

朱自强 ● 姚善涇 ● 金彰礼 ● 编著

流体相平衡原理 及其应用

● 浙江大学出版社

流体相平衡 原理及其应用

朱自强 姚善泾 金彰礼编著

浙江大學出版社

责任编辑：李芸菁(特约) 徐宝漪

流体力学原理及应用

朱自厚、杨圣强、金彭祖 著

浙江大学出版社出版

上海汤臣印刷厂排版

萧山东湖印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

*

开本 850×1168 1/32 印张 18.375 字数 460000

1990年4月第1版 1990年4月第1次印刷

印数 0001—2000

ISBN 7-308-00270-5/O·060 定价：4.50 元

前 言

我们在编著本书的过程中力求吸收诸家之长，结合自身教学 and 研究的点滴体会，几经易稿，删繁促精，把在浙江大学化工系九次讲授中的实践和学生提出的问题与意见，经过认真的分析和研究，形成了现有的章节安排和内容取材。

为了改变学生对热力学难懂、空洞和学了用处不大的思想，第一章中列举了许多实际事例，说明流体相平衡在化工过程开发中的作用和地位。通过案例剖析，增加了学生学习的“悬念”，大大增加了他们的兴趣，启迪了他们学以致用自觉要求。从第二章到第五章是原理部分。第二章基本上归纳了相平衡热力学的基本方程和问题，成为全书的核心章节。若能对本章中的方程运用自如并知其来龙去脉，可以说基本上掌握了流体相平衡原理。第三、四两章是状态方程，分别从经典热力学和统计热力学的角度，比较详尽地介绍了状态方程形成、开发和应用规律、选用原则以及状态方程与各种热力学性质，如逸度、汽液平衡比等之间的关系。第五章介绍了溶液的过量热力学性质，它们的出现，为溶液研究提供了新的方法和途径。可以运用不同的热力学函数来描述溶液的非理想性，使溶液理论有所发展和深入。过量性质与组成间的各种模型，乃是长期来溶液热力学的研究结晶，人们正在关注新模型的诞生。第六章是基团贡献法，虽然包含着不少经验部分，但却是一种行之有效的推算方法，在纯组分物性、汽液平衡、气液平衡和液液平衡等计算中都可应用，有相当的普遍性。为此，将其共同部分作为本章的主要内容，既节省篇幅，又易使读者获得集中的概念和普遍的方法。第七章至第九章是前几章的原理和方法在相平衡中的具体应用。第七章是汽液平衡。众所周知，汽液平衡数据众多，材料丰富，在一般的《化工热力学》书籍中作为重点介绍。在本书

前几章中涉及这方面的内容也不少,本章将着重介绍实验方法。讨论参数回归和有关汽液平衡的推算方法等,使读者能更多地了解汽液平衡数据的获得方法和计算途径。第八章详细讨论了气体溶解度的各种计算方法,分析气液平衡的特点,并对气体溶解过程中溶质的偏摩尔体积作了系统的论述。在本章的进展部分,指出了目前相平衡领域中的几个热门专题,如伴有化学反应的气体溶解度计算等。第九章加强了对液液平衡热力学的诠释,论述了二元系的自由焓和稳定性的条件,特别对液液平衡的计算作了比较透彻的描述,使读者能掌握模型参数回归和组成计算等,为萃取过程的设计打下坚实的基础。总之,这三章是以相平衡实践为对象,前五章的原理和方法在此得到了一定程度的运用,这对开拓思路,理论联系实际有重要意义。但是,一项实际的过程设计,需要得到具体的数字答案。从原理、方法到原则应用,再到具体的数字答案,从实践角度看,是在步步深入。不少学生反映,在听课和复习中,觉得原则上懂了,但在具体计算中还会有不少困难。一般教科书上的例题,虽很有参考价值,但往往较简单,和实际情况尚有一定的距离。为此,特意安排了第十章,这些实例都经过慎重挑选,有的是学生做过的大型习题,有的是我们科研工作的一部分。内容涉及本书的各个范围,相信这将对读者掌握流体相平衡的具体计算有所帮助。从第一章的案例出发,到第十章的实例答案结束,其中穿插讨论了基本原理和方法以及其原则性的应用,构成了实践——理论——实践的深化模式。这种编排的尝试是否恰当,虽在我校的教学中得到肯定,但能否推广,尚待本书出版后,从读者的反馈中得以验证。

高校科学研究的目的之一是使科研成果能在教材中有所反映,提高教材的理论水平和实用价值。因此,根据教学内容需要,把我们的一部分科研成果编入本书,与此同时,除了介绍国外有关流体相平衡工作外,更有意识地介绍了我国学者和专家在这方面的研究成果,但因篇幅所限,难免挂一漏万,希能鉴谅。

普遍认为,一本比较理想的教材,不仅在原理、概念、方法和应用等方面有清晰达意的论述和介绍,而且还要体现出先进性、系统性和可读性。为此,在撰写过程中作了以下的探索:首先,在每章末列有较多的近代文献,作为读者深入学习和研究时的向导;其次,在有关章节中常列有进展性的叙述,使读者了解有关领域中的发展趋势、热门专题和动态信息;再次,在介绍前人工作时,不只是简单的二次文献型的介绍,而作了归纳和系统化的尝试,至于我们自己的体会和心得,也不只限于过去已发表的论文,其中还渗入了过去未发表的工作。因此,深感撰写本书的过程也是深化理解,继续研究的过程。本书的第三、第八两章及第十章的大部分由姚善泾同志撰写;第四章、第六章、第七章的大部分和第十章的小部分由金彰礼同志撰写;其余部分均由我撰写,并作了全书的通读和润色工作。

学习本书要有化工热力学的基础知识,对有些名词和概念不再作详尽解释而就直接运用。但对许多重要问题,还是作了简要的回顾,再赋以更深入的诠释,并使有关原理和方法达到实用的目的。本书适用于化学工程和其相应专业的研究生、高年级本科生学习,同时也十分适于化工研究、设计单位和工厂的科技、操作、设计人员进修、提高之用。衷心希望读者在使用本书后,会有不同程度的收获,有助于学习和工作的进展。尽管在撰写时作了一些努力,但由于思考不周,工作不细等,仍会有不妥和谬误之处,尚祈读者不吝指正,以便在再版时得以补正,编著者当不胜感荷。

朱自强
于浙江大学
1989年7月

目 录

第一章 相平衡在过程开发中的地位和作用	1
1.1 引言	1
1.1.1 相平衡和平衡分离过程	1
1.1.2 相平衡数据的研究现状	3
1.1.3 研究相平衡的指导思想	6
1.1.4 过去化工设计中的相平衡情况	7
1.1.5 化工物性数据的精度要求	8
1.2 相平衡成果的应用	9
1.2.1 萃取剂、吸收剂和特种蒸馏的溶剂选择	10
1.2.2 分离流程的选择	12
1.2.3 老厂改造	15
1.2.4 消化引进设备	19
1.2.5 过程开发中的部分模拟	21
1.2.6 活性化学体系的过程模拟	24
1.3 相平衡热力学的进展	25
1.4 相平衡研究工作者的任务	26
参考文献	27
第二章 相平衡热力学	31
2.1 相平衡的考察	31
2.1.1 问题的实质	31
2.1.2 热力学在相平衡中的应用	32
2.2 逸度和逸度系数	35
2.2.1 逸度	35
2.2.2 逸度系数	36
2.3 活度和活度系数	38
2.3.1 定义	38
2.3.2 标准态的选择	39
2.3.3 活度系数的归一化	40

2.3.4 压力和温度的影响	46
2.4 Gibbs-Duhem 方程	48
2.4.1 方程的形式	48
2.4.2 方程的应用	49
2.4.3 等压活度系数	52
2.4.4 温度和压力有变化时的 Gibbs-Duhem 方程	55
2.5 可冷凝组分的液相逸度	57
2.6 超临界组分的液相逸度	58
2.7 相平衡热力学的处理方法	62
2.7.1 状态方程法	63
2.7.2 活度系数法	64
2.7.3 两种处理方法的比较	67
2.7.4 用对应态原理计算相平衡	68
参考文献	72
第三章 状态方程(一)	73
3.1 引言	76
3.1.1 状态方程的发展与特点	76
3.1.2 状态方程的分类	78
3.2 维里方程	78
3.2.1 方程形式和物理意义	78
3.2.2 第二维里系数	81
3.2.3 第三维里系数	86
3.3 多参数状态方程	89
3.3.1 BWR 方程及其修正	89
3.3.2 Martin-Hou (侯) 方程及其发展	94
3.3.3 对应态原理和多参数状态方程的结合	98
3.4 立方型状态方程	107
3.4.1 方程的通式	107
3.4.2 方程参数的确定	115
3.4.3 状态方程选介	123
3.5 用状态方程计算热力学性质	135
3.5.1 热力学性质的表达	135

3.5.2 逸度方程的推导	138
3.6 混合规则	143
3.6.1 定义	143
3.6.2 几种混合规则	145
参考文献	159
第四章 状态方程(二)	164
4.1 统计热力学基础知识	164
4.1.1 统计热力学与热力学	164
4.1.2 体系状态的描述	166
4.1.3 系综	167
4.1.4 配分函数	167
4.2 理想气体的状态方程	172
4.2.1 理想气体的配分函数	172
4.2.2 平动配分函数	174
4.2.3 理想气体状态方程	176
4.3 实际气体的状态方程	176
4.3.1 实际流体的配分函数	176
4.3.2 vdW 状态方程	178
4.3.3 微扰硬链状态方程	180
4.3.4 转子链状态方程	187
4.3.5 立方型转子链状态方程	195
参考文献	212
第五章 溶液的热力学性质	214
5.1 引言	214
5.2 实验基础和定义	215
5.3 混合性质变化的实验测定	217
5.3.1 混合热	217
5.3.2 混合体积	219
5.3.3 混合热容	221
5.4 组分的偏摩尔性质	223
5.4.1 定义	224
5.4.2 溶液性质和组分偏摩尔性质间的关系	226

5.4.3 偏摩尔自由焓	230
5.5 理想溶液的混合性质	232
5.6 过量热力学性质	235
5.6.1 定义和其相关方程	235
5.6.2 气体混合物过量性质间的相互关系	240
5.6.3 在溶液研究中的作用	245
5.7 过量热力学性质和组成的关系	246
5.7.1 van Laar 理论	246
5.7.2 正规溶液理论	250
5.7.3 无热溶液理论	264
5.7.4 以局部摩尔分数概念为基础的模型	272
5.7.5 经验表达式	278
参考文献	282
第六章 基团贡献法	287
6.1 基团贡献法原理	287
6.2 基团解析法	288
6.3 ASOG 法	290
6.3.1 计算模型	290
6.3.2 基团的划分	291
6.3.3 活度系数的计算步骤	322
6.4 UNIFAC 法	322
6.4.1 计算模型	328
6.4.2 模型参数	331
6.4.3 活度系数的计算步骤	349
6.4.4 模型的若干修正和进展	350
参考文献	374
第七章 汽液平衡	377
7.1 测定方法	377
7.1.1 静态法	378
7.1.2 循环法	380
7.1.3 泡点露点法	384
7.1.4 流动法	385

7.1.5 平衡参数的测定	387
7.1.6 设备简介	388
7.2 热力学一致性检验	390
7.2.1 积分检验法	391
7.2.2 微分检验法(点检验法)	393
7.2.3 McDermott-Ellis 法	396
7.3 计算方法	398
7.3.1 状态方程法	398
7.3.2 活度系数法	402
7.4 模型参数的求取	404
7.4.1 最大似然法简介	404
7.4.2 残差分析	407
7.4.3 系统误差	408
7.5 数据推算	408
7.5.1 由二元 VLE 数据推算	408
7.5.2 由过量热力学性质推算	412
参考文献	417
第八章 气液平衡	422
8.1 引言	422
8.1.1 气液平衡的几种类型	423
8.1.2 气体溶解度的表示方法	423
8.2 气液平衡计算方法	424
8.2.1 Henry 常数计算	425
8.2.2 非对称活度系数	434
8.2.3 UNIFAC 推算方法	437
8.2.4 状态方程法	442
8.3 气体在液体中的偏摩尔体积	447
8.3.1 气体的偏摩尔体积数据	447
8.3.2 气体偏摩尔体积的估算	447
8.3.3 状态方程法	452
8.4 气液平衡的进展	454
8.4.1 伴有化学反应的气液平衡	454

8.4.2 含盐溶液的气液平衡	458
8.4.3 含超临界组分的相平衡	461
参考文献	465
第九章 液液平衡	468
9.1 引言	468
9.2 液液平衡的热力学诠释	469
9.2.1 二元系的自由焓和稳定性条件	469
9.2.2 多元系的液液平衡判据	472
9.3 平衡数据的表达	474
9.3.1 二元系	474
9.3.2 三元系	475
9.3.3 体系的分类	477
9.3.4 结线关联	479
9.4 二元系的液液平衡计算	481
9.4.1 平衡组成	481
9.4.2 模型参数	481
9.5 三元系的液液平衡计算	484
9.5.1 平衡组成	484
9.5.2 模型参数	485
9.5.3 关联和推算	486
9.6 汽液液平衡	496
参考文献	498
第十章 实例分析	500
实例1 活度系数法计算二元系的常压汽液平衡	500
实例2 活度系数法计算三元系的常压汽液平衡	501
实例3 状态方程法计算二元系的汽液平衡	505
实例4 用“化学理论”计算水-甲酸体系的汽液平衡	516
实例5 二元体系的共沸点计算	523
实例6 无限稀释活度系数计算	526
实例7 由过量焓 H^E 数据推算汽液平衡数据	530
实例8 基团贡献法计算汽液平衡	536
实例9 用 UNIFAC 法计算气体溶解度	541

实例 10 气体在液体中的偏摩尔体积计算	545
实例 11 活度系数法计算二元系液液平衡	548
实例 12 汽液平衡数据精度对精馏塔设计计算的影响	552
主要符号表	561
索引	566

第一章 相平衡在过程 开发中的地位和作用

1.1 引言

化学工程涉及创造性地应用质量、能量和动量传递,以及物质的物理和化学变化的科学原理,在工艺过程中研究和开发新技术,力求从工程的观点使其工业化,最后得到良好的社会效益和经济效益。过程开发始终是化学工程科技工作者所关注的中心问题。试想,若不了解要处理物料(包括纯物质和混合物)的物理、化学和热力学性质,怎能分析流体在相间的能量和物质传递?如何设计其分离系统?又如何认识其反应过程?化工热力学的主要任务之一就是测量、关联和推算在不同条件下物料的平衡性质。因此,相平衡研究在化工热力学领域中确是占有突出的重要地位,这将是本章介绍的主要内容。

1.1.1 相平衡和平衡分离过程

自然界中很少有纯物质存在,作为化工产品总有一定的纯度要求,特别当许多新兴工业或高技术的出现,对物料纯度有了更高的要求。因此,在化学和其相关的工厂内,分离是个非常重要的工段。不论原料或产品都会有分离的要求,这可从简化的化工厂图案中得到反映(图 1-1)。还须指出,有不少重要产品,如许多金属和矿物;氮和氧以及稀有气体;血液的馏分;天然药物;某些食品,如茶、咖啡的提取物和糖等,却只用分离方法就能制造出来。

根据不同作者^[1-4]估计,在各类化工厂中,分离车间或工段占全厂总投资的 40—90%,全厂能耗的 60—90%。可见分离过程的投资费和操作费常是厂内之冠。在过程设计中,为了降低上

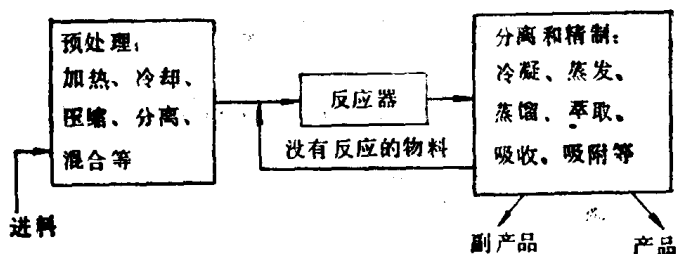


图 1-1 化工厂的简单流程示意图

这两项费用,合理选用现有的分离设备,不断采用新分离剂、新技术和组合新工艺等,这都是工艺工程师常用的手段和方法,也是他们必备的知识技能。

何谓平衡分离过程?若相际接触程度足使化学组分在两个或两个以上的不同相中的分配达到热力学的平衡,各相在平衡时又拥有不同的组成,按此原理和方式进行的分离过程称为平衡分离过程。由此可见,这类分离过程和相平衡有着至为密切的关系,甚至它的名称也冠以“平衡”字样。表 1-1 列出了常见的平衡分离过程的相转移特征和其传质方向。根据相转移的特征,其极限必然是达到平衡。故上述相转移的平衡原理应是其相应的平衡分离过

表 1-1 平衡分离过程的相转移特征^[5]

平衡分离过程		相转移特征	传质方向
精	馏	汽—液	汽 $\rightleftharpoons$ 液
吸	收	气—液	气 $\rightarrow$ 液
萃	取	液—液	液 $\rightleftharpoons$ 液
浸	取	固—液	固 $\rightarrow$ 液
结	晶	液—固	气 $\rightarrow$ 固
吸	附	气—固	气 $\rightarrow$ 固
		液—固	液 $\rightarrow$ 固
		气—固	气 $\rightarrow$ 固

程的热力学基础。换言之,某一特殊的平衡分离过程必然和其相应的相平衡间有着不可分割的联系。相平衡的数据和理论既是阐明现有分离理论和进行过程和设备设计的必备知识,又是开发新型平衡分离过程的关键基础研究。

1.1.2 相平衡数据的研究现状

在国外,相平衡数据库已十分普遍,取得了很大的成效。优点是检索快速,表达标准化,结构易变,储存信息量大等,使用者又可和数据库直接联系,十分方便。另一个重要原因是数据库可提供廉价的数据。西德 Dortmund 大学的数据库 (DDB)^[6] 发展很快,表 1-2 说明了 DDB 的现状。值得指出,1985 年 9 月我们^[7]从国际相平衡会上得知 DDB 的情况,在表 1-2 中用括弧值表明,与 Gmehling^[6] 的报导值相比,后者的存储数又有较大的增长,说明他们收集数据及时,且在不断扩充。西柏林工业大学开发的柏林热力学数据库 (BDBT)^[8],从 1973 年开发,到 1987 年止,存有 463 个体系,152,500 个高压汽液平衡的数据点。其中有 350 个二元系,108,000 个数据点;93 个三元系,34,000 个数据点;20 个多元系,10,000 个数据点;234 个体系的 Henry 常数,1500 个数据点;183 个二元系的固液平衡数据,5,000 个数据点等。国内对化工数据库也寄予注意。据报导^[9],北京化工学院计算中心有 CEPDDS 物性数据库,存放了 3,000 多种物质的物性数据,用 ACOS-4 操作系统和 DBMS 数据库管理系统。用户通过会话式检索,得到所需数据。南京化学工业公司有大型通用化工物性数据库系统, CPP-DSI。其中包括数据存贮,管理检索,物性估算,热力学计算和数据回归等子系统。在规模上该库所收集的物性数据和国际上的大型物性数据库相当。

相平衡的种类不少,化工上常用的主要有汽液平衡 (VLE)、液液平衡 (LLE) 和固液平衡 (SLE) 等。当然,随着吸附技术和固体物料的超临界流体萃取的开发,在流体和固体间的平衡数据也

表 1-2 DDB 的现状^[6]

1. 纯化合物	约含 1800(1600)种组分	
2. 参考文献数	5000 种参考文献, 470 种期刊	
3. 混合物数据	开始收集时间	等压或等温线数
VLE	1973	12,000(11,536)
LLE	1977	3,000
混合热	1980	4,700(4,515)
γ^m	1984	16,000(13,000)
气体溶解度	1985	1,500(1000)
C_p^L	1986	150(0)

在逐渐增多。

1. VLE 数据

由于石油工业和石油化学工业的大量发展, 蒸馏技术的普遍应用, VLE 数据的积累是最多的。据统计, 自 1961 年至 1982 年日本化学工学协会所编《物性定数》(共 10 集) 和《化学工学物性定数》(共 6 集) 内收录了世界范围的文献, 体系数有 5764 个^[10] (对同一体系测定温度(或压力)有变更时, 仍算一个体系)。Gmehling 等^[11] 编纂了一部巨著, 称《汽液平衡数据汇集》, 有 13 个分册, 共 8800 页, 收录的二元系和三元系在 8000 个以上。该书的编纂成功和 DDB 的开发是不可分割的。世界上文献浩如烟海, 不可能收录齐全。例如在文献[10]和[11]中, 基本上没有中国作者或在中国杂志中刊登的数据。初步估计, 到 1982 年止, VLE 数据的积累约有 10,000 个体系^[10]。但自 1985 年到 1983 年止, 在《化学文摘服务》中登录的化学品号达 6×10^4 个。应注意到, 这只是纯化合物数, VLE 数据至少是二元系, 把组成变数引进后, 体系数迅速扩大, 现有的实测 VLE 数据和其相比, 相距十分遥远, 迅速增加工业上迫切需要的 VLE 实测数据, 确是当务之急。美国化学工程师协会的物理性质数据设计研究所在 1980-1982 年间制定了 804 和 805 规划, 专