



“十二五”江苏省高等学校重点教材

总主编 姚天扬 孙尔康

化工原理 下册

主 编 华 平 张 进



大学出版社



“十二五”江苏省高等学校重点教材

编号: 2013-2-051

化工原理下册

总主编 姚天扬 孙尔康

主 编 华 平 张 进

副主编 朱平华 胡 涛 季宝华

参 编 (按姓氏笔画为序)

帅 菁 刘显明 朱国华

季宝华 周 伟 施卫忠

喻红梅 褚效中

主 审 钟 秦



南京大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化工原理: 全2册 / 华平, 张进主编. —南京:
南京大学出版社, 2014. 8

高等院校化学化工教学改革规划教材

ISBN 978-7-305-13442-5

I. ①化… II. ①华… ②张… III. ①化工原理—高等学校—教材 IV. ①TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 133169 号

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号

邮编 210093

出版人 金鑫荣

书 名 化工原理(下册)

总 主 编 姚天扬 孙尔康

主 编 华 平 张 进

责任编辑 耿士祥 蔡文彬

编辑热线 025-83686531

照 排 江苏南大印刷厂

印 刷 南京理工大学资产经营有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 15.25 字数 324 千

版 次 2014 年 8 月第 1 版 2014 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-305-13442-5

总 定 价 68.00 元(上、下册)

网 址: <http://www.njupco.com>

官方微博: <http://weibo.com/njupco>

官方微信号: njupress

销售咨询热线: (025)83594756

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

前 言

化工原理是化工及其相关专业的重要技术基础课程。本书主要介绍了各化工单元操作的基本原理和典型设备的计算,注重理论联系实际,通过多种例题将理论与解决实际问题较好地关联,培养学生的工程实践能力,提升学生的工程素养。本书是省内多所院校多年教学实践的总结。

由于本教材是面向非重点院校的一般普通院校,所以教材着重体现工程应用性,简略了一些理论性很强的内容以及复杂的推导过程。因此,可作为本科、大专 60~100 学时化工原理课程的教材,适用于化工、应用化学、制药、高分子材料、生物工程、食品工程、环境工程、造纸、冶金等相关专业。对于学习化工原理课程的自考生、高职学生等也是一本有价值的参考书。

本书第一主编华平,第二主编张进,第一副主编朱平华,第二副主编胡涛,第三副主编季宝华。参加编写的人员包括:南通大学朱国华(绪论),南通大学华平(第一章),南通大学喻红梅(第二章),晓庄学院张进(第三章),淮阴工学院胡涛、周伟(第四章),淮海工学院朱平华(第五章),盐城师范学院的施卫忠、季宝华(第六章、第七章),南理工泰州科技学院帅菁(第八章),南理工泰州科技学院刘显明(第九章),淮阴师范学院的褚效中(第十章),附录由张进编写和整理,最后由华平教授统编定稿。本书承蒙南京理工大学钟秦教授主审,一并致谢。

本书编写参考了国内出版的多个版本的《化工原理》教材,在此对作者表示感谢和敬意。由于我们水平有限,一定有许多不足和有争议的地方,恳请同行批评指正。

编者

2014 年 4 月于南通大学

目 录

第六章 蒸馏	1
§ 6.1 概述	1
6.1.1 蒸馏过程的分类	2
6.1.2 蒸馏过程的特点	2
§ 6.2 两组分溶液的气液平衡	3
6.2.1 两组分理想物系的气液平衡	3
6.2.2 两组分非理想物系的气液平衡	7
§ 6.3 平衡蒸馏和简单蒸馏	8
6.3.1 平衡蒸馏	8
6.3.2 简单蒸馏	9
§ 6.4 精馏原理和流程	9
6.4.1 精馏过程	9
6.4.2 精馏操作流程	11
§ 6.5 两组分连续精馏的计算	11
6.5.1 理论板的概念及恒摩尔流假设	12
6.5.2 物料衡算和操作线方程	13
6.5.3 进料热状态对精馏过程的影响	15
6.5.4 理论板层数的计算	17
6.5.5 回流比的影响及其选择	21
6.5.6 简捷法求理论板	24
6.5.7 塔高和塔径的计算	25
6.5.8 精馏塔的操作和调节	28
§ 6.6 间歇精馏	29

6.6.1	回流比保持恒定的间歇精馏	30
6.6.2	馏出液组成恒定的间歇精馏	31
§ 6.7	特殊蒸馏过程简介	32
6.7.1	恒沸精馏	33
6.7.2	萃取精馏	34
6.7.3	分子蒸馏	35
§ 6.8	蒸馏塔设备	35
6.8.1	概述	36
6.8.2	塔板类型	36
6.8.3	板式塔的流体力学性能与操作特性	40
	习题	43
	思考题	45
	本章符号说明	46
	参考文献	48
第七章	吸收	49
§ 7.1	概述	49
7.1.1	吸收过程及其应用	49
7.1.2	工业吸收过程	50
7.1.3	吸收过程的分类	51
§ 7.2	气体吸收的相平衡关系	52
7.2.1	气体的溶解度	52
7.2.2	亨利定律	53
7.2.3	吸收剂的选择	56
7.2.4	相平衡关系在吸收过程中的应用	57
§ 7.3	传质机理与吸收速率	59
7.3.1	分子扩散与菲克定律	59
7.3.2	气相中的稳态分子扩散	60
7.3.3	液相中的稳态分子扩散	66

7.3.4	扩散系数	66
7.3.5	对流传质	66
7.3.6	吸收过程的机理	68
7.3.7	吸收速率方程式	70
§ 7.4	吸收塔的计算	78
7.4.1	吸收塔的物料衡算与操作线方程	78
7.4.2	吸收剂用量的确定	80
7.4.3	塔径的计算	83
7.4.4	吸收塔填料高度的计算	83
7.4.5	理论板层数的计算	90
7.4.6	吸收塔的设计型计算	91
7.4.7	吸收塔的操作型计算	93
§ 7.5	吸收系数	95
7.5.1	吸收系数的测定	95
7.5.2	吸收系数的经验公式	96
§ 7.6	其他条件的吸收和解吸	97
7.6.1	高组成气体吸收	97
7.6.2	非等温吸收	99
7.6.3	多组分吸收	100
7.6.4	化学吸收	101
7.6.5	脱吸	102
§ 7.7	吸收设备	104
7.7.1	填料塔的结构与特点	104
7.7.2	填料的类型	104
7.7.3	填料塔的流体力学性能	108
7.7.4	填料塔的计算	110
7.7.5	填料塔的内件	112
	习题	115
	思考题	117

本章符号说明	118
参考文献	121
第八章 萃取	122
§ 8.1 概述	122
8.1.1 萃取操作的基本原理及流程	122
8.1.2 萃取操作的特点	124
8.1.3 萃取操作的类型	124
§ 8.2 三元体系的液液相平衡	124
8.2.1 三角形相图	124
8.2.2 部分互溶体系的三角形平衡相图	126
8.2.3 在三角形相图上表示的萃取过程	129
8.2.4 萃取剂的选择	131
§ 8.3 萃取过程的计算	133
8.3.1 单级萃取过程	134
8.3.2 多级错流萃取过程	137
8.3.3 多级逆流萃取	142
§ 8.4 液-液萃取设备	146
8.4.1 萃取设备	146
8.4.2 萃取设备的选择	148
习题	149
思考题	151
本章符号说明	152
参考资料	153
第九章 干燥	154
§ 9.1 概述	154
9.1.1 干燥操作的分类	155
9.1.2 对流干燥的特点	155

§ 9.2 湿空气的性质及湿度图	156
9.2.1 湿空气的性质	156
9.2.2 湿空气的湿度图	162
§ 9.3 干燥系统的物料衡算和热量衡算	165
9.3.1 湿物料含水量的表示方法	165
9.3.2 干燥系统的物料衡算	165
9.3.3 干燥过程的热量衡算及热效率	167
9.3.4 空气通过干燥器时的状态变化	170
§ 9.4 干燥速率和干燥时间	173
9.4.1 湿物料中水分的性质	173
9.4.2 干燥速率及干燥时间	175
9.4.3 湿分在湿物料中的传递机理	178
9.4.4 恒定干燥条件下干燥时间的计算	179
§ 9.5 干燥器	181
9.5.1 工业上常用的干燥器	181
9.5.2 干燥器的选型	185
习题	186
思考题	189
本章符号说明	190
参考文献	193
第十章 其他分离方法	194
§ 10.1 结晶	195
10.1.1 基本概念	195
10.1.2 相平衡与溶解度	195
10.1.3 结晶过程的产量计算	201
10.1.4 结晶器	201
§ 10.2 吸附	203
10.2.1 基本概念	204

10.2.2	吸附剂表征	204
10.2.3	吸附动力学模型研究	211
10.2.4	固定床吸附法分离效率的计算	215
§ 10.3	膜分离	218
10.3.1	概述	218
10.3.2	膜的分类与膜组件	219
10.3.3	膜分离技术	221
10.3.4	膜分离技术的应用及发展方向	225
§ 10.4	短程蒸馏技术	226
§ 10.5	微波萃取技术	227
	习题	228
	本章主要符号说明	229
	参考文献	231
	习题参考答案	233

第六章 蒸 馏

学习目的：通过本章学习，了解并掌握蒸馏的概念、原理及规律，学会应用这些原理和规律去分析和解决化工生产中的有关问题。

重点掌握的内容：

- (1) 两组分理想溶液的汽液平衡关系；
- (2) 精馏原理及精馏过程分析；
- (3) 两组分连续精馏的计算方法；
- (4) 板式塔的结构、塔内气液流动方式及不正常操作情况。

熟悉的内容：

- (1) 进料热状态参数 q 的计算及 q 线方程；
- (2) 理论板数的确定；
- (3) 全回流最少理论板数、最小回流比的意义；
- (4) 回流比的选择及对精馏操作的影响。

一般了解的内容：

- (1) 精馏操作的分类；
- (2) 平衡蒸馏与简单蒸馏；
- (3) 理论板数的简捷算法；
- (4) 精馏装置的热量衡算；
- (5) 间歇精馏和特殊精馏。

§ 6.1 概 述

化工生产中所处理的原料、中间产物、粗产品等几乎都是由若干组分所组成的混合物，而且其中大部分是均相混合物，例如，石油是由许多碳氢化合物组成的液相混合物，空气是由氧气、氮气和氢气等组成的气相混合物。

对于均相物系，必须要造成一个两相物系，并且是根据物系中不同组分间的某种物性的差异，使其中某个组分或某些组分从一相向另一相转移，以达到分离的目的。通常将物质在相间的转移过程称为传质过程或分离操作。化学工业中常见的传质过程有蒸馏、吸收、萃取

及干燥等单元操作。

蒸馏作为化工生产中的典型分离方法,是分离均相液体混合物的典型单元操作。它通过加热形成气、液两相体系,利用体系中各组分挥发度(或沸点)的差异,使其中各组分得以分离。通常,将沸点低的组分称为易挥发组分(或轻组分),将沸点高的组分称为难挥发组分(或重组分)。

6.1.1 蒸馏过程的分类

工业上,蒸馏操作可按不同的方法分类。

1. 按蒸馏操作方式分类

可分为简单蒸馏、平衡蒸馏(闪蒸)、精馏和特殊蒸馏等。简单蒸馏和平衡蒸馏为单级蒸馏过程,常用于混合物中各组分的挥发度相差较大、对分离要求又不高的场合;精馏为多级蒸馏过程,适用于难分离物系或对分离要求较高的场合;特殊蒸馏适用于某些普通精馏难以分离或无法分离的物系。工业生产中以精馏的应用最为广泛。

2. 按蒸馏操作流程分类

可分为间歇蒸馏和连续蒸馏。间歇蒸馏为非稳态操作过程,具有操作灵活、适应性强等优点,主要应用于小规模、多品种或某些有特殊要求的场合;连续蒸馏为稳态操作过程,具有生产能力大、产品质量稳定、操作方便等优点,主要应用于生产规模大、产品质量要求高的场合。

3. 按物系中组分的数目分类

可分为双组分蒸馏和多组分蒸馏。工业生产中,绝大多数为多组分蒸馏,但由于双组分蒸馏的原理及计算原则同样适用于多组分蒸馏,只是在处理多组分蒸馏过程时更为复杂些,因此常以双组分蒸馏为基础。

4. 按操作压力分类

可分为加压、常压和减压蒸馏。若混合物在常压下为气态或常压下泡点为室温,常采用加压蒸馏;若混合物在常压下的泡点为室温至 150°C 左右,一般采用常压蒸馏;对于常压下泡点较高或热敏性混合物(高温下易分解、聚合等变质现象),宜采用减压蒸馏,以降低操作温度。操作压力的选择通常还与蒸馏装置的上、下工序相关联,或受节能方案的影响。

6.1.2 蒸馏过程的特点

1. 通过蒸馏分离可以直接获得所需要的产品,而吸收、萃取等分离方法,由于外加其他组分,需进一步使所提取的组分与外加组分再行分离,因而蒸馏操作流程通常较为简单。

2. 蒸馏的适用范围广,它不仅分离液体混合物,而且可用于气态或固态混合物的分离。例如,将空气加压液化,再用蒸馏方法获得氧、氮等产品;再如,脂肪酸的混合物,可通过加热使其熔化,并在减压下建立气液两相系统,用蒸馏方法进行分离。

3. 蒸馏过程适用于各种组成混合物的分离,而吸收、萃取等操作,只有当被提取组分浓度较低时,才比较经济。

4. 蒸馏操作是通过对混合液加热建立气液两相体系的,所得到的气相还需再冷凝液化。因此,蒸馏操作耗能较大。蒸馏过程中的节能是个值得重视的问题。

本章重点讨论常压下两组分连续精馏的原理和计算方法。

§ 6.2 两组分溶液的气液平衡

6.2.1 两组分理想物系的气液平衡

1. 理想物系

理想物系指液相为理想溶液且遵循拉乌尔定律,气相为理想气体且服从道尔顿分压定律的物系。

(1) 用饱和蒸汽压表示的气液平衡关系

根据拉乌尔定律,理想溶液上方的平衡分压为

$$p_A = x_A p_A^\circ \quad (6-1)$$

$$p_B = x_B p_B^\circ = (1 - x_A) p_B^\circ \quad (6-1a)$$

式中 p 为溶液上方组分的平衡分压, Pa; p° 为在溶液温度下纯组分的饱和蒸汽压, Pa; x 为溶液中组分的摩尔分数; 下标 A 表示易挥发组分, B 表示难挥发组分。

为简单起见,常略去上式中的下标,习惯上以 x 表示液相中易挥发组分的摩尔分数,以 $1-x$ 表示难挥发组分的摩尔分数; 以 y 表示气相中易挥发组分的摩尔分数,以 $1-y$ 表示难挥发组分的摩尔分数。

当液体沸腾时,溶液上方的总压等于各组分的蒸汽压之和,即

$$p = p_A + p_B \quad (6-2)$$

联立式(6-1)和(6-2),可得

$$x_A = \frac{P - P_B^\circ}{P_A^\circ - P_B^\circ} \quad (6-3)$$

式(6-3)表示气液平衡下液相组成与平衡温度间的关系,称为泡点方程。

在总压不太高的条件下,理想气体遵循道尔顿分压定律,即

$$y_A = \frac{p_A}{P} \quad (6-4)$$

于是

$$y_A = \frac{x_A p_A^\circ}{P} \quad (6-4a)$$

将式(6-3)代入式(6-4)可得

$$y_A = \frac{p_A^\circ}{p} \frac{p - p_A^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} \quad (6-5)$$

式(6-5)表示气液平衡时气相组成与平衡温度间的关系,称为露点方程。

由于 p_A° 、 p_B° 均为温度的函数,故双组分气液平衡物系共有 p 、 t 、 x_A 、 y_A 等 4 个独立变数,根据相律:“自由度=组分数-相数+2”,可得自由度=2-2+2=2,即在上述 4 个变量中,只需确定其中两个变量,气液平衡状态便可确定。

各纯组分饱和蒸汽压 p° 与温度 t 的关系均由实验测得,归纳成如下安托因(Antoine)方程形式:

$$\lg p^\circ = A - \frac{B}{t+C} \quad (6-6)$$

式中 A 、 B 、 C 为该组分的安托因常数,可由物性数据手册查得。

【例 6-1】 已知某精馏塔塔顶蒸汽的温度为 80°C ,经全凝器冷凝后馏出液中苯的组成为 0.90,甲苯的组成为 0.10(以上均为摩尔分数),试求该塔的操作压强。

溶液中纯组分的饱和蒸汽压可用安托尼公式计算,即

$$\lg p^\circ = A - \frac{B}{t+C}$$

式中苯和甲苯的常数见表 6-1,压强单位为 mmHg。

表 6-1 苯和甲苯的安托因常数

组 分	A	B	C
苯	6.898	1 206.35	220.24
甲苯	6.953	1 343.94	219.58

分析:求塔内操作压强即求塔内蒸汽总压 p ,因为该体系为理想体系,所以可通过道尔顿分压定律 $p_A = p y_A$ 及拉乌尔定律求得。

解 利用安托尼公式分别计算 80°C 时苯与甲苯两种纯组分饱和蒸汽压,即

$$\lg p_A^\circ = 6.898 - \frac{1\,206.35}{80.0 + 220.24} = 2.88$$

$$p_A^\circ = 758.58 \text{ mmHg} = 101.14 \text{ kPa}$$

$$\lg p_B^\circ = 6.953 - \frac{1343.94}{80.0 + 219.58} = 2.47$$

$$p_B^\circ = 295.12 \text{ mmHg} = 39.35 \text{ kPa}$$

由于全凝器中,进入塔顶的蒸气与已冷凝的馏出液组成相同,则

$$y_A = x_D = 0.9$$

由道尔顿分压定律

$$y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A^\circ x_A}{p} = \frac{p_A^\circ (p - p_B^\circ)}{p(p_A^\circ - p_B^\circ)}$$

$$0.90 = \frac{101.14(p - 39.35)}{101.14 - 39.35}$$

解得

$$p = 968.54 \text{ kPa}$$

(2) 用相对挥发度表示的气液平衡

在两组分蒸馏的分析和计算中,应用相对挥发度来表示气液平衡函数关系更为简便。通常,纯液体的挥发度是指该液体在一定温度下的饱和蒸汽压。溶液中各组分的挥发度 v 可用各组分在平衡蒸气中的分压和与之平衡的液相中的摩尔分数之比表示,即

$$v_A = \frac{p_A}{x_A} \quad (6-7)$$

$$v_B = \frac{p_B}{x_B} \quad (6-7a)$$

式中 v_A 、 v_B 分别为溶液中 A、B 两组分的挥发度。

对于理想溶液,因满足拉乌尔定律,则有

$$v_A = p_A^\circ, v_B = p_B^\circ$$

将溶液中易挥发组分的挥发度与难挥发组分的挥发度之比,称为相对挥发度,以 α 表示,即

$$\alpha = \frac{\text{易挥发组分的挥发度}}{\text{难挥发组分的挥发度}} = \frac{v_A}{v_B} = \frac{p_A/x_A}{p_B/x_B} \quad (6-8)$$

若操作压力不高,气相遵循道尔顿分压定律,上式可改写为

$$\alpha = \frac{py_A/x_A}{py_B/x_B} = \frac{y_A x_B}{y_B x_A} \quad (6-9)$$

上式作为相对挥发度的定义式。相对挥发度的数值可由实验测得。对理想溶液,则有

$$\alpha = \frac{p_A^\circ}{p_B^\circ} \quad (6-10)$$

理想溶液中组分的相对挥发度等于同温度下两纯组分的饱和蒸汽压之比。由于 p_A° 、 p_B° 均随温度沿相同方向变化,因而两者的比值变化不大,故一般可将 α 视为常数,计算时可取操作温度范围内的平均值。

对于两组分溶液,总压不高时,由式(6-9)得

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B} \quad \text{或} \quad \frac{y_A}{1-y_A} = \alpha \frac{x_A}{1-x_A}$$

由上式解出 y_A ,并略去下标,可得

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (6-11)$$

式(6-11)称为气液平衡方程,若 α 已知,可利用式(6-11)求得 $x-y$ 关系。

相对挥发度 α 值的大小可用来判断某混合液是否能用蒸馏方法来分离以及分离的难易程度。若 $\alpha > 1$,表示组分 A 较组分 B 容易挥发, α 愈大,挥发度差异愈大,分离愈易。若 $\alpha = 1$,此时不能用普通精馏方法分离该混合液。

2. 两组分理想溶液的气液平衡相图

(1) 温度-组成($t-x, y$)图

在总压为 101.33 kPa 下,苯-甲苯混合液的平衡温度-组成图如图 6-1 所示。图中以 t 为纵坐标,以 x 或 y 为横坐标。图中有两条曲线,上曲线为 $t-y$ 线,表示混合液的平衡温度 t 与气相组成 y 之间的关系,此曲线为饱和蒸汽线。下曲线为 $t-x$ 线,表示混合液的平衡温度 t 与液相组成 x 之间的关系,此曲线为饱和液体线。上述的两条线将 $t-x, y$ 图分成 3 个区域。饱和液体线以下的区域代表未沸腾的液体,称为液相区;饱和蒸汽线上方的区域代表过热蒸气,称为过热蒸气区;二曲线包围的区域表示气液两相同时存在,称为气液共存区。

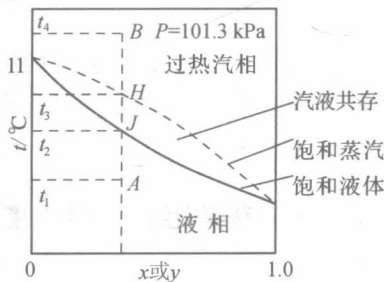


图 6-1 苯-甲苯混合液的 $t-x, y$ 图

若将温度为 t_1 、组成为 x_1 (图 6-1 中点 A 表示) 的混合液加热,当温度升高到 t_2 (点 J) 时,溶液开始沸腾,此时产生第一个气泡,相应的温度称为泡点温度,因此饱和液体线又称泡点线。同样,若将温度为 t_4 、组成为 y_1 (点 B) 的过热蒸气冷却,当温度降到 t_3 (点 H) 时,混合气开始冷凝产生第一滴液体,相应的温度称为露点温度,因此饱和蒸汽线又称露点线。

由图 6-1 可见,气、液两相呈平衡状态时,气、液两相的温度相同,气相组成大于液相组成。若气、液两相组成相同,则气相的露点温度总是大于液相的泡点温度。

(2) $x-y$ 图

蒸馏计算中,经常应用一定压力下的 $x-y$ 图。图 6-2 为苯-甲苯混合液在总压为 101.33 kPa 下的 $x-y$ 图。图中以 x 为横坐标, y 为纵坐标,曲线表示液相组成和与之平衡的气相组成间的关系。对于大多数溶液,两相达到平衡时, y 总是大于 x ,故平衡线位于对角线上方,平衡线偏离对角线愈远,表示溶液愈易分离。

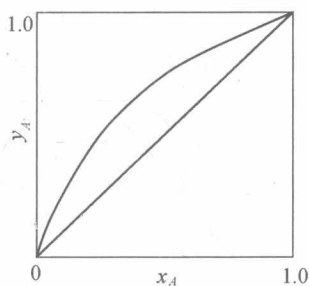


图 6-2 苯-甲苯混合液的 $x-y$ 图

6.2.2 两组分非理想物系的气液平衡

化工生产中遇到的物系大多为非理想物系。非理想物系各种情况:(1)液相为非理想液体,气相为理想气体;(2)液相为理想液体,气相为非理想气体;(3)液相为非理想液体,气相为非理想气体。

非理想溶液,其表现是溶液中各组分的平衡分压与拉乌尔定律发生偏差,此偏差可正可负,相应地,溶液分别称为正偏差溶液和负偏差溶液。实际溶液中以正偏差为多。例如,乙醇-水、正丙醇-水等物系是具有很大正偏差溶液的典型例子;硝酸-水、氯仿-丙酮等物系是具有很大负偏差溶液的典型例子。

非理想溶液的平衡分压可用修正的拉乌尔定律表示,即

$$p_A = p_A^{\circ} x_A \gamma_A \tag{6-12}$$

$$p_B = p_B^{\circ} x_B \gamma_B \tag{6-12a}$$

式中 γ 为组分的活度系数。

如图 6-3 所示为乙醇-水体系温度-组成图,如图 6-4 所示为乙醇-水体系相图。

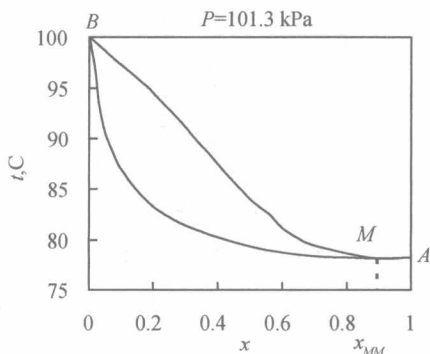


图 6-3 乙醇-水体系温度-组成图

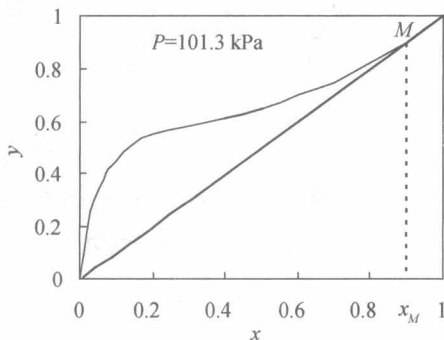


图 6-4 乙醇-水体系相图