



第七輯

氮素工業 經驗交流匯編

蘇聯化學工業部

氮素工業管理局氮素工業研究設計院 編

化學工業出版社

氮素工業經驗交流匯編

第七輯

蘇聯化學工業部

氮素工業管理局氮素工業研究設計院 編

編輯委員會

A. И. 謝夫佐夫 (主編)

H. A. 西姆林, Ф. П. 伊瓦諾夫斯基 (副主編)

A. Я. 克列依斯別爾格

西安化工學院 高繼忠、陳亞來等 譯

化學工業出版社

氮素工业經驗交流汇编是苏联化学工业部氮素工业管理局国立氮素工业研究設計院收集了世界各国(主要是苏联)各氮素工业企业、研究机构的情况和經驗整理成若干輯在苏联国内发行。我們認为这套汇编內容很好,許多經驗对于各国各氮素工业企业、研究設計机构,以及与氮素工业有关的化工企业、研究設計机构有重要的参考价值,因此决定逐輯翻譯出版。

本书为汇编中的第七輯。书中收集了苏联几个大氮肥工厂(联合企业关于綜合利用合成氨生产中副产品的經驗和关于設備维护检修以及合成氨催化剂中路的极譜分析方法等。书中还用較大篇幅对各资本主义国家生产氮肥的情况作了經济技术方面的分析。

本书可供各氮素工业企业、研究設計机构及有关部門的經济工作人員、技術人員及工人閱讀。也可供化工学院(或專科)固定氮专业师生参考、学习。

МХП СССР

ГЛАВАЗОТ ГИАП
БЮЛЛЕТЕНЬ
ПО ОБМЕНУ ОПЫТОМ
В АЗОТНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

№ 7

ГОСХИМИЗДАТ(МОСКВА · 1958)

氮素工业經驗交流汇编

第七輯

西安化工学院 高繼宗、陈亚来等 譯

书号: (內) 317 定价: 0.48元

化学工业出版社(北京安定門外和平北路)出版

北京和书局出版业营业許可証出字第024号

化学工业出版社印刷厂印刷 内部发行

1940年5月第1版 1960年5月第1版 第1次印刷

開本: 870×1190·1/32

册数: 79千字

印張: 2 $\frac{39}{32}$

印数: 2,000

目 录

生产的强化及合理化

从湿法脱硫車間工作溶液中制取照象硫代硫酸鈉的方法	3
--------------------------------	---

生 产 控 制

測定合成氮催化劑中鋁的極譜分析法	6
------------------------	---

設備的管理与检修

硝酸濃縮塔內的殘渣沉淀过程	8
改变气体压缩机第一、二段活塞結構的方法	10
氟塑料墊圈的运用	12

国 外 經 驗

資本主义国家的固定氮工业	17
一、資本主义国家氮素工业的一般情况	17
生产动态	17
固定氮不同原料来源的产量	19
使用动态	21
二、合成氮工业	23
生产动态	23
原料基地的扩展	24
制取工艺气体的各种流程	28
工艺气体的淨化	40
合成氮	41
加工氮为硝酸	43
固定氮新法的研究	44
三、氮肥	46
生 产	46

消 費	60
四、資本主义国家的氮素工业	62
美 国	62
意大利	77
法 国	79
英 国	82
西 德	84
日 本	85
五、結束語	86

生产的強化及合理化

从湿法脫硫車間工作溶液中制取照象硫代硫酸鈉的方法

A. B. 克拉索特斯基, A. A. 卡達金;

И. Ф. 尼基金柳, B. B. 謝依柳

(斯大林諾哥爾斯克化學聯合工廠)

1954年根据作者們的建議, 在設計部門和脫硫車間工作人員的参加下, 采用工业硫代硫酸鈉再結晶的办法拟訂了制取照象硫代硫酸鈉的方法。这些工业硫代硫酸鈉是蒸发脫硫車間工作溶液而获得的。

目前, 按照作者們与車間工作人員的建議, 已采用了直接从工作溶液中生产照象硫代硫酸鈉的方法, 这种方法无需通过制取工业硫代硫酸鈉及其他再結晶的阶段。

我們依照这种方法(见图), 使含有 200~300 克/升 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、18~20 克/升 Na_2SO_4 及 5~6 克/升 As_2O_3 的溶液 (pH 值为 7.5~7.65 时) 經過真空过滤器 1 后进入滤液接受器 2。然后, 用泵将滤液接受器內的滤液送到反应器 3, 再用压缩机 4 在 2 大气压力下压送含有 92% CO_2 的膨胀气入反应器中。用此膨胀气将溶液处理 7~8 小时, 一直到溶液 pH 值降低到 6.4~6.6 时为止, 并用該溶液来沉淀砷的化合物。

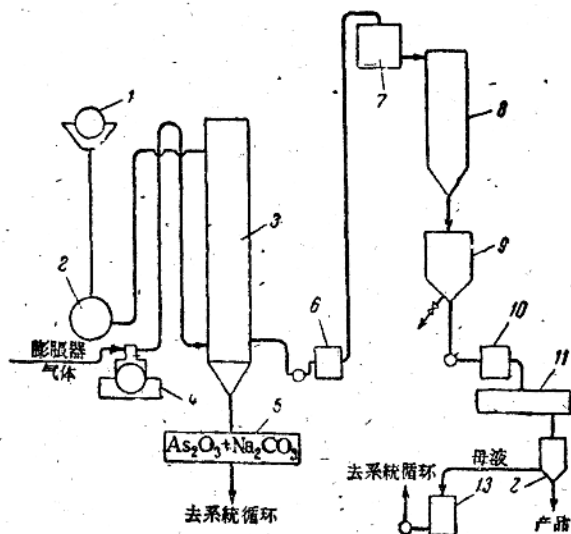
要使砷化合物完全沉淀, 必須将溶液的 pH 值降低到规定的数值, 再把接受器中沉淀的砷化合物送到貯槽 5, 經過加工后返回循环中。此后, 使排出了砷化合物的溶液从反应器 3 排入压滤机 6 进行过滤, 滤液则用泵唧送到蒸发脫水装置 8 的接受槽 7 中。

在真空度为 350~400 毫米水銀柱、温度为 80~90°C 的条件下, 在蒸发脫水装置 8 中将溶液进行蒸发至重度为 1.44 克/厘米³, 随后使溶液进入沉淀槽 9, 并在此沉淀約 4~5 小时, 保持温度在 80~90°C 左右。然后, 使溶液在压滤机 10 中过滤并将滤液引入結

晶器 11 中，使其冷却到 $15 \sim 20^{\circ}\text{C}$ 。然后，把析出的晶状硫代硫酸钠从结晶器移入离心机 12 中，其排出的母液流到接受器 13 内，又返回循环，而成品则在温度为 38°C 的情况下进入干燥器内。

该装置的工作数据如下：

压缩机压出后的 CO_2 压力，大气压	2 以下
经 CO_2 加工后的溶液的 pH 值	6.4~6.6
压滤机的压力，大气压	不大于 3
蒸发脱水装置的真空度，毫米水银柱	350~400
蒸发温度， $^{\circ}\text{C}$	80~90
溶液重量，克/厘米 ³	不大于 1.44
温度， $^{\circ}\text{C}$	
沉淀槽	80~90
结晶器	15~20
干燥器	38



制造照象用硫代硫酸钠流程图

1—真空过滤器；2—滤液接受器；3—反应器；4—压缩机；5—储槽；6、10—压滤机；7—接受槽；8—蒸发脱水装置；9—沉淀槽；11—结晶器；12—离心机；13—母液接受槽

上述制取照象硫代硫酸鈉的方法与用硫酸再結晶工业硫代硫酸鈉的方法比較起来有如下优点：

(1) 大大增加了成品的产量，因为在用硫酸处理工作溶液的时候，大部分硫代硫酸鈉要分解和轉变成硫酸鈉。

(2) 省去了制取工业硫代硫酸鈉的中間过程。

(3) 可以减少热、电和水的消耗量。

(4) 可减少 4 个操作人員。

(5) 可利用淨化車間的膨胀气。

测定合成氨催化剂中铝的极谱分析法

H. Γ. 波格旦诺娃

(第聂泊羅捷爾任斯克氮肥廠)

测定合成氨的催化剂中铝时不能直接采取重量和比色的方法，因为在試驗时这会使試样中的鉄、錳、鉻和鋁一起沉淀。所以先要在汞阴极上电解沉积 Fe、Cr、Mn，然后，再用测重和光色分析法。

必需指出，如在测定鋁时不彻底分解 Fe、Cr、Mn，将会导致很大的錯誤。

因为在合成氨的催化剂中含有少量的鋁多量的鉄；此外，这种方法的准确度較差，操作麻煩，花費時間也較长。

使用极譜分析法后，就可能在鉄和其他成分里测定鋁，并且还可加快分析速度和提高分析精确度。

用极譜分析法作合成氨的催化剂中各成分的定量测定时，要采取标准度量衡。硫酸鋁鉀溶液是作标准溶液用的，它的配制是将重量 0.0455 克的 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 溶于 1 升蒸餾水中。

分析时，称 0.2 克催化剂放入 30 毫升比重为 1.19 克/厘米³ 的盐酸溶液中，加热溶解后，将所得溶液倒入 100 毫升的容量瓶中，再加蒸餾水到标记处。

然后用吸液管从 50 毫升容量瓶中吸出 10 毫升制备好的溶液，加入 1 毫升的溴酚蓝溶液和 10 毫升 10% $BaCl_2$ 溶液。

同时，将 10 毫升标准溶液倒入 100 毫升的烧杯中，并加入 10% $BaCl_2$ 溶液 10 毫升。这时，即有硫酸鋁沉淀析出；此沉淀用蓝带滤紙过滤，其滤餅（即沉淀）用蒸餾水洗淨，并将洗水和滤出液移入 50 毫升的容量瓶中，加入 1 毫升的溴酚蓝溶液。

两个容量瓶中的物质要小心地用 0.5N 的 NaOH 溶液中和到从

黃色变为帶紅光的黃綠色，并将蒸餾水加到標記處。

然后在格洛夫斯基 (Гейровский) 極譜儀里拍攝標準溶液和被試驗溶液的極譜曲綫，將標準待試液倒入電解池中。在攝極譜曲綫以前，要用 3~5 分鐘的時間將氮吹過電解池內的溶液，以排除氧。鋁須在 1.6~1.7 伏特的電壓下離析，攝取極譜曲綫也須在 4 伏特電壓下和每滴 3.3 秒的頻率下進行。

為比較標準溶液和試樣的波高長，試驗時需要計算鋁的含量。

下面是用極譜法和測重法試驗分析合成氨催化劑的結果。

催化劑試樣分析結果

Al ₂ O ₃ %的含量		絕對誤差	Al ₂ O ₃ %的含量		絕對誤差
測重法	極譜分析法		測重法	極譜分析法	
4.88	4.80	+0.08	7.30	7.20	+0.16
7.70	7.84	-0.14	5.80	5.42	+0.38
4.96	5.33	-0.37	6.16	6.30	-0.14
6.00	5.78	+0.22			

結 論

1. 研究了又快又準確的測定合成氨催化劑中鋁的極譜分析法。
2. 在試驗 Al₂O₃ 含量從 1 到 10% 時，可採用此方法。
3. 採用極譜法可在鐵、鉻、錳、磷等存在的情況下測定鋁。
4. 可將測定鋁的時間從 4~5 小時縮減到 1 小時。

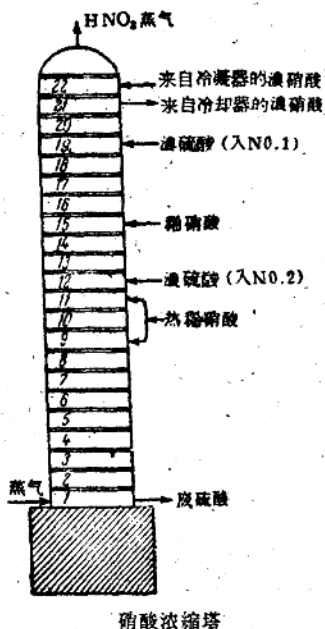
設備的管理与检修

硝酸浓缩塔內的残渣沉淀过程

B. A. 捷米特金 Л. Ф. 尼基金柳

(斯大林諾哥爾斯克化學聯合工廠)

在硝酸浓缩塔內操作的过程中要产生許多沉淀物，这种残渣阻塞着硝酸及气体的通道和泡罩下空隙处，它在图中 9 段 15 段內产生最多。



由于产生了残渣就大大地降低了車間的产量，耗費修塔和洗塔方面的人工，并給車間的工作造成困难。

試驗表明：残渣是氯化鈉聚集在循环硫酸中而产生的，浓硫酸（砒油）中残渣的含量大于 0.6%，就要大大减低塔的工作期限；而残渣含量达到 1.5~2%，此塔最多只能工作 15 天。

循环硫酸中残渣的数量由循环中更换硫酸的次数而决定；循环硫酸中的氯化鈉的增多，是由于內衬各种耐酸材料（如中性长石，石英角斑岩，耐酸砖和耐酸混凝土）的设备被腐蝕。

将各种酸性材料在砒油中煮沸 10 天証明，砒油中残渣增加的数量，石英角斑岩为 900 倍，中性长石为 400 倍，耐酸砖为 70 倍。原砒

油中含有 0.00008% 的残渣。一定数量的氯化鈉被帶入循环液和稀硝酸液中，但这个数量并不多，特别是在吸收系統中，因为在吸收系統系采用蒸气冷凝液。

循环硫酸中所含的煅烧残渣主要是硫酸鈉（約有 80~90%）。

硝酸濃縮塔第 9 段和第 15 段中的残渣主要是由 PbSO_4 和 CaSO_4 产生的。

表 1 中所示的残渣的分析是从第 15 和第 9 格中在不同車間操作期限內得来的。

塔內所产生的残渣成分 表 1

段 号	残 渣 成 分		
	CaSO_4	PbSO_4	Na_2SO_4
15	95.0	1.5	3.5
15	33.4	51.3	15.3
9	3.9	82.4	13.7

塔內残渣的成分决定于循环硫酸中煅烧沉淀的含量。例如，当改变硫酸煅烧沉淀中的鈣和鉛的含量时，塔的段內所产生的沉淀中的組份的含量也改变。

特别是，含有 95% CaSO_4 和 5% PbSO_4 的沉淀，常常是很结实和很难松解的。而 PbSO_4 （80% 以下）的沉淀則呈膏状，易于松解，可用水冲洗。塔內段中沉淀的产生是由于硫酸浓度的下降。实际上，沉淀的产生主要是稀硝酸渗进了第 15 段和第 9 段的緣故。

表 2 是用水冲淡生产中循环矾油的試驗結果。

用水冲淡矾油的数据 表 2

冲淡后的 H_2SO_4 的浓度， %	沉淀量占氯化鈉原含量的百分数， %	沉淀中氯化鈉含量占酸中氯化鈉原含量的百分数，%		
		CaSO_4	PbSO_4	Na_2SO_4
80 以下	7.4	6.0	60.0	7.5
70 以下	7.0	10.0	96.0	4.5
60 以下	14.0	30.0	99.0	4.5

很显然，循环硫酸中碱土金属的硫酸盐的溶解度比稀释的高。

从表 2 可以看出， H_2SO_4 浓度降低时， $CaSO_4$ 的溶解度比 Na_2SO_4 要降低很多，而 Na_2SO_4 的溶解度则要升高。因此，沉淀主要是从 $PbSO_4$ 和 $CaSO_4$ 中产生的。这样，第 15 段和第 9 段中氯化钠沉淀的产生，就会使与稀硝酸同时排入的水大量冲淡矾油。

如不经常将矾油从循环中排出，将会使酸中的氯化钠聚集，这些东西又会在硝酸浓缩塔内聚集成沉淀物。为了避免产生沉淀，必须经常更换循环硫酸，并使其煅烧沉淀物的含量不大于 0.6%。

例如，在企业中也进行过从循环中定期排出 15~20% 的矾油的试验。排出的矾油送到接触硫酸车间，而换取同量的新酸输入循环中。

当这种情况不存在时，就必须采取一系列的措施减轻塔的一些处理量。为此，斯大林诺哥尔斯克化学联合工厂根据车间工人的意见，将第 15 段和第 9 段上的泡罩取下，并在这些段上装设分解和洗涤沉淀物的专用套管。为了保证生产和保持塔的工作程序，还加装了一段，并在每月清洗塔一次。

以上方法可保证塔的工作期限在两个月内不拆卸。

改变气体压缩机第一、二段活塞结构的方法

Е. Л. 柯斯金科

(凯麦洛沃氮肥厂)

气体压缩机差动活塞的特点是第一、二段活塞和气缸是公用的，均用铸钢制成。

大气压

第一段进气压力	1.0
排气压力	
第一段	28
第二段	75

差动活塞的结构如图 1 所示。

虽然从结构和机械效率来看，这个活塞的结构都适合于压缩机的正常工作，但是，气体压缩机的生产能力却不能适合设计的

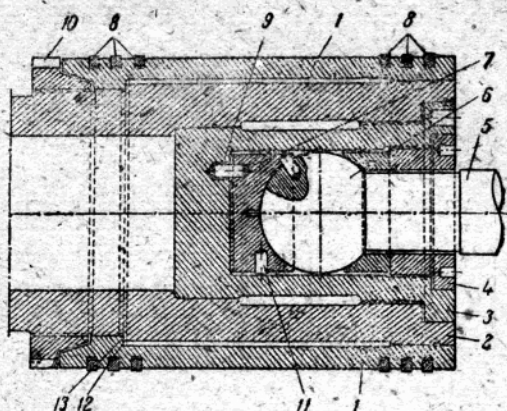


图 1 现行差动活塞。

1—生铁支撑轴箱(活塞套管); 2—活塞; 3—管套(轴箱); 4—螺帽;
5—活塞杆; 6—活塞杆的球形头; 7—球形接头; 8—活塞; 9—固定
锁针; 10—固定螺帽; 11—调节栓; 12—轴箱轴肩; 13—活塞轴肩

要求。

在工厂里曾经进行过压缩机的个别部件对压缩机生产能力的影响的研究工作。

经过长期的探索, 结果发现压缩机生产能力的降低, 是由于气体从第二段经过活塞套 1 的间隙漏入第一段的缘故。当第二段气缸压送气体时, 可使气体压力达到 75 大气压, 而第一段气缸中在 10 大气压的压力下就发生吸气的的作用。显然, 其压力差额是 60 大气压。制造厂制造的一二段活塞套装配在气缸内可以自由移动但有间隙。由于套筒轴肩 13 到活塞轴肩 12 之间不紧密, 气体便通过这个空隙从第二段旁通到第一段。

为了提高压缩机的生产能力, 制造时就得使活塞套的公差为正, 以便紧紧地装配在压缩机内。

为了防止气体通过套筒轴肩 13 和活塞轴肩 12 的空隙从第二段穿通到第一段去, 特在其间装设一个铝制垫圈。

进行了一系列工作之后, 提出了新的第一, 二段活塞结构图(图 2)。这种活塞是用表面浇有巴氏合金的钢制成的, 活塞上开

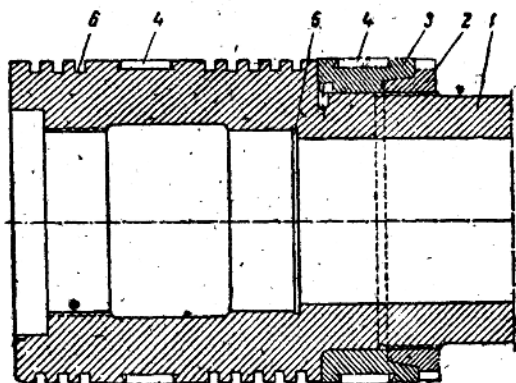


图 9 I—II 段新的差动活塞结构图

1—活塞；2—固定销；3—生铁支撑套筒；4—巴氏合金支持面；5—套筒支撑轴肩；6—活塞胀圈小沟道

有用作装配第一、二段活塞环的小沟道。

在巴氏合金支持面 4 腐蚀得很厉害的情况下，为了防止钢制活塞损伤气缸套，在第二段活塞的末端套上一个生铁支撑轴肩 3，这个轴肩与压缩机的第三段活塞相似。生铁轴肩具有生铁和巴氏合金的支持面。当巴氏合金支持面 4 被腐蚀时就要依靠轴肩的生铁支持面了。

新结构的活塞可以运用一年多，工作起来又准确、又安全。

1955年在全苏的节约能量评比大会上，这个建设获得了五等奖。

氟塑料垫圈的运用

K. O. 切彼科夫

(斯大林诺哥尔斯克化学联合工厂)

氟塑料-4 (聚四氟乙烯) 是白色或者浅灰色的材料，它的化学稳定性超过其他许多种人造和天然材料，它不易被溶解也不易被含有氯化物的溶剂溶胀。各种酸、碱、氧化剂等实际上对氟塑料-4 不发生任何作用，氟塑料-4 不溶于水，在水中也不溶胀。

氟塑料-4 对溶解的碱金属,三氟化氯和元素氟的作用不稳定,在高温下,其作用就更加显著。

氟塑料-4 的容许工作温度为 250°C ; 而其他可塑性物质的工作温度只能在 $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ 。

从所有著名的绝缘材料中看,氟塑料-4 具有最高的绝缘性能,这种性能在温度从 -60°C 到 $+200^{\circ}\text{C}$ 的情况下是不会改变的,实际上也不由频率来决定。

在常温和压力不大于 30 公斤/厘米² 时,将发生氟制品的永久变形。

氟塑料高的化学稳定性及其绝缘性能在广泛的温度的间隔下,解决了很多复杂的技术问题。

在生产条件下氟塑料-4 垫圈的试验

硝酸浓缩车间

1954 年 8 月在該車間的下列部分曾运用了一批氟塑料-4 垫圈:

1. 用于紧密结合直径为 150 毫米硅铁管的硫酸加工处(浓度 69%, 温度 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$)。能在 2 年内保证结合良好。每年車間停工进行计划检修后检查 2~3 次。

然而,同一个集气管上的橡胶石棉垫圈,则只能使用 2 个月。

2. 用于温度为 113°C 的稀硝酸处(气化器 167)。虽然材料的耐久性良好,但在使用了一个时期以后,因加工较粗糙的封闭表面(硅铁管端面直径为 50.8 毫米)不断损伤垫圈,所以在检修中间需将垫圈更换一次。

3. 用于浓缩器的砒油(温度为 240°C) 出口处(垫圈直径为 150 毫米)。虽然氟塑料-4 具有良好的化学稳定性,但由于加工较粗糙的封闭表面对垫圈的机械损伤(与稀硝酸处相同),所以在使用数次后,不得不将其卸去。

4. 在其它各部分的试验表明,氟塑料-4 垫圈在各种不同的温度和各种不同浓度的硝酸及硫酸中,其化学稳定性是相当良好

的。但如果封閉表面的機械加工粗糙時，往往用過2~3次之後就將更換墊圈。因而，如果夾墊的管端面不平行，則氟塑料-4墊圈很難達到預期的效果。同時，如不消除管子的偏斜現象及不將封閉表面進行妥善加工，則氟塑料-4墊圈就不可能廣泛用於車間的酸管綫中。因為氟塑料-4是很硬的物質，不能用拉緊的方法進行密封。

為達到很好的緊密結合，有人曾建議用橡膠石棉墊，並在其上纏以氟塑料箔。即用氟塑料-4的箔帶包上橡膠石棉墊，氟塑料-4的一面要預先塗上一層№8的萬能自聚合膠，以便使氟塑料箔與橡膠石棉墊能完全緊密粘合起來。纏箔帶時應注意使箔帶相互搭接良好。

這種墊圈有良好的伸縮性並能牢靠地密閉連接處，其使用期限比橡膠石棉墊長得多，價錢也比氟塑料-4墊圈便宜得多。

目前在車間的各個濃縮器的砒油（溫度為240°C）出口處，均已換用纏有氟塑料-4箔的橡膠石棉墊圈。該墊圈的有效使用期是三個月，三個月後，因加工較粗糙的密封面不斷磨損墊圈表面上的箔，故不得不每隔3個月更換一次。

過去為緊密結合濃縮器的各個連接處，曾採用過純橡膠石棉墊圈，這類墊圈往往不到計劃期限就損壞了，引起整個濃縮器事故性停工。自從採用了塗有氟塑料-4箔的墊圈之後，在整個檢修之間的使用期內，幾乎沒有因為結合不良而引起停工的現象。

過去一號硝酸濃縮塔的第18、17及14段（ HNO_3 蒸氣溫度為70~80°C）中曾安裝過專用採樣閥。為密封這些閥也曾採用過純橡膠石棉墊圈，而每隔兩周就得更換一次，並且在更換墊圈時就得停止塔的工作。

目前為了密封這些閥，已採用了塗有氟塑料-4箔的墊圈。這樣，不但保證了密封性，而且又可使濃縮塔在三個月內不因密封的破損而停工。

在九號硝酸濃縮塔（直徑為1000毫米）的第22、21段之間也曾試驗使用過塗有氟塑料-4箔的墊圈。在這次試驗中，該墊圈保證了計劃的工作期限，後來因加工較粗糙的密封面磨損了墊圈上的箔層，才不得不將其更換。