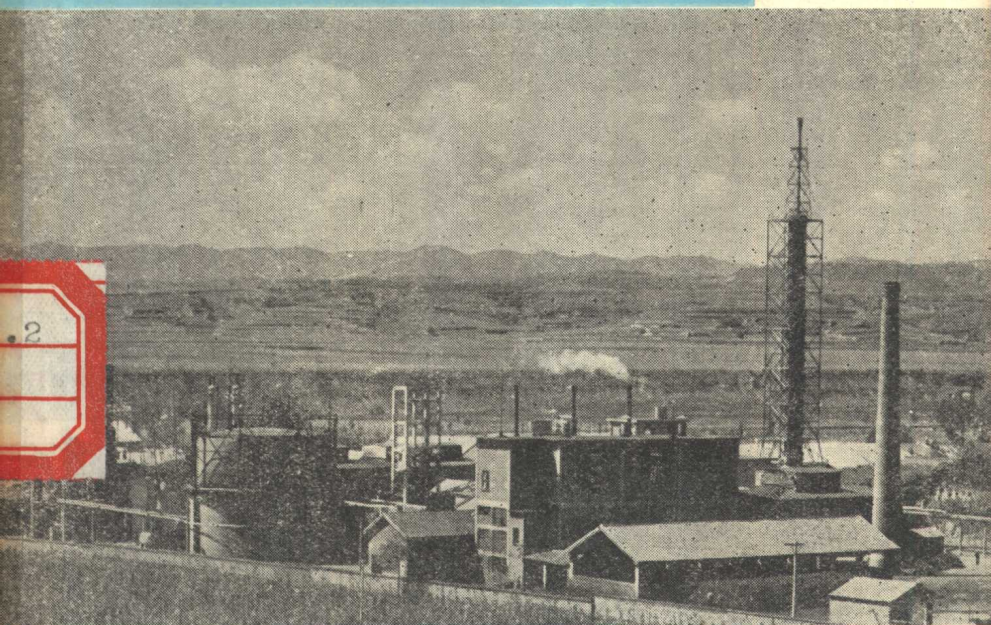


农业机械化丛书

小型氮肥厂 稀硝酸及硝酸铵的生产

大寨氮肥厂编





农业机械化丛书

小型氮肥厂
稀硝酸及硝酸铵的生产

大寨氮肥厂编

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书主要叙述了0.9公斤/厘米²压力下生产稀硝酸,和常压中和二段蒸发真空蒸发结晶生产硝酸铵的工艺流程及生产操作(此流程的规模适合于原年产五千吨的合成氨厂),与此同时也兼述了其他各种不同工艺流程,并一一作了比较。

全书共分五章:第一章为稀硝酸的生产;第二章为硝酸铵的生产;第三章为生产控制;第四章为机械维修;第五章为安全技术。

本书的编写工作在大寨氮肥厂党总支的领导下,由工人、干部、技术人员组成的“三结合”编写组编写。内容丰富,语言通俗易懂,可供生产硝酸铵的小型氮肥厂工人培训之用及工人自学提高之参考;同时也可供有关化工院校师生及设计研究单位的技术人员参考。

农业机械化丛书

小型氮肥厂

稀硝酸及硝酸铵的生产

大寨氮肥厂编

*

石油化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₃₂印张11³/₄插页1字数257千字印数1-13,250

1978年7月北京第1版 1978年7月北京第1次印刷

书号15063·化252 定价0.82元

限国内发行

《农业机械化丛书》

出版说明

在全国人民高举毛主席的伟大旗帜，贯彻执行以华主席为首的党中央抓纲治国的战略决策，团结战斗的大好形势下，为了大力宣传毛主席关于“农业的根本出路在于机械化”的教导，普及农业机械化知识，提高农业机械化队伍的思想、技术水平，发挥亿万群众的积极性和创造性，大搞农业技术改革，加快农业机械化的步伐，以适应普及大寨县和一九八〇年基本上实现农业机械化的需要，中央和地方有关出版社联合出版这套《农业机械化丛书》。

《农业机械化丛书》包括耕作机械、农田基本建设机械、排灌机械、植物保护机械、运输机械、收获机械、农副产品加工机械、化肥、农药、塑料薄膜、林业机械、牧业机械、渔业机械、农村小型电站、半机械化农具、农用动力、农机培训、农机管理、农机修理、农机制造等二十类。可供在生产队、公社、县从事农业机械化工作的贫下中农、工人、干部、知识青年和技术人员参考。

本书属于《农业机械化丛书》化肥类。

目 录

绪论

- 一、硝酸、硝酸铵在国民经济中的重要意义..... 1
- 二、我国小型硝酸铵厂的迅速发展..... 2
- 三、硝酸、硝酸铵的制造方法及其产品种类..... 3

第一章 稀硝酸的生产..... 5

第一节 硝酸和氮氧化物的性质..... 5

- 一、硝酸的物理性质..... 5
- 二、硝酸的化学性质..... 15
- 三、氮氧化物的性质..... 16

第二节 制造稀硝酸用的原料..... 24

- 一、氨..... 24
 - (一) 氨的物理性质..... 24
 - (二) 氨的化学性质..... 26

- 二、空气..... 28

- 三、水..... 30

- 四、水蒸汽..... 31

第三节 稀硝酸生产的几种流程..... 33

- 一、常压法..... 33
- 二、综合法..... 35
- 三、加压法..... 39
- 四、低压法..... 43
- 五、小型稀硝酸厂生产方法比较..... 45

第四节 氨的接触氧化..... 47

- 一、氨氧化反应的原理..... 47

二、触媒.....	50
(一) 铂系触媒.....	50
(二) 非铂触媒.....	62
三、生产条件的选择.....	64
(一) 温度.....	64
(二) 气体成分.....	68
(三) 气流速度.....	73
(四) 压力.....	78
(五) 氧化系统的爆炸及其预防措施.....	79
四、氮氧化部分的流程.....	82
五、氮氧化部分的设备.....	84
(一) 空气净化器.....	84
(二) 空气鼓风机.....	85
(三) 氮蒸发器.....	95
(四) 氮过滤器.....	96
(五) 氮-空气混合器.....	96
(六) 素瓷过滤器.....	98
(七) 氧化炉.....	100
(八) 废热锅炉.....	104
(九) 氧化过程附属设备.....	106
六、氮氧化过程的生产管理.....	108
(一) 原始开车.....	110
(二) 正常生产管理.....	118
(三) 不正常现象及事故处理.....	127
(四) 停车大修.....	133
第五节 由氮氧化物制造稀硝酸.....	134
一、吸收过程原理.....	135
(一) 一氧化氮的氧化.....	135
(二) 反应速度.....	142

(三) 二氧化氮聚合为四氧化二氮·····	155
(四) 二氧化氮的吸收·····	158
二、吸收系统流程·····	192
三、吸收设备及其维护·····	196
(一) 快速冷却器·····	196
(二) 吸收塔·····	197
(三) 旋涡水泵·····	203
(四) 离心泵·····	205
四、吸收过程操作管理·····	210
(一) 气体的冷却和除水·····	210
(二) 吸收塔的操作·····	211
(三) 不正常现象及事故的处理·····	215
第二章 硝酸铵的生产 ·····	222
第一节 硝酸铵的性质·····	222
一、多晶现象·····	223
二、吸湿性·····	224
三、结块性·····	225
四、爆炸危险性和起火危险性·····	226
第二节 硝酸铵生产的几种方法·····	232
一、常压中和造粒法·····	233
(一) 常压中和三段蒸发造粒法·····	233
(二) 常压中和一段蒸发造粒法·····	233
二、加压中和一段蒸发造粒法·····	236
三、加压中和无蒸发沸腾造粒法·····	238
四、常压中和二段蒸发真空蒸发结晶生产硝酸铵·····	242
第三节 氨和硝酸的中和过程·····	245
一、中和反应原理·····	245
二、中和过程流程·····	248
三、中和主要设备·····	250

四、正常操作管理	254
(一) 正常开车	254
(二) 正常停车	255
(三) 正常操作	256
(四) 事故处理	259
第四节 硝酸铵溶液的蒸发	261
一、蒸发过程原理	261
二、蒸发流程	270
三、蒸发主要设备	275
四、正常操作管理	290
五、真空蒸发过程的工艺条件选择	297
第五节 硝酸铵溶液的结晶	299
一、结晶原理	299
二、结晶流程	302
三、主要设备维护	303
四、正常操作管理	305
第六节 硝酸铵成品的包装、贮存及运输	313
第三章 生产控制	315
第一节 化学分析	315
一、气氮纯度的测定	315
二、混合气中氮浓度的测定	316
三、氮氧化率的分析	318
四、尾气中氮氧化物浓度及氧含量的测定	322
五、稀硝酸总浓度的测定	326
六、硝酸中四氧化二氮的测定	327
七、硝酸中氯根含量的测定	329
八、硝酸中铵盐含量的测定	329
九、硝酸铵溶液的分析(包括中和蒸发冷凝液的分析)	330
十、下水分析	332

十一、硝酸铵成品分析·····	335
第二节 自控简介·····	337
一、集中检测和自动控制的概况·····	337
二、化工生产中的仪表应用·····	339
三、氧化炉温度的串级调节系统·····	341
四、氧化炉氨、空气压力差恒值闭环自动调节系统·····	342
第四章 机械维修 ·····	345
一、设备的维护与检修·····	345
二、硝酸铵生产中常用的耐腐蚀材料·····	350
第五章 安全技术 ·····	354
一、防中毒·····	354
(一) 毒物和中毒·····	354
(二) 稀硝酸及硝酸铵生产中的毒物·····	355
(三) 防止中毒措施·····	356
(四) 防毒面具的构造和使用·····	357
二、防烧伤·····	359
三、防爆炸·····	360
四、防火灾·····	360
五、防触电·····	364
六、防机械损伤·····	365

绪 论

一、硝酸、硝酸铵在国民经济中的重要意义

硝酸是基本化学工业中重要产品之一，在各种酸中仅次于硫酸而居第二位。世界各国都大规模生产硝酸，这是由于硝酸及其盐类（以及硝基化合物），在国民经济中及国防工业上具有重要的意义。硝酸工业产品主要用于制造化学肥料（如硝酸磷肥，硝酸铵等）和炸药。此外，还用于制造染料、农药、照像材料、塑料、石油化工、合成纤维等其它重要工业生产。

用稀硝酸处理磷矿石，不仅代替了硫酸，而且又可制成很有价值的氮磷复合肥料，同时还可得到副产品氟和稀土金属。稀硝酸还可用来制造其它硝酸盐类肥料，如硝酸钾、硝酸钠、硝酸钙、硝酸磷钾等。而硝酸钾本身又是氮钾复合肥料。

浓硝酸与某些有机物作用所制得的各种产品及中间产品，是燃料工业部门不可缺少的原料，譬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中间体之一；将苯氧化得到的磷苯二甲酸，广泛使用在染料工业和塑料工业上。

将纤维素和甘油分别用硝酸硝化，可制成硝化纤维和硝化甘油，这是两种重要的发射药。甲苯和苯酚经过硝化制得的三硝基甲苯（TNT）和苦味酸，是重要的炸药。在炸药

中，绝大部分是以硝酸作为重要原料的。

此外，有色冶金工业，医药工业以及原子能工业等方面都需用到硝酸。

用硝酸和氨制成的硝酸铵（也简称硝铵），是肥效较高的氮肥之一，也是很好的安全炸药。因此，硝酸铵是很受广大贫下中农欢迎的一种产品，不仅可以作肥料大量用于农业生产上，而且可作为炸药，用于筑路造地和水利等基本建设上。

二、我国小型硝酸铵厂的迅速发展

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我国小氮肥工业战线上的广大工人、干部和技术人员以阶级斗争为纲，坚持党的基本路线，贯彻执行“独立自主、自力更生”和一整套“两条腿走路”的方针，有力地促进了小氮肥工业的发展。经过无产阶级文化大革命，小氮肥工业更加生气勃勃，发展更为迅速，形成了遍地开花、星罗棋布的局，为支援农业作出了重要的贡献。

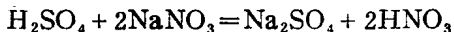
随着小氮肥厂的不断发展，作为氮肥的一个重要品种——硝酸铵也获得了很大的发展。广大贫下中农在农业学大寨、普及大寨县的群众运动中，不但把硝酸铵用作肥料，而且还用作炸药开山造地、搞水利建设、修梯田、建人造平原。因此，小型硝酸铵厂很受贫下中农欢迎，发展非常迅速。建设小型硝酸铵厂不但具有重要的经济意义，而且能备战、备荒、为人民，具有非常重要的战略意义。

近年来，我国小型硝酸铵厂的工人，技术人员，领导干部，认真贯彻执行“鞍钢宪法”，深入开展“工业学大庆”的群众运动，使硝酸、硝铵技术有了很大的发展。如在硝酸生产过程中改革了传统的流程，成功的设计了适合我国特点

的1.9绝压稀硝酸生产流程。创造了氧化炉新自控装置。实现了水射真空器在硝铵生产中的应用，大大节省了基建投资和便利管理与操作。

三、硝酸、硝酸铵的制造方法及其产品种类

制造硝酸的最早方法是用浓硫酸分解硝石 (NaNO_3):



因此法受到原料来源的限制，而且需要硫酸，故这种方法未能得到广泛采用。

1901年开始用电弧法自空气中制取氮氧化物。这种方法是用强力的电磁铁将电弧引伸成为圆盘状，空气通过电弧作用而使氮与氧直接化合成一氧化氮，再进一步加工制成硝酸。由于这种方法电能消耗巨大，因而也很少应用。

氨氧化法制造硝酸的过程，在很早以前就进行了研究。1839年发现，当氨与空气的混合物通过内盛海绵状铂并加热至300℃的玻璃管时，铂逐渐成为赤热状态，并在反应物中发现了硝酸和亚硝酸。但因制造大量氨的方法尚未实现，所以氨的接触氧化过程并没有在实际生产中引起注意。

在1900年重新开始了用铂触媒进行氨氧化的研究工作。当时试验指出，在氨氧化过程中，除了生成氮氧化物之外，还可以制出元素氮，并发现以铂作催化剂其反应速度更快。

十九世纪初，由于冶金和炼焦化学工业的发展，氨的生产迅速发展起来，氨氧化法制造硝酸也获得了广泛的使用。一九〇八年，在西德建成了第一套氨氧化法制硝酸的装置。

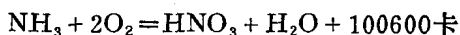
在第一次世界大战的年代里，各帝国主义国家大力发展军工生产。美国设计的第一个硝酸厂是在一九一六年投入运转的。一九一六年末俄国建成了第一个氨氧化法制硝酸的工

厂。其原料是用炼焦过程中副产回收的氨水制出的氨。氧化炉的直径为300毫米，是以铸铁制造的，在常压下氧化，氧化氮冷却器是铸铁材料，吸收塔是直径3米、高12~15米的花岗石塔。

在一九一三年工业合成氨法实现后，氨氧化法制造硝酸工业方面有了大步的发展。从此电弧法便被淘汰。

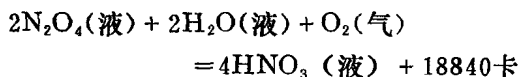
现在工业生产上几乎全部是将氨用接触法氧化，然后再将制得的氮氧化气体加工而成硝酸。

从氨接触氧化生成硝酸的总反应是：



这样制得的是稀硝酸（45~60%），若需获得浓硝酸（98%以上）可用浓缩的方法进一步处理。

二十世纪三十年代以后，从氮的氧化物直接合成浓硝酸，已在工业上实现。该法是将液态的氮氧化物与一定比例的水混合，在加压下通入纯氧作用而得：



浓缩法生产浓硝酸，以前均用硫酸作脱水剂，五十年代用硝酸镁溶液代替硫酸作脱水剂，在基建投资及管理方面均有所好转，现在大部分浓硝酸厂都用此法。

硝铵的制造是用氨中和稀硝酸得到硝铵溶液，以不同的加工方法制成片状或粒状的两种硝铵产品。

第一章 稀硝酸的生产

生产稀硝酸是制造硝酸铵的第一个步骤，也是硝酸生产中的一个重要过程。其它部门所用的稀硝酸，也基本都采用同一个技术路线进行制造。本章主要介绍氨的接触氧化法制造稀硝酸的有关理论及各种方法，重点介绍低压法的流程设备及生产特点。

第一节 硝酸和氮氧化物的性质

一、硝酸的物理性质

化学纯硝酸（100%）是无色液体，带有刺鼻的窒息性气味，比重为1.51。

硝酸的沸点为86℃；气化潜热为7250卡/克分子或115千卡/公斤；纯硝酸的熔点为41℃；溶解潜热为600卡/克分子，或9.54千卡/公斤。

无水硝酸极不稳定，一旦受热和见光就会分解出二氧化氮（红棕色）而溶于硝酸，故工业用的硝酸多呈黄色。溶有多量二氧化氮的无水硝酸呈红棕色，叫做发烟硝酸。硝酸易溶于任何数量的水中，溶于水时放出热量（溶解热）。只有在-41℃时才能成白雪状的晶体而存在。 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 二元系统的结晶曲线见图1。

从图可以看出硝酸的冻结温度取决于硝酸的浓度。也可以看到有结晶温度为-18℃的三结晶水硝酸 $\text{HNO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

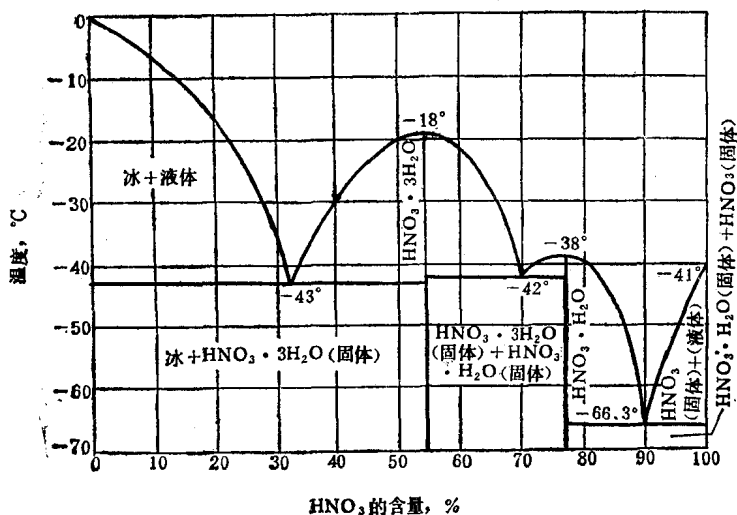


图 1 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 二元系统的结晶曲线

(53.8% HNO_3) 和结晶温度为 -38°C 的一结晶水硝酸 $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (97.8% HNO_3) 的存在。

在 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系统的结晶曲线上, 有三个共熔点: -66.3°C , 89.95% HNO_3 ; -42°C , 70.5% HNO_3 ; -43°C , 32.7% HNO_3 。

硝酸水溶液的沸点随 HNO_3 含量的增加而增高, 当 HNO_3 的浓度为 68.4% 时, 其沸点达最高温度 121.9°C , 然后又重新降低, 见图 2。

含 68.4% HNO_3 的混合物为恒沸混合物, 即蒸气与液体中的 HNO_3 含量相同。因此用烧沸的方法将稀硝酸蒸馏时, 只能将硝酸蒸浓到含 HNO_3 68.4%。工业上只有在用含 42% 以下的硝酸来制得含 59~63% 的硝酸时, 才用直接蒸馏法。

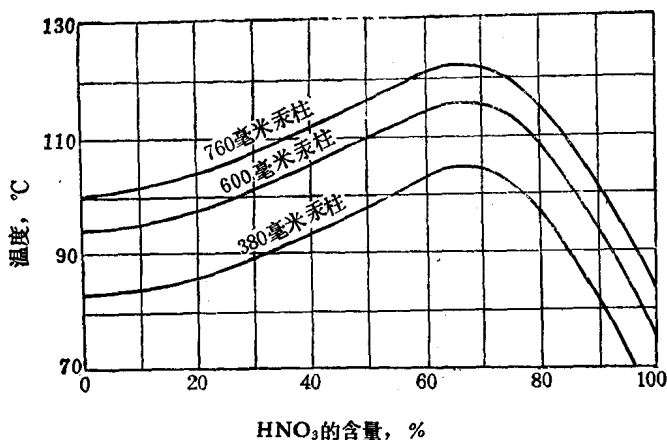


图 2 硝酸水溶液的沸点

硝酸水溶液面上的硝酸蒸气和水蒸汽的压力，随硝酸的浓度的增加而减小，当硝酸的浓度增至68.4%时，压力降至最低，然后重新增高。可见硝酸水溶液蒸馏时，压力的变化对气相和液相二者之成分比例差影响甚小。见图3。

气相中的组成也随着这个关系而变化。当液相中 HNO_3 的含量小于68.4%时，则气相中水的含量比液相中水的含量要大。若液相中 HNO_3 的含量大于68.4%时，则情况就完全相反，这时气相中的硝酸含量反比液相中的硝酸的含量为大。见图4和图5。

由元素 $(\text{N} + 3\text{O} + \text{H})$ 生成硝酸的生成热为34400卡/克分子，生成液态的硝酸则为41660卡/克分子，或659千卡/公斤，若系生成稀的硝酸水溶液则为49100卡/克分子。

硝酸的溶解热等于9.5卡/克，气化热（蒸发热）为115卡/克。由无水硝酸加水稀释成极稀的硝酸水溶液时，稀释

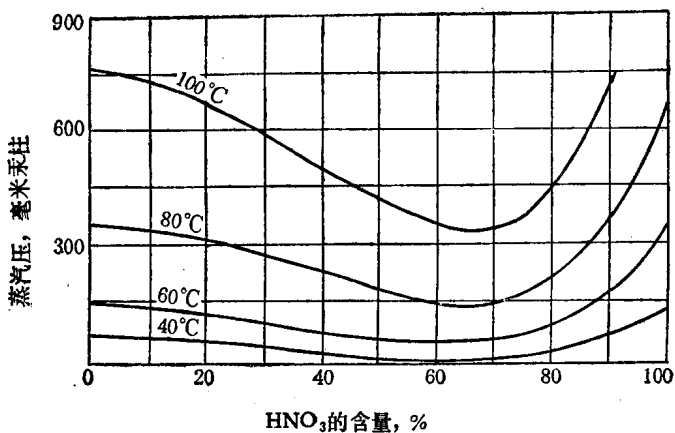


图 3 硝酸水溶液面上的蒸汽压

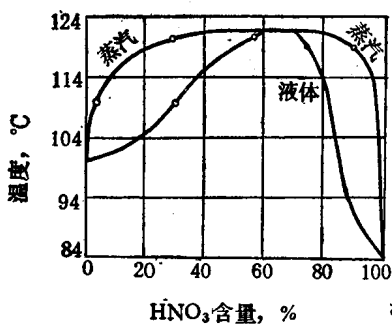
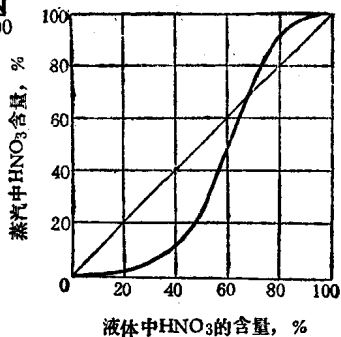
图 4 硝酸水溶液的
沸腾曲线(见左图)

图 5 硝酸水溶液的气、液相中硝酸的含量