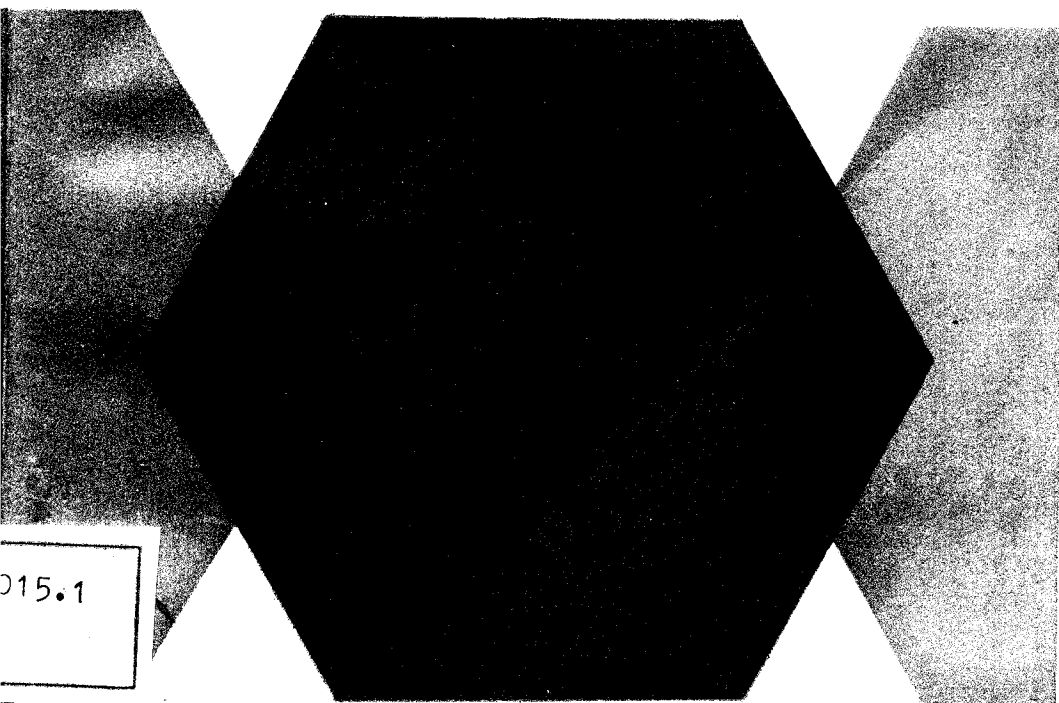


化工过程的物料 衡算和能量衡算

李应麟 尹其光 编



高等教育出版社

内 容 提 要

本书是为高等学校理科《化学工程基础》课程编写的教学参考书。

在编写过程中,编者力求结合典型化工过程和单元操作,系统地介绍衡算的基本原理、衡算方程的建立以及解题的基本程序;并试图通过典型例题,把基础理论、解题方法和技巧融汇在一起,以帮助读者灵活运用所学的基础知识,提高论证和解决实际计算问题的能力。因此,本书也可供从事化学工程教学和研究的技术人员参考。

本书第一部分〈物料衡算〉由尹其光编写;第二部分〈能量衡算〉由李应麟编写。

高等学校教学参考书

化工过程的物料衡算和能量衡算

李应麟 尹其光 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张6 字数148,000

1987年2月第1版 1987年2月第1次印刷

印数00,001—5,610

书号 13010·01256 定价1.25元

目 录

第一部分 物料衡算

§ 1 物料平衡方程式	2
1-1 物料衡算的基本概念	2
1. 化工过程的分类	2
2. 物料衡算的体系与环境	3
1-2 物料平衡方程式	4
1. 普遍平衡式	5
2. 连续稳定过程的平衡式	6
3. 间歇过程的平衡式	8
§ 2 物料衡算的基本方法	10
2-1 列出衡算式的规则	11
2-2 流程图及其标绘	12
2-3 选择计算基准的方法	16
2-4 物料衡算基本程序的概述及其举例	20
§ 3 无化学反应过程的物料衡算	27
3-1 单元操作的物料衡算	27
1. 连续蒸馏单元	27
2. 吸收单元	29
3. 结晶单元	33
3-2 多处理单元过程的物料衡算	35
3-3 相平衡图在物料衡算中的应用	44
1. 相律和相平衡图	44
2. 计算实例	45
§ 4 伴有化学反应过程的物料衡算	47
4-1 基本概念	47

1. 化学计量	47
2. 限制反应物和过量反应物	48
3. 联系物	50
4-2 燃烧反应	54
1. 湿基和干基的变换	55
2. 理论空气量和过量空气量	56
3. 燃烧反应的物料衡算	57
4. 由燃烧反应的产物判断未知燃料的组成	59
4-3 复杂反应	61
§ 5 带有循环和旁路过程的物料衡算	63
5-1 转化率·总转化率·单程转化率	63
5-2 循环过程的物料衡算	64
5-3 具有旁路过程的物料衡算	70
5-4 再循环与清洗	73

第二部分 能 量 衡 算

§ 1 能量平衡方程式	79
1-1 普遍能量平衡方程式	79
1-2 封闭体系的能量平衡方程式	82
1-3 稳定流动体系的能量平衡方程式	82
1-4 机械能平衡方程式	84
§ 2 非反应过程的能量衡算	86
2-1 内能和焓的计算	86
2-2 热容的计算	88
1. 热容公式和平均热容	90
2. 热容的估算	91
2-3 无相变体系的能量衡算	93
2-4 相变体系的能量衡算	98
2-5 溶解过程的能量衡算	103

1. 溶解热	103
2. 溶解过程的能量衡算	105
2-6 焓浓图及其应用	108
§ 3 反应过程的能量衡算	119
3-1 化学反应热	119
3-2 化学反应热的计算	122
1. 盖斯定律	122
2. 用标准生成热计算标准反应热	123
3. 用标准燃烧热计算标准反应热	125
4. 非标准条件下反应热的计算	128
3-3 化学反应器的能量衡算	132
1. 等温反应器的能量衡算	138
2. 绝热反应器的能量衡算	140
§ 4 非稳定过程的衡算	152
4-1 非稳定过程的物料衡算	153
4-2 非稳定过程的能量衡算	162
附录	167
表(I) 某些化合物的物性数据	168
表(II) 某些化合物的热容	177
表(III) 一些气体的平均热容	181
表(IV) 积分溶解热和积分混合热	182

第一部分 物料衡算

质量守恒定律是自然界的普遍规律。物料的平衡与计算是这一规律在化工计算中的具体应用。

在化学工程中,为了导出某一过程的基本方程式和数学模型,设计或改造工艺流程和设备,了解和控制生产操作过程,核算生产过程的经济效益等等都要进行物料衡算。可以毫不夸张地说,一切化学工程的开发与放大都是以物料衡算为基础的。

所有物料衡算问题,都是为了求得单一主题的变量的解。即给定一些物流变量的值,计算另一些物流变量的值。然而,对于一个多组分物流的体系,其变量的分析和未知数的确定,以及建立满足解题要求的平衡方程,却不是轻而易举的。它需要运用较为广泛的基础知识,对过程进行深入地分析,需要一整套的表示方法和解题步骤。因此,正确地掌握物料衡算的方法是重要的。

例如,合成氨厂的生产体系,如图 1-1 所示。生产原料为不纯净的 N_2 和 H_2 混合气体。它们以稳定流率进入体系后,经压缩、合成反应和分离等工序而制得产品。在生产工艺流程中,整个生产过程由 9 个操作单元和 13 种物流组成。假如物流中有 5 个组分, N_2 , H_2 , NH_3 和两种杂质,每个物流则有 8 个变量,即流速、温度、压力和 5 个组成变量。那么,该生产过程就有 104 个($13 \times 8 = 104$)物流变量。加上生产过程中表示单元操作特征的设备参数(假如有 20 个设备参数),则变量总数为 124 个($104 + 20 = 124$)。如果根据平衡原理建立 85 个方程,应有 39 个($124 - 85 = 39$)变量必须由设计者来确定。建立的 85 个方程用计算机求解,可以解出 85 个未知数。由此可见,一个复杂体系的物料衡算要经过已知变量

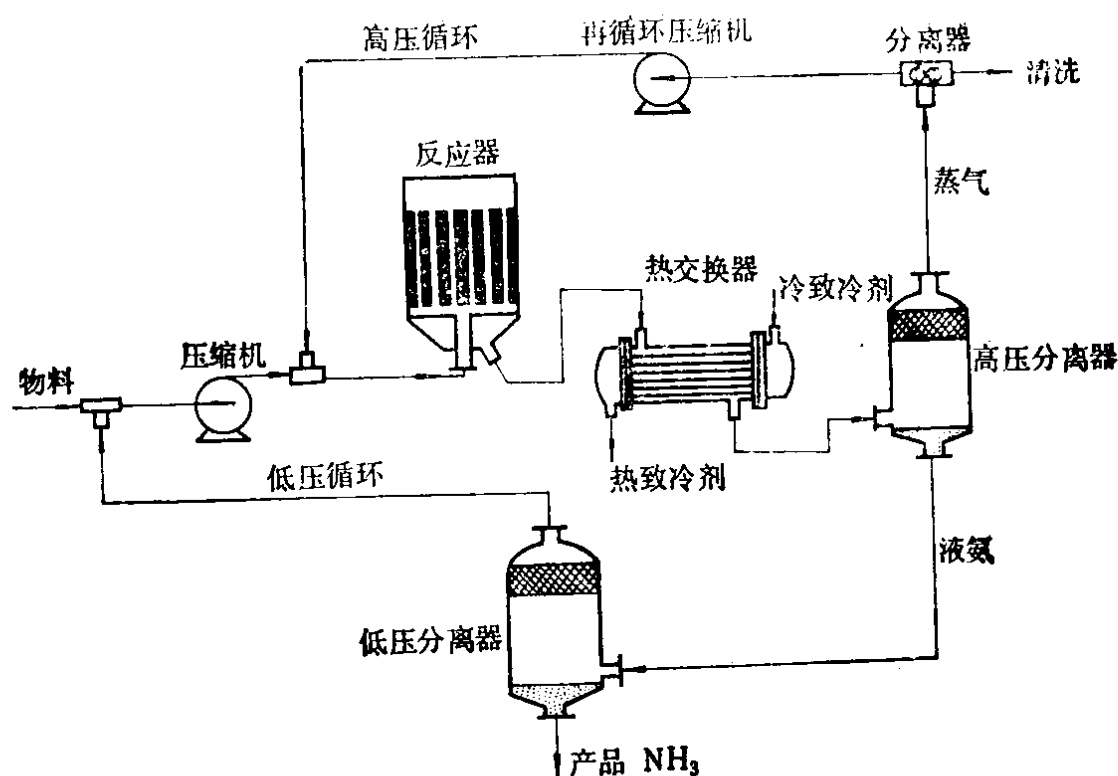


图 1-1 合成氨流程

和未知变量的确定，衡算式的建立及其未知数的求解等步骤，这些步骤有时是较复杂的。因此，我们必须掌握衡算的方法。

§ 1 物料平衡方程式

1-1 物料衡算的基本概念

1. 化工过程的分类

化工过程的类型不同，物料衡算的方式也不一样。根据操作方法，化工过程可以分为连续操作、间歇操作和半连续操作。按照时间的特性又可划分为稳定过程和不稳定过程(即瞬时过程)。在列出物料衡算方程之前必须知道衡算的过程应属于哪一类型。

间歇操作：为一次输入物料，反应后全部放出物料的操作。其特点为反应条件(如温度、压力、组成等)随时间不断地变化。

连续操作：为连续稳定地向设备输入物料，并同时从设备中取出数量相同的产物或中间产物的操作。反应条件不随时间而变化。连续过程与间歇过程相比，不需要进出料及清洗等辅助时间，

设备效能较高,产品质量均匀,投资小,成本低。

半连续操作:是一种兼有间歇操作和连续操作特点的操作方法。这种操作有两种情况:一是向系统输入物料是瞬时的,而排出产物是连续的;一是向系统输入物料是连续的,而排出产物是瞬时的。

稳定过程和不稳定过程:如果一个过程的所有变量(如温度、压力、体积、流速等)仅随空间而变,不随时间而变,这种过程处于稳定状态。处于稳定状态的过程称为稳定过程。如果过程的变量既随空间而变,也随时间而变,则该过程处于非稳定状态,处于非稳定状态的过程称为不稳定过程。

不稳定过程常发生于以下几种情况:

- (1) 间歇操作过程。
- (2) 连续操作的开工或停工阶段。
- (3) 半连续过程。
- (4) 连续操作失常。

当过程处于稳定状态时应有以下特点:

- (1) 过程的质量累积速率为零。
- (2) 所有物流的质量流率在一定的空间截面是一常数。

本书主要讨论稳定过程。但应注意,稳定状态只是一个理想化的概念。因为质量累积速率在任何时候都不会正好为零。根据化学工程上有效性的概念,允许流率在平均值附近作微小的波动。以后叙述的内容,如果没有注明为不稳定状态,则一律指稳定过程。

2. 物料衡算的体系与环境

在讨论物料平衡方程式之前,需要弄清体系与环境的概念。所谓体系是为了分析一个过程,人为划定一个过程的全部或部分作为一个完整的研究对象。这个划定的区域就叫做体系。

体系以外的区域称为环境。在体系与环境之间的分界线则叫

做边界。

进行物料衡算时,对于过程的体系、环境及其边界可用图形或线条加以表示。如图 1-2 所示。

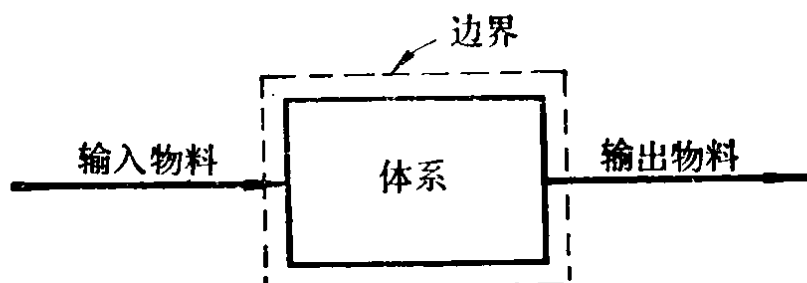


图 1-2 物料衡算中的体系与环境示意图

图中方框表示过程的体系,它可以是一个单元操作,也可以是过程的一部分或整体。例如,一个热交换器、一个化学反应器、一个工厂的一部分或整个工厂,甚至可以取过程中的某一物质。

确定体系、环境与边界是建立物料平衡方程式的基础。体系划分不恰当,会导致衡算的繁琐甚至错误。

1-2 物料平衡方程式

物料平衡是研究一个体系内质量流动及变化的情况的。用数学式描述物料平衡关系则为物料平衡式。作物料衡算时,物料平衡的基本表达式为:

$$\sum F - \sum D = A \quad (1-1)$$

式中: F 为体系的进料量; D 为体系的出料量; A 为体系中物料的累积量。这种物料平衡式是以物料总量的平衡建立的,称为总物料平衡式。

物料衡算也可以用体系中某一组分建立物料平衡式:

$$F \cdot x_f = P \cdot x_p + W \cdot x_w \quad (1-2)$$

式中: F 为体系进料量; P, W 为体系两个出料部位排出的量。

x_f, x_p, x_w 分别为 F, P, W 中同一组分的物质的量分数。

在建立组分物料平衡方程式时,在同一个物流中各组分的物

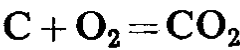
质的量分数之和等于 1。即

$$\sum x_{fi} = 1$$

$$\sum x_{pi} = 1$$

$$\sum x_{wi} = 1$$

上述的各组分物料平衡式是指没有发生化学反应的情况。对有化学反应的体系就不能用式(1-2)来作组分的物料衡算,而只能对体系中某种元素作物料衡算。例如,燃烧过程:



作物料衡算时可以 C 或 O₂ 为基准进行衡算。

在物料衡算中,实际应用的平衡方程式有三种:

1. 普遍平衡式

例如:在一个甲烷连续输入和输出的单一过程中,甲烷输入与输出的物质的量流率是已知的。其过程如图 1-3 所示:

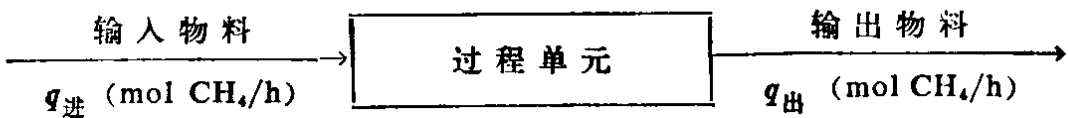


图 1-3 过程的物料输送图

在这个过程中,如果甲烷输入和输出的物质的量流率出现差别,列物料平衡式时,必须事先弄清物质的量流率出现差别的原因。否则,就不可能建立体系的物料平衡方程式。上述过程出现物质的量流率的差别其原因如下:

- (1) 甲烷从操作单元中泄漏出去。
- (2) 甲烷作为反应物被消耗而减少,或由反应生成而在单元内增加。
- (3) 甲烷累积在单元内。例如,被器壁吸附或停留于死角等。
- (4) 甲烷含量的测定不准确。

当体系无泄漏,测量又是正确的情况下,在输入和输出物料的流率之间产生差别的原因就在于上述的(2)、(3)两项。此时,物

料平衡方程式可以写成如下的普遍形式：

$$\text{输入量} + \text{产生量} - \text{输出量} - \text{消耗量} = \text{累积量} \quad (1-3)$$

这个普遍平衡式适用于任何输入或输出体系的物料衡算，可用于计算体系的总物料平衡，也可以计算过程内某一组分或任何分子、原子的平衡。

2. 连续稳定过程的平衡式

在连续稳定过程中，物料由输入到输出是连续而稳定的，体系中没有物料的积累，式(1-2)的累积项为零。如果累积项不为零，则物料输送的流率必随时间而改变，过程为不稳定状态，若过程处于连续稳定流动状态时，则式(1-2)可简化为：

$$\text{输入量} + \text{产生量} = \text{输出量} + \text{消耗量} \quad (1-4)$$

例 1-1 连续蒸馏的物料平衡。

有一连续蒸馏塔，分离苯和甲苯混合物为两个纯组分。该混合物中含苯 50%。每小时处理混合物 1000 kmol，塔顶苯的物质的量流率为 450 kmol/h，塔底甲苯的物质的量流率为 475 kmol/h，操作处于稳定状态。试写出苯和甲苯的平衡方程式并计算苯和甲苯的流率。

解：蒸馏过程如图 1-4 所示。

由于过程是稳定的，衡算式的累积项为零。若过程中没有化学反应，衡算式中的生成量和消耗量也为零。所以式(1-1)可简化为：输入 = 输出

对于组分苯为：

$$500 \text{ kmol 苯/h} = 450 \text{ kmol 苯/h} + q_2$$

$$q_2 = 50 \text{ kmol 苯/h}$$

对于组分甲苯为：

$$500 \text{ kmol 甲苯/h} = q_1 + 475 \text{ kmol 甲苯/h}$$

$$q_1 = 25 \text{ kmol 甲苯/h}$$

核算结果，

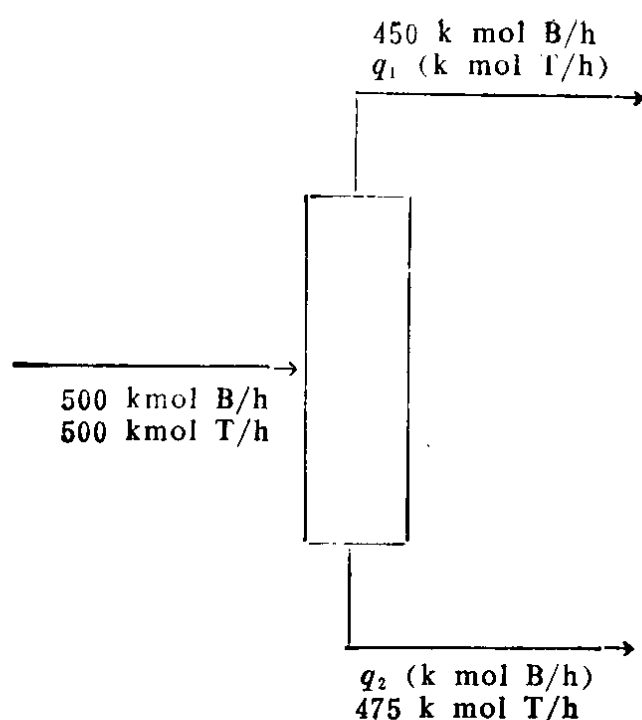


图 1-4 蒸馏塔物料平衡图

总平衡为：1000 kmol/h = 450 + q_1 + q_2 + 475 = 1000 kmol/h

这种没有化学反应过程的平衡关系很简单，可以根据平衡方程式直接得到解答。

关于连续过程的平衡也可以用微分平衡式描述，它表示一个体系在某一瞬间发生的变化。这种平衡式的每一项都表示速率。

例如，在连续搅拌釜内进行 $A + B \rightarrow P$ 的反应。如图 1-5 所示。

对于反应物 A 的物料平衡为：

进入釜中的 A = 离开釜的 A + 已反应的 A

$$F_0 c_{A0} = F c_A + \left(\frac{dc_A}{d\tau} \right) V$$

式中： c_{A0} —— 反应物起始浓度，mol/L；

c_A —— 釜中反应物浓度，mol/L；

V —— 反应器体积，L；

F_0, F —— 物料进、出反应器的体积流量，L/s。

τ —— 时间，s。

3. 间歇过程的平衡式

在一间歇反应器里进行 $A + B = R$ 的化学反应。当时间 $\tau = 0$ 时, 反应器里产物 R 的物质的量为 m_0 , 当 $\tau = \tau_f$ 时, 反应终止, 反应器放出的物料内含产物 R 的物质的量为 m_f 。则在 τ_0 到 τ_f 的时间内, 产物 R 在反应器里的累积量为 $m_f - m_0$ 。

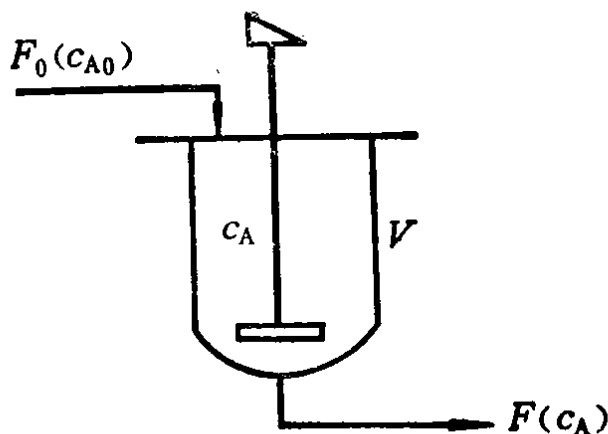


图 1-5 连续搅拌釜物料输送图

该过程的平衡方程式为:

最终输出量 - 初始输入量 = 累积量 = 生成量 - 消耗量或

初始输入量 + 生成量 = 最终输出量 + 消耗量 (1-5)

式(1-5)和式(1-3)相同。此外, 作物料平衡计算时, 既可以用物料量计算, 也可以用连续加料和连续出料的流率计算, 而且后者较为方便。

例 1-2 间歇混合过程的物料平衡。

今有两种组成不同的甲醇-水混合物分别盛在容器里, 第一种混合物含甲醇 40 % (mol)。第二种混合物含甲醇 70 % (mol)。如果将 200 kmol 第一种混合物与 150 kmol 第二种混合物混合, 试计算新混合物的组成是多少。

解: 标绘过程的物料流程示意图, 如图 1-6。

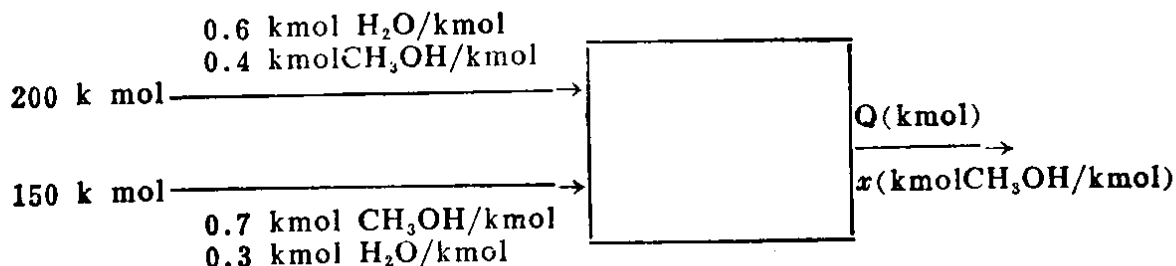


图 1-6 物料流程示意图

因为在混合过程中没有化学反应发生, 式(1-5)具有最简单的

形式:输入=输出。按此平衡式进行总物料平衡的运算:

总物料平衡: $200\text{ kmol} + 150\text{ kmol} = Q$

$Q = 350\text{ kmol}$

组分甲醇的平衡:

$$\begin{array}{c|c} 200\text{ kmol} & 0.4\text{ kmol 甲醇} \\ \hline & \text{kmol} \end{array} + \begin{array}{c|c} 150\text{ kmol} & 0.7\text{ kmol 甲醇} \\ \hline & \text{kmol} \end{array}$$

$$= \begin{array}{c|c} Q\text{ kmol} & x\text{ kmol 甲醇} \\ \hline & \text{kmol} \end{array}$$

$200 \times 0.4 + 150 \times 0.7 = Q \cdot x$

$Q = 350\text{ kmol}$

$x = 0.529\text{ kmol 甲醇/kmol}$

即每千摩尔新的混合物中含甲醇 0.529 kmol, 甲醇在混合物中为 52.9 %(mol)。

组分水的平衡:

输入的水=输出的水

$200 \times 0.6 + 150 \times 0.3 = 350(1 - 0.529)$



$165 = 165$

体系中物料完全处于平衡状态。

在物料平衡的计算中,采用了一种运算书写格式,即用一个“+”字形格式,分别在各档内填入某种物料的单位量或总量。横线上下表示变量之商,竖线左右表示变量之积。这样,可以很清楚地列出各种物料量之间的关系也利于下一步的运算。

如

$$\begin{array}{c|c} \text{物料量} & \text{单位物料中某} \\ & \text{一组分的含量} \\ \downarrow & \downarrow \\ 200\text{ mol} & 0.4\text{ molCH}_3\text{OH} \\ \hline + & \text{mol} \\ \uparrow & \\ & \text{物料量的单位} \end{array}$$

上述书写格式在化工计算中经常使用。

对于间歇过程的物料平衡也可以用积分方程来描述,它是表示体系在两个瞬间物料发生变化的平衡式。从物料加入发生反应的瞬间开始,到产物从体系中排出的瞬间为止。平衡式中的每一项都是一个衡算量,并有相应的单位。

例如,用间歇精馏分离 A, B 混合物,起始加料量为 $F(\text{kmol})$, 其中轻组分 A 的浓度为 x_f 。经过一段时间后,蒸馏釜内残液量为 $W(\text{kmol})$, 其浓度为 x_w 。而与 x 相平衡的气相浓度为 y 。

在某一瞬间 $d\tau$ 时间内物料平衡如下:

釜中组分 A 的减少量 = A 组分的蒸出量

$$Wx - (W - dW)(x - dx) = ydW$$

展开并略去 $dWdx$ 项, 则

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx}{y - x}$$

当时间由 $\tau_0 \rightarrow \tau$ 时, 釜液量由 $F \rightarrow W$, 釜液浓度则由 $x_f \rightarrow x_w$,

于是
$$\int_F^W \frac{dW}{W} = \int_{x_f}^{x_w} \frac{dx}{y - x}$$

$$\ln \frac{W}{F} = \int_{x_f}^{x_w} \frac{dx}{y - x}$$

关于物料平衡的微分平衡式和积分平衡式, 在本书第二部分非稳定过程的衡算中将要作详细讨论。在此仅作数学表达式的介绍。

§ 2 物料衡算的基本方法

物料衡算的方法是依据质量守恒定律建立物料平衡方程并对方程求解的方法。这一问题的复杂性并不在于解那些代数方程, 而关键在于对一个给定过程中数据的分析和整理, 通过这些数据或与这些数据有关联的因素创造解题条件。如果我们不掌握分析问题的方法和技巧, 就不可能使问题求解, 甚至不能从一个过程的描述中找出什么是已知数, 什么是未知数。因此, 面对物料衡算的课题, 不必急于求解, 首先是深入细致地作课题分析, 然后按照物

料衡算的方法和步骤去解题，这样才能顺利而又准确的进行计算。

2-1 列出衡算式的规则

为了方便，首先讨论没有化学反应的体系，这种体系的物料平衡式最简单。即：输入量 = 输出量。

例如，在苯-甲苯混合器中，以3 kmol/min 的苯和1 kmol/min 的甲苯的流率混合。该过程如图 2-1 所示：

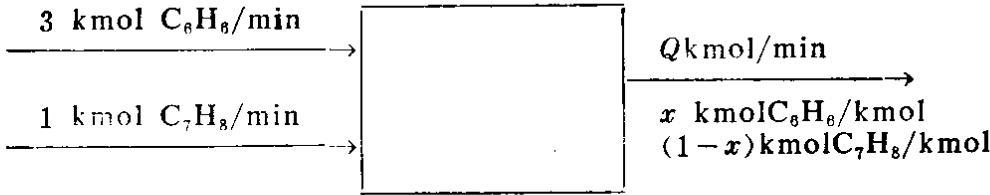


图 2-1 物料流程示意图

在这个体系中有两个与过程有关的未知数即 x 和 Q ，因此需要列出两个方程式才能计算。根据上述框图表示的体系可以写出三个物料平衡式——总物质的量平衡式、苯平衡式和甲苯平衡式。在这三个方程式中只要有其中两个就可解出上述的两个未知数。

过程的物料平衡式及其求解的方法如下：

$$\text{总物料平衡: } 3 \frac{\text{kmol}}{\text{min}} + 1 \frac{\text{kmol}}{\text{min}} = Q = 4 \frac{\text{kmol}}{\text{min}}$$

$$\text{苯的平衡: } 3 \frac{\text{kmol}}{\text{min}} = 4 \frac{\text{kmol}}{\text{min}} \left| \frac{x \text{ kmol 苯}}{\text{kmol}} \right.$$



$$x = 0.75 \text{ kmol 苯/kmol}$$

依上所述，可以归纳出无化学反应体系列平衡方程式的一般规则：

1. 对于无化学反应体系能列出独立物料平衡方程式的最多数目应等于输入和输出物流里的组分数。例如，当给定两种组分

——苯和甲苯——组成输入和输出物流时，可以写出苯和甲苯的物质的量平衡式、总物质的量平衡式(或组分的质量平衡式或总质量平衡式)。这三个平衡式中只有两个是独立的，而另一个是派生出来的。

2. 在写平衡方程式时，要尽量使方程所包含的未知数最少。

上例中，总物质的量平衡式只含有一个未知数 Q ，而组分平衡式却含有 Q 和 x 两个未知数。列平衡方程时，只要列出一个总物质的量平衡式、一个组分平衡式，就可以求解。如果列出的是苯和甲苯两个组分的平衡式，则需用同时包含两个未知数的方程式求解。虽然最终答案相同，但求解却很费事。

2-2 流程图及其标绘

在化学工程问题中，常常碰到一些很复杂的生产过程。例如，石油化工中丙烷在连续流过固定床进行催化脱氢的反应过程，从纯丙烷进入预热器开始，经过脱氢反应、混合气体冷却、溶剂油吸收、再解吸、加压蒸馏、丙烷循环使用等一系列过程。当描述这样一个复杂过程时，必须用简便的方法来组织给定的技术资料，列出已知和未知的条件，最好的方法是将该过程描绘成一个流程图。在流程图中，用方框表示过程的每一个单元(例如反应器、混合器、分离器等等)用带有箭头的线条表示物流输送的途径和方向。

例如，含有 N_2 和 O_2 的气体与丙烷一道在间歇操作的燃烧炉里化合，其中一部分 O_2 与 C_3H_8 反应生成 CO_2 和 H_2O ，随后进入冷凝器，使水蒸气冷凝成水。其流程图如图 2-2 所示。图中，清晰地

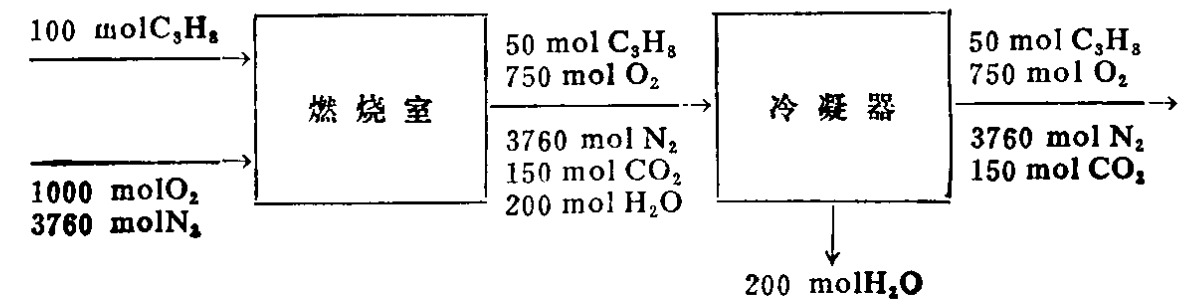


图 2-2 物料流程示意图