

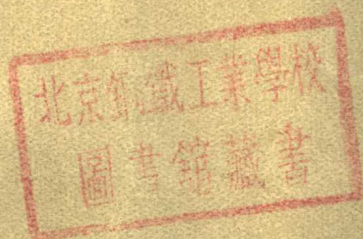
高等学校教学用书

普通化学工艺学

第一卷 下册

С. И. 沃里福科維奇

А. П. 耶果洛夫 Д. А. 爱普什捷恩 著



化学工业出版社

普通化学课程思政案例集

普通化学工艺学

第一版 1998

化学工业出版社出版

主编 周建雄 副主编 周建雄 周建雄



化学工业出版社

高等学校教学用书

普通化学工艺学

第一卷 下册

С.И. 沃里福科维奇

А.П. 耶果洛夫 Д.А. 爱普什捷恩著

С.И. 沃里福科维奇院士主编

陈惟同等译

化学工业出版社

本書第一卷的內容包括：化學工藝學中的一般問題（原料、能以及水和燃料的工藝），氣體、酸、鹼、鹽、肥料的製造以及電化學過程等。

第一卷分上下兩冊出版，上冊中包括本書的前兩篇（化學工藝學的一般問題，燃料之熱加工），其餘三篇在本冊中。

原書經蘇聯高等教育部批准為高等化學工業學校及化工系學生的教學參考書。本書亦可作為綜合性大學及多科性高等工業學校化學系的教學參考書。本書還可供工業企業及科學研究部門的工程技術人員作為一般的參考材料。

第一卷下冊由天津大學李紹芬、李寶鈺、胡金生、華克剛，大連工學院袁一、薩士棟以及太原工學院陳惟同等同志翻譯。全書譯文的校訂和總校訂工作由陳惟同等同志擔任。

在翻譯過程中參閱了前重工業部化學工業管理局專家工作科的譯稿。在本書的翻譯和校訂過程中先後受到天津大學化工系系主任汪德熙先生及太原工學院開元副院長的關懷與指導，特致謝忱。

С. И. ВОЛЬФКОВИЧ

А. П. ЕГОРОВ Д. А. ЭПШТЕЙН

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ГОСХИМИЗДАТ (МОСКВА-1953-ЛЕНИНГРАД)

普通化學工藝學（第一卷下冊）

陳惟同等 譯

化學工業出版社（北京安定門外和平北路）出版
北京市書刊出版業營業許可証出字第〇九二號

北京新中印刷廠印

一九五七年四月第一版

一九五七年四月第一次印刷（1—5,534）

787×1092·1/25 308,000字·18⁴/25印張 定價(10)2.50元

書號 0107

發行者 新華書店

目 录

第三篇 基本无机合成

第十章 氢、氮、氧的生产	325
1. 生产氢的化学方法.....	325
一氧化碳与水蒸汽相互作用以制取氢.....	325
铁-水蒸汽法生产氢.....	334
由甲烷生产氢.....	335
2. 气体的净化.....	337
气体中硫化物的除净.....	337
气体中二氧化碳的除净.....	343
气体中一氧化碳的除净.....	345
3. 借深度冷冻分离气体混合物的物理化学基础.....	347
气体的膨胀.....	349
空气液化的原则流程.....	353
液态空气的分离.....	359
4. 氧及氮的生产.....	362
氧的贮存和运输.....	369
5. 焦炉气的分离.....	371
参考文献	377
第十一章 氨的合成	378
1. 合成氮化合物的方法.....	379
2. 氨合成过程的物理化学基础.....	382
氨合成反应的平衡.....	382
氨合成反应的速度.....	387
氨合成的最适宜条件.....	393
3. 合成氨生产的原则流程.....	397
气体混合物成分的调节.....	400

催化剂的更換·····	401
4. 合成氨的工業方法·····	402
参考文献·····	410
第十二章 硝酸的生产·····	411
1. 概述·····	411
硝酸生产方法的發展·····	411
硝酸的品种和它的生产过程·····	413
2. 氨的接触氧化·····	413
氨氧化反应的方向和平衡·····	413
催化剂·····	415
铂催化剂上的反应速度和一氧化氮产率·····	417
氨催化氧化过程的阶段和單元步骤·····	421
氨接触氧化的工艺流程·····	422
3. 把氧化氮气体加工成稀硝酸·····	427
一氧化氮的氧化·····	427
氮氧化物与水的作用·····	431
稀硝酸生产的工艺流程·····	434
4. 硝酸的濃縮·····	439
过程的物理化学基础·····	439
濃縮的工艺流程·····	441
5. 濃硝酸的直接合成·····	442
液体二氧化氮的生产·····	443
直接合成濃硝酸的生产流程·····	445
参考文献·····	447
第十三章 硫酸的生产·····	448
1. 概述·····	448
含硫原料·····	453
硫磺的生产·····	455
2. 二氧化硫气的生产·····	458
硫铁矿焙燒过程的物理化学基础·····	459

焙燒硫鉄矿的最适宜条件·····	462
硫鉄矿焙燒前的預备处理·····	464
硫鉄矿焙燒爐·····	465
硫磺的燃燒·····	471
硫酸鈣的还原·····	472
爐气中爐渣粉尘的除淨·····	473
二氧化硫的濃縮和液化·····	475
3. 接触法生产硫酸·····	476
气体的淨制与干燥·····	476
二氧化硫气催化氧化过程的物理化学基础·····	478
接触机組·····	485
三氧化硫的吸收·····	486
4. 硝化法生产硫酸·····	489
硝化法制硫酸过程的物理化学基础·····	491
塔式法生产硫酸过程的进行条件·····	496
塔式系統的设备·····	497
5. 硫酸和硝酸的联合生产·····	499
6. 硫酸的濃縮·····	500
过程的物理化学基础·····	501
工艺流程与设备·····	501
参考文献·····	506

第四篇 無机鹽工艺学

第十四章 天然鹽类及其分离·····	507
1. 概述·····	507
鹽类的結晶·····	509
溶解速度·····	511
鹽層在自然界中形成的条件·····	512
天然鹽的开采·····	513
2. 氯化鉀的生产·····	514
鉀石鹽的加工·····	516

光鹼石的加工	522
鉀鹽生產的設備	526
3. 从含鹽溶液中析出溴和碘	535
溴的生產	535
碘的生產	538
参考文献	539
第十五章 生產鹽類的合成方法。含氮鹽類的生產	540
1. 硝酸銨的生產	540
硝酸銨生產的工藝流程	543
硝酸銨生產的技術經濟指標	552
对硝酸銨質量的要求、硝酸銨的貯存和運輸	552
2. 硫酸銨和其他銨鹽的生產	553
硫酸銨的生產	553
其他銨鹽的生產	556
3. 尿素的生產	557
4. 鉀、鈉和鈣的硝酸鹽的生產	560
参考文献	563
第十六章 天然鹽類的复分解加工	564
1. 磷酸鹽的生產	564
含磷原料	566
磷肥	568
过磷酸鈣的生產	571
硫酸法生產磷酸	580
中和磷酸以制取濃縮肥料和其他磷酸鹽	584
硝酸分解磷矿石	586
鹽酸分解磷矿石	587
磷矿石的碱法分解	588
复合肥料和混合混料	589
2. 氟化合物的生產	590
氟化氫和氫氟酸的生產	591

氟化鈉的生产.....	593
冰晶石的生产.....	594
3. 硫酸鈉和鹽酸的生产.....	596
4. 含砷鹽类的生产.....	600
三氧化二砷的制取.....	600
亞砷酸鹽的生产.....	604
砷酸鹽的生产.....	607
参考文献.....	610
第十七章 碱类产品的生产.....	612
1. 概述.....	612
2. 石灰和二氧化碳的生产.....	616
原料.....	616
碳酸鈣的分解.....	617
石灰石煅燒爐.....	620
3. 氨法生产純碱.....	625
氨碱过程的物理化学基础.....	625
氨法生产純碱的流程.....	631
重碳酸鈉的生产.....	644
氨碱过程的發展途徑和合理化.....	645
4. 苛性鈉的生产.....	646
石灰法.....	647
亞鉄酸鹽法.....	648
苛性鈉溶液的濃縮.....	650
苛性鈉之熔融.....	653
参考文献.....	655

第五篇 电化学生产

第十八章 水溶液的电解.....	657
1. 电解的基本知識.....	660
电解电压.....	662
电解时的电能消耗.....	667

2. 氯和氧的电解生产	669
电解法生产氯和氧的物理化学基础	669
水电解槽	671
加压下电解水	675
3. 氯和碱类的电解生产	676
氯气生产的概述	676
电解制氯的物理化学基础	679
氯电解槽	686
生产的工艺流程	696
4. 电解氯的加工	698
氯的液化	699
氯化氢的合成	702
漂白粉的生产	709
漂白液	715
次氯酸钙的生产	716
氯酸钾的生产	719
5. 电化学氧化过程	720
氯酸盐类的电化学生产	720
过氧化物的电化学生产	723
参考文献	728
第十九章 熔融介质的电解	729
1. 电解熔融体的物理化学基础	729
2. 钠的电解生产	731
苛性钠的电解	732
食盐的电解	733
3. 镁的电解生产	734
4. 铝的电解生产	737
参考文献	739
第一卷下册的俄中人名对照表	740
第一卷索引	741

第三篇 基本無机合成

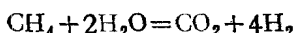
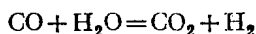
第十章 氫、氮、氧的生产

氫、一氧化碳、氮及氧是合成一些最重要的化学产品（氨、硝酸、醇类、碳氢化合物等）的原料。它們是加工發生爐煤气、焦爐气、天然可燃气、工業爐气及空气而制得的。

1. 生产氫的化学方法

氫的生产方法可分为化学法、物理法、电化学法以及生物化学法。

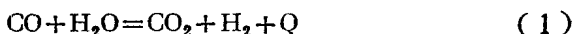
化学法中，首先应当提出的是以一氧化碳或甲烷与水蒸汽相作用的方法，反应如下：



物理法中，具有工業意义的是借部分冷凝以分离气体混合物的方法。本章系討論化学法及物理法，而电化学法則在第十八章中討論。

一氧化碳与水蒸汽相互作用以制取氫

过程理論 含一氧化碳的气体可用以制取氫气，先进行下列反应：

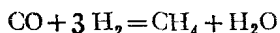


然后由所得的气体混合物中除去二氧化碳以及其它对合成过程沒有用的或者有害的物質。

反应(1)为放热反应，其热效应在 400° 时为 9175 仟卡/克分子，而在 500° 时为 8875 仟卡/克分子。

在一定条件下，尚有副反应伴随發生：





(3)

生成炭黑和甲烷。

在不同温度下，反应(1)的平衡常数 $K_p = \frac{P_{\text{CO}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{H}_2}}$ 的数值如下：

温度, °C	K_p	温度, °C	K_p
100	3.42×10^{-4}	700	0.636
200	3.83×10^{-3}	800	0.912
300	0.0233	900	1.29
400	0.0794	1000	1.67
500	0.204	1200	2.49
600	0.411	1400	3.33

由上列数据可知，400—500° 时（在此温度当有催化剂存在时，反应进行得足够快）平衡常数的数值为 0.1—0.2，这指出了平衡的转移是有困难的。同时，在制造氢及氮氢混合气时，还必须使制得的气体尽可能少含一氧化碳，因为以后除去一氧化碳是困难的。

因为反应进行时无体积的改变，所以不可能借增加压力的方法使平衡右移；可采用大量过量水蒸汽的方法使平衡转移。图93表示反应后的气体中一氧化碳的含量与每体积一氧化碳所用的水蒸汽体积数之间的关系（发生炉煤气的原始组成为：34%CO，38%H₂，6%CO₂ 和 22%不起反应的气体）。由这些数据可知，一氧化碳的含量随温度的

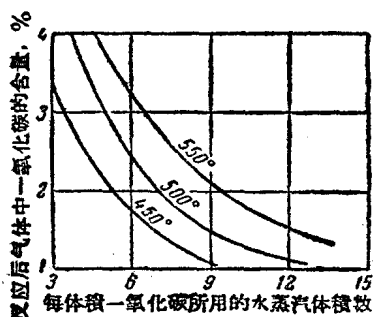


图 93 一氧化碳含量和水蒸汽对气体的比值之间的关系

降低而减少，但即使在450°和使用六倍过量水蒸汽时，反应后于气体中一氧化碳的含量还接近 2%。

若过程系在有某种可与二氧化碳结合的物质的参加下进行的，或系分为若干阶段进行，而在每一阶段后都把二氧化碳分离除去时，则所需过量的水蒸汽要少得多。

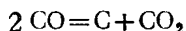
一氧化碳与水蒸汽的反应是催化反应。但当温度接近 1000° 或更高时

(例如，在水煤气發生爐中)，該反应在沒有特备的催化剂参与下也能进行。在这种情况下，可能是被气化的燃料催化地加速了反应的进行。

对本反应來說，已知道有很多的催化剂：鉄、鉻、鎳、鈷、錳、鋅、鎂、鈾的氧化物等。对工業用的催化剂有下列基本要求：反应开始的温度应尽可能低，同时具有足够高的活性和选择性，也就是說，在水蒸汽的过量最小的条件下，催化剂的生产能力* 应该高，且不应發生副反应；催化剂应經久耐用，即在工業条件下操作时，应長期地保持其活性，且其机械性質不至受到破坏。

工業上以氧化鉄为主体的催化剂采用得最为广泛，因为它最能符合上列的所有要求。活性剂系采用氧化鉻、氧化鋁、氧化鉀。还知道有一些更为活潑的催化剂，例如，鈷催化剂，它們既具有較高的生产能力，且反应开始的温度也較低，但对于气体混合物中所含的毒物比較敏感。

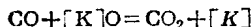
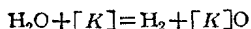
当降低温度及減少水蒸汽的过量时，在鉄催化剂上有显著的副反应發生，其中尤以下列反应最为有害：



使得在催化剂表面上有碳黑析出。

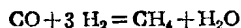
对氧化鉄催化剂（当它已用来进行反应以后）进行的X-射綫研究指出，它是掺杂有少量 Fe_2O_3 的磁性氧化鉄 Fe_3O_4 。

大概，催化反应的机理是这样的：



即水蒸汽与催化剂相作用而在其表面上生成氧原子的吸附層；一氧化碳与这种氧起反应，从而使催化剂表面裸露出来，而裸露的表面再与水蒸汽进行反应。

当压力較高时，在这种催化剂上显著地發生下列反应：



所以对于加压操作的裝置來說，鉄催化剂是不适用的。在加压下操作时最好采用載有氧化鉀、氧化鎂的碳催化剂。

* 催化剂的生产能力——單位時間內从每單位体积催化剂获得的产品数量。

欲在反应过程中除去二氧化碳时，可采用其本身能够与二氧化碳结合的催化剂，例如，氧化镁。

催化剂可被硫化物（硫化氢、二硫化碳、氧硫化碳及其它含硫的有机化合物）、磷（含于制磷炉的气体中）、硅化氢（含于在液态除渣的發生爐中所制得的煤气中）及其它物质所毒化。如催化剂表面上有塵埃和油类沉积时，也可使其活性降低，而这些物质是常常含在煤气中的。

本反应的各种催化剂与含硫化合物的关系是不同的，鉄催化剂的

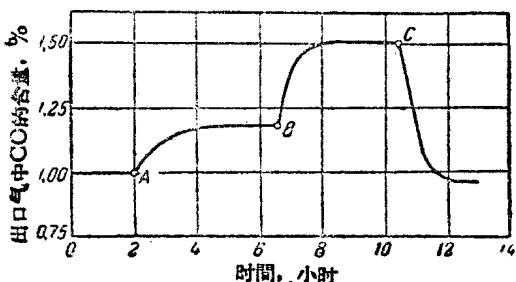


圖 94 催化剂被硫化氢毒化时，其活性的改变

A—加入 0.5% H₂S; B—硫化氢含量增加至 0.8%

H₂S; C—通入純煤气

中毒是可逆的，鈷催化剂則是不可逆。而另一些催化剂，例如載在活性碳上的氧化镁或氧化鉀，对硫是稳定的。

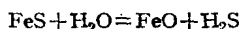
經添加物活化后的鉄催化剂，其被硫化氢可逆毒化的过程，表示在圖94中（依实验数据繪出）。

研究系按下述方式进行。开始（在兩小时内）以不含硫化氢的蒸汽煤气混合物通过催化剂層，然后通入含有 0.5% 硫化氢的混合气。当一开始往混合气中添加硫化氢时，催化剂的活性便下降，出口气体中的一氧化碳含量开始升高。經過一些時間后，催化剂的活性稳定在一定不变的水平上。此后，当混合物中硫化氢的含量增至 0.8% 时，催化剂的活性又發生了新的降低，經過一些时候，轉化率又重新达到恒定（比前一阶段低些）。然后，当再以不含硫化氢的純净混合气通过催化剂时，它的活性便逐渐提高至原有水平。

硫化氢对鈷催化剂的不可逆毒化过程則与前不同。当通过含有硫化氢的混合气时，其活性便降低，而随后再通入純净混合物时不能恢复活性。

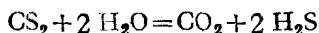
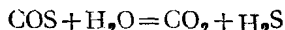
鉄催化剂被硫化氢可逆毒化可以認為是由于在催化剂表面的活性部分上生成了硫化物的原故，后者在进行一氧化碳氧化过程的条件下可与水蒸汽發生作

用。催化剂为硫化物所复盖的表面的百分数与下列物系的平衡状况有关：



这些看法为下列事实所证实，即催化剂活性的降低程度与蒸汽煤气混合物中水蒸汽的含量有关：其他条件相同时，水蒸汽含量增加，催化剂活性的降低便较小。

有机硫化物在催化剂上与水蒸汽反应生成硫化氢：



所以这些化合物对催化剂的毒化与硫化氢的情况有着同样的性质。

虽然硫化物对铁催化剂的毒化过程是可逆的，但是为了提高催化剂的活性以及避免设备和机器的腐蚀，宜将硫化物由气体混合物中除去。

工艺流程和设备 利用一氧化碳与水蒸汽的作用以制取氢的工艺流程，系根据为了得到高产率的氢气而采用的方法的不同而加以区分的。在大多数的情况下，进行反应时采用大量过剩的水蒸汽以转移平衡。借除去二氧化碳而使氢达到高产率的方法也是很有意义的。

二氧化碳的除去可以分段或连续地进行。当二氧化碳系分段除去时，最初一氧化碳仅部分地为水蒸汽所氧化，洗去二氧化碳，然后把蒸汽煤气混合物通入第二转化器，在该器中一氧化碳几乎可以完全氧化完畢。为了连续地在反应进行期间除去二氧化碳，可采用煨烧过的白云石作为催化剂。把白云石加以煨烧，用空气冷却至约 450°，然后通入原始的反应混合物。经过一段时间以后，以煨烧的方法进行催化剂的再生，此时，已经生成的碳酸盐即行分解。

此类方法之优点为可以得到一氧化碳含量极少的气体混合物，这是在不除去二氧化碳的情况下进行反应时所不能达到的。但因其流程复杂，致未得以广泛的采用。

进行本过程的目的是为了制取氢、氮氢混合气或氢及一氧化碳的混合气。按照过程目的的不同而相应地采用不同成分的發生爐煤气，并使反应进行至不同的程度。

在生产氮氢混合气时，原料發生爐煤气所含的氮量应多于氢及一氧化碳总量的三倍（按体积计）*。这种气体可以用空气煤气与水煤气

* 应该是“氢和一氧化碳的总量应多于含氮量的三倍”，原书可能有误——译者。

按一定的比例混合而成，或在燃料气化时采用水蒸汽及富氧空气的混合物。一氧化碳的氧化程度应尽可能的高，以便使氢气有较高的产率，以及使一氧化碳的量尽可能的少，因为它是需要由氮氢混合气中清除出去的（一氧化碳是合成氨催化剂的毒物）。

在生产氢气时，系用含杂质最少的发生炉煤气，例如，水煤气。一氧化碳的氧化率也应该尽可能的高。

在生产含两体积氢及一体积一氧化碳的气体混合物时，例如，合成甲醇时采用的混合气，应将水煤气中所含的一氧化碳仅氧化一部分。也可仅将一部分发生炉煤气进行加工，使一氧化碳达到高的氧化率，然后将所制得的气体与另一部分发生炉煤气相混合而制得。

过程多在常压下进行。

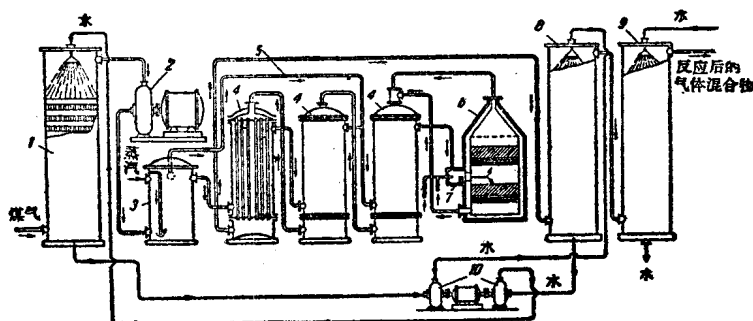
在某些情况下，反应系在加压下进行，尽管此时并不发生平衡的转移。例如，若对于下一工序来说气体应加以压缩时，在加压下进行反应则可节省能量：因为反应后干燥气体的体积大于原料气的体积（增加了新生成的氢气），因而，压缩原料气所耗的能量较压缩反应后的气体为小。加压转化的装置紧凑：气体体积较小，而催化剂的生产能力较高。但在加压下进行反应时，需要高压蒸汽，建造装置要用优质的材料；此外，加剧了反应副产品甲烷的生成。

选择过程温度时应考虑到下列情况：温度降低时反应平衡向生成产品的方面移动，而反应速度则随温度的升高而增加。对这一类型的反应来说，最宜的情况是在过程之末造成较低的温度以使平衡转移，而在反应期间，则维持较高的温度以加速反应（参阅 483 页二氧化硫的氧化）。这时，催化剂达到最高的生产能力，且产率也最高。这一类操作条件要求在反应前将气体预热，并由反应混合物中逐渐地或分段地排出热量。分段排热时，通常是把催化剂分成若干层，并在层与层之间装有热交换器。在下列情况下这个问题的解决就较为简单：当将蒸汽煤气混合气中的一部分一氧化碳氧化以后，直接把水加入热混合气中。水分蒸发，因而使混合气冷却到需要的温度，而同时其中也增多了水蒸汽。

图 95 为在反应过程中不排出热量的常压装置流程。在这种情况下，进行反应需采用大量过剩的水蒸汽。流程中考虑到尽可能完全地

回收反应后蒸汽煤气混合气中的热量，用以加热反应前的原料混合气。

發生爐煤气首先进入水蒸汽饱和塔1，塔中用溫度約85°的热水进行淋洒。煤气与水逆向流动。由于水的蒸發而得到蒸汽煤气混合气，每体积煤气約含有一体积水蒸汽。塔是由銅板铆成的圓筒，外部包有絕热層。为了使煤气与水能更好地接触，塔中以木栅或瓷环填料填充。



第 95 圖 水煤气与水蒸汽相互作用的裝置流程圖

1—水蒸汽饱和塔；2—渦輪送風机；3—蒸汽煤气混合器；4—热交换器；5—支管；6—反应设备；7—开工加热器；8—热水塔；9—冷凝塔；10—泵

随后，蒸汽煤气混合气被渦輪送風机2压缩至2500—3000毫米水柱的压力，該压力为克服气体以后在所有設備中通过的阻力所必需。蒸汽煤气混合气由渦輪压缩机进入混合器3，在这里再往混合气中添加水蒸汽；所得的混合气中每体积一氧化碳約含有7.5体积水蒸汽。气体由混合器出来后，依次通过三个热交换器4，在該处与反应后的混合气进行热交换而被預热。設備中的溫度，可以用沿支管5將一部分蒸汽煤气混合气直接送入第三个热交换器的方法来調节。混合气由第三热交换器进入反应設備6。它是一个内部砌有絕热材料及耐火磚，外有砌襯的鋼筒；催化剂放置在兩塊栅板上（設備的大致尺寸为：直径3米，高7米，催化剂量約19吨）。混合气分成兩股流經兩層催化剂，然后进入热交换器。开工加热器7是为了在开工时加热設備以及当过