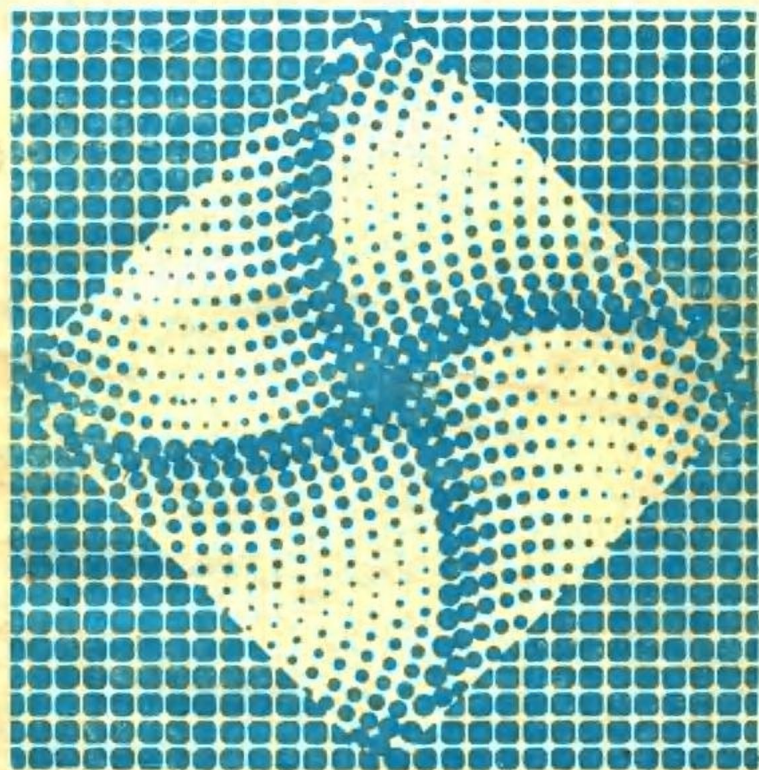


无机制造化学



化工部锦西化工研究院

无机制造化学

(第一部分)

日根文男 著

杨维驿 译

化工部锦西化工研究院

前 言

在第二次大战后的复兴期，原料及产品的确保比什么都重要，由于在各方面进行了努力而使国民经济进入了高速发展时期。从50年代到60年代，积极地新建了以化学工业和石油化学工业为主体的工厂，不久进入成熟期，提高质量以及为此而进行的技术改进成为最重要课题。

以1974年的能源危机为开端，世界经济进入了衰退期，这是一段非常不明朗的时代，但在这段时期，电子技术及新陶瓷技术等新型产业抬头了，化学工业也直接或间接地受到了影响。但是，现在与过去不一样，设备的新增设已经停止，现场技术人员的主要任务是如何提高现有设备的开工率。

以上，概略地回顾了战后混乱期到现在的30多年的化学工业的发展道路，不管是哪个时代，无机制造化学工业都没有站在历史的中心舞台上，今后可能也不会有这样的机会。但是，代表了塑料时代的氯乙烯生产的增强而使氯气的制造获得了质与量的共同飞跃，随着尿素利用的增加而使合成氨工业有了显著的进步。如果没有无机工业药品的充分供应，是不可能今天这样发达的化学工业以及丰富的化学产品的。今后的时代也会是同样情况的，无机化学工业作为基础产业，支持着工业化社会的发展。

由于能源危机而导致的经济衰退以及世界性的政情不安定，威胁到原料及能源的稳定供应，化学工业也蒙受到严重影响。如果无机工业产品的制造不稳定的话，不仅化学工

业，而且整个制造业都会受到巨大的影响。

从大正年代到昭和初期的大学教育中，不管是理学部还是工学部，无机制造化学都曾是其重要的学科，但是，现在已变成最不受欢迎的专业了。对于年轻的学生来说，对制造工艺及设备构造不感兴趣，而对反应机理则感到神秘，普通的制造化学没有吸引力，而反应速度理论则富有魅力，这种现象是可以理解的，但是毕业之后如果来到现场工作的话，则实际情况与作为科学的化学之间有着很大的距离。作者撰写本书的目的，就是希望年轻的学生能学一学化学工业药品的制造工艺。即使对于从事研究室工作已35年的作者来说，有时到现场进行考察，也会发现一些新的研究开发的课题。

基于以上的设想，本书对每一种主要的无机工业药品的制造各设一章，叙述产品的生产状况，产品标准，包装及市场动向，流程及设备，设备材料的选定等，根据需要，有时也涉及了作为制造技术的基础的化学反应。

化学工业是典型的装备型工业。为了使整套装置能顺利地运转，就必须进行合理的设计，本书最后部分对材料的选定及防腐蚀进行了叙述。

目 录

第一章 盐酸制造

- 1.1 合成盐酸制造法..... (2)
- 1.2 副产盐酸..... (8)
- 1.3 无水氯化氢..... (10)
- 1.4 耐盐酸腐蚀的材料..... (10)

第二章 硫酸制造

- 2.1 原料气的制造..... (16)
 - 2.1.1 硫黄的燃烧..... (18)
 - 2.1.2 硫化矿的焙烧..... (19)
 - 2.1.3 硫化矿的焙烧反应..... (21)
 - 2.1.4 热的回收..... (22)
 - 2.1.5 SO_2 气体的精制..... (23)
- 2.2 接触法硫酸制造..... (24)
 - 2.2.1 SO_2 的氧化..... (26)
 - 2.2.2 干燥、吸收..... (29)
- 2.3 硝酸法制造硫酸..... (31)
- 2.4 耐硫酸材料..... (33)

第三章 硝酸制造

- 3.1 基础反应..... (39)
 - 3.1.1 氨的接触氧化..... (40)
 - 3.1.2 氧化氮的氧化与吸收..... (42)
- 3.2 流程..... (44)
- 3.3 硝酸的浓缩..... (48)

3.4	耐硝酸材料.....	(50)
-----	------------	------

第四章 磷酸制造

4.1	乾式磷酸制造.....	(59)
4.2	湿式磷酸制造.....	(63)
4.3	缩合磷酸制造.....	(67)
4.4	磷酸制造的副产物.....	(67)
4.5	耐磷酸材料.....	(68)

第五章 纯碱制造

5.1	苏尔维 (Solvay) 法.....	(75)
5.2	苏尔维法的化学原理.....	(82)
5.3	联碱法.....	(86)
5.4	碳酸钠的苛化.....	(89)
5.5	苛性钠的碳化.....	(89)

第六章 烧碱与氯气的制造

6.1	水银法食盐电解.....	(95)
6.2	隔膜法食盐电解.....	(101)
6.3	离子交换膜法食盐电解.....	(106)
6.4	其他制造氯的方法.....	(109)
6.5	氯气的液化.....	(111)
6.6	氯气及烧碱的处理方法.....	(117)
6.7	耐腐蚀材料.....	(117)

第七章 氨的制造

7.1	原料气的制造.....	(126)
7.1.1	氢的制造.....	(126)
7.1.2	脱硫.....	(132)
7.1.3	脱二氧化碳.....	(132)

7.1.4	氮的制造	(135)
7.2	氮的合成	(136)
7.3	催化剂	(145)
7.4	耐蚀材料	(147)

第八章 尿素制造

8.1	概要	(150)
8.2	尿素合成的化学反应	(152)
8.3	尿素制造法	(154)
8.3.1	非循环式	(154)
8.3.2	完全循环式	(154)
8.3.3	半循环式	(158)
8.3.4	结晶、造粒工序	(158)
8.4	设备材料	(160)

第九章 氯酸钠制造

9.1	流程	(165)
9.2	电解制造氯酸盐的反应机理	(166)
9.3	阳极材料	(172)
9.4	电解槽	(173)
9.5	其他氯酸盐及过氯酸盐的制造	(178)
9.6	二氧化氯的制造	(179)

第十章 四氯化钛的制造

10.1	四氯化钛的制造	(183)
10.2	二氧化钛的制造	(185)
10.3	金属钛的制造	(189)
10.4	钛铁矿的处理 (合成金红石的制造)	(190)

第十一章 装备型工业与材料的设计

11.1	耐腐蚀材料的选定.....	(194)
11.2	不锈钢.....	(203)
11.3	金属材料的腐蚀形态.....	(206)
11.4	腐蚀的防止.....	(207)
11.5	腐蚀事故的调查与对策.....	(209)

工业化学实验

第一章 实验计划及注意事项

- 1.1 实验计划的必要性..... (213)
- 1.2 实验中的注意事项..... (213)
- 1.3 实验报告的写法..... (214)
- 1.4 实验室的安全..... (215)
- 1.42 高压容器的管理..... (218)

第二章 无机工业化学实验

- 2.1 酸、磷酸制造及副产石膏..... (222)
- 2.2 氨碱法中食盐利用率的测定..... (224)
- 2.3 肥料..... (231)
- 2.4 工业药品..... (246)

第三章 电化学实验

- 3.1 基础测定..... (271)
- 3.2 电解..... (284)

第一章 盐酸制造

氯化氢在常温下是无色的气体，在大气压力下，于 -80.3°C 液化， -112.7°C 成为白色的结晶，可以获得液体氯化氢及无水氯化氢，但一般情况下均以35%的盐酸形式出售。合成盐酸的日本工业标准JIS K1310—1959(1980年确认)规定如下(表1.1)，含有Pb， As_2O_3 ， SO_4^{2-} 等杂质。

表1.1 合成盐酸的标准

		1级	2级	3级
盐酸	%	37以上	35以上	35以上
铁	%	0.0005以下	0.002以下	—
灼烧残留物	%	0.005以下	0.01以下	—

表1.2 盐酸生产量(1982年) 单位: 10^3 吨

	合成盐酸	副产酸	合 计	
			数量	比例
一般化学工业	63	402	465	29.9
无机化学工业	116	135	251	16.1
上下水道，环境处理	27	158	195	12.5
食品工业	125	51	176	11.3
钢铁业	54	65	119	7.6
有机化学工业	40	61	101	6.5
纤维、纸、纸浆	32	19	51	3.2
石油精制	9	30	39	2.5
其 他	66	97	163	10.4
	532	1,028	1,560	100.0

有多种生产盐酸的方法，现在工业上制造和销售的有合成盐酸和副产盐酸。过去合成盐酸占绝大比重，但随着有机氯产品生产的发展，副产盐酸的量也增加了，现在日本的盐酸生产中有三分之二是副产盐酸。盐酸的用途如表 1.2 所示，是多种多样的¹。有一个时期，氯化氢用于氯乙烯的制造占有很大比例，随着制造方法由乙炔法向乙烯法的转换，合成盐酸的生产量也减少了。

1.1 合成盐酸制造法

由食盐电解而得到的氯气和氢气进行反应而合成了氯化氢，将其用水吸收就制得35%盐酸。

氯气和氢气的混合气体被称为氯气爆鸣气。

在日光的照射下，会产生爆炸反应，其爆炸极限如

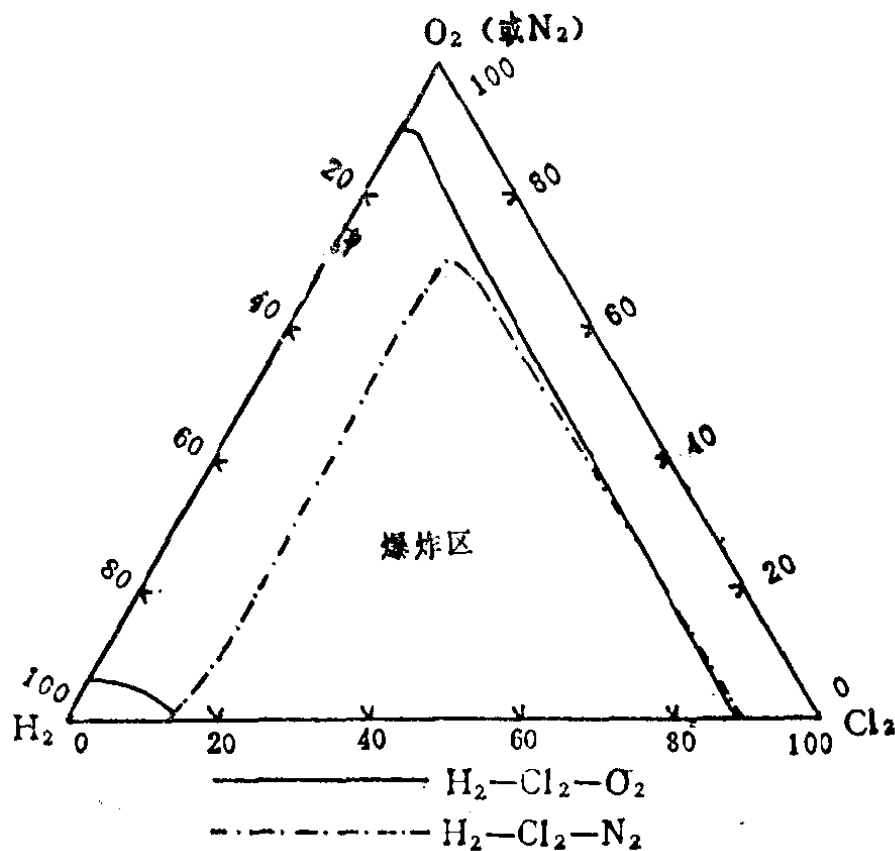


图1.1 $\text{H}_2\text{-Cl}_2\text{-O}_2$ 及 $\text{H}_2\text{-Cl}_2\text{-N}_2$ 的爆炸极限

图1.1所示是范围很大的，此反应还放出很大的热量〔2〕。

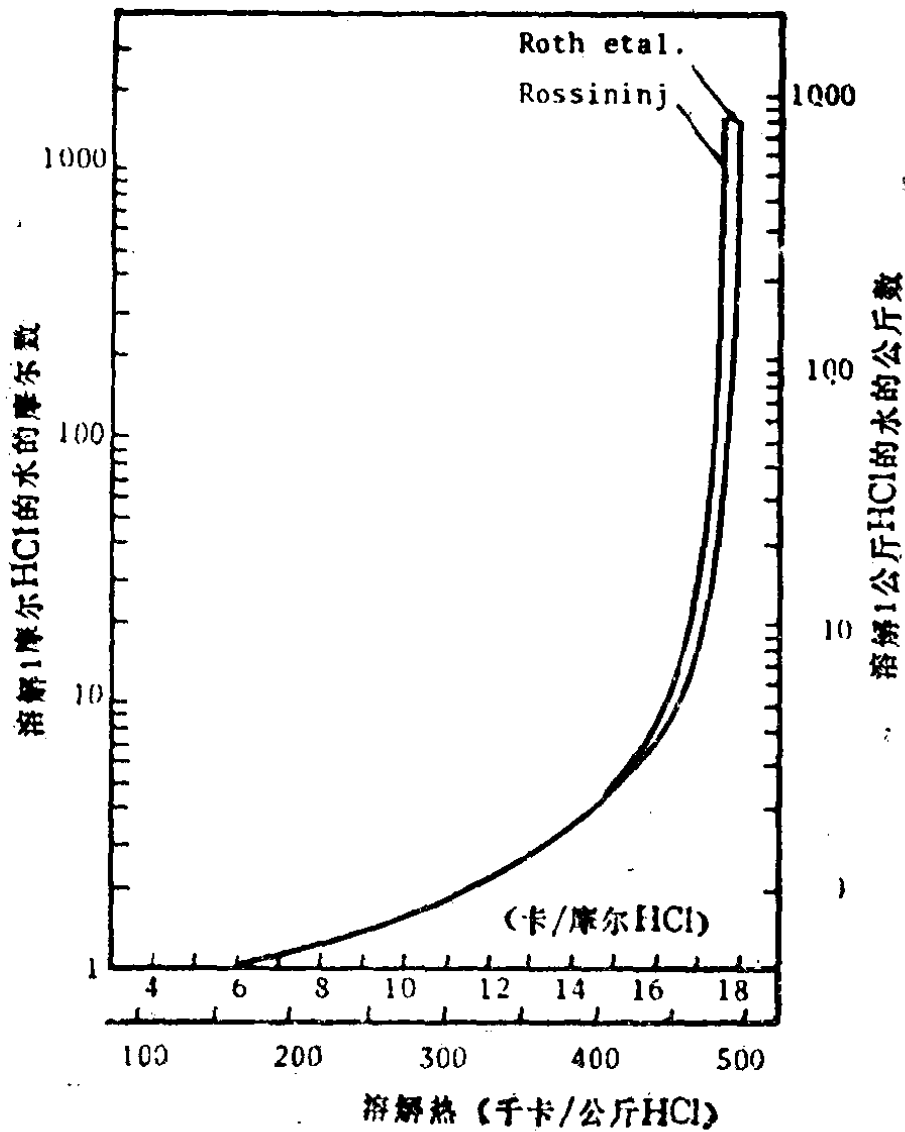
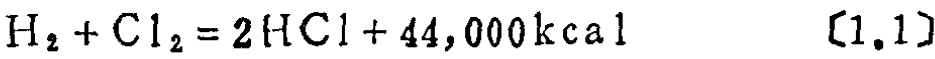


图1.2 HCl对水的溶解热

HCl溶于水中时的溶解热很大，如图1.2所示〔3〕。另外，由图1.3所示可知，随着温度的上升，盐酸上的HCl分压也将上升，因此在制造浓盐酸时就需要冷却〔4〕。也就是说，盐酸的合成由氯化氢合成、冷却、吸收三个工序组成，并且防爆管理也是极为重要的。

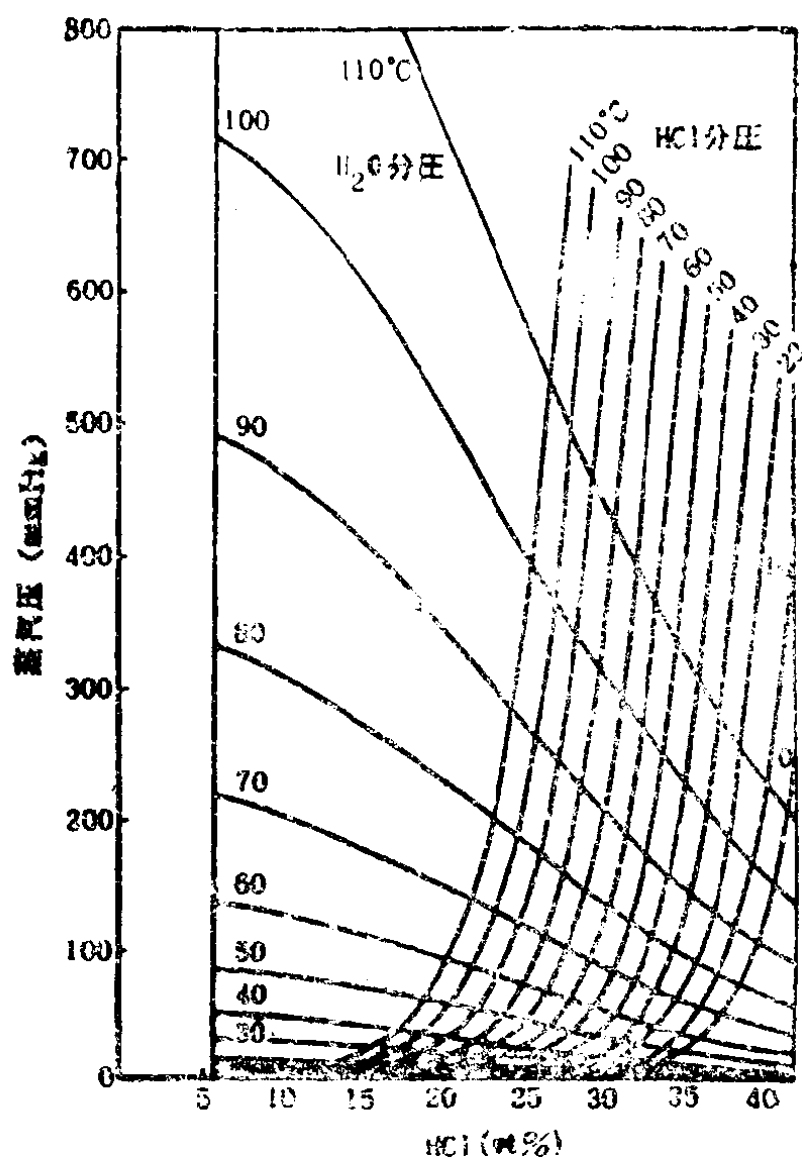


图1.3 盐酸上的HCl分压及H₂O分压

合成盐酸制造装置如图1.4所示。由食盐电解工序送来的H₂及Cl₂经洗涤之后,送进燃烧塔底部所设燃烧灯头,使氯气在氢气中燃烧。燃烧塔内的温度可达1000°C,因此要沿外壁流下冷却水以冷却之。生成的氯化氢气体经不透性石墨冷却器冷却之后,送往吸收塔。该吸收塔系多管式湿壁塔,吸收水由塔顶流下,吸收氯化氢气体之后由塔底而得到35%盐酸。未吸

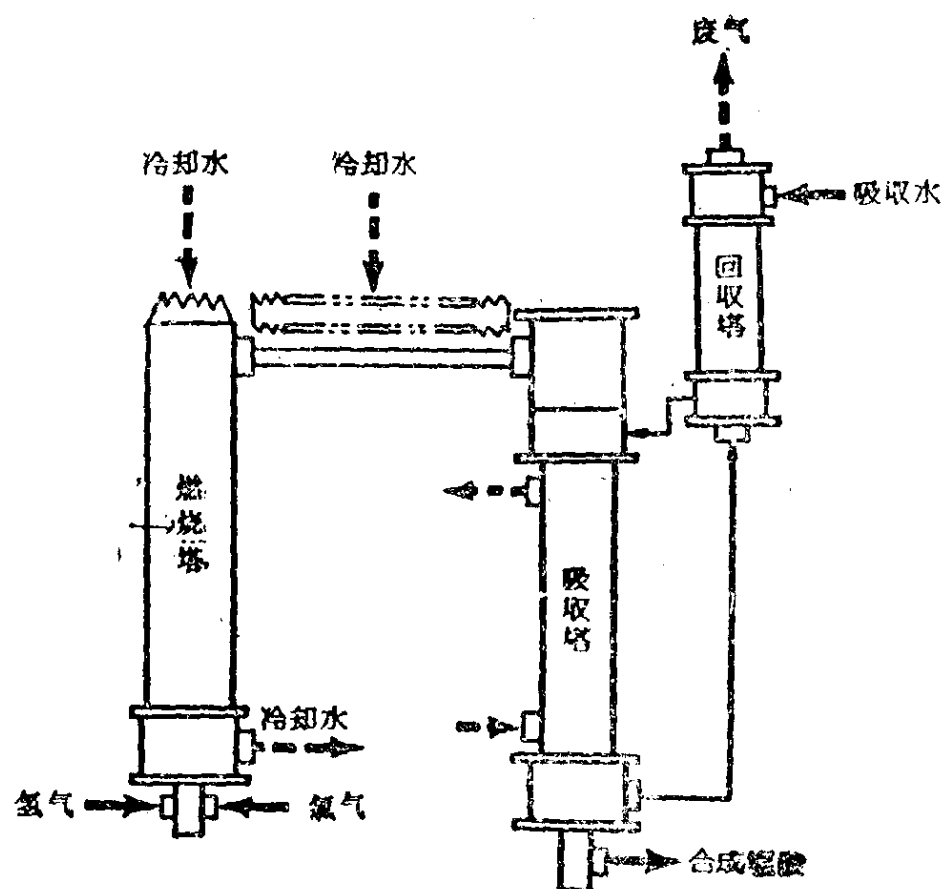


图1.4 合成盐酸制造装置

收气体再返回回收塔，水洗之后的废气由塔顶放出。而回收塔的水洗水又作为吸收塔的吸收液。

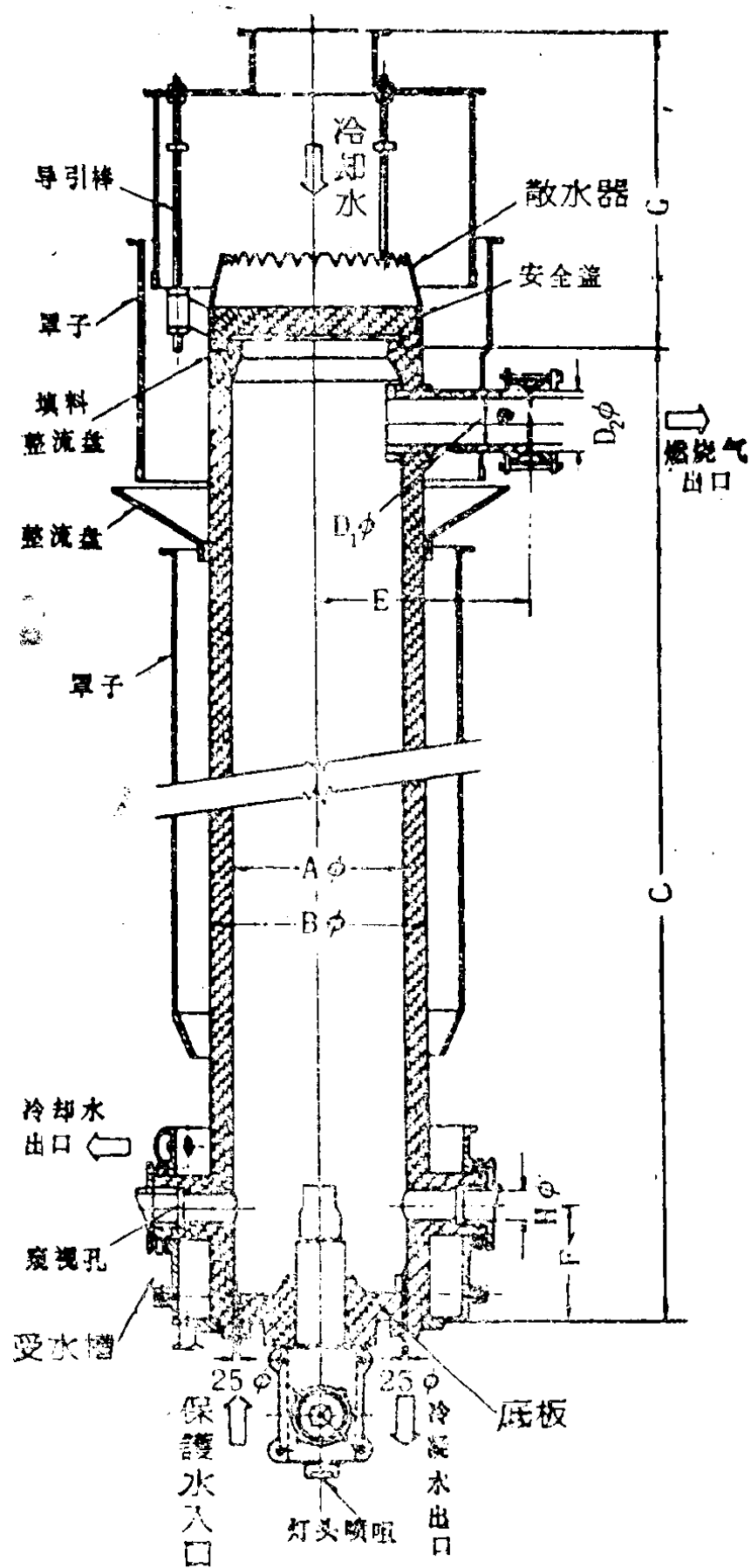
为使反应能顺利进行并提高安全性，同时还要避免产品（溶存未反应的氯，一般多采取对氯气稍稍过量的氢气中 $H_2/Cl_2 = 1.1 \sim 1.2$ ），但最近由于自动化控制的进步，等摩尔比的反应也成为可能了。

每生产一吨35%盐酸，原材料及动力消耗定额如下〔5•6〕。

氯气 0.340吨（收率 $\geq 99\%$ ）

图
1.5

燃烧塔



氢气 $130 \sim 135 \text{ Nm}^3$

动力电 $10 \sim 20 \text{ KWh}$

水 $30 \sim 50 \text{ m}^3$

湿的氯化氢及盐酸对金属产生强烈的腐蚀，但不侵蚀炭素及石墨。因此，作为设备材料广泛采用有耐蚀性的合成树脂充填细孔而制得的不透性石墨。图1.5系燃烧塔之一例，是直径40~100厘米，高4~10米的空塔，外壁用罩复盖，冷却水顺塔壁流下〔7〕。

火焰喷咀设在塔底，如图1.6所示。喷咀系不透性石墨所制，只是在喷出火焰的部位是由石英制造的〔7〕。

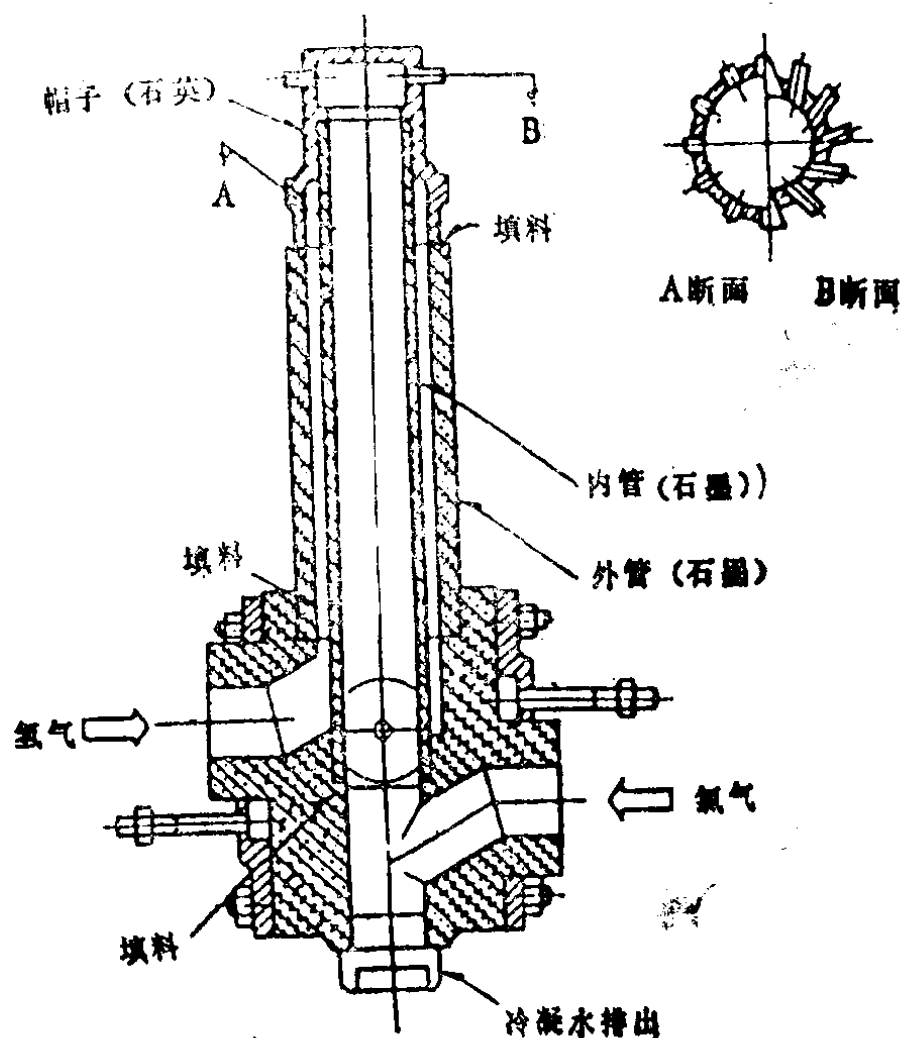


图
1.6

火焰
喷咀

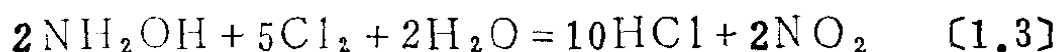
吸收塔如图1.7所示，系多管式湿壁塔，氯化氢和吸收液（稀酸）从管内流下⁷。为除去溶解热，将冷却水从塔底沿壳体一侧流入，而从塔顶排出。未吸收气体返送到回收塔底部。水洗后的废气由塔顶排出。洗涤水送到吸收塔作为吸收液。回收塔里充填有填料环。由于氯化氢被水吸收是以传质为控制步骤的，因此吸收速度正比于HCl之分压^{8,9}。

$$V = K \Delta P_{\text{HCl}} \cdot A \quad [1.2]$$

这里 V —吸收速度 公斤·分子/时
 K —总的传质系数 公斤分子/米²·时·大气压
 ΔP_{HCl} —气相与液相之HCl分压差，大气压
 A —吸收面积 米²

K 与设备的型式，尺寸，HCl的物性，流速及温度等操作条件有关。 ΔP_{HCl} 也是一个操作条件，必须大于由图1.3所示的平衡分压。

当合成盐酸中含有游离氯及铁等成份时，必须进行精制。除去游离氯可以采用羟胺还原法。



曾试用过离子交换法以除去铁，但是，合成盐酸的质量对于一般的用途已经能够满足，所以除了特别的场合之外，没有必要进行精制¹⁰。

1.2 副产盐酸

在烃类氯化反应及有机氯化物的热分解反应中都有氯化氢副产。

