

中等专业学校試用教科书

无机物工艺学

上册

大连工业专科学校等校合編



中国工业出版社

11
2
中等专业学校試用教科书



无机物工艺学

上册

大連工业专科学校等八校合編

中国工业出版社

无机物工艺学是中等专业学校无机物专业課的教学用书。根据1959年化学工业部頒布的指导性教学計划，由化学工业部組織有关学校选編的。

本书分上下两册，上册为固定氮（合成氨、硝酸）工艺部分；下册为无机肥料工艺、硫酸工艺和碱工艺（純碱、燒碱）部分。

参加选編的院校計有：大連工业专科学校、烏溪江化工学院、北京化工学校、合肥化工学校、大連化学工业公司化工学院、津滄化工学校、新乡化工学校和山西化工学校等。

本书除作教材外亦可供有关人員参考。

无 机 物 工 艺 学

上 册

大連工业专科学校等八校合編

中国工业出版社出版（北京东便門路丙10号）

（北京市書刊出版事业許可証出字第110号）

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店經售

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ ·印張 $19 \frac{1}{2}$ ·字数462,000
1961年7月北京第一版·1961年7月北京第一次印刷

印数0001—6,533·定价(9-4)1.85元

統一书号：15165·278(化工-21)

序

在祖国大跃进的年代里，各校进行了深入的教育革命，全面地、有效地提高了教育质量。为满足教学上的需要，化学工业部組織有关学校教师选編了这本无机物工艺学。

本书是以化学工业部頒布的1959年指导性教育計劃（草案）为依据，并以三年制为主，三、四年制通用的原則选編的。

根据无机物专业范围，本书的内容包括合成氨、硝酸、无机肥料、硫酸、純碱和燒碱等。

为了保证学生能获得較广博和巩固的专业理論基础知识，特別注意了本书内容深广度的处理。从学生的接受水平和培养目标出发，在深度上，不导演动力学公式，不介紹过深的、探討性的、生产实际应用不多的理論和繁瑣的公式，而主要以图表和数据引导出必要的結論；在广度上，以介紹我国目前普遍采用的或即将大量发展的典型生产方法为主，而陈旧的和那些虽属发展方向但短期内难以实现的次之；至于已被淘汰的或技术上不成熟的則不列入本书内容。

为了避免不必要的重复，凡本书中基本相同的内容，均在第一次介紹时詳細叙述，而其他課程交叉的部分，則适当精簡。故本书未編入通用的化工单元設備和設備能力計算。

为培养学生具有以工艺理論知識来处理生产实际問題的能力，在本书中以理論基础为主；对于工艺流程、設備和操作控制，只作原則分析，不作冗长的叙述；而在生产劳动中可以获得的实际操作知識，一般均未列入。

本书中沒有包括无机盐、农药和地区性的各产品（包括小型生产），也沒有系統地列出例題和习題。希各校在使用时，根据本地区特点和具体情况作适当的补充。

用大字排印的是授課的必要内容，小字排印的可以灵活掌握。

本书由大連工业专科学校、烏溪江化工学院、北京化工学校、合肥化工学校、大連化学工业公司化工学院、津滄化工学校、新乡化工学校、山西化工学校等院校集体选編。

由于我們的政治、业务水平有限，选編時間短促，难免有許多缺点和錯誤，敬希各兄弟学校和广大讀者在使用的过程中多予指正。

編 者

1961年4月23日

緒 論

一、无机物工艺学的内容和任务

无机物工艺学是研究合成氨、硝酸、硫酸、纯碱、烧碱、硫酸铵等无机基本化学和无机肥料产品生产工艺的学科。

无机物工艺学是以综合化学工程各方面的理论来处理实际生产的学科，所以它是理论和实际密切结合的一门学科。

在无机物工艺学中应用物理化学的原理来讨论过程的途径和方向，从而确定生产过程中的物料、能量综合利用的方案，确定最适宜的生产程序。因此在无机物工艺学中，应综合的研究以下几方面的问题：

1. 生产过程的可能性和必要条件

根据物理、化学、物理化学、热工、电工等基本知识来肯定反应进行的程度，选择生产和辅助生产过程中的操作条件，确定工艺过程的程序，并以工艺学的理论来选定主要设备，以及合理的选用结构。

2. 生产过程中的经济性

在工业生产中，过程的经济性是关系到能否进行工业生产的重要问题之一。工业生产和实验过程不同，在实验过程中，经济核算可以摆在次要地位，但在工业生产过程中，必须把经济核算放在重要的地位上。工业生产过程的经济性决定于下列指标：

- (1) 单位产品所消耗的原料和能量；
- (2) 产品的质量；
- (3) 生产过程的强度或设备的生产能力；
- (4) 生产的投资和维持费用，即产品的成本。

3. 生产管理和劳动生产率

根据工艺上的要求，加强生产管理，对提高产量，保证质量，降低成本和安全生产等方面都有十分重要的意义。

生产能力与设备的型式和规模，操作人员的技术水平，以及劳动组织有关。提高生产能力，就是在保证质量，保证安全的条件下，在单位时间内生产更多的产品，也就是提高了劳动生产率降低产品成本，为社会创造了更多的财富。

在社会主义国家中，工人阶级以主人翁的责任感，刻苦钻研，开展劳动竞赛，不断地

提高技术水平；同时开展技术革新和技术革命，改进设备，提高自动化和机械化的程度，因而可以不断地提高劳动生产率。

4. 劳动保护和安全技术

在社会主义国家中对于职工的劳动保护和安全是十分重视的。我国的第一个五年计划中已有明确的规定：“加强设备的维护、检修和生产的安全措施，努力地避免发生人身和设备的事故”，“进一步改善企业中劳动保护的设施”。几年来党和国家采取了一系列的具体措施，并拨出了大量的资金来改善职工的劳动条件，以保证安全生产。

在劳动条件方面，无机基本化学工业的特点是经常需要处理各种有毒或易爆易燃物质，高温和极低温度，腐蚀性气体和液体等等。因此在无机基本化学工业中应特别注意劳动保护和安全技术。

在无机基本化学工业中的生产人员和技术人员，不仅要消灭事故保证安全生产，而且要不断的改善劳动条件和安全措施。为此必须了解各种毒物和有害物质的性质、危害性，并且还需要了解防止危害的方法和处理方法。

二、无机物工业的发展简史

现代化的化学工业是在产业革命后，18世纪末叶开始形成的，当时由于机械工业的急速发展和大型企业的建立，促进了大型化学工厂的兴建。

18世纪末到19世纪中叶的阶段中，无机基本化学工业（酸、碱、盐类的生产）出现了一系列新的生产方法：从食盐制纯碱的路布兰法、制硫酸的铅室法、氯的生产等。

18世纪末叶，在工业上已实现的路布兰制碱法，迫切需要硫酸的供应，促进了硫酸工业的发展，而随着硫酸产量的增长和成本的降低，又大大地扩大了硫酸的应用范围，除了用来制得许多有机和无机酸和盐类外，还应用到其它的工业中，因而化学工业出现了许多部门。当时在一定程度上可以根据硫酸和纯碱的年产量来判断各国的化学工业水平。

在19世纪时，硫酸生产的急剧发展，促使了亚硝基法的操作和程序的改进和寻找原料的新途径——从天然硫扩展到硫铁矿。于19世纪末叶出现了接触法硫酸厂，进一步提高了硫酸的产量，以满足新兴的肥料和炸药生产的需要。

路布兰制碱法的缺点是产品的成本过高，因此工业上迫切要求更完善和更经济的制碱方法。于是于1860年出现了苏尔维制碱法。同时又在1888年在工业上出现了电解食盐制烧碱和氯气的方法。

随着工业和城市的发展，对农产品的需要量大为增加。为了农业的增产，于1841年在工业上开始了生产磷肥，于1870—1880的年代里，出现了钾肥工业，并大量的开采了智利硝石。

随着肥料需要量的日益增加和受到硝石来源的限制，许多国家的研究工作者不得不设法寻求将空气中的氮加以固定的方法，因而出现了电弧法、氰氨化钙法和后来的合成氨法（1913年），并于1916年实现了氨氧化制硝酸的方法。

合成氨工业的出现，标志着化学工业发展的一个新阶段，在很大程度上决定了现代化学技术的道路。合成氨工业不仅供给了廉价的氨和硝酸，也促进了有机工业的迅速发展，并为其它化学工业提供了有利的技术条件。

随着化学工业和冶金工业的扩展，二者在技术经济上的联系逐渐加强。在二十世纪初，化学工业和冶金工业出现了互相组成联合生产的趋势，以完善地相互配合和充分利用生产过程中的能量和废料（例如炼铜厂的含二氧化硫的废气和硫酸厂矿渣的利用）。

在第二次世界大战的前后，在帝国主义或资本主义国家中，虽然建立了一些大型的无机基本化学工业，也加强了对代用原料的研究，找出了某些利用工业废料和副产品的方案和一些新的工艺过程（如扩大合成氨工业和利用石膏制硫酸等）。但是这些科学技术研究成果并没有用来满足人民生活和文化水平提高的需要，而被资本家所壟断，甚至作为剥削、压榨劳动人民的工具，阻碍了无机基本化学工业的向前发展。

在社会主义国家中，社会制度的优越性，为无机基本化学工业的发展开辟了广阔的道路。

苏联十月社会主义革命成功后，在原有的工业基础上，经过两个五年计划，无机基本化学工业得到了高速度的发展。第二个五年计划的完成，使苏联在无机化学技术上成为欧洲的先进国家。至1940年，苏联已完全可以供应国民经济所需要的全部无机化工产品。

苏联在卫国战争期间，无机基本化学工业虽然受到很大的损失，但经过第四个五年计划，在应用新技术的基础上，很快的恢复了战争期间的破坏，并得到了更大的发展。

苏联自1959到1965年的七年计划，是建设共产主义的宏伟纲领，将使经济、文化和劳动人民的福利获得更新的高涨。

苏联的无机化学工业的特点有以下几方面：

- （1）尽可能地改善劳动条件和提高劳动生产率，对生产革新不遗余力的给予支持。
- （2）广泛的采用科学和技术上的最新成就，新型耐腐蚀器械和设备，一系列自动化、机械化的控制和有效的快速分析方法，以组成新型高效率的化学生产过程。
- （3）大力的扩展新型原料基地和原料种类，尽可能地将原料和废料综合利用：并与其他工业部门组成高度集中的大型联合企业。
- （4）科学研究和工业间有着密切不可分割的联系，科学研究为解决工业上最复杂的问题服务。
- （5）发展无机基本化学工业的基本目的，在于满足人民的经济生活和文化生活日益增长的需要，充分满足工农业不断发展的需要。

总之，在社会主义制度下，无机基本化学工业和其它部门一样，不但得到了迅速的发展，而且是向着高度技术方向飞跃前进。

三、无机物工业在国民经济中的重要性

无机基本化学工业是国民经济中的一个重要部门。无机化工产品——合成氨、硝酸、硫酸、纯碱、烧碱、盐酸、无机肥料、无机盐和农药等——其中绝大多数都是工农业生产的生产资料。因此无机物工业作为基本化学工业，成为重工业的一个重要组成部分。

无机化工产品广泛的应用于国民经济中的各个部门，如在农业、冶金工业、机械工业、交通运输业、国防工业、轻工业等各部门都与无机化工产品有着密切的联系。

无机基本化学工业在国民经济中的重要性，首先表现在农业方面：我国人口众多，各项建设事业发展又很迅速；为了满足六亿五千万人民的粮食和其他农产品的需要，为了满足其他工业部门对农业产品的需要，必须不断提高单位面积的产量和改进农产品的质量，

因此，化学肥料和农药的大量生产是具有现实意义的。

根据我国部分地区的调查，施用化学肥料可使农业产品的产量增加30—50%。为了保证农作物的生长免受病虫害，需要使用各种化学农药，以及除莠剂和植物生长刺激素等。大多数的化学农药的制造，都要用到酸、碱和氯气。

我国的农业发展纲要（修正草案）中明确规定了，在十二年内化学肥料和农药的发展指标。由此可见，无机基本化学工业在发展农业方面担负着艰巨而光荣的任务。

无机基本化学工业在工业部门中，也有着极其重要的地位，如石油工业、金属冶炼和加工工业每年需用大量的硫酸；矿石、煤炭的开采需用大量的炸药，而硝酸是炸药工业的原料；在精制石油产品、印染工业、造纸工业、建材（玻璃、珐琅）工业、油脂工业和食品工业中均大量需要纯碱和烧碱。不少无机盐产品，已成为近十几年来国防、原子能、无线电工业以及半导体、喷气技术等不可缺少的原料。基本化学工业同时也是化学工业的基础。生产合成纤维、人造纤维、各种塑料、各种溶剂和醇类、各种合成橡胶、各种染料及中间体以及各种颜料和油漆等都需要基本化学产品。另外在医药、感光化学工业也离不开基本化学产品。

由此可见，无机化工产品，无论在农业方面、轻工业方面、重工业方面和国防工业方面都有着非常密切的关系，因此它已经日益成为促进国民经济各部门不断飞跃发展的重要因素，它已成为提高人民生活水平的重要因素。

四、我国无机物工业的发展概况

解放前，我国的工业基础是极为薄弱的，而其中化学工业更为突出。当时仅在为数不多的沿海城市有一些化学工业。大部分工厂生产能力很低，技术落后，品种简单，其中许多工厂还依赖于外国的进口原料。仅有的一些基本化学工业，在解放前也都遭到了国民党的摧残和破坏，处于完全瘫痪的状态。

全国解放后，在党的领导下，不但恢复了生产，而且进行了有计划的改造和扩建，经过三年的努力，至1952年，我国无机基本化学工业生产即大大地超过了解放前的最高水平。

在国民经济恢复时期，无机基本化学工业虽然有了迅速的发展，但产量仍然远远不能适应各方面的需要。例如根据当时的硫酸铵产量，如每亩施肥20公斤左右，施肥面积尚不能达到全国可耕面积的1%。

1953年—1957年我国发展国民经济的第一个五年计划中规定了化学工业的任务是：“化学工业是促进农业和其他工业发展的重要因素。第一个五年计划期间，应该在积极地发展化学肥料工业和适当地发展酸、碱、橡胶、染料等工业的方针下建设我国的化学工业”。第一个五年计划的执行结果，合成氨、氮肥、硫酸、纯碱和烧碱等主要产品，都超额完成了国家计划。产品的成本逐年降低，几种主要化工产品第一个五年计划中成本降低了20—30%。除产量的增加和成本的降低外，在品种方面亦有迅速的增长。磷肥和钾肥工业，更是从无到有，由小到大迅速的成长和壮大。在产品的质量方面亦有了显著的提高。例如在旧中国时期，帝国主义的垄断企业“卜内门公司”生产的纯碱和烧碱曾大量倾销于我国市场。1954年以后我国不但不需要进口，而且开始出口，在兄弟国家、东南亚、中近东国际市场上获得了相当的声誉。

在第一个五年计划期间，基本化学工业中采用了不少的新技术和新成就，生产水平得

到相应的提高。

在设备制造和工厂设计方面也获得了很快的发展，许多大型的复杂的设备如成套煤气发生设备、气体分离设备、高压容器和高压压缩机等，我国已达到了成批生产的水平。在设计方面从小到大，由简到繁，几年来不但涌现出大批的新生力量，并且在技术水平上得到了迅速的提高。在第一个五年计划末期我国已能独立地进行设计氮肥厂、酸厂和碱厂。

在第一个五年计划胜利完成和超额完成的基础上，于1958年中国共产党第八次全国代表大会提出了发展国民经济的第二个五年计划的建议，规定了更宏伟的指标，并指出应该加强工业中的薄弱环节，开辟新的领域。在第二个五年计划中我国的无机基本化学工业将有大幅度的发展，尤其是化学肥料的生产更要加速发展。

1958年以来由于贯彻和执行了党的总路线和两条腿走路的方针。我国的无机基本化学工业有了蓬勃的发展。在第二个五年计划中，我国不仅建设了许多近代化的大中型企业，而且有成千上万个的小型企业在全国各地建立起来。基本化学小土(洋)群，也有了迅速的发展，它的出现不仅解决了当前无机化工产品的供应，而且为我国的基本化学工业的发展开辟了广阔的道路，从而大大地加速了我国基本化学工业的发展速度。如从1959年到1960年不到一年的时间内共建成了数百、数千座小接硫厂、小碱厂和小高炉钙镁磷肥厂。另外全国各地建成了若干的小型合成氨厂。小土(洋)群已经成为我国基本化学工业的重要组成部分，小土(洋)群的建厂时间短，收效快，能利用分散的小量资金并可减少原料、产品的长途运输，就地取材就地利用，以满足当地的需要。而且这些小土(洋)群将逐步发展成为大洋群。

我国的无机基本化学工业，在解放后的十几年中，以史无前例的速度和规模在向前发展。它具有以下几方面的有利条件：

(1) 我国的广大农村普遍实现了人民公社，并且日益鲜明地呈现出它的威力，为农业的继续跃进奠定了巩固的基础。农业的跃进向无机基本化学工业提出了巨大的要求。例如肥料、农药、酸、碱等工业都需要十几倍或几十倍甚至几百倍的增长，才能满足农业生产 and 广大农民的需要。

(2) 几年来钢铁工业和机械工业的大跃进，为基本化学工业高速发展提供了雄厚的物质基础。

(3) 由于群众性的技术革新和技术革命运动，科学技术水平有了迅速的提高，为无机基本化学工业的继续飞跃发展提供了技术条件。

(4) 我国的技术队伍迅速成长壮大，大批的新生力量不断涌现，为无机基本化学工业的发展提供了庞大的技术力量。

在上述有利条件的基础上，我国正在积极建立近代化的大型骨干企业，同时大搞中小型和土法生产。深入开展技术革新、技术革命运动和掌握先进技术、尖端技术，使我国的无机基本化学工业向着改进生产方法、简化或改进流程、改造或革新设备、综合利用资源、改进原料配比、降低消耗定额、提高劳动生产率、提高产品质量和利用新成就、新技术等方面继续前进。

固定氮工艺部分

緒 言

一、固定氮工业在国民经济中的地位

氮是属于为数不大的一类化学元素，約占地壳全部质量的0.04%；但对地球上的生物和人类的生存却有着特别重要的意义。人們都知道，氧对人类生存的重要意义。沒有氧气，人会悶死，如果沒有氮、人就会餓死。因为人的生命是依靠蛋白质来維持生存的。而氮又是蛋白质中不可缺少的組成部分，約占蛋白质重量的1/6。因此沒有氮就沒有蛋白质，沒有蛋白质，人的生命就不能維持。

空气中氮的存量很大，約占空气的79%（容积%）。其总量达 4×10^6 吨之多。氮在自然界中以无机化合物的形式而存在的量是不多的，但是它却以有机化合物形态（蛋白质）而含在各种动、植物的机体中。尽管大气中蘊藏着无穷尽的氮，但以游离状态存在，不能为动物或植物（除少数植物外）所吸收。只有当游离状态氮与別的物质作用轉化成为某些化合物以后，才能为植物吸收。而人类只能吸收由植物或其它动物制造好了的蛋白质来作为自己的养料，所以人类及其他动物只能利用植物以取得所需要的氮。蛋白质又不是以任何別的化合物可能代替的。因此，如何将大气中的游离氮，轉化成为能被植物吸收的氮的化合物，便成了关键問題。

通常在土壤中所含的氮是极少的，每年因各种植物的收成而被带出的氮不在少数，土壤便不断的失去氮的化合物，因此，为了补偿带出的氮量，就需要有其他氮的来源。

现代，在农业中正广泛采用着施加各种有机和无机的含氮肥料。氮是取自空气中，經固定而得到的。

固定氮工业不仅在农业上有着如此重大的意义，就是在工业上也同样具有很重要的地位。固定氮工业的主要产品（氨和硝酸）广泛地使用于各个工业部門。例如在炸药工业中，三硝基甲苯（T、N、T）、硝化甘油、苦味酸、硝化纖維、雷汞、硝酸铵等等炸药的生产都需要硝酸，这就說明固定氮工业对于炸药工业有着决定性的意义，而炸药工业的生产不仅在开采矿山，修凿涵洞等和平建設事业上有着重大作用，同时在充实国防，保卫世界和平上亦有重大意义。

此外，其产品用来制造染料、硝化纖維、人造絲、硝酸纖維清漆、照相药剂、医药用剂、以及亚硝基法制硫酸也需要硝酸。

二、固定氮工业的发展簡史

氮化合物的特殊重要意义，使得固定氮工业也就成为現代生活中最具有經濟意义的一

个问题。

氮的化合物，如硝酸、氨、硝石等发现很早，例如硝酸早在纪元八世纪时已在阿拉伯炼金术上首次发现，自然界的硝石在很早就用为含氮肥料与重要药剂而被使用。它的开采规模不断的扩展。特别是火药需要量的增长而使得其开采迅速发展。

氮工业发展成为化学工业的一个巨大部门是在十八世纪末、十九世纪初才开始的，所有固定氮工业开始时是建立在天然氮化合物的加工上。

十八世纪末叶在南美洲智利发现了蕴藏丰富的硝石 (NaNO_3)，在整个十九世纪中，它成为化学工业以及农业中氮的主要来源。

结合状态氮的另外一个很重要的来源为燃料中的氮，例如煤中含有 0.5—1.5%，泥煤中则含 1.3%。当煤或泥煤干馏时，其中的一部分氮即转变为气体而生成氨。因此在炼焦时也有氨生成。最初还不知道从焦炉气中把氨分离出来，而是任其与焦炉气一起烧掉。自 1880 年起就在炼焦炉系统中添设以硫酸吸收氨以制取硫酸铵的设备。

这种固定氮的新来源，很快被广泛的采用了，早在 1930 年以前所生产的硫酸铵，如换算成固定氮则已超过了所开采的智利硝石数量。

20 世纪初，前述两种固定氮的来源已不能满足当时的需要，因而又开始了努力寻找利用空气中氮的新方法。

在二十世纪前十年中（自 1903 年—1913 年）已创出由空气中以游离氮合成为氮化合物的三种方法：电弧法、氰胺法及合成氨法，并在工业上实现。

1. 电弧法 电弧法固定氮是模仿自然界中雷雨放电时所进行的过程。在工业条件下，该反应是氮与氧在放电的高温下进行的。



一氧化氮只能在极高的温度下才能生成，并且产率很小：

温度 °C	1500	1800	2400
%NO	0.325	0.72	2.24

一氧化氮的产率在 3500—4000 °C（在常压下）时达到最高值。

所得的一氧化氮经过氧化和用水吸收可制得硝酸，由于有相当大量的不可避免的热损失，在工业装置中每固定一吨氮的能量消耗达八万仟瓦-小时，相当于六十四吨煤（如以 0.84 公斤的煤作为一仟瓦-小时）。这样大的电能消耗量自然地限制了电弧法的应用，使它仅能在可以获得廉价电能的地方加以采用。

2. 氰胺法 在工业上，氰胺化钙是由碳化钙和氮互相作用而获得的，所以研究氰胺化钙的制造必须先研究碳化钙的制造。

碳化钙除了制造氰胺化钙外，还可制取许多有重要价值的有机产品。当碳化钙与水作用时能制取乙炔，而乙炔为一切有机合成反应的基础。乙炔又可用于气焊、切割金属，在冶金工业上，可用作还原剂。

（1）碳化钙的制取

制取碳化钙是将氧化钙与含碳物质以熔化的方法而制取。它的基本反应式为：

$\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO} - 108000 \text{ 卡}$ （1 大气压下，20 °C 时之反应）。此反应是吸热反应，故加热对生成碳化钙有利。

根据实验数据，当氧化钙与碳在操作温度低于 1775 °C 时，为固相反应；当温度高于

1775°C 时, 該反应系統即开始熔融。

在固相反应时 (即溫度低于 1775°C 时) 平衡常数为 $K_p = P_{\text{CO}}$; 当熔融状态时 (即溫度高于 1775°C 时), 平衡常数为:

$$K_p = \frac{[\text{CaC}_2] \cdot P_{\text{CO}}}{[\text{CaO}]}$$

溫度增加时, K_p 也增加, 故对碳化鈣生成有利。

如前所述在溫度升高时, 系統中的平衡即向形成 CaC_2 的方向移动, 但是, 溫度的上升并不是漫无止境的, 因为溫度在接近 2200°C 时, 碳化鈣即行开始蒸发和分解。

在制取碳化鈣过程中, 最适宜的溫度应在 1900—2100°C 范围之內, 这种溫度的范围是由碳化鈣的可溶性来决定的。在碳化鈣的生产中, 工业碳化鈣的熔融溫度有极其重大的意义, 因为由此决定了从炉中取出所形成的产品是否便利。純粹的碳化鈣的熔融溫度是 2300°C, 工业产品則以 CaC_2 及 CaO 含量的多寡不同, 而有各种不同的熔融溫度。杂质 (CaO 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3) 的存在大大降低了碳化鈣的熔融溫度。但如果这些杂质过多, 亦会造成不良影响。

制取碳化鈣所用之原料为氧化鈣及任何形式的含碳化合物。一般在碳化鈣生产中可采用无烟煤、焦炭或木炭为含碳物质。

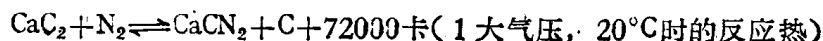
氧化鈣系由石灰石加热制得, 在制造碳化鈣过程中, 需要品质最佳的石灰石, 这种石灰石杂质含量应当很低, 并有一定的紧密晶体結構。当焙燒石灰石时, 要求产品的粉末与灰尘最为最小。

由制取碳化鈣反应方程式可知形成碳化鈣是吸热反应, 且吸热甚多, 同时有一氧化碳生成, 所以在制取过程中, 必須保持高温和还原的条件下进行, 在实际操作上一般采用电炉制取碳化鈣。在近代的电炉中, 制取一吨工业碳化鈣需要消耗比理論上多 53—54% 的能量, 即消耗 2800—3000 仟瓦-小时。

(2) 氰胺化鈣的制取

用碳化鈣以制取氰胺化鈣, 生产比較簡單, 但能量消耗过多, 如能在制备技术上使能量消耗显著减少的話, 可使氰胺化鈣产量扩大。

制取氰胺化鈣的原理:



此反应是可逆的并为放热反应,

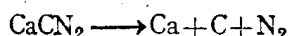
$$K_p = P_{\text{N}_2} = f(T)$$

故溫度增加时, K_p 在减小。

反应溫度与反应速度之关系:

在 800°C 的溫度下, 碳化鈣即开始固定大气中的氮了, 但反应速度进行极慢, 随着溫度的增长, 該过程的速度也增加。在 1100°C 的溫度下, 两小时内反应即完全, 而得含氮量最大的氰胺化鈣 (含氮量为 23.8%)。既然碳化鈣与氮相互作用的反应是强烈放热的, 因此进行此反应, 只須在开始时將系統加热, 以后氮化过程即以其本身放出的热量来进行。随着溫度的增长, 氮化过程速度也急剧增加, 当溫度的增加高于 1100°C 时, 产品中的氮含量即开始降低。氮含量在反应产品中的降低是由于反应向着生成逆反应物一方移动, 溫度在 1325°C 以前, 制取氰胺化鈣的反应还是可逆的, 而溫度在 1400°C 时, 即产生了氰胺化

鈣解离成元素的不可逆反应。



由此可見在氮化过程中，溫度具有着重大的意义，所以在生产过程中必須严格注意溫度的状况，并且不允許系統中有局部过热現象。

任何杂质的存在，都对氮化过程有显著的影响，例如氟化鈣、氰胺化鈣、氯化鈣、等杂质的存在对氮化过程起着降低反应溫度，增加反应速度的触媒作用，当将2—3%的氟化鈣加入碳化鈣中时可得到良好的結果，能使反应溫度降低100—300°C。

氯化鈣所呈現的影响最大，当加入10%的氯化鈣，在800°C下进行反应則有90%的氮可被利用，但氯化鈣含量过高将使氰胺化鈣制成熔体时有困难。

这些物质常以填加物的地位被加入炉料中。

当有含硫化物存在时，将使反应速度降低。鉄、鋁、硅等杂质的存在会使氮化反应进行困难。因此氧化鉄、氧化鋁、氧化硅及氧化鎂在炉料总量中最大含量不应超过1.5—2%。

氮化反应是氮气与固态反应物及液态反应物之間成非单一态进行的，所以为了加速其反应达到最完全的程度，最重要的是保証將系統中的固体組份——碳化鈣及所采用的填加物——研細，研細使得炉料的固体組份粒子减小，因此增加了反应物质間的接触面积，而促使反应进行完全，并增加吸收氮的速度。

氮化程度不仅随溫度的升高而加大，同时和氮的压力亦有关，在同一氮化度下溫度越高所須氮之压力也越大。

工业上采用的有間歇法及連續法生产氰胺化鈣。目前被广泛采用的是間歇法，該法的氮化反应是在带有电热的金屬炉中进行的。

氰胺化鈣除了做为肥料用外，亦大量用于制取下列各种产品的原料，如二聚氰胺、尿素、氰化物以及其它許多产品。

相当于固定一吨氮的消耗系数大致如下：

碳化鈣 (100%)	2570公斤
氮	1780米 ³
氟化鈣	28—30公斤
总电能	8500—9000仟瓦-小时
	(包括碳化鈣制取耗电)

3. 合成氨法 用氮与氢在高溫，高压及存在触媒的条件下直接合成氨，即： $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ ，氨可以很容易地加工成硝酸及其盐类，同时消耗的能量要低得多，每固定一吨氮，只用五千仟瓦-小时以下的能量。

将氮固定成氨的方法（合成氨法）比其他各法在經濟上有着显著的下降，所以此法在短期內就排挤了所有其他的方法，并且得到了极其广泛的发展。

由于从氮、氢元素合成氨，以及将氨氧化而生成硝酸的方法上的成功，人类获得了固定大气氮以制取一切氮化合物的无限可能。

四十年前由于化学家、冶金家及机械制造家的共同努力，解决了由氮及氢合成氨以及由氨氧化获得硝酸的問題，該問題的解决是人类科学上的一个巨大的胜利。这个胜利的意义不仅使空气中的游离氮变为制造氮化物的无穷尽的廉价来源，而且氨的合成在工业上的实现，向科学及技术界提出了另外許多必須解决的复杂問題——高压技术、高溫及低溫技

术、触媒及制备各种器械所需用的特种钢材、煤的气化等。这些，对科学和技术的发展都有着重要的影响。尤其是固定氮工业的理论及技术是建立现代工业的基础，例如甲醇及高级醇的合成，尿素的合成，煤及石油的氧化等等。

水煤气生产的改进、褐煤的气化、气体杂质的清除等各种方法的研究，所有这些都与氮气工业密切相关。

在各个工业部门的发展情况下，合成氨的方法产生了，合成氨方法的投入工业生产却又大大的带动与推进了其它部门的发展。

三、合成氨原料气的来源

为了制取合成氨，首先需要得到按体积比为1:3的氮氢混合气。而氮氢混合气的制取方法，往往决定了合成氨生产的成本。它的制备费用差不多占合成氨整个成本的70%左右。

制取氮氢混合气可以采取分别制取氮和氢，然后按比例加以混合的方法。或采取直接制成一定比例的氮、氢混合气体的方法。下面对氮、氢气体的制取方法分别叙述如下：

1. 氮气的制取 除从煤中可获得少量外，氮气几乎全部来自空气。为了自空气中分离出氮，一般采用以下两种方法：

(1) 空气液化分离法。该方法为将空气在低温下进行液化，然后对液体状态的空气进行精馏，从而将氮与氧分开，获得所需要的纯氮。

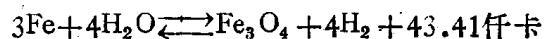
(2) 燃烧法。该方法是基于在空气加入碳或氢等还原性物质，使之与氧进行燃烧，燃烧后的生成物必须易于与氮分离，分离后得纯氮。使用最广的方法为将空气通过红热焦炭，使氧与碳化合成一氧化碳及二氧化碳。然后将一氧化碳及二氧化碳除掉，即得纯氮。

2. 氢气的制取 氢的最丰富的来源主要是水和碳氢化合物。它的制取方法基本原理与制取氮气相同，也是采用物理或化学的方法，将氢从其它成份中分离出来。工业上常用的有如下几种方法：

(1) 分离焦炉气的方法。炼焦所得的焦炉气经预精制后，其中含有50%的氢，其余为甲烷、一氧化碳、二氧化碳、氮及不饱和烃。利用各组分的沸点的不同，在低温下采取分凝的方法以得到氢气。该法与空气液化分离法一般称为低温法制取原料气。

(2) 水蒸汽用碳还原法。用水蒸汽通过红热的焦炭或煤，则水中的氢被碳还原，于是得到了碳的氧化物及氢的混合气体，将该混合气体除掉碳的氧化物而得氢。该法与燃烧法制氮一般称为高温法制取原料气。

(3) 铁水蒸汽法。水蒸汽通过红热的金属铁、或氧化亚铁作用而生成氢气，其反应如下：



此法生产强度低，因生产所需设备庞大，同时消耗大量蒸汽，产品质量低，成本昂贵，大规模生产一般都不采用此法。

(4) 甲烷气体的转化法。天然气中含有大量甲烷，将该气体以水蒸汽进行转化而得氢。我国有很丰富的天然气资源，因此该法有着广阔的前途。

(5) 电解法。电解水或电解食盐制氯及烧碱的过程中亦可得氢，此法的最大优点是所得氢气纯度极高，如配合以燃烧法或低温法制取氮，从原料气的纯度上看，是非常

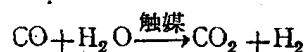
理想的，它将省去不少的对原料气的加工精制过程，但因电能消耗大，以致目前未能被广泛使用。

合成氨原料气的制取方法中，目前使用最为广泛的是以碳为还原剂的高温法、及低温法。尤以高温法最为普遍。

用高温法制取原料气进行合成氨的工艺方法叫转化洗涤法。该方法一般包括如下几个步骤：

- (1) 原料气体的制备及硫化物的清除；
- (2) 一氧化碳的转化；
- (3) 原料气体的压缩及精制；
- (4) 氮、氢气体的合成。

由前所述可知，用焦炭或无烟煤制取半水煤气可得含氢及氮的原料气，常因使用的燃料中含有硫化物而使得原料气中有硫化物气体存在（主要为硫化氢），该气体可使触媒失去活性，所以必须首先将其除去。半水煤气中亦含有大量的一氧化碳，使之在触媒的作用下与水蒸汽进行反应得到并增加氢气含量，该过程谓之转化，其反应如下式：



经转化后的气体中，残留有一氧化碳及大量二氧化碳，这些有害气体的去除是在较高压力下进行的。因此转化气必须先经压缩以提高压力，然后进行精制。精制好的原料气（绝大部分为氮-氢气）进一步提高压力至规定值后，即可进行合成。

目 录

序	(8)	二、无机物工业的发展简史	(10)
緒論	(9)	三、无机物工业在国民經济中的重要性	(11)
一、无机物工艺学的内容和任务	(9)	四、我国无机物工业的发展概况	(12)

固 定 氮 工 艺 部 分

緒言

一、固定氮工业在国民經济中的地位	(14)
二、固定氮工业的发展简史	(14)
1. 电弧法	(15)
2. 氰胺法	(15)
3. 合成氨法	(17)
三、合成氨原料气的来源	(18)
1. 氮气的制取	(18)
2. 氢气的制取	(18)

第一篇 高温法制取原料气

第一章 半水煤气及水煤气的制造

第一节 固体燃料气化的理論基础	(21)
一、以水蒸汽做为气化剂的气化过程	(21)
1. 碳与水蒸汽的反应机理及副反应	(21)
2. 反应的热效应与化学平衡	(22)
3. 反应速度及其影响因素	(23)
二、以空气做为气化剂的气化过程	(24)
1. 碳与氧的反应机理	(24)
2. 反应的热效应与化学平衡	(25)
3. 有关二氧化碳还原問題的討論	(25)
第二节 半水煤气的制造	(27)
一、半水煤气的制造和工作循环	(27)
1. 送风加热法的工作过程	(27)
2. 工作循环	(29)
二、半水煤气制造的工艺条件	(31)
1. 吹风效率	(31)
2. 制气效率	(32)
3. 气化过程的效率及廢热回收	(33)
4. 燃料的选择	(36)
三、間歇法制造半水煤气和水煤气的流 程及设备	(37)

1. 流程	(37)
2. 水煤气发生炉的构造	(38)
四、粉状或細粒状燃料的气化	(44)
1. 过程原理簡述	(44)
2. 沸騰层煤气发生系統的流程	(45)
3. 沸騰层发生炉	(46)
五、气化强度的提高与新的气化方法	(48)
1. 气化强度的提高方法	(48)
2. 新的气化方法	(48)
六、操作控制	(50)
七、工艺計算	(50)

第二章 煤气的脫硫

第一节 氢氧化鉄法脫硫	(56)
一、脫硫过程的基本原理	(56)
二、脫硫剂	(57)
1. 脫硫剂的配制	(57)
2. 脫硫剂的再生	(57)
三、氢氧化鉄脫硫的设备	(58)
1. 脫硫槽	(58)
2. 脫硫塔	(58)
第二节 活性炭法脫硫	(59)
一、脫硫的理論基础	(60)
二、活性炭的再生	(60)
三、工艺流程	(60)
四、吸附器	(61)
第三节 砷碱法脫硫	(62)
一、砷碱法脫硫的理論基础	(63)
二、工艺流程及主要设备	(64)
1. 煤气的脫硫过程	(64)
2. 砷碱液的再生与循环过程	(64)
3. 空气压缩系統	(65)
4. 硫回收过程	(65)

5. 廢液的处理过程..... (65)	2. 影响吸收速度的因素..... (103)
6. 主要設備..... (66)	第二节 气体中一氧化碳的清除..... (103)
三、循环系統操作控制原則..... (68)	一、銅液的吸收原理..... (104)
四、影响硫磺回收的因素..... (68)	1. 醋酸銅氨液的成分和物理性质... (104)
五、产品硫磺及碳酸鈉消耗量的計算... (69)	2. 銅液吸收一氧化碳的原理..... (104)
第三节 循环法脫硫..... (70)	3. 銅液吸收二氧化碳、氧、硫化氫 反应..... (106)
一、循环法脫硫的原則流程..... (70)	4. 銅液塔中的热量变化..... (107)
二、吸收剂的选择..... (70)	二、銅液的再生原理..... (107)
第三章 一氧化碳的轉化	1. 再生原理..... (107)
第一节 一氧化碳轉化的理論基础..... (73)	2. 銅的氧化和还原..... (108)
一、一氧化碳轉化反应的热效应和化学 平衡..... (73)	三、銅洗及銅液再生的工艺流程和再生 設備..... (110)
二、一氧化碳轉化反应的步驟..... (76)	1. 銅洗流程及其与水洗、碱洗和压縮 系統的联系..... (110)
三、一氧化碳轉化的反应速度..... (77)	2. 銅液再生系統的流程..... (110)
四、一氧化碳轉化反应中的副反应..... (78)	3. 再生設備..... (112)
五、一氧化碳轉化触媒..... (79)	四、銅洗及銅液再生系統的操作控制... (115)
1. 工业上对触媒的要求..... (79)	1. 銅液塔的操作控制..... (115)
2. 触媒的种类..... (79)	2. 銅液再生系統的操作控制..... (115)
3. 触媒的还原与氧化..... (80)	第五章 高温法生产原料气的安全技术
4. 触媒的中毒..... (80)	第二篇 低温法制取原料气
第二节 一氧化碳轉化工艺流程及主要設 备..... (81)	第一章 气体液化的理論基础及深度冷冻循环
一、一氧化碳轉化的工艺流程..... (81)	第一节 气体液化的理論基础..... (122)
二、主要設備..... (84)	一、真实气体的状态方程式..... (122)
1. 一氧化碳轉化器..... (84)	二、气体不作外功的絕热膨胀——节流 膨胀..... (124)
2. 飽和热水器..... (86)	三、气体作外功的絕热膨胀..... (128)
第三节 操作控制的原則..... (87)	四、冷冻量..... (129)
一、触媒的升温 and 还原..... (87)	五、热力学图表..... (130)
二、正常操作控制的原則..... (88)	第二节 气体液化的深度冷冻循环..... (131)
1. 飽和溫度的控制..... (88)	一、气体液化的理論最小功..... (132)
2. 触媒层溫度的控制..... (89)	二、单独采用节流膨胀为冷源的气体液 化..... (133)
3. 蒸汽比例的控制..... (89)	1. 不具有氮預冷的一次节流膨胀循环 (简单林德循环)..... (133)
4. 循环水的控制..... (89)	2. 具有氮預冷的一次节流膨胀循环 (氮預冷林德循环)..... (139)
第四节 一氧化碳轉化的工艺計算..... (90)	3. 具有两种压力的节流膨胀循环(双 压林德循环)..... (142)
第四章 轉化气的淨化	三、采用节流膨胀同时又采用作外功膨 胀为冷源的气体液化循环..... (143)
第一节 气体中二氧化碳的清除..... (93)	
一、水洗法..... (93)	
1. 水洗的理論基础..... (93)	
2. 氫、氮回收及洗滌水的再生..... (97)	
3. 水洗系統的工艺流程..... (100)	
4. 水洗塔的操作控制..... (101)	
二、碱洗法..... (103)	
1. 吸收反应..... (103)	