能力比最初增加了四到五倍。同时，原料的損耗大大減少，生产技术經濟指标也有了改进。

最近有了一种更完善的直接由氮氧化物制取濃硝酸的方法，亦即所謂直接合成濃硝酸法。

在头几个五年計劃年代中成長起来的氮素工厂使得苏联社会主义農業所必需的氮肥的产量能够急剧增高。要在高度的農業技术和化学化的基础上广泛地發展苏联的農業，那就需要进一步發展硝酸生产。

硝酸的品 种

在出产的硝酸中有：稀硝酸，其濃度为 47—60% HNO_3 ；和濃硝酸，其濃度为 96—98% HNO_3 。濃硝酸还可制成混酸——即濃硝酸与濃硫酸的混合物出售。

除了工業用的硝酸之外，还有試剂用硝酸。

大量的稀硝酸在同一个工厂內加工制成氮肥和硝酸鹽类。濃硝酸和混酸当作商品出售，通常为其他各种企業所需，主要是作有机物硝化之用。

出产的硝酸之質量、試驗方法、包裝和运输条件在相应的标准規格（全苏标准 OCT 或国定全苏标准 ГОСТ）中均有所規定。

OCT 15374—39 对稀硝酸的規格有下列要求**：

* 所謂能量回收渦輪机(рекуперационные турбины)或膨脹渦輪机(турбины расширения)就是利用壓縮气体(或蒸汽)的能来产生机械功的气体(或蒸汽)透平机。

** 在夏季稀硝酸的濃度允許降低：A級—降为47%，B級降为57%。

	A級	B級
HNO ₃ , 不少于.....	49%	60%
固体殘渣, 不多于.....	0.05%	0.05%

根据 ГОСТ 701—41, 濃硝酸应含有:

	1 級品	2 級品
HNO ₃ , 不少于.....	98%	96%
氮氧化物 (換算为 N ₂ O ₄), 不多于.....	0.3%	0.4%
固体殘渣, 不多于.....	0.05%	0.07%
H ₂ SO ₄ , 不多于.....	0.1%	0.2%

根据 ГОСТ 1500—42, 混酸应滿足下列要求:

	1 級品	2 級品
HNO ₃ , 不少于.....	89%	87%
H ₂ SO ₄ , 不少于.....	7.5%	7.5%
氮氧化物 (換算为 N ₂ O ₄), 不多于.....	0.4%	0.6%
固体殘渣, 不多于.....	0.12%	0.15%
水, 不多于.....	3.0%	4.5%

根据 ГОСТ 4461—48, 試剂用硝酸应含 54—68% HNO₃, 并应出产三种: 化学純的 (X.Ч.—Химическая чистая), 分析純的 (ч.д.а.—чистая для анализа) 和純的 (ч.— чистая)。

第一章 硝酸和氮氧化物的性質

1. 硝酸的物理性質

純硝酸是無色液体，比重 1.51，有刺鼻的窒息氣味。

硝酸的沸點為 86°C ；汽化潛熱 7250 卡/克分子，或 115 大卡/公斤；純硝酸的熔點為 41°C ；熔解潛熱為 600 卡/克分子，或 9.54 大卡/公斤。

雷雨之後，在空氣中和在雨水中含有極少量的游離硝酸。硝酸在游離狀態中存在的時間不長，並與空氣中所經常含有的為量極微的氮化合物。硝酸落入土壤內與鹼類化合物生成鹽類。

無水的（100%的）硝酸是不穩定的化合物。Д. И. 門德列葉夫在“化學原理”《Основа химии》一書中寫道：“去掉硝酸中除水合水以外的所有的水而不破壞硝酸本身，同時又不先使一部分硝酸轉變為低價氧化物，這是異常困難的。因為，如果硝酸中沒有多余的水存在，則硝酸是非常不穩定的”。

硝酸易溶解於任何數量的水中。硝酸溶解於水中時放出熱來（溶解熱）。

溶解熱可按下列式算出

$$Q = m \times \frac{n \times 8974}{n + 1.737}$$

式中 Q ——溶解熱，卡/克分子；

m ——酸的克分子數；

n ——1 克分子的酸所帶有的水之克分子數。

常常需要計算的是將某一種濃度（如 60%）的硝酸稀釋到較低的濃度（如至 50%）時放出多少數量的熱。

為此就需要計算由 100% HNO_3 稀釋至 60% HNO_3 和由 100% HNO_3 稀釋至 50% HNO_3 時所放出的熱量。兩者之差就相當於 60% 的酸稀釋至 50% 時所放出的熱量。

例题。求60%的酸稀釋至50%所放出的热量。

以1000克100%的硝酸或以下列数字作为計算基准:

$$\frac{1000}{63} = 15.87 \text{ 克分子 } \text{HNO}_3$$

稀釋1000克100%的硝酸时:

$$\text{可得 60\% 的} \dots\dots\dots \frac{1000}{0.6} = 1667 \text{ 克}$$

$$\text{可得 50\% 的} \dots\dots\dots \frac{1000}{0.5} = 2000 \text{ 克}$$

所含之水分分別如下:

$$60\% \text{ 的酸中} \dots\dots\dots 667 \text{ 克, 或 } \frac{667}{18} = 37.06 \text{ 克分子}$$

$$50\% \text{ 的酸中} \dots\dots\dots 1000 \text{ 克, 或 } \frac{1000}{18} = 55.56 \text{ 克分子}$$

相当于1克分子 HNO_3 所含的水:

$$\text{在 60\% 的酸中为} \dots\dots\dots \frac{37}{15.87} = 2.33 \text{ 克分子}$$

$$\text{在 50\% 的酸中为} \dots\dots\dots \frac{55.56}{15.87} = 3.5 \text{ 克分子}$$

因而將100%的酸稀釋至60%时所放出之热量为:

$$Q_1 = 15.87 \times \frac{2.33 \times 8974}{2.33 + 1.737} = 81590 \text{ 卡/公斤 } \text{HNO}_3$$

稀釋至50%时为:

$$Q_2 = 15.87 \times \frac{3.5 \times 8974}{3.5 + 1.737} = 95180 \text{ 卡/公斤 } \text{HNO}_3$$

或將60%的酸稀釋至50%时, 放出热量为:

$$Q_2 - Q_1 = 95180 - 81590 = 13590 \text{ 卡/公斤 } \text{HNO}_3$$

硝酸水溶液之比重随濃度之昇高而增加。在工厂和实验室的实际操作中利用此种关系来快速测定硝酸的濃度, 此时利用表1和表2。

用比重計測量酸的比重, 并記出进行測量时的温度。如該温度等于 20°C , 即可按表1直接找出酸的濃度, 表1中列有 20°C 时硝酸的比重与濃度之間的关系。如果測量比重时的温度不等