

中等专业学校教材

无机物工艺学

下 册

大连化工学校 兰州化工学校 杭州化工学校 编

化学工业出版社

中等专业学校教材

无机物工艺学

下 册

大连化工学校 兰州化工学校 杭州化工学校 编

化学工业出版社

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

下 册

大連化工学校 兰州化工学校 杭州化工学校 編

化学工业出版社出版 (北京安徒門外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第120号

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本: 850×1168毫米1/32 1966年1月北京第1版

印张: 4¹¹/₁₆

1966年1月北京第1版第1次印刷

字数: 120,000

印数: 1—1046

定价: (科四) 0.60元

书号: K15063·1020

目 录

第三篇 硝 酸

前言	1
第一章 稀硝酸	2
第一节 氮的接触氧化	2
一、氮接触氧化的反应原理	2
二、氮接触氧化的工艺条件	4
三、氮接触氧化的工艺流程	8
四、氮接触氧化的工艺计算	9
第二节 一氧化氮的氧化和二氧化氮的水吸收	11
一、一氧化氮氧化的反应原理和工艺条件	11
二、二氧化氮水吸收的反应原理和工艺条件	15
三、一氧化氮氧化和二氧化氮吸收的工艺流程	21
第三节 稀硝酸的生产方法和工艺流程	22
第二章 浓硝酸	25
第一节 稀硝酸的浓缩	25
一、稀硝酸浓缩的原理	25
二、稀硝酸浓缩的工艺流程	29
第二节 直接法制造浓硝酸	30
一、液态四氧化二氮的制备	31
二、浓硝酸的合成	32
主要参考书	33

第四篇 化 学 肥 料

前言	34
第一章 氮肥	35
第一节 氮肥的分类和生产方法	35

IV

一、氮肥的分类	35
二、氮肥的生产方法	36
第二节 硝酸铵	37
一、硝酸铵的性质	37
二、硝酸铵生产的反应原理	39
三、硝酸铵生产的工艺流程	40
四、中和过程的物料衡算和热量衡算	41
第三节 尿素	45
一、尿素的性质	45
二、尿素合成的反应原理	46
三、尿素合成的生产方法	49
四、尿素合成的工艺流程和主要设备	52
第二章 磷肥	56
第一节 磷肥的原料和分类	56
一、磷肥的原料	56
二、磷肥的分类	56
第二节 过磷酸钙	59
一、过磷酸钙生产的理论基础和工艺条件	59
二、过磷酸钙生产的工艺流程和主要设备	63
三、过磷酸钙的粒化	66
第三节 钙镁磷肥	68
第三章 钾肥	69
第一节 钾肥的原料和生产方法	69
第二节 从钾石盐提取氯化钾	69
一、 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ 三元系统的图示方法	70
二、 $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$ 三元系统相图的运用	73
第三节 从光卤石提取氯化钾	78
一、从光卤石提取氯化钾的原理	78
二、从光卤石提取氯化钾的方法	80
主要参考书	81

第五篇 纯 碱

前言	82
----------	----

第一章 石灰石的煅烧和盐水的氨化	85
第一节 石灰石的煅烧	85
一、石灰石煅烧的反应原理	85
二、石灰石的煅烧过程	87
三、密气浓度的计算	88
四、石灰乳的制备	89
第二节 盐水的氨化	90
一、盐水的制备和精制	90
二、盐水氨化的工艺条件	92
三、盐水氨化的热效应计算	93
四、盐水氨化的工艺流程	94
第二章 氨盐水的碳酸化	96
第一节 氨盐水碳酸化的反应原理	96
一、碳酸氢钠的单独析出	97
二、碳酸氢钠的最大产率	99
第二节 氨盐水碳酸化的过程	100
一、碳酸化塔	100
二、碳酸化塔的操作情况	103
三、预碳酸化	105
第三节 氨盐水碳酸化的工艺流程	106
第三章 碳酸氢钠的煅烧和母液的蒸馏	107
第一节 碳酸氢钠的煅烧	107
第二节 母液的蒸馏	109
一、母液蒸馏的反应原理	109
二、母液蒸馏的工艺条件	110
三、母液蒸馏的工艺流程	111
第四章 氨碱法生产纯碱的总工艺流程	113
第五章 联合制碱法	117
第一节 联合制碱法的反应原理	117
一、母液 I 的氨化	118
二、加盐和降温	118
第二节 联合制碱法的工艺流程和工艺条件	120
主要参考书	121

第六篇 烧 碱

前言	123
第一章 隔膜法电解	124
第一节 隔膜法电解的原理	124
一、电解的方法	124
二、电解时的电压	125
三、电流效率和电能消耗	129
第二节 隔膜电解槽	132
第三节 隔膜法生产烧碱的工艺流程	135
一、盐水的制备和精制	136
二、精盐水的电解	136
三、氯气的干燥	137
四、电解碱液的蒸发	137
五、烧碱的熔融	138
第二章 水银法电解	138
第一节 水银法电解的原理	138
一、电解的方法	138
二、汞阴极上的副反应和电流效率	139
三、钠汞齐的分解	141
第二节 水银电解槽	141
主要参考书	143

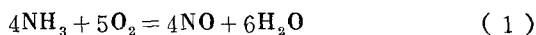
第三篇 硝 酸

前 言

硝酸是化学工业的重要产品之一。目前制造硝酸的主要方法是氨的接触氧化法。

氨的接触氧化法制造硝酸的反应步骤为：

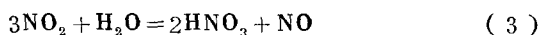
氨的接触氧化



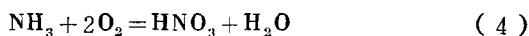
一氧化氮的氧化



二氧化氮的吸收



式(3)反应所放出的一氧化氮，再经氧化和吸收，以制取硝酸。综合式(1)、(2)、(3)各反应，氨氧化制硝酸的总反应式为



成品硝酸分一级品和二级品，其规格如表3—1所示。

表 3—1 硝酸的规格

指 标 名 称	一 级 品	二 级 品
HNO_3 含量, % $\geq$	98	96
H_2SO_4 含量, % $\leq$	0.08	0.12
氮氧化物(N_2O_4)含量, % $\leq$	0.3	0.4
灼烧残渣, % $\leq$	0.03	0.05

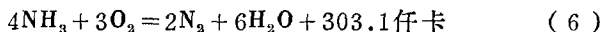
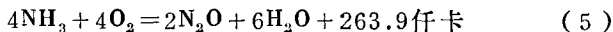
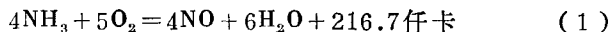
第一章 稀 硝 酸

第一节 氨的接触氧化

一、氨接触氧化的反应原理

(一) 氨的氧化反应和化学平衡

氨在接触氧化时，因反应条件不同，可生成下列不同的产物



上述反应中，式(1)是有用反应，而式(5)、(6)是无用反应，它们在900℃时的平衡常数为：

$$K_1 = \frac{p_{\text{NO}}^4 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^6}{p_{\text{NH}_3}^4 \cdot p_{\text{O}_2}^5} = 10^{53} \quad (3-1)$$

$$K_5 = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^6}{p_{\text{NH}_3}^4 \cdot p_{\text{O}_2}^4} = 10^{61} \quad (3-2)$$

$$K_6 = \frac{p_{\text{N}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^6}{p_{\text{NH}_3}^4 \cdot p_{\text{O}_2}^3} = 10^{67} \quad (3-3)$$

上述三个反应，在900℃时的平衡常数都很大，因此都可认为是不可逆反应。在三个平衡常数中， K_1 为最小， K_6 为最大，这表示在氨氧化时，式(6)反应进行的最完全。为了减少式(5)及(6)的反应，不能从平衡着手，而需从反应速度着手。因此，需要采用选择性较强的触媒，只能促进式(1)反应的进行，而不使式(5)、(6)反应进行。

(二) 氨接触氧化的触媒

氨氧化的触媒有铂系触媒和非铂触媒两类。非铂触媒一般为

金属的氧化物，如氧化鉄、氧化鈷和氧化鉍等。非鉑触媒在使用初期，活性并不低，但活性很容易降低，并且活性温度范围较窄，所以工业上很少采用。鉑系触媒有純鉑触媒和鉑合金触媒两种。純鉑触媒較鉑合金触媒的活性低，高温下的机械强度小，易被破坏，因此工业上广泛应用鉑合金触媒。

1. 鉑合金触媒的性质和鉑网的规格

鉑合金触媒一般是鉑、銑合金或鉑、銑、鈀合金触媒，它们的活性因銑的含量不同而不同。例如，在 900°C 及相同气流速度下，氨的接触氧化率 (α) 与触媒中銑含量的关系为：

Rh, %	0	1	2	10	15	20	50
α , %	96.1	97.2	98.3	99.3	99.0	98.7	98.7

氨的接触氧化率 (α) 简称为氨氧化率。氨氧化率是氨氧化为一氧化氮的分子百分率。

鉑銑合金中，銑的含量为10%时，氨氧化率为最高。由于銑的价格比鉑更贵，所以，工业上所采用的鉑銑触媒中，含銑量一般为3~7%；在鉑、銑、鈀触媒中含銑3%、鈀4%。

鉑合金触媒，通常制成网状，各种鉑网的规格，如表3—2所示。

2. 鉑网的活化、中毒和再生

表 3—2 鉑网的规格

网絲直径 d , 厘米	孔 数 n , 孔/厘米 ²	线数/厘米	单位截面的表 面积 s , 米 ² /米 ²	网的自由空 間率 f , %
0.006	1024	32	1.206	69.8
0.009	1024	32	1.809	54.8
0.010	1024	32	2.009	49.7
0.004	3600	60	1.507	62.3
0.006	3600	60	2.251	43.4

新的鉑網光滑發亮，活性極小。為了提高活性，鉑網在使用前需進行活化，即以氫焰烘烤進行活化，活化時間約為 4 小時。

鉑網對雜質比較敏感，易中毒。能使鉑觸媒中毒的物質有：磷化氫、硫化氫、乙炔、一氧化碳、二氧化碳和機械雜質（灰塵、潤滑油、鐵粉等）。其中，磷化氫的毒性最強，可使鉑觸媒永久中毒。乙炔可使鉑觸媒暫時中毒，乙炔在鉑網上燃燒，使溫度升高，增加鉑的損失。硫化氫可使鉑觸媒暫時中毒。油類在高溫下燃燒生成碳，碳滲入鉑中，破壞鉑的結構，增加鉑的損失。灰塵和鐵粉會使氮的氧化率降低。

為了防止鉑網中毒，氣體必須經過淨化。鉑網使用一定時間後需進行再生。

（三）氮氧化的反應速度

氮的接觸氧化反應速度極快，反應時間只需要 1×10^{-4} 秒左右，並且反應比較完全。因此，氮氧化的速度是屬於擴散控制，如改善擴散條件，則可促使反應加速進行。

二、氮接觸氧化的工藝條件

（一）混合氣體的組成

在實際生產中通常以空氣來氧化氮。在氮-空氣混合氣中氧與氮的克分子比（簡稱為氧氮比， $O_2:NH_3$ ）是影響氮氧化率的重要因素。在 900°C 時，氮-空氣混合氣的氧氮比與氮氧化率的关系，如圖 3—1 所示。

根據式（1）反應，使氮完全氧化為一氧化氮所需要的理論氧氮比為 1.25，相當於氮-空氣混合氣中氮含量為 14.4%。但當氧氮比為 1.25 時，由圖 3—1 可見，氮的氧化率僅為 80%。要提高氮的氧化率，則需要一定的過量氧。有過量氧存在，觸媒表面上經常被氧覆蓋，有利於一氧化氮的生成。一般氧氮比保持在 1.6～2 之間，即氮-空氣混合氣中的氮含量約為 9.5～11.5%。于氮-空氣混合氣中加入一定量的純氧，可在保證過剩氧的條件下提高氮的濃度，有利於提高產量。但是，氮的濃度是不能任意提高的，

因为氨-空气或氨-氧混合气中，氨的浓度超过一定限度，则有爆炸的危险。此外，氨的浓度增高时，反应放出的热量较多，操作温度较高，因此，铂的损失增加。

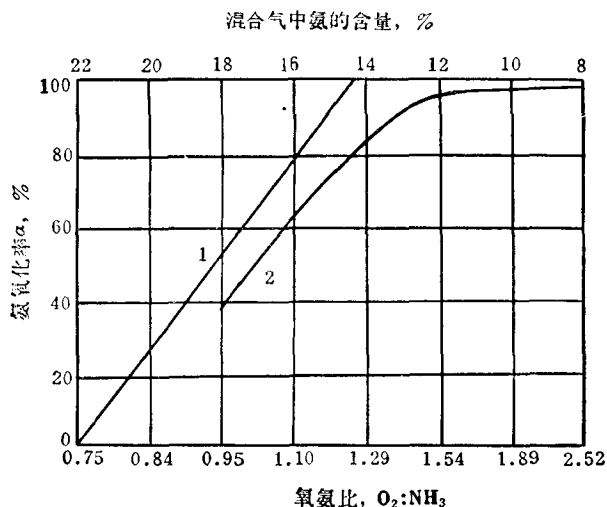


图 3—1 氨-空气混合气的氧氨比与氨氧化率的关系
1—理论的关系；2—实际的关系

在氨-空气混合气中，氨的浓度在一定范围内，具有爆炸的可能。影响氨-空气混合气爆炸范围的主要因素有：混合气体的组成；混合气体爆炸前的温度和气流的方向等。实验证明，混合气体中氧含量愈高或温度愈高，爆炸的范围愈宽，愈易爆炸。气体自下而上流动时的爆炸范围较宽，而自上而下流动时较窄。在1~20大气压（绝对压力）及有触媒的存在下，压力对爆炸范围几乎没有影响。在实际生产中，氨-空气混合气中的氨含量，一般控制在10.5~11.5%（氨-富氧空气混合气，不预热时的氨含量为11.5%；氨-空气混合气，预热时的氨含量为10.5~11.5%），这是没有什么危险的。

（二）温度

氨氧化时，在不同温度下有着不同的产物。在铂网上，从145℃

就开始进行氨的氧化反应，低温时的反应产物多为单质氮而一氧化氮较少。在 650°C 时，约有90%的氨生成一氧化氮，并且反应速度较大。在 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$ 时，氨的氧化率可达95~99%，并且反应速度更大。

提高温度虽可提高氨的氧化率和加速反应，但是，温度超过 920°C 以上，铂的损失显著增加，热的损失亦相应地增加，此外，当温度高于 1000°C 时，氧化炉的材料（不锈钢）变脆，所以温度不宜过高。

在常压下操作的氧化温度，一般为 $750\sim 850^{\circ}\text{C}$ ；在加压操作的氧化温度，一般为 $870\sim 890^{\circ}\text{C}$ 。由于氨的氧化反应是放热反应，反应所放出的热量可以维持氧化反应的温度。在氧化过程中的热损失一般约为总热量的6%，当氨-空气混合气中的氨浓度较低时，则需将空气或氨空气混合气预热，以保持反应温度。

（三）压力

提高氨氧化的操作压力，可减小反应气体的体积，提高生产强度。在加压下，设备紧凑，可节约基建费用。但是，加压氧化的氨的氧化率较低，消耗压缩功较多；由于加压操作的气流速度较大，反应温度较高，需要铂网的层数较多，铂的损失较大。在实际生产中，一般多采用常压氧化的方法。

（四）接触时间

当接触时间为 1×10^{-4} 秒时，氨的氧化率为最大，接触时间过

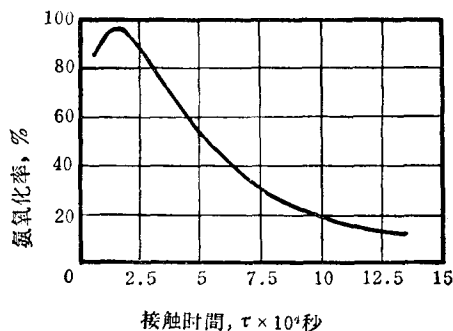


图 3—2 接触时间与氨氧化率的关系

短或过长都将使氨的氧化率降低。接触时间与氨的氧化率的关系，如图 3—2 所示。

当气流速度较小时，氨在高温的铂网区前后的停留时间较长，会引起氨和一氧化氮的分解，使氨的氧化率降低。即



当气流速度较大时，将有部分氨滑过铂网，并与一氧化氮作用，也使氨的氧化率降低。即



为了保持氨氧化的最适接触时间，在正常流速下，常压法的氧化炉中装有 3 ~ 4 张铂网；加压法的氧化炉中装有 15 ~ 18 张铂网。

当气流速度和接触时间一定时，氨的接触氧化则具有一定的触媒强度。触媒强度通常以 A 公斤氨/米²·昼夜表示。在 900℃，氧氨比为 2，使用三张铂网时的触媒强度与氨的氧化率的关系，如图 3—3 所示。

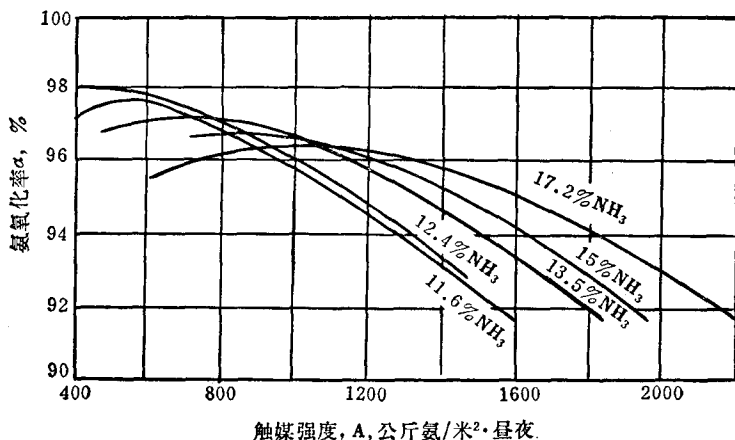


图 3—3 在 900℃、 $\text{O}_2:\text{NH}_3 = 2$ 时，触媒强度与氨氧化率的关系

图中各种不同氨浓度的曲线，都有一个最大氨氧化率的触媒强度。但实际生产中，为使总生产费用为最低，一般选择氨氧化率稍低于最大氧化率的触媒强度。例如，在常压、800℃时，氨—空气混合气的最适宜触媒强度是 600 ~ 900 公斤氨/米²·昼夜。加压氧化时，由于气流速度大，反应温度高，反应速度大，所以触

媒的强度可达3000~3200公斤氨/米²·昼夜。在上述情况下，氨的氧化率可达97%左右。

在硝酸生产中，确定工艺条件时，应首先保证较高的氨氧化率，降低氨的消耗以降低生产成本。其次需尽可能地提高触媒强度；减少铂的损失和延长触媒的工作时间。此外，还需保持生产稳定和安全生产。

三、氨接触氧化的工艺流程

常压法氨氧化的工艺流程，如图3—4所示。经过净化的氨气和空气，由氨、空气联合鼓风机1分别送入混合器2和空气预热器3中。预热后的空气在混合器中与氨气混合。氨-空气混合

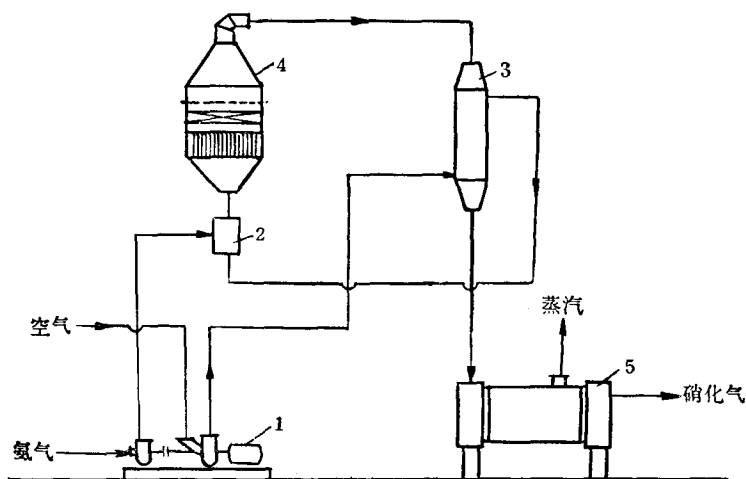


图 3—4 常压法氨接触氧化的工艺流程

1—联合鼓风机；2—混合器；3—空气预热器；4—氧化炉；5—废热锅炉

气，自下而上经过氨氧化炉4进行氧化。氨氧化炉的直径约2米，中部为圆柱体，上、下部均为锥体，在中部下端装有过滤管（素烧瓷管），以清除混合气中的机械杂质。在过滤管的上端装有填料层，使混合气体更好地混合和预热。填料层上装有铂网。氨-

空气混合气通过铂网的反应温度为750~850℃。反应后生成的氧化氮气体，经过预热器预热空气，再经过废热锅炉5回收热量后去下一工序。氧化氮气体经过废热锅炉，可被冷却至180~200℃。

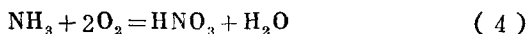
四、氨接触氧化的工艺计算

(一) 氨氧化炉的物料衡算

已知：氨空气混合气中的氨含量为10.5%；氨的氧化率为97%；氧化氮的吸收率为92%；生产强度为50吨/昼夜硝酸（折合100% HNO_3 ），常压氧化时的物料衡算如下。

计算基准：1小时。

每制成1吨100% HNO_3 ，氨的理论消耗量，可根据式（4）反应计算



氨的理论消耗量

$$\frac{17}{63} \times 1,000 = 270 \text{ 公斤}$$

当氨的氧化率为97%，氧化氮气体的水吸收率为92%时，氨的实际消耗量为

$$\frac{270}{0.97 \times 0.92} = 303 \text{ 公斤}$$

每小时氨的消耗量为

$$\frac{50}{24} \times \frac{303}{17} = 37.1 \text{ 公斤分子}$$

已知氨-空气混合气中，氨的含量为10.5%，则空气量为

$$37.1 \times \frac{(100 - 10.5)}{10.5} = 316 \text{ 公斤分子}$$

空气中含氧21%（体积），则

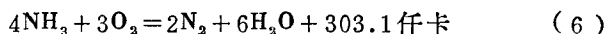
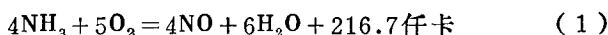
$$\text{氧气为} \quad 316 \times 0.21 = 66.4 \text{ 公斤分子}$$

$$\text{氮气为} \quad 316 - 66.4 = 249.6 \text{ 公斤分子}$$

进入氧化炉的干燥的氨-空气混合气量为：

	公斤分子	% (体积)
NH ₃	37.1	10.5
O ₂	66.4	18.8
N ₂	249.6	70.7
总计	353.1	100.0

氨氧化后的气体组成，可按下列反应式计算



一氧化氮 $37.1 \times 0.97 = 36.0$ 公斤分子

氮 $37.1 \times (1 - 0.97) \times 0.5 + 249.6 = 250$ 公斤分子

氧 $66.4 - \left[\left(37.1 \times 0.97 \times \frac{5}{4} \right) + 37.1 \times (1 - 0.97) \times \frac{3}{4} \right] = 20.6$ 公斤分子

水蒸汽 $37.1 \times \frac{6}{4} = 55.7$ 公斤分子

离开氧化炉的氧化氮气体的组成和数量为：

	公斤分子	% (体积)
NO	36.0	9.92
O ₂	20.6	5.68
N ₂	250	69.06
H ₂ O	55.7	15.34
总计	362.3	100.00

(二) 氧化炉的热量衡算

通过氧化炉的热量平衡计算，可确定氨-空气混合气的预热温度。

设氧化炉的操作温度为 800℃，热损失占总热量的 6%。根据式 (1) 及式 (6) 的反应，可算出反应所放出的热量。

按式 (1) 反应生成一氧化氮时所放出的热量为

$$Q_1 = \frac{216.7}{4} \times 36.0 \times 1,000 = 1,950,000 \text{ 仟卡}$$