

目 录

第一章 緒論	1
1-1. 肥料的重要意义.....	1
1-2. 几种常用氮肥的名称、原料和重要性质.....	4
第二章 合成氨的制造	9
2-1. 氮与氢的制取.....	10
1. 用固体燃料气化法制氢.....	10
2. 电解水制氢.....	15
3. 从含甲烷气制氢.....	17
4. 用深度冷冻分离焦炉气与石油气制氢.....	18
5. 氢的制取.....	20
2-2. 氨的合成.....	22
1. 氨合成的理论基础.....	22
2. 合成氨触媒.....	23
3. 合成氨的工业流程.....	23
4. 合成炉.....	25
第三章 硝酸的制造	27
3-1. 稀硝酸的制造.....	27
1. 电弧法.....	29
2. 氨的接触氧化法.....	29
3. 稀硝酸的蒸濃.....	33
3-2. 加压法制硝酸.....	35
3-3. 联合法制硝酸.....	38

3-4. 直接制濃硝酸法	40
第四章 硫酸的制造	43
4-1. 用硫酸和合成氨制造硫酸銨	43
1. 湿法	43
2. 干法	45
4-2. 用硫酸和焦炉煤气中的氨制造硫酸銨	47
4-3. 其他方法	48
第五章 硝酸的制造	49
5-1. 用硝酸和合成氨制造硝酸銨	49
1. 不利用反应热法	49
2. 利用反应热法	51
5-2. 其他方法	54
第六章 其他氮肥的制造	55
6-1. 氯化銨的制法	55
6-2. 碳酸氫銨的制法	57
6-3. 尿素	62
6-4. 碳氮化鈣及其他	63
第七章 几种混合和复合肥料	65
7-1. 硫酸硝酸銨	65
7-2. 氨化过磷酸鈣	66
7-3. 安福粉	67
7-4. 用硝酸处理磷矿石的混合肥料	70

第一章 緒論

1-1. 肥料的重要意義

植物也和人類一樣，需要不斷地攝取養料，才能發育良好，生長壯健。植物的生長離不了土壤，因此土壤是農業生產中的基本資料，而增施肥料，使植物能從土壤中吸收到充足的養料，是爭取豐收的有效辦法之一，也是不斷地提高單位面積產量的最有效辦法之一。社會主義農業必須以日益增長的產品來滿足社會日益增長對農產品的需要。今年我國農業空前大豐收，小麥單位面積產量最高達到每畝 7320 斤，中稻最高每畝達 52599 斤。這些雄辯的事實給那些資本主義的經濟學者所傳統的反動的所謂“土地收益遞減規律”以有力的駁斥。

農業生產除了供給人類食糧以外，還供給穿衣着鞋的各種原料，建築和燃料等原料。我國是一個人口眾多的國家，為了提高農業生產和很好解決六億人民的吃穿住房燃料問題，必定要貫徹黨中央的指示，在實行優先發展重工業的基礎上，工業和農業同時並舉的方針。要發展農業生產除了修水利、改進耕種方法、改良作物品種等方法外就是增施肥料。增施肥料就應大力的發展化學肥料工業。根據我國土壤情況，氮肥又占有極重要的地位。1957 年我國共生產氮肥 68.4 萬噸。

無機化學肥料中，以含磷、鉀、氮三元素的三種肥料為植物的三種主要養料，正如蛋白質、澱粉、脂肪是人所需的三種主要

养料一样，不能缺少。磷肥的功用是帮助植物开花结果，种棉、油菜、豆子和蕃茄都要很多磷肥；钾肥则使庄稼长得结实，多生淀粉，所以种豆子、山芋、萝卜、花生和马铃薯需加草木灰（含有碳酸钾）。磷肥和钾肥能使植物提前成熟，而氮肥却相反，它可延长植物发育、推晚成熟。氮肥帮助植物生长茎叶，对于增加产量颇具成效，种蔬菜时如白菜等就需要大量氮肥，但对稻麦、棉花等作物，如果氮肥施用过多，那末植物就容易单长枝叶，容易倒伏，所以最好搭配适当磷肥和钾肥，就可以减少这种弊病。植物除了需要磷、钾、氮外，也还需要硼、铜、锌、铁、锰、碘、铝、钼等元素，但需量极微，因此这些元素称为微量肥料。它们在植物有机体的合成过程中，新陈代谢作用中，也就是植物的生长过程中有很大的作用，缺少它们时植物不能正常的发育。例如亚麻施硼肥后不但可增加纤维和种子产量，而且可以提高纤维品质，缺硼时叶和茎上部干枯衰亡；又如甜菜缺硼会烂心等等。这些情形也正如人类不能缺少维生素一样，缺少了维生素也将患各式各样的病。

下面谈一谈氮肥中氮的主要来源，我们知道空气中含有氮，占空气总体积的79%、重量占76%，成游离状态。平时，我们不觉得它重要的原因，在于一切动植物还不能直接利用它（除少数植物外），而氧则因直接供人类呼吸显得特别重要。对于氮，除了看作冲淡氧化作用外，往往忽略了它对动植物的间接作用，苏联生物学家欧良米斯基曾经指出，“从生物学观点来看氮比贵金属中稀有金属还要宝贵”；苏联科学院士普列涅日尼科夫更深刻的说：“没有氮就没有蛋白质，没有蛋白质就没有原形质，没有原形质就没有生命”。实际上，氮是蛋白质的组成部分，而蛋白质又是细胞中所不可少的，所以就显出氮的重要了。一切动

植物的生长,就是細胞的生长,需要不断地补充氮。不过植物不能直接摄取空气中游离的氮,只能吸取固定的氮。換句話說,它們只能吸收化合物中的氮,而这些化合物在有机体中能变为蛋白質。生长在土壤中的植物,它們可以从土壤中含氮的化合物里吸取氮,逐渐长大起来。但假如把植物掘起来,放在氮气流中或空气中則植物将枯萎,以致于死亡;相反的如在土壤中加入含氮化合物如硝石等,則能大大地帮助植物的生长。

动物也不能直接吸收游离氮,又不能从氮化合物中吸取氮,只有依賴植物如食料,間接的吸收氮,所以动物的生存是和植物的存在分不开的。

既然如此;动物是从植物中取得氮,植物又从土壤中吸取氮,土地上的植物一批一批的长成收获,土壤中的氮成分也逐渐减少,所以就得經常施肥,来补充土壤中的氮。

有人提出未开垦的土地上植物从未施肥,何以生长很茂盛?关于这一事实的解释,乃是当动植物死去的尸体,有腐敗菌将尸体中蛋白質的氮轉变为氨,再由硝化菌将氨轉变为硝酸盐,这样循环供給植物生存之用。

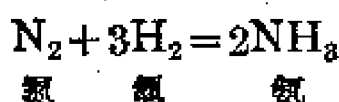
現在我們来将土壤中氮化合物的消耗和补充原因分述一下。先談損失:首先,在上述过程中,氮在轉变为氨时可能有小量損失;第二,由于植物的收获,减少了土壤的氮(这是主要的);第三,由于硝酸盐溶解而流失;第四,森林草原着火燃燒也要損失氮。再談补充:第一,雷雨时空中放电,使氧、氮化合成氮的氧化物再溶于水,成为硝酸,再落到地上,但是这些量很微;第二,农业中的輪作法。假如輪作植物中有豆科植物,就能增加土壤的肥沃(根瘤菌能直接把空气中氮制成含氮物。1893年俄国科学家維諾格拉德斯基发现了这些細菌,能直接吸收空气中氮。它

們死亡后，就将氮遺留在土中而肥沃了土地。这称之为氮固定的生物学方法)；第三，施肥：1. 有机肥料——粪便、垃圾，效用慢(經過細菌作用，硝化后才被吸收)。2. 矿物肥料——硝酸盐，硝石等。3. 发展氮固定的生物学方法——人工培养細菌。4. 人工的化学方法固定氮。空气中元素氮是游离状态，而化合物中氮是固定状态。我們把空气中氮用化学方法制成氮化合物如氨(NH₃)、硝酸(HNO₃)等即称氮之固定。

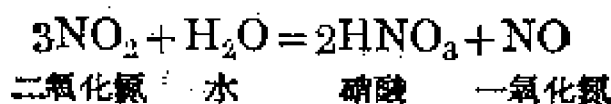
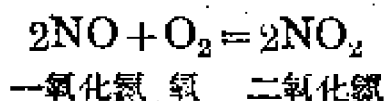
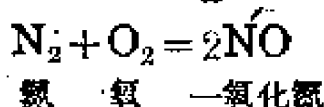
1-2. 几种常用氮肥的名称、原料和重要性質

前面已經說过，空气中游离的氮很多，植物不能吸收，一定要把它变为氮的化合物后，施加到土壤里，植物才能吸收，这种把游离氮变为化合氮，称为氮的固定。氮的固定有靠微生物作用的，象根瘤菌；有用化学方法来固定的，化学固定法又分三种：

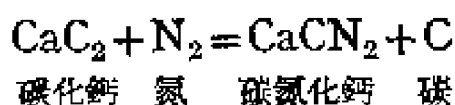
(1) 当把空气中的氮和氢化合时，便生成氨，我們称之为合成氨，氨是制各种铵盐的原料。



(2) 当把空气中的氮和氧化合时，便生成一氧化氮，一氧化氮氧化得二氧化氮，二氧化氮溶解于水，生成硝酸，硝酸可制硝酸铵及各种硝酸盐。生成的反应如下：

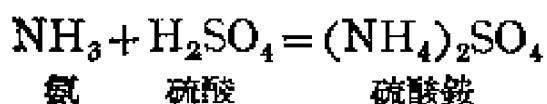


(3)当把空气中的氮和碳化合时便生成碳氮化物，也是肥料，如



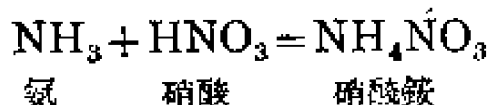
現在把最常用的几种氮肥的名称及其主要制法简单介绍如下：

(1)硫酸銨 分子式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，简称硫酸銨，即平常叫肥田粉的。白色結晶，放置空气，不易吸湿結块，一般土壤和植物都可以应用，但它比較大的缺点为长期使用后，会使土壤酸性增加，使土壤結構破坏，对农作物生长不利，所以在施用硫酸銨一定时期后的土地中加入石灰，以中和土壤的酸性。工业上制得的成品中含氮量在 20~21%，換句話說，一百斤硫酸銨中含 20~21 斤純氮，按它的肥效說，1 斤硫酸銨約可抵 3 斤豆餅，或 30~40 斤人糞便，它的制造原料是氨和硫酸，使它們中和即得



(2)硝酸銨 分子式为 NH_4NO_3 ，简称硝酸銨，白色晶体，放置空气中，很容易吸湿結块，而且它还有一缺点，就是受高温或猛烈撞击时将发生燃燒或爆炸，不很安全，我們要严加注意和防范。如不使受高温猛击，不使有机易燃的油类、草木等或金属鉄、鋼、鋅、錫的粉末和它混和在一起，这种燃燒和爆炸的危險是完全可以避免的。硝酸銨除了作肥料应用外，还可以用来开矿建路，称为安全炸葯。工业品硝酸銨含氮量为 34~35%，每斤硝酸銨約可折合 1 斤 12 两硫酸銨，为了减弱硝酸銨的吸湿性能，常常制成顆粒状。硝酸銨作为肥料应用，由于它是中性肥料，因此不会使土壤变为酸性或碱性，也不会留殘渣在土壤中。不过其中硝酸根的氮，因为不易被植物吸收，在施加在水田中，很易流失，这

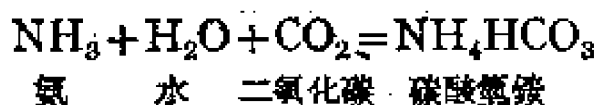
是應該加以注意的。它的制造原料是氨和硝酸，使它們中和而得



(3) 碳酸氫銨 分子式為 NH_4HCO_3 ，白色結晶，又名重碳酸銨，容易分解，特別有水分存在時和在潮濕空氣中為甚，與溫度也有關係，一般在 20°C 以下基本穩定，常溫下分解不大，到 $35\sim 60^\circ\text{C}$ 時分解漸利害，所以應該很好把它干燥，並包裝在和空氣隔絕的容器內，或加入一種穩定劑在內，以減少損失。碳酸氫銨的分解揮發速度如下：

停放時間 (小時累計)	碳酸氫銨			備註
	重量(克)	丟失量 (克)	失重%	
0	5000	—	—	1. 溫度為 $30\sim 31^\circ\text{C}$ 2. 相對濕度 $18.8\sim 20.7\%$
2	4997	3	0.06	
16	4927	73	1.46	
26	4889	111	2.22	
48	4775	225	4.5	
71	4653	347	6.74	

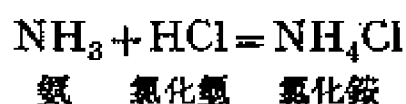
工業品碳酸氫銨含氮量為 17.5%，它和硝酸銨一樣，不留殘渣在土壤中，不使土壤變質。而且由於它含有碳酸根，分解後能從根部供給植物所需要的二氧化碳。它的制造原料是氨水和二氧化碳相作用而制得：



而且碳酸氫銨的制造，由於利用了合成氨生產中的副產品二氧化碳，因此可以和合成氨聯合生產，不需要再建立其他的象硫

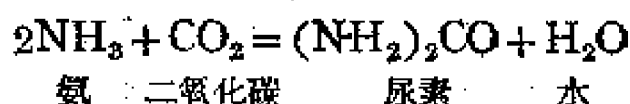
酸或硝酸車間，減少投資，符合多快好省原則。我國要實現氮肥工業滿天星，縣縣都要建立氮肥廠。今年五月一日上海化學工業研究院已經建立了全國第一座年產 8000 噸的碳酸氫銨廠。詳細的生產過程在本書第六章中介紹。

(4) 氯化銨 分子式為 NH_4Cl ，白色晶體。它和硫酸銨一樣，因為含有氯根，久用也能使土壤變為酸性，所以適用於鹼性土壤。有一些農作物如甜菜、甘蔗、馬鈴薯、甘薯、煙草等不宜施用氯化銨，因為它將使甜菜、甘蔗中的糖分和馬鈴薯、甘薯中的澱粉含量減少，使煙草的味道變壞和燃燒不旺等。其他作物和蔬菜都可以施用，對於麻類特別適用。工業製品含氮量為 25~26%。原料為氨與氯化氫，中和即得：



可與制鹼聯合生產。

(5) 尿素 分子式為 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ，白色或微黃色晶體，容易吸濕結塊，通常製成顆粒狀，以減少它的曝露面積而減小其吸濕性。它屬於中性肥料，施用後沒有殘渣留在土壤中。工業製品含氮量為 44~46%，是一種高濃度氮料。使用時必須沖淡或分布均勻，否則反會使植物枯萎。除此它還有抑制種子發芽的作用，所以不能與種子拌種。原料為液氨與二氧化碳，化合而製得：



二氧化碳可取自合成氨的水洗工段。尿素除作肥料外，還可以用作牛羊（反芻動物）的飼料及制塑料的原料。

(6) 液氨和氨水 液氨是上面這些氮肥的原料，它自己本身

也可以直接作为肥料使用,可以省掉加工的费用,因此是比较经济的氮肥。液氨含氮量高达82%,但因为液氨蒸汽压力较大,在38°C时为13.4大气压,所以要用能耐17大气压的容器盛放才行,而且在施肥的使用上也存有一些困难,不如把液氨配成浓度为20%的氨水。这种氨水含氮量约为16%,在43.3°C时也仅为0.68大气压,所以普通容器都可装载,十分便利,而且在使用上,也是比较便利的。农民购得后,加入20~30倍的水,就能象人粪尿一样直接施入田地中。

现将上述各种氮肥对土壤及农作物的性质综合列表如下:

肥料名称 及分子式	含氮量%		物 性	对土壤及农作 物的作用
	理论	工业产品		
硫酸铵 (NH ₄) ₂ SO ₄	21.2	20~21	白色粉末或晶体,吸湿性小,易溶于水,是生理酸性肥料。	中性和碱性土壤可用,酸性土壤也可以使用,惟需加石灰以中和其酸性(分别加入,不可和硫酸铵混合施用,以免损失氮素)。对水稻,甘蔗特别有肥效。
硝酸铵 NH ₄ NO ₃	36	36	白色晶体,易吸湿结块,有爆炸性。生理中性无残渣肥料,在pH=5.0~7.0时,硝酸铵是生理酸性,这说明植物吸收氨比吸收硝酸盐快。	各种土壤和多种作物都可应用,特别是旱地作物,对水田则因硝酸态氮,植物吸收较难而引起流失。
碳酸氢铵 NH ₄ HCO ₃	17.85	17.5	白色晶体,生理中性,无残渣肥料,但易分解,应密封包装,或制成液体施用。	各种土壤和各种作物皆可用,肥效也好。

肥料名称 及分子式	含氮量%		物 性	对土壤及农作 物的作用
	理论	工业产品		
氯化铵 NH_4Cl	26	26	白色晶体, 生理酸性 肥料, 不易吸湿结块。	各种土壤特别碱性土 壤和多雨水地区皆可 施用, 除甜菜、马铃薯 及烟草、柑橘类、葡 萄、果树外都可用。对 大麦, 叶菜类比用硫 铵好, 可提高质量。
液氨 NH_3	82	82	无色液体, 易气化, 蒸 汽压力大, 要装于能 耐17大气压的容器 内, 无残渣肥料, 施 入土中的初期为碱 性。	各种土壤和各种作物 皆可用。
氨水 (浓度20%)		16	氨的水溶液, 无色液 体, 不易气化, 蒸汽压 小, 普通容器皆可装 载。其余性质和液氨 相同。	各种土壤和各种作物 皆可用。
尿素 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	46.7	46	白色或带黄色晶体, 易吸湿结块, 生理中 性, 无残渣肥料。	各种土壤和各种作物 皆可用。

第二章 合成氨的制造

植物的生长需要大量的各种肥料, 其中以氮肥占首要地位。在自然界中遇到的氮, 有成化合物状态与游离状态。成化合物状态氮主要是硝石与煤炭中有机化合物的氮。我们知道硝石是天然矿石, 贮藏量有限, 且主要集中在智利。煤炭中有机化合物的氮可在炼焦时加以回收而得氮。但炼焦获得的氮也很有限, 用

这些办法获得的氮化合物远远不能满足农业的需要。因此我们必须努力研究,怎样固定空气中的游离氮作为肥料。

20世纪初,才用 3500~4000°C 的电弧炉从空气中制取 223% 一氧化氮,再由一氧化氮进一步氧化制取硝酸。用这个方法固定大气中的氮,需要消耗大量的电能,因此这个方法未能获得广泛的应用。

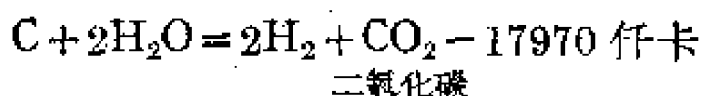
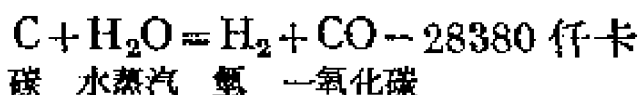
在电弧法的同时,还有一种利用碳化钙在 1100°C 高温下与氮起作用而制得氰氨化钙的方法,以利用氰氨化钙固定大气中氮。用此法时,电能的消耗虽较电弧法节省,但每制取 1 吨氰氨化钙尚需 1 万千瓦小时。

在 1913 年德国首先研究成功利用氮与氢气直接合成氨。由于这个方法电能消耗省,因此很快在全世界推广。目前世界上制取氨主要采用这个方法。制取氨首先要制取氮与氢,因此我们首先来谈谈氮与氢的制备。

2-1. 氮与氢的制取

1. 用固体燃料气化法制氢 用氧与含氧化合物来氧化固体燃料中的有机部分,使生成氢气、一氧化碳等可燃性气体的过程叫固体燃料气化。进行固体燃料气化作业的设备叫做煤气发生炉。

当水蒸汽通过 1100°C 赤热的焦炭时,水蒸汽即行分解而得水煤气。它的化学反应为:



上二式为剧烈的吸热反应,要完成反应必须供给热量。供给热

量的方法有的从外面加热发生炉,有的間歇地吹入空气,使发生炉內的燃料部分燃燒而产生热量。在工业上采用得較普遍的,是間歇式吹入空气。因此在間歇式制取水煤气时,必須分吹风与制气过程。这个过程常称为工业循环。为了使水煤气組成稳定和提高热的利用率起見,每个制造水煤气工作循环由六个阶段組成(见图 2-1)。

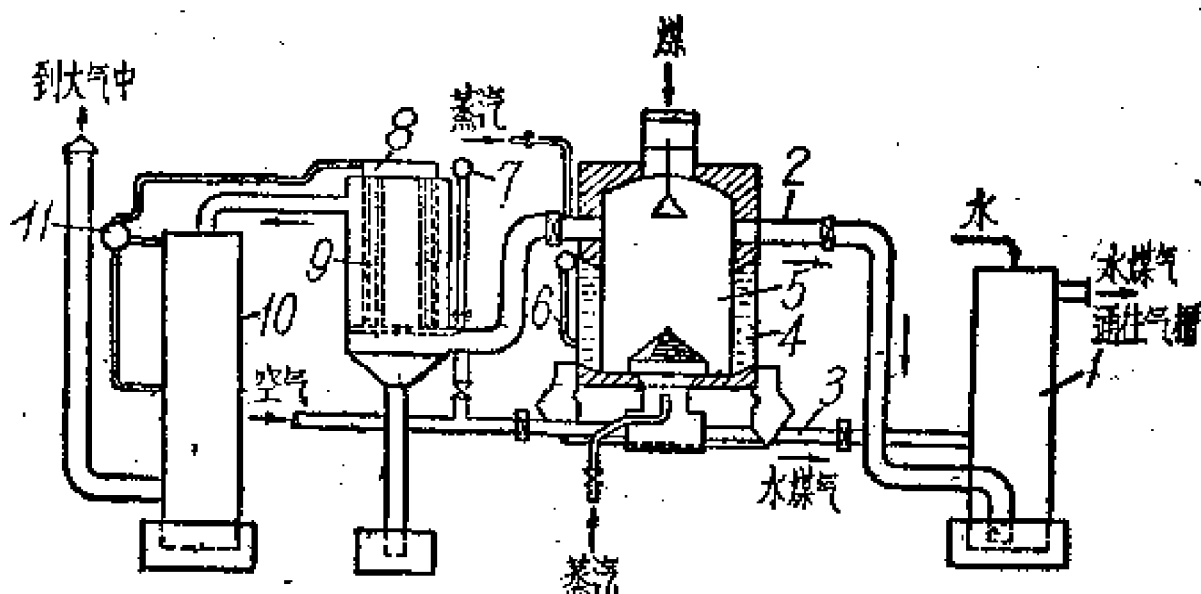


图.2-1 制水煤气的煤气发生设备

1. 洗滌器; 2. 由下面吹风时的水煤气引出管; 3. 由上面吹风时的水煤气引出管; 4. 煤气发生炉的水套; 5. 发生炉; 6. 低压蒸汽收集器; 7. 高压蒸汽收集器; 8. 蒸汽过热器; 9. 蓄热器; 10. 蒸汽鍋炉; 11. 蒸汽收集器

第一个阶段,将空气由发生炉下部吹入,使部分燃料燃燒产生热量积蓄于燃料层中。吹风时产生的气体中,常由于不完全燃燒而产生一氧化碳,并且气体的温度很高,因此先应把气体通过蓄热器使一氧化碳繼續燃燒,然后将燃燒产物通入廢热鍋炉,利用它們的热量产生蒸汽,然后再排入大气中。这个阶段一般时间是 50 秒。

第二阶段,停止向发生炉內吹风,而将水蒸汽从发生炉下部吹入,赶走留在发生炉內残余空气煤气。这个阶段的时间为 10

秒。

第三阶段，繼續由发生炉下部吹入水蒸汽，将制得的水煤气經過净化送入气柜內。这个阶段的时间为 150 秒。

第四阶段，繼續将水蒸汽吹入发生炉內，但不是由下部送入而改成由上部吹入。制得的水煤气經過净化也送入气柜內。这个阶段的作用是利用发生炉內燃料层上部的热量与預热前一次吹蒸汽时被冷却的下面燃料层。这个阶段的时间为 60 秒。

第五阶段，繼續将水蒸汽吹入，但蒸汽改从发生炉下部吹入，制得的水煤气也經過净化送入气柜內，这个阶段的作用是利用发生炉內燃料层下部热量。这个阶段的时间为 10 秒。

第六阶段，将空气由发生炉下部吹入，并将留在发生炉內的煤气引入气柜內。

由于发生炉操作复杂，体力劳动强度大，現代均改用自动化操作。

制得水煤气平均組成大致如下：

CO	44%	H ₂	45%
CO ₂	5%	N ₂	6%

倘将空气与水蒸汽同时吹入发生炉，則水蒸汽分解所需热量，可由空气中氧气与焦炭燃燒时发生热量供应。这种方法制得的煤气称謂半水煤气。它的組成大約如：

CO	34.3%	CO ₂	6.6%
H ₂	36.6%	CH ₄	0.5%
N ₂	21.75%	H ₂ S	0.25%

至于煤气发生炉，目前已将部分固定床改为沸騰床。这种炉子的特点，生产强度大，且可利用低組燃料。

上述制得的水煤气与半水煤气中，含有一氧化碳、二氧化

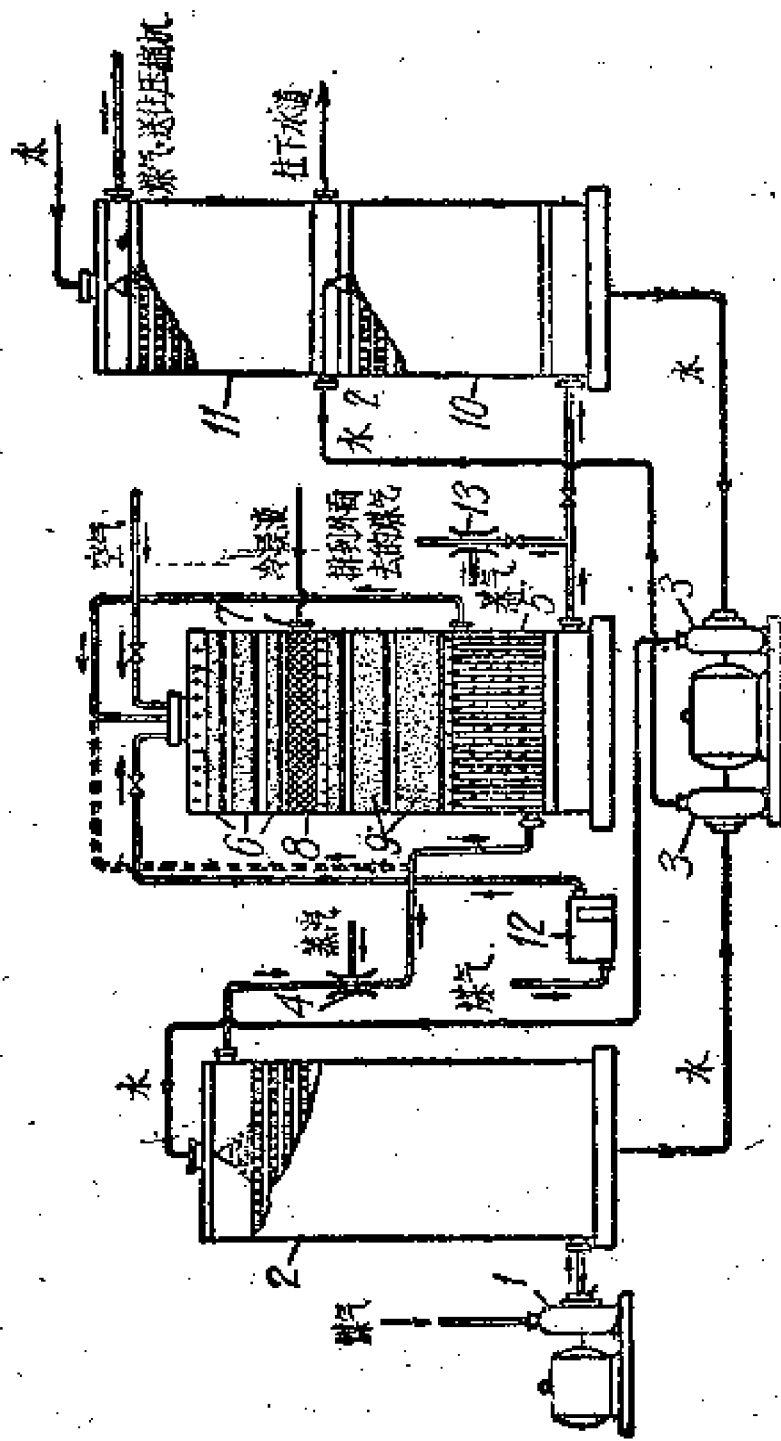
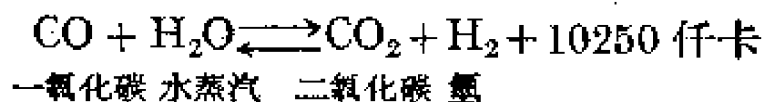


图 2-2 一氧化碳的变换流程图

1. 煤气吹送机; 2. 饱和塔; 3. 循环泵; 4 及 13. 蒸汽喷射器; 5. 热交换器;
 6. 第一级接触器; 7. 喷嘴; 8. 蒸发器; 9. 第二级接触器; 10. 冷却器;
 11. 冷凝塔; 12. 焚烧室

碳、硫化氫等，这許多气体往往使合成氨触媒中毒，所以进一步必須加以净化。气体中所含一氧化碳，一般用水蒸汽进行变换使产氨与二氧化碳。它的反应式：



由上述反应式是可逆放热反应。在比較低的溫度，一氧化碳平衡变换率增加，但反应速度降低。而增加水蒸汽量，也可提高一氧化碳的变换率。因此在工业規模上，采用鉄触媒达到降低反应溫度(一般溫度在 500~550°C)，以增加水蒸汽量，使 1 个体积的半水煤气与 3 个体积的水蒸汽混合，以达到提高一氧化碳变换率。

图 2-2 是一氧化碳变换流程图。将煤气用鼓风机 1 送入飽和器 2，器頂噴淋热水，使煤气被水蒸汽飽和。由飽和器出来的水送入冷却器，而煤气由飽和器被蒸汽噴射器送入热交换器 5 內。由蒸汽噴射器供給足够的蒸汽量以使一氧化碳达到規定变换率。在热交换器 5 內，煤气蒸汽混合物与变换后的气体进行热量交换，使混合气預热到 400°C 左右，然后进入接触器第一层触媒。在第一层触媒下面有蒸发器 8，用噴嘴加入冷凝水，借冷凝水的蒸发使煤气溫度由 540°C 降到 440°C 左右并补充部分水蒸汽，再进入第二层触媒。第二层触媒溫度較第一层略低。出第二层触媒的气体溫度約 430~450°C 左右，进入热交换器被冷却到 180°C，再进入冷却塔 10 內进行冷却。冷却塔的噴淋水用由飽和器的冷却水。变换后的气体組成如下，此时氨的百分比已为 48.5%。

CO ₂	31%
O ₂	—

CO	2%
H ₂	48.5%
N ₂	17.6%
CH ₄	0.3%

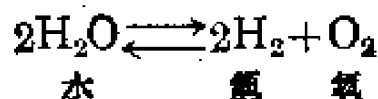
半水煤气經变换后的气体須进一步去除二氧化碳、硫化氫与一氧化碳。由于二氧化碳与硫化氫极易溶解于水,在工业上,常用 16 大气压左右的在填充塔内进行水洗,清除变换气中的二氧化碳与硫化氫。一般經洗滌后的高压水进行能量回收,經水洗后气体組成(其中氫气比重已占 70%)。

CO ₂	1.6%
CO	4%
H ₂	70%
N ₂	23%
CH ₄	0.4%

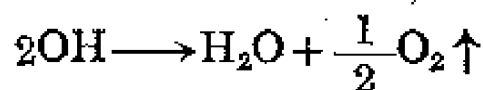
現代清除二氧化碳有的采用热碱法或有机硷如羟基胺等。

当变换气經高压水洗后,气体尚含有一氧化硫与少量殘留下来的二氧化碳与硫化氫等,因此須进一步用銅氨液在 120 大气压下洗滌,洗滌后的气体再进行加压来合成氨。銅氨液經吸收一氧化碳后再行加热解吸,以便循环使用。解吸出来的一氧化碳再送入变换工段进行变换。

2. 电解水制氫 在水力发电的地区,采用电解水制氫是很好方法之一。电解水制得的氫气純度最高。当将蒸餾水加适量的氫氧化鉀、氫氧化鈉或硫酸后,通电流,則水分解。在阳极上放出氧气,阴极上放出氫气。它的反应为:



在阳极上



在阴极上



水的理論分解电压为 1.23 伏特(在 1 大气压, 室溫时), 实际用电压为 1.9~2.5 伏特, 須視电槽式样、电极材料、操作条件等而改变。每制取 0.5 立方米氧与 1 立方米氢(在标准状况下), 电能的理論消耗量为 2.95 仟瓦-小时, 实际上消耗电能为 4.5~6 仟瓦-小时。在电解水时, 为了降低电能消耗, 首先应考虑分解电压的降低。因为在沒有副反应的情况下, 一般电解效率很高。主要由于分解电压的增加, 而引起电能消耗增多。

降低电解槽中电压可以有几种办法:

(1) 提高电解液溫度: 提高电解液溫度, 可以降低电解槽的实际电压。在实际生产上, 电解溫度維持 80°C 左右。过高則硷溶液或酸溶液腐蝕加剧, 且有大量水溶液被气体带走, 因此也不相宜。

(2) 选择电极材料与改进电槽式样: 在鑲制的阳极或电极上盖一层海绵状金属均能降低电压。改进电解液在电槽內循环作用, 使电解后气体减少吸附在电极表面, 均可达到降低电压的目的。

(3) 减小电流密度: 电流密度低, 可降低电压, 但生产强度因而降低, 这也不合算。所以各种型式的电槽均有規定适宜的电流。有时用压缩空气将砂处理电极表面使电极表面不平, 达

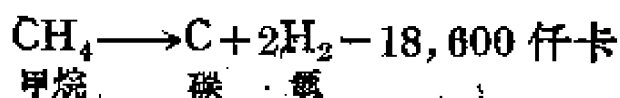
到降低电流密度。

(4)减小内电阻：采用导电性好的水溶液，如水中加氢氧化钾、氢氧化钠、硫酸等，以减少电极间距离，各电线接头经常擦光以减小电阻。

3. 从含甲烷气制氢 天然气是甲烷气主要来源之一，其它如石油裂化气，焦炉气分离的甲烷凝分、垃圾与污泥发生沼气等均含有高浓度甲烷。甲烷无毒性，热值又高，可作气体燃料用。目前由于有机合成及合成氨工业的发展，对甲烷气的利用日见重要。很多国家广泛采用含甲烷加工制取氢气。不久的将来我国由含甲烷气中制氢一定也大量发展。

含甲烷气加工制氢有三种方法：

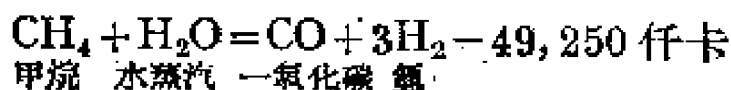
(1)裂化法：甲烷气在高温下可裂化成氢气与碳黑。它的反应式为

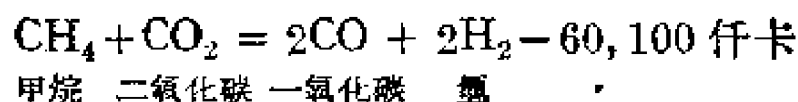


由上式可知它是吸热反应，需在 1100~1300°C 时甲烷能完全裂化。工业上在供给如此热量是非常困难的，因此多半采用间歇式操作。第一阶段将甲烷在炉内燃烧至高温，第二阶段含甲烷气通入炉内进行裂化，循环周而复始。这样所制得的气体含有大量碳黑，因此冷却后须加以过滤，以收集碳黑作为副产品。

这种方法缺点是操作间歇式的，热效率低，裂化反应进行不完全，气体净化困难，部分甲烷气烧了。因此作为制氢的方法，没有得到广泛采用。

(2)变换法：高温的水蒸汽或二氧化碳可使甲烷变换，制取氢气。它的反应式如：

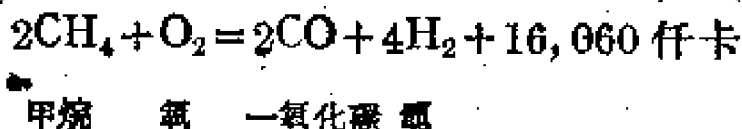




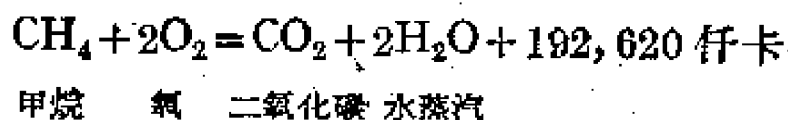
作为原料来讲，水蒸汽比二氧化碳容易获得，且用水蒸汽作为变换剂后产生的一氧化碳较用二氧化碳作为变换剂时少，且进一步变换一氧化碳时，水蒸汽用量少。所以一般采用水蒸汽作为变换剂较为普遍。

同时由上述二式可知反应进行是吸热的，因此为了使甲烷变换完全，在工业上一般采用 1200~1400°C 操作温度或在 700~800°C 用触媒进行反应，并加入过量变换剂。经变换后的气体须进一步将一氧化碳变换。

(3)不完全氧化法：上述各种方法必须借外部供应热量，来维持较高的反应温度。而不完全氧化法可借自身的反应热维持反应温度，因此不需高温的导热设备或蓄热室等，操作也可连续化。它的反应式为：



实际上它的反应分二步进行。第一步为



第二步为将第一步产生的二氧化碳与水蒸汽作为变换剂进行变换。第二步反应所需热量可由第一步供应。至于氧气与甲烷的比例须根据成品气体的要求确定。

4. 用深度冷冻分离焦炉气与石油气制氫 在炼焦过程中，可得副产品焦炉气。在石油裂化过程中，可得副产品裂化气。这些气体的组成成分中，往往含有大量氫气与低分子碳氢化合物。它们的沸点相差很大，因此我们可以用冷冻方法，分段凝缩

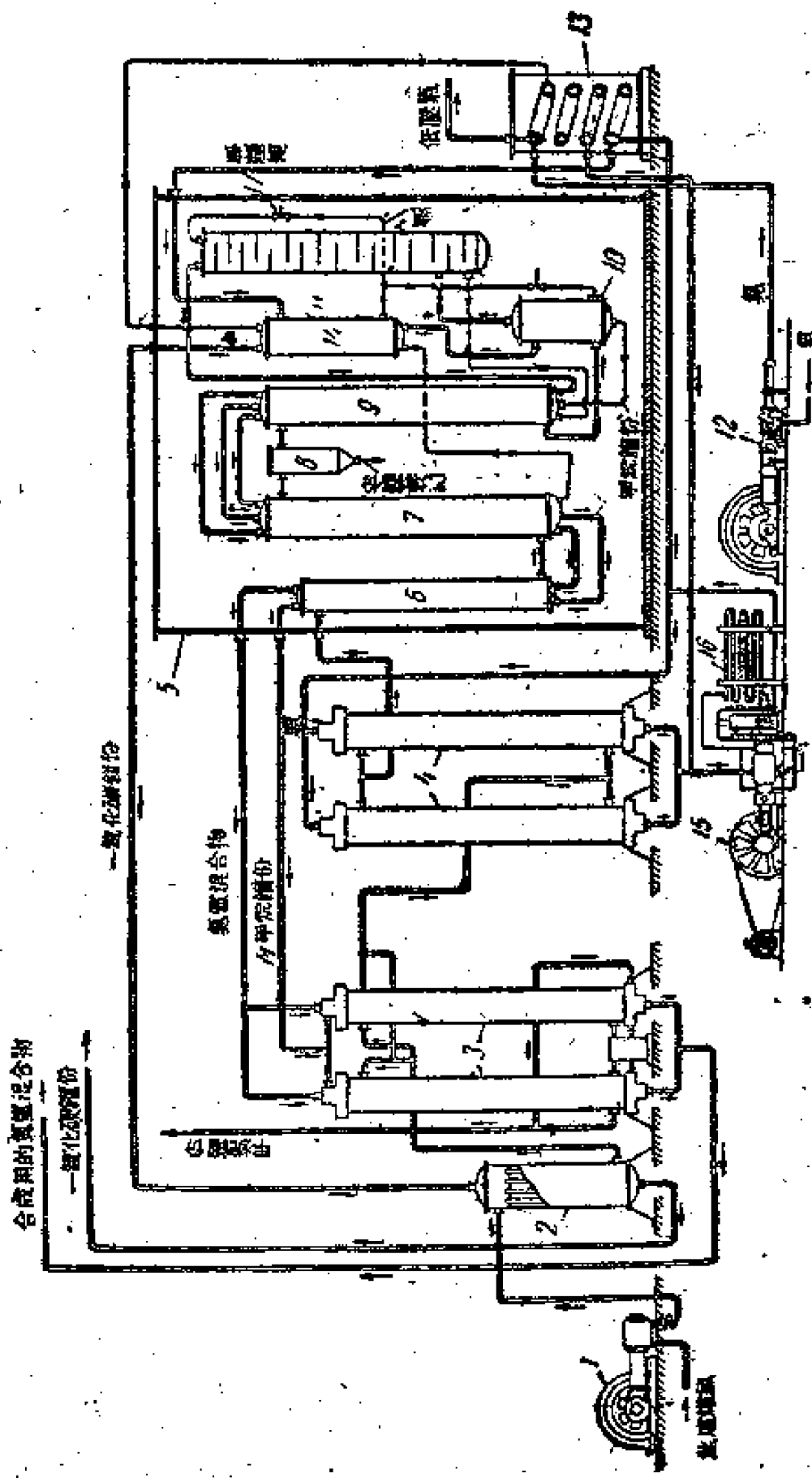


图 2-8 分离焦炉煤气的工艺流程图

- 1. 压缩机; 2. 并流式热交换器; 3. 向流式热交换器; 4. 用氨冷却的热交换器; 5. 分离设备;
- 6. 向流式热交换器(载热的); 7. 向流式热交换器(载冷的); 8. 乙炔分离器; 9. 辅助热交换器;
- 10. 蒸发器; 11. 分离塔; 12. 氮压缩机; 13. 冷却用的氨冷却器; 14. 交流热交换器; 15.
- 氮压缩机; 16. 氨冷凝器; 17. 节流器

把混合气体分离。

图 2-3 示为分离焦炉气工艺流程。将预先除去硫化氢、苯与二氧化碳的焦炉气，在压缩机 1 压缩到 12 大气压左右，通过热交换器 2 与 3 与氨冷却器 4 使冷却至 -45°C ，然后进入深度冷冻区 5 进行部分冷凝与用液氮洗涤。

在深度冷冻区 5 的分离过程如下：将预先在氨冷却器 4 冷到 -45°C 的焦炉气进入热交换器 6，以冷的氮-氢混合气及甲烷作如冷却剂，使温度降至 -100°C 左右，把焦炉气中丙烯馏分冷凝出来。然后将未冷凝的混合气通过热交换器 7，以分离出来的氮-氢气，甲烷馏分与一氧化碳馏分为冷却剂，使温度降至 -140°C 左右，焦炉气中乙烯馏分冷凝出来。再将未冷凝的混合气通过分离器 8，以除去被气体带出的乙烯馏分并进入辅助热交换器 9，在这儿温度被降低至 -180°C ，使甲烷馏分冷凝下来。它与气相一起进入氮蒸发器 10 管内，管外用 1.5 大气压液态氮蒸发，使温度降低至 -190°C ，甲烷馏分在这里可完全冷凝下来，同时部分一氧化碳也冷凝下来。再将气相送入液氮洗涤塔，塔顶加入液氮洗涤，使气相中未冷凝的一氧化碳溶解在液氮内。塔顶引出的气相含氮 10% 与含氢 85%，再加入纯氮使氢氮比为 3:1，作为合成氨的原料气。

如果用裂化气进行分离，则可得乙烯、丙烯、丁烯，这些气体在工业上都有广泛用途。

5. 氮的制取 上述制氢方法中，倘用电解水、含甲烷气裂化与变换、焦炉气与石油裂化气的部分冷凝法制得的氢气，均须补充纯氮，才能使氢-氮气为 3:1。由于空气中含有大量游离氮，所以空气为制取纯氮的唯一来源。空气中主要是氧气与氮气，它们沸点相差仅 12.67°C ，必须用精馏方法才能达到分离目的

該过程的要点，先把空气净化，除去灰尘、二氧化碳及水蒸汽。然后压缩、预冷、节流、使之液化，再在塔内精馏，分离成氧气与氮气。

图 2-4 分离空气的双塔。被预冷的压缩空气近 50 大气压通下塔部蛇形管 4，由于富氧的液体空气蒸发而预冷再通过节流阀 6，使压力降低至 5~6 大气压进入下塔，经精馏后纯氮集在液氮槽 7，富氧(40~60% O₂)的液体流到塔底。

氧的沸点在常压下为 -183°C，液氮在 3.6 大气压时 -183°C 即沸腾。因此在下塔的操作压力稍高于 3.6 大气压时，氧气在冷凝器 3 管间沸腾，能使氮在冷凝器管内冷凝下来。

富氧液体空气经节流阀 8 进入上塔中部，液氮槽 7 内液氮经节流阀 9 进入上塔塔顶作为回流用。于是塔顶引出为纯氮，塔中引出纯氧。

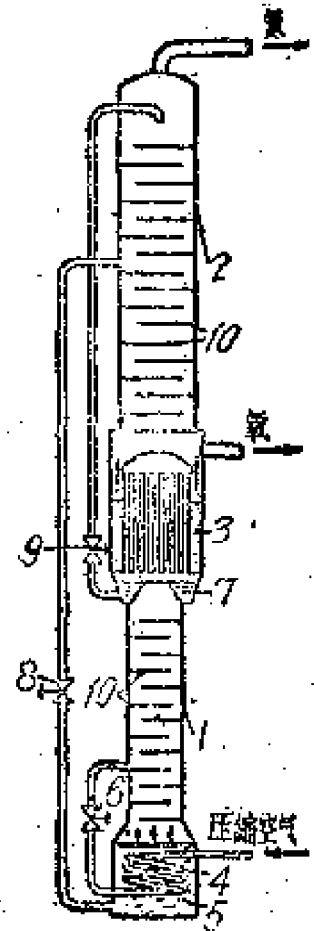


图 2-4 分离空气的双塔式精馏器

1. 冷凝器、蒸发器； 2. 上面的塔； 3. 下面的塔；
4. 蛇形管； 5. 蒸发器；
- 6, 8 及 9. 节流阀； 7. 盛液体氮的斗； 10. 塔板

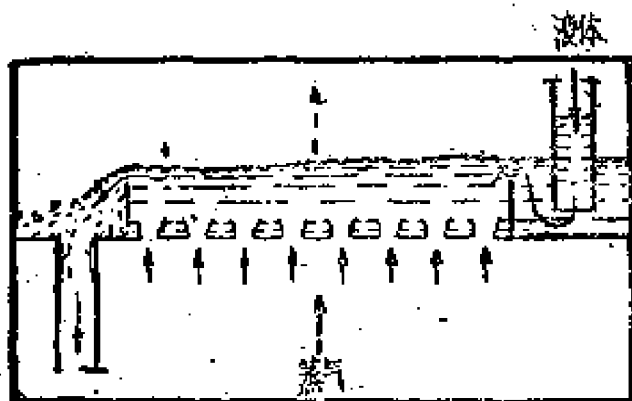


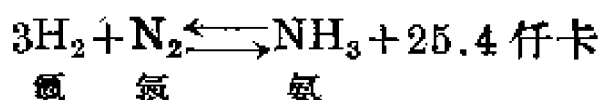
图 2-5 筛板

分离空气的双塔是一个圆筒(见图 2-5)，每隔 150 毫米装有一块隔板，板上具 3 毫米直径的许多小孔，均匀地分布在塔板的截面上，我们称谓筛板，液体由

一块筛板溢流到另一块筛板上，上一块的溢流管浸在下一块塔板上的液体中，这样形成水封，能阻止蒸汽流过溢管而形成短路。

2-2. 氨的合成

1. 氨合成的理论基础



由上式可知反应的进行是可逆放热反应，且由于反应的向右进行，体积在缩小。因此，凡操作压力愈高，反应温度愈低，氨就化合得愈完全。

根据氢氮混合气 3:1，在平衡情况下，反应后混合气体中氨含量与温度、压力的关系列表 2-1:

表 2-1 反应后平衡条件下混合气体氨含量

温度 °C	氨 含 量 %			
	50 大气压	100 大气压	300 大气压	500 大气压
200	74.38	81.54	89.94	96.37
400	15.27	25.12	47.0	65.2
600	3.25	4.52	13.77	23.10

由表 (2-1) 可知，当压力愈高，温度愈低，混合气体中氨含量愈大。但温度低，反应速度慢。因此在工业上，采用铁触媒高压操作，与反应温度为 450~550°C。

氨的合成除了温度、压力与触媒外，氨的产量与空间速度也有密切关系。所谓空间速度，是指每立方米触媒每小时通过混合气体的量。在 300 大气压力下用一定组成的触媒，在实验室条件下得到下列数据:

表 2-2

空間速度 M^3/M^3 小时	10×10^3	20×10^3	30×10^3	40×10^3	50×10^3
生产能力 仟克/ M^3 小时	1950	3340	4230	5040	5640

由表(2-2)可知, 要提高触媒生产能力, 必須增加空間流速。当然空間流速的增加也有限度, 必須力求反应所生的热量, 能維持触媒层的溫度。

2. 合成氨触媒 适用于氨合成的触媒有鉄、鐵、錳、鎢、鈾等。目前广泛采用的是鉄触媒。合成氨用的鉄触媒有二种: 氧化鉄和亚鉄氰化鉀鋁。前一种不易中毒, 不易粉碎。后一种虽活性溫度低, 但易中毒与粉碎, 因此在工业用采用氧化鉄触媒較广泛。为了增加触媒活性, 增加抗毒与抗热性起見, 在鉄触媒中往往加入氧化鋁、氧化鉀与氧化鈣助媒剂。一般認為氧化鋁能防止鉄結晶的成长, 因此使鉄触媒具有較大活性表面。氧化鉀不仅是一种良好的吸附剂, 而且使生成氨在触媒表面容易解析。氧化鈣不仅使触媒活性提高, 而且能增加触媒的抗热性。

如在氮氫混合气体中, 含有硫化物、磷化物等, 能使触媒中毒。被硫磷化合物中毒后, 鉄触媒永远不能恢复活性, 因此硫磷化合物是永久性中毒物质。除此以外, 水蒸汽、一氧化碳、二氧化碳与氧气也能使鉄触媒中毒。但鉄触媒被上述气体中毒后, 还能恢复活性, 因此这种物质称謂暂时性中毒物质。但若上述气体大量与长期存在, 也能使触媒晶体起变化而不能恢复它的活性。一般触媒的毒性, 溫度愈低愈显著。当溫度升高时, 毒性漸趋减弱。鉄触媒在使用前, 必須先行还原。还原的好坏, 影响触媒活性关系很大。

3. 合成氨的工业流程 工业上合成氨的各种流程, 如果按

压力分类,可分三类:

1) 高压法氨合成生产流程: 高压法一般操作压力在 600~1000 大气压。图 2-6 示高压法操作流程。将净化氮氢混合气用

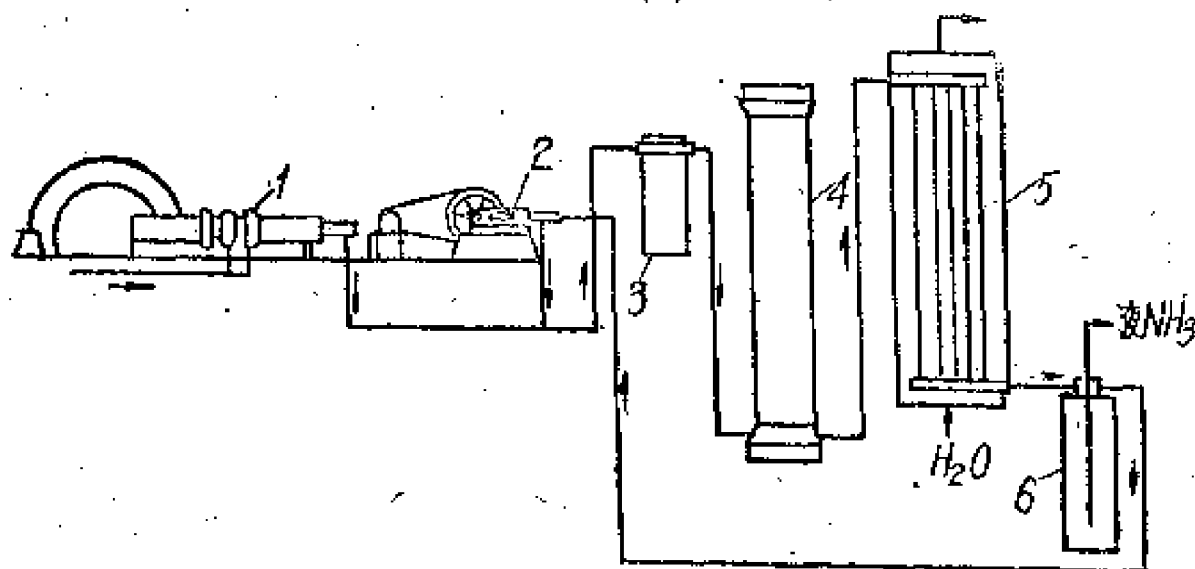


图 2-6 高压法氨合成生产流程

1. 压缩机; 2. 循环机; 3. 油分离器; 4. 合成炉;
5. 水冷器; 6. 氨分离器

六段压缩机缩至所需操作压力, 经过油分离器 3, 然后进入合成炉 4 进行氨的合成。由合成炉导出的混合气经过水冷却器 5 使氨冷凝下来, 热后再进入氨分离器 6 除去氨。由氨分离器顶部引的氮氢混合气用循环机 2 补充压力, 与新鲜气混合重新进行入油分离器。在氨分离器 6 将液氨经减压送入贮瓶。

2) 中压法氨合成生产流程: 中压法一般操作压力在 300 大气压左右。图 (2-7) 示中压法操作流程。反应后混合气从合成炉 1 出来以后, 流入水冷凝器 2, 冷凝的液氨在氨分离器 3 中放出来。由氨分离器顶部导出氮氢混合气用循环压缩机 4 补充压力, 与新鲜补充氮氢混合气, 并经过油分离器 5 除去油分, 然后, 经过氨冷凝器 6 和氨分离器 7 再一次分出液氨, 混合气再流入合成炉继续合成。

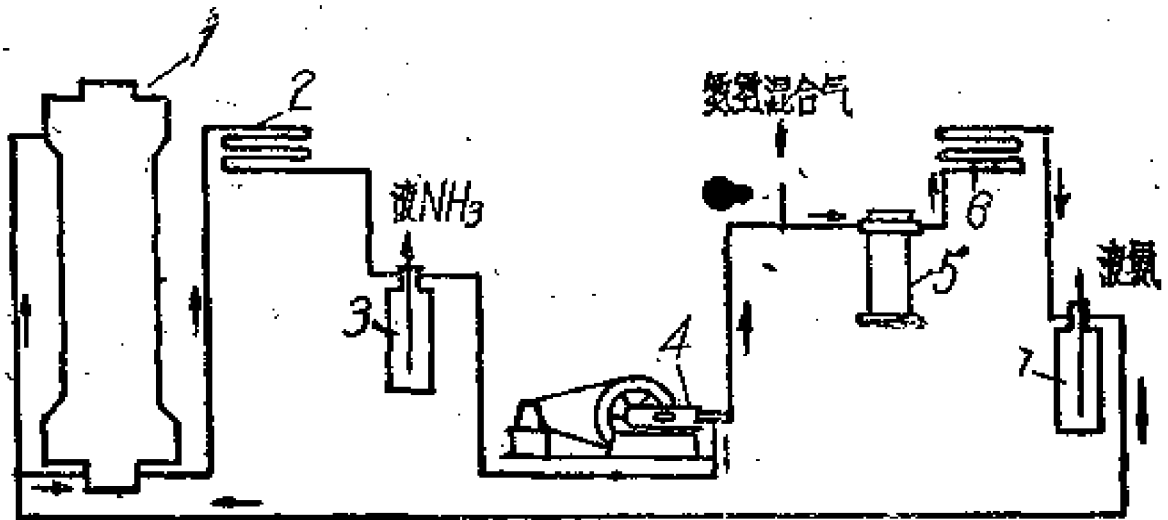


图 2-7 中压法氨合成生产流程

- 1.合成炉; 2.水冷凝器; 3.氨分离器; 4.循环压缩机;
5.油分离器; 6.氨冷凝器; 7.氨分离器

3) 低压法氨合成生产流程: 低压法一般操作压力在 100 大气压左右。将氮氢混合气压缩至所需压力进入热交换器 1, 再导入合成炉 2 进行反应。反应后混合气由合成炉顶引入热交换器预热压缩氮氢混合气, 再通入水冷器 3、冷交换器 4、氨分离器 5、分离液氨。氨分离器顶部导出氮氢混合气用循环机 6 补充压力后, 与新鲜氮氢气合并再进入热交换器, 合成炉等。冷交换器 4 以分离的液氨作为冷冻剂。

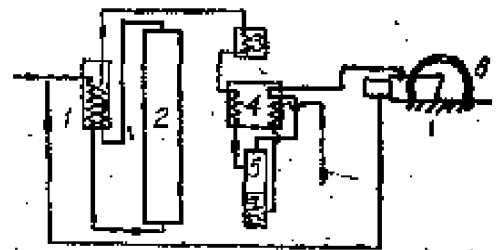


图 2-8 低压法氨合成生产流程
1.热交换器; 2.合成炉; 3.水冷器; 4.冷交换器; 5.氨分离器; 6.循环机

低压法氨合成虽操作压力较低, 但由于原料纯度要求高, 流程复杂, 控制麻烦, 生产率低。因在我国除大连化学厂有一个系统采用低压法外, 其他合成氨工厂均采用中压法。

4. 合成炉 由于操作压力不同, 对合成炉要求也不同。高压法合成炉见图 2-9。合成塔是一个厚壁的钢筒 1, 有二盖, 在筒的内壁为绝热管 2, 内衬石棉层, 再里一层是热交换管 3, 触

媒管 4 和中心管 5, 在中心管中安置一鋼棒 7, 上有絕緣层, 再在絕緣层外面繞有电热絲 6。氮氫混合气自合成炉底进入, 自下而上經絕热筒与热交換筒之間的环隙而流入合成炉之頂部, 再經中心管, 进入触媒层之底部, 沿触媒上升, 在頂部离开触媒层, 然后沿触媒管与热交換管之間的环隙下降而流出合成炉。

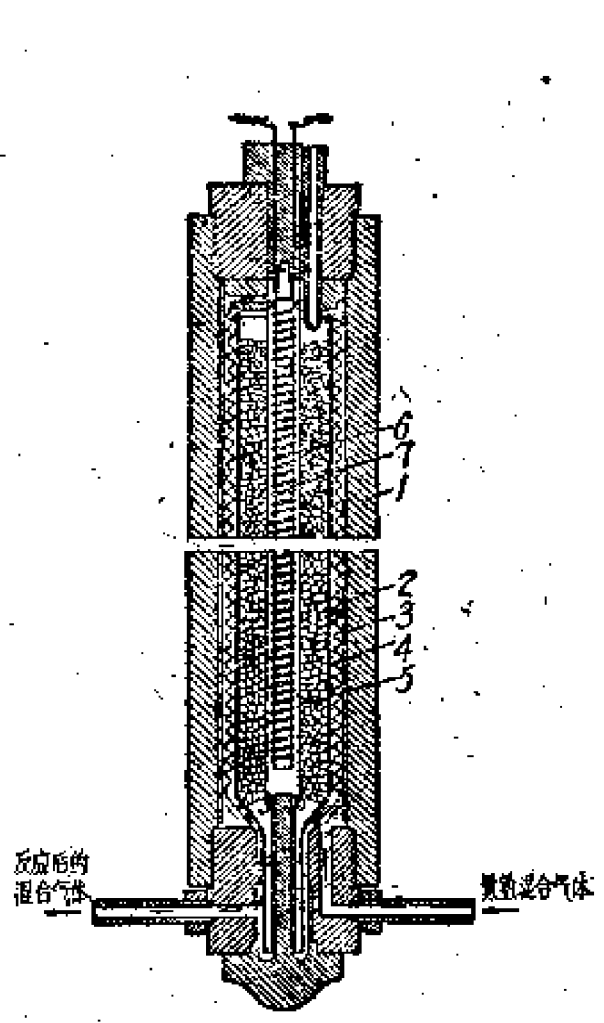


图 2-9 高压合成炉

- 1. 外筒; 2. 絕热管; 3. 热交換器;
- 4. 触媒管; 5. 中心管; 6. 电热絲;
- 7. 鋼棒

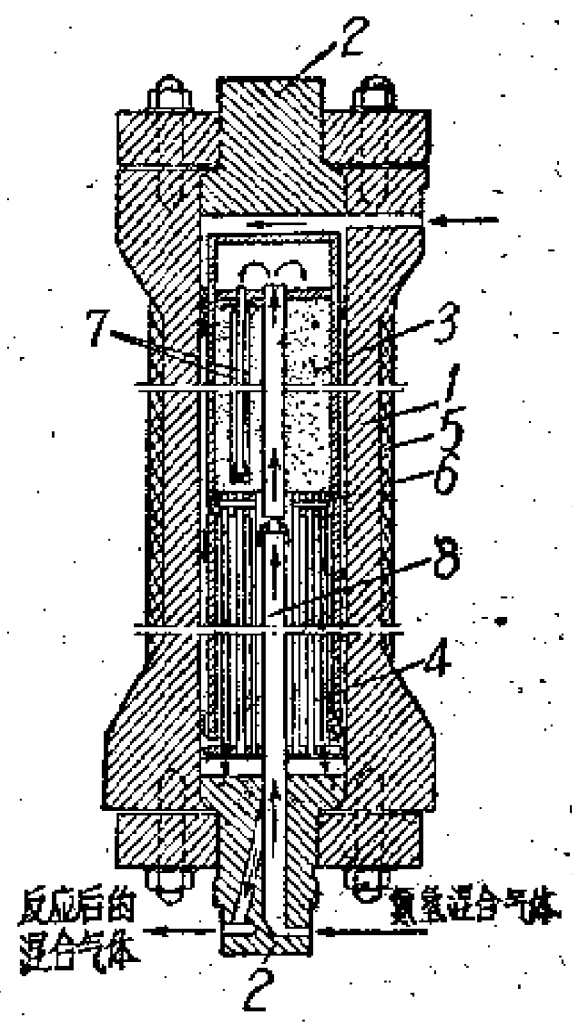


图 2-10 中压合成炉

- 1. 外筒; 2. 盖; 3. 触媒管; 4. 热交換器;
- 5. 絕热物; 6. 花板; 7. 双层热交換管; 8. 中心管

中压合成炉示图(2-10)。中压合成炉是用鉻鈦鋼制成。塔的上下都盖有鋼帽 2。塔里上部放触媒管 3, 在下部有热交換器 4。触媒管与热交換器都盖有絕热层, 用以防止塔壁过热。在

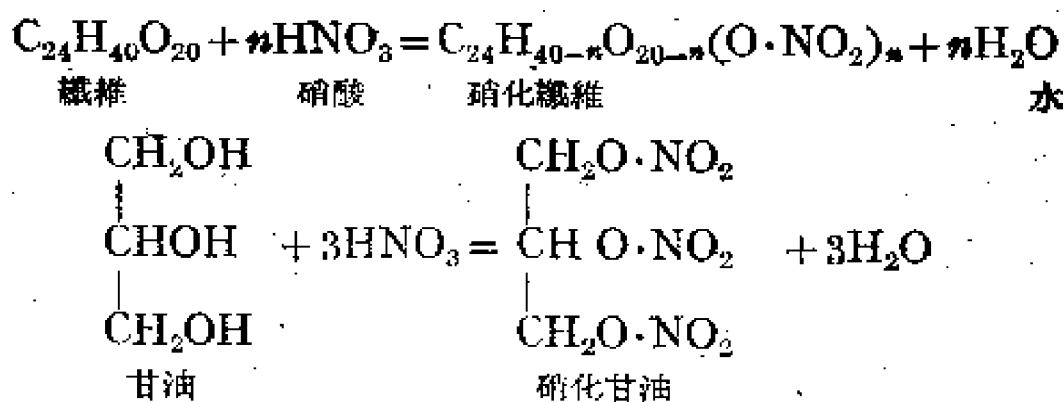
底板 6 上放有触媒。在触媒筐内放有双层热交换管 7, 它的用途是冷却触媒。30°C 左右的氮氢混合气通过环形空隙进到塔底, 并预热到 50°C 左右, 继而回来在热交换器 4 的管间向上移动, 此时气体已加热到 300°C。然后沿中心管子引入双层热交换器 7 内。气体在双层热交换器内先沿内管向下流动, 然后沿管向上升, 再从上向下通过触媒, 进入热交换器 4 内, 引出塔外。在正常操作时是自热进行操作, 一般触媒温度维持 450~550°C 左右。

第三章 硝酸的制造

3-1. 稀硝酸的制造

硝酸的用量仅次于硫酸, 除制造肥料硝酸铵及各种硝酸盐外, 在国防炸药工业中也用到大量浓硝酸将甲苯、酚、及环六次甲基四胺硝化制成三硝基甲苯、苦味酸, 及环形三次甲基三硝基胺等猛烈炸药。

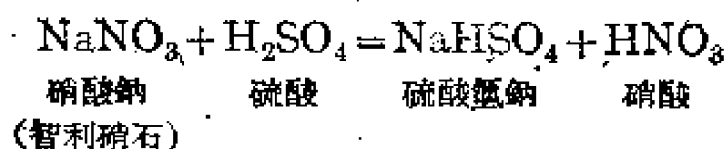
浓硝酸又用来制造硝化纤维, 硝化甘油和雷汞



雷汞制造反应比较复难, 这里不介绍, 也需用硝酸, 最后产物可以分子式 $\text{Hg}(\text{NCO})_2$ 来表示。这是一种很重要的起爆剂。

大量的硝酸也用来将苯、萘、蒽和其它芳香族化合物进行硝化作用，作为有机染料的半成品。制造硫酸的硝化法也要用硝酸或氮的氧化物，在照相药剂和医药药剂中也应用硝酸，所以硝酸的用途非常广泛，和平时期在农业生产和国民经济中关系重大，而一旦遇到帝国主义发动战争，进行侵略时，我们也可以生产炸药，保卫和平，给侵略者以打击。苏联在伟大卫国战争前，氮肥的产量就十倍于革命以前，战争期中保证了弹药厂中硝酸的供应。虽然氮肥产量相应减少，可是1946年马上恢复了战前水平，而且到1950年时，氮肥的产量又超过战前2.2倍。我国化学肥料工业解放前十分落后，仅生产硫酸铵一种，永利宁厂最高日产量是50吨，日本人修建的大连化学厂，年产量仅为14万8千吨。解放后，在党的关怀下，肥料工业才大为发展，恢复、改建、扩建和大规模兴建，在各方面都有显著的提高，这和我们的努力和苏联无私的援助分不开的，可是离开我们的需要仍然相差很远。1957年我国生产的肥料包括少量磷肥在内，约为70万吨，第二个五年计划原订为生产700万吨，但在今年大跃进的情况下，各乡各县办化肥厂，土洋并举，化肥工业也大大跃进。目前尚未有可靠数字公布，可能已超出千万吨。可是由于我国农业生产的需要，要满足肥料的供应，还待我们进一步的努力。现在把硝酸的制造介绍一下。

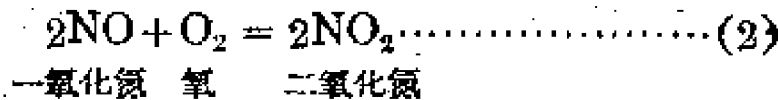
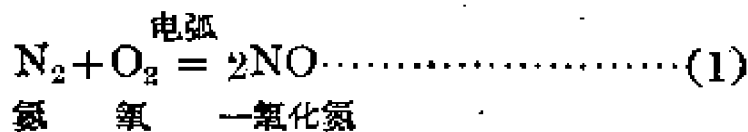
比较老的方法，是将硫酸和硝酸钠在一起蒸馏而得。反应为



把硝石和硫酸置于铁曲颈甑内，甑外加热，将蒸出的硝酸经过冷却器冷凝后再收集于铜筒中。所用硫酸浓度要在95~97%，而

且要过量，才可保证为 NaHSO_4 。硝石的纯度为 96%，这样所制硝酸浓度可达 96~98%。这一方法原料智利硝石要依赖进口，而且消耗燃料很大，所以被淘汰了。下面再介绍两种稀硫酸制造方法：

1. 电弧法 这一方法的原料是空气，经过电弧就直接固定为一氧化氮，然后再使一氧化氮化为二氧化氮，经水吸收后便制得硝酸



反应(1)中的氮和氧来自空气，这一反应是吸热的，温度愈高，对这反应愈有利，也就是温度愈高，NO 产量愈多。可是同时又由于温度愈高，NO 分解的速度也愈快。在 2630°C 时，NO 分解速度将超过 N_2 和 O_2 生成 NO 的速度，并且反应(1)本身的得率也很小，在 3000°C 下，NO 的平衡浓度仅有 4.6%，经过冷却真正得到的 NO 得率只有 2~1.5%，所以这一方法消耗电能大而得率不高，到 1932 年便完全为氨的接触氧化法所代替了。

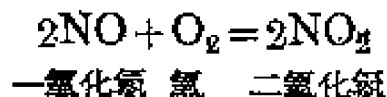
2. 氨的接触氧化法 这一方法要先制备氢和氮，再合成为氨，然后再将氨氧化成一氧化氮 (NO)，而这时氨中的氢便燃烧成水。一氧化氮再氧化为二氧化氮，再以水吸收制成硝酸。和电弧法相比，看来要废事而间接，因为电弧法可把空气中的氧、氮直接制成一氧化氮，从 NO 制成后两法是一样的。可是从消耗能量来比较，氨的接触氧化法从制氢、氮气体直到制成硝酸，每

固定 1 吨氮需 6~8 吨煤, 而电弧法则需 64 吨煤, 前者仅是后者的 $\frac{1}{8}$, 节省得多。值得提出的是, 在氮氮合成氨和氨的接触氧化制 NO 过程中, 都应用了触媒, 使间接制得一氧化氮所耗费的能量比直接制得所耗费的能量还要低得很多。由此可见触媒在降低能量和促进化学反应速度方面的重要了。下面按工序加以说明。

第一步: 氨的接触氧化 这里我们一定要加上接触两字, 因为不单是氧化, 氨只有在有选择性的触媒存在下才能得到我们所需要的一氧化氮产物。最好的触媒为铂, 如果加入 10% 铑, 做成铂铑合金的网子, 不但机械强度高, 而且可以使一氧化氮的得率达到 99% 以上。一般采用三层铂网, 氨空气混合气中氨的含量通常在 9.5~12% 的范围内。过高要当心引起爆炸, 而过低则将来硝酸浓度更稀。铂网的适当温度应控制在 800~900°C, 温度太高将使铂网有更多的损失, 太低则一氧化氮的产量减少, 同时反应速度也变慢。反应如下:



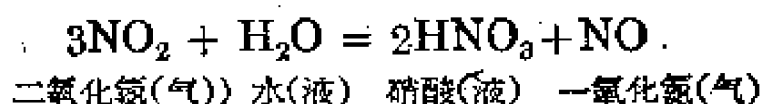
第二步: 一氧化氮的氧化 由上一阶段所得的一氧化氮, 进一步和空气中的氧作用, 就可得红棕色的二氧化氮, 反应为



这一反应的特点为: (1) 是放热反应, 温度低时有利; (2) 低温时反应速度快; (3) 压力大时有利。按照动力学, 三次反应所需的时间和反应物初浓度或压力的平方成反比, 而反应容器的体积又与压力的立方成反比。一般加大至 10 大气压时, 所需时间为 1 大气压的 $\frac{1}{100}$, 而容器的体积亦将缩小为 1 大气压时的 $\frac{1}{1000}$, 所以

通常只需 5~8 个大气压即可；(4) 初濃度高有利，所以这一反应不易氧化完全；(5) 加触媒有利，曾經有人試用木炭、硅胶、钒作为触媒，可以使反应加快，但若有水汽存在，就要发生中毒現象，大大減慢了反应速度，直到現在还未解决。

第三步：二氧化氮的吸收 二氧化氮溶解于水便成硝酸，主要反应为：



当反应开始时，向右进行很快，等到右边各物漸濃时，向左的速度也加快起来，最后两边进行的速度相等，达到平衡（向左向右进行的速度一样，叫做平衡）。此后硝酸的濃度不再增濃。所以这一方法就被限制，难以制得濃硝酸了。酸的濃度随天气的冷暖有一些变化，平均約为 49% 左右，反应在一系列装有填充物的吸收塔内进行，含有二氧化氮的气体自前向后的移动，清水則由最后一塔加入向前移动。气液成功逆流进行，清水吸收含二氧化氮最稀的气体，較濃的酸則吸收較濃的气体，因为較濃的酸液面上，二氧化氮分压也較高。如液面上是含二氧化氮較濃的气体，則气相中的二氧化氮分压大于液面上二氧化氮分压，两者之差，可以产生推动力，引起吸收。如果相反，液面上二氧化氮分压大于气体中二氧化氮分压，則酸液不但不能吸收，相反是分解了。塔内放置填充物，如填圈等等，以增加气液相的接触面，使吸收效率提高，这样的填充吸收塔体积高大，而且数量也多，有时要用到七、八只之多，需要不銹鋼材建造，投資費很大。近来已有研究改用泡沫吸收塔的，这种塔内放二三层圓板，板上鉗很多小孔，板上为液体，气体則自板下小孔鼓泡上升，形成泡沫，这种泡沫吸收塔不仅設備本身体积可以減小很多，而且效率提高。

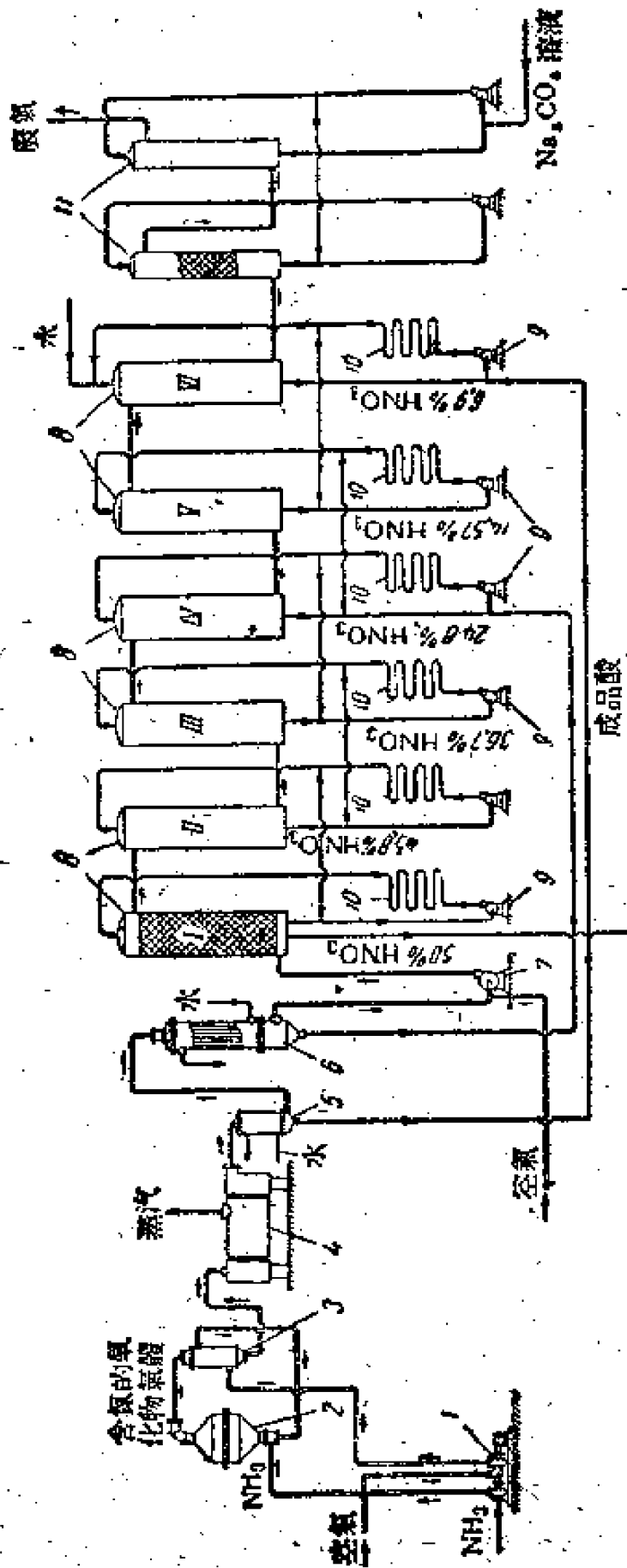


图 3-1 稀硝酸的常压制造装置流程图

- 1. 氮-空气鼓风机; 2. 附有混合器的接触氯化塔; 3. 空气预热器; 4. 废热锅炉; 5. 快速冷却器; 6. 冷却
- 冷减器; 7. 鼓风机; 8. 吸收塔; 9. 泵; 10. 硝酸冷却器; 11. 碱液吸收塔

往往由几百倍到几千倍，值得提倡采用，以后我国建设新厂，应该采用这种新的技术操作。目前我国生产硝酸的厂有永利宁厂，大连化工厂，吉林肥料厂，上海化工研究院实验工厂等处，还有正在兴建的和不久即要开工兴建的许多新厂。现介绍典型的流程如下(图3—1)：

先使液氨气化，空气精制，然后经过鼓风机1，把预热过的空气和氨经混合器混合再送入有滤管的接触氧化器2中，空气和氨混合物在触媒上在 $750\sim 850^{\circ}$ 的温度下燃烧，得到的含氮氧化物气体经过空气预热器3，再经过废热锅炉4，出来后再经管式冷却器5和6，进一步冷却，然后再送入吸收系统8中，用水来吸收。在吸收系统中再通入空气以补充一氧化氮氧化所需的氧。每一吸收塔用离心泵9来使部分酸液先经冷却再行循环。成品酸一般由第二塔取出，如气体在进入第一吸收塔前，经过很好氧化和冷却，则在第一塔中也可得到浓度最大(45~50%)的成品硝酸。

3. 稀硝酸的蒸浓 上述方法所制硝酸是稀硝酸，浓度仅在50%左右，浓硝酸的浓度应在96~98%，所以要加以蒸浓。可是49%稀硝酸不能直接蒸馏得到98%的浓硝酸，因为硝酸在68.4%浓度时，有一恒沸点存在，当恒沸点到达时，不仅温度没有变化，汽液相的浓度完全一致为68.4%，直到蒸干为止，不再变动，所以稀硝酸的蒸浓，一定要加入浓硫酸进去，才能破坏这一恒沸物。由于浓硫酸吸水性大于硝酸，液面上的水汽分压大大减小，这样硝酸蒸汽才能被蒸馏出来，冷凝下来就是浓硝酸。而浓硫酸本身由于吸水后就变为稀硫酸，用水蒸汽来脱硝。如果操作得好，可使稀硫酸脱硝很好(即不含硝酸)，稀硫酸再去蒸浓作下次稀硝酸提浓之用。现把流程介绍如下(图3—2)：

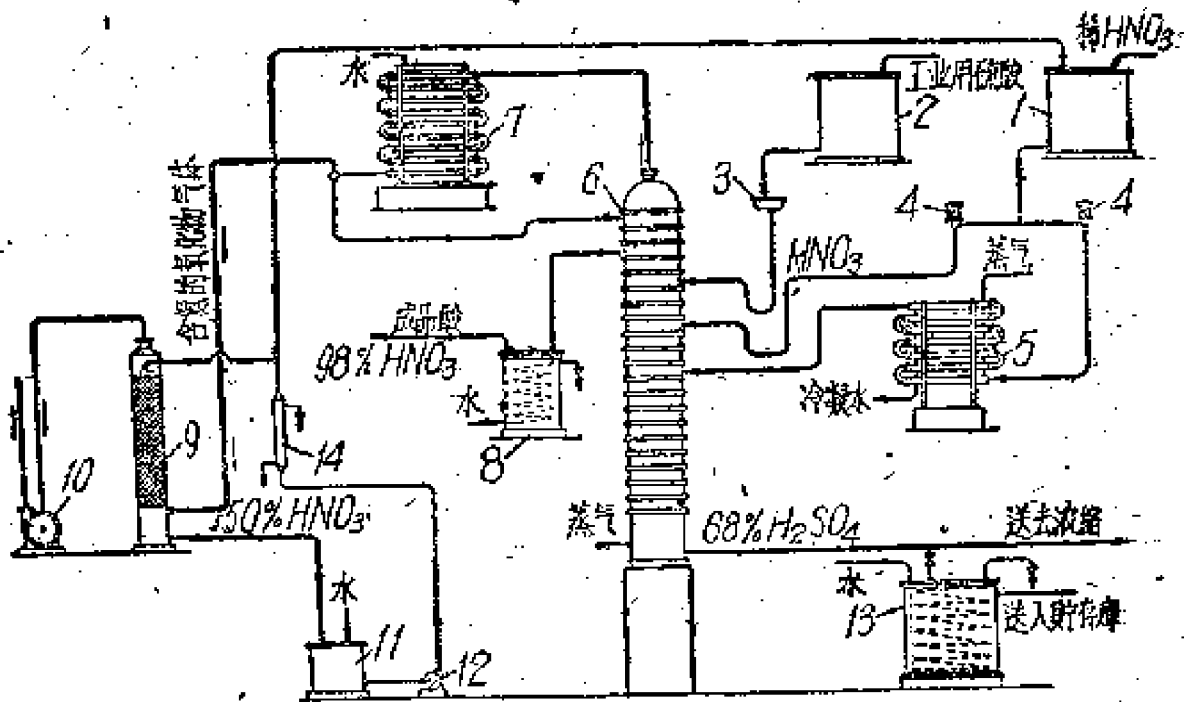


图 3-2 用硫酸使硝酸濃縮的操作流程图

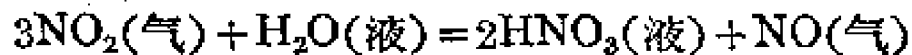
1. 稀硝酸高位槽； 2. 硫酸高位槽； 3. 硫酸送給量調節器； 4. 稀硝酸流
量計； 5. 稀硝酸蒸发器； 6. 濃縮塔； 7. 硝酸冷凝器； 8. 濃硝酸冷却器；
9. 吸收塔； 10. 抽风机； 11. 貯罐； 12. 离心泵； 13. 硫酸冷却器；
14. 在吸收塔中循环的酸冷却器

稀硝酸自高位槽 1 分两路流出，一路經流量計 4 而进入濃縮塔 6 第十三层塔板上(自下往上数)，另一路經過流量計 4 后，流过蒸发器 5，成为液体与蒸气的混合物送入塔 6 的第十层。工业硫酸自高位槽 2 流出，經過調節器 3 而被送入塔 6 的第十六层塔板上。硫酸脫硝的 250°C 蒸汽則自塔底部通入塔 6 中。塔底出来的硫酸 (150~170°C) 濃度为 65~70%，則送往濃縮，或在冷却器 13 中用水冷却再送往中間貯庫貯存。硝酸蒸汽 (70~85°C) 自塔 6 頂端进入冷却器 7 中冷凝，冷凝后含有大量氮的氧化物的硝酸再回至塔 6 第二十层，經過硝酸蒸汽脫硝，吹出所含的氮的氧化物，再由第十八层放出，送至冷却器 8 中冷却，即为成品酸。冷却器中没有冷却下来的一部分硝酸蒸汽和氮的氧化物一同被送入吸收塔 9，再以水吸收生成濃度为 50% 的硝

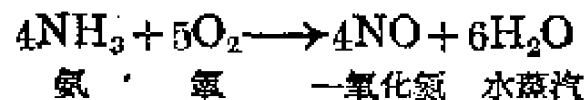
酸。塔 9 生成的稀硝酸便送去濃縮，离心泵 12 将酸液送經水冷器 14 而送入塔頂，有时也不用水冷器。未被吸收的惰性气体則由抽风机 10 放入大气中。

3-2. 加压法制硝酸

前面已經說过，一氧化氮的氧化在加压下是有利的，可以縮短反应時間，减小反应器容积，但对于吸收和接触氧化这两个反应起怎样的作用呢？可以研究一下。吸收时主要反应为：



我們看一下反应前气体为三体积，反应后气体为一体积，体积縮小，加压有利，而且反应后的 NO 还要繼續氧化为 NO_2 ，也是加压有利，这里液体是不易压縮的，可不去考虑，而且从吸收本身来看也是加压可使 NO_2 易于溶解，非常有利。再看氨的接触氧化反应：



反应后的体积大于反应前的体积，似乎不利，不过由于 i，加压后，气体密度加大，反应更易。ii，加压后，汽化速度加快，溫度升高，对反应速度也有利，NO 的得率根据实测仍可达 96~98%，并不减低。不过加压后，溫度升高，氧化器外面要用冷水冷却。白金网的数目也要加多，普通为 16~18 个接触网，依据实际研究結果，以 5~8 大气压为宜，因为太大則溫度升高太甚，铂网損失利害。而且气流速度高，对接触网的机械損耗也增大。压縮时用透平压縮机，以免有油污混入，致使白金中毒。压縮所生热量，可作为預热之用。吸收塔也改用泡罩塔，下面介紹一种加压的流程(图 3-3)：

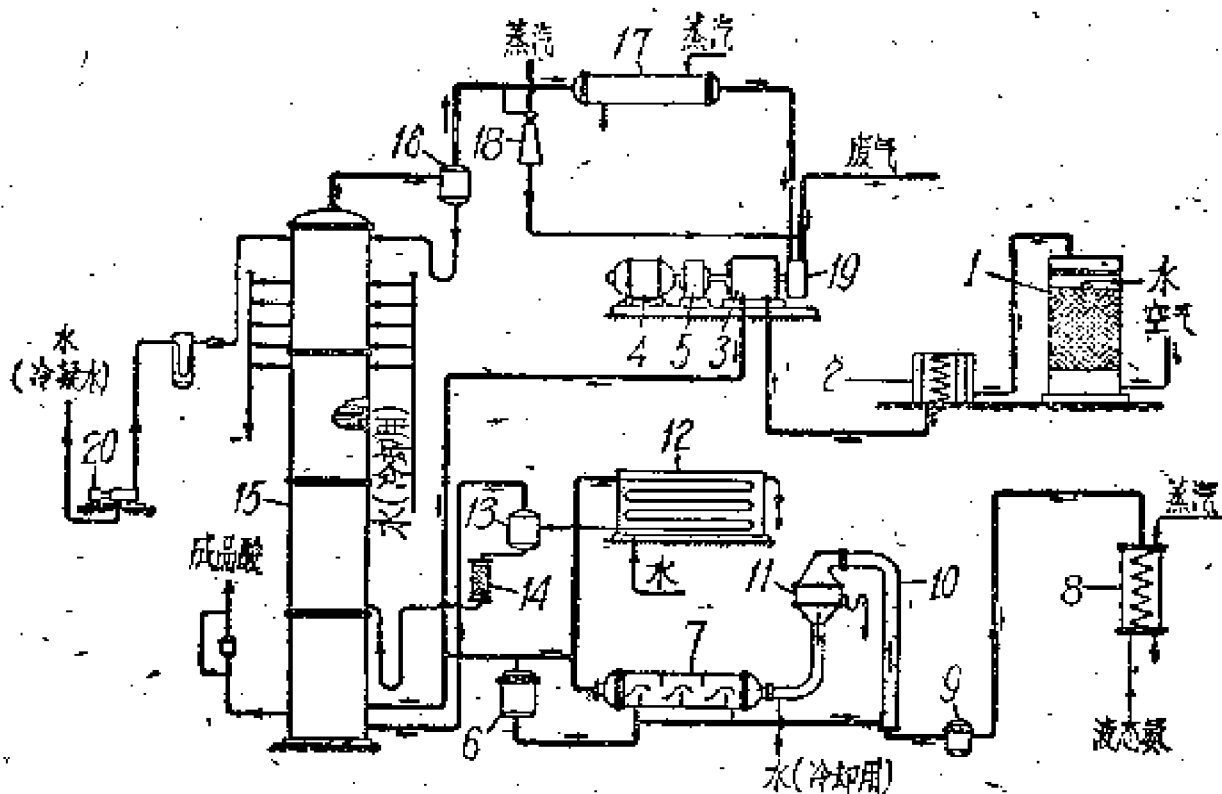


图 3-3 在 8 个大气压下制造稀硝酸装置的流程图

1. 空气洗涤塔; 2. 过滤器; 3. 透平压缩机; 4. 电动机; 5. 减速器;
 6. 空气过滤器; 7. 空气预热器; 8. 氨蒸发器; 9. 氨过滤器; 10. 混合器;
 11. 接触氧化器; 12. 冷却冷凝器; 13. 分离器; 14. 铂过滤器;
 15. 吸收塔; 16. 捕沫器; 17. 废气预热器; 18. 蒸气喷射器; 19. 废气透平;
 20. 冷凝液泵

先将空气在洗涤塔 1 中加以洗涤，然后将它用滤布式滤过机 2 滤过。再将空气在透平压缩机 3 中压缩到 9 个大气压（绝对），并且使空气经过集合式过滤机 6 再滤过一次。用石棉板或现在已经广泛应用的纸板作为过滤物质；最近已开始改用过滤管。经过过滤除尘后的空气，在压缩后温度已升高到 $110 \sim 120^\circ$ ，再将它在热交换器 7 中，用含氮的氧化物气体的热量来继续加热，使温度升高到 $300 \sim 350^\circ$ ，然后送去与氨混合。液态氨先在蒸发器 8 中蒸发并热到 70° ，然后再通过过滤器 9 滤过。氨与空气（10% 的氨和 90% 的空气）在混合器 10 中混合，混合后的温度为 300° 的混合气便送往接触氧化器 11。氧化器中有由铂铱

制成的接触网 16 个,混合气中的氮便因接触网的作用被氧化成一氧化氮,同时温度也升高到 900° 。为了避免在高温的作用下金属被烧融的危险,所以氧化器的下部及连接管都用水来将其冷却。含氮的氧化物气体先通过空气预热器 7,将热量传给空气后便冷却到 450° ,然后即在这个温度而进入冷却冷凝器 12。在含氮的氧化物气体通到冷凝器的这段管线内,装有长纤维的玻璃毛过滤装置,以回收气体中的铂。在某些装置系统中,直接在接触氧化器之后装设一个废热锅炉。而空气预热器则装设在这个蒸汽锅炉之后,或者根本不装设。当含氮的氧化物气体,在冷却冷凝器 12 中冷却到 40° 时,有浓度 $53\sim 56\%$ 的硝酸生成,其生成的量占整个装置系统总产量的 50% 。含氮的氧化物气体自冷却冷凝器 12 中出来后,便进入吸收塔 15;而经过分离器 13 分离出来的硝酸,则要通过过滤器 14,以便将其中的铂回收。由过滤器中出来的硝酸,则或送往吸收塔以继续加浓,或者就自系统中取出作为成品酸。

另外在冷却冷凝器 12 中,或者在吸收塔 15 的下部,再加入占气体总量 20% 的氧。含氮的氧化物气体依次通过所有的各层塔板;在每一层塔板上气体都成气泡由酸液中穿过;而硝酸则沿各塔板自上流下与气体相遇,将气体中的氮的氧化物吸收,因而浓度增高到 $57\sim 60\%$ 。

用活塞式或离心泵 20 将普通的冷凝水自塔顶送入塔中,作为吸收氮的氧化物之用。在塔中各塔板上装有冷却蛇形管,管中有冷却水流动,以将吸收氮的氧化物时所产生的热量除去。

含氮的氧化物气体由吸收塔 15 中出来后,其中氮的氧化物的浓度已减低到 $0.2\sim 0.3\%$,这等于有 $97\sim 98\%$ 的氮的氧化物在酸液吸收时被吸收了。在这里有一个与常压操作系统不同的

地方，就是由酸液吸收塔中出来的气体，不再經鹼液吸收，而是送往热交换器 17 中用蒸汽来将它加热(见图 3-3)，或者用含氮的氧化物气体来将它加热，加热后再送入廢气透平机 19 中(与透平压缩机装置在同一个旋轉軸上)，利用它的能量来推动压缩机，这样可以使压缩空气时所消耗的能量有 25~40% 得到回收利用。

整个装置系統需要在减压下开始运转，所以在系統的末了处装有蒸汽喷射器 18，以便在开工时使系統中产生减压。在硝酸中含有 2~4% 的被溶解了的氮的氧化物，所以要用空气吹风将它们排出。

3-3. 联合法制硝酸

所謂联合法就是既用常压法又用加压法，一般把氨的接触氧化反应在常压下进行，而把一氧化氮氧化和水的吸收在加压下进行。下面介紹一种流程(见图 3-4)：

这种流程的接触氧化部分并包括廢热鍋炉在內，与常压操作流程中所有者完全相同，所以省略不談，图中也沒有繪入。

将由廢气鍋炉中出来的含氮的氧化物气体，送入快速冷却器 1 中冷却；由此分离出来的濃度 3% 的稀硝酸則通入貯罐 11 中，再用泵 12 将酸自此罐送至吸收塔 7 中的最上面一层塔板。濃度 80% 的硝酸从普通构造的管式冷却器 2 中分出，用泵送入吸收塔 7 中，具有相等濃度的硝酸的那块塔板上。

透平压缩机将温度为 50° 的含氮的氧化物气体抽入，并将其压缩至 7 个大气压(绝对)，温度升高到 $110\sim 150^{\circ}$ ，送入水淋式冷却冷凝器 5 中冷却。当含氮的氧化物气体在透平压缩机中被压缩时，氮的氧化物的氧化甚为急烈，这是因为压缩机在抽入

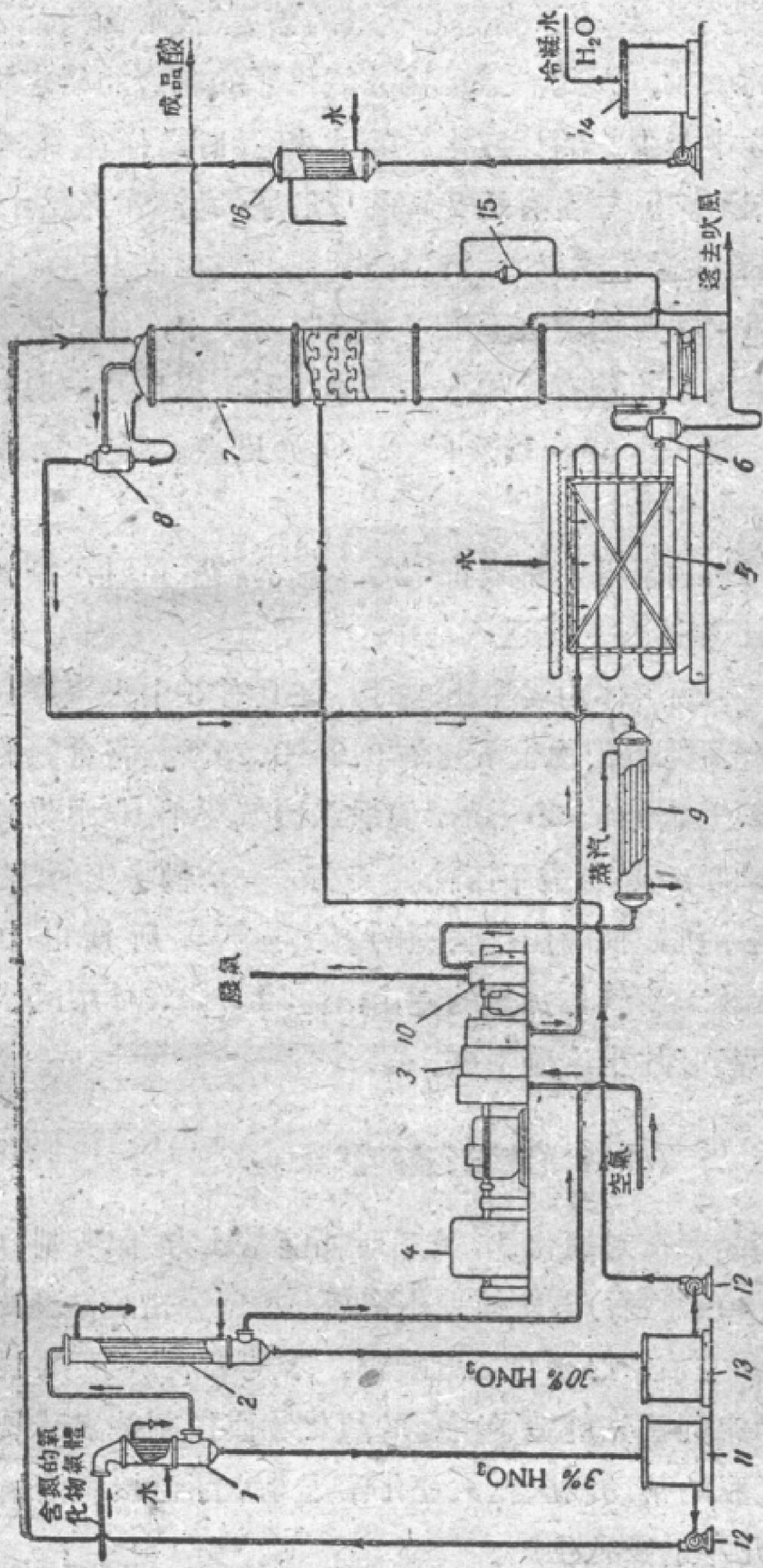


图 3-4 稀硝酸联合制造装置的流程图

- 1. 快速气体冷却器; 2. 气体冷却器; 3. 含氮的氧化物气体的透平压缩机; 4. 电动机; 5. 冷却冷凝器;
- 6. 分离器; 7. 吸收塔; 8. 酸沫捕集器; 9. 废气预热器; 10. 废气透平; 11. 冷凝酸貯槽; 12. 泵;
- 13. 浓度 30% 的硝酸貯槽; 14. 冷凝水貯槽; 15. 活門; 16. 冷凝水的冷却器

含氮的氧化物气体时,为了满足对氧气的需要,又附加的抽入了一部分空气的缘故。因此,这种充分氧化了的含氮的氧化物气体在冷凝器 5 中与少量的反应生成的水相遇时,便生成浓度 52~56% 的硝酸。其中含有达 2% 的溶解了的游离的氮的氧化物,所以将它直接送去吹风,而将游离的氮的氧化排出。

含氮的氧化物再继续进至泡罩式吸收塔 7 中,用从快速冷却器 1 中分离出来的酸液,加上一部分的冷凝水自塔中顶部喷淋而下。成品酸(含 60~62% 的 HNO_3) 则经由开关 15 中放出。

如果要用来送至塔中作吸收用的冷凝水温度高时,则先将它在冷却器 16 中冷却后再送入塔中。

含氮的氧化物气体由塔中出来时,还具有 5 个大气压(绝对),同时所含氮的氧化物也不超过 0.2~0.25%。将含氮的氧化物气体用蒸汽加热到 100° 后,便送入废气透平 10 中将其推动。废气透平机 10 是与透平压缩机装在同一个转轴上的,由于用这个废气透平机,使因压缩含氮的氧化物气体所耗电力的 25% 得到了回收。将气体加热的理由,是为防止气体中的水蒸汽在透平机中的叶片上冷凝下来。

3-4. 直接制浓硝酸法

前面所讲的氨接触氧化法,虽然所耗能量较省,但所制得硝酸浓度很稀(50%左右),即使采用富氧、加压等措施,浓度也只能提到 60% 左右,必须再经过浓缩,才能制成 98% 的浓硝酸。苏联科学家们首先创造了由氮的氧化物直接制造浓硝酸的方法,并且无私的帮助我们我国在大连化学厂建立了直接制浓硝酸的车间,已在几年前投入生产。

直接制濃硝酸法是把氮接觸氧化的缺点加以改进的，那末氮接觸氧化有那些缺点呢？即平衡的限制和氧化速度太慢。从反应式： $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ 来看，由于达到了平衡，硝酸的濃度不能提高，一定要打破这一平衡，才可使硝酸濃度繼續提高。打破平衡的办法可以(1)加大作用物二氧化氮的濃度，但是二氧化氮的濃度是随着氮的多少改变的，而我們知道氮在接觸氧化时，氮和空气的比例有一定的規定，最大为 12%，过此有爆炸的危險，所以提高 NO_2 的濃度是有了限制不太容易；(2)不断地移去生成物一氧化氮，而使反应向右进行，加速硝酸的生成，也可使硝酸濃度提高，而且一氧化氮的移去，是使它氧化为二氧化氮，这样更可加濃作用物二氧化氮的濃度，促使反应向右进行。直接制濃硝酸就是采用了 100% 的純二氧化氮参加反应，一氧化氮的氧化則用加壓和用純氧加速它的氧化。下面介紹一下直接制濃硝酸的流程(图 3-5)：

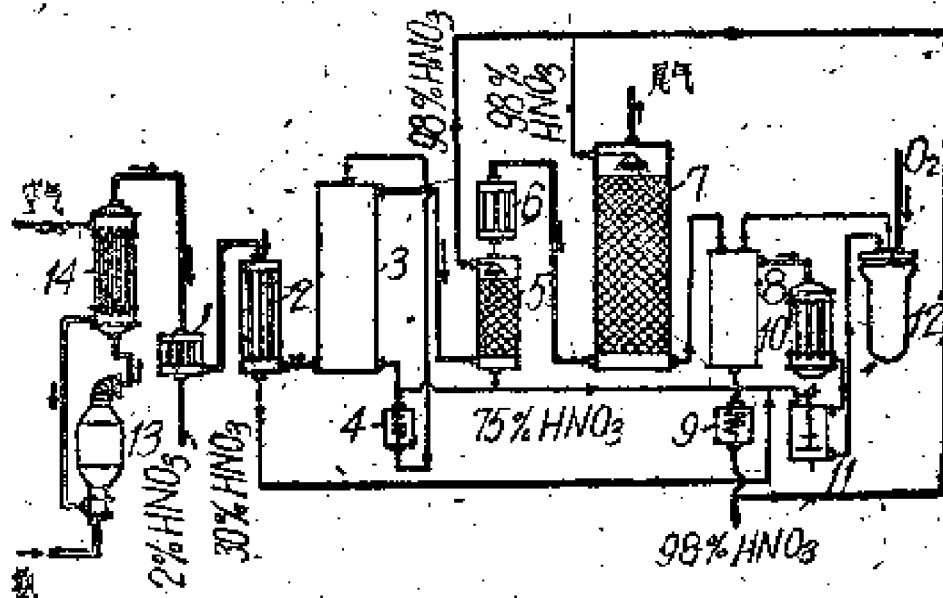
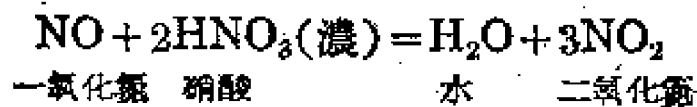


图 3-5 直接合成濃硝酸流程图

- 1 及 2. 快速冷却器； 3 及 5. 氧化塔； 4 及 9、10. 冷却器；
 6. 盐水冷却器； 7. 吸收塔； 8. 脱硝塔； 11. 混合器； 12. 高压
 反应器； 13. 接触氧化器； 14. 热交换器

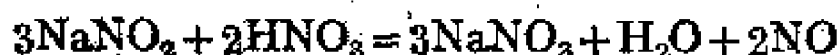
氮与空气在接触氧化器 13 作用后, 所得混合气体中含 NO 、 N_2 、 O_2 及 H_2O , 經热交换器 14 預热空气, 然后通过快速冷却器 1 及 2 冷凝, 以除去其中水汽。再至氧化塔 3, 用酸液經冷却器 4 循环冷却氧化塔中的气体。气体出氧化塔后, 其中 93% 的 NO 与进来空气中的 O_2 氧化为 NO_2 , 进入氧化塔 5, 塔頂噴入 98% 濃硝酸, 虽濃度极低的 NO , 亦可被氧化为 NO_2 。这是直接制硝酸中的重要装置, 其反应适为吸收反应的逆反应, 即



这一反应的好处, 在于以一体积的 NO 氧化后, 可得三体积的 NO_2 , 而且反应速度比 NO 和氧在气相中进行的氧化反应要快得多。出此塔后, 其中几完全为 NO_2 , 經盐水冷却器 6 冷至 -10°C , 再进入吸收塔 7, 塔頂亦噴入 98% 濃硝酸。为了移去溶解热, 使濃硝酸能更好地吸收 NO_2 , 塔分为若干层, 每层中液体經盐水冷却器冷却循环噴淋(图中未画出), 以塔頂出去的廢气仍含有氮的氧化物, 再經水洗塔以除去之(图中未画出)。塔底溶有的濃硝酸則进入脫硝塔 8, 脫硝塔下层以蒸汽加热, 溶入的 NO_2 又被釋出, 自塔頂出来, 又进入盐水冷却器 10。这几达 100% 的 NO_2 經冷却后, 变为液态 N_2O_4 , 再入混合器 11, 与来自冷却器 2 及氧化塔 3 的冷凝稀酸, 以及从氧化塔底出来的稀硝酸一道在混合器 11 中混合。最后再被送入高压反应器 12 中(保持过量 N_2O_4), 与同时进入 50 大气压下的氧化作用而成溶有过剩 N_2O_4 的濃硝酸。然后再将它送入脫硝塔 8 中, 将所溶的过剩的氮的氧化物放出。氮的氧化物便与前面所述来自吸收塔 7 的濃硝酸中所放出的 NO_2 一齐进入冷却器 10 內, 再去应用。由脫硝塔底所得的 98% 濃硝酸, 一部分送入儲柜, 另一部

分則送至氧化塔 5 及吸收塔 7 頂應用。

直接合成濃硝酸時 NO 之來源，除由氨接觸氧化而取得外，尚可由轉化氣體而得。所謂轉化氣體是把用鹼液吸收製造硝酸時尾氣所得的亞硝酸鹽，加硝酸轉變為硝酸鹽的同時得到 NO，來加以利用。轉化反應如下：



目前濃硝酸的直接合成，雖然重要，但由於兩次冷凍，耗能比較大，蘇聯又正在研究把稀硝酸吸收塔加高來製造濃酸的新方法。

第四章 硫酸銨的製造

4-1. 用硫酸和合成氨製造硫酸銨

1. 濕法 所謂濕法製造硫酸銨，就是把氣態氨用鼓泡形式通入放在硫酸飽和器中的稀硫酸中，利用反應時生成的熱量把水分蒸發，得到硫酸銨的結晶。然後把含有硫酸銨結晶的漿液，送入離心機進行分離，分離出的硫酸銨再經過乾燥、包裝即為成品。也可以不加乾燥、包裝，即把所謂散裝的硫酸銨直接供農民使用。

按照反應方程式



是一放熱反應，如果用液氨氣化後的氣氨，濃度在 100%，和 100% 的硫酸反應，則所放的熱量很高，可以使硫酸銨分解。所以在實際生產中，採用氣態氨和稀硫酸作用。硫酸的濃度究竟采

用多大为适宜？一般以反应时放出的热量在操作温度 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ 下正好能蒸发掉所含水分为宜，湿法中硫酸浓度大致采用 $75\sim 78\%$ ，太稀带入水分多，不能蒸发。太浓则在固体分离后，洗涤水量用得更多。硫酸生产中，主要设备是饱和器，操作中要注意到搅拌问题，可以利用惰性气体如空气或水蒸汽来加以搅拌。搅拌作用可使温度、浓度到处均匀，不致有局部反应。防止结疤等现象的产生，是操作中很重要的问题。蒸汽在通过除沫器将雾沫分离后排入大气中。要定期的分析，要使得放入大气中的废气中的氨含量不断地减少，这也是操作中的重要问题。用湿法制造硫酸铵的流程图见图 4-1。

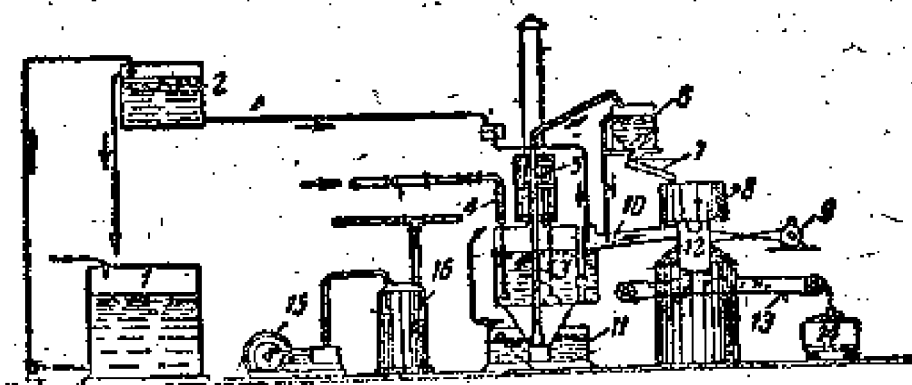


图 4-1 用湿法自合成氨制造硫酸铵的流程图

1. 硫酸儲槽； 2. 高位槽； 3. 飽和槽； 4. 濕和氣； 5. 除沫器；
 6. 沉降槽； 7. 導流槽； 8. 離心機； 9. 電動機； 10. 導溝；
 11. 備用槽； 12. 導流槽； 13. 輸送帶； 14. 小車； 15. 空氣壓縮機； 16. 壓縮空氣儲槽

在硫酸铵車間中通常都裝有几套平行操作的設備；图 4-1 表示其中的一套。75~78% 的硫酸經過計量槽連續地流入調整槽，此槽和飽和槽相通。飽和槽是錐形底的圓筒形容器，內衬鉛板。氨氣和水蒸汽混和，經過三根管子通入其中，管子一直伸到下面圓錐形部分的上緣，并接在硬鉛制成的分布盒上面；分布盒上开有小孔。氨中和硫酸時放熱，放熱的結果，生成的硫

酸铵溶液被热到 $100\sim 110^{\circ}$ 。所生成的水蒸汽在通过除沫器将雾沫分离后排入大气中。随着硫酸铵结晶的逐渐积累，定期地用提升器将硫酸铵的悬浊液打入沉降槽中，液体由沉降槽仍流回调整槽，而硫酸铵结晶则流入离心机。离心机上分出的母液和洗液经过调整槽仍返回饱和槽，结晶则由离心机送入仓库或送入回轉干燥器，干燥后再进行包装。我国永利宁厂、大連化工厂都采用此法生产。

2. 干法 干法是用气态氨来中和硫酸雾滴。硫酸中所带进的水分，由反应热蒸发变为蒸汽从反应室中逸出。干燥的固体硫酸铵结晶则沈降到反应器的底上。

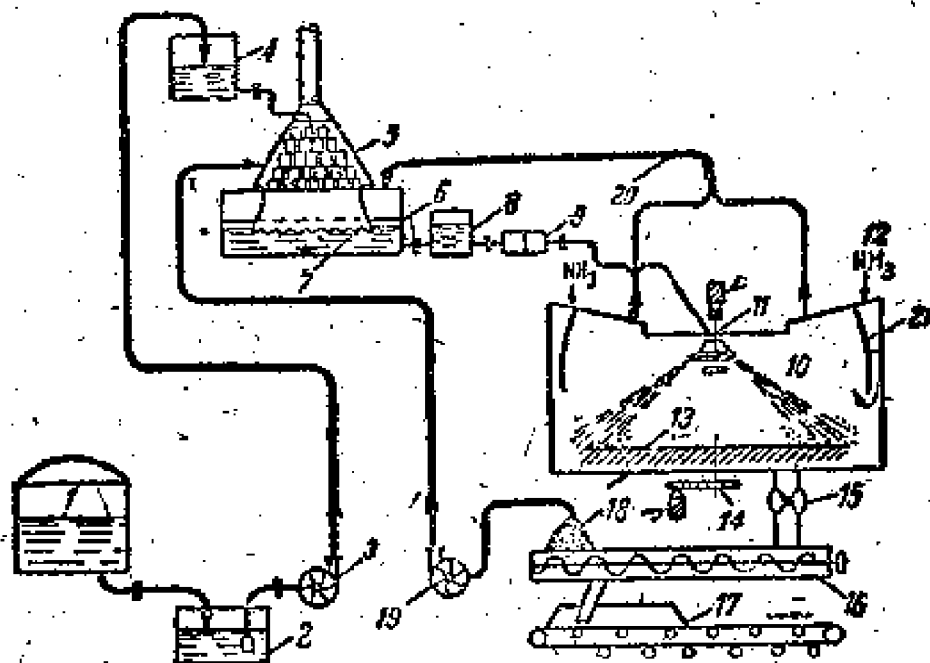


图 4-2 干燥法制造硫酸铵的流程图

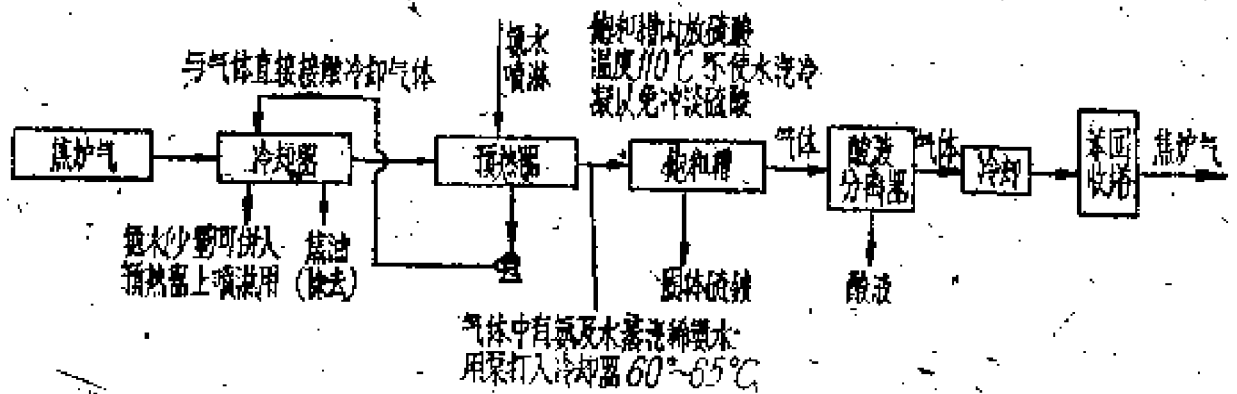
1. 硫酸儲槽; 2. 給料槽; 3. 泵; 4. 高位槽; 5. 洗滌器(回收器); 6. 吸收器(飽和槽); 7. 鼓泡器; 8. 計量槽; 9. 硫酸用量調節器; 10. 反应室; 11. 散布器; 12. 氨入口; 13. 耙齿; 14. 齒輪傳动裝置; 15. 卸料器; 16. 螺旋輸送机; 17. 皮帶運輸机; 18. 硫酸铵粉末捕集器; 19. 排氨的抽风机; 20. 含氮蒸汽的出口; 21. 罩子

图 4-2 表示干法的生产流程图。硫酸以水稀释到浓度为 68~71%，并由高位槽 4 流入装有磁环填料的洗涤器(回收器) 5 中，再从回收器流入装有鼓泡器 7 的吸收器 6 中。吸收器和洗涤器呈截顶锥体状，系由铁板制成并衬有耐酸砖。吸收器的鼓泡器由耐热硅铁制成。由反应室 10 出来的水蒸汽和多余的氨，与硫酸成逆流的方式通过吸收器和洗涤器。此时氨被硫酸所吸收，又因为进入吸收器的蒸汽的温度是 200~220°C，所以硫酸被加热到 135~140°。含有少量硫酸铵的硫酸在此温度之下经计量槽 8 与调节器 9 而进入反应室的散布器 11。盘式散布器以 2900~3000 转/分钟的速度旋转。流到散布器上的硫酸，就在反应室内散布开来。反应室 10 由锅炉钢(厚 7 毫米)制成，呈圆筒状。它的直径为 7.5 米，高 3.75 米。大部分的氨由反应器顶上靠近反应器器壁的四个入口进入反应室，之后，沿着装在反应器内的用铁板(厚 3 毫米)制成的罩子 21 和反应器壁之间的 3 毫米宽的环状空隙下行，罩子的底端距反应室底 1.9 米。一部分氨经过室壁送入反应室的中央。反应室内氨的压力是 7~9 毫米水柱。氨气向上流动，与下落的酸滴相遇。沉降在反应器底上的细晶硫酸铵由耙臂 13 (每分钟两转)耙到中央，沿着导槽而落入装有回轉桨叶卸料机 15 中，再从卸料机进入螺旋输送机 16。卸料装置及螺旋输送机中的硫酸铵起着密封作用，从而防止氨从反应器底的出料口逸出。但终究有一部分氨还是能透过这样的密封，而与一部分硫酸铵粉末一起被抽风机抽入洗涤器中。由反应室卸出的硫酸铵具有很高的温度(达 220°C)，在装入纸袋或麻袋之前必须使之冷却，但当成品通过一连串的输送机械送到仓库去时，已足能使它冷却了。

4-2. 用硫酸和焦炉煤气中的氮制造硫酸铵

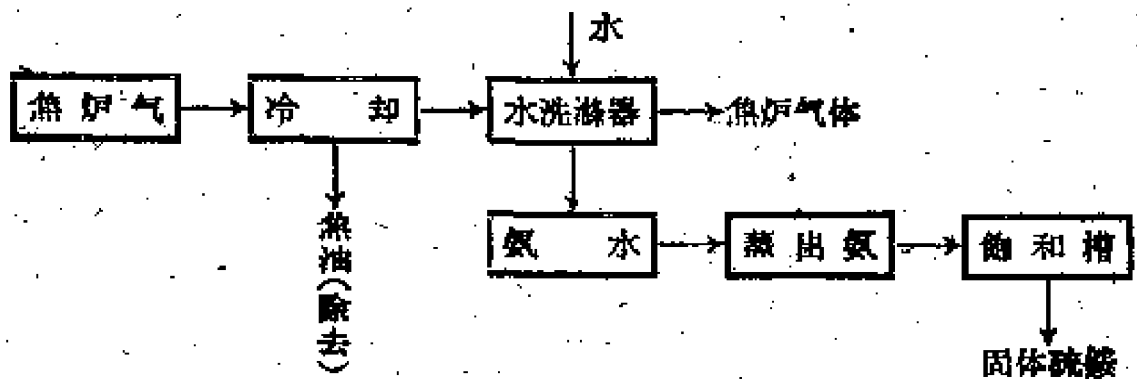
煤中含氮约为0.5~1%，干馏时一部分转化为氨，含在凝结水和焦炉气中。由于我们国家冶金工业发展的需要，焦炉气的数量日在增加，因此回收制成硫酸铵，支援农业生产，是十分必要的。不过焦炉气内含焦油、苯及其他杂质，需要加以分离清除，因此从焦炉煤气工厂中制造硫酸铵的过程是比较复杂的。下面介绍方法三种：

1. 直接法 焦炉气和硫酸在饱和槽中直接作用。



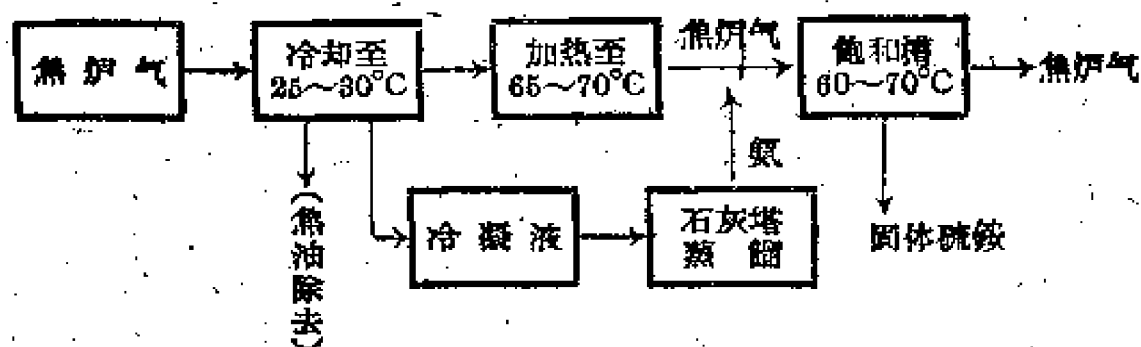
预热的目的是为了大量气体进入饱和槽，不致将饱和槽的温度降低。

2. 间接法 不太合适，现已不用。



此法唯一优点是焦炉气不通过饱和槽，饱和槽体积可以缩小。

3. 半直接法

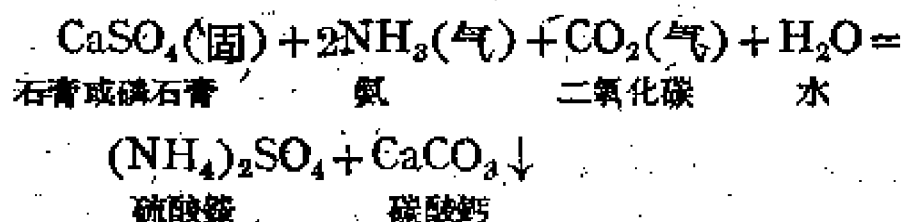


三法比較看来，以半直接法最合理，比直接法除焦油完全。进入饱和槽前，可以将大部分水除去，因此饱和槽可維持較低溫度 60~70°C，而无水汽冷凝。同时比直接法吸收氨亦較完全，尤其經過石灰塔蒸馏后，把氨从各种銨盐分解出来，可以防止毒物氰化銨的混入硫酸銨中，因为氰化銨很毒，10 公斤氰化銨可毒死 1 公頃面积上的植物。

4-8. 其他方法

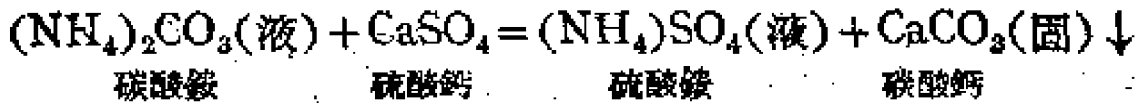
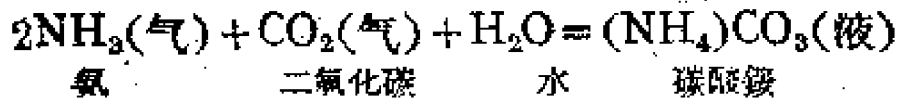
利用一些天然硫酸盐矿石，以节省硫酸。(1)石膏法。利用天然矿产石膏，或者萃取磷酸中廢品磷石膏。又分为气相法和液相法。

I. 气相法反应为：



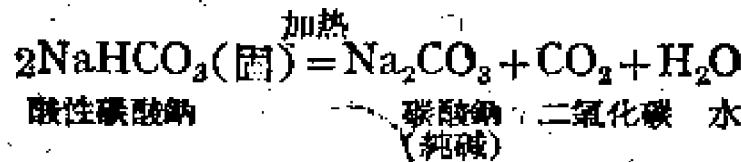
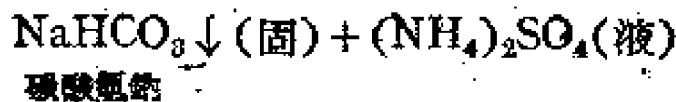
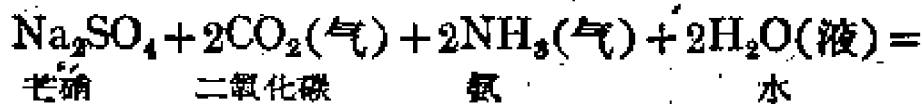
这一反应之能够完成，是由于碳酸鈣的溶解度比硫酸銨的溶解度小。如果合成氨厂附近有石膏矿，可利用合成氨厂水洗工段廢水放出的二氧化碳。不过这一方法的缺点是二氧化碳的濃度要大，而且加入量也难以控制。

II. 液相法 实际上就是气相法的下一个步驟。



合成氨与水洗工段废水放出的二氧化碳气，通入碳化塔中，制成40%的碳酸铵溶液，再将此溶液与石膏矿粉在反应器中进行复分解，即得40%硫酸铵溶液和碳酸钙沉淀，将它过滤分离丢弃。滤液内所含硫酸铵，经蒸发、过滤、干燥最后得硫酸铵结晶。液相法的优点，不需浓的二氧化碳气、可用烟道气先制得碳酸铵溶液，所以比较方便。

(2) 利用芒硝制纯碱及硫酸铵。



硫酸钠液通入二氧化碳和氨气，得到碳酸氢钠沉淀和硫酸铵液，过滤分离碳酸氢钠，再把硫酸铵液去蒸发、结晶、过滤、干燥即得成品。固体碳酸氢钠加热分解，得到纯碱可供制热法磷酸盐应用，二氧化碳气又可通入硫酸钠液中应用。

第五章 硫酸的制造

5-1. 用硝酸和合成氨制造硝酸铵

1. 不利用反应热法 硝酸铵的制造基本上和硫酸铵的制

造相同,原料方面为合成氨与硝酸,而硝酸又系由合成氨接触氧化而得,所以硝酸铵的原料,就是氨,不需要其他原料。不过在材料方面需要不銹鋼和白金鋼,造价比較昂貴,因此需多采用代用品,如用耐酸石砌造吸收塔,以代替硝酸中所用不銹鋼材。在生产方法上也大致和硫酸铵的生产方法相同,将气态氨和45~50%的稀硝酸通入硝酸铵饱和器,氨即与硝酸作用生成硝酸铵溶液,然后将硝酸铵溶液取出,经过蒸发提濃后,送到结晶器內结晶即成。反应为



也是放热反应,但由于硝酸铵本身溶解度很大,必需在濃度很高时才能结晶,所以硝酸铵和硫酸铵不同,不能在饱和器內直接结晶出来,必須再用蒸发器蒸濃,然后送到结晶器內结晶才行。这里所

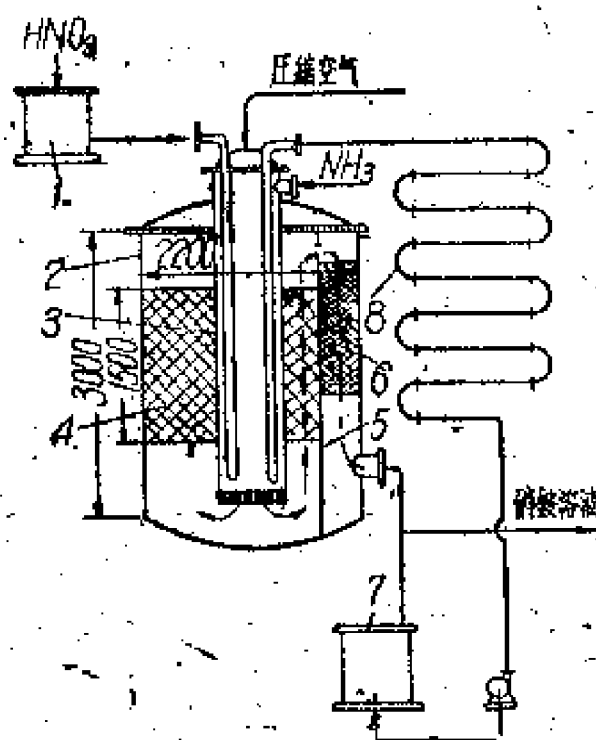


图 5-1 不利用反应热制取硝酸铵溶液的流程(用氨直接中和硝酸)

1. 硝酸高位槽; 2. 饱和器; 3. 内筒;
4 与 6. 填料; 5. 直立挡板; 7. 中间混合贮槽; 8. 喷淋式冷却器

談的不利用反应热法,就是不利用反应中放出的热量,还要将硝酸铵液加以冷却。虽然由于硝酸铵液温度降低,可以使氨的损失减少,但所得到的硝酸铵液濃度低,以后蒸发时反而消耗較多的蒸汽,同时也多消耗了冷却用水和用电,所以不太合理。近年来已开始为利用反应热所代替了。下面我们介绍一种不利用反应热的流程,供大家参考(图5-1)。

硝酸从高位槽 1 自行流

入飽和器 2 的上部, 同时气体氮也引入其中。

飽和器是直立的圓筒形容器, 內部裝有一个尺寸較小的圓筒 3。筒的下部有四排小孔。在筒体内裝有一块直立的擋板 5 和填充有高 1.5 米的磁环填料 4。

为避免在氨中和硝酸的过程中有氮的损失, 故使反应在冷却了的硝酸铵溶液中进行。

硝酸和冷却了的溶液同时沿着內管进入內筒的下部, 并經由小孔进入填料层。氨由內筒上部的导管进入。以 0.5~1.0 大气压的压缩空气攪拌。稀的硝酸铵溶液充滿設備后, 从直立擋板 5 上面溢流出, 穿过第二层填料 6, 然后經筒体下部的导管, 自設備中排出。一部分稀硝酸铵溶液由飽和器流入中間混合貯槽 7 內, 温度为 90~95°C, 用离心泵送至噴淋式冷却器 8, 冷却到 60°C 的溶液由此返回飽和器, 以便降低反应热和反应液的温度。另一部分送入貯槽作为中和后产品。

2. 利用反应热法 由于技术和設備不断改进, 利用反应热中的飽和器, 不但产量提高, 現在已有每昼夜生产 700 吨以上的飽和器 (見图 5-2)。出来的廢汽中含氮量也在降低, 并且利用来蒸濃硝酸铵液。下面介紹一种流程 (見图 5-3)。最后結晶过程采用造粒塔, 使硝酸铵成品为顆粒状, 不但改善了它的吸湿結块性, 粒肥也便于儲运和机械施肥。

硝酸铵液从飽和器(NTH)出来, 进入高位槽 1, 然后进入立式蒸发器 2, 这个蒸发器用由飽和器出来的蒸汽加热, 由 2 出来

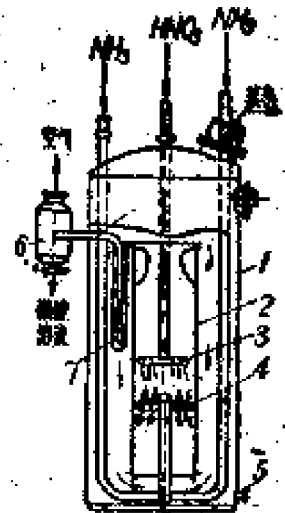


图 5-2 内部溶液循环的飽和器 NTH

1. 圓筒形容器;
2. 內筒;
3. 硝酸进料器;
4. 氮气进料器;
5. 卸料管;
6. 分离器;
7. 水封

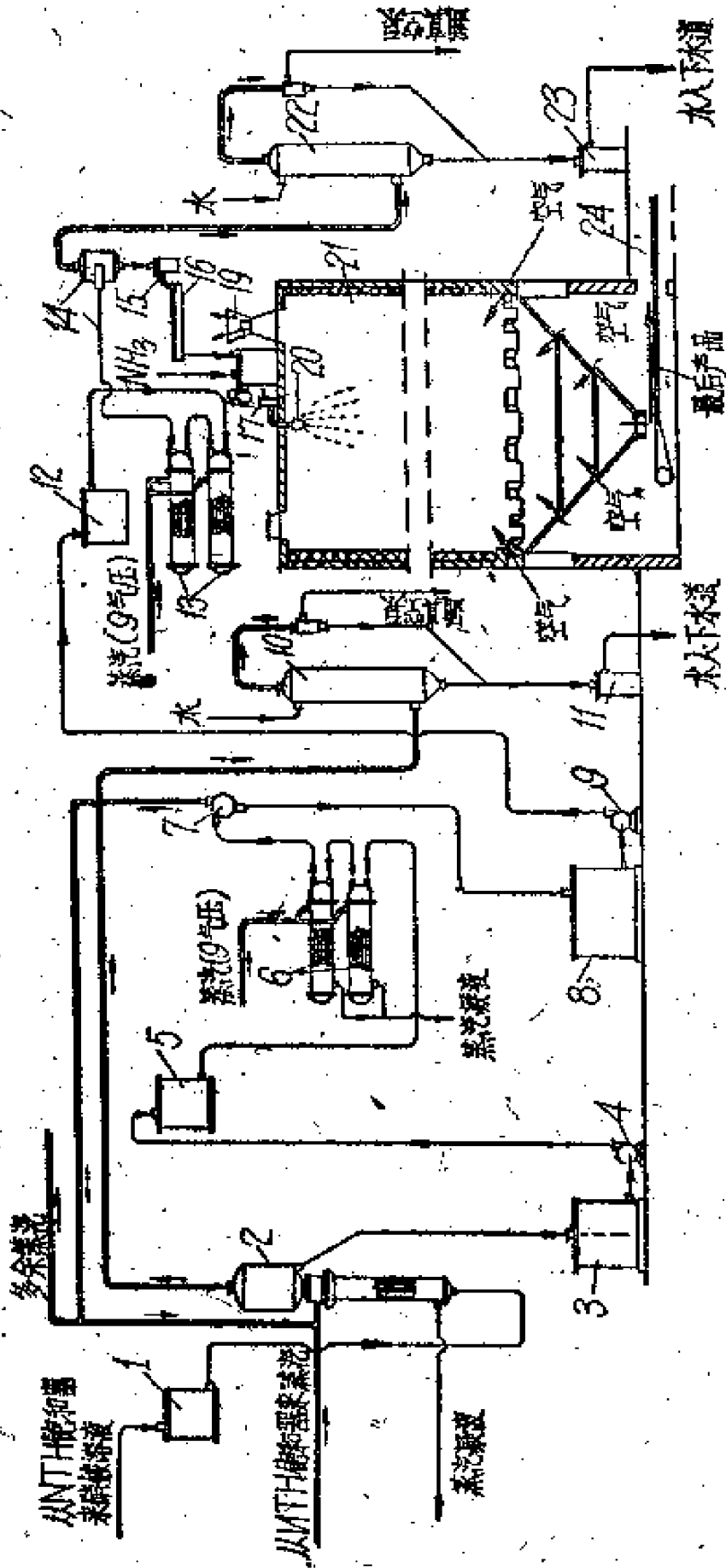


图 5-8 三段蒸发硫酸溶液及造粒塔生产硫酸流程

- 1, 5, 12. 高位槽; 2. 第一段蒸发器; 3. 硝酸铵溶液储槽; 4, 9. 离心泵; 6. 第二段蒸发器; 7, 14. 分离器;
- 8. 浓缩液储槽; 10, 22. 大气冷凝水槽; 11, 23. 大气冷凝水槽; 13. 第三段蒸发器; 16. 液封; 16. 熔体输送槽;
- 17. 过滤器; 18. 熔体槽; 19. 抽风机; 20. 造粒喷头; 21. 造粒塔; 24. 皮带输送机

的溶液到儲槽 3, 再用泵 4 打入高位槽 5, 然后进入臥式蒸发器 6, 蒸发器 6 用 9 大气压蒸汽加热, 經過蒸濃的溶液夹着蒸汽通过气液分离器 7, 蒸汽又通回立式蒸发器 2 应用。溶液經過儲槽 8, 用泵 9 打上高位槽 12, 再流入另一个臥式蒸发器 13, 这个蒸发器也用 9 大气压蒸汽加热, 出来的汽液混合物經汽液分离器 14, 熔融的硝酸銨經過液封 15, 再經熔体槽 16 进入熔体儲桶 18, 同时通入氨进此桶, 以中和由于硝酸銨水解而生成的游离硝酸, 熔体再入过滤器 17 后, 然后进入噴头 20, 在造粒塔 21 內形成顆粒状硝酸銨, 落在塔底皮带运输机 24 上。冷空气則由塔底部及小孔中进入, 由塔頂抽气机抽出。分离器 14 一端联結大气冷凝器 22, 冷凝水經大气冷凝水槽 23 注入排水系統中。蒸发器 2 也联結着大气冷凝器 10, 和大气冷凝水槽。

这一流程中除了飽和器而外, 还有蒸发器, 也是重要的設備之一, 是苏联的 AC 型, 又分立式和臥式两种, 立式的用于較稀溶液的蒸濃, 而臥式則用于較濃溶液的蒸濃, 这种蒸发器的构造是, 被蒸濃的溶液在管內, 管外是加热的蒸汽, 溶液在管內部分汽化后夹着溶液, 成泡沫, 在管內速度很快, 因而加速了傳热, 提高了效率, 这种泡沫在立式蒸发器的頂端, 汽液分开。而臥式蒸发器則通过一个汽液分离器把蒸汽和溶液分开。立式蒸发器的加热蒸汽是 1.1~1.2 气压, 臥式的加热蒸汽是九大气压。除这些而外, 还有一个造粒塔, 它是一个高三、四十米和直徑为十六、七米的鋼筋混凝土的空心塔。当熔融的硝酸銨在塔頂被噴洒下来, 遇到下面吹上去的冷空气, 就漸漸凝固变为固体顆粒状, 落到塔底时溫度也降低了, 所含水分也被空气吹走。造粒塔投資費用較大, 但以后使用的時間是較长的。我国吉林肥料厂, 兰州肥料厂都是采用这种流程, 高大的造粒塔很远就可看到, 它的

照片报纸上曾登载过。吉林肥料厂已经投入生产，兰州肥料厂的建成也将在短期内就可实现。

5-2. 其他方法

现在介绍一种美国的史汀哥尔生产方法。此法主要是在直径4米、长3米的管状中和反应器中，在略有压力的情况下，按照化学计量的关系，加入预热达 $143\sim 166^{\circ}\text{C}$ 、浓度为60%的硝酸和预热为 106°C 的氨，使之在微碱性介质中进行为时极短的中和。反应器中温度达 $205\sim 234^{\circ}\text{C}$ ，用进入反应器中的硝酸预热温度来控制。由于生成的硝酸铵在反应器中高温下为时极短，所以硝酸铵的分解极微。

在反应器中形成的汽-液混合物，在进入分离器中分为蒸汽与熔体，熔体浓度可达含98%的硝酸铵。熔体在 $200\sim 205^{\circ}\text{C}$ 温度下进入一特制设备，其中鼓入 205°C 热空气，这时熔体中水分被带走，降至0.2%。几乎全部无水的熔体输送到连续转动的金属带，带中夹层以流水冷却。盐在带上结成精细平板状结晶。然后被刀刮下，进一步研磨与压碎。

史汀哥尔法的最大优点是节省了蒸汽，并且也节省了产生

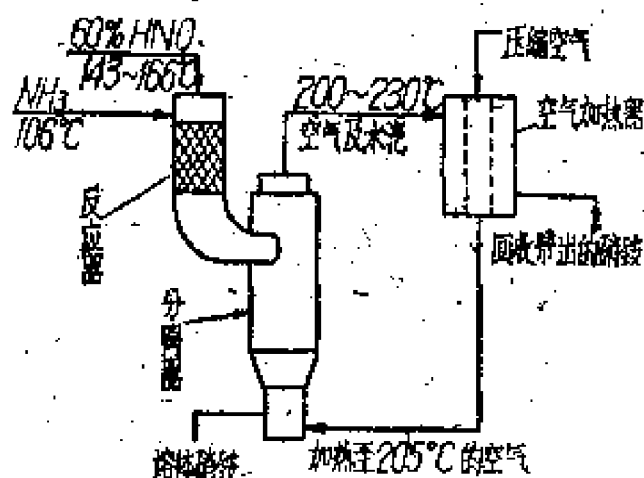


图 5-4 史汀哥尔法生产硝酸铵流程

蒸汽的设备和相应的建筑。但由于在比较高的反应温度下(200°C 以上)，可能有部分硝酸和硝酸铵分解，生成较难收集的雾状硝酸铵。流程中主要部分见图5-4。

最近已有史汀哥尔法的改良新法，新法主要的特点

是添了一个冷却塔,而且成品是顆粒状。流程见图5—5。

新法的前一部分与旧史汀哥尔法一样,当熔体硝酸铵离开分离器后,从冷却塔的顶端向下喷洒而冷空气流从塔底向上压送。冷却塔是

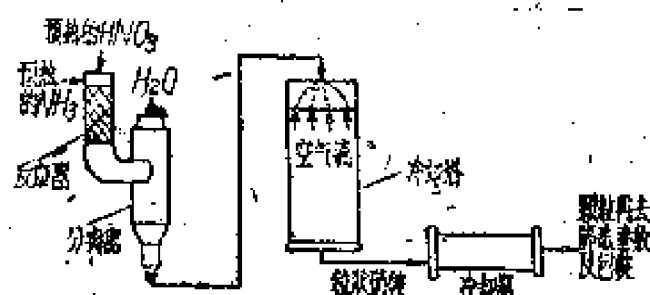


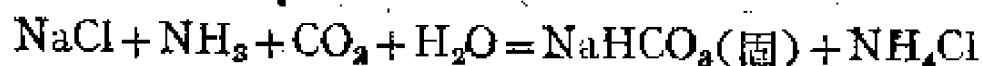
图 5-5 改进的史汀哥尔法生产硝酸铵流程

用鋼架和铝衬制造的。喷洒无水的液态硝酸铵是塔高可能减低的主要因素。塔内向上的气流很强,目的在于减低液滴下降的速度。在下降中途,液滴凝成小球状的固态顆粒,顆粒的大小可以随需要而任意控制。从塔底出口处的一个傳送带連續不断地将顆粒取出。在傳送带上顆粒得到进一步的冷却,然后再送入一旋轉式的冷却器,器内配有微粒收集器,粉状的細粒經收集后加以溶解送回至硝酸箱内。从旋轉式冷却器出来的硝酸铵顆粒使通过一个双层篩,过大及过小的顆粒即可除去,在配有攪拌器的容器内溶解后亦送回至硝酸箱。大小适中的顆粒即送入旋轉的涂敷鼓,每一顆粒的表面都涂敷上一薄层的硅藻土,这样做的目的是防止顆粒在貯藏时結块。最后經過包装即为成品。

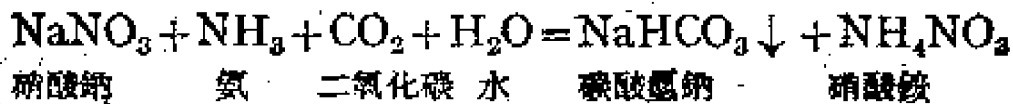
第六章 其他氮肥的制造

6-1. 氯化铵的制法

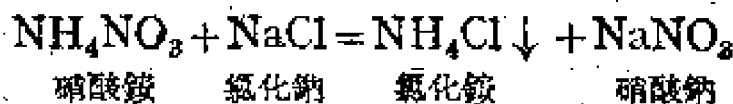
1. 用作肥料的氯化铵,可以在碱厂中与純碱联合生产。当氨碱法制純碱时,反应为:



过滤后将碳酸氢钠分离,剩下的溶液称为母液,其组成大致含下列各物:氯化铵(最多)、氯化钠(较多相当于氯化铵量的一半)、碳酸氢铵和碳酸铵(有一些,各为氯化钠的一半)和很少量硫酸铵。这种母液先把其中的碳酸铵和碳酸氢铵中的氨和二氧化碳回收,然后再把其中氯化铵和氯化钠用真空蒸发加以分离。但在蒸发中,即使是用特种钢制成的装置也腐蚀得很厉害。因此工业上广泛采用冷冻的方法,即在母液中加入固体食盐,并在30~40°C下用氨和二氧化碳使溶液饱和。这时食盐溶解生成氯化铵。当溶液冷却到5~7°C时,大部分的氯化铵沉淀析出,然后进行分离,母液返回制碱过程。成品氯化铵中含杂质氯化钠(NaCl)约3%。氯化铵也可在制碱过程中加入第三种盐而制得,所谓第三种盐就是能够因盐析作用而使氯化铵析出。象硝酸钠就可作为这一目的盐。



碳酸氢钠分离后,溶液中加入食盐



这时氯化铵析出,加以分离,溶液中含硝酸钠又可返回使用。

2. 氯化铵也可以和硫酸铵、硝酸铵一样,把氨通入盐酸中,或把氯化氢通入氨水中而制得,或者还可以更进一步把氯化氢气和氨气直接接触而制得。但是其中还有缺点,如氯化氢气和氨气直接接触的反应,看来好象很简单,但由于所生成雾状氯化铵的颗粒极小,沉降非常困难, $\text{NH}_3(\text{气}) + \text{HCl}(\text{气}) = \text{NH}_4\text{Cl}(\text{雾状})$ 而且又是放热反应,温度升高,雾状氯化铵更不易沉降。又假如把氨气通入盐酸液中,或把氯化氢气通入氨水中,虽然可以生成

氯化铵，但由于氯化铵溶解度很大，不能得到结晶，必须再经过蒸浓后才能结晶，可是前面我们讲过，在蒸浓过程中氯化铵液的腐蚀性很大。科学家们终于研究出，不经过蒸浓，把氯化氢气和氨气分别通入氯化铵的饱和溶液中，因为氯化铵不能再溶解于饱和氯化铵溶液内而自行析出，但是氨和氯化氢却能够溶解在饱和氯化铵液内。生产流程如下：

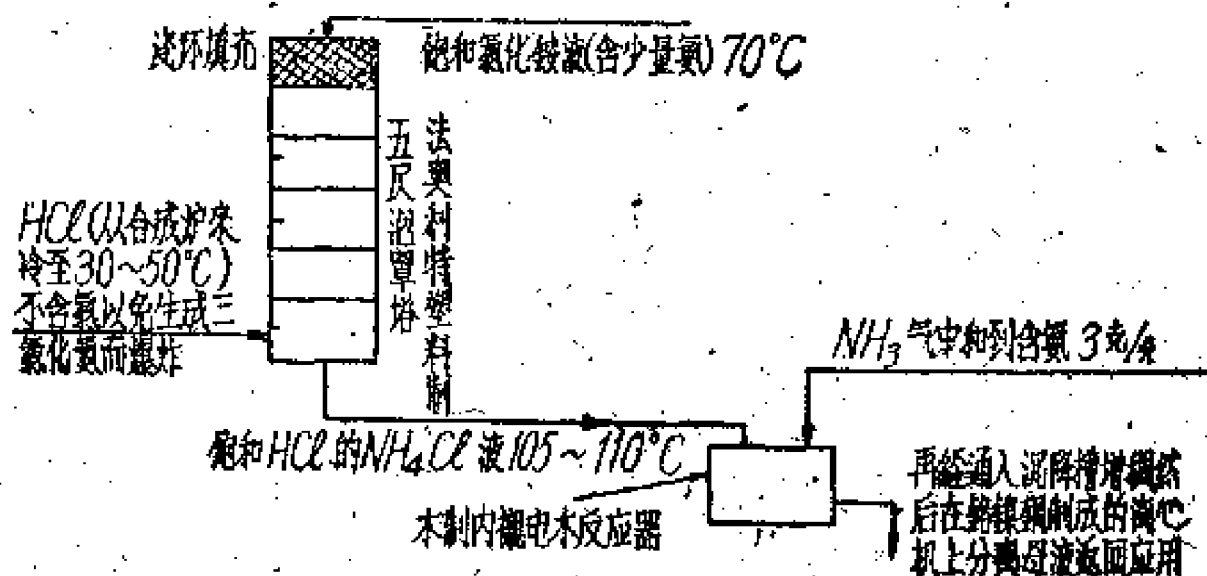


图 6-1 氯化铵生产流程

6-2. 碳酸氢铵的制法

前面已经谈过，碳酸氢铵是一种很有希望的氮肥，它的肥效好，是一种无渣肥料，久用不影响土壤的性质，特别它可以和合成氨一同联合生产，原料是空气、煤、水。所以非常便利。

自从中央提出氮肥工业下乡及大中小相结合，以发展中小型为主的建设方针以后，更以飞跃的速度在发展着。1958年我国要筹建66个中小型和小小型的氮肥厂，这些氮肥厂投入生产后，每年可为国家增加270多万吨的肥料，相当于我国1957年全部化肥产量的三倍多。在第二个五年计划期间，还要陆续建

設成千座的中型及小型氮肥廠，這些工廠再加上新建和擴建的大廠，將使我國化肥生產增長速度加快幾十倍。如全國二千多個縣每縣建成一個化肥廠，就可以年產1600多萬噸肥料，這樣在幾年之內就可趕上並超過英國水平。而且我們已在今年7月間解決了氮肥工業中不可缺少的關鍵性設備——高壓容器，打破國際禁律，超過英美水平用鑄鋼試制成功，為我國氮肥工業奠定了良好基礎，加速了建設的速度。

用合成氨法製造碳酸氫銨的生產，是一個新的創造，在世界上從來還沒有用過這種方法，我們國家採用這個方法建立小小型的氮肥廠。主要有如下幾方面的優點。

(1)簡化了生產過程，二氧化碳能充分利用 到目前為止，世界各國製造氮肥的方法，都是首先合成氨，然後進行氨的加工，製成各種氮肥。在合成氨的生產過程中需要以加壓水洗來清除二氧化碳，而現在我們則是以碳化來代替水洗。這樣一來不但可以減少加壓水洗的全套設備。同時又可完成氨的加工過程，不需另建硫酸、硝酸、硫酸銨、硝酸銨等車間及其所有設備。因此能使生產過程簡化和減少投資。

在一般合成氨的生產中，所產生大量的二氧化碳需要設法加以利用。在碳酸氫銨的生產中就有效的解決了二氧化碳的利用問題，因而可使成本降低。

(2)投資少，建設快，收益快 縣級或更小型氮肥廠生產規模較小，流程和設備都比較簡單，投資僅為200萬元，因此全國各縣都能夠建立，大約半年時間就可以建成。一、二年之內就可以收回建廠投資(包括農業增產收入)。

(3)技術要求較低，生產管理簡單 由於工廠規模小，工藝過程力求簡化，所以設備簡易技術要求和操作都比大廠簡單

得多,因此便于掌握它的生产。

(4)就地取材就地供应 由于满天星工厂分散在全国各地,可以充分利用当地的原料,它的产品亦可直接的用于当地的农业生产上,这样可以减少交通运输费用,农民可以得到廉价的肥料。

全国各地自办氮肥厂,不但充分的发挥了各地的潜在能力,并且使我国的氮肥工业发展速度大为提高,从而加速了我国经济建设的发展,意义是十分重大的。

下面介绍碳酸氢铵和合成氨的联合生产流程示意图。

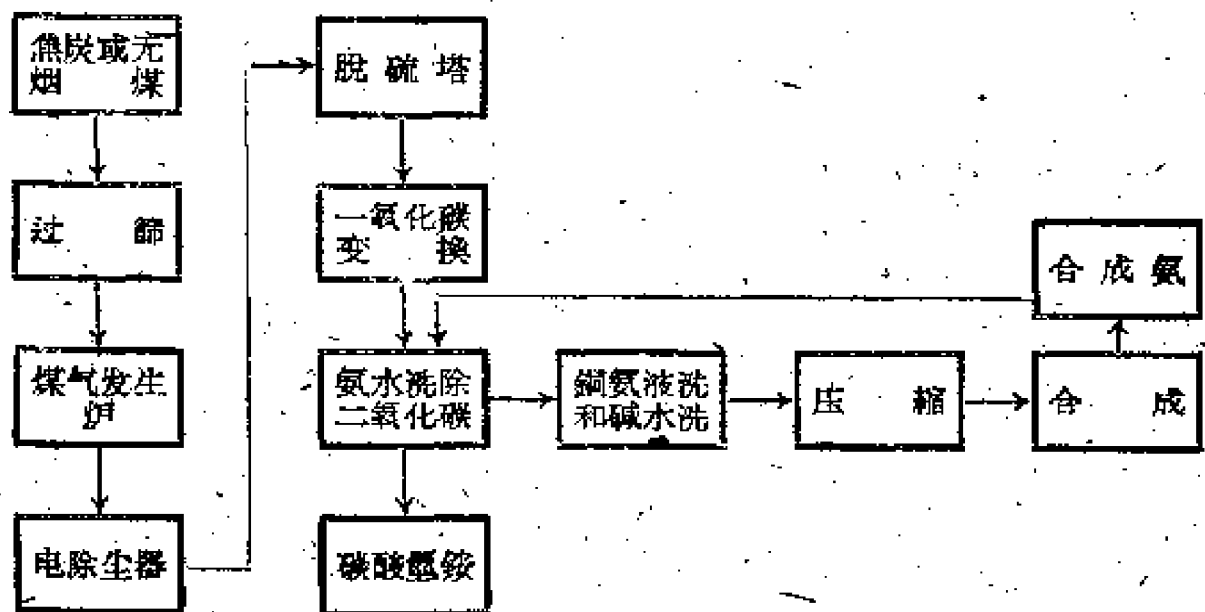


图 6-2 碳酸氢铵生产流程示意图

根据上海化工研究院的改进,流程中尚考虑取消铜氨洗涤的可能,一种方法是加大变换负荷,使出口的一氧化碳尽量降低,或采用再氧化法使一氧化碳燃烧为二氧化碳;另一方法为试验加大精制炉负荷以除去全部剩余的二氧化碳及一氧化碳,而不设铜氨液工段,以节省很多设备。

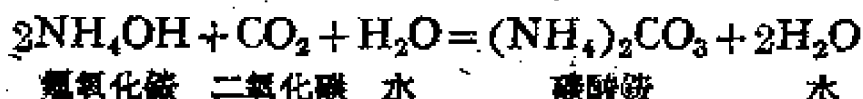
碳酸氢铵是最終产品,它是以合成工段的氨及变换气中的二氧化碳为原料,通过反应最后制成固体的碳酸氢铵结晶。同

时在本系统中除了需要完成制造最终产品——碳酸氢铵以外，还担负着清除变换气中二氧化碳的任务。

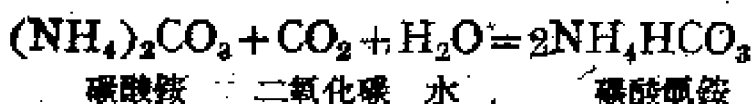
从氨的加工制成产品的角度来看，它是本厂最后的生产工序，但从清除二氧化碳净制合成氨原料气体的角度来看，它又是原料气体加工的中間工序。因此碳酸氢铵工段和变换精炼及合成工段之間有着密切的直接联系。

流程中关于合成氨部分，前面第二章中已經詳細講过，这里把制造碳酸氢铵部分介紹一下。

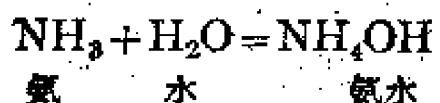
碳酸氢铵的生成反应通称为碳化反应，碳化反应主要是在碳化塔內进行的。在碳化塔內以氨水与二氧化碳反应首先生成碳酸铵溶液。



碳酸铵溶液进一步与二氧化碳反应，生成碳酸氢铵。



在这里所使用的氨水是以水吸收氨所制成的，其反应为



下面談一下碳化系統的生产过程，經压缩到 2~3 大气压的变换气首先被送入碳化塔的底部，气体由下而上，20% 氨水由上而下，在塔內逆流接触。在塔中二氧化碳被吸收，进行碳化反应，未被吸收的气体由塔頂排出。塔底可得含有 40% 碳酸氢铵晶体的浆液——碳化液。

气体入塔溫度約 30°C，在塔的中部由于反应热的結果溫度上升至 45°C 左右，在塔的出口溫度又降至 40°C 左右。

碳化塔下部設有冷却装置，以水冷却使碳化溫度降低便于結晶析出，碳化液离塔时溫度一般在 30°C 左右。

碳化塔頂上出口气体中約含二氧化碳 2% 以下，含氨 5%。为了回收被气体带出的氨及进一步吸收气体中的二氧化碳，将气体送入氨回收塔中，在塔中以水及分离母液吸收，繼續除去气体中的二氧化碳和氨，然后再送入氨清洗塔中繼續以水吸收，使气体中的氨几乎完全除去，残余氨在 0.1%，使二氧化碳的含量降低到 1% 左右，最后送入原料气柜中。

在氨清洗塔中所得到的稀氨水和由合成工段送来的稀氨水，再与氨回收塔所得到的母液混合后送入吸氨塔中，在吸氨塔中以軟水及母液吸收氨气以制取 20% 的氨水。为了制取足够濃度的氨水，在吸氨塔內采用了循环吸收的方法。

在吸收氨的过程中将放出热量使吸收溫度升高，为了移出这些热量，在氨回收塔上部冷却夹套中以 $0\sim 4^{\circ}\text{C}$ 的氨气冷却，在下部以水冷却，在吸氨塔的下部以水冷却。生成的氨水則送

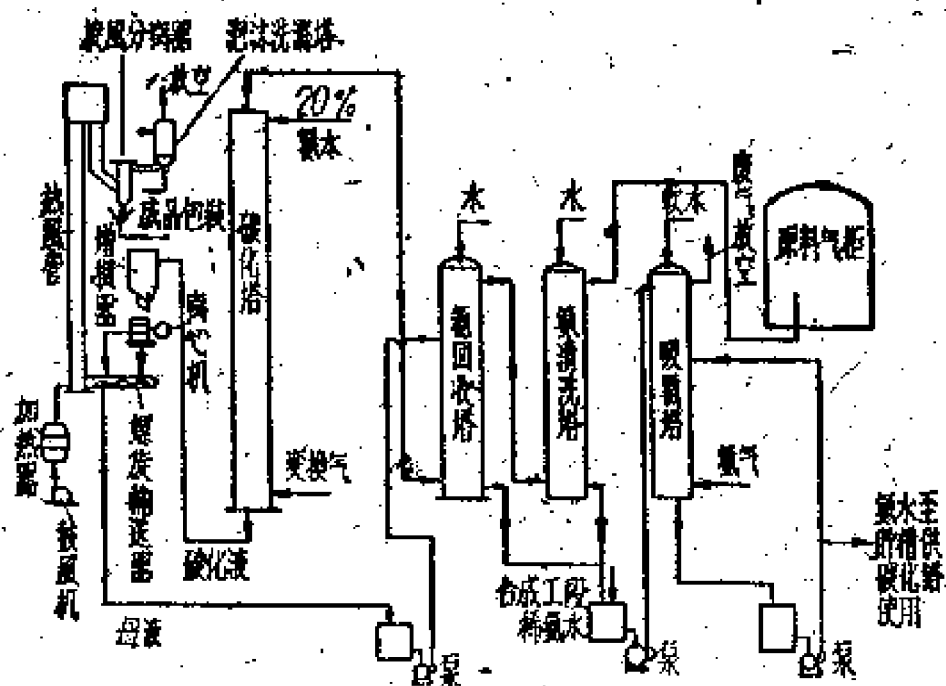


图 6-3 碳酸氢铵碳化部分流程

入貯槽中供碳化塔使用。

碳化塔底部所得的碳化液送入离心分离机中，使碳酸氫銨結晶与母液分离，分离后的碳酸氫銨結晶中約含水分2~3%，含有水分的碳酸氫銨易于分解，因此必須加以干燥，碳酸氫銨的干燥一般采用了热风干燥的方法。所謂热风干燥便是以80~85°C的热空气进行干燥。最后可得到含水分在1%以下的成品。

經干燥后的碳酸氫銨便是产品，最后进行包装，送入仓库中貯存或出厂。

6-3. 尿素

尿素也和碳酸氫銨相同，和合成氨联合生产，所需的二氧化碳从合成氨水洗工段取得，也可另从石灰窑制取，經過淨制、脱硫除尘后，压缩冷凝制成高純度的液体二氧化碳(99%)，然后送入液体二氧化碳蒸发器中，将蒸发出的二氧化碳經压缩到200大气压，送入尿素合成塔。

液氨先經緩冲器，再用200大气压的液氨泵送入尿素合成塔，在180~200°C情况下，二氧化碳与过量100%氨作用，生成含尿素氨基甲酸銨及过量氨的混合物。然后送入蒸餾塔分别在12气压与1.2气压下蒸出过量的氨。此时氨基甲酸銨也分解为氨与二氧化碳，蒸出的氨用硫酸吸收制成硫銨，或用水吸收制成氨水，再用蒸汽加热驅出溶于水中之氨，重新利用。在氨被吸收的同时，CO₂被分出，进入压缩机重加利用。

从蒸餾塔出来的尿素溶液，經框式压滤器再入蒸发器中，在600毫米水柱的真空下进行濃縮。蒸濃后的尿素溶液，送入結晶器，尿素在冷却的同时即結晶析出。經离心分离、干燥、包装即为成品。

6-4. 碳氮化鈣及其他

1955年我国在吉林兴建了一个规模宏大的吉林电石厂，生产电石，因为电石是有机合成化学工业之母，同时也利用电石作为原料，生产碳氮化钙。它的生产包括：碳化钙（即电石）之磨碎，混有细煤之炉料的制备，将炉料装于炉中，进行通氮气氮化，成品的冷却、磨碎。其流程如下：

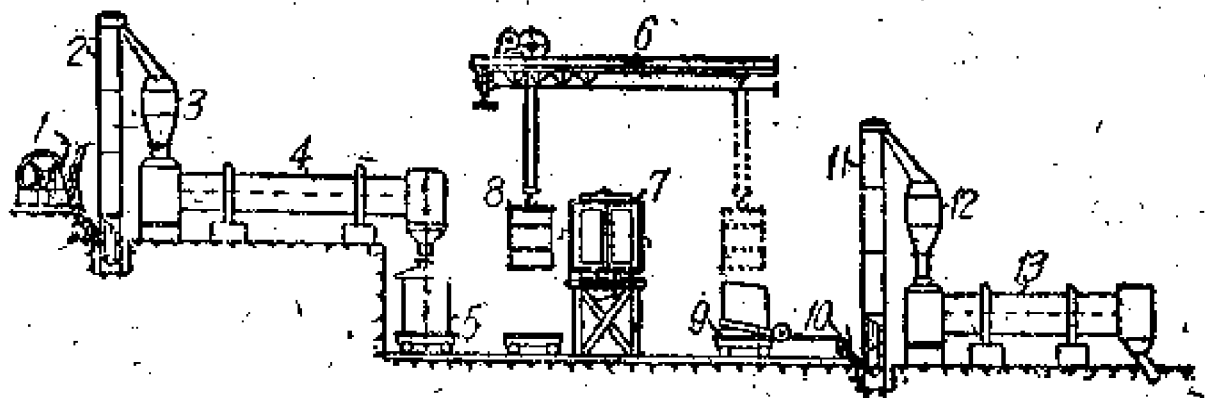


图 6-4 碳氮化钙生产流程

1. 压碎机； 2 与 11. 升降输送机； 8 与 12. 容器； 4. 管式磨子；
5. 装运器； 6. 电动运输车； 7. 碳氮化钙炉； 8. 容器； 9. 成品倒
出装备； 10. 压碎机； 13. 碳氮化钙磨子

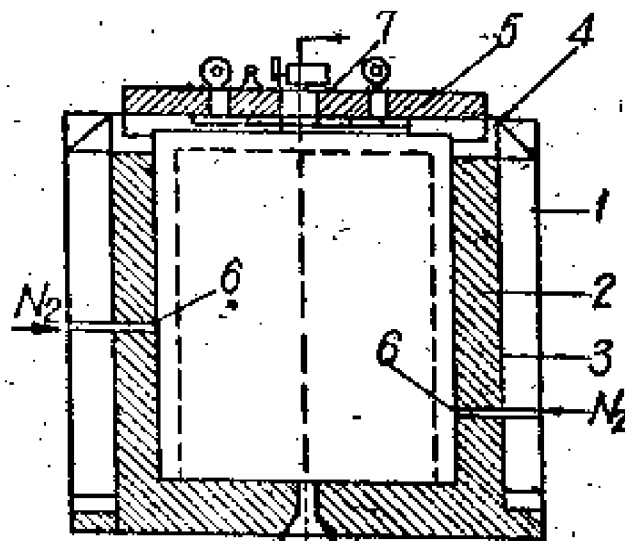


图 6-5 釜式碳氮化钙炉

1. 铁壳； 2. 耐火粘土炉衬； 3. 热绝缘体； 4. 生铁圈；
5. 盖； 6. 氮入口管； 7. 电极放置孔

流程中氮化反应是在带有电热之釜式炉中进行的。釜式炉是个上部敞开由带孔铁皮制成的筒1, 内置另一铁筒2。该筒带有耐火衬套3。内筒中垂直地放着一电热混合物的炭棒。为了炭棒和筒壁不与炉料接触, 炭棒上套上由厚纸板制成的管, 而在筒内放一厚纸板套, 套与管的中間装炉料。操作时厚纸板制成的套及管被燒焦, 因而防止了反应混合物与筒壁及炭棒的粘結。

炉中装满炉料后, 自上部将炉紧紧盖住, 而后将氮在不大的表压下由氮入口管6吹入炉中。此后, 通过电流, 将炭棒加热3~9小时。当混合物达到必要的温度时, 停止电流, 借氮化过程本身所放出的热量进行反应。加热炭棒所采用的电流为70~100安培, 电压为70~90伏特, 氮化过程进行15~20小时。

在氮化过程中, 混合物燒結生成碳氮化鈣之硬块, 制得之碳氮化鈣于炉中冷却至500~600°C。冷却时间为6~8小时, 然后将碳氮化鈣硬块取出, 并将其在16~24小时間冷却至室温。冷却完全后, 即进行粉碎与磨碾。如系利用在农业中者, 用水将其澆湿以除去多余之碳化鈣, 并用油处理, 以减少粉末产生。

澆湿及油化碳氮化鈣是在旋轉的圓筒中进行, 水及油的消耗为碳氮化鈣重量之2~3%。

近来創造了由碳氮化鈣粉末制取粒状碳氮化鈣的方法, 該法系用水将其制块, 然后粉碎而得。

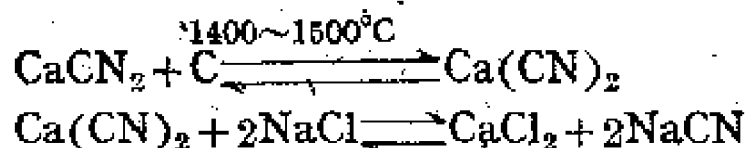
碳氮化鈣除了在农业上应用外, 它还用来制造尿素。并且还可以在不大的压力下, 以简单的方法制得氨。制氨时的反应为



先将碳氮化鈣与水加入高压釜中, 然后通入3~10大气压的水蒸汽进内, 出高压釜后的水蒸汽及氨加以冷凝后, 即得8~12%

的氨水。

碳氮化钙又可制造氰化物熔合体，即将碳氮化钙与氯化钠熔合，反应为：



成品中含氯化钙与氰化钠的熔合体，广泛应用于矿石提炼金、银，电镀工业以及冶金工业钢之淬火。

第七章 几种混合和复合肥料

混合肥料是把几种含不同养料的肥料放在一起，加以机械的混和而成。它们之间不发生化学变化。例如含氮磷两种养料的，就称为二元肥料；而含氮磷钾三种养料的，就称为三元肥料，或称完全肥料。不过要注意，有些肥料不能混合在一起，因为他们之间要发生化学变化而使有效的成分损失。例如硫酸铵或其他的铵盐就不能和草木灰或石灰混和在一起，因为它们一混和，就会有氨气跑出来，而使氮损失。复合肥料就是几种含不同养料的肥料放在一起后发生化学变化而产生复盐的肥料。同样地也有二元三元之分。混合肥料和复合肥料往往是同时存在的，如“甲”肥料加上“乙”肥料可以生成“丙”复合肥料，而多余的“甲”或多余的“乙”和“丙”在一起又成为混合肥料。混合或复合肥料的主要作用，就是把多种养料可以在一次施肥中一同加入土壤中。

7-1. 硫酸硝酸铵

改良硝酸铵的物理性，除了前面所述制成粒状而外，还可以

把它制成混合肥料。其中最广泛采用的是硫酸硝酸铵，或称硫
硝铵，是把硝酸铵和硫酸铵熔合在一起。它含氮25~27%，其中
氨基形态氮占75~80%，而硝酸根形态的氮占20~25%。

硫酸硝酸铵的制法有两种：1. 用氨中和硝酸和硫酸的混合
物而制得。2. 把硝酸铵和硫酸铵的固体加以熔合。这两种方法
所制得的产品都是复盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ 和任何一种多余
的硫酸铵或硝酸铵构成的混合肥料。并且硫酸硝酸铵中的硫酸
铵含量愈高，则它的吸湿、结块和爆炸性都愈小。

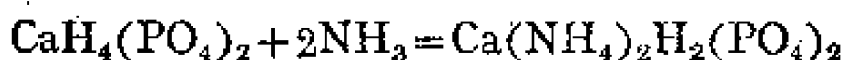
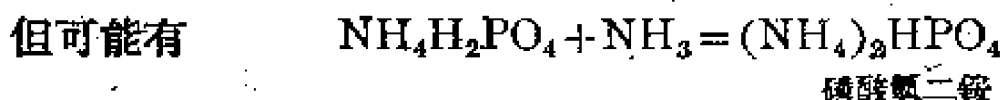
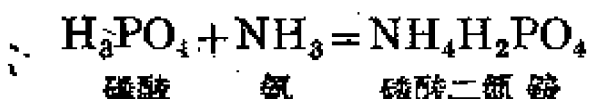
农业上广泛采用含65~67%硫酸铵和33~35%硝酸铵的
简单混和方法所制得的产品。两种盐都先经筛选，大块再加粉
碎，将其分别加热，硫酸铵加热到 120° ，硝酸铵则加热到 $40\sim$
 60° ，然后进入混合器。

用氨中和硫酸硝酸混合酸而制硫酸硝酸铵的方法基本上与
用氨中和硫酸而制硫酸铵的方法相同，浓度为50%的硝酸和浓
度为70%的硫酸放在生铁内衬耐酸砖，并装有耐酸钢制的搅拌
器和蒸汽蛇管的反应器内。硫酸的量一般可比硝酸多一些，这
样制出的产品是硫酸硝酸铵和硫酸铵的混合物。反应器温度维
持在 $135\sim 150^\circ\text{C}$ 。蒸发出的水汽中带有氨，应加以回收。从反
应器出来的熔融液中含2.5~3%的游离酸。在再中和器中以
氨中和，使游离酸降低到0.1~0.15%。最后熔融液中含干盐
97~98%和水分2~3%。再在鼓式结晶机上冷却，把结晶刮下
送入仓库。由于允许含2.5%以下的水，故不需干燥。

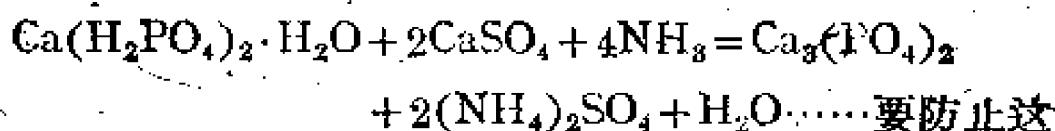
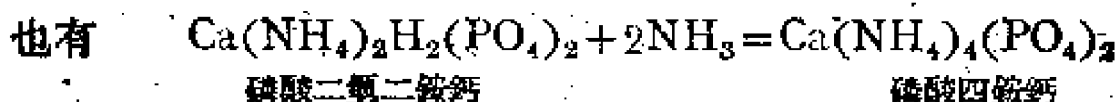
7-2. 氯化过磷酸钙

过磷酸钙成品的表面上往往留有一些游离磷酸，这种游离
磷酸的存在，会产生吸湿现象。为了改善过磷酸钙的物性，可以

通氨中和游离磷酸，这种通氨的办法我們称之为氨化。氨化不但可以改善过磷酸钙物性，从而也解决了过磷酸钙的包装問題，因为游离磷酸存在会使紙袋容易腐烂。氨化的反应如下：



上一反应为主



氨通入量要少，因为磷酸三钙的生成，植物不能吸收。

氨化的设备也較簡便，仅需一个象旋轉干燥炉一样的筒即可。筒內装有抄板，溫度控制在70~80°C，氨通入量为过磷酸钙的2%，但对于重过磷酸钙可以通入8%的氨。在通氨时要注意氨和空气的比例，防止因溫度升高而发生爆炸。过磷酸钙及重过磷酸钙氨化后的氮磷混合肥料，由于含氮量很少，仅1.5~2%及5~6%，对农作物作用不显著，但在改善过磷酸钙性质方面，在一定条件下是可以发展的。特別在过磷酸钙生产中快速熟化新技术措施之一的提高酸用量中，使游离磷酸相应增高到16%，氨化作用和生成的氮磷混合肥料就比較有显著作用。

7-3. 安福粉

安福粉是磷酸铵盐，其中含氮和磷，是两种养料的肥料，称

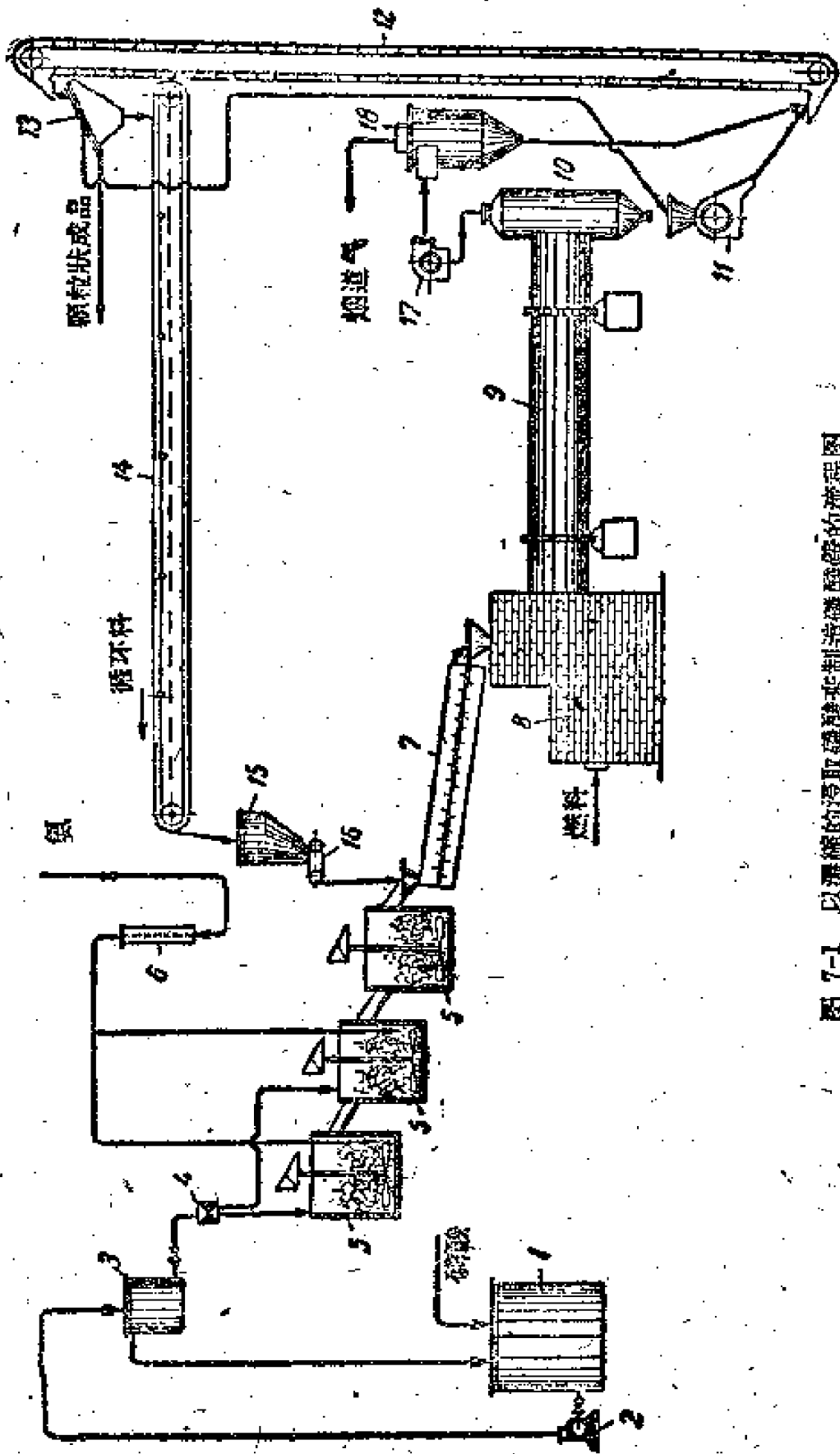
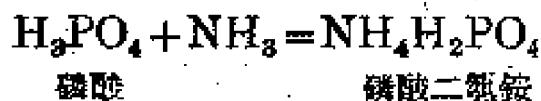


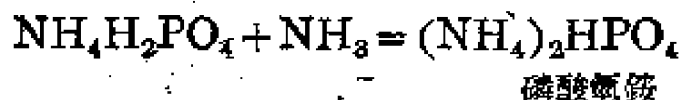
图 7-1 以湿缩的浸取磷酸来制造磷酸铵的流程图

1. 磷酸器槽; 2. 泵; 3. 磷酸高位槽; 4. 磷酸配量器; 5. 反应器; 6. 氨配量器; 7. 混合器; 8. 燃烧室;
 9. 鼓式干燥器; 10. 卸料室; 11. 粉碎机; 12. 开运机; 13. 筛子; 14. 带式运输机; 15. 循环料的漏斗;
 16. 带式称量计; 17. 抽风机; 18. 旋风分离器

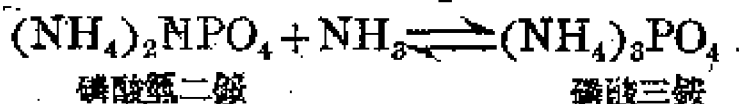
二元肥料，它的制法基本上和硫酸銨的制法相同，可以把氨通入磷酸，中和即得，依氨量通入的多少得两种不同的盐类：



繼續通氨



磷酸二銨和磷酸銨均比較穩定，这两种混合在一起就是安福粉。磷酸銨再通氨，應該可得到磷酸三銨，但磷酸三銨极不安定，它馬上又分解而失去氨，不易制得。



和氨与硫酸中和一样，氨与磷酸中和时也放出热量，蒸发了水分，磷酸銨的結晶便沉析出来。不过要注意的，如果磷酸的杂质愈多，当 pH 达 4.0~5.0 时，杂质磷酸铁和磷酸铝的沉淀就析出，石膏也析出；它們析出时都带有結晶水，如 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 等。溶液中水分被带走后，就会变得稠厚起来，氨的吸收就不容易进行，所以杂质多的磷酸在用来制磷酸銨时，它的濃度要比較稀。流程图如图 7-1。

图 7-1 反应物料循序地通过三个带有攪拌器的反应器。它們排成阶梯式，并将氨通入前面两个反应器。在第一反应器內，由于放出中和热，反应物料受热特別强烈。因为磷酸銨在較高的溫度 (70°C) 下开始分解，所以在第一反应器中中和过程仅进行到生成稳定的磷酸二銨，即进行到 pH=4.5。只有 80~85% (以磷酸二銨計算) 磷酸被中和；完全中和时将会使浆液过分的稠厚。在第二反应器中，吸收氨的过程进行到生成 10~20% 的磷酸銨。所以浆液还保留有足够的流动性，浆液从最后一个反应器出来，进入螺旋混合器，在此与大量 (200~350%)

已干燥的成品混合。物料从混合器出来, 进入鼓式干燥机, 然后加以粉碎和过筛。大部分成品返回混合器, 小部分透入仓库。

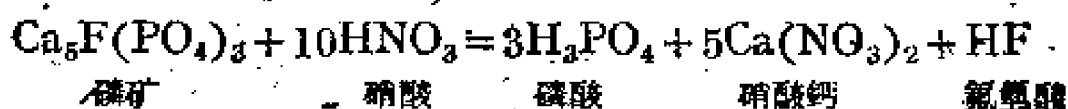
兹将各种磷酸铵中磷氮理论的含量列下:

	P ₂ O ₅ %重量	NH ₃ %重量
NH ₄ H ₂ PO ₄ 磷酸二氢铵	61.7	14.8
(NH ₄) ₂ HPO ₄ 磷酸氢铵	53.8	25.8
(NH ₄) ₃ PO ₄ ·3H ₂ O 磷酸三铵	35.0	25.1

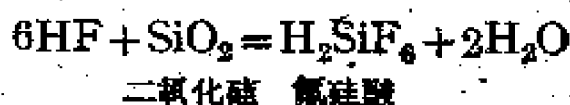
7-4. 用硝酸处理磷矿石的混合肥料

用硝酸处理磷矿石, 硝酸被双重利用, 一方面硝酸分解了磷矿石, 另一方面硝酸根又成为氮肥, 所以用硝酸处理磷矿石得到的是含氮磷养料的肥料。

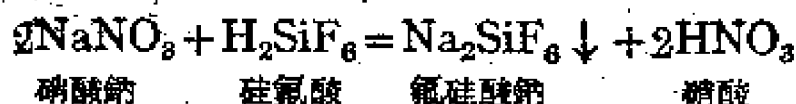
用硝酸分解磷矿石的反应为



生成的氟氢酸与磷矿中的二氧化硅作用生成氟硅酸



再加入硝酸钠以回收氟硅酸



氟硅酸钠在农业中可作杀虫剂用, 又是搪瓷工业的原料。硝酸则留在溶液中。分离氟硅酸钠后的溶液中可加石灰石制取沉淀磷酸钙及硝酸钙等, 或用其他方法以制备沉淀磷酸钙及硝酸铵等, 这里不多作介绍, 下面想谈一下制备磷氮混合肥料及磷氮钾

混合肥料的方法。在硝酸萃取液中，通入氨和二氧化碳，注意必需在萃取液中加入少量的镁或铝的盐类（如硝酸镁等），大约生产一吨产品加入数公斤镁或铝的盐类，这样当萃取液用氨和二氧化碳来处理时可以使溶液的 pH 值到 9，而不致于在 pH 值超过 2.5 时，就会有磷矿中的 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 生成。这个方法的过程是在萃取液内先通入一部分氨，然后同时通入氨和二氧化碳，结果生成沉淀磷酸钙、硝酸铵和碳酸钙。生产的方法是连续的，第一个反应器内进入氨，在后面的几个反应器内通入氨和二氧化碳，在最后一个反应器内通入二氧化碳，其结果制得磷氮混合肥料。更有在最后产品中加入氯化钾或硫酸钾，使成含磷氮钾三种养料的完全肥料，一般产品中含 P_2O_5 为 14~15%，含氮 18~19%，含 K_2O 15%。在硝酸法制造磷氮肥料的方法中制造混合肥料产品方案要比制造单体产品方案更经济些。

