

工业技术学

(化工部分)

辽宁大学经济系工业经济教研室
一九七九年十二月

目 录

第一章 绪 论

1-1 化学工业	1
1-2 化学工业在国民经济中的地位	3
1-3 我国的化学工业	4
1-4 学习本课程的目的和内容	5

第二章 硫 酸

2-1 概 述	6
2-2 制造硫酸的原料	9
2-3 以硫铁矿为原料的接触法生产硫酸过程概述	10
2-4 硫铁矿的品种及其予处理	11
2-5 二氧化硫气体的制造	12
2-6 炉气的净化	18
2-7 二氧化硫催化氧化	20
2-8 三氧化硫吸收	26
2-9 接触法硫酸生产的总流程	28
2-10 接触法硫酸生产的技术经济指标	29

第三章 硝 酸

3-1 概 述	31
3-2 氨的催化氧化	33
3-3 氨催化氧化条件的选择	35
3-4 氨催化氧化条件和主要设备	38
3-5 一氧化碳氧化	41

3-6 二氧化碳的吸收 4 3

3-7 综合法生产稀硫酸总流程 4 5

第四章 氨碱法制纯碱

4-1 制碱工业概说 4 9

4-2 氨碱法制纯碱的主要反应及生产过程 5 2

4-3 石灰乳和二氧化碳及氨盐卤的制备 5 3

4-4 氨盐卤碳酸化制取碳酸氢钠 5 6

4-5 碳酸氢钠的煅烧与氨的回收 6 0

4-6 氨碱法生产纯碱总流程 6 1

第五章 烧 碱

5-1 烧碱概述 6 4

5-2 电解基本理论 6 4

5-3 电极反应 6 7

5-4 电解槽 6 8

5-5 隔膜法电解制烧碱流程 7 0

5-6 水银法电解制烧碱流程 7 3

5-7 水银法与隔膜法比较 7 5

第六章 合成氨

6-1 概述 7 7

6-2 固体块状燃料制取半水煤气 8 2

6-3 煤气的除尘和脱硫 8 8

6-4 一氧化碳的变换 9 2

6-5 变换气中二氧化碳的清除 1 0 0

6-6 原料气中少量一氧化碳的清除 1 0 6

6-7 气体的压缩 1 1 3

6 - 8 氨的合成	115
6 - 9 以天然气为原料大型氨厂合成氨的生产工艺过程	127
第七章 石油烃的裂解和裂解的化学过程	
7 - 1 裂解原料	136
7 - 2 裂解的化学反应过程	138
7 - 3 转化率、产率、收率的计算	143
7 - 4 裂解过程工艺操作条件	144
7 - 5 石油烃类热裂解的工艺方法	147
第八章 石油裂解气的分离	
8 - 1 石油裂解气的分离方法	153
8 - 2 裂解气的予处理	157
8 - 3 制 冷	165
8 - 4 深冷分离	168
8 - 5 油吸收法分离裂解气	170
第九章 乙烯系列产品	
9 - 1 乙 醛	173
9 - 2 醋 酸	181
9 - 3 醋酸乙酯	187
9 - 4 氯乙烷	193
第十章 丙烯系列产品	
10 - 1 丙烯腈	199
10 - 2 丙烯氯氧化法生产丙烯腈	202
10 - 3 正丁醇	206

第一章 绪 论

1-1 化学工业

化学工业是利用各种原料（如动物、植物、矿物、水、空气以及其它资源），经过化学处理和物理处理，使物质组成和结构发生变化，制取各种生产资料和生活资料的工业部门。

化学工业一般可分为无机化学工业和有机化学工业。无机化学工业主要包括酸、碱、盐、肥料、稀有元素、电化学等工业部门；有机化学工业包括基本有机合成、塑料、橡胶、合成树脂、化学纤维、燃料、溶剂、染料、涂料、制药等工业部门。在我国，化学工业还包括化学矿的开采。

化学工业是从无机化学工业开始的。从十八世纪末叶到十九世纪中叶，这期间主要发展的是无机产品—酸、碱、盐。例如，西方资本主义产业革命以后，建立了较大型的纺织工业、玻璃工业、肥皂工业等，需要大量的纯碱。而当时的纯碱是靠西班牙植物碱制成的，产量很少，不能满足当时生产的需要。1791年，路布兰发明了以食盐为原料制造纯碱的方法。路布兰法是以食盐与硫酸制成硫酸钠（即芒硝），再用硫酸钠与煤及石灰石在一起煅烧，经过萃取、过滤、结晶、干燥而制得纯碱。食盐、硫酸（以硫铁矿或硫磺为原料制得）、煤、石灰石都可以大量取得，因而路布兰法生产纯碱原料充足，就可以生产大量的纯碱满足当时生产的需要。由于路布兰法要用硫酸，扩大了硫酸的应用范围，带动了硫酸工业的发展。曾有一段时间，人们认为可以从硫酸与纯碱产量来判断这个国家化学工业的发展水平。

在路布兰法生产过程中，应用了煅烧、萃取、过滤、结晶、干燥工

等化工单元过程，设计了多种化工设备，而这些操作与设备也可以应用到其它化工生产中去，这就为化学工业的大发展打下了基础。

以后，苏尔维法代替了路布兰法制纯碱，还有用磷矿石与硫酸制造过磷酸钙肥料，用智利硝石（硝酸钠）与硫酸制造硝酸，电解法制烧碱与氯，电炉制取黄磷及电石和氯化钙等，都先后在十八世纪与十九世纪大量生产。不仅无机物的基本化工原料——“三酸两碱”已经具备，而且从原料的使用来说，食盐、硫矿、磷矿、钾矿、石灰石、芒硝、石膏等矿藏都已大量开采作为无机化学工业的原料了。一直到1913年德国用从空气中固定氮的方法制成合成氨，然后再氧化制成硝酸，这段时间都是无机化学工业获得很大发展的时期。

有机化学工业是从十九世纪中叶开始的。那时将硝基苯还原为苯胺，建立了苯胺染料工业，以后陆续合成了茜素红、苯胺紫、拔兰等染料。合成染料的主要原料是苯，苯当时是从煤焦油中取得。与染料工业发展的同时，合成药物工业也有很大发展。因为这两个行业的产品在化学结构上有很大相似之处，所使用的原材料与设备有很多相同。此外，还有许多有机农药、有机试剂、合成香料等产品也发展起来。到二十世纪初叶有机合成产品已有几千种了，超过了无机化合物的品种，但从产量上仍不及无机物产量。

到了二十世纪六十年代，由于石油产量迅速增长，石油化工技术有大的突破，石油化学工业得到其迅速的发展。现在，石油化学工业以石油、天然气、油田气、炼厂气为原料，生产大量的化工基础原料（如乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、乙炔、萘等）、基本有机原料、合成氨、合成塑料、合成纤维、合成橡胶及其它有机化工产品。石油化学工业已经成为世界上一个新兴的重要的工业部门。石油化学工业的迅速发展，促进了有机化学工业的发展，同时也使

整个化学工业生产技术面貌发生了重大变化。这标志着化学工业的发展进入了一个新阶段。

1-2 化学工业在国民经济中的地位

化工产品有其广泛的、重要的用途。化学工业为农业提供了化肥、农药；为轻工业提供了纯碱、烧碱、合成树脂、合成橡胶；为纺织工业提供了烧碱、硫酸、染料、合成纤维；为冶金工业提供了硫酸、纯碱；为机电工业提供电石（电石气）、塑料、涂料；为矿物开采提供了炸药；为交通运输提供了轮胎、汽油、柴油；为国防工业提供了各种原材料。这就是说，化学工业对国民经济各个部门和人民生活都是必不可少的。

例如：

化学肥料对农作物有养分高、肥效快、增产效果显著的特点。一般，每斤氮（折合成纯氮计算）约可增产稻谷20斤，小麦15斤，籽棉10斤，玉米30斤。

石油化工主要产品之一——塑料，用途极为广泛，可代替大量的钢材、有色金属和木材。一吨聚甲醛可以代替7吨铜，塑料可以制成各种机器零件，具有耐磨、耐腐蚀和自润滑等很好的机械性能，易加工成型，转动时没有噪音。塑料薄膜用于农业育秧时，可增产粮食。用于覆盖蔬菜，可以使蔬菜在冷天照常生长。

比铝还轻，比钢还硬的增强塑料，已在航空和宇航工业中广泛使用。

石油化工另一主要产品——合成纤维，可用来代替棉、丝、麻等天然纤维，而且性能优于天然纤维。一万吨合成纤维可织成二亿一千万尺布，可供一千万人穿用，相当于二十五万亩棉田生产的棉花加工成工

棉织品的数量。

石油化工另一种主要产品——合成橡胶，是一种重要战略物资。汽车、飞机、军舰都需大量橡胶产品，天然橡胶远远满足不了国民经济各部门的需要，合成橡胶就成了不可缺少的材料。

1—3 我国的化学工业

我国是化学工业发展较早的国家之一。远在公元前二千多年，已有青铜铸品，当时冶金技术即具有高水平。具有世界意义的三大发明——造纸、瓷器和火药，就是我们祖先创造的。其它如酿酒、油漆、染料在古代就已经利用。这些说明我国的化学工业有极其悠久的历史。但是，由于当时生产关系的束缚，社会制度的落后，化学工业的发展是极其缓慢的。

解放前，我国外受帝国主义的侵略掠夺，内受反动统治阶级的剥削和压迫，化学工业和其它工业一样，长期得不到发展，十分落后。

解放以后，在党的领导下，化学工业战线广大职工改建、扩建了旧有的、规模不大的化学工厂，并且新建了一些规模较大、现代化的化工基地和一大批大、中、小型化学工厂，使我国化学工业已经有了大的发展。现在我国化工产品的品种日益齐全，产量不断增长，质量也逐渐提高。在化工科学技术研究、新工艺流程的采用，先进的设备设计与制造都取得了较高成就。但是，由于我国化学工业基础薄弱，林彪、“四人邦”长达十年之久的干扰和破坏，我国化学工业与国际先进水平相比还有很大距离，远远不能满足国民经济发展的迫切需要。所以，今后大力发展化学工业，搞好化学工业的现代化，是化工战线的重要任务。

1-4 学习本课程的目的和内容

工业经济专业是培养工业经济人才，工业经济人员对工业必须要有一定的知识。不懂工业基本生产技术而要搞工业经济工作是不行的。由前面所知，化学工业已经成为国民经济重要部门之一，所以，工业经济专业学生学习一些化工生产基本知识是很必要的。

学习本课程的目的是：

- (1) 掌握化工生产基本原理，熟悉典型的工艺流程；
- (2) 掌握化工生产的特点，了解化工生产的客观规律；
- (3) 认识化学工业在国民经济中的重要地位和化工生产经济分析的基本方法。

本课程重点讲授硫酸、硝酸、纯碱、烧碱、合成氨、石油烃的裂解，石油裂解气的分离、乙烯系产品、丙烯系产品。主要研究下列几方面的内容：

- (1) 产品的物理和化学性质及主要用途；
- (2) 生产的化学反应原理；
- (3) 生产的工艺条件；
- (4) 原料来源；
- (5) 生产工艺流程；
- (6) 主要设备的构造和材料；
- (7) 经济分析及其发展趋势。

第二章 硫 酸

2-1 概 述

(一) 硫酸的重要用途

硫酸是化学工业的基本产品，广泛用于国民经济的各个部门。

国防工业：制造烈性炸药和发烟剂；

原子能工业：从铀矿提取铀；

宇航工业：火箭的高能燃料、耐高温轻质合金（钛合金）和高温涂料；

农业：用于制造过磷酸钙、硫酸铵等重要化学肥料及各种农药等；

冶金工业：铝、镁、铜、汞、钴、镍等金属的冶炼；

无机化学工业：制造无机肥料、酸类（ HF 、 H_3BO_3 、 H_3PO_4 等）、铜、铁、铝、锌、镁等的硫酸盐及重铬酸盐等。

有机化学工业：制造醚、酯、有机酸及其它有机物等；

其它如石油工业中用来精炼石油产品及矿物油；炼焦工业中进行煤焦油的加工；机器制造业用硫酸洗刷金属材料；在染料工业、合成纤维、电池工业、食品工业等都需消耗大量的硫酸。因此，硫酸产量的多少标志着一个国家化学工业发展的水平。它的生产不单影响工业发展的速度，也关系到农业的发展。

(二) 硫酸工业发展的历史

制造硫酸，开始于第八世纪。当时的炼金术士用绿矾干馏制得了硫酸。1740年在英国开始用硫磺与硝石混合燃烧，在玻璃瓶中进行间歇生产。1746年采用铅室法代替玻璃瓶。1827年给吕萨克提出在铅室之后增设吸硝塔。1860年古老华提出在铅室之前增

加脱硝塔，后来发现脱硝塔的作用显著，逐渐发展成为塔式法。
用铂作催化剂，使 SO_2 氧化为 SO_3 以制造硫酸，即所谓的接触法，
这是 1837 年提出来的。由于多种原因，接触法生产硫酸，到 20
世纪初期才在工业上得到发展。

我国硫酸工业，第一个采用铅室法的硫酸厂——上海江南制造局建
立于 1867 年。

旧中国由于长期受帝国主义的侵略和国内反动派的统治，硫酸工
业与其它工业一样是极其落后，大部分采用铅室法。接触法硫酸厂
1934 年建于河南沁县。

解放后，在党的正确领导下，对硫酸工业进行了恢复以及改造、
扩建和新建的工作，取得很大成绩，产量大幅度提高，生产技术有很大发展。解放后硫酸工厂全部采用国产原料，在大量使用硫铁矿的同
时，还逐步利用了其它含硫原料（如金属冶炼炉气）作为生产硫酸的
原料。我国自从 1956 年采用沸腾焙烧技术以来，旧的焙烧炉正在迅速被沸
腾焙烧炉代替。在炉气净化、催化剂等各方面成就都是很大的。此外，在原料
的综合利用方面，近年来也作了不少的工作。许多过去危害环境卫生和
农作物的废气、污水、污泥等现在已逐步做到变害为利，从其中提取
宝贵的产品，也降低了硫酸的生产成本。

（三）硫酸的生产方法及产品品种、规格

1740 年以前，采用绿矾 (Fe SO_4) 作为生产硫酸的原料，绿
矾在蒸馏釜中煅烧，分解出二氧化硫和三氧化硫。三氧化硫和水蒸汽
同时冷凝后，便可得到硫酸。

借助于氯氧化物的作用，使二氧化硫氧化成硫酸的方法称为硝化
法，此法创始于 1736 年。1746 年开始采用庞大的铅室作为氯
氧化物氧化二氧化硫的设备，此时称为铅室法。1860 年形成了铅
工

室法的典型流程：铅室中反应后气体中的氮氧化物用冷的硫酸来吸收，生成含硝硫酸（ HSNO_3 ）又用热的二氧化硫炉来解吸，逐出其中的氮氧化物，形成了氮氧化物的循环。铅室法由于生产强度低，耗用大量的铅材，逐渐被更为完善的塔式法所代替。

塔式法是在铅室法基础上发展起来的硝化法，其制酸过程同样是借助于氮氧化物所起传递氧的作用，使二氧化硫氯化。不同于铅室法的地方是，生产强度和酸的浓度都高于铅室法。

接触法生产硫酸是借助于固相催化剂使二氧化硫为空气中的氧气所氧化，生成三氧化硫再用浓硫酸来吸收。由于二氧化硫原料气中含有杂质对催化剂有毒害作用，并对生产有妨碍，因此必须净化。接触法的成品酸浓度比塔式法高，可制成浓硫酸和发烟硫酸，质量也纯，不含氮氧化物，生产强度大，但原料气的净化比塔式法复杂。

按现代硫酸工业发展趋势看，目前世界70%以上的硫酸是由接触法生产的。由于许多新兴的工业部门对浓硫酸及发烟硫酸的需要逐年增加，今后接触法生产硫酸的比重会继续增长。

表2-1 硫酸品种和质量标准

标准名称	稀硫酸		浓硫酸		发烟硫酸	
	铅室法	塔式法	浓缩法	接触法	硝化用	其它用
硫酸含量重量%， \leq	65.0	75.0	92.5	98.0		
游离 SO_3 含量重量%， \leq					20.0	18.5
氮氧化物(N_2O_3)含量 重量%， \leq						
0.01	0.03					
灼烧残渣含量，%， \leq			0.1	0.1	0.15	0.15
铁含量，重量%， \leq					0.04	

供人造纤维、纺织印染、硝化、医药及食品等工业用的硫酸，要

求外观洁净；供纺织和人造纤维工业用的浓硫酸，铁含量不大于0.015%；供皮革及人造纤维用的浓硫酸，氮的氧化物(N_2O_3)含量不大于0.0001%；供食品工业及药用的浓硫酸，砷含量不大于0.0001%。

2-2 制造硫酸的原料

制造硫酸的原料，基本可分为两类。第一类包括：天然硫、硫铁矿、浮选硫铁矿、含煤硫铁矿、芒硝和石膏等。第二类是工业各部门的废料：冶金炉气中的 SO_2 ，烟道气中的 SO_2 ，炼焦炉气中的 H_2S ，以及脱硫剂和酸洗液等。兹将几种主要原料分述如下：

(一) 硫铁矿

硫铁矿是硫化物分布最广的矿物，世界上大多数国家都以硫铁矿为制造硫酸的主要原料。

(二) 硫磺

硫磺是硫酸工业中使用较早而又较理想的原料。用硫磺生产硫酸，可以节约投资，简化工艺流程，产品纯，成本低。单体硫磺天然矿床在世界上不丰富，主要产地在美国、意大利及墨西哥等地。

(三) 硫酸盐

用于制造硫酸的硫酸盐，主要有石膏、芒硝、明矾石等。利用这些硫酸盐生产硫酸时，还能获得其它重要化工产品。如用石膏为原料，可联合生产硫酸和水泥；芒硝可以综合利用，生产硫酸和纯碱或烧碱；明矾石可以生产硫酸及钾肥。

(四) 硫化氢

石油气、天然气、焦炉气及煤气中都含有硫化氢。用这种硫化氢可制取单体硫，或将硫化氢燃烧后获得二氧化硫及水蒸气。用接触法

制造硫酸，称为湿式接触法。利用工业气体中的硫化氢制取硫磺或硫酸，在经济上是极其合理的。

(五) 工业废气

铜、锌、铅等有色金属硫化矿，在冶炼过程中，产生含有二氧化硫的大量气体，回收其中二氧化硫以制取硫酸，不但经济上合理，也是消除“三废”，变废为利的重要措施。硫锌矿熔炼时，炉气中的二氧化硫含量高而且稳定，可以用来直接制造硫酸。但有些有色金属冶炼过程所获得炉气中的二氧化硫含量低，不稳定，需将稀薄的二氧化硫浓缩后，再制取硫酸。

除了硫磺产量丰富的国家外，世界各国大都以硫铁矿为生产硫酸的主要原料。但是，随着生产技术的发展，有色金属冶炼炉气、含硫化氢气体及硫酸盐、酸渣、废酸在制造硫酸的原料中所占的比重逐年增加，对含硫资源进行了有效的综合利用，并且降低了生产成本，有利消除环境污染。

2-3 以硫铁矿为原料的接触法

生产硫酸过程概述

接触法生产硫酸过程，常因所采用原料不同而有差异。本书主要讨论以硫铁矿为原料的接触法生产硫酸过程。

采用硫铁矿为原料接触法生产硫酸应考虑下列原则：

(1) 做好矿料的予处理，保证矿料的正常焙烧。为了使矿料在焙烧炉内正常燃烧，生产合乎要求的二氧化硫气体，要根据原料矿的情况，进行破碎、干燥及配矿的予处理。

(2) 二氧化硫净化。二氧化硫经催化剂氧化成三氧化硫，催化剂易中毒，必须清除二氧化硫气中的有害杂质。

(3) 热的综合利用。二氧化硫氧化成三氧化硫是放热反应，利用反应热来予热净化后的炉气。

(4) 用发烟硫酸及浓硫酸来吸收三氧化硫，制得符合质量要求的硫酸产品。

(5) 生产中的废气、废液、废渣和废热的处理及综合利用。

为此，以硫铁矿为原料，接触法生产硫酸一般设置下列工序：

(1) 原料工序：原料的贮存、运输、破碎、配矿等。

(2) 烧烧工序：二氧化硫炉气的制备，炉气的初步冷却和除尘，矿渣运输等。

(3) 净化工序：清除炉气中的有害杂质、矿尘和水分。

(4) 转化工序：二氧化硫催化氧化，生成三氧化硫。

(5) 吸收工序：吸收三氧化硫，制出成品酸。

(6) 贮酸工序：成品酸的贮存。

下图表示以硫铁矿为原料，接触法生产硫酸基本流程。



2-4 硫铁矿的品种及其予处理

硫铁矿的主要成分是二硫化铁。二硫化铁理论含硫量为 53.46% 。硫铁矿按晶形结构可分为：(1)黄铁矿，属立方晶系，比重为 $4.9-5.1$ ；(2)白铁矿，属斜方晶形，比重为 $4.3-4.9$ ；(3)磁硫铁矿，一般可用 $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ ($n \geq 5$) 表示，多半是 Fe_3S_8 。三者中以黄铁矿最为普遍。

硫铁矿按来源可分为：普通硫铁矿、浮选硫铁矿和含煤硫铁矿。

普通硫铁矿的主要组分是以黄铁矿形态存在的二硫化铁，矿中含硫量工

一般为40—50%，但也有降到20%的贫矿。硫铁矿中所含的脉石大部分是石英和硅酸盐。此外还存在着砷、硒和氟的化合物，铜、锌、铅等有色金属的硫化物，钙、镁、钡的硫酸盐或碳酸盐，以及少量的贵金属——金和银。硫铁矿一般呈金属光泽，硬度大，对金属有强烈的磨损作用。它的堆积重度为2.2—2.4吨/米³。浮选硫铁矿与普通硫铁矿没有多大差别，是精选含铜硫化矿时得到的铁和脉石的混合物，或称为尾砂，其硫含量一般为30—40%，其中硫一般以黄铁矿或磁铁矿的形式存在。但是，由于用浮选法获得，它的含水量高，粒度小。浮选硫铁矿的堆积重度视含水量而定，一般为1.3—2.1吨/米³。含煤硫铁矿是开采和精选煤时所得到的硫铁矿。一般含硫35—45%，含碳10—20%。含煤硫铁矿由于含有碳，燃烧时耗氧多，反应热量大，一般应与普通硫铁矿混合焙烧，混合后矿料中含煤不得超过1%。

硫铁矿在焙烧前，需经适当处理。

大块硫铁矿一般经颚式破碎机和双滚破碎机破碎，粒度大小由各类型焙烧炉而定。硫铁矿破碎时，会生成许多粉尘，破碎机械尽可能采用密闭式。

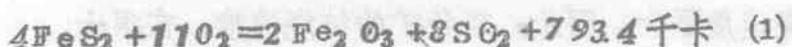
浮选硫铁矿一般在旋转干燥器中用热烟道气来干燥。

各种来源不同的硫铁矿要按规定比例配矿。对于接触法制造硫酸工艺要求，砷<0.05%，氟<0.05%，铅<0.1%，碳<1.0%，而硫含量根据焙烧炉的类型而定。此外，混合后的矿料的水份含量亦不宜过高。

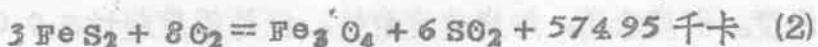
2-5 二氧化硫气体的制造

(一) 硫铁矿焙烧过程反应原理

硫铁矿的燃烧反应如下，生成 Fe_2O_3 时，总反应式为：

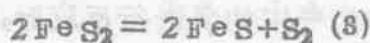


生成 Fe_3O_4 时，总反应式为：



由于反应放出的热量足够维持反应的正常进行，因此无需另加燃料，仅在开工时需要一些燃料。

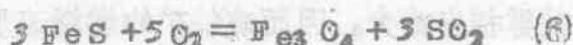
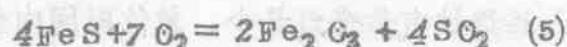
上列反应式表示的是硫铁矿燃烧的总过程，实际上，硫铁矿的燃烧过程经过一系列中间反应。在焙烧炉中，温度高于 500°C 时，二硫化铁先分解成为一硫化铁和硫磺蒸气。



硫磺蒸气随即呈特有的兰色火焰燃烧，生成二氧化硫。



一硫化铁是多孔性物质，按下列反应继续燃烧。



FeS 氧化时，还可能有铁的硫酸盐类生成，在 400°C 以上，又分解生成 SO_2 和 SO_3 ，因此炉气中除含有二氧化硫外，往往还含有少量的三氧化硫。

硫铁矿中所含的铅、镁、钙、钡等金属的硫酸盐在焙烧过程中并不分解，它们的碳酸盐则分解为二氧化碳和氯化物，后者再变成硫酸盐。砷的化合物在焙烧时转变为氯化物，并升华逸入炉气中，矿石中的氟化物也在焙烧时变为气态的氟化物，这些物质对于接触法制酸有害。

(二) 影响焙烧速度因素

FeS_2 的分解速度取决于化学反应速度，而 FeS 的燃烧速度则取