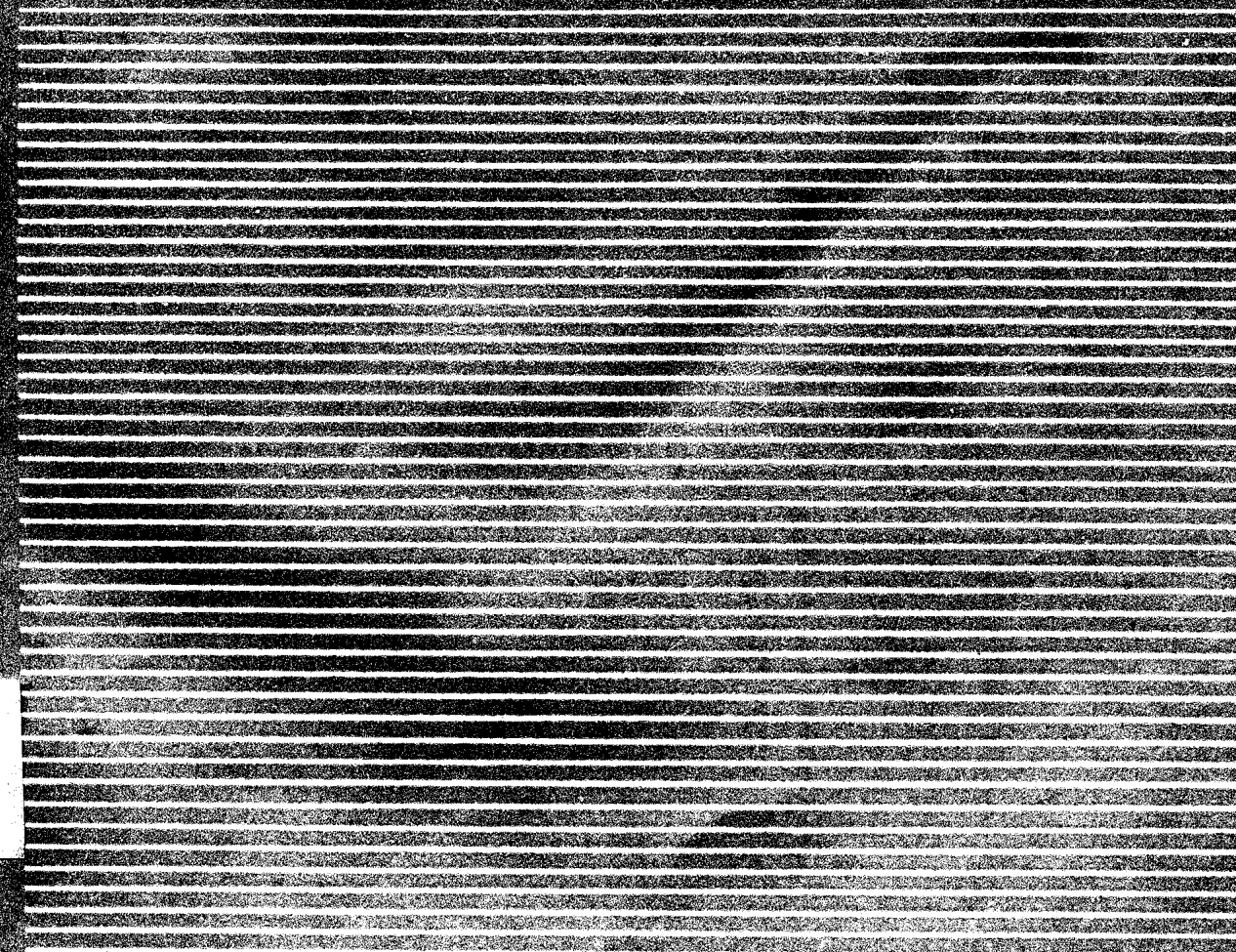


工业化学

★ 曹恩远 主编



化学工业出版社



★ GAOJINGJIAOYU CHUBANSHE

工业化学

崔恩选 主编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 19 字数 430 000

1989 年 9 月第 1 版 1989 年 9 月第 1 次印刷

印数 0001—7 120

ISBN7-04-002300-8/O·783

定价 3.75 元

前 言

本书是根据1986年10月国家教委在四川成都召开的卫星电视教育教材工作会议的要求编写的,适用作初中教师化学专业的培训教材。

本书从广大初中教师的实际需要出发,在开始两章对化学工业的一般问题和化工生产过程及典型设备先作简要的介绍,而后选择在国民经济中有重要意义和在中学教学中涉及到的化学工业典型产品,分十章介绍了生产原理、工艺条件、生产流程以及重要生产设备及其构造。在取材上,考虑到我国现有的典型化工产品的先进技术,反映了生产中的某些新成就,并注意指出今后发展趋势。

本书从成人自学的特点出发,力求作到文字浅显易懂,便于自学,每章后均配有复习题。本书除用作初中化学教师培训教材外,还可用作师范院校化学专业的教学参考书。

本书由河北师范大学崔恩选主编。第一、八、九、十章由崔恩选编写;第二、三、五、六章由河北师范大学谢锬编写;第四、七章由河北师范大学顾登平编写;第十一、十二章由河北师范学院潘鸿章编写。

本书由上海师大吴迪胜主审。参加审稿的有东北师大沈鸿福、福建师大蒋家俊、北京师大王定锦、河北教育学院张守述、辽宁教育学院王秋云、陕西教育学院方万东等同志。哈尔滨师大张耐寒同志也提出了书面意见。对此,我们表示感谢!

为卫星电视教育化学专业编写《工业化学》教材,对我们来说还是初次尝试。限于编者的水平,无论在选材和叙述等方面,难免存在缺点和问题,希望使用本书的广大读者批评指正。

编 者

1988年5月

目 录

第一章 绪论1	2-6-2 反应器的类型及结构.....45
§ 1-1 工业化学课程的内容.....1	2-6-3 反应器型式的选择.....48
§ 1-2 化学工业的分类.....1	复习题.....49
§ 1-3 工业化学中的一些基本概念.....3	第三章 硫酸工业51
1-3-1 物料衡算.....3	§ 3-1 概述.....51
1-3-2 能量衡算.....4	3-1-1 硫酸工业在国民经济中的地位.....51
1-3-3 平衡关系.....4	3-1-2 硫酸工业的发展.....52
1-3-4 过程速率.....4	3-1-3 我国的硫酸工业.....52
1-3-5 经济核算.....5	§ 3-2 生产硫酸的原料.....53
§ 1-4 化学工业与节能问题.....5	3-2-1 生产硫酸的原料和原则流程.....53
1-4-1 化工节能的意义.....5	3-2-2 硫酸矿为原料生产硫酸.....53
1-4-2 化工节能的途径.....6	3-2-3 硫磺为原料生产硫酸.....55
§ 1-5 化工污染与防治.....7	§ 3-3 二氧化硫的制备.....56
1-5-1 化工污染物的来源.....7	3-3-1 硫铁矿的焙烧反应原理与操作条件.....56
1-5-2 化工污染的防治.....9	3-3-2 焙烧炉.....57
复习题.....10	§ 3-4 炉气的净化和干燥.....59
第二章 化工生产过程及设备概述11	3-4-1 炉气净化的目的与净化原理.....59
§ 2-1 流体的流动与输送.....11	3-4-2 炉气净化流程.....59
2-1-1 流体流动过程原理.....12	3-4-3 炉气的干燥.....61
2-1-2 流体输送设备.....15	§ 3-5 二氧化硫的氧化.....61
§ 2-2 非均相体系的分离与设备.....17	3-5-1 化学平衡与平衡转化率.....61
2-2-1 非均相体系分离的原理.....18	3-5-2 催化剂与二氧化硫氧化反应速度.....63
2-2-2 气固分离.....18	3-5-3 二氧化硫氧化工艺流程.....65
2-2-3 悬浮液的分离.....22	§ 3-6 三氧化硫的吸收.....67
§ 2-3 传热过程与热交换器.....26	3-6-1 三氧化硫的吸收原理.....67
2-3-1 传热过程的基本原理.....27	3-6-2 三氧化硫吸收工艺流程及设备.....68
2-3-2 热交换器.....32	§ 3-7 接触法生产硫酸的全流程.....68
§ 2-4 传质过程.....32	§ 3-8 硫酸生产中的技术经济问题.....70
2-4-1 吸收.....33	3-8-1 硫酸生产中的技术经济指标.....70
2-4-2 蒸馏.....36	3-8-2 硫酸生产中热能的回收利用.....71
§ 2-5 塔设备.....39	3-8-3 硫酸生产中的“三废”治理和环境 保护.....71
2-5-1 填料塔.....40	复习题.....72
2-5-2 板式塔.....42	第四章 合成氨及硝酸工业74
§ 2-6 化学反应器.....45	§ 4-1 概述.....74
2-6-1 反应器与化学反应工程学.....45	

4-1-1 氨在国民经济中的作用及发展概况	74
4-1-2 生产方法简介	75
§ 4-2 氨合成反应的基本原理	76
4-2-1 化学平衡	76
4-2-2 氨合成反应的机理和动力学方程	77
§ 4-3 氨的合成	78
4-3-1 氨合成时最佳条件的选择	78
4-3-2 工艺流程	80
4-3-3 合成塔	81
§ 4-4 半水煤气的生产	84
4-4-1 固体燃料的气化反应	84
4-4-2 固体燃料气化反应器	86
§ 4-5 以天然气及重油为原料制备合成氨原料气	87
4-5-1 天然气加压催化蒸汽转化法生产合成氨原料气	88
4-5-2 重油部分氧化法生产合成氨原料气	90
§ 4-6 原料气的脱硫	91
4-6-1 湿法脱硫	91
4-6-2 干法脱硫	93
§ 4-7 一氧化碳变换	93
4-7-1 气体流程	95
4-7-2 热水流程	95
§ 4-8 变换气中二氧化碳的脱除	95
§ 4-9 原料气的精制	97
4-9-1 甲烷化法	97
4-9-2 铜洗法	97
§ 4-10 硝酸	98
4-10-1 概述	98
4-10-2 氨氧化法制硝酸的基本原理	98
4-10-3 氨氧化制稀硝酸的设备及其生产流程	100
4-10-4 浓硝酸的生产简介	102
复习题	102
第五章 化肥工业	104
§ 5-1 概述	104
5-1-1 肥料对农作物的作用	104
5-1-2 肥料的分类	105
5-1-3 我国化肥工业的发展	105
§ 5-2 氮肥工业	106
5-2-1 尿素的生产	107
5-2-2 硝酸铵的生产	110

5-2-3 碳酸氢铵的生产	112
§ 5-3 磷肥工业	116
5-3-1 生产磷肥的原料——磷矿石	116
5-3-2 湿法磷酸	118
5-3-3 过磷酸钙的生产	121
5-3-4 重过磷酸钙的生产	125
§ 5-4 钾肥工业	127
5-4-1 用钾石盐生产氯化钾	128
5-4-2 由光卤石制取氯化钾	129
§ 5-5 复合肥料	129
复习题	130

第六章 纯碱工业

§ 6-1 概述	132
6-1-1 纯碱工业在国民经济中的地位	132
6-1-2 纯碱工业的发展简史	132
6-1-3 我国的制碱工业	133
§ 6-2 氨碱法生产纯碱	134
6-2-1 氨碱法制纯碱的基本原理	134
6-2-2 氨碱法制纯碱的生产流程及原理	135
6-2-3 氨碱法制碱中废渣液的综合利用	145
§ 6-3 联合制碱法	146
6-3-1 联合制碱法的基本原理	146
6-3-2 联合制碱法的生产流程	148
复习题	150

第七章 氯碱工业

§ 7-1 概述	151
§ 7-2 电解食盐水溶液的基本理论	152
7-2-1 电解过程的主反应和副反应	152
7-2-2 离子的放电顺序	153
7-2-3 理论分解电压和槽电压	155
§ 7-3 电流效率和电能效率的计算	157
7-3-1 电解过程所需要的理论电量——法拉第定律	157
7-3-2 电流效率	158
7-3-3 电能效率	159
7-3-4 电能消耗的计算	159
§ 7-4 食盐水溶液电解方法及其发展	160
7-4-1 隔膜法(石墨阳极)	160
7-4-2 隔膜法(金属阳极)	161
7-4-3 水银法	163
7-4-4 离子交换膜法	164

§ 7-5 隔膜法电解食盐水溶液的工艺流程	166
7-5-1 食盐水溶液的制备和净化	166
7-5-2 食盐水溶液的电解	168
7-5-3 电解碱液的蒸发	170
§ 7-6 液氯和合成盐酸	174
7-6-1 液氯	175
7-6-2 合成盐酸	176
复习题	178

第八章 硅酸盐工业

第一部分 陶瓷工业

§ 8-1 陶瓷工业概述	180
8-1-1 我国陶瓷业的光辉成就	180
8-1-2 陶瓷器的分类	181
§ 8-2 陶瓷的原料	182
8-2-1 陶瓷原料的种类	182
8-2-2 陶瓷原料在加热时的变化	183
§ 8-3 陶瓷制品的生产流程	184
8-3-1 坯泥的调制	185
8-3-2 成型	185
8-3-3 干燥	185
8-3-4 烧成	186
8-3-5 施釉和烧釉	186
8-3-6 彩饰	187
§ 8-4 陶瓷窑	187
8-4-1 倒焰窑	187
8-4-2 隧道窑	188

第二部分 玻璃工业

§ 8-5 玻璃的组成和分类	189
8-5-1 玻璃的化学组成	189
8-5-2 玻璃的分类	189
§ 8-6 玻璃的原料	190
8-6-1 主要原料	190
8-6-2 辅助原料	191
§ 8-7 玻璃熔窑	191
8-7-1 坩埚窑	191
8-7-2 池窑	192
§ 8-8 玻璃制品的生产	192
8-8-1 原料的粉碎与配合	193
8-8-2 玻璃液的熔制	193
8-8-3 玻璃制品的成型	193
8-8-4 退火	194
§ 8-9 搪瓷	195

第三部分 水泥工业

§ 8-10 水泥工业概述	196
8-10-1 水泥工业的发展	196
8-10-2 水泥的品种	196
§ 8-11 硅酸盐水泥熟料的组成	197
8-11-1 硅酸盐水泥熟料的化学成分及矿物组成	198
8-11-2 熟料在形成过程中的变化	198
8-11-3 熟料中各种氧化物的作用及其比例关系	199
§ 8-12 硅酸盐水泥的生产流程	199
8-12-1 生料的制备	200
8-12-2 水泥熟料的烧成	200
8-12-3 熟料的磨细	201
§ 8-13 水泥的水化反应及凝结硬化	201
8-13-1 水泥的水化反应	201
8-13-2 水泥的凝结与硬化	202
§ 8-14 水泥生产的技术改进	202
复习题	203

第九章 钢铁工业

§ 9-1 概述	204
9-1-1 生铁与钢的分类	204
9-1-2 钢铁工业在国民经济中的重要性	205
9-1-3 我国钢铁工业的发展	205
9-1-4 钢铁生产的主要步骤	205
§ 9-2 生铁的冶炼	206
9-2-1 炼铁原料	206
9-2-2 炼铁设备及生产过程	207
9-2-3 炼铁过程中的化学变化	210
9-2-4 生铁的种类	213
9-2-5 高炉炼铁的技术经济指标和技术发展趋势	214
§ 9-3 钢的冶炼	215
9-3-1 钢的冶炼方法概述	215
9-3-2 转炉炼钢法	217
9-3-3 平炉炼钢	221
9-3-4 电炉炼钢	224
复习题	225

第十章 炼焦化学工业

§ 10-1 概述	226
10-1-1 炼焦化学工业的发展简史	226

10-1-2 炼焦化学工业在国民经济中的重要性	226
§ 10-2 煤的成分和分类	227
10-2-1 煤的成分	227
10-2-2 煤的工业分类	228
§ 10-3 煤在炼焦过程中的变化	229
10-3-1 煤在炼焦过程中的形态变化	229
10-3-2 煤在炼焦过程中的化学变化	230
§ 10-4 炼焦炉的构造及操作	232
10-4-1 对炼焦炉的要求	232
10-4-2 炼焦炉的构造	233
10-4-3 炼焦炉的操作	234
§ 10-5 炼焦挥发物的回收	235
10-5-1 煤气的冷却和焦油的冷凝	236
10-5-2 氨的回收	237
10-5-3 粗苯的回收	237
§ 10-6 粗苯和煤焦油的加工	238
10-6-1 粗苯的加工	238
10-6-2 煤焦油的加工	239
复习题	241
第十一章 石油炼制与化学加工	243
§ 11-1 概述	243
11-1-1 石油化工在国民经济中的重要作用	243
11-1-2 我国石油工业的发展	243
11-1-3 石油的组成及分类	243
11-1-4 石油炼制方案及石油化工生产体系	244
§ 11-2 石油的蒸馏	245
11-2-1 常减压蒸馏流程	245
11-2-2 石油蒸馏的特点	246
11-2-3 石油蒸馏的产物及其用途	246
§ 11-3 催化裂化	247
11-3-1 催化裂化反应的原理和特点	248
11-3-2 催化裂化的最佳工艺条件	249
11-3-3 催化裂化的反应器——流化床反应器	251
11-3-4 催化裂化生产流程	252
§ 11-4 裂解	252
11-4-1 裂解的反应	252
11-4-2 裂解的最佳工艺条件	254

11-4-3 裂解炉与裂解流程	255
11-4-4 裂解气的净化 and 深冷分离	256
§ 11-5 重整	258
11-5-1 催化重整的基本反应类型	259
11-5-2 重整的最佳工艺条件	260
11-5-3 重整工艺流程	261
11-5-4 重整油的萃取分离	262
§ 11-6 石油化工发展动态	263
11-6-1 生产规模大型化	263
11-6-2 改革原料结构	263
11-6-3 能量综合利用	264
11-6-4 采用新工艺	264
复习题	265

第十二章 高分子化学工业

第一部分 塑料工业

§ 12-1 塑料工业概述	266
12-1-1 塑料工业在国民经济中的重要作用	266
12-1-2 塑料的分类	266
12-1-3 塑料工业发展动态	267
§ 12-2 酚醛塑料的生产	268
12-2-1 苯酚和甲醛的缩聚反应	268
12-2-2 酚醛树脂的生产	270
§ 12-3 聚氯乙烯的生产	270
12-3-1 氯乙烯的合成	271
12-3-2 氯乙烯的聚合	273
§ 12-4 塑料制品的生产	275
12-4-1 塑料加工的添加剂	275
12-4-2 塑料成型方法	276

第二部分 化学纤维工业

§ 12-5 化学纤维工业概述	278
12-5-1 化学纤维工业的发展	278
12-5-2 化学纤维的分类	279
12-5-3 常用的化学纤维	280
§ 12-6 粘胶纤维的生产	280
12-6-1 生产粘胶纤维的化学反应原理	281
12-6-2 主要生产流程	281
§ 12-7 合成纤维的工业生产	282
12-7-1 聚酰胺 6 的生产	282
12-7-2 聚酰胺-66 的生产	283
12-7-3 聚酯纤维的生产	284

12-7-4 聚丙烯腈纤维的生产	286	12-9-2 天然橡胶的结构	289
第三部分 橡胶工业	287	12-9-3 天然橡胶的硫化	290
§ 12-8 橡胶工业概况	287	§ 12-10 丁苯橡胶的生产	291
12-8-1 橡胶工业的发展	287	§ 12-11 橡胶制品的加工	292
12-8-2 合成橡胶的分类	287	12-11-1 橡胶配合剂	292
12-8-3 主要合成橡胶的性能及用途	287	12-11-2 橡胶制品的生产过程	293
§ 12-9 天然橡胶	289	12-11-3 再生橡胶	294
12-9-1 生胶的制取	289	复习题	294

第一章 绪 论

§ 1-1 工业化学课程的内容

化学工业是利用化学反应改变物质的组成及内部结构以生产产品为目的的工业部门。工业化学则是按化学工业的不同产品种类,分别研究其原料特点、生产原理、工业流程、最适宜生产条件以及所用机械设备的结构和材料等。根据所研究的对象,工业化学又可分为无机工业化学、有机工业化学等门类。

化学工业产品的种类繁多,生产方法更是千差万别。但是,统观这些化工生产过程就不难看出,它们都是由诸如破碎、混合、加热、冷却、蒸发、干燥、蒸馏等单元操作以及各种化学反应过程以不同形式排列组合而成的。将不同化工生产部门所共有的单元操作和化学反应过程集中起来,进行研究、便逐渐形成另一种学科体系——化学工程。化学工程是研究化工生产过程的基本原理,寻求其内在规律,以解决生产中所需设备机械的设计和选择等工程问题的一门技术科学。

早年的工业化学课程中,多局限于讨论生产过程中所发生的化学反应以及有关化学平衡、反应速度等物理化学的基础理论,因此只能对生产中的化学问题进行描述性的说明。现在的工业化学课程则是把有关生产中的化学知识与化学工程的理论密切地联系起来,阐明它们是怎样实现工业化的。

本书似首先对主要化工生产过程的基本原理和典型化工设备作简单介绍,然后在此基础上选择典型的和在国民经济中具有重要意义的化工产品,按照工业化学的体系,着重讲授其生产原理、工艺流程、最适宜操作条件及主要设备机械等。

通过本课程的学习,希望使学生在化工生产的理论与实践方面建立起较为完整而清晰的概念;了解化学工业各部门在国民经济中的重要地位,以及目前化学工业的生产情况和发展趋势;熟悉物理学、无机化学、有机化学、物理化学的某些基本理论和知识在化工生产中的应用;能够运用这些知识来分析和解决实际问题,为今后在工作中能更有效地联系化工生产实际,为完成中学化学教学任务打好基础。

§ 1-2 化学工业的分类

化学工业门类复杂,分类方法也异常繁多。有的按原料或产品的特征来分类,有的按反应过程及操作过程来分类。但不论哪一种单一的分类方法,都很难将所有的化学工业部门全部包括

起来,因此一般常采用综合分类方法。按综合分类方法,化学工业可以分为以下主要类型。

无机化学工业

- (1) 基本无机化学工业^①(无机酸、碱、盐及化学肥料的生产);
- (2) 精细无机化学工业(稀有元素、无机试剂、药品、催化剂、电子材料等的生产);
- (3) 电化学工业(食盐水溶液的电解——烧碱、氯、氢的生产;熔融盐的电解——金属钠、镁、铝的生产;电热工业等);
- (4) 冶金工业(钢铁、有色金属、稀有金属等的冶炼);
- (5) 硅酸盐工业(玻璃、水泥、陶瓷、耐火材料的生产);
- (6) 矿物性颜料工业。

有机化学工业

- (1) 石油炼制及化学加工;
- (2) 煤的焦化及煤焦油工业;
- (3) 基本有机合成工业(以一氧化碳、甲烷、乙炔、乙烯、丙烯、丁二烯以及芳烃等为原料,合成醇、醛、酸、酮、酯等有机化学工业基本原料);
- (4) 精细有机合成工业(染料、医药、有机农药、香料、试剂、合成洗涤剂以及塑料、橡胶的填充剂、纺织印染助剂等的生产);
- (5) 高分子化学工业(塑料、合成纤维、合成橡胶等高分子材料的合成工业);
- (6) 食品化学工业(糖、淀粉、油脂、蛋白质、酒类等食品的生产);
- (7) 纤维素化学工业(以天然纤维素为原料的造纸、人造纤维、胶片等的生产)。

自本世纪五十年代以来,在有机化学工业中,以石油为原料的工业得到迅速的发展,生产能力和生产规模日趋扩大。很多以乙炔、焦化产品以及农副产品等为原料的生产,也多转向以石油为原料。目前在有机合成工业中,以石油炼厂气、天然气以及石油馏分为原料经过裂解生产乙烯、丙烯、丁二烯、乙炔和芳烃等的有机合成基本原料以及由这些基本原料合成的中间产品和最终产品的生产占极大的比重。因此,常把由石油制取有机化工基本原料的工业和由这些原料合成化学中间产品的基本有机合成工业以及加工成最终产品——塑料、合成纤维、合成橡胶的高分子化学工业均包括在石油化学工业的范围之内。

应该注意的是,在上述化学工业的分类中,有些工业,如冶金工业,由于其本身在国民经济中的重要性和生产上的特殊性、习惯上已从化学工业中分离出来,成为一个单独生产部门;有些工业根据国家在经济管理方面的需要,将其分属各有关部门管理。例如,水泥分属于建筑材料工业部门,合成纤维和人造纤维分属于纺织工业部门,而造纸、塑料工业则分属于轻工业部门。因此,从管理的角度来看,化学工业和化工产品的范围要狭窄得多。

^① 基本化学工业是指生产化工基本原料的化学工业,也称为重化学工业。

§ 1-3 工业化学中的一些基本概念

在进行工艺过程的开发、设备的设计和操作管理时,经常运用物料衡算、能量衡算、平衡关系、过程速率和经济核算等基本概念和有关理论。对这些基本概念要结合实际反复学习以加深理解。

1-3-1 物料衡算

物料衡算是基于质量守恒定律。其意义是:引入某一设备以进行处理的原料、辅助原料等的总质量($m_{f_1} + m_{f_2} + m_{f_3} + \dots$)恒等于经过处理所得产品、副产品、废物等的总质量($m_{p_1} + m_{p_2} + m_{p_3} + \dots$)。据此可以列出物料衡算方程式:

$$\sum m_{f_i} = \sum m_{p_j}$$

对于间歇操作,物料衡算可按每一批处理物料列出;而对于连续操作,则可按单位时间输入物料量和输出的物料量(包括设备内积蓄的量)列出。物料衡算的范围可以是设备的一部分、一个设备或一组设备;进行衡算的物料可以是所有处理的物料,或者是其中某一组分。设输入物料与输出物料中某组分的分率分别为 x_{f_i} 与 x_{p_j} , 则对某一组分的物料衡算方程式为:

$$\sum m_{f_i} x_{f_i} = \sum m_{p_j} x_{p_j}$$

在化工生产中,若能对某些物料的量 and 组成进行准确测定,则通过物料衡算还可以求出未知的物料量。

例 由电解食盐水得 1000 kg 的稀碱液,其组成为:NaOH——10%, NaCl——10%, H₂O——80%,在蒸发器内蒸发浓缩得到浓碱液,并有大部分食盐自溶液结晶析出,测得浓碱液的组成为:NaOH 50%, NaCl 2%, H₂O 48%。求蒸发的水量 $m_{\text{水}}$ 、析出的食盐量 $m_{\text{盐}}$ 及浓碱液量。

解 总的物料衡算式为:

$$m_{\text{稀碱}} = m_{\text{浓碱}} + m_{\text{水}} + m_{\text{盐}}$$

对 NaOH 的物料衡算式为:

$$m_{\text{稀碱}} \times 10\% = m_{\text{浓碱}} \times 50\%$$

由此得

$$m_{\text{浓碱}} = 1000 \times 10\% \div 50\% = 200 \text{ kg}$$

对 NaCl 的物料衡算式为:

$$m_{\text{稀碱}} \times 10\% = m_{\text{浓碱}} \times 2\% + m_{\text{盐}} \times 100\%$$

由此得

$$m_{\text{盐}} = 1000 \times 10\% - 200 \times 2\% = 96 \text{ kg}$$

对水的物料衡算式为:

$$m_{\text{稀碱}} \times 80\% = m_{\text{浓碱}} \times 48\% + m_{\text{水}} \times 100\%$$

由此得

$$m_{\text{B}} = 1000 \times 80\% - 200 \times 48\% = 704 \text{ kg}$$

物料衡算对于工艺过程的开发、设备的设计,以及生产操作的改进都具有很大的实际意义;在设计工作中可以使我们正确选择工艺流程和设备尺寸;在实际操作中,通过物料衡算可以确定原料、产品、副产品中某些未知的物料量;掌握物料的利用程度,从而找出减少副产品、废料和提高原料利用率的途径。

1-3-2 能量衡算

能量衡算是基于能量守恒定律。根据此定律,输入操作过程的能量等于操作后输出的能量。

能量可以同进入设备的物料一起输入和随物料一起输出,或者分别输入或输出。

同物料一起输入或输出的能量包括这些物料的内能(热能、化学能等)、位能和动能;而不随物料输入或输出的能量则有通过器壁输入或输出的热量,泵和压缩机所消耗的机械功等。

通过能量衡算可以求得在流体输送和压缩时所需要的动力,在加热和冷却时所需要供给和导出的热量,在绝热情况下进行混合或反应时物系的温度变化等。在工艺过程的开发和设备的设计中,通过能量衡算可以确定生产的工艺条件和设备尺寸;在生产操作中,通过能量衡算可以考察能量的损耗,寻求节能的有效途径。

1-3-3 平衡关系

不论是传热、传质还是化学反应过程,在经过足够的时间后,最终均能达到平衡状态。例如,热量从热的物体传向冷的物体,一直进行到两物体的温度相等时为止。又如,盐在水中溶解时,一直进行到溶液达到饱和为止。此时液相与固相处于平衡状态。在吸收、蒸馏、萃取、结晶等过程中也存在着相平衡状态。在化学反应中,当正逆两反应速度相等时,反应达到平衡。

平衡是在一定条件下物系变化可能达到的极限。除非影响平衡的条件发生变化,否则物系变化的极限不会改变。通过平衡关系可以判断物系变化能否进行,以及能进行到何种程度。因此,平衡关系对于许多化工生产过程具有重要的意义。

1-3-4 过程速率

任何物系如果不是处于平衡状态,则必然会发生使该物系趋向于平衡的变化。通常是偏离平衡状态愈远,则变化过程的速率愈大。因此,物系状态与平衡之间的差距是决定过程速率的推动力,此推动力愈大,则过程速率也就愈大;而物系愈接近于平衡状态,则推动力和过程速率也就愈小;当达到平衡状态时,过程速率变为零。

例如,决定物质传递或热量传递速率的推动力是浓度差、分压差或温度差。设在时间 τ 内传递的物质质量或热量为 Q [kg或kJ],则传递速率 $dQ/d\tau$ 与垂直于传递方向的面积 A 及推动力 ΔM 成正比:

$$dQ/d\tau = K \cdot A \cdot \Delta F = \Delta F / (1/K \cdot A)$$

式中 K 为传递速率系数。此式表示传递速率与 ΔF 成正比, 而与 $1/K \cdot A$ 成反比, 它与电学中的欧姆定律 $I[A] = \frac{V[V]}{R[\Omega]}$ 具有相同的形式, 因此 $1/K \cdot A$ 可以视为过程的阻力, 而过程的速率可以表示为:

$$\text{过程速率} = \frac{\text{推动力}}{\text{阻力}}$$

变化过程的速率是确定化工设备尺寸的主要因素, 因为过程速率大, 则设备尺寸可以减少, 从而降低设备的投资。

1-3-5 经济核算

在设计具有一定生产能力的设备时, 选用不同的材料、不同的设备型式及操作条件, 可以提出多种不同的设计方案, 但是最终应该从技术经济的观点出发进行比较, 即从设备的造价、操作的难易、人力、水、电和燃料的消耗、耐用年限等多方面进行综合评价, 从中选择经济上最有利的方案。

在进行经济评价时, 设备造价和耐用年限折算成设备费(摊派到单位产品上的设备折旧费), 而消耗的人力、水电、燃料的费用则总括为操作费。例如, 在确定输送流体的管道时, 若选用小的管径, 则可降低设备费, 而由于管径小, 阻力大, 则需要消耗较多的动力, 从而操作费用增加。又如, 在用某一类型的冷却器进行流体的冷却时, 若增大冷却面积, 则设备费用增大, 然而却可以减少冷却水的用量, 从而使操作费降低。为此需要通过经济核算来确定最经济的设备尺寸。

§ 1-4 化学工业与节能问题

1-4-1 化工节能的意义

自从 1973 年在资本主义世界发生石油危机以来, 人们越来越清楚地看到能源问题的重要性。我国的能源建设自解放以来有了很大的发展(参看表 1-1)。1986 年我国的原煤产量为 8.7 亿吨(居世界第二位), 原油产量为 1.31 亿吨(居世界第六位)。但是应该看到, 我国也是能源消费大国(居世界第三位)。因此, 在积极进行能源开发的同时, 也应把能源的节约放在重要地位。

表 1-1 我国能源的发展

	1949	1952	1965	1978	1986
原煤/万吨	3200	6600	23200	61800	87000
原油/万吨	12	44	1131	10405	13100
发电量/亿度	43	73	676	3566	4455

煤、石油和天然气既是化学工业的燃料和动力,也是化学工业的重要原料。化学工业是耗能工业,它所消耗的能量(包括煤、石油、天然气、电力等)占全国总能量消耗的 13% 左右,仅次于冶金部门,占第二位。可见,化工生产中的节能显得更为重要。

过去我们的一些化工生产部门,由于工艺技术落后,设备陈旧以及管理等方面的原因,单位产品的能量消耗与先进国家相比有较大差距,尤以合成氨、烧碱、电石、炭黑等产品消耗能量较高。例如,我国有的小型合成氨厂每吨合成氨能耗为 61740MJ,而引进的大型合成氨厂仅为 44000MJ;我国大中型烧碱厂生产每吨烧碱综合能耗为 2.0—2.2 吨标准煤^①,而国外则为 1.3—1.5 吨标准煤。单位产品的能耗量是工艺技术是否先进的重要标志,也直接影响生产的经济效益,因此降低能耗是化工生产中的重大课题。

1-4-2 化工节能的途径

化工节能的途径主要有以下几个方面:

1. 原料路线和生产方法的选择

化工生产中的能量消耗,随原料和方法的不同而有很大差异。以合成氨为例,按世界先进水平计算,以天然气为原料时,每生产一吨合成氨的能耗为 3200 MJ,以重油为原料时为 37600MJ,以煤为原料时为 53000 MJ。因此,应从节约能量消耗出发,同时根据我国资源的实际情况,对所用原料和生产工艺进行选择。

又如合成苯酚。过去曾采用过苯的磺化、碱熔和酸解的路线,消耗大量的硫酸和烧碱。而现在用异丙苯制苯酚,同时副产丙酮。成本和能耗都大幅度降低。

再以合成氨厂脱除变换气中的二氧化碳为例,采用加压水洗法能耗为 5600 MJ,采用碳酸丙烯酯法能耗为 2200MJ,还有些方法能耗更低。

因此要不断开发新工艺,研制新催化剂、新溶剂、新材料,以达到节约能量降低成本的目的。

2. 余热的合理应用

很多化学反应是放热反应,应该回收利用。例如,硫酸生产中,可以在硫铁矿焙烧炉安置余热锅炉,每生产一吨硫酸可副产一吨蒸气。

在很多化学反应过程和蒸发、蒸馏等单元操作过程中,常常需要先把物料加热到一定温度,在过程结束时,又要把产品冷却降温。在化工生产中普遍采用热交换技术,使热量得到充分利用。

3. 采用节能新设备

精馏操作能耗很大,采用高效率精馏塔可以降低回流比,节约能耗。

在氯碱工业中,用金属阳极电解槽代替石墨阳极电解槽,每吨烧碱可节约电能 900—1080MJ;碱液蒸发采用逆流三效蒸发代替顺流双效蒸发,每吨烧碱可节省 1—1.5 吨加热用

^① 标准煤耗是将能量的消耗折算成发热量 29.3(MJ/kg)的“标准煤”的消耗。

蒸气。

4. 实现最优化操作

利用电子计算机对多个操作参数进行控制,使生产在最优条件下进行,从而提高产率,节约能量。

5. 节约用水

节约用水可以减少水在输送中所消耗的能量,是间接节能措施,特别是在我国华北、西北等缺水地区,更具有特殊意义。

在化工生产中,冷却水的消耗占总用水量的80%以上。主要节约用水的途径有二:一是用空气冷却代替水冷却,在这方面炼油厂采用的比较普遍,在化工行业中也应推广;另一是冷却水采用封闭循环,同时要增设水净化设备以保证水的质量,避免冷却器的结垢。

6. 采用高效率、高参数锅炉

一般化工厂均自备锅炉生产蒸汽,采用热效率高的高参数(压力高、温度高、蒸发量大)的锅炉,并根据工艺要求,附设背压式发电机组,使蒸汽得到两次利用,可以节约大量燃料用煤。

§ 1-5 化工污染与防治

化学工业是使环境造成严重污染的主要工业部门之一。化工厂在生产过程中排放出来的废气、废水、废渣(通称“三废”),若不加治理、直接向环境排放,则会使环境受到污染和破坏,有害于人类及其他生物的正常生存和发展。

1-5-1 化工污染物的来源

在化学反应过程中,由于受到原料纯度的影响和反应条件的限制,有些原料往往不可能全部转化为产品,这样就会有一部分物料作为废物排入环境。例如,在硫酸生产过程中,二氧化硫转化率一般为96—98%,剩余的二氧化硫就随着吸收塔尾气进入大气。又如,合成氨厂所用的氮氢混合气中含有一定量的惰性气体,当氮氢混合气在通过合成塔的循环过程中,惰性气体在循环气中逐渐积累增多,为了避免惰性气体的浓度过高影响正常操作的进行,就要把一部分循环气放空。

有些反应,产物不止一种,除了所需要的目的产物外,还伴随着生成联产物,如果这种联产物尚无法利用,就常作为废物排弃。例如湿法磷酸生产过程中,就有固体废弃物——磷石膏。一些复杂的反应,除了主要产物外,还会因平行反应、连串反应而生成副产物。当这些副产物还不能回收利用时,也常作为废物排弃。

在原料或产品精制过程中,要除去那些对生产过程或产品质量有害的物质;在反应过程中,常加入催化剂和各种添加剂,这些物质在分离出来后,有的就成为废弃物。

此外,在化工厂的加热炉、蒸汽锅炉中,燃料燃烧时,要排放大量的废气和炉渣;冷却水在

用于直接冷却时,排水中将含有较多的污染物,用于间接冷却的冷却水中也往往加入防腐剂,杀藻剂(铬酸盐、磷酸盐等),这种水一旦排放也会造成对环境的污染。

化学工业中对大气和水质污染的主要来源及其治理方法如表 1-2 和表 1-3 所示。

表 1-2 化学工业对大气污染的主要来源及治理方法

污染物质	污 染 源	造成污染的原因	处 理 方 法
光化学烟雾	汽车 炼油厂	因排放大量的氮氧化物、碳氢化物等,在紫外线照射下形成烟雾	限制氮氧化物、碳氢化物、一氧化碳等含量高的气体的排放。
氮氧化物	硝酸厂,染料厂等有机合成厂	硝酸厂尾气吸收不完全,有机物硝化反应放出的氮的氧化物。	采用化学吸收法或在催化剂存在下将氮的氧化物还原成氮。
二氧化硫	硫酸厂、石油化工厂、钢铁厂、有色金属冶炼厂	硫酸厂因 SO_2 转化率低,尾气未经回收排入大气;石油化工厂原油和有色金属冶炼厂矿物原料中含硫化物	对排放尾气进行脱硫处理,有色金属冶炼厂的二氧化硫烟气用于制硫酸。
氟化氢、四氟化硅等	磷肥厂 电解铝厂	磷矿石与硫酸反应生成;电解铝时,因冰晶石分解。	将含氟气体用水吸收。
粉尘	水泥厂、炼铁厂、发电厂、锅炉	固体物料破碎时排放出来的粉尘;水泥转窑、各种窑炉燃烧煤及重油时排放的烟尘。	采用电除尘、湿法除尘、旋风除尘、袋滤机。

表 1 3 化学工业中水质污染的主要来源及治理方法

污染物质	污 染 源	造成污染的原因	处 理 方 法
污泥	纸浆厂,造纸厂	木材等造纸原料中所含木质素、半纤维素、纤维素等,在腐败、发酵过程中形成。	将排水中的悬浮物经沉降、过滤等方法除去。
氰化物	电镀厂,焦化厂,煤气厂,丙烯腈厂	电镀厂的电镀液中,净化煤气的洗涤水中以及丙烯腈工厂的废液中均含有。	用氯或漂白粉进行氧化分解,用含特殊菌的活性污泥处理。
苯酚及酚类	焦化厂,煤气厂,染料厂,酚醛塑料厂	净化煤气时的洗涤水,以酚为原料的有机合成厂排放的废水。	先用吸附或溶剂萃取法回收酚后用生物化学法处理(活性污泥法)。
铬(六价铬)	镀铬厂,生产铬酐和铬盐的工厂	六价铬有毒。	
镉	锌冶炼厂	闪锌矿中含有镉,有毒、引起骨痛病	采用锌置换法或电解法从废水中彻底除净。
汞	氯乙烯厂,乙炔法制乙醛厂,汞阴极法烧碱厂	用汞盐作催化剂的工厂及用汞阴极电解槽的烧碱厂的废水中均含汞	加入金属锌、铁等将汞置换出来,或用离子交换树脂将汞离子吸附。
油的乳状液	石油炼制厂,肉食、鱼类加工厂	石油馏分(主要是润滑油馏分)用碱洗时形成乳状油以及肉类加工厂含油脂的废水。	加入去乳化剂,或加入钙镁盐类的水溶液,使乳液破坏而后分离。

续表

污染物质	污 染 源	造成污染的原因	处 理 方 法
酸、碱	炼油厂,生产酸、碱的工厂	在精制石油馏分时用硫酸及烧碱液洗涤。	硫酸用石灰中和,碱用酸中和。
BOD* 高的废水	食品厂,肉类加工厂,造纸厂,印染厂。	废水中含可溶性有机物及悬浮物过多,妨碍了微生物的繁殖,使废水不能净化。	采用活性污泥处理,或用药品凝集沉淀法或用药品处理法。

*BOD(生物需氧量):当水中有机物质在被好氧性微生物分解时所需要的氧量,用 ppm 或 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示,是表示水中有机物含量的间接指标。

COD(化学需氧量):用氧化剂将水中可氧化物质氧化所消耗的氧化剂折合成氧的量,用 ppm 或 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示,是水质污染程度的重要指标之一。

1-5-2 化工污染的防治

为了防止环境的污染,我国已公布了环境保护法,并对各种不同生产厂分别制订了污染物的排放标准。在建设新厂时,对于防止污染的设施必须与主体工程同时设计,同时施工、同时投产;对已投产的工厂,应积极进行治理,使各项有害物质的排放尽快达到国家规定的标准。

化工污染的防治可以以下几个方面着手

1. 控制污染源

从改革生产工艺着手,把“三废”消灭于生产过程中。其中包括:

(1) 通过改变原料路线和生产方法,以减少“三废”的污染。

例如,用乙炔为原料生产氯乙烯,需要用氯化汞作催化剂,电解食盐水制烧碱时,采用汞阴极电解槽,这些都会造成汞的污染。如果改用乙烯氧氯化法生产氯乙烯,在烧碱厂废除汞阴极电解槽,则汞的污染源将自行消除。

(2) 淘汰有毒产品,生产少污染或无污染的新产品。例如,开发高效低毒的新农药以代替传统的高毒性、易污染的旧农药。

(3) 通过改进设备和改进操作,使污染源得到控制。例如,在用水冷却气体时,避免采用污染物与水直接接触的直接冷却法,代之以间接冷却法。在用蒸汽加热蒸馏时,将直接蒸汽汽提改为用蒸汽加热再沸器,均可以减少含污废水的排放量。

2. 采用封闭循环和综合利用

封闭循环是将生产系统的排放物经过一定处理步骤后,重新送回系统,从而形成一个循环系统,使排放物中所带的未反应物或中间产物又返回到系统,再次被利用。采用封闭循环不仅可以避免污染物的排放,还能减少或杜绝物料的浪费。

物料的综合利用是解决减少污染物排放的有效方法。将某一生产过程中的副产物和废物,用作另一生产原料,即减少三废的污染,又能使物料得到有效利用。例如,在有色金属冶炼厂,用金属硫化矿焙烧排出的含二氧化硫烟气作为生产硫酸的原料,在石油炼制厂,用炼厂气作为有机