

氮氧化土法制硝酸

吳 亞 义 編

科技卫生出版社

內 容 提 要

本书重点介绍了由氨的接触氧化，利用土设备来制取硝酸。内容有土法制硝酸的生产流程，单件设备的构造简图、材料和其作用说明，生产操作和控制，分析方法及接触剂制造等。

本书可作为各使用硝酸原料的工厂企业自搞土法硝酸生产时参考，也可供土法制造硝酸操作人员阅读。

氨 氧 化 土 法 制 硝 酸

吳 亞 义 編

*

科 技 卫 生 出 版 社 出 版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业许可證出 063 号

中华书局上海印刷厂印刷 新华书店上海发行所总經售

*

开本 787×1092 耗 1/32 印張 1 1/8 字數 28,000

1958年12月第1版 1958年12月第1版第1次印刷

印數 1—10,000

統一書号: 15119 · 1092

定 价: (九) 0.12 元

目 录

硝酸的生产可以用濃硫酸及硝石(硝酸鈉)蒸餾制取,虽然設備簡單,操作方法容易,但是由于濃硫酸及硝酸鈉的供应还是不能滿足其他工业的需要,因此,采用此法制硝酸在推广应用上存在一定的困难。本书內容主要介紹用土設備以氨氧化方法制取硝酸,在接触剂方面以鉄鉍氧化物作触媒;代替目前国内还不能供应的鉑銻网,以陶器等代替不銹鋼制吸收塔,所用設備材料大部分都能自制,而小部分材料如仪表等市場上亦有供应,因此,建厂容易,投資費用也很低。为了便于使用硝酸的厂矿企业自己生产硝酸起見,今将土法生产硝酸的流程及单体設備的构造作用,生产操作控制以及触媒的制造方法等汇编在一起,俾供各单位参考。

本书的資料大部分是根据上海化工研究院及上海天工酸碱厂等土法硝酸生产的实际情况,同时也参考了1955年日本产业图书株式会社出版的內田信一等著:“硝酸”及1954年商务印书館出版的周家鎰著:“硝酸工学”等书上的材料編写的。由于作者对硝酸的生产經驗不足,編写時間短促,內容方面可能有許多錯誤不詳之处,希望讀者多加批評指正!

吳 亞 义

1958年10月28日

目 录

序言

概述	1
----	---

I 氨氧化法制硝酸	2
-----------	---

一、生产流程	2
--------	---

二、单件设备构造及其作用	4
--------------	---

(1)空气过滤器 (2)空气鼓风机 (3)氨及空气流量计 (4)氨空气混合器 (5)氨接触氧化器 (6)空气预热器(热交换器) (7)氨气稳压储存器 (8)氧化氨气体冷却器 (9)氧化塔及吸收塔

II 生产操作及生产控制	24
--------------	----

一、生产系统的开停车	24
------------	----

(1)开车前的准备工作 (2)开车步骤 (3)停车步骤

二、生产控制分析方法	26
------------	----

(1)氨氧化效率的分析方法 (2)硝酸浓度的测定

三、生产操作方法	28
----------	----

(1)氨氧化炉的操作法 (2)吸收系统的操作法

四、技术经济指标	30
----------	----

五、铁钼触媒的制造方法	31
-------------	----

六、安全技术与劳动保护	34
-------------	----

概 述

硝酸是一种重要的化工产品。在各种酸类中,它的规模仅次于硫酸。硝酸和硝酸盐类在国民经济中具有极其重大的意义。硝酸主要用在农业和国防工业上,象硝酸与氨中和后制成的硝酸铵是一种良好的肥料,含氮量有 35%,施肥后,它的氮素能很快的被植物所吸收,对棉花,亚麻,烟草和蔬菜等有很好的肥效。硝酸铵有很大一部分用于制造无烟火药或混合炸药,作为兴修水利,开矿等用,这些都是需要用大量硝酸作为原料。

硝酸亦可制造照相用的药剂和医药用的药剂。染料制造工业上亦需用大量的硝酸作为原料制成各种有机体性染料。在制造硫酸的过程中也有用硝酸作为接触剂,使二氧化硫氧化成三氧化硫,然后被水吸收制成硫酸。

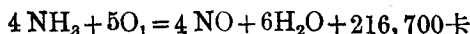
随着工农业大跃进形势不断的高涨,各方面对硝酸的需要量也不断的增长了。我国在短短的几年内已经扩建和新建了许多大型的硝酸工厂,但是在工农业生产飞跃前进的形势下,硝酸的产量还跟不上形势的发展。

由于硝酸工业生产上需要大量的不锈钢材与铂铑合金网的设备,也就限制了硝酸制造工业的普遍发展。一般人们认为硝酸生产不能采用土法,遍地开花。但在党中央提出了大搞小型土法,一切为钢铁元帅服务的口号鼓舞下,我们打破了迷信,解放了思想,终于在短短的时间内,采用土法生产出了硝酸,并已在逐步推广中。下面主要介绍小型土设备,利用氨氧化法制硝酸的生产流程、操作事项以及分析方法等,供各地搞土法硝酸的同志们参考。

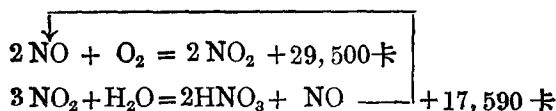
I 氨氧化法制硝酸

用铂和铂-铑合金作接触剂，将氨-空气混合气进行氧化作用，使氨氧化生成一氧化氮，再氧化成二氧化氮，然后用水吸收制成硝酸，这种方法已有很长久的历史了。采用这个方法制造硝酸的过程可以分作二个步骤：

1. 氨-空气混合气经铂铑接触剂氧化成一氧化氮反应如下：



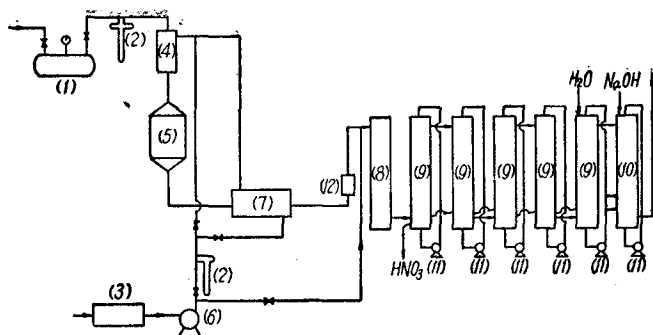
2. 一氧化氮氧化成二氧化氮，并经水吸收生硝酸反应如下：



过去，用此方法生产硝酸的设备装置都系大型洋法的，氨氧化用的接触剂为价值昂贵的铂铑合金网，氨氧化接触器（俗称氨氧化炉）是高铬钢制造的。吸收部分又需用大量的不锈钢材作为酸吸收塔，鼓风机，酸泵及输送气体、液体等管道，但在目前国内对不锈钢材还不能大量供应时，用“洋法”来制造硝酸，要普遍地推广，还存在着一定的困难。土法的氨氧化法制硝酸的主要目的是解决设备材料的供应困难，因地制宜，就地取材，采用价格低廉的“土”材料，并且简化生产流程，使投资费用大大降低于“洋”法的投资，操作易于掌握，符合遍地推广。

一、生产流程

氨在钢瓶中用热水或蒸气加热，使其气化通入稳压器(1)



氨氧化制硝酸流程图

- (1)氨稳压器 (2)流量计 (3)空气过滤器 (4)氨-空气混合器
(5)氨氧化器 (6)鼓风机 (7)热交换器 (8)氧化塔 (9)酸吸收塔 (10)碱液吸收塔 (11)泵浦 (12)冷却器

中,由控制閥門来控制氨的流量。通过孔板流量计(2)計氨的流量,然后进入氨-空气混合器(4)中与空气混和。

空气經過过滤器(3)过滤去灰尘杂质后,經鼓风机(6)送入生产系統中,鼓风机出口装有閥門控制空气流量,并通过流量计(2)計空气流量。空气分二部分送入混合器(4)中,一部分經過热交换器(7);利用氨氧化炉出口热气体加热空气,另一部分直接送入混合气中。热空气在氨混合器中(4)充分混和后通入氧化炉(5)中,炉中装有触媒(鉄銘氧化物或鉄鉬氧化物单独作触媒用或将一張鉑网与鉄鉬触媒結合使用,前者氧化率可达85%~90%,后者氧化率可达96%),氨-空气混合气体靠触媒作用将氨氧化成一氧化氮,同时发生大量热能(氨氧化反应时的反应热),热的氧化氮气体經過热交换器(7)加热空气(为了充分利用热能,可以另加装一个热水器,使其产生热水用来蒸发液氨鋼瓶中的氨)。

氧化氮气体出热交换器(7)后,送入冷却器(12)中,使氧化

氮气体充分冷却，然后进入氧化塔(8)中，使一氧化氮氧化成二氧化氮。在鼓风机(6)出口有一支路，送少量的空气入氧化塔中，使其有足够的氧气将一氧化氮氧化成二氧化氮。

氧化塔出口的气体送入五个吸收塔(9)中进行吸收，但在第五个吸收塔中将水加入，每个吸收塔都有酸泵浦(11)的设备，将酸在塔内循环吸收二氧化氮。在第五个吸收塔中吸收成的硝酸浓度较淡，因此，必需送入第四塔中再进行吸收，输送的方法是靠塔间液位的高低；使第五塔的酸逐渐流入第四塔中，再顺次流入第一塔中，成品酸就由第一塔中流出，其浓度可达45%以上。

因为吸收过程中是一个放热反应，所以循环吸收的酸液应给其充分冷却，一般的每个泵浦出口或进口加装酸冷却器来进行冷却。

在第五个塔出口的气体中，尚有部分的氧化氮气体没有被水吸收，所以在最后加装一个尾气吸收塔；用碱水来吸收少量的氧化氮气体，这个塔内可以生产一部分亚硝酸钠的溶液(如果不加装尾气塔亦可以的)。

二、單件設備構造及其作用

以下設備的規格系按日產100%硝酸1.5噸左右來考慮的，如果產量需要變動，則可適當調整。

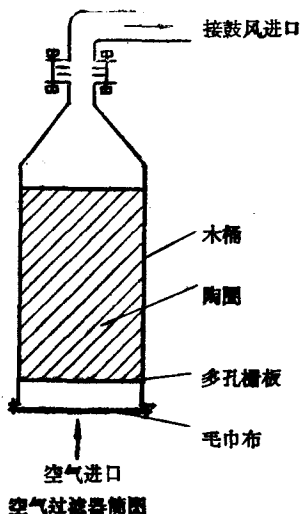
(1) 空氣過濾器：

以氧化法製造硝酸所用的空氣必須清淨，否則，會使氮接觸氧化器中所裝的接觸劑毒化，而使接觸劑的活性降低或嚴重的可使其完全失效，因此，從大氣中所吸入的空氣必須經過處理，以除去灰塵等雜質。一般的情況下，經過過濾器可以把空氣中的

灰尘除去,但对有毒害的化学性气体,如硫化氢和乙炔气体等用过滤法是无法除去的,因此,必须防止此类气体,以免触媒中毒。

过滤器可用木桶制成或者用旧柴油桶改制。桶的高度约0.8米,直径为0.4米。桶内填充 20×20 毫米陶质环(如无陶环,可用小竹杆截成竹圈代用)。

陶环应预先洗清,干燥后再用粘度高的机油^①把陶环润湿,并将多余的机油使其滴乾,然后装入桶内。在过滤器的底部用毛巾布或絨布封住,使空气先经毛巾布滤去粗灰尘,然后,在油抹过的陶环上将细小的灰尘被油粘住。毛巾布必须经常折换清洗。陶环在使用数月后,视情况进行清洗。清洗时,将陶环取出,用火油洗去污物,然后再用机油抹上使用。



(2) 空气鼓风机:

鼓送空气用的鼓风机,其规格为风量约350~400立方米/小时,风压为1.5~2.0米水柱,要求能使气体通过整个生产系统。一般罗茨鼓风机能达到这个要求(罗茨鼓风机俗称桃子风箱)。使用罗茨鼓风机时,必须注意轴承处不能有油漏入鼓风室内,否则,将使油随空气送入,使触媒造成不良后果。如果,采用一般离心式的鼓风机,其风压在500毫米水柱,因此,很难将空气送入系统中,必须在酸吸收塔(9)或碱液吸收塔(10)后面加接一个抽风抽气(其风量与送风机相同)的设备。接在后面的轴风

① 一般采用红草油内加入甘油,甘油加入量为25%。

机必須用耐酸涂料(如过氯乙烯清漆等)涂刷,以防止氧化氮气体的腐蚀而损坏。

空气用量的简单计算如下:

制造 100% 硝酸需用氨量为 330~340 公斤

$$\text{每小时氨的流量为 } \frac{340 \times 22.4}{17 \times 24} = 18.7 \text{ 立方米}$$

如氨与空气混合气体中氨的浓度为 9~10%,

$$\text{則需用的空气为 } \frac{18.7}{18.7 + X} = 10\%$$

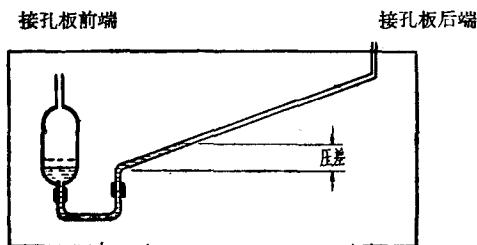
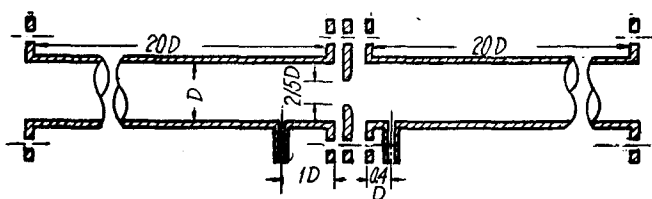
空气量为 168.3 立方米/小时

(如采用压力較低的离心式鼓风机,因后面阻力关系,影响送风量,所以鼓风机的风量要大一些)。

(3) 氨及空气的流量计:

在生产过程中,氨与空气送入氨氧化炉中的流量必須严格的控制。按照一定的比例(普通控制在 9~10.5% 氨的浓度体积百分比)送入,并要求保持稳定,不能变化太大,否則,将会引起生产的不正常和造成故障,因此,氨与空气必須經過流量计来计量,以便于控制氨与空气的一定比例。流量计的种类很多,如轉子流量计,压差式流量计等。氨气流量计的要求最大流量为 40 立方米/小时。空气則为 400 立方米/小时。如流量计不易購得时,可以設法自制孔板式压差流量计,因其制造简单而价格較購買者低廉得多。

孔板式压差流量计系在管道中插入一个在中心有小孔的金属薄板的装置。有小孔的金属板由一对法兰夹住。在孔板左右的适当位置,分別安装靜压头的測定管,連接两管之液柱斜度压差計,根据压差而求得气体的流量。



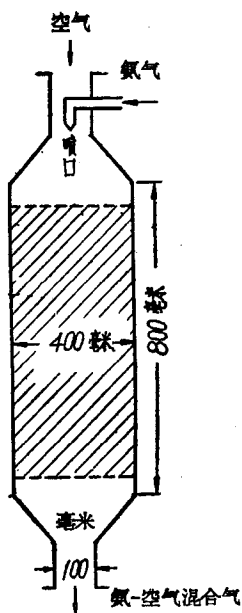
孔板式压差流量计装置图

在使用前，必須用其他准确的流量计校准过，校准的方法，在孔板流量计前端接在鼓风机上，并送入空气，这时压差计即显示出压力差，在孔板流量计的后端接一个流量计（如煤气表等），就可以读出该时的空气的流量，同时记录出在多少压差时；煤气表上的流量是多少。这样，以后使用时，就可以据压差的多少相当于每小时多少立方米的流量。

(4) 氨与空气混合器：

为了使进入氨接触反应器内的氨与空气能混合均匀，而有利于在触媒层很均匀的接触反应，因此，要求在混合器中能充分的混合。如果，氨与空气混合不好，则通入触媒层时的浓度有高有低，在浓度不均匀的情况下，将造成转化率的降低。混合器的形式很多，兹介绍制作简单的混合器如下。

填充式混合器



填充式混合器图

空气进口管对径为100毫米,氨气进口管对径为 30 毫米,用铝制成。内部有 20×20 毫米的陶环作填充,氨气进口管口有喷口,喷口管对径为 10 毫米。空气在氨气喷口出口与氨混合,经填充层充分混合后,出混合器而进入氨氧化器中。

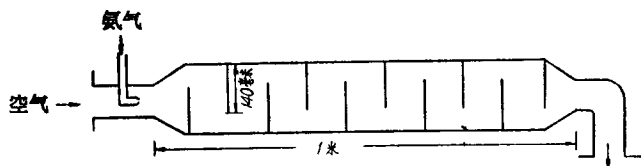
挡板式混合器

混合器用铝制的,对径 200 毫米,长约 1 米。内装有挡板 10 块,氨及空气靠挡板作用来回曲折使其充分混合。

混合器外壁必须保温,以免热量的散失。保温材料可用石棉绳包扎后,外涂纸柏泥(即石棉泥)。

(5) 氨接触氧化器:

氨接触氧化器是生产硝酸主要设备之一。氨与空气的混合气体在接触氧化器中经接触剂的作用,使氨反应生成氧化氮气体及水蒸汽。氨氧化时的反应过程是放



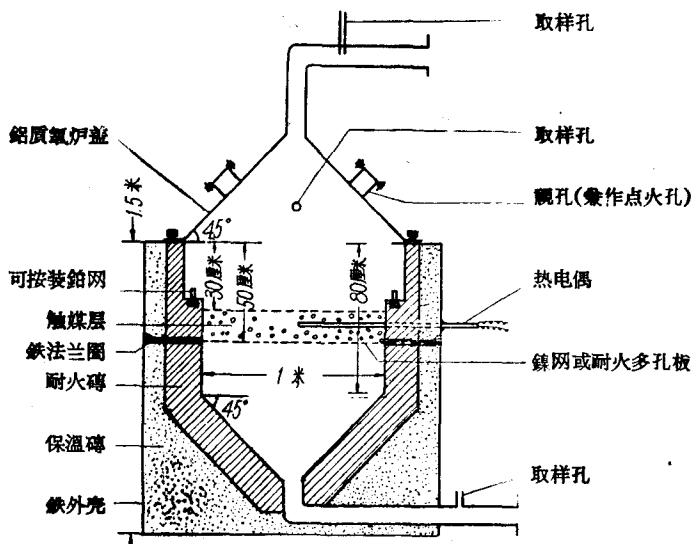
挡板式混合器图

混合气出口

热反应,因此,在接触剂上发生反应时放出大量的热能,所以接触氧化器是需用耐高温的材料制成,洋法的接触器是用高铬钢制成。这里介绍的是用耐火砖制的接触器。

氨-空气混合气自炉顶 100 毫米的铝管通入炉中,炉盖为铝

板制成的錐體，與平面成 45 度角度，以便使氣體能均勻地通過觸媒（如制成 65 度角度更好）。爐蓋爐子間有石棉繩用羅絲夾緊，以免氫氣漏出。在爐蓋上裝有視孔二個，孔的直徑為 100 毫米，以便操作時觀察爐內反應情況，孔上裝有透明的云母板。在開車時視孔亦可作為點火孔用，點火時，將云母板折去，



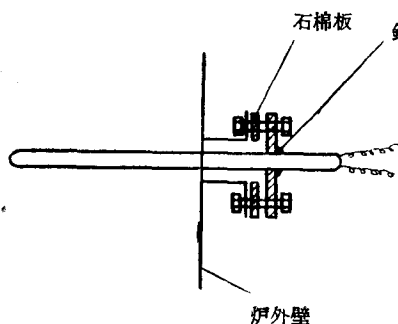
非鉑觸媒用氫氧化爐圖

(如安裝一層鉑網，爐子直徑應減小至 0.46 米)

用氫焰管通入加熱。爐子本身為鐵殼制成（可以用舊柴油桶拼制），內村保溫磚約 12 厘米，內部再由耐火磚砌成，因反應時發生大量的熱量，因此，耐火磚外面再用保溫磚以使絕熱。在離爐頂處 30 厘米處砌有法蘭圈，以便安裝一層鉑網（如單獨使用非鉑觸媒，可以省去此類裝置）。離爐頂 50 厘米處安裝一層鎳網，以備放觸媒用（如無鎳網，可用不銹鋼網，規格為每吋 16 眼。如有

耐火多孔板,亦能使用,孔眼的对徑应小于触媒的粒度,而且孔眼的总面积应大一些,以免使气体通过时阻力太大)。在触媒层的中间,装有鉻鋁热电偶,以便測量反应的溫度。自离炉頂 80 厘米处以下,砌成錐体,下接鉄管出口。下部砌成錐体可使气体均匀的流过整个触媒层(如砌成 60° 角度更好)。往往由于炉子气流不均匀,就造成了触媒层某一部分反应剧烈,而另一部分反应緩慢。触媒表面反应不均匀,很可能反应緩慢的地方会有氨滑过,这样就造成反应后,气体內含有氨而产生了硝酸銨白霧。因此,在砌炉子时应特別注意这个問題。

所开的視孔应能看出整个触媒层反应的情况,同时,因为視孔也用作点火孔,所以应能在点火时,使火焰整个噴着在触媒层



热电偶安装图

热电偶的安装应不使热电偶插入处漏气,最好按左图設計。在炉壳上接一法兰,在电偶管上亦接一法兰,二个法兰接合处用石棉衬,再用罗絲夹紧。电偶插

入的深度,应使电偶插入的一端在炉子中心部分。

根据目前土法生产硝酸的氧化炉,采用火磚砌成后,一般有漏气现象发生,即氨气未經触媒层,直接由火磚裂縫中漏入反应后的氧化氮气体中,以致反应后的气体中有硝酸銨白霧发生,而轉化率亦降低。因此,在填放触媒层支架处,焊鉄板法兰圈一层,以防止氨气漏入下层。这样,使火磚裂縫中所漏的氨气至兰圈处时仍能通过触媒层起氧化作用,生成一氧化氮。同时在砌炉子

时,应尽量防止火磚加热后产生裂縫,砌火磚的火泥应調得厚一些,在調火泥时,加入少量的水玻璃。

氧化炉的对徑根据上海化工研究院所作試驗的結果如下:

氧化炉对徑 150 毫米。

截面积 0.0177 米²。

触媒层高度 60 毫米 (鉄鉍触媒)。

氨濃度 10.5%。

反应溫度 720~750°C。

每天处理氨量 15 公斤。

所得氧化率 90% 左右。

因此,土法制造硝酸中的氧化炉;若每天用 500 公斤氨,那末,氧化炉的截面积为 $\frac{500}{15} \times 0.0177 = 0.59$ 米²

$$\text{氧化炉的对徑为 } \frac{\pi (D^2)}{4} = 0.59$$

$$D = 0.87 \text{ 米。}$$

所需触媒的量約 $0.59 \times 0.08 \times 1.3 = 0.061$ 吨

触媒层填放的高度約在 60~80 毫米;在填放触媒时,以乱堆方式将触媒鋪平 (上海化工研究院供应的鉄鉍触媒是对徑 7 毫米,厚 3 毫米的片状)。

如果采用一层鉑网与鉄鉍触媒結合,根据上海化工研究院的試驗結果:

触媒层高度 50 毫米。

鉑网与触媒层間隔 10 毫米。

每平方米截面处理氨量为 3,000~3,200 公斤/日。

氨濃度 10.0~10.5%。

氧化率为 95~97% (使用三个月后的氧化率仍能达 95% 以上)。

因此, 如果安装一层铂网与鉄鉍触媒結合使用时, 那末, 氧化炉的对徑就比单纯使用鉄鉍作触媒时小,

假使每天以处理 500 公斤氨計算:

$$\frac{500 \text{ 公斤} \times 1 \text{ 米}^2}{3000 \text{ 公斤}} = 0.17 \text{ 米}^2$$

$$\text{炉的对徑为 } \frac{\pi D^2}{4} = 0.17$$

$$D = 465 \text{ 毫米}$$

上海化工研究院曾設計以一层铂网与鉄鉍触媒結合使用作接触剂, 由氨氧化生成氧化氮, 用碱液在淋降塔中吸收制亚硝酸鈉的小型工厂中, 其氧化炉的对徑为 520 毫米, 每天处理氨量为 660 公斤左右, 生产亚硝酸鈉約 2,000~2,200 公斤。目前已由华元染料厂, 中国染料三厂, 五洲药厂及新丰印染厂等使用。

单纯使用鉄鉍触媒作接触剂, 由氨氧化土法制硝酸已有上海化工研究院, 天工酸碱厂及达丰化工厂等, 因氧化炉对徑不同, 以致氨的处理量亦不同, 但与上面所計算的情况大致符合。如将炉子对徑縮小, 用加高触媒层高度的方法来提高氨处理量, 将使操作发生困难。

茲将上海天工酸碱厂用土法制造硝酸的流程图和氧化炉的設計图附后, 以供参考。

