

化肥生产的相图分析

— 石油化学工业出版社

化肥生产的相图分析

王 向 荣 编

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书主要介绍水盐系统相图理论在化肥生产中的实际应用。

书中扼要地讲述了相图绘制、阅读及应用的基本方法和原理，着重结合光卤石加工，过磷酸钙、碳酸氢铵、尿素、联合法制碱和氯化铵、硝酸钾等化肥生产，对有关相图进行了详细的解释，并利用这些相图分析现实生产问题，讨论较好的工艺条件和强化生产的途径。

书中还通过生产实例，介绍了利用相图对化肥生产的各种过程进行计算的简便方法，以及利用相图控制生产的简便用法。

本书可供化肥生产的工人和技术人员阅读，也可供高等院校化肥专业的工农兵学员参考。

化肥生产的相图分析

王 向 荣 编

*

石油化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

石油化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $7 \frac{5}{8}$ 字数165千字 印数1—12,500

1977年5月北京第1版 1977年5月北京第1次印刷

书号 15063·化 209 定价 0.53 元

序 言

我们现在正处在一个社会大变动时期。在我们伟大祖国，“社会主义到处都在胜利地前进”。无产阶级文化大革命的伟大胜利，有力地推动着我国社会主义革命和社会主义建设的飞速发展。

化肥战线是社会主义建设的重要一环。它对贯彻毛主席提出的“备战、备荒、为人民”的伟大战略方针有重要意义。解放以来，特别是在1958年大跃进年代里，我国劳动人民在总路线指引下，自力更生，首创“碳化法小氮肥”新工艺，至今已遍地开花，具有无限生命力。与此同时，我国磷肥工业也遍及全国各地。小联碱工业正日趋完善，日益显示其优越性。高浓度、多养份的高效复肥工厂已经和正在兴建。我国肥料工业的发展速度是空前的。

在当前革命和生产的大好形势鼓舞下，我国化肥战线上的广大工人以阶级斗争为纲，掀起大批资本主义，大干社会主义的热潮。他们抓革命、促生产，为社会主义革命和建设，为实现我国国民经济建设的宏伟目标，贡献智慧和力量。为适应化肥厂广大工人、技术人员学习和生产需要，我们编写了这本书。

本书主要介绍水盐系统相图理论在化肥生产中的实际应用。水盐系统相图是化肥、盐、碱生产的基础理论。它象其它自然科学一样，是广大劳动人民长期实践的结果，从而又是生产斗争和科学实验的有力武器。因此，广大工人应掌握

这一武器为社会主义建设服务。但是，长期以来，许多自然科学的理论被神秘化了。它为少数人所占有，而与实践者相分离。这是历史的颠倒。今天广大工农兵奋起批判“上智下愚”，批判“民可使由之，不可使知之”的反动谬论，就是要把颠倒的历史翻转过来。因此，把理论归还给劳动人民，应该成为今天的任务。

水盐系统相图原属高等院校有关专业的学习课目。但根据这些年来教育革命经验，凡属有数年实践经验的化肥厂工人，只要具有相当于初中文化程度，就能够通过自学掌握它的规律。为便于广大工人同志自学，在内容的编选上力求结合生产，着重应用。并尽可能作到解释相图详细，分析生产明白，用于生产具体，避免在名词术语上兜圈子。但由于编者水平所限，往往力不从心，加以时间仓卒，不妥和错误处一定很多。衷心希望广大工人同志和技术人员批评指正。

本书的编写工作是在太原工学院党组织的领导下进行的。

在编写过程中，曾得到广大化肥厂工人和技术人员的热情支持和帮助。初稿写成后，太原化肥厂、太原磷肥厂和太原北郊化肥厂的工人和技术人员审阅了有关部分，上海化工研究院和太原工学院有关同志校阅了部分内容，编者深致谢意。

毛主席语录

备战、备荒、为人民。

我们的实践证明：感觉到了的东西，我们不能立刻理解它，只有理解了的东西才更深刻地感觉它。感觉只解决现象问题，理论才解决本质问题。这些问题的解决，一点也不能离开实践。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

目 录

第一章 基本概念	1
一、水盐系统	1
二、盐类的溶解和结晶	2
三、相律	5
1. 相	5
2. 组元数	6
3. 自由度	7
4. 相律公式	8
第二章 二元水盐系统相图	10
一、简单的二元相图	10
二、二元系统的化工过程	15
1. 冷冻过程	15
2. 加热过程	16
3. 蒸发过程	16
4. 冷却析盐过程	16
5. 混合过程	17
三、直线反比法则	17
1. 混合	18
2. 分离	19
四、二元系统的计算	20
1. 失水量计算	20
2. 析盐量计算	22
3. 配料比计算	22
五、有水合物生成的二元相图	26
1. 具有最高点的二元相图	26
2. 具有隐蔽最高点的二元相图	28
3. 形式复杂的二元相图	30

第三章 三元水盐系统相图	35
一、三元相图的绘制	36
1. 三元相图的几种表示法	36
2. 溶解度数据和溶解度曲线	38
3. 相图的分区法	39
二、三元系统化工过程分析和计算	43
1. 直线反比法则在三元相图中的应用	43
2. 蒸发过程的分析和计算	44
3. 冷却析盐过程的分析和计算	46
三、有水合物和复盐生成的三元相图	49
1. 向量法则	49
2. 有水合物和复盐生成的三元相图	50
四、三元多温相图	54
第四章 四元水盐系统相图	62
一、四元相互系统和离子浓度	63
二、立体恒温相图及投影图	66
1. 立体图	66
2. 立体相图的分区	68
3. 投影图	69
三、多温相图	71
四、四元系统的蒸发、冷析和盐析过程的分析和计算	73
1. 蒸发过程	73
2. 冷析过程	74
3. 盐析过程	75
第五章 由光卤石制取钾肥的相图分析	80
一、钾肥生产概述	80
二、 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系统相图	81
1. 恒温相图	81
2. 多温相图	85

3. 投影图	87
三、冷分解法的基本过程和计算	88
四、完全溶解法的基本过程和计算	96
第六章 过磷酸钙生产的相图分析	105
一、生产概述	105
二、 $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ 系统相图	107
1. 恒温相图	107
2. 酸式磷酸盐的水解	111
3. 多温相图	114
三、反应第二阶段的理论分析	114
四、过磷酸钙的生成和熟化过程的工艺计算	118
1. 中和度的计算	118
2. 反应第一阶段结束时磷酸浓度的计算	121
3. 过磷酸钙中固体含量的计算	124
五、过磷酸钙的中和与退化作用	129
1. 过磷酸钙的中和过程	129
2. 中和过程的计算	131
3. 过磷酸钙的退化作用	134
第七章 碳酸氢铵生产的相图分析	138
一、 $\text{CO}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系统的恒温相图	139
二、 $\text{CO}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系统的多温相图	143
三、碳化过程的理论分析	146
1. 碳化途径	147
2. 碳化条件	148
3. 碳酸氢铵结晶量的计算	151
四、工艺流程和碳化液循环计算	152
五、 $\text{CO}_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系统应用相图在生产中的简使用法	162
第八章 尿素生产的相图分析	168
一、生产概况	168

二、 $\text{CO}_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系统恒温相图	171
三、 $\text{CO}_2\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系统的多温相图	177
四、相图在中压吸收操作中的应用	183
第九章 联合法制纯碱和氯化铵的相图分析	188
一、生产概述	188
二、 $\text{Na}^+,\text{NH}_4^+ \parallel \text{Cl}^-,\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ 系统相图	190
1. 立体恒温相图	190
2. 投影图	195
3. 多温图	200
三、第 I 过程的分析 and 计算	202
1. 碳化过程的操作线	202
2. 适宜配料点和 β 值	204
3. 碳化过程计算	206
四、第 II 过程的分析 and 计算	208
1. 吸氨对 NaHCO_3 和 NH_4Cl 溶解度的影响	208
2. 吸氨和降温对 NaHCO_3 和 NH_4Cl 溶解度的影响	209
3. 冷析盐析过程操作线	210
4. 第 II 过程的有关计算	212
五、联合法的工作循环和工艺流程	213
第十章 硝酸钾生产的相图分析	215
一、生产概述	215
二、 $\text{K}^+,\text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-,\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ 系统相图	216
1. 恒温图	216
2. 投影图	221
3. 多温图	223
三、不循环法的基本过程和计算	223
1. 不循环法的基本过程	223
2. 不循环法的物料衡算	226
四、循环法生产过程分析	230
五、硝酸钾生产的基本流程和技术经济指标	233

第一章 基本概念

一、水盐系统

水盐系统是化肥、盐、碱生产和自然界常见的反应系统。它包括盐类的水溶液、结晶和水蒸汽。自然界的海水和盐湖都是典型的水盐系统。小氮肥厂碳化塔中的反应物料，联合制碱生产过程的循环物料也都属水盐系统。在无机肥料生产中，除少数品种是通过煅烧、熔融过程制得外，多数是在水盐系统中生产出来的。因此，水盐系统是无机肥料生产的主要反应体系。

在水盐系统中，随着温度、浓度的改变，盐类的转化过程是多种多样的。在自然界中，随着季节的变迁，气温的升降，水位的涨落，加之以人工的经营，在海湾和湖滩有时会结出白茫茫的芒硝，有时会铺满晶莹的食盐，有时会出现几种盐的混晶。有时，这些结晶又会逐渐风化和潮解。这种现象常给人以变化莫测的感觉。可是劳动人民在长期的生产斗争和科学实验中发现和总结了它的变化规律，并用图线的形式把它描述出来。这就是水盐系统相图。有了相图，我们就能够比较全面地了解系统的溶解、结晶、混合、分离、冷却、蒸发过程，以及数量、质量间的变化规律，并用它来分析研究，解决生产问题。如小氮肥厂碳化塔中，除了生成我们熟悉的碳酸氢铵 (NH_4HCO_3) 外，还可能生成碳酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，氨基甲酸铵 $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ 以及复盐 $2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。后几种盐是我们所不希望

出现的。依据相图所揭示的规律，采用合理的工艺条件，在生产中就能得到较纯的 NH_4HCO_3 结晶，而把所混杂的其它盐类结晶降低到最少限度。当然相图是多相系统变化规律的总结形式之一，不是唯一的理论依据，在实际生产工作中，还必须同时考虑反应速度等问题。

有人说，水盐系统相图只不过是盐类溶解度的一种图形表示法。这种说法是不够全面的。因为，相图不仅把盐类溶解度用适当的几何形式表示出来，而且从中归纳出规律性，使它成为具有一定指导性的理论工具。这就不同于任何单纯反映物象的机械图。因此，我们学习相图，不仅要熟悉其点、线、面、体的含义，更重要的是利用相图所揭示的规律分析解决生产问题。

二、盐类的溶解和结晶

许多化肥产品都是从它的饱和溶液中结晶分离出来的。因此，盐类的溶解度是生产上的基本数据，也是绘制相图的依据。

化肥大多数是属于酸和碱反应的产物——盐类，而且大多数是水溶性的。

在一定温度下，把一种盐的结晶（通常称为溶质），如氯化钾 KCl ，投入一定量的水中，从晶体表面开始，将逐渐溶解。水溶液中氯化钾的浓度不断增加。但是，这种过程不是单方面的。和晶体溶解的同时，溶液中氯化钾分子于晶体表面析出的过程也在进行。只是在开始阶段析出速度远小于溶解速度。随着溶解过程的进行，溶液中氯化钾的浓度不断升高。这就使得晶体的溶解速度减缓，析出速度增加。当溶液达到某一浓度时，溶解和析出速度相等。这时，无论采用搅

拌和延长时间的办法都不能使浓度有所改变，因为氯化钾晶体和它的溶液已建立平衡关系。处于这种平衡状态下的溶液称为饱和溶液。这一饱和溶液的浓度就是氯化钾在给定温度下的溶解度。

“平衡”这一概念以后会经常遇到。它表示在一定条件下物质相互转化的最终状态（即相互转化在速度和数量上都相等）。平衡是有条件的，在水盐系统中，这种条件通常指的是温度，因为压力对盐类在其水溶液中的溶解度影响很小，可以忽略不计。当条件改变时，平衡就被破坏，系统将再次出现物质间的相互转化。最终导致另一条件下的平衡。因此，不同温度下有不同的溶解度。这反映出平衡状态的转移。

盐类的溶解度可用任何浓度单位来表示。

根据应用的方便，可用100[克]水中溶解多少[克]盐（无水盐）表示。如 20°C 下KCl的溶解度34.5[克/100克水]；也可以1000[克分子]水中溶解多少[克分子]盐表示， 20°C 下KCl的溶解度则为83.1[克分子/1000克分子水]。在绘制相图时又常用重量百分浓度， 20°C 下KCl的溶解度就成了25.6%(重量)。也有用分子百分数表示的。

溶液浓度高于溶解度的所谓过饱和溶液也是常有的。这种情况往往发生于温度变化，以及溶液中还没有出现晶体的条件下。过饱和溶液是不稳定的。如往此溶液中投入小块溶质的晶体（常称为晶种），过量的溶质就会立刻结晶出来，溶液的浓度降低到该温度下溶解度的数值。有的过饱和现象能长期保持，这种现象称为介稳定平衡，以区别于常见的平衡（或称做稳定平衡）。

低于溶解度的溶液叫不饱和溶液。不饱和溶液和溶质的

晶体还没有建立平衡关系。加入此种晶体，将继续溶解，直到溶液浓度增加到饱和浓度为止。

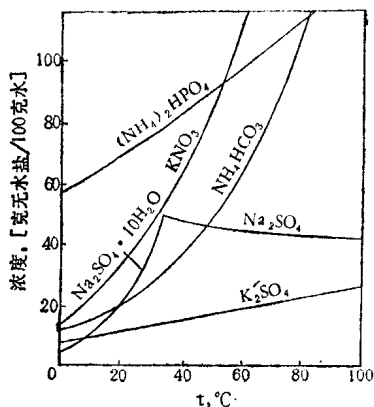


图 1-1 一些盐在水中的溶解度曲线

盐类在水中溶解时常伴有热效应，许多盐类在溶解时是吸热的，有的则是放热的。这种热效应愈大，温度对溶解度的影响就愈明显。图 1-1 绘出一些盐的溶解度随温度变化的情形。每条曲线表示一种盐，称为此种盐的溶解度曲线或饱和曲线。

图中的曲线可大致分为三种类型。一类是随温度的升高溶解度增加很快，如硝酸钾 KNO_3 和 NH_4HCO_3 。它们的溶解度曲线是陡然向上的。另一类如硫酸钾 K_2SO_4 ，温度变化时溶解度变化不很大，溶解度曲线近于平直。还有一种情形比较特殊，即图中的硫酸钠。在 32.38°C 以下的低温区，它以水合物 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (芒硝) 的形式存在，溶于水时是吸热的，温度升高时，溶解度增加。当温度超过 32.38°C 以上时，水合物脱水变为无水盐 Na_2SO_4 ，溶解时放热，温度升高，溶解度降低。溶解度曲线的曲折反映出水合物和无水物在性质上的变化。

当溶液中有两种以上的盐共溶时，每种盐的溶解度都受它种盐的影响。一般情况下受它种盐的排挤，溶解度降低。相反的情况也有，但比较少见。

三、相 律

相律就是相平衡定律。它反映多相系统处于相平衡状态的规律性，是一项应用相当广泛的定律。

相律并不神秘，人们在生产和生活中经常碰得到，而且在自觉不自觉地运用相律为人们服务。就以日常生活中蒸饭为例，为了让它快熟，就需要提高温度。但是在水和蒸汽并存的情况下，如果敞口或蒸笼大量漏气（这就限定了水蒸汽为1大气压）时，系统中的温度只能维持在 100°C 。无论把火烧得多旺，也无法使温度再提高。但是人们加上锅盖，或把蒸笼搞得严密些，就可以提高水蒸汽压力。压力提高了，相应的温度也就提高了。这种水、蒸汽以及温度、压力间的相互制约关系，只要系统处于平衡状态，就可以用相律表达出来。以下具体介绍这一定律。

首先解释几点概念。

1. 相

相这个名词是科学上的术语。实际上在化工生产中则是目见耳闻，经常接触的。它指的是固体、液体、气体可以分开的部分。说得完整些，相是系统中任何均匀部分。相与相之间有明显的分界面，可以用机械的方法把不同的相分开。所谓均匀是说它的物理性质是相同的。水（指液态）和蒸汽分别为两个均匀部分。两者的物理性质是不同的。水是液相，蒸汽是气相。把水从系统中抽出，两个相就分开了。

如果系统中有水、蒸汽和冰共存，这就成了三个相。冰属于固相，冰、水、蒸汽间都有明显的分界面，也很容易把它们分开。对于固相来说，每一种固体物质，不管它分为多少碎块，只要是同一种物质，就是一个相。前面讲过氯化钾

的饱和溶液，和它呈平衡的 KCl 晶体可能以许多碎块出现，但都属于一个固相。如果把温度降低到一定数值，致使冰和 KCl 结晶同时析出，系统中就有了冰和 KCl 晶体两个固相。此外还有一个液相，一个气相。图 1-2 为这一系统的示意图。

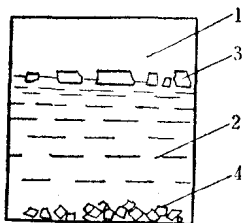


图 1-2 KCl—H₂O 系统

多相共存示意图

1—水蒸汽；2—饱和溶液；3—冰；4—KCl 结晶

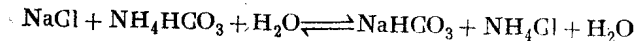
在水盐系统中，液相在多数情况下只有一个。液相分层（象水和煤油那样）成为两个相的也是有的，但比较少见。气相都是一个，因为在通常压力下，不论有几种气体，都能均匀混合。

2. 组元数

组元数是指构成系统所需最基本的，也是不能再少的物质数。

在冰、水、水蒸汽的系统中只有一种物质——水。冰、水、水蒸汽只不过是水存在的不同形态，所以组元数是 1，或称为一元系统。在水盐系统中，如氯化钾和水的系统，不论有几个相，组元数都是 2，称二元系统，以 KCl—H₂O 表示。同理，在有 KCl、K₂SO₄、H₂O 的系统，组元数是 3，属三元系统，以 KCl—K₂SO₄—H₂O 表示。上述的组元都是不可再少的，也是独立的。

如果系统中有化学反应发生，如

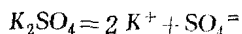
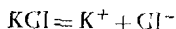


系统中就有四种盐和水，共五种物质。但是由于化学反应的存在，这四种盐只有三个是独立的。只要确定任何一种盐的数量，根据化学平衡关系，第四种盐的数量也就确定了。所以这一系统的组元数是 4，即三种盐 and 水的四元系统。在有化学反应的系统中，只要知道有几种物质，有几个化学

反应，从物质的总数减去独立的几个化学反应数，就是系统的组元数。

此外，还有一个记忆方法，即在水盐系统中，盐类的离子数等于系统的组元数。

如 $\text{KCl}-\text{K}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 系统中， KCl 、 K_2SO_4 电离为



水的电离度很小，在水盐系统中，水的离子不参与盐类的反应平衡关系，故可以认为它是不电离的。因为系统中有 K^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 三种离子，组元数为 3。

在 $\text{NaCl}-\text{NH}_4\text{HCO}_3-\text{NaHCO}_3-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 系统中有 Na^+ 、 NH_4^+ 、 HCO_3^- 、 Cl^- 四种离子，组元数是 4。

3. 自由度

在化肥生产中，人们对系统中各个相的存在、消失和出现十分注意。在碳酸氢铵生产中，预碳化塔里不允许有固相出现，碳化塔里希望有更多的碳酸氢铵结晶生成。在清洗塔时又要使固相全部溶解。决定系统中各相存在、生成和消失的内在因素是各种盐的浓度，外界条件是温度和压力。温度、压力和各种盐的浓度是可以独立改变的，工程技术上称为“独立变量”。在一个系统中，有时改变一个变量（温度、压力或某种盐的浓度）就会引起相变化（新相生成或旧相消失等）。如把 0°C 的冰、水共存系统的温度提高，冰块就会消溶。但对 20°C 的水来说，同时改变温度和压力两个独立变量，也不会引起相变化。当然，所谓独立变量的改变，都是指在有限范围内，而不应该理解为毫无限制的改变。

所谓自由度就是指在不引起相变的情况下，可以自由改