



江西省化工学校
王小宝 主编

无机化学 工艺学



化学工业出版社

中等专业学校教材

无机化学工艺学

江西省化工学校 王小宝 主编

化学工业出版社

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

无机化学工艺学/王小宝主编. —北京: 化学工业出版社, 2000.5
中等专业学校教材
ISBN 7-5025-2777-X

I. 无… II. 王… III. 无机化学-工艺学-专业学校-教材 IV. TQ11

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 01672 号

中等专业学校教材
无机化学工艺学
江西省化工学校 王小宝 主编
责任编辑: 陈有华
责任校对: 马燕珠
封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京云浩印刷有限责任公司印刷
三河市前程装订厂装订

开本 850mm × 1168mm 1/32 印张 9 1/4 字数 243 千字

2000 年 5 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 3 次印刷

ISBN 7-5025-2777-X/G·718

定 价: 15.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

《无机化学工艺学》是全国化工中专化学工艺专业的规划教材。

本书是根据全国化工中专教学指导委员会 1996 年制定的化学工艺专业教学计划对《无机化学工艺学》的设课要求和教学大纲编写而成的。适合全日制普通中等专业学校化学工艺专业使用。

本书主要阐述典型无机产品的生产原理、生产方法、工艺条件的确定、生产工艺流程及主要设备构造等。并对有关产品生产的新工艺、新技术、新设备及发展动态作了简要介绍。

本书由江西化工学校王小宝和天津化工学校李金麟编写。王小宝编写绪论、第一章、第二章、第三章、第五章、第六章，李金麟编写第四章、第七章，全书由王小宝主编。本书由吉林化工学校吕守信主审，参加审稿的有：泸州化工学校姜德村、冯婷希，湖南化工学校李平辉，武汉化工学校张桃先。本书编写过程得到全国化工中专教学指导委员会委员、天津市化工学校黄震副校长的指导和帮助，还得到江西化工学校和天津化工学校领导和有关人员的大力支持。在此一并表示感谢！

由于编者水平所限，书中难免有错误和不妥之处，敬请专家及使用本书的广大师生批评指正。

编者

1999 年 9 月

内 容 提 要

本书主要阐述典型无机产品（如合成氨、化学肥料、无机酸碱盐等）的生产原理、生产方法、工艺条件的确定、生产工艺流程及主要设备构造等。并对有关产品生产的新工艺、新技术、新设备及发展动态作了简要介绍。

本书为全国化工中等专业学校化学工艺专业的规划教材，也可作为职工培训和化工技校的参考教材。

目 录

绪论	1
一、本课程的性质、内容和任务	1
二、典型无机产品在国民经济中的地位	1
三、典型无机产品的工业生产情况及生产发展趋势	2
第一章 合成氨	8
第一节 原料气的制取	8
一、固体燃料造气	8
二、烃类造气	19
第二节 原料气的净化	28
一、原料气的脱硫	28
二、一氧化碳的变换	34
三、二氧化碳的脱除	41
四、原料气的精制	47
第三节 氨的合成	54
一、氨合成基本原理	54
二、氨合成工艺条件的选择	61
三、氨合成的工艺流程	66
思考题	70
第二章 硫酸	71
第一节 概述	71
一、硫酸的性质	71
二、硫酸的用途	74
三、硫酸的生产方法	74
第二节 二氧化硫炉气的制造	74
一、硫铁矿焙烧的理论基础	75
二、硫铁矿的沸腾焙烧	78
三、炉气中矿尘的清除	82
第三节 炉气的净化与干燥	83
一、炉气的净化	83

二、炉气的干燥	92
第四节 二氧化硫的催化氧化	93
一、二氧化硫催化氧化的理论基础	93
二、二氧化硫催化氧化的适宜条件	98
三、二氧化硫催化氧化的工艺流程	101
第五节 三氧化硫的吸收	105
一、三氧化硫吸收的基本原理	105
二、吸收工艺条件	106
三、吸收流程配置	108
四、典型吸收流程	109
思考题	110
第三章 尿素	111
第一节 概述	111
一、尿素的性质	111
二、尿素的用途	112
三、尿素的生产方法简介	113
四、尿素生产对原料的要求	114
第二节 氨与二氧化碳合成尿素	114
一、甲铵的性质和它的生成	114
二、合成尿素的理论基础	116
三、合成尿素工艺条件的选择	121
四、合成尿素的工艺流程及主要设备	125
第三节 未反应物的分离与回收	128
一、减压加热分离法	129
二、二氧化碳气提法	136
三、氨气提法与联尿法简介	142
第四节 尿素溶液的加工	142
一、尿素溶液的蒸发	142
二、尿素的造粒	147
三、尿素溶液加工的工艺流程	147
思考题	149
第四章 烧碱	150
第一节 电解法制烧碱	150
一、电解过程的理论基础	150
二、隔膜法电解	154

三、离子膜法电解	157
第二节 电解工艺流程	159
一、隔膜法电解工艺流程	159
二、离子膜法电解工艺流程	162
第三节 碱液蒸发及氯加工	164
一、碱液蒸发	164
二、氯气的液化	167
三、盐酸的生产	168
思考题	170
第五章 磷酸及磷肥	171
第一节 概述	171
一、磷肥的作用	171
二、磷肥品种及生产方法分类	171
三、磷矿石	173
四、我国磷肥工业的发展简史	174
第二节 湿法磷酸	175
一、磷酸的性质	175
二、湿法磷酸生产的理论基础	176
三、“二水法”湿法磷酸工艺条件的选择	183
四、“二水法”湿法磷酸生产的工艺流程及主要设备	186
五、湿法磷酸的浓缩	188
第三节 酸法磷肥	189
一、普通过磷酸钙的生产	189
二、重过磷酸钙的生产	205
思考题	207
第六章 氨碱法生产纯碱	208
第一节 石灰石的煅烧与石灰乳的制备	209
一、石灰石的煅烧	209
二、石灰乳的制备	210
第二节 盐水的制备	212
一、饱和食盐水的制备	212
二、盐水的精制	212
第三节 精盐水的氨化	213
一、氨化的理论基础	213
二、吸氨操作条件的确定	215

三、吸氨工艺流程及主要设备	216
第四节 氨盐水的碳酸化	218
一、碳酸化过程的基本原理	218
二、碳化塔的构造	225
三、氨盐水碳酸化工艺流程	226
第五节 重碱过滤与煅烧	227
一、真空过滤机	227
二、真空过滤的工艺流程	228
三、重碱的煅烧	229
四、重碱煅烧的工艺流程	231
五、重质纯碱的制造	233
第六节 氨的回收	234
一、蒸氨基本原理	235
二、蒸氨工艺条件的选择	235
三、蒸氨工艺流程及蒸氨塔	237
第七节 氨碱法总流程及纯碱工业发展趋势	238
一、氨碱法总流程	238
二、纯碱工业发展趋势	238
思考题	244
第七章 无机盐	245
第一节 无机盐生产的基本过程	246
一、生产无机盐的原料	246
二、无机盐生产的标准流程和主要过程	247
第二节 典型无机盐产品的生产工艺	263
一、钡盐的生产	263
二、硼砂的生产	270
三、钛白粉的生产	277
思考题	284
参考文献	285

绪 论

一、本课程的性质、内容和任务

通过化学反应，将物料进行加工的工业过程统称为化工生产过程，它的范围很广。无机化学工艺学是分析研究无机化工过程规律的一门学科。它是理论与实践密切结合的技术学科，不仅需要应用物理和化学的原理和定律，而且要用到工程知识和技术经济规律以处理实际问题。无机化学工业拥有的行业较多，如化学肥料、酸碱生产及无机盐生产等。

无机化学工艺学中应用化学原理的目的是为了确定过程进行的方向和途径，以及在一定的工艺条件下，生产可能达到的极限。应用工程知识是为了使生产过程工业化并采用适宜的设备和工序进行正常生产。技术经济规律则有利于对生产工艺方案的可能性作出评价，综合比较以筛选出合理和经济的方案，从而确定物料和能量利用或综合利用的路线。生产中还要注意生产安全和进行污染治理，做好环境保护。

无机化学工艺学课程的主要内容是典型无机产品（如合成氨、化学肥料及无机酸碱盐等）的生产工艺。

学习本课程的主要任务是通过典型无机化工产品的学习，熟悉这些产品的生产原料、生产方法、工艺过程，掌握这些无机化工产品的生产原理、工艺条件，了解无机化工生产行业的发展动态。以便对现行的化学工业生产过程进行管理，使设备能正常运转，进而对现行的生产过程及设备作各种改进以提高其效率，从而使生产获得最大限度的经济效益。

二、典型无机产品在国民经济中的地位

一些典型无机产品，如合成氨、硫酸及纯碱等，在国民经济中占有重要的地位。合成氨、硫酸、纯碱和烧碱等这些产品的年产量在一

定程度上反映一个国家的化学工业发展水平。

氨 (NH_3) 是一种重要的含氮化合物, 用途很广。以氨为主要原料可以制造各种氮素肥料, 而氮素肥料施用量在整个化学肥料中占首位。氨也是一些工业部门的重要原料, 工业用氨量已占合成氨产量的 10% 以上。基本化学工业中的硝酸、纯碱、各种含氮无机盐, 有机化学工业中的各种含氮中间体, 制药工业中的合成药物和高分子化学工业中的氨基塑料、丁腈橡胶等许多产品, 都会直接或间接地用到氨。氨还应用于国防和尖端科学技术部门。制造三硝基甲苯、三硝基苯酚、硝化甘油等多种炸药都要消耗大量的氨。生产导弹、火箭的推进剂和氧化剂, 同样也离不开氨。

不仅如此, 合成氨工业的迅速发展, 还促进了一系列科学技术和化学合成工业的发展。如高压低温技术、催化和特殊金属材料的应用、尿素及甲醇的合成、石油加氢、高压聚合物的生产等。

纯硫酸 (H_2SO_4) 是一种无色透明的油状液体, 工业上的硫酸是指 SO_3 和 H_2O 以一定比例混合的溶液。硫酸是一种重要的基本化工原料, 广泛地应用于国民经济的很多重要部门, 曾被誉为“工业之母”。

三、典型无机产品的工业生产情况及生产发展趋势

化学工业的大规模生产可以认为是从路布兰在 1788 年提出以食盐为原料的制碱方法为开始。随着工业和城市的发展, 农产品的需要量大为增加。为了农业增产, 1841 年在工业上开始生产过磷酸钙, 1870 年后兴起钾盐开采工业, 同时智利硝石也大量开采, 到 1892 年, 电解食盐水、石棉隔膜电解槽相继投入工业生产。

由于产业革命促进了化工生产的迅速发展, 使之结束了手工作坊的生产方式, 新工艺、新技术不断使用, 新产品不断出现, 使化学化工理论的内容不断充实。

化学工业发展的科学开发阶段可以认为始于 1913 年哈伯和博施将第一个合成氨厂建成并投产, 该厂设计生产能力为日产氨 30t, 建在德国汉堡, 1914 年满负荷生产。由于哈伯贡献突出而获 1918 年诺贝尔化学奖, 人们也称这种直接合成氨的方法为哈伯-博施法。

(一) 合成氨生产的进展

第一次世界大战结束后，一些国家先后在哈伯-博施法的基础上加以改进，而出现了不同压力（10~100MPa）的氨合成方法。

随着世界人口不断增长，用于制造化学肥料和其他化工产品的氨产量也在迅速增加。经过近 80 年的发展，1992 年世界合成氨的产量为 92.363Mt（以 N 计），在化工产品中仅次于硫酸，而居世界第二位，成为重要的支柱产业之一。

第二次世界大战结束后，随着合成氨需要量的增长及石油工业的迅速发展，从 20 世纪 50 年代开始，合成氨工业在许多方面发生了重大的变化。以下就原料构成、生产规模、能量消耗与生产自动化等方面作一简要综述。

1. 原料构成 为了生产合成氨，必须制取合格的原料气。

合成氨工业的初始原料是煤、天然气、石油以及重油等，其中也包括煤加工产物焦炭和焦炉气，以及石油炼制过程中副产的炼厂气等。几十年来合成氨原料构成的变化如表 0-1 所示。

表 0-1 世界合成氨原料构成/%

原 料	1929 年	1939 年	1953 年	1965 年	1971 年	1975 年	1980 年	1985 年	1990 年
焦炭、煤	65.2	53.6	37	5.8	9.0	9.0	5.5	6.5	13.5
焦炉气	15.8	27.1	22	20					
天然气	—	1.3	26	44.2	60	62.0	71.5	71.0	77
石脑油	—	—	—	4.8	20	19.0	16.0	13.0	6
重油	—	—	—	9.2	4.5	5.0	7.5	8.5	3
其他	19	18	15	16	6.5	5.0	0.5	1.0	0.5
合计	100	100	100	100	100	100	100	100	100

由表 0-1 可以看出，合成氨原料构成是从固体燃料为主转移到以气体和液体燃料为主。

早期建立的合成氨厂都用焦炭为原料，20 世纪 20 年代以后开始出现焦炉气深度冷冻分离制取氢气的方法。焦炭和焦炉气都是煤的加工产物，一直到第二次世界大战结束，它们始终是生产合成氨的主要原料。

自从北美洲大陆大量开发天然气资源成功之后,因为天然气便于管道输送、加压转化,用作合成氨的原料具有投资省、能耗低的明显优势,20世纪50年代开始采用天然气为原料制氨。到60年代末国外主要产氨国家都已先后停用焦炭和煤为原料,而天然气制氨所占的比重不断上升。在解决了石脑油蒸汽转化过程的析炭问题后,1962年开发成功以石脑油为原料生产合成氨的方法。但石脑油价格比天然气高,而且又是石油化工的重要原料,它的采用受到一定限制。为了扩大原料范围,又开发了用重油部分氧化法制氢。重油来源广泛,比石脑油价廉,从此开始作为合成氨的一种原料。

从日产1000t合成氨厂相对投资和能量消耗比较,优先考虑采用天然气、油田气,其次是考虑用石脑油和重油为原料,用煤作原料时生产成本最高。

2. 生产规模 20世纪50年代以前,氨合成塔的最大能力为日产200t,到60年代初期为日产氨400t,因此单系列装置的氨生产能力为日产400t。对于规模大的氨厂,就需若干平行的系列装置。

随着蒸汽透平驱动的高压离心式压缩机研制成功,美国凯洛格(Kellogg)公司于1966年建成日产910t的氨厂,实现了单系列合成氨装置的大型化,这是合成氨工业的一次突破。大型装置的优点是投资费用低、能量利用效率高、占地少、劳动生产率高。从20世纪60年代中期开始,世界上新建的合成氨厂大都采用单系列的大型装置。目前采用较多的为日产氨1000t(年产量为300kt),现在世界上规模最大的合成氨装置为日产1800t氨,1991年在比利时建成投产。

3. 能源消耗 合成氨的生产,除原料为天然气、石脑油、煤炭等一次能源外,整个生产过程还需消耗较多的电力、蒸汽等二次能源,且需要量十分巨大,使得合成氨能耗约占世界能源消耗总量的3%,我国合成氨生产能耗约占全国能耗的4%。

由于能源消耗在合成氨成本中占有很大比重(约70%以上),在天然气、石油价格不断上涨的情况下,国内外合成氨工业都在致力于开发新的工艺。日产1000t的合成氨装置,吨氨能耗目前已从20世纪70年代的40.19GJ下降到约29.31GJ。其中有竞争能力的是美国

凯洛格公司 MEAP 工艺、英国帝国化学工业公司 AM-V 工艺和美国布朗公司深冷净化工艺。虽然各生产流程不同,但吨氨能耗大致相近,如表 0-2 所示。

表 0-2 近年开发的低能耗合成氨工艺比较

项 目	20 世纪 70 年代 凯洛格工艺	凯洛格公司 MEAP 工艺	英国帝国化学工 业公司 AM-V 工艺	布朗公司深 冷净化工艺
氨合成压力/MPa	14.48	14.27	10.20	13.73
能耗/(GJ·t ⁻¹)	40.19	29.89	28.81	29.08
相对能耗	100	74.37	71.68	72.34

我国生产规模为 25kt 氨的小型化肥厂,近年在加强生产管理、提高操作水平的同时,尽量减少蒸汽消耗、充分回收和合理利用工艺余热,吨氨总能耗已降至 42.28GJ。

4. 生产自动化 合成氨生产的特点之一是工序多、连续性强。20 世纪 60 年代以前的过程控制多采用分散方式,在独立的几个车间(或工段)控制室进行。自从出现单系列装置的大型合成氨厂,对过程控制提出了更高的要求,从而发展到把全流程的温度、压力、流量、液位和成分五大类参数的模拟仪表、报警和连锁系统全部集中在中央控制室显示和监视控制,不过仍停留在 II 型电动单元组合仪表阶段。

自从 20 世纪 70 年代计算机技术应用到合成氨生产以后,操作控制上产生了飞跃。1975 年开发成功了 TPC-2000 总体分散型控制系统,简称集散控制系统(DCS)。在操作台上可以存取、显示多种数据和画面,包括带控制点的流程,全部过程变量,控制过程变量及其参数的动态数值和趋势图,从而实现集中监控和集中操作。与此同时,报警、连锁系统和程序控制系统,采用了微机技术的可编程序逻辑控制器代替过去的继电器。此外,若配置有高级管理、控制功能的计算机系统,还能进行全厂综合优化控制和管理,这种新颖的过程控制系统不仅可以取代常规模拟仪表,而且还可进行复杂的自动控制。

现在,用仿真技术可以进行操作人员的模拟培训。在一台高性能

的计算机上配合相应的软件以代替实际生产装置的控制、运转设备,这样就可能在较短时间内学习开停车、正常的和事故状态的操作。这些都表示合成氨生产自动化技术进入一个新的阶段,改变了几十年合成氨生产控制的面貌。

(二) 我国无机化学工业发展概况

解放以前,我国几乎没有像样的化学工业。作为当时衡量一个国家化学工业水平的基本化工原料的三酸二碱,到1949年我国硫酸产量仅年产40kt,纯碱年产88kt,合成氨年产5kt,全国化工总产值仅占全国工业总产值的1.6%。

建国以来,我国的化学工业取得了光辉的成就。建立了门类齐全、互为配套的化学工业体系,建成了一批化工基地,使我国化学工业不仅有稳固的基础,而且由沿海到全国布局合理。

在化肥方面,我国合成氨生产是在20世纪30年代开始的,但当时仅在南京、大连两地建有氨厂,最高年产量不过50kt(1941年),此外在上海还有一个电解水制氢生产合成氨的小车间。建国后经过努力,我国已拥有多种原料,不同流程的大、中、小型合成氨厂一千多个,1992年总产量为22.98Mt氨,排名世界第一。

20世纪50年代初,在恢复与扩建老厂的同时,从前苏联引进以煤为原料、年产50kt的三套合成氨装置,1957年先后建成投产。在试制成功高压往复式压缩机和氨合成塔后,标志着我国具有自力更生发展合成氨的工业条件,于是自行设计与自制设备,陆续建设了一批年产50kt的中型氨厂。60年代随着石油、天然气资源的开采,又从英国引进以天然气为原料的加压蒸汽转化法、年产100kt合成氨装置;并从意大利引进以重油为原料的部分氧化法、年产50kt合成氨装置,从而形成了煤、油、气原料并举的中型氨厂生产体系。迄今为止,我国已建成50多座中型氨厂,1992年产量为4.78Mt。

为了适应农业发展的迫切需要,1958年我国著名化学家侯德榜提出碳化法合成氨流程制取碳铵新工艺,从20世纪60年代开始在全国各地建设了一大批小型氨厂,1979年最多时曾发展到1539座。

20世纪70年代是世界合成氨工业大发展的时期,由于大型合成

氨装置的优越性，我国陆续从国外引进并建成了 17 套年产 300kt 合成氨联产尿素的大型装置。其中以天然气为原料的 4 套，以油田气为原料的 4 套，以石脑油为原料的 5 套，以重油为原料的 3 套，以煤为原料的 1 套。这些大型合成氨引进装置的建成投产，不仅较快地增加我国合成氨产量和提高生产技术水平，而且也缩小了与世界先进水平的差距。

与此同时，我国的化工生产技术也有很大提高。在合成氨生产中，除开发了碳铵和脱硫新工艺、低温变换和甲烷化的高效催化剂外，已经能自行设计年产 300kt 级的大型合成氨联产尿系统，制造包括高压离心压缩机的整套设备。第一套我国自行设计以石脑油为原料的年产 300kt 合成氨装置于 1980 年建成投产。而以天然气为原料的我国第一套年产 200kt 氨的国产化大型装置，于 1990 年在四川化工总厂建成，吨氨能耗设计保证值为 29.31GJ，1992 年考核实际值为 30.20GJ。电解制碱实现了金属阳极工业化，硫酸生产采用了两转两吸工艺，联合制碱在 20 世纪 60 年代已工业化生产。随着环境保护日益受到重视，对污染源加强了治理，并将治理与综合利用相结合。此外，化学工业还为国防现代化和尖端技术的应用提供了大量原材料和新型材料。

我国的化学工业从小到大，从落后走向先进。在发展速度、产品的品种和质量、生产规模和布局、技术的提高和科技人才的增加等方面，都取得了显著成就，并为今后的发展奠定了坚实的基础。

第一章 合 成 氨

在合成氨原料气的生产中除电解水方法以外，所制得的粗原料气中都含有一氧化碳、二氧化碳、硫化物等。这些不纯物都是氨合成催化剂的毒物，因此在把粗原料气送去合成以前，需将这些杂质彻底除去。

工业上因所用原料气的制备与净化方法不同，而组成不同的工艺流程，氨合成采取将未反应的氢 氮气返回到合成塔的方法。

第一节 原料气的制取

天然气、油田气、焦炉气、石脑油、重油、焦炭和煤等，都是生产合成氨的原料。按生产原料种类的不同，供热方式的不同，制取粗原料气有许多种方法。

一、固体燃料造气

(一) 固体燃料气化过程概述

固体燃料气化过程是以焦炭或煤为原料，在一定的高温条件下通入空气、水蒸气或富氧空气-水蒸气混合气，经过一系列反应生成含有 CO 、 CO_2 、 H_2 、 N_2 及 CH_4 等混合气体的过程。在气化过程中所使用的空气、水蒸气或富氧空气-水蒸气等称为气化剂。气化剂通过炽热固体燃料层时，所含游离氧或结合氧将燃料中的碳转化为可燃性气体，这种气体称为煤气。用于实现气化过程的设备称为煤气发生炉。

以空气和水蒸气分别作气化剂时，得到的气体按一定比例混合，当混合气中的 $(\text{CO} + \text{H}_2)$ 与 N_2 体积之比为 3.1~3.2 时，即称为半水煤气。半水煤气主要用作合成氨的原料气。

(二) 气化反应原理

1. 以空气为气化剂的气化反应原理

(1) 化学平衡 以空气或富氧空气为气化剂时，在燃料层中主要