



化 工 原 理

下 冊

蘇 元 復

張 震 日 王 承 明

江苏工业学院图书馆

藏 书 章

譯

龍 門 聯 合 書 局 印 行

下 册 目 次

第 九 章	蒸餾	293
第 十 章	氣體的吸收	355
第 十 一 章	吸附	397
第 十 二 章	萃取	416
第 十 三 章	結晶	447
第 十 四 章	過濾	474
第 十 五 章	混和	529
第 十 六 章	壓碎與研磨	547
第 十 七 章	顆粒離析	580
第 十 八 章	浮選	612
第 十 九 章	固體的流化	626
第 二 十 章	固體運輸	645

附錄

索引

譯名對照表

第九章

蒸 餾

蒸餾^a一詞，有時係指從某種溶液汽化其中一組成物的操作而言，例如水的蒸餾。但一般說來，這名詞僅適用於下列操作：即汽化一種液體混合物，發生含有一種以上物質的汽相，設法收回其中一種或多種近乎純粹的組成物。因此，將酒精與水的混合物分離為其組成物的操作，乃是蒸餾；但將鹽水分成鹽和水，却是蒸發，即使有時需要的不是鹽，而以凝縮的水為唯一有價值的產品，亦然。在製造甘油時，從做肥皂所得的副產品淡甘油液起，初步先將水分除去，此時甘油僅有極少汽化，或毫不汽化；故這步驟稱為甘油的蒸發，而係在普通蒸發器內進行。但當濃度達到百分之八十左右，汽相內的甘油，始有顯著之量，單純蒸發就不能有效地將甘油與水分離。自此，即需用較複雜的處理，稱為甘油的蒸餾。

使用蒸餾以分離各組成物的基本條件，是從某液體發生的蒸氣組成，須與原來液體的組成不同。倘使蒸氣組成與液體組成相同，蒸餾即不能有何分離作用。從理論上說，蒸餾不能產生絕對純粹的產品，但實際上則祇要經濟合算，是可以做成任何純度的。

蒸氣壓力的關係

任何蒸餾問題所需的基本資料，是該蒸餾物系的汽相與液相間的平衡關係。以下的討論，先僅限於二元物系^b。二元物系的定義，即僅含二種揮發物質的物系。如此，則必須具備的資料為一沸點圖^c。

^a distillation ^b two-component system ^c boiling-point diagram

沸點圖 在一定壓力下，液體 A (沸點為 t_a) 及液體 B (沸點為 t_b) 之一切混合體的沸點與平衡組成之關係，可以圖 145 代表。液體 A 較易揮發。圖上的縱坐標為溫度，橫坐標為組成。圖含二曲線，兩端互相吻合。上曲線上的任何一點 (如點 y)，相當於蒸氣組成 (橫坐標上的 e)，此蒸氣在一定溫度 (縱坐標上的 t_1) 開始凝縮為相當於組成 d 的液體。下曲線上的任何一點 (如 x)，其橫坐標為液體之組成，此液體在其縱坐標上之溫度 t_1 開始沸騰，發生蒸氣，其組成為 e 。同一水平線上的兩點 (如 x 及 y)，代表在該線所示的溫度 (t_1) 下相互平衡的液體及蒸氣組成。上曲線以上各點 (如 a) 所代表之混合物全為蒸氣；下曲線以下各點 (如 b) 所代表之混合物全已液化；而在兩曲線間各點 (如 c)，則一部為液體，一部為氣體。

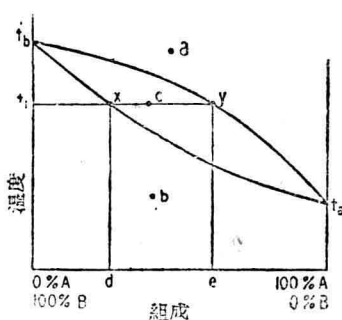


圖 145 沸點圖

設有一混合液體，其組成為 d ，徐徐加熱，而於溫度升達 t_1 時開始沸騰。最初發生的蒸氣，其組成可以圖中的 e 點為代表。等到有顯著量的蒸氣生成後，液體之組成即不復為 d ，因在生成的蒸氣中，易揮發物的含量較在原來液體中為高，所以 x 點向 t_b 移動。

沸點圖通常必須實驗測定，並隨總壓力而變化。幸而多數蒸餾過程都在常壓下舉行，所以在常壓下測定的沸點圖，一般都能合用。而且壓力變化祇使整個的圖上下移動，並不十分影響蒸氣與液體兩曲線的關係。這種曲線的實驗測定，是一相當艱難的物理化學程序，此處不預備敘述。

Raoult 氏定律 在特殊情形下，可以從純組成物的蒸氣壓力數據，算得一定範圍內的沸點圖。這種算法係基於 Raoult 氏定律^a。此

^a Raoult's law

定律僅對少數的幾種混合液，可適用於各種濃度。它的內容是：在某一溫度下，混合物中某組成物的部分壓力，等於該物之衡分子分率，乘以在同一溫度下該物為純態時的蒸氣壓。按此定律，則於該組成物之衡分子分率自零漸增至一時，其分壓也直線地自零增至全汽壓。

為說明 Raoult 氏律，可舉苯與甲苯為例。在 100°C . 時，甲苯的蒸氣壓為 557 [毫米]。倘將分壓對組成而標繪，則在各種組成的混合物中，甲苯的分壓將沿一直線降低，即自純甲苯時的 557 [毫米]，降至純苯時的零。在此同一溫度下，苯的蒸氣壓為 1344 [毫米]，其分壓必也由純甲苯時的零起，沿一直線，升到純苯時的 1344 [毫米]。圖 146 即表示此種情形。任何組成的液體，其總壓就是兩分壓之和。倘兩分壓線

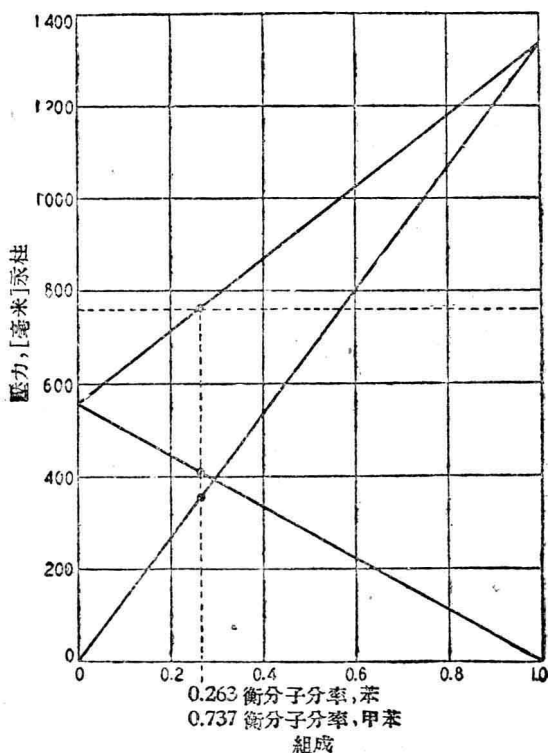


圖 146 順從 Raoult 氏律的物系 (苯-甲苯) 的分壓曲線

均為直線(即順從 Raoult 氏律時),總壓也必為一直線,即從純甲苯的 557 [毫米] 到純苯的 1344 [毫米]。

在總壓為 760 [毫米] 處,可自圖中求得液體的組成為含 0.263 [衡分子] 的苯及 0.737 [衡分子] 的甲苯。蒸氣組成可從第一章中式 (7) 的 Dalton 氏分壓律算出。此處 p_a 為 351 [毫米],總壓為 760 [毫米],所以蒸氣組成 y (苯的衡分子分率) 為 $351/760$,即 0.462。故在圖 145 中,當縱坐標為 100°C . 時,液體曲線上的橫坐標為 0.263,蒸氣曲線上的為 0.462。

上項計算,亦可用代數法,將 Raoult 氏律就組成物 A 寫成下式而解出:

$$p_a = P_a x \quad (1)$$

式中 p_a = 當 A 的衡分子分率為 x 時,溶液上面組成物 A 的分壓。 P_a 代表在溶液溫度下,純態的 A 的蒸氣壓。

同理,可就液體中第二組成物(組成物 B) 寫成:

$$p_b = P_b (1-x) \quad (2)$$

p_b 代表溶液上面組成物 B 的分壓, P_b 代表在溶液溫度下純態的 B 的蒸氣壓。如以 P 代表總壓,則

$$P = p_a + p_b = P_a x + P_b (1-x) \quad (3)$$

因為 y , 即組成物 A 在蒸氣中的衡分子分率,係等於 A 的分壓對總壓之比,所以

$$y = \frac{p_a}{p_a + p_b} = \frac{P_a x}{P_a x + P_b (1-x)} = \frac{P_a x}{P} \quad (4)$$

若已有兩種純態組成物的蒸氣壓曲線,且知它們的混合物在所討論的組成範圍內順從 Raoult 氏定律,就可在兩種純態組成物的各沸點間,選擇一連串的温度,算出在一定總壓下,混合物沸點圖上液體和蒸氣曲線的各點。如用代數法,則在一定溫度時, x 可從式 (3) 算出,求得 x 後, y 即可從式 (4) 算出。如用圖解法,則可循前節的辦法。

例題 1 苯與甲苯的蒸氣壓如下表：

溫 度, °C.	C ₆ H ₆ , [毫米]	C ₇ H ₈ , [毫米]
80	753	290
80.6	760	
85	877	345
90	1,016	405
95	1,163	475
100	1,344	557
105	1,532	645
110	1,748	743
110.7	760

假定苯及甲苯的混合物順從 Raoult 氏律，試計算並標繪此混合物在 760 [毫米] 總壓下的沸點圖。

解 先選定一連串的溫度，再將 P_a 及 P_b 的相當值代入式(3)。例如，在 85°，

$$P_a = 877$$

$$P_b = 345$$

$$877x + 345(1-x) = 760$$

$$x = 0.780$$

蒸汽組成可從式(4)求得：

$$y = \frac{877x}{760}$$

$$y = 0.900$$

同理，

溫 度, °C.	x	y
90	0.581	0.777
95	0.411	0.632
100	0.253	0.456
105	0.130	0.263
110	0.017	0.039

將表中數值標繪，得圖 147。

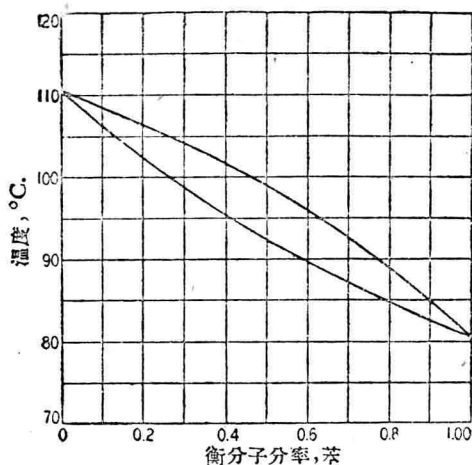
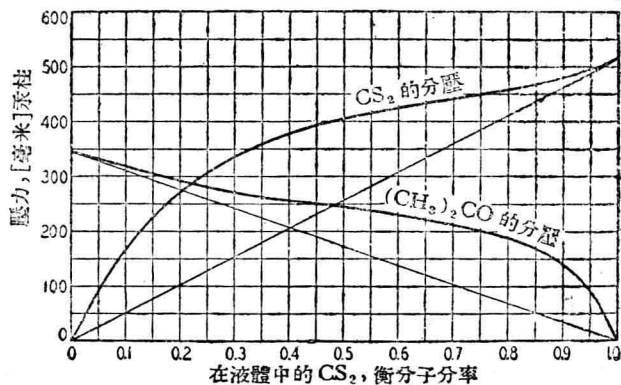


圖 147 沸點圖(苯-甲苯系)

Raoult 氏律僅適用於某些混合物，其組成物的化學性質極為類似，且二者的分子互相不起任何作用。故苯與甲苯切實遵從 Raoult 氏律，但酒精與水，醋酸與水，或甲醇與水的混合物則不然。實際使用的混合物，大都與此律或多或少地發生偏差。

許多物系與 Raoult 氏律相背馳，例如是在 37.2°C . 時的二硫化碳與丙酮的混合物，見圖 148。該圖是二物之分壓對各該物在液體中之衡分子分率的標繪圖。將此圖與圖 146 相較，則可見此混合物中之兩組成物，都與 Raoult 氏律大相逕庭，圖 148 中的兩直線即代表該律。

圖 148 在 37.2°C . 的分壓曲線(二硫化碳-丙酮系)

每一組成物的實際分壓曲線，在圖的中部雖然差異很大，但在接近純態時却都與 Raoult 氏律的直線相切。此種行為甚為普遍，故常總結為“Raoult 氏律適用於溶劑”。但必須鄭重指出：Raoult 氏律祇能適用於混合物的各種組成中很小範圍的一段。

Henry 氏律 與 Raoult 氏律略似的另一定律為 Henry 氏律。依此律，溶液上面某一組成物的分壓，係與該物在液體中的衡分子分率成正比。可以下式表示之：

$$p_a = Kx \quad (5)$$

式中 p_a 代表溶液上面組成物 A 的分壓，而在液體內 A 的衡分子分率為 x ； K 則為 Henry 氏律常數。將式(1)及(5)兩相比較，可知 Raoult 氏律實為 Henry 氏律的一個特殊情形，僅式(5)之常數，在式(1)中變為純組成物的蒸氣壓而已。

參考圖 148 可知，在各組成物僅有極少量時，各該組成物的分壓曲線，在尾端實均為一直線。這種事實亦普遍正確。這無異於說，各組成物於少量存在時是順從 Henry 氏律的，亦就是說“Henry 氏律適用於溶質”。總之，某一物系究能適用 Henry 氏律或 Raoult 氏律至若何程度，乃係一實驗問題。

恆沸(點)混合液^a 倘一混合物順從 Raoult 氏律，則其沸點圖呈圖 145 的式樣。可是，許多混合液却呈現圖 149 及 150 的式樣。圖 149 代表氯仿和丙酮的沸點圖，其中相當於 a 點的組成，在兩者的混合物間具有最高沸點。此物系的最高沸點為 b 。圖 150 代表苯-乙醇系，具有一最低沸點 b ，相當於組成 a 。由此二圖可知，液體及蒸汽曲線係相切於最高或最低沸點。這就是說，從最高或最低沸點混合液發生的蒸氣，其組成與液體的組成相同。因此，該項混合物稱為恆沸混合液。

蒸氣組成必須與發生該蒸氣的液體不同，才能用蒸餾方法分離二

^a constant boiling mixture

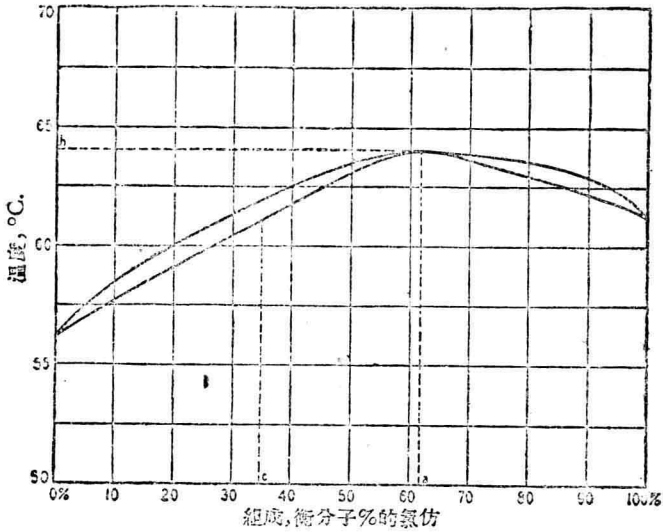


圖 149 顯示最高沸點的沸點圖(氯仿-丙酮系)

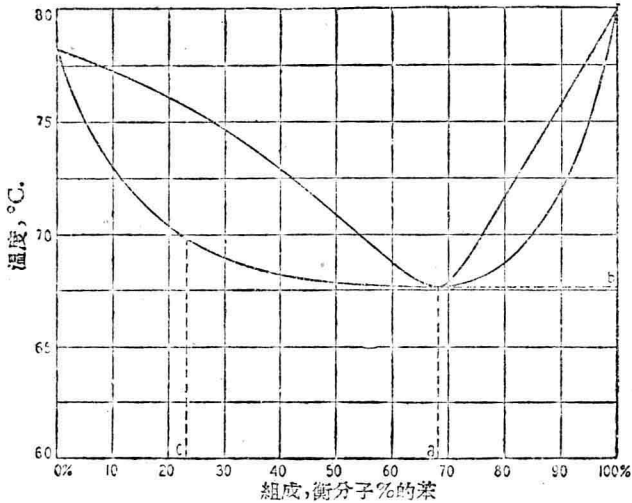


圖 150 顯示最低沸點的沸點圖(苯-乙醇系)

組成物，此點前已敘及。因此，恆沸混合液不能用蒸餾法分離之。此外，在恆沸液一邊的混合液，例如圖 149 及圖 150 中的 *c* 點，不能用蒸餾法將它移到恆沸液的另一邊。倘該系的總壓變動，則其恆沸液的組

成可能變更。故凡具有恆沸點的物系，在常壓下不能分離時，即可利用此原則在加壓或減壓下分離之。又，用加入第三物種行蒸餾的方法，也可得到同樣的結果。

平衡圖^a 討論蒸餾問題時所用的圖，每較圖 145, 149 及 150 為簡單。此種簡化的圖，稱為平衡圖，示蒸氣組成和與之平衡的液體組成的關係。

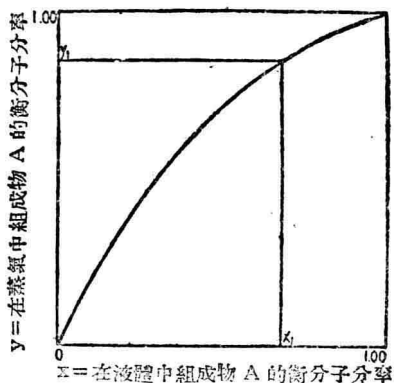


圖 151 正常的平衡圖

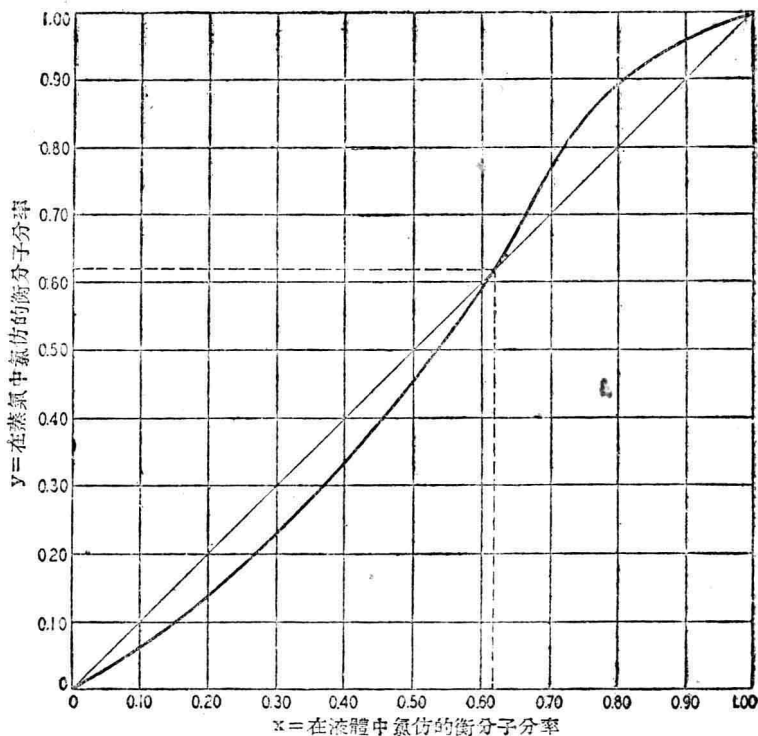


圖 152 顯示最高沸點的平衡圖(氯仿-丙酮系)

^a equilibrium diagram

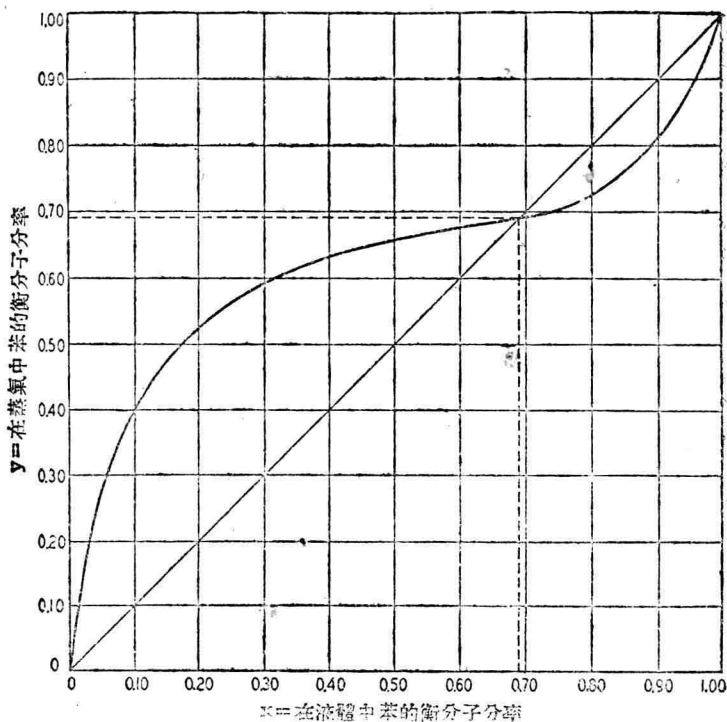


圖 153 顯示最低沸點的平衡圖(苯-乙醇系)

圖 151 即是圖 145 所代表的物系的平衡圖。在沸點時，組成爲 x_1 的某液與組成爲 y_1 的蒸氣成平衡。圖 152 即是圖 149 所示氯仿-丙酮系的平衡圖，圖中平衡曲線與穿過原點的 45° 對角線相交。交點代表恆沸混合液，因此此點 x 等於 y 。圖 153 爲苯-乙醇系的平衡曲線，也顯示圖 150 中所示的最低沸點。

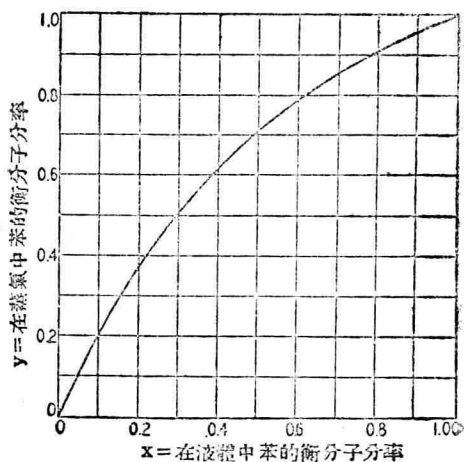


圖 154 平衡圖(苯-甲苯系)

倘有現成的沸點圖，則平衡圖就不難繪成：祇須選擇一液體組成，向上直指沸點圖上的下曲線，再循水平線橫指上曲線，然後向下直指組成軸，即可得相當於所選 x 值的 y 值。

例題 2 從例題 1 之資料，試繪苯-甲苯系的平衡圖。

解 將各對 x 及 y 之值標繪，得圖 154。

蒸 餾 方 法

蒸餾實際上可用下列二法之一進行。第一法係將混合物沸騰所得的蒸氣冷凝，勿使任何凝成的液體回流到蒸餾鍋中，而再與蒸氣接觸。第二法乃使一部分凝成的液體回流到蒸餾鍋中，並且使它和進入冷凝器的蒸氣，一逕保持密切的向流接觸。後一法遠較重要，所以特別命名為精餾^a。

平衡蒸餾 非精餾的蒸餾辦法，還可分為兩種。第一種為平衡蒸餾或閃急蒸餾^b，第二種為單純蒸餾或微分蒸餾^c。平衡蒸餾乃將一批液體中的一部分汽化，讓發生的全部蒸氣與留剩的全部液體保持密切接觸，俾於處理終了時，蒸氣與液體互成平衡，然後再將蒸氣抽出而冷凝之。因此，在過程完成時，液體與蒸氣組成間的關係，就與平衡圖上所示的相同。

設某二元系的組成物為 A 及 B 。 A 較 B 易於揮發。設原批中含有 W_0 [衡分子] 的混合物；原批組成，以組成物 A 的衡分子分率表示，設為 x_0 。現有 V [衡分子] 在平衡蒸餾中汽化，則剩餘的液體為 $W_0 - V$ [衡分子]。設剩餘液體的組成為 x ，蒸氣的組成為 y 。因原液中共含較易揮發的組成物 $W_0 x_0$ [衡分子]，而在汽化過程中既無損失，故此量必亦等於該物最後在蒸氣及剩餘液體內的數量之總和：

$$W_0 x_0 = Vy + (W_0 - V)x \quad (6)$$

^a rectification ^b equilibrium or flash distillation ^c simple or differential distillation

此式為較易揮發組成物的物料清算。式(6)含有兩未知數， x 及 y 。在能解此式前，必需求得此兩未知數的關係。平衡圖即供給此種關係，因為 x 及 y 兩值必同時適合式(6)及平衡曲線。最簡易的方法可將式(6)繪於平衡圖上，兩線交點即為所需之答案。

平衡蒸餾對於處理二元系問題並不十分重要。此法應用於多元系，例如石油精煉，原油在管子爐中施壓加熱，壓力除去後，蒸氣閃發，剩餘過熱液體，此時二者幾近平衡狀態。

微分蒸餾 在微分或單純蒸餾時，須將液體沸騰所發生的蒸氣，立刻分離而冷凝之。設原批共有 W_0 [衡分子]^① 的液體。而在蒸餾進行中的任何時刻，剩留於蒸餾器中的液體為 W [衡分子]。此時液體的組成設為 x ，蒸氣組成為 y 。則組成物 A 在液體中的量應為 xW 。設有一種少量的液體 dW 汽化。在汽化過程中，液體組成由 x 遞減到 $x-dx$ ，液量也由 W 遞減到 $W-dW$ 。剩餘在蒸餾器中的 A 為 $(x-dx)(W-dW)$ [衡分子]，同時從器內蒸去的量則為 $y dW$ 。故組成物 A 的物料清算如下：

$$xW = (x-dx)(W-dW) + ydW \quad (7)$$

式(7)可展開為：

$$xW = xW - xdW + dxW - Wdx + ydW \quad (8)$$

式(8)中之二次微分可以略去，該式可改寫為

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx}{y-x} \quad (9)$$

簡式(9)左邊部分的極限為 W_0 (以 [衡分子] 計的初重量) 及 W_1 (以 [衡分子] 計的終重量)，右邊部分的極限為 x_0 (初濃度) 及 x_1 (終濃度)；而在此二極限間加以積分，則得式(10)：

$$\int_{W_1}^{W_0} \frac{dW}{W} = \int_{x_1}^{x_0} \frac{dx}{y-x} = \ln \frac{W_0}{W_1} \quad (10)$$

式(10)謂之 Rayleigh 方程式。函數 $\frac{dx}{y-x}$ 可由平衡曲線用圖解積分法計算，因為這曲線是表示 x 和 y 的關係的。

工業上分批式的蒸餾過程，與單純或微分蒸餾近似，因此此類過程中，蒸氣於生成後，亦係立即分離，而並無顯著的冷凝與回流。此種過程雖然，是有效的分離方法，但使用仍多，尤於所分離的組成物，沸點

^① 若混合液的組成，及平衡圖中的坐標，均以重量分率表示，則下列各式，仍能適用。

相差甚遠之時，即使可能有分得更清的辦法，也無須應用。設計式樣較舊的石油蒸餾器（又名粗餾器^a）即是一個例子。又，實驗室中的蒸餾，如不用回流器時，大也都屬於此式。

精餾 精餾是上述的第二種蒸餾方法，在工業實施上，已經發展到極有效的地步。此法最初的發展，大抵應用於含酒精混合物的蒸餾。大致說來，在技術上已遠超過很多實驗室中所用的方法。工業上已經不用近乎單純蒸餾的費力費時的分餾法，而發展到應用連續和向流式的精餾法，而在裝有所謂分餾塔^b的複雜而高效率的設備中進行之。扼要地說，分餾塔的構造，在使蒸氣和液體循向流原理作密切接觸；而蒸餾器^c本身則為發生蒸氣的器械，因之它必須有熱源的供給，用以經常加熱。

包括有分餾塔的蒸餾設備，其簡明圖解見圖 155。圖中的蒸餾鍋，係用蒸汽蛇管加熱，發生蒸氣，經由分餾塔而上升。由塔頂出來的蒸氣，全部冷凝成液體。一部分放出為產品；其餘的稱為回流^d，則仍使返流而入塔頂，作為下降的液流。塔內要有一種裝置，以使上升的蒸氣和下降的回流得到密切的接觸。產生此種接觸機會的簡易方法，是用不參加作用的塊狀固體充填於塔中，使供給汽液間的接觸表面。

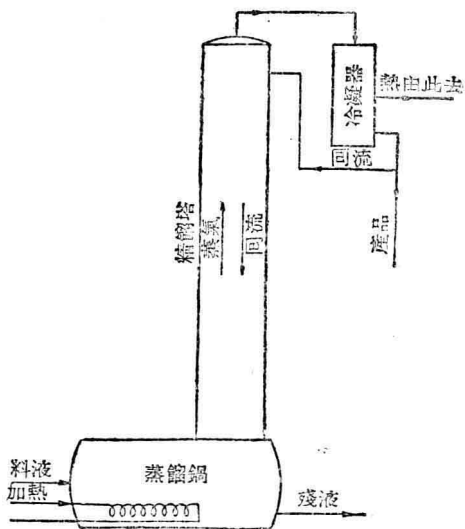


圖 155 蒸餾鍋與分餾塔圖

a topping still b fractionating column c still d reflux

泡罩塔^a 一種較為有效的方法，可以保證分餾塔中汽液的接觸，就是應用餾板和泡罩^b。圖 156 為一餾板裝置的簡圖。用一連串的水平餾板 A，將塔分成若干層。每板各裝若干短管 B。每短管上蓋一鐘形泡罩 C，各固定於三足架 D 和螺栓 E 上。泡罩的底緣作鋸齒形，或於其邊開槽。蒸氣從板下經短管上升，為泡罩所逼，折而向下，經由鋸齒或罩槽成爲細泡而衝出。由於溢流管^c（或稱下瀉管^d）F，板上恆存

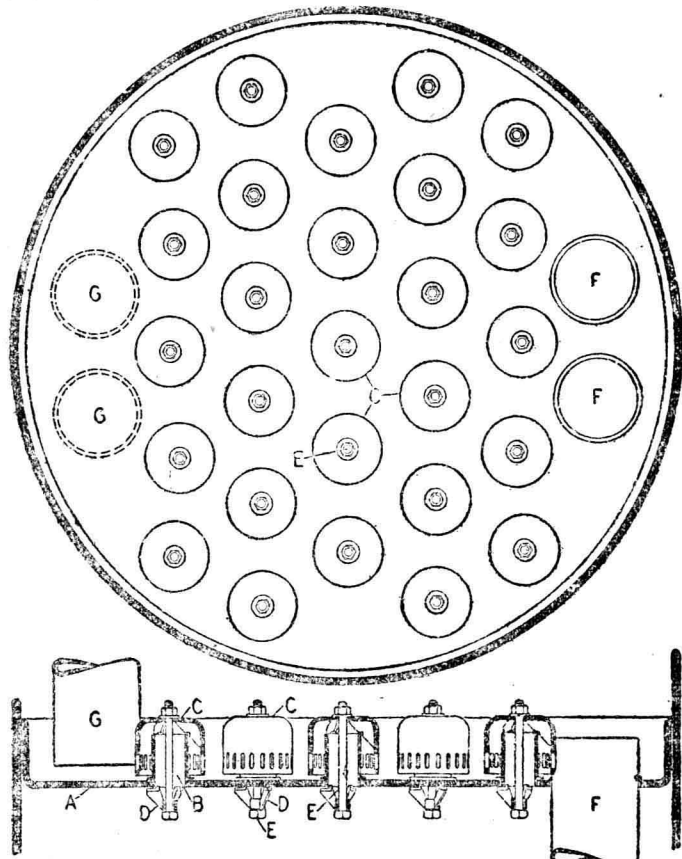


圖 156 泡罩塔的構造 A. 餾板 B. 蒸氣通道 C. 泡罩 D. 多足架 E. 固定螺栓 F. 到下一板去的溢流管 G. 從上一板來的溢流管

- a bubble cap column b plates and bubble caps c overflow
d downpipe