

无机物工艺计算

〔苏联〕M.E. 波任 等著

化学工业出版社

V1.11
313

无机物工艺计算

[苏联]M. E. 波任等 著

丁德承等译

苏裕光等校

化学工业出版社

本书列举无机物：硫酸、合成氨和硝酸、磷酸、无机肥料、无机盐类、纯碱和烧碱产品生产基本过程的工艺计算。在第二版中（第一版1966年）反映了苏联和其他国家工艺上的最新成就和电算程序。本书的全部计算，均采用国际单位制。

本书可作为高等学校化工工艺专业和化学系学生的教学参考书，也可以供基本化学工业部门的工程技术人员学习参考

М. Е. Позин
РАСЧЕТЫ ПО ТЕХНОЛОГИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ», ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
издание второе переработанное 1977

无机物工艺计算
丁德承等译 苏裕光等校

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

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 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 $17\frac{5}{8}$ 字数469千字印数1—5,650

1981年12月北京第1版1981年12月北京第1次印刷

统一书号15063·3289定价2.15元

序 言

本书是高等学校学生“无机物工艺学”课程计算方面的教学参考书。本书的基本目的是使学生具有工程计算的技能。

众所周知，工艺计算是建立在实现工艺过程的物理化学原则上的，并对过程作定量的说明。它包括反应产率和过程速度的计算，物料流和热力流的计算，生产状况的最佳化，设备的尺寸和数量的确定，以及原料、能量和其他生产消耗量的确定等等。学生们在普通技术训练和学习物理化学、化工过程及设备以及其它一些课程时，做过部分这样的计算，如反应平衡的理论计算，典型设备计算。

因此，本书的基本内容是生产过程或者它们的个别单元的物料和热量计算（平衡），以及不属于典型化工设备的某些生产设备的计算。这些计算是根据无机物工艺课程现行大纲编成的，包括了该课程的基本章节（硫酸、合成氨和硝酸，磷酸，无机肥料，纯碱和烧碱）。

本书第一版问世已过去十年多了。在这期间无论在工业技术和工程计算方法上都发生了重要的变化。为了与这些变化相适应，本书第二版重新进行了修改，在书中既反映了国内外工艺的最新成就，也反映了新的计算方法。

近年来，在工程计算方面广泛使用数字计算机。但是就是使用计算技术，工程师也必须作出计算的总方案。计算工作的这部分在本书中介绍了利用电子计算机计算的某些例子。同样地也能完成其他过程的计算。为了使完成这样的任务容易起见，在附录中有Algol-60程序语言简介。

计算中采用了国际单位制《SI》的计量值。但在某些情况下，作者被迫使用目前仍被应用的工程单位制，这是因为在手册中的

许多数值（例如，反应平衡常数值及其他等等）只列出工程单位制。当有可能的时候都作了相应的换算，在所有这样的情况下计算结果都以国际单位制表示。计量值换算表载于附录。

在计算中如果不说明气体的状态参数，则气体体积是指在标准状态下的(273K, 1.013×10^5 帕)，这个说明适用于包括气体体积的各种量——体积热容，体积流速和其他等等。在不作专门说明的场合，气体组成以体积百分数表示，而固体和液体则用质量百分数表示。

作者感谢B.B.佩奇科夫斯基和B.H.别洛夫，他们对本书手稿提出了宝贵的意见。

我们也欢迎对本书提出进一步改进的意见。

作者

目 录

序言

第一章 表示物质浓度的方法、工业物料的组成	1
第一节 气体混合物.....	1
第二节 表示溶液浓度的方法.....	6
一、浓度的单位.....	6
二、溶液浓度的换算.....	7
第三节 固体物料的组成和特性.....	12
第四节 溶液及其它物质的稀释和混合.....	15
第二章 硫酸	21
第一节 硫酸的性质.....	21
第二节 二氧化硫气体的制取.....	27
一、硫铁矿的焙烧.....	27
二、用沸腾炉焙烧硫铁矿.....	46
三、以石膏制取二氧化硫气体.....	50
第三节 接触法制造硫酸.....	52
一、炉气的净化.....	52
二、二氧化硫气体的接触氧化.....	64
三、转化器的计算方法.....	77
四、在具有沸腾层的转化器中二氧化硫的氧化.....	80
五、三氧化硫的吸收.....	88
第四节 由硫化氢制造硫酸.....	97
一、硫化氢的燃烧.....	97
二、有水蒸汽存在时二氧化硫气体的氧化.....	102
三、硫酸蒸汽的冷凝.....	104
第五节 亚硝基法制造硫酸.....	107

第六节 硫酸的浓缩	117
第三章 制氢	123
第一节 甲烷转化	123
第二节 一氧化碳变换	142
第三节 气体脱除硫化氢、二氧化碳和一氧化碳	159
一、气体脱除硫化氢	159
二、气体脱除二氧化碳	164
三、脱除一氧化碳	166
第四章 合成氨	168
第五章 硝酸	202
第一节 氨的氧化	203
第二节 一氧化氮的氧化	218
第三节 四氧化二氮和三氧化二氮的生成	228
第四节 把氮氧化物加工成硝酸	232
第六章 磷酸	280
第一节 萃取磷酸	280
第二节 热法磷酸	326
第七章 无机肥料	349
第一节 重过磷酸钙	349
第二节 普通过磷酸钙	379
第三节 硝酸铵	392
第四节 尿素	400
第五节 氯化钾	406
第六节 复合肥料	411
一、磷酸铵（安福粉）	411
二、硝磷酸铵钾	419
三、硝酸分解磷矿制造多元肥料	429
四、硝酸硫酸法制造硝磷酸钾	441
第八章 纯碱和烧碱	454
第一节 纯碱	454

一、概述	454
二、盐水精制	457
三、盐水的吸氨	460
四、氨盐水的碳化和碳酸氢钠的过滤	471
五、碳酸氢钠的煅烧	480
六、蒸馏(氨的回收)	486
七、二氧化碳和石灰的制取(石灰石或白垩的焙烧)	500
第二节 烧碱	509
一、亚铁酸盐法生产烧碱	509
二、石灰法生产烧碱	519
附录 I. ALGOL-60 算法语言简述	526
附录 II. 某些物理量的国际单位制单位	535
附录 III. 一些物质的性质	537
参考文献	556

第一章 表示物质浓度的方法、 工业物料的组成

第一节 气体混合物

体积为 $v_1, v_2 \cdots v_n$ 和分子量为 $M_1, M_2 \cdots M_n$ 的 n 组分气态混合物的质量（克）等于：

$$\left(v_1 \frac{M_1}{22.4} + v_2 \frac{M_2}{22.4} + \cdots + v_n \frac{M_n}{22.4} \right) = \sum_1^n v \frac{M}{22.4}$$

式中 22.4升——在 273K 和 101.32×10^3 帕（0°C 和 760 毫米汞柱）时，1 摩尔气态物质的体积^①。

因为混合物的体积

$$V = v_1 + v_2 + \cdots + v_n$$

所以 1 立方分米混合物的质量为

$$\begin{aligned} & \frac{v_1(M_1/22.4) + v_2(M_2/22.4) + \cdots + v_n(M_n/22.4)}{v_1 + v_2 + \cdots + v_n} \\ &= \frac{\sum_1^n v(M/22.4)}{V} \end{aligned}$$

气体混合物的平均分子量 M （在它们性质的加和性情况下）等于：

$$M = 22.4 \frac{\sum_1^n v(M/22.4)}{V} = \frac{v_1 M_1 + v_2 M_2 + \cdots + v_n M_n}{v_1 + v_2 + \cdots + v_n}$$

如果气体混合物各组分的分压为 $p_1, p_2 \cdots p_n$ ，则气体混合物

① 某几种气体的摩尔体积偏离 22.4。但对于工业上的计算完全可以采用此值。

的总压力 P 等于:

$$P = p_1 + p_2 + \cdots + p_n$$

显然

$$p_1 = \frac{Pv_1}{V}; \quad p_2 = \frac{Pv_2}{V}; \quad p_n = \frac{Pv_n}{V}$$

和

$$p_1 : p_2 = v_1 : v_2; \quad \cdots p_1 : p_n = v_1 : v_n$$

在同一条件下, 等体积的各种气体含有相同的分子数; 因此

$$p_1 : p_2 : \cdots = v_1 : v_2; \quad \cdots = \mu_1 : \mu_2$$

式中 μ ——摩尔数。

组分的摩尔数

$$\mu_1 = \frac{v_1}{1 \text{ 摩尔体积}}; \quad \mu_2 = \frac{v_2}{1 \text{ 摩尔体积}}$$

等等。

气体混合物各组分的浓度常用体积百分数表示。体积浓度 ($v_1/V \times 100$) 数值上同组分的分压分数 ($p/P \cdot 100$) 和组分的摩尔浓度 ($\mu_1/\mu \times 100$) 是一致的。

气体混合物中组分 i 的质量% 等于

$$A_i = \frac{v_i(M_i/22.4)}{\sum_{i=1}^n v_i(M_i/22.4)} \times 100 = \frac{M_i v_i}{M_1 v_1 + M_2 v_2} \times 100$$

(1-1)

体积

$$v_i = \frac{g_i/M_i}{g_1/M_1 + g_2/M_2 + \cdots} \times 100$$

上式中 g_i ——混合物中 i 组分的质量含量。

气态物质的压力, 体积和温度 T (K) 之间的关系由气体的状态方程式确定 (门捷列夫—克拉佩隆方程式):

对于 1 摩尔气体 $PV = RT$

对于 n 摩尔气体 $PV = nRT = (G/M)RT$

上式中 G ——气体质量

R ——气体常数，等于8.314焦耳/摩尔·K。

如果气体处在某一条件下(P, T)而需要确定它在另一种条件下(P', T')的体积或质量，则利用公式：

$$\text{对于体积换算 } V_{P', T'} = \frac{V_{P, T} T' P}{T P'}$$

$$\text{对于质量换算 } G = \frac{V_{P, T} T' P M}{T P' \times 22.4}$$

当 $T = \text{常数}$ 时，气体混合物中饱和蒸气的分压 $p_{\text{饱和}}$ 与总压力无关，是一定值。

在 101.32×10^3 帕和 T K 时，1摩尔气体或蒸气所占体积等于 $22.4(T/273)$ 分米³。如果在这一温度时蒸气压力等于 $p_{\text{饱和}}$ ，则1摩尔体积等于：

$$22.4 \frac{T}{273} \times \frac{101.32 \times 10^3}{p_{\text{饱和}}}$$

因此，在温度 T 和压力为 $p_{\text{饱和}}$ 时，1米³分子量为 M 的蒸气质量等于，克/米³：

$$G = \frac{1000 M}{22.4 \frac{T}{273} \times \frac{101.32 \times 10^3}{p_{\text{饱和}}}} = 12 \times 10^{-2} \frac{M p_{\text{饱和}}}{T}$$

(1-2)

知道了1米³混合物中饱和蒸气的质量含量以后，就可以计算其压力：

$$p_{\text{饱和}} = \frac{1}{12 \times 10^{-2}} \times \frac{GT}{M} = 8.33 \frac{GT}{M}$$

按照下式计算干气体的体积

$$V_{P, T \text{干}} = \dot{V}_{P, T \text{湿}} \frac{P - p_{\text{饱和}, T}}{P}$$

式中 $p_{\text{饱和}, T}$ ——在温度 T 时饱和水蒸汽的压力。

把干气体的体积 $V_{(T, P) \text{干}}$ 和湿气体的体积 $V_{(T, P) \text{湿}}$ 换算成标准状

态 (273 K 和 101.32×10^3 帕) 按下列公式进行:

$$V_0 = V_{(T, p) \text{ 干}} \times \frac{273}{T} \times \frac{P}{101.32 \cdot 10^3}$$

$$= V_{(T, p) \text{ 湿}} \times \frac{273}{T} \times \frac{P}{101.32 \cdot 10^3} \cdot \frac{P - p_{\text{饱和}, T}}{P}$$

当水蒸汽平衡压力随温度变化而变化的条件下, 为了把处于 p 和 T 时湿气体体积换算成 p' 和 T' 时的湿气体体积, 可用公式

$$V_{(T', p') \text{ 湿}} = V_{(T, p) \text{ 湿}} \times \frac{P - p_{\text{饱和}, T} T'}{P' - p_{\text{饱和}, T'} T'}$$

同样地, 在不同条件下气体体积换算的公式:

$$V_{(T', p') \text{ 湿}} = V_{(T, p) \text{ 干}} \frac{P}{P' - p_{\text{饱和}, T'}}; \quad V_{(T', p') \text{ 干}} = V_{(T, p) \text{ 干}} \frac{P}{P'} \frac{T'}{T}$$

如果在任一温度时饱和水蒸汽的压力等于 $p_{\text{饱和}}$, 而必须算出 $G_{\text{标准}}$ ——即在标准状态时, 1 米³气体所含水蒸汽, 则可利用方程式 (1-2), 可是在这种情况下 T 不是饱和温度, 而是 273 K。

由此可以得出:

$$G_{\text{标准}} = 4.396 \times 10^{-7} M p_{\text{饱和}}$$

如果已知标准状态下 1 米³气体中水蒸汽含量, 则饱和水蒸汽压力可按下式算出:

$$p_{\text{饱和}} = 2.275 \times 10^6 \frac{G_{\text{标准}}}{M}$$

当气体分子离解时, 状态方程式具有如下的形式:

$$PV = i n R T = [1 + \alpha(m - 1)] n R T$$

式中 $i = n'/n = 1 + \alpha(m - 1)$ ——修正值, 等于离解以后气体的摩尔数 n' (考虑到没有离解的气体分子及其分解的产物) 对离解以前的气体摩尔数 n 之比;

α ——离解度, 其值等于已离解的分子数和离解以前分子总数之比;

m ——1 个分子原始气体分解成的质点数。

压缩气体的状态方程式:

$$PV = \xi RT$$

式中 ξ ——压缩系数，按下式计算

$$\xi = \frac{PV}{RT} = \sigma \frac{273}{T}$$

上式中 σ 为特性系数。

压力在 $9.8 \times 10^6 \sim 9.8 \times 10^7$ 帕 (100~1000 大气压) 和温度在 293~473 K 范围内，特性系数可按下列方程式确定：

$$\text{氮气 } \sigma = 0.801 + 1.269 \times 10^{-8}P + 4.33 \times 10^{-4}(T - 273)$$

$$\text{氢气 } \sigma = 0.990 + 7.352 \times 10^{-9}P + 3.76 \times 10^{-4}(T - 273)$$

氮氢混合气 ($3H_2 + N_2$) —

$$\sigma = 0.973 + 8.341 \times 10^{-9}P + 3.81 \times 10^{-4}(T - 273)$$

压力在 19.6×10^6 到 9.8×10^7 帕 (200~1000 大气压) 范围内的空气 —

$$\sigma = 0.767 + 1.231 \times 10^{-8}P + 4.32 \times 10^{-4}(T - 273)$$

例题 1.1. 试计算标准状态下含有 20CO₂，30O₂ 和 50N₂ 的气体混合物质量组成 (体积，%)。分子量 (舍去小数)：CO₂——44；O₂——32；N₂——28。

解. 利用方程式 (1-1)：

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 & \frac{44 \times 20}{44 \times 20 + 32 \times 30 + 28 \times 50} \times 100\% \\ & = \frac{800}{3240} \times 100\% = 27.2\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{O}_2 & \frac{32 \times 30}{44 \times 20 + 32 \times 30 + 28 \times 50} \times 100\% \\ & = \frac{960}{3240} \times 100\% = 29.6\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{N}_2 & \frac{28 \times 50}{44 \times 20 + 32 \times 30 + 28 \times 50} \times 100\% \\ & = \frac{1400}{3240} \times 100\% = 43.2\% \end{aligned}$$

例题1.2. 试确定在293K和 101.32×10^3 帕时, 湿空气的蒸汽质量含量和体积组成。在293K时饱和水蒸汽的压力为2338.5帕。

解. 利用公式(1-2)。在293K时, 1米³空气含水蒸汽:

$$\text{以质量计 } G = 12 \times 10^{-2} \frac{18 \times 2338.5}{293} = 17.24 \text{ 克}$$

$$\text{以体积计 } \frac{17.24}{18} \times \frac{22.4 \times 1000}{1000} = 2.15\% (0.0215 \text{ 米}^3)$$

干空气含量: $100 - 2.15 = 97.85\%$ (体积) 或者 0.9785 米^3 。

第二节 表示溶液浓度的方法

一、浓度的单位 溶液浓度可表示为:

1. 质量百分数——溶解在100克溶液中的物质克数;
2. 质量比——溶解在100 (或1000) 克溶剂中的物质克数;
3. 体积-质量比或者体积百分数——溶解在100 (或1000) 立方厘米溶液中的物质克数;
4. 摩尔比——溶解在100 (或1000) 摩尔溶剂中的物质摩尔数;
5. 原子或者离子百分数——溶解在100克原子或者100克离子溶液中〔100克溶液中的原子 (离子) 质量〕物质的克原子或者克离子数;
6. 摩尔百分数——溶解在100摩尔溶液中的物质摩尔数;
7. 离子-当量百分数〔% (离子-当量)〕——在100离子-当量溶质中 (溶液的干渣) 的离子-当量数, 这时物质的离子数分别对应于阳离子和阴离子的总数, 而溶剂的数量以摩尔表示;
8. 摩尔体积或者摩尔质量单位——溶解在100立方厘米溶液中的物质摩尔数 (溶液的体积摩尔浓度) 或者溶解在1000克溶剂中的物质摩尔数 (溶液的重量摩尔浓度)①。

① 在1000立方厘米中含1摩尔溶质的溶液称为体积摩尔浓度。在1000克溶剂中含1摩尔溶质称为重量摩尔浓度。

9. 当量体积单位——溶解在 1000 立方厘米溶液中的物质克当量数（溶液的当量浓度，H）；有的时候以滴度（HD）表示当量体积浓度。1 个滴度等于 1 升溶液中含有 1/20 克当量物质；

10. 当量百分数——在 100 克当量溶质质量中，也即在溶液的干渣中某物质的克当量数〔%当量〕。类似地，摩尔百分数就是在 100 摩尔溶质质量中，也即在溶液的干渣中某物质的摩尔数〔%摩尔〕；在上述两种情况下，溶剂的数量都以 100 摩尔（或者 100 克当量）溶液干渣所对应的摩尔数表示。

二、溶液浓度的换算

如果溶液的组成以质量百分数 A 给出，则含在 100 公斤溶剂中的物质公斤数 B，可按下式求出：

$$B = \frac{100 A}{100 - A} \quad (1-3)$$

公式

$$A = \frac{100 B}{100 + B} \quad (1-4)$$

可用来返算。

当溶液中存在数种物质的时候，则公式（1-3）和（1-4）中数值 A 和 B 以溶液中物质总的浓度 ΣA_i 和 ΣB_i 代替：

$$B_i = \frac{100 - A_i}{100 - \Sigma A_i} \quad A_i = \frac{100 B_i}{100 - \Sigma B_i} \quad (1-5)$$

浓度为 A %（质量）的 1 米³ 溶液含此物质的公斤数：

$$C_B = \frac{A \rho}{100} \quad (1-6)$$

式中 ρ ——密度，公斤/米³。

下面列举把以质量百分数 A 表示的浓度换算成另一种浓度的公式：

摩尔-质量（重量摩尔浓度）m（千摩尔/1000 公斤溶剂）

$$m_i = \frac{1000 A_i}{M_i (1000 - \Sigma A_i)} = 10 \frac{B_i}{M_i}$$

摩尔浓度 n (千摩尔/1000千摩尔溶剂)

$$n_i = \frac{A_i M_{\text{溶剂}}}{M_i (100 - \sum A_i)} \times 1000 = \frac{10 M_{\text{溶剂}}}{M_i} B_i \quad (1-7)$$

摩尔-体积 C (体积摩尔浓度) (千摩尔/米³ 溶液)

$$C = \frac{A_i \times 1000}{M_i \times 100} \rho = \frac{10 A_i}{M_i} \rho$$

上式中 M_i 和 $M_{\text{溶剂}}$ 为物质和溶剂的分子量。

为了把以摩尔单位表示的浓度 m 换算成当量浓度单位 $C_{\text{当量}}$ (公斤当量/1米³ 溶液) 可利用公式:

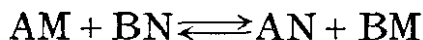
$$C_{\text{当量}} = \frac{m_i a_i \rho}{\sum M_i m_i + 1000}$$

式中 a_i —— 1个分子的当量数。

以当量浓度单位表示的溶质浓度 (公斤当量/1米³ 溶液 $\cdot C_{\text{当量}}$), 可以按照下式换算成摩尔百分浓度 (千摩尔/1000千摩尔溶液, N):

$$N = \frac{100 (C_{\text{当量}}/a_i)}{(C_{\text{当量}}/a_i) + \frac{\rho - \sum M_i (C_{\text{当量}}/a_i)}{M_{\text{溶剂}}}}$$

假如在溶液中实际上存在某几种盐时, 以公斤当量离子表示的多组分水-盐溶液的组成, 换算成以各个盐的公斤当量表示的浓度。在四组元交互盐对的水盐体系中, 各盐之间存在的平衡为:



由此得出:

$$[A] + [B] = [M] + [N]$$

式中 $[A]$, $[B]$, $[M]$ 和 $[N]$ —— 离子浓度。

以盐的克当量表示溶液组成可有下列四个方案:

$$[AM] = [M]; [BN] = [B] \text{ 和 } [AN] = [A] - [M] = [N] - [B]$$

$$[AM] = [A]; [BN] = [N] \text{ 和 } [BM] = [B] - [N] = [M] - [A]$$

$$[AN] = [N]; [BM] = [B] \text{ 和 } [AM] = [A] - [N] = [M] - [B]$$

$$[AN] = [A]; [BM] = [M] \text{ 和 } [BN] = [B] - [M] = [N] - [A]$$

取决于离子的比例, 在这些组合式中只有两个能得出具有物

理意义的解。

例题1.3. 有一种溶液, 100公斤中含10.0KCl, 36.5NH₄Cl和53.5H₂O (均以重量%计)。溶液密度1250 公斤/米³。试表示出溶液的组成:

以质量比表示, 即公斤/100公斤水;

以质量-体积浓度表示, 即公斤/1米³溶液;

以摩尔比表示, 即摩尔/1000摩尔水;

以摩尔百分数表示, 即摩尔/100摩尔, 溶质 (溶液的干渣);

以离子或原子百分数表示;

以离子当量百分数表示;

解. 利用上面列出的公式以及由基本定义所确定的比例 (当利用这种比例认为是方便的时候)。

按照公式 (1.5) 计算质量比, 先确定:

100公斤溶液中总的盐量 $\Sigma A_i = 10 + 36.5 = 46.5$ 公斤

100公斤溶液中水量 $100 - \Sigma A_i = 100 - 46.5 = 53.5$ 公斤

则在100公斤水中的KCl和NH₄Cl量, 公斤:

$$\text{KCl} \frac{10 \times 100}{100 - 46.5} = 18.7 \text{ 和 } \text{NH}_4\text{Cl} \frac{36.5 \times 100}{100 - 46.5} = 68.2$$

质量-体积浓度按照公式 (1-6) 求出:

1米³溶液的质量 1250 公斤

1米³溶液中KCl和NH₄Cl浓度—

$$\text{KCl } (10 \times 1250) / 100 = 125 \text{ 公斤/米}^3 \text{ 和 } \text{NH}_4\text{Cl } (36.5 \times 1250) / 100 = 456.2 \text{ 公斤/米}^3$$

为了检验, 要核算溶液中含水量; 它等于:

$$(53.5 \times 1250) / 100 = 668.8 \text{ 公斤/米}^3$$

然后求出总量:

$$\Sigma_1 = 125 + 456.2 + 668.8 = 1250 \text{ 公斤}$$

换算成摩尔比

分子量: KCl—74.6; NH₄Cl—53.5; H₂O—18。

上面已经求出100公斤水含18.7公斤KCl和68.2公斤NH₄Cl。