

化工工人技术理论培训教材

结 晶

化学工业部人事教育司 组织编写
化学工业部教育培训中心

化学工业出版社

化工工人技术理论培训教材

ND25117
结 晶

化学工业部人事教育司 组织编写
化学工业部教育培训中心



393713

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

结晶/化学工业部人事教育司,化学工业部教育培训中心组织编写. —北京:化学工业出版社,1997

化工工人技术理论培训教材

ISBN 7-5025-1907-6

I. 结… II. ①化… ②化… III. 结晶-技术培训-教材
IV. TQ026.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 12834 号

化工工人技术理论培训教材

结 晶

化学工业部人事教育司 组织编写
化学工业部教育培训中心

责任编辑:杨立新

责任校对:李 丽 孙俊瑛

封面设计:于 兵

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河延风装订厂装订

*

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 7 字数 195 千字

1997 年 10 月第 1 版 1997 年 10 月北京第 1 次印刷

印 数:1—5000

ISBN 7-5025-1907-6/G · 513

定 价:12.20 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

前 言

为了适应化工系统工人技术等级培训的需要,提高工人的技术理论水平和实际操作技能,我们依据《中华人民共和国工人技术等级标准》和《化工系统工人技术理论培训教学计划和教学大纲》的要求,组织有关人员,编写了这套培训教材。

在教材编审过程中,遵循了“坚持标准,结合实际,立足现状,着眼发展,体现特点,突出技能,结构合理,内容精炼,深浅适度”的指导思想,以“等级标准”为依据,以计划和大纲为蓝图,从有利于教师教学和方便工人自学出发,力求教材内容能适应化工生产技术和现代化生产工人培训的要求。

按照“中华人民共和国工人技术等级标准”规定的化工行业 168 个生产工种的有关内容,在编制教学计划和大纲划定时,我们在充分理解等级标准的基础上,吸取了国外职业教育的成功经验,对不同工种不同等级工人围绕技能所要求掌握的技术理论知识进行分析和分解,作为理论教学的基本单位,称之为“单元”。在计划和大纲中,168 个工种按五个专业大类(及公共课)将不同等级的全部理论教学内容分解为 301 个教学单元。为了方便各单位开展培训教学活动,我们把教学计划中一些联系较为密切的“单元”合在一起,分成 112 册出版。合订后的全套教材包括以下六部分。

无机化工类单元教材共 25 册:《流体力学基础》、《管路的布置与计算》、《物料输送》、《气相非均一系分离》、《液相非均一系分离》、《物料混合》、《固体流态化与应用》、《加热与冷却》、《蒸发》、《结晶》、《浸取与干燥》、《制冷》、《焙烧与工业炉》、《粉碎与筛分》、《电渗析》、《吸附分离》、《离子交换》、《常见的无机化学反应》、《电解及其设备》、《物料衡算与热量衡算》、《合成氨造气》、《合成氨变换》、《合成氨净化》、《合成氨压缩》和《氨的合成》。

有机化工类单元教材共 7 册:《吸收》、《蒸馏》、《萃取》、《有机化学反应(一)》、《有机化学反应(二)》、《有机化学反应(三)》和《化学反应器》。

化工检修类单元教材共 43 册:《电镀》、《腐蚀与防护》、《机械传动及零件》、《液压传动与气动》、《金属材料热处理知识》、《机械制造工艺基础》、《化工检修常用机具》、《工程力学基础》、《测量与误差》、《公差与配合》、《化工机器与设备安装》、《化工压力容器》、《展开与放样》、《化工管路安装与维修》、《钳工操作技术》、《装配和修理》、《钢材矫正与成型》、《电工材料及工具》、《焊工操作技术》、《焊接工艺》、《阀门》、《化工用泵》、《风机》、《压缩机》、《化工分析仪表(一)》、《化工分析仪表(二)》、《化工测量仪表》、《电动单元组合仪表》、《化工自动化》、《集散系统》、《仪表维修工识图与制图》、《仪表常见故障分析与处理》、《过程分析仪表》、《化工检修钳工工艺学》、《化工检修铆工工艺学》、《化工检修管工工艺学》、《化工检修焊工工艺学》、《化工防腐橡胶衬里》、《化工防腐金属喷涂》、《化工防腐金属铅焊》、《化工防腐砖板衬里》、《化工防腐塑料》以及《化工防腐玻璃钢》。

化工分析类单元教材 6 册:《化学分析的一般知识及基本操作》、《化学分析》、《电化学分析》、《仪器分析》、《化验室基本知识》和《有机定量分析》。

橡胶加工类单元教材共 11 册:《橡胶、配合剂与胶料配方知识》、《再生胶制作机理、工艺及质量检验》、《橡胶加工基本工艺》、《轮胎制造工艺方法》、《力车胎制造工艺方法》、《胶管制造工艺方法》、《胶带制造工艺方法》、《橡胶工业制品制造工艺方法》、《胶鞋制造工艺方法》、《胶乳制品制造工艺方法》和《炭黑制造工艺方法》。

另外还有公共课及管理课类单元教材共 20 册:《电工常识》、《电工基础》、《电子学一般常识》、《电子技术基础》、《机械识图》、《机械制图》、《化工管路识图》、《工艺流程与装备布置图》、《工厂照明与动力线路》、《电气识图与控制》、《电机基础及维修》、《工厂电气设备》、《工厂电气技术》、《安全与防护》、《三废处理与环境保护》、《化工计量常识》、《计算机应用基础知识》、《化工应用文书写》、《标准化基础知识》和《化工生产管

理知识》。

在教材编审过程中,尽管广大编审人员作了很大努力,但由于我们经验不足和教材编审时间的限制,部分教材在体系的合理性、内容的先进性、知识的连贯性和深广度的准确性等方面还不尽如人意。为此我们建议:

一、各单位在组织教学过程中,要按不同等级的培训对象,根据相应的教学计划和教学大纲的具体要求,以“单元”为单位安排教学。

二、工人技术理论的教学要与操作技能的培训结合起来。技术理论的教学活动除应联系本单位生产实际外,还应联系培训对象的文化基础、工作经历等实际情况,制订相应的教学方案,确定相应的教学内容。以提高教学的针对性和教学效率。

三、在教学过程中,如发现教材中存在一些问题,可及时与我们联系,也可与教材的编者或出版单位联系,使教材中的问题得到及时更正,以利教学。

我们组织编写本套教材,得到了全国化工职工教育战线各方面同志的积极支持和帮助,在此谨向他们表示感谢。

化学工业部人事教育司

化学工业部教育培训中心

1996年3月

内 容 提 要

本书为化工工人技术理论培训教材之一。主要内容为：一、相平衡及相图；二、结晶原理；三、常用的结晶设备。除介绍有关的基本概念之外，重点叙述单组分、二组分、三组分的相图及其应用，结晶的原理、方法、过程以及动力学，最后介绍常用的结晶设备和选择。

可作为从事化工结晶单元操作的中级工和高级工的培训指导用书。

目 录

相平衡及相图(无 022)	1
第一章 概述	2
第二章 相律	7
第一节 多相体系中的平衡条件	7
第二节 相律的推导	9
第三章 单组分体系相图	13
第一节 水的相图分析	14
第二节 硫的相图分析	17
第三节 单组分体系两相平衡温度与压强的关系	19
第四章 二组分体系的相图及其应用	25
第一节 简单双组分凝聚体系的相图	25
第二节 形成化合物的双组分体系	28
第三节 绘制相图的方法——热分析法和溶解度法	35
第四节 杠杆规则	41
第五节 形成固态溶液的二组分体系	49
第五章 三组分体系的相图及其应用	53
第一节 三组分体系的组成表示方法	53
第二节 三组分体系等温截面图实例	62
习题	74
复习思考题	83
参考文献	84
结晶的原理(无 023)	85
第一章 概述	86
第一节 溶解与结晶	87
第二节 溶解度与溶液的过饱和度	88
第三节 结晶过程	97
第四节 晶体的物性	99

习题	102
第二章 结晶的方法及设备	105
第一节 结晶方法的分类	105
第二节 结晶设备	108
习题	118
第三章 结晶动力学	120
第一节 晶核的形成	120
第二节 二次成核现象	121
第三节 在结晶过程中控制成核的条件	122
第四节 晶体的成长及影响结晶粒度的因素	123
第五节 结晶中主要动力学参数的测定	127
习题	132
第四章 结晶过程的物料及热量衡算	133
第一节 结晶过程的物料衡算	134
第二节 结晶过程的热量衡算	136
习题	137
第五章 结晶过程的操作及控制	138
第一节 间歇结晶与连续结晶	138
第二节 间歇结晶的操作	139
第三节 连续结晶的操作	147
第四节 连续结晶系统的控制与监测	150
习题	152
参考文献	152
常用的结晶设备(无 024)	154
第一章 概述	155
第一节 结晶设备的类型	155
第二节 各类结晶器的特点和生产原理	156
第二章 几种常见的结晶设备	178
第一节 冷却式结晶器	178
第二节 蒸发式结晶器	184
第三节 真空式结晶器	195
第四节 直接接触式冷却结晶器	204
第五节 结晶设备的选择	207

相 平 衡 及 相 图

(无 022)

太原化学工业集团公司化肥厂	武 钊	赵培德	编
太原化学工业集团公司化肥厂		周宁壕	审

第一章 概 述

研究相平衡有两种方法,一是用热力学的基本公式来推导体系的温度、压力与各相浓度之间的关系,把这种关系用数学公式表示出来。另一种方法是将它们之间的关系用几何图形表示出来,这种图形叫做相图(又叫状态图)。相图的特点是直观,能直接了解各个量之间的关系。

在化工生产中,分离提纯的方法有结晶、蒸馏、萃取和吸收等,它们已发展为重要的单元操作。这些分离提纯方法都是利用混合物中各物质从一相转移到另一相的能力不同来进行的,即根据物质在相变过程中所反映出来的某些物理化学性质的差异来进行的,创造适宜的条件,使差异扩大从而达到把性质相近的物质分离开的目的。所以,研究相平衡,了解给定条件下相变化的方向和限度,进而计算平衡产率的高低,对于判断分离效能、选择最适宜的分离方法和操作条件,以及进行分离设备的设计等都是非常重要的。相平衡的研究是各种分离过程的理论基础。

不论是从热力学的角度来研究相平衡,还是利用相图这种工具来研究,这两种方法有其内在的联系,从第一种方法的数学公式可以直接绘制成相图。但是,对较复杂的体系,由于对化学势的知识掌握得不完全,很难找出准确公式,而利用相图可以直接由实验数据绘制,由实验数据得出的相图又是理论发展的基础,有机地做到了理论和实践的结合。

本单元的主要内容是介绍相图的绘制以及相图的分析,同时学习如何利用相图来阐明化工生产中的蒸馏、结晶、萃取和吸收等单元操作的基本原理。

1. 相和相数

相是体系内部物理性质和化学性质完全均匀的部分。这些均匀部

分的数目就称为相数,用符号 Q 表示。相与相之间在指定条件下有明显的界面,可以用机械方法把它们分开。

例如,一杯水各部分具有相同的物理性质和化学性质,就整杯水说,它是均匀的,不论水的量的多少,水就是一个相。然而如果在杯中加入几块冰,则水与冰共存,虽然水和冰具有相同的化学性质,但有不同的物理性质,水和冰就是两个相。如果是由水、冰、水蒸气组成的物系,就有三相了。对于固体,如果相互之间不形成固态溶液,一般是有一种固体便有一个相。但固态溶液是一个相。在固态溶液中粒子的分散程度和在液态溶液中是相似的。例如一整块 CaCO_3 的结晶是一个相,如果把它们粉碎为小颗粒,它依然是一个相,因为物理性质和化学性质是一样的。而面粉和白糖的混合物,尽管表面上看来色泽和细度都很均匀,但它们的化学性质及物理性质仍然不同,颗粒之间仍然有分界面,所以应为两相。当同一种物质以不同晶型共存时,每种晶型各自成一相。例如硫磺可以有两种晶型——单斜晶硫和正交晶硫共同存在,这时物系就有两个相。

对于液体按其互溶程度通常可以是一相、两相、三相。例如乙醇和水可以任意比例互溶为一相,水和苯不能以任意比例互溶为一相。水、苯、乙烯腈三种液体部分互溶,在一定的温度和组成时可以是三相。

对于气态混合物,通常任何气体均能无限混合,所以气体混合物是一相,物系中没有任何分界面。

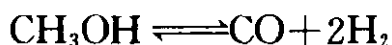
没有气相的体系称为“凝聚体系”。有时气体虽然存在,但可以不予考虑,不划入体系范围之内,例如讨论合金体系时,可以不考虑气相。

2. 组分和组分数

我们把形成一物系的各种纯物质称为该物系的组分,它们可以是化合物(如 H_2O 、 NH_3 、 NaCl)或单质(如 H_2 、 Cl_2)。物系中所含这些物质的种类数称为该物系的组分数,用符号 S 表示。这里所说的纯物质是可以单独分离出来而存在的物质。例如,盐水溶液中有 H_2O 、 Na^+ 和 Cl^- ,只能说组分数为 2 而不是 3,因为 H_2O 和 NaCl 是可以单独分离出来而存在的纯物质,而 Na^+ 和 Cl^- 却不能单独分离出来。

3. 独立组分数

构成平衡物系中所有各相组成所需要的最少的组分数称为独立组分数,用符号 C 表示。在没有化学反应的物系中,独立组分数等于组分数,即 $C=S$ 。如果构成物系的各纯物质之间有化学反应存在,则独立组分数与组分数是不同的。例如在 CH_3OH 、 CO 和 H_2 所构成的物系中,若三种物质彼此之间没有发生化学变化,此时 $C=S=3$ 。若三者之间有化学变化,建立如下化学平衡:



则只需两种物质就足以构成这个物系了,因为第三种物质可以通过上述反应获得,而且其浓度受平衡常数的约束,不能任意变动。因此可以任取“ CH_3OH 与 CO ”、“ CH_3OH 与 H_2 ”或“ CO 与 H_2 ”作为物系的独立组分数来构成该平衡物系。至于挑选哪一对,在原则上没有差别,但无论挑选哪一对,都没有对这些独立组分的数量予以限制,数量是任意的。倘若指定物系中 CO 与 H_2 的浓度之间有一定的比例关系,例如是 1:2,则物系的独立组分数 $C=1$,因为只要选 CH_3OH 一种原始物质就足以构成上述的平衡物系了。

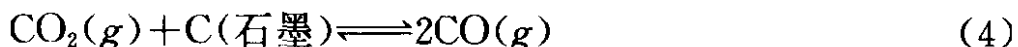
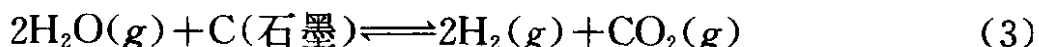
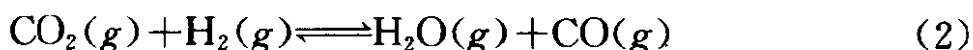
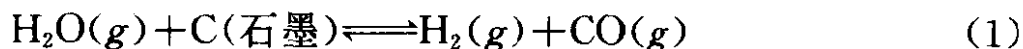
从上述物系的示例来看,有这样一个规则;即物系的独立组分数等于组分数减去各组分之间存在的独立化学平衡式数(R)和浓度限制条件数(R'),用式表示:

$$C=S-R-R'$$

上式就是独立组分数的定义式。为了更好地掌握独立组分数的概念,举一个例子。

例 1-1 设一平衡体系有 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 、 $\text{C}(\text{石墨})$ 、 $\text{CO}(g)$ 、 $\text{CO}_2(g)$ 和 $\text{H}_2(g)$ 五个组分,问:(1)体系的独立组分数为若干?(2)若平衡体系中 $\text{H}_2(g)$ 与 $\text{CO}_2(g)$ 的摩尔数之比为 1,体系的独立组分数又为若干?

解 (1) 从给出的五个组分来考虑,它们可能发生的化学反应有四个:



从上述四个反应可以看出,只有两个是独立的,因为(3)及(4)是反应(1)和(2)的代数和,只有两个独立的化学平衡式。所以 $R=2$ 。又,平衡体系中并未限定各组分数之间的比例,即浓度限制条件数 $R'=0$,故独立组分数

$$C=S-R-R'=5-2-0=3$$

(2) 若平衡物系中 $n_{\text{H}_2(\text{g})}/n_{\text{CO}_2(\text{g})}=1$,即气相中多了一个浓度限制条件, $R'=1$,此时体系的独立组分数应为:

$$C=S-R-R'=5-2-1=2$$

对于各组分的浓度限制条件,应注意只有在同一相中方可应用,在不同相中不能应用。例如在上述例题中,若规定 $\text{C}(\text{石墨})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的摩尔比为 1:10,其数据不能提供气相中各物质浓度之间的关系,不能作为浓度限制条件。再如 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$,从数量上看 $\text{CaO}(\text{s})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的摩尔比为 1:1,但 CaO 和 CO_2 处于不同的相,故不能作为浓度限制条件。

4. 自由度数

在不改变相平衡体系中原有平衡相数的条件下,可以独立改变的变量(温度、压强或浓度等)数目,称为该体系的自由度数,用符号 f 表示。独立变量则称为自由度。例如,在一定范围内,可以任意改变水的温度,同时任意改变压强,仍能保存水的液相,则这个物系的自由度数为 2。若水与水蒸气成平衡,在一定温度(例如 100°C)下,就有一定的蒸气压强($1.013 \times 10^5 \text{Pa}$),若改变温度同时又要保存原有的两相,则物系的压强就不能自由选择。同样,改变压力时,温度就不能任意选择,即体系的自由度数为 1。若冰、水和水蒸气三相在 0.01°C 和 610.8Pa 共存,这个体系的温度和压强只能是这个数值,不能作任何的改变,否则会引起相数的变化,因此物系的自由度数为零。

例 1-2 指出下列物系的独立组分数和相数。

- (1) 把空气仅作为 N_2 和 O_2 的混合物(其它成分忽略)时;
- (2) 将少量水引入一个密闭容器中;

(3) 在密闭容器中有食盐饱和溶液,并且存在着从溶液中析出的细小的食盐结晶。

解 (1) 物系由两种物质组成(N_2 和 O_2), 它们之间无化学反应 $R=0$, 无浓度限制 $R'=0$, 所以 $C=S-R-R'=2-0-0=2$, 又因为一切气体都均匀混合, 故 $Q=1$ 。

(2) 密闭容器中只有一种物质, 故 $C=1$, 又在一定温度下密闭容器中的水将与其蒸气达到两相平衡, 故 $Q=2$ 。

(3) $S=2$, 因 $R=0, R'=0$, 故 $C=2$, 即 NaCl 和 H_2O 。而 $Q=3$, 即水溶液、水蒸气及食盐晶体。

第二章 相 律

第一节 多相体系中的平衡条件

体系内部如含有不止一个相,则称为多相体系。在整个封闭体系中,相与相之间没有任何限制条件,在它们之间可以有热的交换、功的传递以及物质的交流,也就是说每个相是互相敞开的。

在通常情况下,对于一个热力学体系,如果体系的诸性质不随时间而改变,则体系就处于热力学的平衡状态。所谓热力学平衡,实际上包括了热平衡、力学平衡、相平衡和化学平衡,相应地则有四种平衡条件:(1)在体系各部分之间有热量交换过程时,达到平衡的条件叫做热平衡条件;(2)体系各部分之间有力的作用而发生变形时,达到平衡的条件叫做力学平衡条件(压力平衡条件);(3)在多相体系中,相变过程达到平衡时的条件叫做相平衡条件;(4)若体系有化学变化发生时,达到平衡的条件叫做化学平衡条件。

现在考虑一个具有 Q 个相的多相平衡体系达到平衡时,热平衡和压力平衡条件及相平衡条件。

热平衡条件:设体系由 α 和 β 两相组成,达成平衡后,只要条件不改变,这样的体系不会再有什么变化,它的体积和能量也就确定了。这个体系的熵应该已经达到了它的最高值,也就不能再变化了,这就要求各个相的温度都趋于一致, $T^\alpha = T^\beta$, 即平衡时两相的温度相等,这就是体系的热平衡条件。

压力平衡条件:体系由 α 和 β 两相组成,体系的总体积为 V ,在体系的温度、体积及组成皆不变的条件下,设 α 相膨胀了 dV^α , β 相收缩了 dV^β ,若体系达平衡后,这个体系的自由能应该已经达到了它的最低值,不能再有变化了,这就要求各个相的压力趋于一致,即 $p^\alpha = p^\beta$,才能保证这个等温体系的自由能没有变化,则 $dF = dF^\alpha + dF^\beta = 0$

$$dF = -p^{\alpha} \cdot dV^{\alpha} - p^{\beta} \cdot dV^{\beta} = 0$$

在等温条件下,每个相的自由能函数给出微分公式 $dF = -pdV$,所以平衡时两相压强相等,这是压力平衡条件。

相平衡条件对各个相的组成所提出的要求是在恒温恒压下任意两个相(α 和 β)的平衡条件。这两相物质均为多组分,以 μ_i^{α} 及 μ_i^{β} 分别表示物质 i 在 α 相中及 β 相中的化学势。设在等温等压下, α 相与 β 相之间有微量的 i 种物质 dn_i 从 α 相转移到 β 相,则将使 α 相的自由焓改变 dG^{α} :

$$dG^{\alpha} = \mu_i^{\alpha} \cdot dn_i^{\alpha}$$

使 β 相的自由焓改变 dG^{β} :

$$dG^{\beta} = \mu_i^{\beta} \cdot dn_i^{\beta}$$

整个物系自由焓的总变化应等于两相中自由焓变化的总和。即

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} = \mu_i^{\alpha} \cdot dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta}$$

若物系已处于平衡状态,这种内部的转移是在平衡的条件下进行的,必然不影响整个物系的自由焓,即在上述情形下 $dG=0$,故

$$-\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \cdot dn_i^{\beta}$$

又因为在 α 相的物量变化为 dn_i^{α} ,在 β 相的物量变化为 dn_i^{β} , α 相所失等于 β 相所得,即 $-dn_i^{\alpha} = dn_i^{\beta}$,

所以可得:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

这就表示,物质 i 在 α 和 β 两相中同时并存的平衡条件是该物质在两相中的化学势相等。由于选择体系中物质是任意的,所以上述结论显然可适用于这些相中的其它任何物质。如果在物系内除 α 、 β 相外,还有 $\gamma \cdots \cdots \phi$ 等共 Q 个相,同样可以证明:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \mu_i^{\gamma} = \cdots = \mu_i^{\phi}$$

如果 i 物质在两相中的分配还没有达到平衡,从 α 到 β 的迁移是自动发生的,则体系的自由焓变化小于零, $dG < 0$, 则

$$(\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}) \cdot dn_i < 0, \text{ 因为 } dn_i > 0,$$

所以

$$\mu_i^{\alpha} > \mu_i^{\beta}$$

由此可见,任一物质 i ,只有当它在 α 相中的化学势大于 β 相中的