

高等学校交流讲义

无机物工艺过程原理

华东化工学院等院校編



2 中国工业出版社

81.11
235.1
C2

高等学校交流讲义



无机物工艺过程原理

华东化工学院等院校編

31421710

中国工业出版社

本书系根据华东化工学院等院校自编讲义选编而成,作为高等学校交流讲义。参加选编工作的有华东化工学院、天津大学、大连工学院、成都工学院、华南化工学院、北京化工学院、山西化工学院、乌溪江化工学院、上海化学工业专科学校、大连工业专科学校等十个院校。

本书讲述无机物工学用到有关的热力学与动力学基本原理,以培养学生对工艺过程的分析能力,为学习无机物工学与无机物工厂设备计算打下基础。全书共分十章。计热力学函数、热力学函数计算与图表应用、压缩与膨胀、冷冻循环、溶液性质、气液平衡、水溶液相平衡、化学平衡、多相反应和气固相催化动力学。

本书可供高等学校五年制的无机物工学专业使用,四年制的也可使用。篇幅和内容是按照讲课60学时的份量安排的,讲课学时较少的的五年制或四年制的无机物工学专业采用本书时,可作适当的删减。

无 机 物 工 艺 过 程 原 理

华东化工学院等院校编

※

中国工业出版社出版(北京后厂胡同10号)

(北京市书刊出版业许可出字第110号)

化工印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

※

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $11\frac{1}{8}$ ·字数278,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印数0001—4533·定价(10-6)1.60元

统一书号: 15165·972(化工-71)

緒 言

无机物工业的生产过程是相当复杂的。例如氨的合成,从原料到产品,包括很多过程:气化,脫硫,变换,水洗,銅洗,合成等。这些过程,总的来說,可以归納为物理变化过程和化学变化过程两大类。

物理变化过程在无机物工厂中多种多样,大体上可归納为膨脹与压縮的过程,加热与冷却的过程,混合与分离的过程,以及相变过程等。

这些过程之所以能够进行,首先在于內因,即在于物质本身具有可压縮或膨脹的性能;具有接受热量或放出热量的能力等。此外,还受外界因素的影响,例如压差、温差、濃差等,从而迫使过程进行。

化学变化过程在无机物工厂中是主要的过程。它的形式也是很多的,象合成氨工厂中,就有固体燃料的气化、半水煤气中一氧化碳的轉化、氨的合成等。伴随着这些过程进行,同时有物理变化与化学变化;引起化学变化的原因,同样首先是內因,在于物质本身具有与其他物质进行反应的能力,再通过一些外因,例如温度、压力、催化剂、光、声、电磁等也能促使化学变化过程加速或变慢。

从上面简单的介紹,可以知道,在无机物工厂中所进行的过程,总不外乎物理变化过程和化学变化过程。我們化工工作者为了要使工厂生产順利进行,并进一步增加产量、提高质量、就必须对上述过程进行研究,摸到这些过程的規律。这样在了解規律以后,就进一步运用这些規律,發揮人們的主观能动性,来发展生产。

工艺过程原理讲授热力学和动力学原理,分析研究有关无机

物工业生产中物理和化学的变化过程。并討論这些过程的实质、过程进行的限度、进行的方向、途径、速率、影响过程进行的因素、以及伴随着过程进行的能量变化等，从而全面地了解这些过程的情况，摸清这些过程的客观规律。

这门课程与无机物工学有所区别。它不是介绍实际生产中某一个别的具体过程，而是将实际生产中许多有共同特点的具体过程加以论述、分析研究他们的机理，阐明影响过程的因素等，做到从感性认识上升到理性认识，从实践提高到理论，以便再用理论去指导生产实践。因此它虽不讨论具体的工艺操作过程和設備，但为工艺学打好一般的理论基础。

这门课程也不讨论无机物工厂生产具体设备的计算与設計，但由于它研究过程机理、途径、速度、以及过程中的能量变化，因而又为设备计算准备必需的理論根据。因此这门课程与设备設計紧密联系而又有所分工。

这门课程又是在物理化学的基础上进行的。它是在物理化学知識的基础上，深入一步来阐明实际生产中的理論問題。它着重于工艺上的需要，着重于实际的应用。因此除了必需的复习和巩固物理化学知識以外，在内容上尽可能不与物理化学产生不必要的重复。同时，又須紧密地联系生产，結合实际，使不致成为无的放矢。

目 录

緒論	7
第一章 热力学函数	9
1-1 內能	9
1-2 焓	10
1-3 熵函数	12
1-4 等容位	22
1-5 等压位	24
参考文献	26
第二章 热力学函数計算和图表应用	27
2-1 物态 $P-V-T$ 关系的表示	27
2-2 培太-勃里其曼气态方程式	28
2-3 压縮因子及普遍化压縮因子图	29
2-4 对比物态定律	31
2-5 普遍化物态方程式	35
2-6 混合气体的 $P-V-T$ 关系	36
2-7 液态的 $P-V-T$ 关系	37
2-8 热力学函数計算	40
2-9 热力学性质图表	53
2-10 液体热力学性质的計算	57
2-11 混合物热力性质的計算	61
参考文献	61
第三章 气体的压縮与膨胀	62
3-1 往复压縮机	64
3-2 气体的膨胀	79
参考文献	95
第四章 深度冷冻工作循环	96
4-1 气体液化最小功	96
4-2 利用节流膨胀的工作循环	97

4-3 对外作工的絕热膨胀循环	111
4-4 逐級液化工作循环	121
4-5 各种冷冻循环比較	122
参考文献	123
第五章 溶液的一般性质	124
5-1 偏微克分子变量	125
5-2 偏微克分子变量的基本方程式	129
5-3 理想溶液	131
5-4 溶液的焓	134
参考文献	142
第六章 气液平衡	143
6-1 化学势与相平衡	143
6-2 逸度与化学势的关系	144
6-3 混合物或溶液的逸度	145
6-4 相的平衡組成	150
6-5 完全理想系的汽液平衡組成	151
6-6 理想系的平衡組成	153
6-7 非理想系行为	153
6-8 組份逸度系数 ϕ_i 的計算	158
6-9 吉布斯—杜安方程式	160
6-10 汽液平衡組成的計算	164
6-11 气液相之間的化学平衡	166
参考文献	177
第七章 水溶液相平衡	178
7-1 三元体系	179
7-2 四元体系	202
7-3 五元体系	232
参考文献	244
第八章 化学反应平衡	245
8-1 平衡和反应速度	245
8-2 等压位和平衡常数	247
8-3 平衡常数与平衡組成	249
8-4 平衡常数 K_p 的估計	252

8-5 绝对熵及其计算	257
8-6 温度对平衡常数 K_a 的影响	260
8-7 影响平衡组成的因素	262
8-8 非等温等压反应的平衡计算	267
参考文献	271
第九章 多相过程	272
9-1 伴有化学反应的吸收	272
9-2 液固过程——浸取	288
9-3 结晶	302
参考文献	309
第十章 气固相接触反应动力学	310
10-1 流动系气相反应速度表示方法	310
10-2 流动系气固接触反应速度表示方法	312
10-3 接触反应动力学与接触反应机理	323
10-4 外扩散过程对接触反应过程速度的影响	343
10-5 内扩散过程对接触反应过程的影响	350
参考文献	356

81.11
235.1
c2

高等学校交流讲义



无机物工艺过程原理

华东化工学院等院校編

31421710



中国轻工业出版社

本书系根据华东化工学院等院校自编讲义选编而成,作为高等学校交流讲义。参加选编工作的有华东化工学院、天津大学、大连工学院、成都工学院、华南化工学院、北京化工学院、山西化工学院、乌溪江化工学院、上海化学工业专科学校、大连工业专科学校等十个院校。

本书讲述无机物工学用到有关的热力学与动力学基本原理,以培养学生对工艺过程的分析能力,为学习无机物工学与无机物工厂设备计算打下基础。全书共分十章。计热力学函数、热力学函数计算与图表应用、压缩与膨胀、冷冻循环、溶液性质、气液平衡、水溶液相平衡、化学平衡、多相反应和气固相催化动力学。

本书可供高等学校五年制的无机物工学专业使用,四年制的也可使用。篇幅和内容是按照讲课60学时的份量安排的,讲课学时较少的的五年制或四年制的无机物工学专业采用本书时,可作适当的删减。

无 机 物 工 艺 过 程 原 理

华东化工学院等院校编

※

中国工业出版社出版(北京后厂胡同10号)

(北京市书刊出版业许可出字第110号)

化工印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行·各地新华书店经售

※

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ ·印张 $11\frac{1}{8}$ ·字数278,000

1961年8月北京第一版·1961年8月北京第一次印刷

印数0001—4533·定价(10-6)1.60元

统一书号: 15165·972(化工-71)

目 录

緒論	7
第一章 热力学函数	9
1-1 內能	9
1-2 焓	10
1-3 熵函数	12
1-4 等容位	22
1-5 等压位	24
参考文献	26
第二章 热力学函数計算和图表应用	27
2-1 物态 $P-V-T$ 关系的表示	27
2-2 培太-勃里其曼气态方程式	28
2-3 压縮因子及普遍化压縮因子图	29
2-4 对比物态定律	31
2-5 普遍化物态方程式	35
2-6 混合气体的 $P-V-T$ 关系	36
2-7 液态的 $P-V-T$ 关系	37
2-8 热力学函数計算	40
2-9 热力学性质图表	53
2-10 液体热力学性质的計算	57
2-11 混合物热力性质的計算	61
参考文献	61
第三章 气体的压縮与膨胀	62
3-1 往复压縮机	64
3-2 气体的膨胀	79
参考文献	95
第四章 深度冷冻工作循环	96
4-1 气体液化最小功	96
4-2 利用节流膨胀的工作循环	97

05176

4-3 对外作工的絕热膨胀循环	111
4-4 逐級液化工作循环	121
4-5 各种冷冻循环比較	122
参考文献	123
第五章 溶液的一般性质	124
5-1 偏微克分子变量	125
5-2 偏微克分子变量的基本方程式	129
5-3 理想溶液	131
5-4 溶液的焓	134
参考文献	142
第六章 气液平衡	143
6-1 化学势与相平衡	143
6-2 逸度与化学势的关系	144
6-3 混合物或溶液的逸度	145
6-4 相的平衡組成	150
6-5 完全理想系的汽液平衡組成	151
6-6 理想系的平衡組成	153
6-7 非理想系行为	153
6-8 組份逸度系数 ϕ_i 的計算	158
6-9 吉布斯—杜安方程式	160
6-10 汽液平衡組成的計算	164
6-11 气液相之間的化学平衡	166
参考文献	177
第七章 水溶液相平衡	178
7-1 三元体系	179
7-2 四元体系	202
7-3 五元体系	232
参考文献	244
第八章 化学反应平衡	245
8-1 平衡和反应速度	245
8-2 等压位和平衡常数	247
8-3 平衡常数与平衡組成	249
8-4 平衡常数 K_p 的估計	252

8-5 绝对熵及其计算	257
8-6 温度对平衡常数 K_a 的影响	260
8-7 影响平衡组成的因素	262
8-8 非等温等压反应的平衡计算	267
参考文献	271
第九章 多相过程	272
9-1 伴有化学反应的吸收	272
9-2 液固过程——浸取	288
9-3 结晶	302
参考文献	309
第十章 气固相接触反应动力学	310
10-1 流动系气相反应速度表示方法	310
10-2 流动系气固接触反应速度表示方法	312
10-3 接触反应动力学与接触反应机理	323
10-4 外扩散过程对接触反应过程速度的影响	343
10-5 内扩散过程对接触反应过程的影响	350
参考文献	356

緒 言

无机物工业的生产过程是相当复杂的。例如氨的合成,从原料到产品,包括很多过程:气化,脫硫,变换,水洗,銅洗,合成等。这些过程,总的来說,可以归納为物理变化过程和化学变化过程两大类。

物理变化过程在无机物工厂中多种多样,大体上可归納为膨脹与压縮的过程,加热与冷却的过程,混合与分离的过程,以及相变过程等。

这些过程之所以能够进行,首先在于內因,即在于物质本身具有可压縮或膨脹的性能;具有接受热量或放出热量的能力等。此外,还受外界因素的影响,例如压差、温差、濃差等,从而迫使过程进行。

化学变化过程在无机物工厂中是主要的过程。它的形式也是很多的,象合成氨工厂中,就有固体燃料的气化、半水煤气中一氧化碳的轉化、氨的合成等。伴随着这些过程进行,同时有物理变化与化学变化;引起化学变化的原因,同样首先是內因,在于物质本身具有与其他物质进行反应的能力,再通过一些外因,例如温度、压力、催化剂、光、声、电磁等也能促使化学变化过程加速或变慢。

从上面简单的介紹,可以知道,在无机物工厂中所进行的过程,总不外乎物理变化过程和化学变化过程。我們化工工作者为了要使工厂生产順利进行,并进一步增加产量、提高质量、就必须对上述过程进行研究,摸到这些过程的規律。这样在了解規律以后,就进一步运用这些規律,發揮人們的主观能动性,来发展生产。

工艺过程原理讲授热力学和动力学原理,分析研究有关无机

物工业生产中物理和化学的变化过程。并討論这些过程的实质、过程进行的限度、进行的方向、途径、速率、影响过程进行的因素、以及伴随着过程进行的能量变化等，从而全面地了解这些过程的情况，摸清这些过程的客观规律。

这门课程与无机物工学有所区别。它不是介绍实际生产中某一个别的具体过程，而是将实际生产中许多有共同特点的具体过程加以论述、分析研究他们的机理，阐明影响过程的因素等，做到从感性认识上升到理性认识，从实践提高到理论，以便再用理论去指导生产实践。因此它虽不讨论具体的工艺操作过程和設備，但为工艺学打好一般的理论基础。

这门课程也不讨论无机物工厂生产具体设备的计算与設計，但由于它研究过程机理、途径、速度、以及过程中的能量变化，因而又为设备计算准备必需的理論根据。因此这门课程与设备設計紧密联系而又有所分工。

这门课程又是在物理化学的基础上进行的。它是在物理化学知識的基础上，深入一步来阐明实际生产中的理論問題。它着重于工艺上的需要，着重于实际的应用。因此除了必需的复习和巩固物理化学知識以外，在内容上尽可能不与物理化学产生不必要的重复。同时，又須紧密地联系生产，結合实际，使不致成为无的放矢。

第一章 热力学函数

热力学函数可以分成两大类。第一类是只与第一定律有关的函数；第二类函数则与第一、第二两定律都有关，但与第二定律的关系更大。第一类函数有二：即内能 U 与焓 H ，后者又称为热焓。学者必须将 H 与 Q 区别清楚。焓非热量，而 Q 则为流动的热量；焓为状态函数，而 Q 则不是状态函数。有关第二定律的函数则为绝对温度 T 、熵 S 、等容位 F 及等压位 Z 。这四个函数除 T 外都是物系的容量性质。本书所用符号，如无特别说明，都指单位质量或单位克分子而言。现在分别讨论这些函数。

1-1 内 能

内能是物系的性质，按热力学第一定律可知：

$$dU = dQ - dW \quad (1-1)$$

此处必须说明，因 dU 是一状态函数的导数，所以是一个全微分，但 dQ 及 dW 仅示热及功的无限小量，并非任何函数的导数。故物系由状态 1 变至状态 2 时， dU 可积分为 $U_2 - U_1$ ，而 dQ 及 dW 则否：

$$\int_1^2 dU = U_2 - U_1 = \int_1^2 dQ - \int_1^2 dW \quad (1-2)$$

U 值的积分不必考虑到变化的途径，因 U 是物系的性质，其值由状态而决定；但 Q 及 W 则均非物系的性质，不能由物系的状态决定，须随变化所循的途径而变动。

因不知 U 的绝对值，故我们仅计算其差数 ΔU 。但为简便起见，亦可任意定一个标准的状态，称之为 $U=0$ ，作为计算的基准。

内能是容量性质，因内能与物系的量成正比例。