

中等专业学校教材

无机物工艺学

上册

大连化工学校 兰州化工学校 杭州化工学校 编



中国工业出版社

中等专业学校教材



无机物工艺学

大连化工学校



本书系根据化学工业部教育司1964年制订的中等专业学校“无机物工艺学教学大纲(草案)”编写而成,可作为中等专业学校无机物工艺专业的试用教科书。

全书分上、下两册出版;上册包括硫酸,合成氨;下册包括硝酸、化学肥料、纯碱和烧碱。

无 机 物 工 艺 学

上 册

大连化工学校 兰州化工学校 杭州化工学校 編

化学工业部图书编辑室編輯 (北京安定门外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路西10号)

北京市书刊出版业营业许可出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $5^{1/8}$ ·插页 2·字数 129,000

1965年9月北京第一版·1965年9月北京第一次印刷

印数0001—1552·定价(科四)0.65元

統一书号: K15165·4113 (化工-411)

序

本书是根据化学工业部教育司 1964 年制订的中等专业学校“无机物工艺学教学大纲(草案)”编写而成的。

在编写过程中,结合中专学生的实际水平,努力贯彻执行了“少而精”的原则,并根据本课程的特点,在教材的内容处理上,注意了教学与生产的关系、理论与实际的关系、工艺和计算的关系等。在编写中对于教材内容取舍是根据下列基本精神进行的:

(1) 根据我国基本化学工业的现状和今后的发展趋势,确定了主要的品种,删减了次要的品种;选定了主要的生产方法,删减了次要的生产方法。主要产品的品种是:硫酸、合成氨、硝酸、硝酸铵、尿素、过磷酸钙、纯碱和烧碱等八个品种。在生产方法中,以当前广泛采用的生产方法为重点,其他从简处理。

(2) 根据各种生产过程的工艺特点,划分了几种类型。在每种类型中确定教学重点、分清主次以减少重复和烦琐。硫酸中的硫铁矿焙烧、二氧化硫的接触氧化;合成氨中的固体燃料气化、氨的合成;硝酸中的氨氧化;肥料中的钾石盐分离;纯碱中的氨盐水碳酸化和烧碱中的隔膜法电解等为重点章节。合成氨中的空气和焦炉气的液化分离一章,虽属教学上的一种类型,由于目前在生产上应用的不多,所以在使用教材时,该章可灵活处理。

(3) 根据教学需要,结合生产过程,将工艺计算作了统一的安排和适当分工。保证基本计算的训练,尽量减少重复、烦琐和庞杂的计算,通过本书的学习,使学生能获得物料衡算和热量衡算的基本方法。

(4) 注意与其他课程和其他教学环节的衔接和分工。例如和“物理化学”及“化工过程及设备”等课程的衔接和分工。

(5) 在各种产品及各种生产方法中,一般都列出了有关的技

IV

术经济指标和必要的评比，以培养学生逐步树立处理工艺生产的全面观点。另外，还注意培养学生逐步理解化工生产的基本规律，以调动学生学习的主动性。

由于我们的水平的限制和工作尚不够深入细致，所以在本书中仍会存在不少的问题，希望各兄弟学校的老师和同学及有关读者在使用过程中，能够随时提出批评和指正。

本书由大连化工学校、兰州化工学校、杭州化工学校负责编写。初稿完成后经过中等专业学校无机物工艺教材编审小组讨论。在修改定稿的过程中，北京化工学校的同志们提出不少有益意见。本书各篇(章)分别由大连化学工业公司韩治中(硫酸)、王兆蕙(合成氨)、蔡梅英(硝酸、氮肥)、张春嶠、李世昌(纯碱、烧碱)和化学工业部潘灼南(磷肥、钾肥)等同志审阅。

目 录

序

緒論	1
----------	---

第一篇 硫 酸

前言	3
----------	---

一、硫酸的生产方法	3
-----------------	---

二、硫酸的品种和规格	4
------------------	---

三、硫酸生产的原料	6
-----------------	---

第一章 硫铁矿的焙烧	7
------------------	---

第一节 硫铁矿焙烧的反应原理和工艺条件	7
---------------------------	---

一、硫铁矿的焙烧反应	7
------------------	---

二、硫铁矿焙烧的工艺条件	8
--------------------	---

第二节 焙烧炉	10
---------------	----

一、机械焙烧炉	10
---------------	----

二、沸腾层焙烧炉	13
----------------	----

三、沸腾层焙烧炉与机械焙烧炉的比较	15
-------------------------	----

四、废热的利用和炉气的除尘	16
---------------------	----

第三节 硫铁矿焙烧的工艺计算	18
----------------------	----

一、炉气成分的计算	18
-----------------	----

二、炉气体积和空气用量的计算	18
----------------------	----

三、矿渣产率的计算	19
-----------------	----

第三章 炉气的净化和干燥	23
--------------------	----

第一节 炉气净化的原理	23
-------------------	----

一、酸雾的形成和清除	23
------------------	----

二、砷和硒的清除	24
----------------	----

第二节 炉气干燥的原理和工艺条件	25
------------------------	----

一、喷淋酸浓度的确定	26
------------------	----

VI

二、噴淋酸溫度的確定	27
第三節 爐氣淨化和干燥的工藝流程	27
第四章 二氧化硫的接觸氧化	29
第一節 二氧化硫接觸氧化的反應原理	29
一、二氧化硫的氧化反應和化學平衡	29
二、二氧化硫接觸氧化的觸媒	32
三、二氧化硫接觸氧化的反應速度	32
第二節 二氧化硫接觸氧化的工藝條件	35
一、最適宜溫度	35
二、二氧化硫的起始濃度	37
三、最終轉化率	38
第三節 二氧化硫接觸氧化的工藝流程和主要設備	39
一、二段中間接換熱式轉化的工藝流程	40
二、四段中間接換熱式轉化的工藝流程	42
三、冷激式轉化的工藝流程	44
第五章 三氧化硫的吸收和尾氣的回收	45
第一節 三氧化硫吸收的原理和工藝條件	45
一、噴淋酸濃度的確定	47
二、噴淋酸溫度的確定	48
第二節 三氧化硫吸收的工藝流程	49
第三節 尾氣的回收	50
第四節 三氧化硫吸收的工藝計算	50
一、硫酸最大濃度的計算	50
二、吸收過程的熱效應計算	51
主要參考書	52

第二篇 合成氨

前言	53
第一章 固體燃料的氣化	57
第一節 固體燃料氣化的反應原理	57
一、以空氣為氣化劑的氣化反應原理	58
二、以水蒸汽為氣化劑的氣化反應原理	61

第二节 水煤气和半水煤气的生产方法	63
一、煤气发生炉中固体燃料的气化过程	63
二、水煤气和半水煤气的生产方法	65
三、水煤气和半水煤气生产的工作循环	66
第三节 水煤气和半水煤气生产的工艺条件	68
一、气化效率	68
二、吹风阶段的工艺条件	69
三、制气阶段的工艺条件	71
四、循环时间	71
五、固体燃料的选择	73
第四节 水煤气和半水煤气生产的工艺流程	74
第五节 沸腾层气化	75
第二章 合成氨原料气的净化	77
第一节 原料气中硫化氢的清除	78
一、砷碱法脱硫	78
二、含砷热钾碱法脱硫	80
第二节 原料气中一氧化碳的变换	81
一、一氧化碳变换的反应原理和工艺条件	81
二、一氧化碳变换的工艺流程	83
三、一氧化碳变换的工艺计算	84
第三节 原料气中二氧化碳的清除	86
一、加压水洗法	86
二、热钾碱法	89
三、碱洗法	90
第四节 原料气中一氧化碳的清除	90
一、铜氨液的组成和性质	91
二、醋酸铜氨液吸收一氧化碳的反应原理和工艺条件	91
三、醋酸铜氨液再生的反应原理和工艺条件	95
四、醋酸铜氨液洗涤及铜氨液再生的工艺流程	98
第三章 天然气的转化和重油的气化	100
第一节 天然气的转化	100
一、天然气的水蒸汽转化	101
二、天然气的部分氧化	103

VI

第二节 重油的气化	105
第四章 空气和焦炉气的液化分离	107
第一节 空气的液化和分离	107
一、空气的热力学函数和空气的 T—S 图	107
二、空气液化的原理	111
三、液体空气的精馏	119
四、空气分离的工艺流程	123
五、空气分离的工艺计算	126
第二节 焦炉气的分离	128
一、焦炉气分离的原理	129
二、焦炉气分离的工艺流程	132
第五章 氨的合成	135
第一节 氨合成的反应原理	135
一、氨的合成反应和化学平衡	135
二、合成氨的触媒	138
三、氨合成的反应速度	139
第二节 合成氨的生产方法和工艺条件	141
一、合成氨的生产方法	141
二、氨合成的工艺条件	143
第三节 氨合成的工艺流程和主要设备	148
一、氨合成的工艺流程	148
二、氨合成炉	150
第四节 氨合成的工艺计算	152
一、全系统的总平衡	153
二、合成炉生产能力的计算	154
三、分氨量的计算	154
主要参考书	155

緒 論

一、基本无机化学工业在国民經济中的作用

基本无机化学工业主要包括：硫酸、合成氨、硝酸、化学肥料、純碱和烧碱等化学工业。这些产品，大部分都是工、农业生产的生产資料。因此，基本无机化学工业是重工业的一个重要的組成部分。

在农业方面，基本无机化学工业，可提供各种化学肥料和提供制造农葯的基本原料。化学肥料对于提高单位面积农作物的产量和质量都有着重要的作用。根据各地的統計，施用一斤氮的氮肥可增产稻谷 20 斤，玉米約 30 斤，小麦約 15 斤，籽棉約 10 斤。此外，化学肥料对蔬菜、水果等其他农作物亦有显著的增产效果。

为了保証农作物免受病虫害和促进农作物的生长，需要使用各种杀虫剂、除草剂和生长調剂剂等。大多数农葯的生产都需要酸、碱和氯气。

在工业方面，硫酸可用于有机染料、冶金、石油、紡织、油脂和无机盐制造等工业中；碱可用于印染、造纸、建筑材料、油脂、食品、紡织、皮革、人造纖維和石油炼制等工业中；硝酸可用于染料、塑料、有色冶金、医药等工业中。此外，硝酸和硫酸又是制造炸葯的原料，各种炸葯广泛地应用于国防、采矿和基本建設部門中。无机化工产品，在国防尖端，科学技术部門中亦有着重要的作用。

为了实现我国的农业現代化、工业現代化、国防現代化和科学技术現代化，基本无机化学工业担负着光荣而艰巨的任务。

二、我国的基本无机化学工业

解放前，我国的工业基础是极其薄弱的，其中化学工业更为突出。当时的化学工业，不但产量少、品种简单，并且在技术上也是十分落后的，许多工厂还依赖国外进口原料。仅有的这些化学工业，又遭到了国民党反动派的摧残和破坏，而处于完全瘫痪的状态。

全国解放后，在中国共产党的正确领导下，不但迅速地恢复了生产，并且进行了有计划地改造和建设工作。经过三年的努力，至1952年，我国的基本化学工业已经超过了解放前的最高水平。在1953~1957年的第一个五年计划时期，从1958年开始的第二个五年计划时期，以及国民经济的调整时期，我国的化学工业都以高速度在前进。建国十五年来，我国化工系统的科学技术队伍有了迅速的发展；科学研究和设计机构的力量亦有了迅速的扩大。所有重要的行业都有了专门的研究机构，并突破了很多技术关键，使我国的技术水平大大地提高一步。在氨、酸、碱、化学肥料方面，我们已能自己进行独立设计，能够进行成套设备的制造和施工安装工作。在生产水平上，劳动生产率不断提高，技术经济指标已达到了相当的水平。

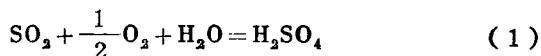
在第三个五年计划期间，我国的化学工业将会取得更加巨大的成就。

第一篇 硫 酸

前 言

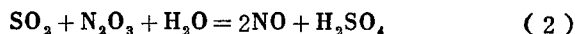
一、硫酸的生产方法

硫酸的工业生产方法主要有硝化法（塔式法）和接触法两种。这两种方法都是以硫磺或硫的金属矿为原料，经过焙烧制取二氧化硫，二氧化硫继续被氧化再被水吸收而制得硫酸。其总反应为

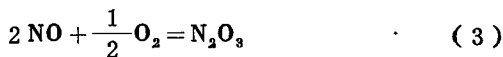


由于二氧化硫和氧很难直接反应，必须借助于第三种物质来完成。以高级氧化氮来氧化二氧化硫的方法则是硝化法；在触媒的作用下，以氧来氧化二氧化硫的方法则是接触法。

硝化法（塔式法）制造硫酸时，以溶解在稀硫酸中的高级氧化氮来氧化二氧化硫，其总反应为



在反应过程中，高级氧化氮被还原成低级氧化氮后，它又直接和氧化合生成高级氧化氮，即



然后，再以稀硫酸吸收高级氧化氮，循环使用。

接触法制造硫酸时，在固体触媒的作用下，氧气与二氧化硫反应生成三氧化硫，其反应为



所生成的三氧化硫被水（实际上是硫酸溶液中的水）吸收，

可制得硫酸，即



以硫铁矿（主成分为 FeS_2 ）为原料，接触法制造硫酸的生产过程，一般包括下列工序：

- (1) 硫铁矿焙烧前的处理；
- (2) 硫铁矿的焙烧；
- (3) 二氧化硫炉气的净化和干燥；
- (4) 二氧化硫的接触氧化；
- (5) 三氧化硫的吸收；
- (6) 尾气的回收。

二、硫酸的品种和规格

工业硫酸按三氧化硫的含量，可分为硫酸和发烟硫酸。硫酸中三氧化硫和水的克分子比小于或等于 1 ($\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O} \leq 1$) 的是硫酸；硫酸中三氧化硫和水的克分子比大于 1 ($\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O} > 1$) 的则是发烟硫酸。

硫酸中的三氧化硫含量不同，它的结晶温度亦有很大变化，硫酸的结晶温度与三氧化硫含量的关系，如图 1—1 所示。当组成为 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$ 时，结晶温度都出现极大值。上述相邻化合物能组成最低共熔点的混合物，即图中的各极小值。例如，硫酸中 H_2SO_4 的浓度为 75% 时，结晶温度为 -41°C ，浓度为 93.3% 时，结晶温度为 -35°C 。发烟硫酸中游离三氧化硫的浓度为 18.1% 时，结晶温度为 -17.05°C 。

工业硫酸的品种和规格，如表 1—1 所示。

工业上，硫酸的浓度常以硫酸中的 H_2SO_4 或 SO_3 百分含量来表示。发烟硫酸的浓度则以游离三氧化硫或总三氧化硫的百分含量来表示。

设发烟硫酸中，游离三氧化硫的百分含量为 $A_{\text{游}}$ ，总三氧化硫的百分含量为 $A_{\text{总}}$ ，则每 100 份重的发烟硫酸中就含有 $A_{\text{游}}$ 份重的三氧化硫和 $100 - A_{\text{游}}$ 份重的 H_2SO_4 。 H_2SO_4 中的三氧化硫含量

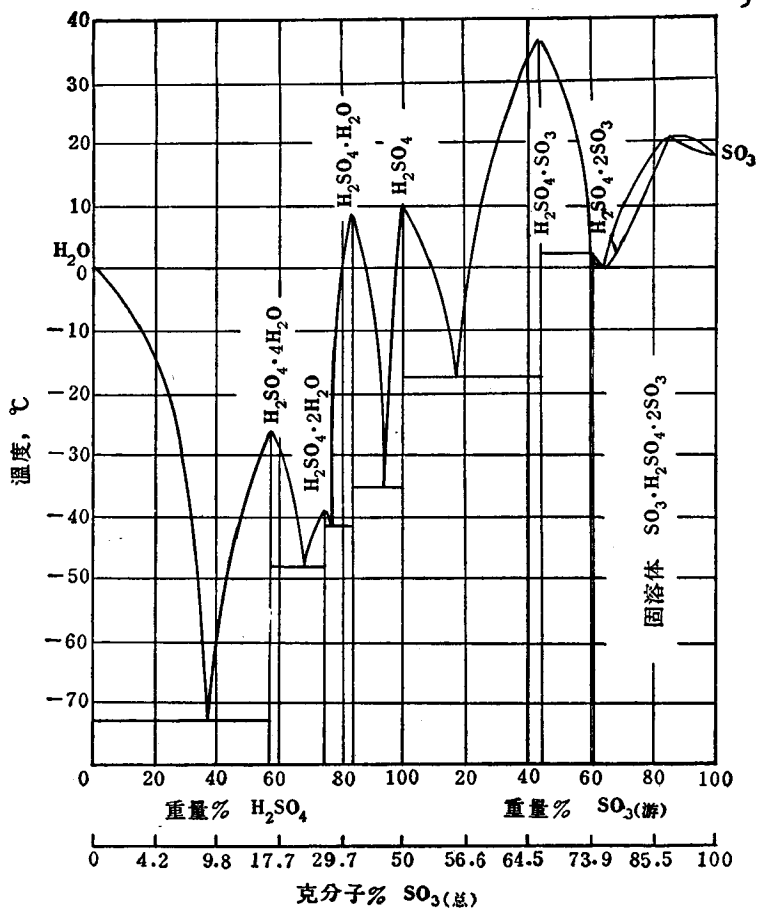
图 1—1 $\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3$ 系结晶图

表 1—1 工业硫酸的品种和规格

名 称	硫 酸			发 烟 硫 酸	
	硝化法	接 触 法		硝化用	其他用
H_2SO_4 含量, % $\geq$	75.0	92.5	98	—	—
游离 SO_3 含量, % $\geq$	—	—	—	20.0	18.5
N_2O_3 含量, % $\leq$	0.03	—	—	—	—
灼烧残渣, % $\leq$	—	0.1	0.1	0.15	0.15
Fe 含量, % $\leq$	—	—	—	0.04	—

为 $\frac{80.07}{98.08}$ ，所以发烟硫酸中的三氧化硫总含量 $A_{\text{总}}$ 和 $A_{\text{游}}$ 之间具有下列关系

$$A_{\text{总}} = A_{\text{游}} + (100 - A_{\text{游}}) \times \frac{80.07}{98.08} = 81.6 + 0.184 A_{\text{游}} \quad (1-1)$$

发烟硫酸的浓度，也可以用加水制成 100% H_2SO_4 的量来表示。于 100 份重的发烟硫酸中，加水稀释制成 100% H_2SO_4 时所得到的 H_2SO_4 重量即为发烟硫酸的浓度 $A_{\text{H}_2\text{SO}_4}$

$$A_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 100 - A_{\text{游}} + A_{\text{游}} \times \frac{98.08}{80.07} = 100 + 0.225 A_{\text{游}} \quad (1-2)$$

三、硫酸生产的原料

制造二氧化硫的原料有：单体硫、金属硫化物、石膏及含硫化氢的工业废气。目前，我国以硫铁矿为制造硫酸的主要原料。

硫铁矿的主要成分是 FeS_2 ， FeS_2 中的理论含硫量为 53.46%。天然硫铁矿中含有各种杂质，所以含硫量相应降低。根据来源不同，硫铁矿可分为：普通硫铁矿；浮选硫铁矿；含煤硫铁矿。

(一) 普通硫铁矿

按结晶形态不同，硫铁矿又可分为黄铁矿、白铁矿和磁硫铁矿。其中黄铁矿比较普遍。

天然黄铁矿性脆、呈暗黄绿色并有金属光泽，着火点为 402°C 。在天然矿中含有不同量的铜、铅、锌、锰、砷、硒等金属硫化物和钙、镁的碳酸盐或硫酸盐等杂质。黄铁矿中的杂质含量，因地而异，其中的硫含量一般约为 30~52%。

(二) 浮选硫铁矿

浮选硫铁矿又称尾砂，是有色金属冶炼工业的副产品。尾砂中含有硫化铁，含硫量一般为 30~45%。浮选硫铁矿（尾砂）中水分含量较多，粒度较小，着火点较低。为防止在贮运过程中冻结，需进行干燥，过于干燥的尾砂又易于自燃，因此在贮运时应特别注意。

(三) 含煤硫铁矿

含煤硫铁矿是从煤中筛选出来的含硫杂质，其中含硫量为36~42%，含煤量可高达18%。含煤硫铁矿在焙烧时，由于煤的燃烧，不但消耗了氧气，还放出了大量的热，使炉温过高，影响正常生产。所以含煤硫铁矿须和不含煤的硫铁矿掺和，使混合矿中的含碳量在1%以下。

在硫酸的生产中，为满足生产要求，需将不同来源、不同杂质含量和硫含量的原料，经过粉碎、配矿和干燥等预处理，使之达到下列指标要求。

	含硫量，%	含水量，%	粒度，毫米
机械炉用硫铁矿	>35	<6	<4
沸腾炉用硫铁矿	>20	不限	0.1~4

其中有害杂质的含量为：砷<0.05%；铅<0.1%；碳<1%；氟<0.05%。

第一章 硫铁矿的焙烧

第一节 硫铁矿焙烧的反应原理和工艺条件

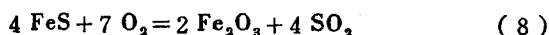
一、硫铁矿的焙烧反应

焙烧硫铁矿时，可制得二氧化硫炉气和氧化铁矿渣。硫铁矿的焙烧过程，可分为下列两个步骤：

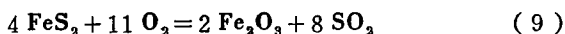
(1) 在高温下(>500℃)，硫铁矿受热分解生成硫化亚铁和硫



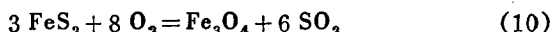
(2) 分解产物燃烧生成二氧化硫和三氧化二铁



綜合式 (6)、(7)、(8) 各反应, 硫鉄矿焙烧过程的总反应为



在硫鉄矿的焙烧过程中, 除上列反应外, 还有四氧化三鉄的生成。当炉温較高、矿石与二氧化硫炉气充分接触时, 矿渣中的四氧化三鉄的含量将有所增加。其反应为



此外, 在炉渣 (Fe_2O_3) 的接触作用下, 尚能生成少量的三氧化硫。硫鉄矿中鈣、鎂的碳酸盐, 受热分解产生二氧化碳和金属氧化物, 这些金属氧化物与三氧化硫作用能生成相应的硫酸盐。砷和硒的氧化物和氟化物, 在高温下都以气态混入炉气中。

硫鉄矿的焙烧反应是放热反应, 每公斤二硫化鉄完全燃烧时, 按式 (9) 反应可放出1699仟卡的热量; 按式 (10) 反应可放出1601仟卡的热量。

实际生产中, 硫的烧出率 ($C_{\text{S烧}} = \frac{\text{烧掉的硫}}{\text{原料中的硫}} \times 100\%$) 不能达到100%, 硫的烧出率愈高, 反应所放出的热量愈多。焙烧硫鉄矿时所放出的热量, 主要消耗在加热炉气、矿渣和热损失上。由于反应放出热量較多, 所以不仅能維持反应所需要的温度, 当炉气中二氧化硫浓度較高时, 热量还过剩, 此时尚需設法排除所多余的热量。

二、硫鉄矿焙烧的工艺条件

为了提高硫的烧出率和焙烧反应的速度, 硫鉄矿的焙烧反应需在适宜的条件下进行。为了确定焙烧反应的工艺条件, 首先需要研究哪一个反应步骤是决定整个反应速度的步骤, 即焙烧反应速度的控制步骤。

二硫化鉄和一硫化鉄在空气中的焙烧速度, 二硫化鉄在氮气中加热分解的速度, 如图1—2所示。图中的脫硫率(硫的烧出率)是以二硫化鉄的含硫量为基准, 所以一硫化鉄的脫硫率最大不超