# 最新化工生产工艺设计与化工产品检测技术手册

## 编 委 名 单

主　编：梁红涛

编委会：李若冰　张强　王占锋　李建
张建红　周健　黄丽慧　刘红
单雅琴　张雪　卢秀娟　冯凌

# 最新化工生产工艺设计与化工产品检测技术手册

（上卷）

主编 梁红涛

银声音像出版社

# 最新化工生产工艺设计与化工产品检测技术手册

（中卷）

主编 梁红涛

银声音像出版社

# 最新化工生产工艺设计与化工产品检测技术手册

（下卷）

主编 梁红涛

银声音像出版社

书　名：最新化工生产工艺设计与化工产品检测技术手册
出　版：银声音像出版社
定　价：798.00 元(1CD + 手册三卷)

# 前　言

化学工业在国民经济中占有十分重要的地位，是国民经济不可缺少的一个部门。到目前为止，化工产品约 30 万种。我国化学工业产值占工业总产值的 12%，且比重还在逐年增大。化学工业的投资回报率高，某些精细化工产品短期内即可回收全部投资，大型的化工企业一般 3～5 年也可回收全部投资。化学工业产品不仅直接关系到人们的衣食住行，而且对工业、农业以及尖端科学技术也有着重要的作用。

化工工艺是一门研究将各种原材料（如动物、植物、矿物、水、空气等）或者化工原料经过化工生产过程既改变它们的外形和物理性质又改变其内部结构和化学性质而加工成为更有价值的消费品和生产资料的科学，即研究化工生产技术的学科。

化工工艺的重要特点之一是：化工生产为工农业生产、国防建设、科学技术和人民生活生产数以千计的化工原料和化工产品，行业多，品种繁，生产流程更是千变万化，这就使化工工艺学这门学科不仅涉及面广，要研究各种化工生产过程的原料路线和技术方法，还因为化工生产过程的加工深度大和涉及面广，既要从理论上探讨过程进行的可能性和工艺条件，还要研究用经济的方案和低的物耗和能耗生产优质的产品。总而言之，化工工艺学是理论和实际密切结合的学科。

本书在阐述各类化工过程时，注意做到知识面与深度相结合，注重理论联系实际，强调工艺特点，介绍近年来的新工艺、新技术和新方法，指出这些工艺过程的发展趋势。书中重点放在分析和讨论生产工艺中反应部分的工艺原理、影响因素、确定工艺条件的依据、反应设备的结构特点、流程的组织等内容。同时，对工艺路线、流程的技术经济指标、能量回收利用、副产物的回收利用及废物处理也做了一定的论述。

由于作者水平有限，书中若有错误与不当之处，恳请读者批评指正。

本书编委会

2004.2.20

# 目 录


## 第一篇 化工生产工艺总论

第一章 化工工艺总论 …… (3)
第一节 化学工业在国民经济中的地位与作用 …… (3)
第二节 化学工业的发展概况 …… (4)
一、化学工业的发展简史 …… (4)
二、化学工业的分类 …… (6)
三、现代化学工业的特点 …… (7)
第二章 化工工艺过程的管理与指标 …… (10)
第一节 工艺管理 …… (10)
一、化工生产过程的主要内容 …… (10)
二、化工生产管理与工艺管理 …… (13)
三、工艺管理的内容 …… (14)
第二节 化工生产效果评价常用指标 …… (16)
一、生产能力和生产强度 …… (16)
二、转化率 …… (17)
三、产率和收率 …… (20)
四、化学反应效果与化工生产效果 …… (21)
第三节 工艺技术经济指标 …… (22)
一、原料消耗定额 …… (22)
二、公用工程的消耗定额 …… (23)
第三章 化学工业前沿与展望 …… (26)
第一节 生物化工技术 …… (27)
一、概述 …… (27)
二、生化反应过程 …… (30)
三、生化反应器 …… (31)

四、生物物质分离与纯化 …… (32)
五、生物化工产品 …… (34)
第二节 功能高分子材料 …… (35)
一、概述 …… (35)
二、功能高分子材料的发展重点与趋势 …… (36)
第三节 微电子化工 …… (41)
一、概述 …… (41)
二、信息技术材料的化学工艺 …… (42)
第四节 纳米化工材料技术 …… (46)
一、纳米科技的概念与内涵 …… (47)
二、纳米材料的性能与制备 …… (47)
三、纳米材料的应用 …… (51)
第五节 绿色化工 …… (52)
一、概述 …… (52)
二、化工清洁生产 …… (54)
三、环境友好产品 …… (60)
第六节 化学工业的发展方向 …… (61)
一、化工产品精细化和功能化 …… (61)
二、生产装置微型化和柔性化 …… (63)
三、生产过程绿色化 …… (64)
四、企业经营信息化和国际化 …… (65)

第二篇 化工工艺制图技术要点

第一章 制图基本知识 …… (69)
第一节 制图国家标准简介 …… (69)
一、图纸幅面和格式(GB/T 14689—1993) …… (69)
二、比例(GB/T 14690—1993) …… (73)
三、字体(GB/T 14691—1993) …… (74)
四、图线 …… (76)
第二节 标注尺寸的基本规则 …… (79)

一、基本规则 …… (79)
二、尺寸的构成 …… (79)
三、常用的尺寸注法 …… (82)
四、尺寸的简化注法(GB/T16675.2—1996) …… (84)
第三节 几何作图 …… (86)
一、等分圆周和作正多边形 …… (86)
二、圆弧连接 …… (86)
三、斜度和锥度 …… (90)
四、椭圆的画法 …… (91)
第四节 手工绘图技术 …… (93)
一、常用的绘图工具及其使用 …… (93)
二、尺规图的绘图方法 …… (96)
三、徒手画图的方法 …… (99)
第二章 投影作图 …… (102)
第一节 投影的概念及三视图的形成 …… (102)
一、投影的概念 …… (102)
二、投影法的分类 …… (103)
三、直线和平面对一个投影面的投影特性 …… (103)
四、三视图的形成及其投影规律 …… (104)
第二节 点、直线、平面的投影 …… (106)
一、点的投影 …… (106)
二、直线段的投影 …… (107)
三、平面的投影 …… (110)
第三节 基本形体的视图及尺寸标注 …… (113)
一、画基本形体视图的步骤 …… (113)
二、常见基本形体的三视图 …… (114)
三、基本形体的尺寸标注 …… (115)
第四节 轴测图的画法 …… (116)
一、正等轴测图(正等测) …… (116)
二、斜二等轴测图(斜二测) …… (119)

第五节　组合体的视图及尺寸标注 ……（121）
一、组合体的分类 ……（121）
二、组合体各形体之间的表面连接关系 ……（122）
三、组合体视图的画法 ……（125）
四、组合体的尺寸标注 ……（130）
第六节　读组合体三视图 ……（133）
一、形体分析法 ……（133）
二、线面分析法 ……（135）
三、补视图和补缺线 ……（137）
第三章　组合体 ……（140）
第一节　组合体的形体分析 ……（140）
一、形体分析法 ……（140）
二、组合体的组合形式 ……（140）
第二节　组合体的三视图画法及尺寸标注 ……（149）
一、组合体三视图的画法 ……（149）
二、组合体的尺寸注法 ……（150）
三、标注尺寸的方法和步骤 ……（154）
四、用 CAXA 绘制组合体三视图 ……（155）
第三节　读组合体视图的基本方法 ……（160）
一、读图的基本要领 ……（161）
二、读图的基本方法 ……（164）
第四章　零件的表达方法 ……（169）
第一节　视图 ……（169）
一、基本视图 ……（169）
二、局部视图 ……（170）
三、斜视图 ……（171）
四、旋转视图 ……（172）
第二节　剖视图 ……（173）
一、剖视图的基本概念： ……（173）
二、剖视图的种类 ……（175）

三、剖视图标注补充说明 …… (178)
四、剖切机件的不同方法 …… (179)
第三节 剖面图 …… (183)
一、剖面的概念 …… (183)
二、剖面的种类 …… (183)
第四节 局部放大图及简化作法 …… (186)
一、局部放大图 …… (186)
二、简化画法 …… (187)
第五章 化工设备标准件与常用件 …… (191)
第一节 螺纹 …… (191)
一、螺纹的要素 …… (191)
二、螺纹的规定画法 …… (193)
三、螺纹的标记和标注 …… (193)
第二节 螺纹紧固件 …… (197)
一、螺纹紧固件的规定标记 …… (197)
二、螺栓连接的画法 …… (199)
三、螺柱、螺钉连接画法简介 …… (201)
第三节 齿轮 …… (202)
一、直齿圆柱齿轮轮齿的各部分名称及代号 …… (203)
二、直齿圆柱齿轮的基本参数与齿轮各部分的尺寸关系 …… (203)
三、直齿圆柱齿轮的规定画法 …… (204)
第四节 键、销、滚动轴承的画法 …… (206)
一、键连接 …… (206)
二、销连接 …… (207)
三、滚动轴承代号和画法 …… (207)
第五节 螺旋件的画法 …… (211)
一、圆柱螺旋压缩弹簧的规定画法 …… (211)
二、蛇管的画法 …… (211)

# 第三篇　化工工艺过程与单元工艺

第一章　化工工艺过程基本原理 …… (217)
第一节　化工工艺概述 …… (217)
第二节　化学反应的工艺特性 …… (218)
一、化学工艺的分类 …… (218)
二、化学反应的工艺特性 …… (219)
第三节　化工工艺流程 …… (221)
一、间歇过程和连续过程 …… (221)
二、操作流向 …… (222)
三、物料的多次加工 …… (223)
四、工艺流程的编制 …… (225)
第四节　化学平衡 …… (226)
一、平衡常数 …… (226)
二、吕·查德里原理和质量作用定律 …… (229)
三、温度对平衡的影响 …… (232)
四、浓度对平衡的影响 …… (234)
五、压强对平衡的影响 …… (234)
六、催化作用与化学平衡 …… (237)
第五节　化学反应速率 …… (238)
一、反应速率方程式 …… (238)
二、平行反应和串联反应 …… (239)
三、级数和分子数 …… (240)
四、提高过程速率的主要方法 …… (241)
五、反应物浓度对反应速率的影响 …… (241)
六、压强对反应速率的影响 …… (243)
七、温度对反应速率的影响 …… (243)
八、接触面对反应速率的影响 …… (248)
第六节　催化作用 …… (251)
一、催化剂的作用 …… (252)

二、催化作用分类 …… (256)
三、多相催化过程的历程 …… (257)
四、催化剂的特性 …… (259)
五、催化剂的载体和助剂 …… (260)
六、催化剂的活性评价 …… (262)
第二章 化学工艺的共性知识 …… (263)
第一节 化学工业原料资源及其加工利用 …… (263)
一、无机化学矿及其加工利用 …… (263)
二、石油及其加工利用 …… (265)
三、天然气及其加工利用 …… (274)
四、煤及其加工利用 …… (276)
五、生物质及其加工利用 …… (249)
六、再生资源的开发利用 …… (280)
七、空气和水 …… (281)
第二节 化工生产过程及流程 …… (282)
一、化工生产过程 …… (282)
二、化工生产工艺流程 …… (283)
第三节 化工过程的主要效率指标 …… (288)
一、生产能力和生产强度 …… (288)
二、转化率、选择性和收率(产率) …… (289)
三、平衡转化率和平衡产率的计算 …… (291)
第四节 反应条件对化学平衡和反应速率的影响 …… (296)
一、温度的影响 …… (296)
二、浓度的影响 …… (298)
三、压力的影响 …… (299)
第五节 催化剂的性能及使用 …… (299)
一、催化剂的基本特征 …… (301)
二、催化剂的分类 …… (302)
三、工业催化剂使用中的有关问题 …… (303)
第六节 反应过程的物料衡算和热量衡算 …… (306)

一、反应过程的物料衡算基础 …… (306)
二、反应过程的热量衡算基础 …… (313)
第三章　流体流动 …… (329)
第一节　静止流体的基本方程 …… (329)
一、流体的密度与比容 …… (329)
二、流体的压力 …… (332)
三、流体静力学基本方程 …… (333)
四、流体静力学基本方程的应用 …… (335)
第二节　流体流动的基本方程 …… (341)
一、流量与流速 …… (341)
二、稳定流动与不稳定流动 …… (343)
三、物料衡算——连续性方程 …… (343)
四、流体总能量衡算 …… (345)
五、机械能衡算——柏努利方程 …… (348)
六、机械能衡算式的应用 …… (350)
第三节　管内流体流动现象 …… (355)
一、粘度 …… (356)
二、流体流动类型 …… (359)
三、流体在圆管内的速度分布 …… (361)
四、边界层的概念 …… (368)
第四节　流体流动的阻力损失 …… (372)
一、流体在直管中的流动阻力损失 …… (373)
二、圆形直管内层流流动的阻力损失 …… (375)
三、圆形直管内湍流流动的阻力损失 …… (376)
四、非圆形直管内的流动阻力损失 …… (384)
五、局部阻力损失 …… (386)
六、流体在管内流动的总阻力损失计算 …… (388)
第五节　管路计算 …… (388)
一、简单管路 …… (390)
二、复杂管路 …… (393)

三、可压缩流体的管路计算 …… (398)
第六节 流速和流量测定 …… (399)
一、变压头的流量计 …… (400)
二、变截面的流量计(转子流量计) …… (406)
第七节 非牛顿型流体的流动 …… (408)
一、非牛顿型流体的特性 …… (408)
二、非牛顿流体在管内流动时的阻力损失 …… (410)
第四章 吸 收 …… (415)
第一节 概 述 …… (415)
一、概述 …… (415)
第二节 吸收中的气液相平衡 …… (419)
一、气体在液体中的溶解度 …… (419)
第三节 吸收速度 …… (424)
一、分子扩散 …… (425)
二、分子扩散系数 …… (431)
三、涡流扩散与对流传质 …… (435)
四、吸收速率方程式 …… (439)
第四节 吸收(或解吸)塔的计算 …… (446)
一、物料衡算——操作线方程 …… (446)
二、填料高度的计算 …… (448)
三、解吸 …… (459)
四、高浓度气体吸收 …… (460)
第四篇 化工工艺过程计算
第一章 化工过程及过程参数 …… (467)
第一节 化工过程 …… (467)
第二节 化工工艺流程 …… (470)
一、石油炼制工艺流程 …… (471)
二、乙烯空气氧化制环氧乙烷工艺流程 …… (473)
第三节 化工过程开发 …… (475)

一、氨合成的工艺流程 …… (475)
二、原料路线及氢、氮气精制流程 …… (478)
第四节　过程参数 …… (481)
一、温度 …… (481)
二、压力 …… (484)
三、流量 …… (486)
四、物料的百分组成 …… (487)
第二章　物料衡算 …… (493)
第一节　物料衡算的基本方法 …… (493)
一、物料衡算进行的步骤 …… (493)
二、物料衡算式 …… (494)
三、物料衡算的基准 …… (494)
第二节　物料计算中用到的基本量 …… (497)
一、流体的流量和流速 …… (497)
二、摩尔分数和质量分数 …… (498)
三、混合物的平均分子量 …… (499)
四、气体的体积 …… (500)
五、气体的密度 …… (507)
六、液体的密度 …… (509)
七、物质的饱和蒸汽压 …… (512)
八、溶液上方蒸气中各组分的分压 …… (514)
九、转化率、收率和选择性 …… (517)
十、汽液平衡常数 …… (521)
第三节　物理过程的物料衡算 …… (525)
一、混合 …… (525)
二、连续蒸馏 …… (526)
三、增湿 …… (531)
四、气体混合物的部分冷凝 …… (535)
五、液体混合物的部分气化 …… (543)
六、闪蒸 …… (546)

七、物理吸收 …… (547)
八、提浓 …… (552)
九、脱水 …… (553)
第四节 用元素的原子平衡的方法作物料衡算 …… (554)
第五节 直接使用反应计量方程式作物料衡算 …… (558)
第六节 利用联系物作物料衡算 …… (560)
第七节 复杂反应体系使用产物、副产物各自的收率数据作物料衡算 …… (565)
第八节 带有物料循环的流程的物料衡算 …… (570)
第九节 多步串联过程的物料衡算 …… (575)
第三章 能量衡算 …… (582)
第一节 能量衡算概述 …… (582)
一、能量的形式 …… (582)
二、几个与能量衡算有关的重要物理量 …… (584)
第二节 能量衡算的基本方法及步骤 …… (587)
一、过程的总能量衡算分别讨论如下。 …… (587)
二、热量衡算 …… (591)
三、机械能衡算 …… (594)
第三节 无化学反应过程的能量衡算 …… (599)
一、无相变的变温变压过程 …… (600)
二、相变过程的能量衡算 …… (606)
三、溶解与混合过程 …… (618)
第四节 化学反应过程的能量衡算 …… (622)
一、反应热及其表示 …… (623)
二、反应热的计算 …… (625)
三、化学反应过程的能量衡算 …… (629)
第五节 能量衡算的计算机解题 …… (642)
一、作物料衡算,自的是求出空气量 A 和湿废气量 G …… (644)
二、热量衡算 …… (646)

三、热效率 $\eta_t$（程序中用 ET 表示）……（646）
第五篇　各化工厂生产工艺设计
第一章　合成氨工业生产工艺设计 ……（651）
第一节　概　　述 ……（651）
第二节　造　　气 ……（653）
一、烃类蒸汽转化法……（654）
二、煤气化法……（657）
三、重油部分氧化法……（665）
第三节　净　　化 ……（666）
一、脱硫……（666）
二、CO 变换 ……（670）
三、$CO_2$ 的脱除 ……（672）
四、少量 CO 的脱除 ……（675）
第四节　氨　的　合　成 ……（676）
一、氨合成的基本原理……（676）
二、氨合成的工艺与设备……（681）
第二章　硫酸生产工艺设计 ……（686）
第一节　概　　述 ……（686）
一、硫酸的性质和用途……（686）
二、硫酸的生产方法……（690）
三、生产硫酸的原料……（692）
四、当代硫酸工业的特点……（693）
第二节　二氧化硫炉气的制造及净化 ……（693）
一、硫铁矿的焙烧……（693）
二、原料预处理及沸腾焙烧……（701）
三、炉气的净化及干燥……（703）
第三节　二氧化硫的催化氧化 ……（709）
一、二氧化硫催化氧化的基本原理……（709）
二、二氧化硫氧化用催化剂……（712）

三、二氧化硫催化氧化工艺条件的选择 …… (715)
四、工艺流程及主要设备 …… (719)
第四节 三氧化硫吸收及尾气处理 …… (725)
一、三氧化硫吸收的工艺条件 …… (725)
二、系统水平衡与发烟硫酸产量 …… (726)
三、三氧化硫吸收的工艺流程 …… (727)
四、尾气的处理 …… (728)
第三章 制碱工业生产工艺设计 …… (731)
第一节 概 述 …… (731)
一、纯碱的工业生产 …… (731)
二、烧碱的工业生产 …… (732)
三、天然碱加工 …… (733)
第二节 氨碱法制纯碱 …… (733)
一、氨碱法生产工艺流程 …… (733)
二、氨碱法的主要工序和设备 …… (734)
第三节 联碱法制纯碱 …… (747)
一、联碱法的基本工序 …… (747)
二、联碱法析铵的基本原理 …… (748)
第四节 电解法制烧碱 …… (751)
一、电解制碱原理 …… (751)
二、隔膜法电解 …… (753)
三、水银法电解 …… (756)
四、离子交换膜电解 …… (756)
第四章 石油化学工业生产工艺设计 …… (760)
第一节 概 述 …… (760)
一、石油化学工业的含义 …… (760)
二、石油化工的发展 …… (760)
三、石油化工在国民经济中的作用 …… (761)
第二节 石油炼制 …… (763)
一、概述 …… (763)

二、石油产品 …… (764)
三、主要炼油工艺简介 …… (766)
第三节　催化裂化 …… (776)
一、催化裂化的原料 …… (777)
二、衡量原料性质的指标 …… (778)
三、烃类的催化裂化反应 …… (781)
四、催化裂化工艺流程 …… (785)
第四节　催化重整 …… (792)
一、原料油预处理 …… (792)
二、催化重整装置构成 …… (795)
三、催化重整的化学反应 …… (796)
四、芳烃的抽提 …… (800)
五、芳烃精馏 …… (804)
第五章　化肥的生产工艺设计 …… (807)
第一节　尿素生产工艺 …… (807)
一、尿素的性质 …… (807)
二、尿素的生产方法 …… (810)
三、尿素的合成 …… (813)
四、尿素合成工艺流程 …… (826)
五、未转化物的回收与循环 …… (834)
六、尿素溶液的蒸发和造粒 …… (841)
第二节　硝酸铵的生产 …… (844)
一、概述 …… (844)
二、氨与硝酸中和制造硝酸铵 …… (847)
三、稀硝酸铵溶液的蒸发、结晶和干燥 …… (849)
四、硝酸铵生产工艺流程 …… (850)
第六章　合成材料助剂生产工艺设计 …… (853)
第一节　合成材料助剂概论 …… (853)
一、助剂的定义和类别 …… (853)
二、助剂在合成材料加工过程中的作用 …… (855)

三、助剂在应用中需注意的问题 …… (856)
四、助剂发展概况 …… (858)
第二节 增塑剂 …… (862)
一、概述 …… (862)
二、增塑机理 …… (865)
三、对增塑剂性能的基本要求 …… (867)
四、增塑剂的结构与增塑性能的关系 …… (872)
五、增塑剂的主要品种 …… (874)
六、增塑剂生产中的酯化过程和酯化催化剂 …… (884)
七、增塑剂中微量杂质对其性能的影响 …… (886)
八、增塑剂生产和使用过程中的环境保护 …… (888)
九、增塑剂的选择应用 …… (889)
十、增塑剂生产工艺实例 …… (894)
第三节 阻燃剂 …… (901)
一、概述 …… (901)
二、聚合物的燃烧和阻燃剂的作用机理 …… (903)
第七章 皮革化学品生产工艺设计 …… (907)
第一节 皮革化学品生产工艺设计概述 …… (907)
第二节 合成鞣剂生产工艺设计 …… (909)
一、鞣制作用与鞣剂结构 …… (910)
二、芳烃合成鞣剂的主要生产过程 …… (915)
三、芳烃合成鞣剂生产工艺 …… (919)
四、脂肪烃合成鞣剂生产工艺 …… (927)
五、木素磺酸鞣剂和木素磺酸合成鞣剂 …… (933)
六、无机鞣剂和植物鞣剂 …… (934)
第三节 合成加脂剂生产工艺设计 …… (936)
一、氯化石蜡 …… (936)
二、合成脂加脂剂 …… (937)
三、阳离子加脂剂 …… (939)
第四节 涂饰剂合成工艺设计 …… (941)

一、成膜剂合成工艺 …… (942)
二、制革专用涂饰剂 …… (949)
第六篇　化工工艺设备及其选型应用
第一章　化工设备基本知识 …… (955)
第一节　化工生产对化工设备的要求 …… (955)
一、化工生产的特点 …… (955)
二、化工生产对化工设备的基本要求 …… (956)
第二节　化工容器的结构及其分类 …… (959)
一、化工容器的基本结构 …… (959)
二、化工容器与设备的分类 …… (961)
第三节　化工容器与设备有关标准规范简介 …… (963)
一、化工容器与设备常用材料标准 …… (963)
二、压力容器规范简介 …… (965)
第四节　化工设备常用材料的性能 …… (969)
一、材料常用性能 …… (969)
二、钢的热处理 …… (971)
三、金属材料 …… (974)
四、非金属材料 …… (980)
五、选材的基本原则 …… (982)
第五节　金属材料的腐蚀与防护措施 …… (983)
一、腐蚀基本概念 …… (983)
二、腐蚀类型及机理 …… (984)
三、防腐措施 …… (985)
第二章　机械传动与联接 …… (990)
第一节　带传动 …… (990)
一、带传动原理、特点、类型、应用场合 …… (990)
二、普通 V 带和带轮 …… (992)
三、带传动的失效、张紧、安装与维护 …… (994)
第二节　齿轮传动 …… (996)

一、齿轮传动的特点、类型及应用场合 …… (996)
二、齿轮传动比计算 …… (997)
三、齿轮常用材料及选择 …… (998)
四、齿轮传动失效形式及原因 …… (998)
第三节 蜗杆传动 …… (1001)
一、蜗杆传动的特点、类型及应用场合 …… (1001)
二、蜗杆传动的失效形式及原因 …… (1004)
三、蜗杆蜗轮的常用材料与结构 …… (1004)
四、蜗杆传动装置的润滑与维护 …… (1006)
第四节 轴与联轴器 …… (1008)
一、轴的分类、材料、结构 …… (1008)
二、联轴器的功用、分类、结构、标准及选用 …… (1011)
第五节 轴承 …… (1014)
一、滑动轴承的分类、常用材料、滑动轴承润滑 …… (1015)
二、滚动轴承的构造、类型、代号、标准及类型选择 …… (1018)
三、滚动轴承的润滑、密封与维护 …… (1021)
第六节 螺纹联接、键联接、销联接 …… (1023)
一、螺纹联接类型、标准、预紧与防松 …… (1023)
二、普通平键的结构、标准与选择 …… (1026)
三、销联接 …… (1029)
第三章 化工设备通用零部件 …… (1030)
第一节 化工设备通用零部件概述 …… (1030)
一、公称直径 …… (1030)
二、公称压力 …… (1032)
第二节 筒体和椭圆形封头 …… (1032)
一、筒体 …… (1033)
二、椭圆形封头 …… (1034)
第三节 法兰联接 …… (1039)
一、工作原理 …… (1040)
二、法兰的结构与种类 …… (1042)

三、法兰的标准 …… (1044)
第四节 化工设备的支座 …… (1057)
一、悬挂式支座 …… (1057)
二、支承式支座 …… (1060)
三、鞍式支座 …… (1061)
第五节 化工设备的开孔与附件 …… (1063)
一、设备开孔的装置 …… (1063)
二、设备的开孔与补强 …… (1068)
第六节 化工容器设计举例 …… (1073)
一、筒体和封头 …… (1074)
二、鞍座 …… (1074)
三、入孔及补强圈 …… (1075)
四、管口 …… (1075)
第七节 容器设计中的几种强度失效准则 …… (1076)
一、弹性失效准则 …… (1076)
二、塑性失效准则 …… (1076)
三、弹塑性失效准则 …… (1076)
四、疲劳失效准则 …… (1077)
五、断裂失效准则 …… (1077)
六、蠕变失效准则 …… (1077)
第四章 压力容器与化工设备常用材料 …… (1078)
第一节 金属的晶体结构 …… (1078)
一、金属原子结构的特点与金属键 …… (1078)
二、金属的晶体结构 …… (1079)
第二节 铁碳合金 …… (1081)
一、铁碳合金的概念 …… (1081)
二、铁碳平衡状态图 …… (1083)
三、过冷奥氏体的恒温转变 …… (1085)
四、钢的热处理 …… (1088)
第三节 碳素钢 …… (1091)

一、碳钢的分类和牌号 …… (1091)
二、碳钢的性能 …… (1093)
三、碳钢的品种 …… (1094)
第四节 合金钢 …… (1101)
一、合金元素对钢材性能的影响 …… (1101)
二、低合金钢 …… (1102)
三、高合金钢 …… (1109)
第五节 压力容器用钢板的检验 …… (1116)
第六节 锻件与紧固件 …… (1118)
一、锻件 …… (1118)
二、紧固件 …… (1121)
第七节 铸铁 …… (1125)
一、铸铁的分类 …… (1125)
二、灰铸铁 …… (1126)
三、球墨铸铁 …… (1128)
四、可锻铸铁 …… (1130)
五、耐蚀铸铁 …… (1131)
六、耐热铸铁 …… (1133)
第八节 铜及铜合金 …… (1135)
一、加工铜 …… (1135)
二、加工黄铜 …… (1135)
三、青铜 …… (1137)
四、白铜 …… (1138)
五、铸造铜合金 …… (1138)
六、铜及铜合金用于压力容器时的规定 …… (1139)
第九节 铝及铝合金 …… (1139)
一、变形铝及铝合金的分类和牌号 …… (1139)
二、变形铝及铝合金的性能和用途 …… (1143)
第十节 钛及钛合金 …… (1144)
一、分类与牌号 …… (1144)

二、性能特点 …… (1145)
三、应用 …… (1146)
第五章 高压容器 …… (1148)
第一节 概述 …… (1148)
一、高压容器的结构特点 …… (1148)
二、高压容器的结构型式 …… (1149)
三、高压容器的材料 …… (1156)
第二节 高压容器的密封 …… (1158)
一、强制式密封 …… (1159)
二、自紧式密封 …… (1162)
第三节 高压容器主要零部件结构 …… (1168)
一、高压容器的端盖 …… (1168)
二、筒体端部 …… (1170)
三、卡箍 …… (1170)
四、高压容器的的开孔与补强 …… (1171)
第四节 高压管件、阀件 …… (1173)
一、密封垫 …… (1173)
二、高压法兰盲板及螺栓 …… (1175)
三、高压管子 …… (1176)
四、高压管件 …… (1176)
五、高压阀门 …… (1178)
第六章 管壳式换热器 …… (1183)
第一节 管壳式换热器的总体结构 …… (1183)
一、固定管板式换热器 …… (1183)
二、浮头式换热器 …… (1183)
三、U 形管式换热器 …… (1188)
四、填料函式换热器 …… (1189)
第二节 管壳式换热器的主要零部件 …… (1190)
一、壳体 …… (1190)
二、管箱 …… (1198)

三、管束 …… (1198)
四、管板 …… (1205)
五、波形膨胀节 …… (1210)
六、折流板和支持板及其固定结构 …… (1217)
七、其他结构 …… (1220)
第七章 塔设备 …… (1223)
第一节 填料塔 …… (1224)
一、总体结构 …… (1224)
二、液体分布装置 …… (1224)
三、填料 …… (1231)
四、栅板结构 …… (1235)
五、接管结构 …… (1236)
第二节 板式塔 …… (1237)
一、板式塔的总体结构及分类 …… (1237)
二、塔盘结构 …… (1243)
三、接管结构 …… (1256)
四、除沫装置 …… (1260)
第八章 化工设备故障诊断技术 …… (1263)
第一节 故障诊断基本概念 …… (1263)
一、故障诊断技术的定义及故障诊断的目的 …… (1263)
二、故障诊断技术的分类 …… (1264)
第二节 故障诊断技术与设备 …… (1266)
一、声振诊断技术 …… (1266)
二、温度诊断技术 …… (1267)
三、污染诊断技术 …… (1269)
四、无损诊断技术 …… (1272)
五、综合诊断 …… (1277)
第三节 故障诊断技术在化工设备中的应用 …… (1279)
一、化工管道的故障诊断 …… (1279)
二、压力容器的故障诊断 …… (1281)

# 第七篇　化工产品分析与检测技术

第一章　化学工业主要产品 …… (1289)
第一节　化工资源概况 …… (1289)
一、世界资源结构及利用现状 …… (1289)
二、我国的资源状况 …… (1290)
第二节　化学工业主要产品网络 …… (1291)
一、煤化工产品 …… (1291)
二、石油化工产品 …… (1293)
三、天然气化工产品 …… (1297)
四、农林副产品的化工利用 …… (1299)
五、矿石的化工利用 …… (1302)
六、再生资源的开发利用 …… (1303)
第二章　化工产品实验室分析检测基本方法 …… (1305)
第一节　温度的测量与控制 …… (1305)
一、测温元件 …… (1306)
二、温度测量及控制仪表 …… (1311)
第二节　压力的测量与控制 …… (1311)
一、压力的测量 …… (1312)
二、压力的控制 …… (1312)
第三节　流量的测量与控制 …… (1314)
一、湿式流量计(又叫量气表) …… (1314)
二、流速流量计 …… (1316)
三、皂膜流量计 …… (1317)
四、转子流量计 …… (1317)
五、质量流量计 …… (1319)
六、柱塞式计量泵 …… (1319)
七、蠕动泵 …… (1320)
第四节　实验室常用辅助设备 …… (1321)
一、电热设备 …… (1321)

二、制冷设备 ……（1323）
三、其他辅助设备 ……（1323）
第三章 化工实验基本操作与技术 ……（1326）
第一节 概述 ……（1326）
第二节 熔点、沸点及凝固点的测定 ……（1327）
一、熔点及其测定 ……（1327）
二、沸点及其测定 ……（1331）
三、凝固点及其测定 ……（1332）
四、其它物理常数的测定 ……（1333）
第三节 分离与提纯技术 ……（1335）
一、蒸馏与精馏 ……（1336）
二、重结晶与升华 ……（1344）
三、过滤与离心分离 ……（1347）
第四节 萃取技术 ……（1352）
一、萃取原理 ……（1352）
二、萃取剂的选择 ……（1353）
三、萃取步骤 ……（1354）
四、其它萃取方法 ……（1355）
第五节 干燥技术 ……（1358）
一、干燥剂 ……（1358）
二、气体的干燥 ……（1360）
三、液体的干燥 ……（1361）
四、固体的干燥 ……（1362）
第六节 气体的导入与计量 ……（1364）
一、气体的导入 ……（1365）
二、气体的计量 ……（1367）
第七节 加压、减压操作 ……（1370）
一、加压操作 ……（1370）
二、减压操作 ……（1372）
第八节 加热、冷却和搅拌 ……（1377）

一、加热 …… (1377)
二、冷却 …… (1379)
三、搅拌 …… (1380)
第四章 化学危险物质分析检测 …… (1382)
第一节 化学危险物质的分类和特性 …… (1382)
一、化学危险物质及其分类 …… (1382)
二、化学危险物质造成化学事故的主要特性 …… (1384)
三、影响化学危险物质危险性的主要因素 …… (1386)
第二节 化学危险物质的贮存安全 …… (1389)
一、化学危险物质贮存的安全要求 …… (1389)
二、化学危险物质分类贮存的安全要求 …… (1389)
第三节 化学危险物质的运输安全 …… (1394)
一、化学危险物质运输的装配原则 …… (1394)
二、化学危险物质运输安全事项 …… (1395)
三、化学危险物质的包装及标志 …… (1396)
第八篇 化工工厂和车间设计分析与安全管理
第一章 化工工厂设计总论 …… (1399)
第一节 化工厂概况 …… (1400)
一、化工厂分类 …… (1400)
二、化工厂组成 …… (1403)
第二节 化工厂设计立项过程 …… (1404)
一、立项 …… (1404)
二、招标 …… (1405)
三、项目建议书的编制 …… (1405)
第三节 化工厂设计要求 …… (1406)
一、设计原则 …… (1406)
二、设计种类 …… (1408)
三、设计程序 …… (1409)
四、原始资料收集 …… (1414)

五、项目组织及设计机构 …… (1416)
六、设计内容 …… (1418)
第四节 化工厂建设质量管理体系 …… (1424)
第二章 化工厂布置设计 …… (1426)
第一节 厂址选择 …… (1426)
一、概述 …… (1426)
二、厂址选择的原则与指标 …… (1426)
第二节 化工厂总平面布置设计 …… (1429)
一、概述 …… (1429)
二、布置原则及方法 …… (1429)
三、平面布置 …… (1431)
四、竖向布置 …… (1435)
五、管廊布置 …… (1437)
第三节 化工厂车间布置设计 …… (1438)
一、概述 …… (1438)
二、设计技术 …… (1441)
三、设备布置图绘制方法 …… (1447)
四、单元设备布置方法 …… (1452)
第三章 化工厂车间管路设计 …… (1463)
第一节 车间管路设计的内容 …… (1463)
第二节 化工用管 …… (1464)
第三节 化工管路常用阀门和管件 …… (1465)
一、化工管路常用阀门 …… (1465)
二、化工管路常用管件 …… (1466)
第四节 公称压力和公称直径 …… (1467)
一、公称压力和公称压力系列 …… (1467)
二、公称直径和公称直径系列 …… (1468)
第五节 管径和壁厚的确定 …… (1469)
一、管径的确定 …… (1469)
二、管子壁厚的确定 …… (1469)

第六节　管路布置设计 …… (1474)
第七节　管路布置图 …… (1477)
一、视图的配置 …… (1477)
二、视图的画法 …… (1478)
三、管路布置图的标注 …… (1482)
第四章　化学工艺与环境保护 …… (1483)
第一节　工业污染源、污染分类和排放标准 …… (1484)
一、废气的主要污染源、污染分类和排放标准 …… (1484)
二、废水来源、分类和排放标准 …… (1486)
三、固体废物来源、分类和排放标准 …… (1488)
第二节　废水的净化和利用 …… (1489)
一、废水处理方法 …… (1491)
二、废水处理流程的组织 …… (1501)
三、常用化工废水的处理实例 …… (1503)
四、化工废水的出路 …… (1509)
第三节　废气的净化和利用 …… (1510)
一、气态污染物常用处理方法 …… (1510)
二、消烟除尘 …… (1513)
三、典型化工废气的处理 …… (1514)
第四节　固体废物的净化和利用 …… (1518)
一、化工废渣处理技术原则 …… (1518)
二、化工废渣处理和利用技术 …… (1518)
第五节　绿色化学工艺的研究和开发 …… (1522)
一、开发‘原子经济’反应和新反应途径 …… (1523)
二、提高烃类氧化反应的选择性 …… (1525)
三、采用无毒无害的原料 …… (1527)
四、采用无毒无害的催化剂 …… (1527)
五、采用无毒无害的溶剂 …… (1529)
六、采用生物技术从可再生资源合成化学品 …… (1530)
七、环境友好产品 …… (1531)

第五章 化工技术经济分析的基本要素 …… (1533)
第一节 经济效益 …… (1533)
一、经济效益的概念 …… (1533)
二、经济效益的评价原则 …… (1534)
三、技术经济指标体系 …… (1535)
第二节 投 资 …… (1538)
一、投资的基本概念 …… (1538)
二、项目资产 …… (1540)
三、固定资产投资的估算 …… (1540)
四、流动资金的估算 …… (1546)
第三节 设备的折旧 …… (1549)
一、折旧和折旧率 …… (1549)
二、折旧的计算方法 …… (1549)
三、各种折旧方法的比较 …… (1551)
第四节 成本和费用 …… (1553)
一、成本及费用的概念 …… (1553)
二、固定成本与可变成本 …… (1556)
三、成本、费用的估算 …… (1558)
第五节 销售收入、税金和利润 …… (1560)
一、销售收入 …… (1560)
二、税金 …… (1561)
三、利润 …… (1562)
四、销售收入、成本、利润与税金之间的关系 …… (1563)
第六章 化工工程项目的可行性研究 …… (1564)
第一节 化工工程项目与经济的关系 …… (1564)
第二节 市场调查 …… (1565)
一、市场需求调查 …… (1566)
二、市场竞争情况调查 …… (1567)
第二节 产品需求预测和预测方法 …… (1567)
一、需求预测 …… (1567)

二、需求预测方法 …… (1568)
第四节 项目的拟建规模 …… (1572)
一、生产规模大型化和单机化趋势 …… (1572)
二、确定拟建规模需考虑的因素 …… (1573)
三、合理的经济规模 …… (1574)
四、产品的‘生命期’ …… (1575)
第五节 原料路线的选择 …… (1577)
一、化学工业原料的多元化 …… (1577)
二、原料路线在项目决策中的作用 …… (1577)
三、原料路线的选择原则 …… (1579)
第六节 工艺技术路线的选择 …… (1580)
一、工艺技术路线选择的重要性 …… (1580)
二、工艺技术路线的选择原则 …… (1580)
第七节 项目的财务规划 …… (1582)
一、项目建设总投资估算 …… (1582)
二、产品成本的估算 …… (1584)
三、折旧的概念 …… (1585)
第八节 财务评价 …… (1585)
一、资金的时间价值 …… (1585)
二、工程项目财务评价的目的和任务 …… (1588)
三、财务报表 …… (1588)
四、工程项目的寿命周期 …… (1594)
五、工程项目寿命期内全过程累计现金流量曲线和累计折现现金流量曲线 …… (1595)
六、财务评价指点标和评价判据 …… (1596)
第九节 国民经济评价 …… (1604)
一、财务评价和国民经济评价的可能情况和决策原则 …… (1604)
二、财财务评价和国民经济评价的区别 …… (1605)
三、国民经济评价使用的评价参数和取值 …… (1605)
四、国民经济评价使用的主要评价指标和评价判据 …… (1606)

第十节 项目风险和不确定性分析 …… (1608)
一、项目风险的客观存在 …… (1608)
二、传统的处理风险的决策方法 …… (1608)
三、不确定性分析 …… (1609)
第十一节 方案比较指标和方法 …… (1613)
一、差额投资利润率(差额投资收益率)法 …… (1613)
二、差额投资内部收益率法 …… (1615)
第十二节 环境影响报告书 …… (1616)
第七章 化工企业全面质量管理 …… (1618)
第一节 全面质量管理的基本内容和基本要求 …… (1619)
一、全面质量管理的基本内容 …… (1619)
二、全面质量管理的基本要求 …… (1619)
第二节 全面质量管理的基础工作 …… (1620)
第三节 全面质量管理的职能和特征 …… (1621)
一、全面质量管理的主要职能 …… (1621)
二、全面质量管理的工作特征 …… (1622)
第四节 质量管理和质量保证体系的建立和运行 …… (1622)
一、建立和完善质量体系的目的 …… (1623)
二、建立和完善质量体系的标准 …… (1624)
三、质量体系文件 …… (1624)
四、质量体系审核 …… (1625)
五、质量体系认证 …… (1626)
第五节 质量管理基本方法 …… (1627)
一、PDCA 循环 …… (1627)
二、数理统计方法 …… (1628)
第八章 化学物质性质、物化原理与安全 …… (1629)
第一节 化学物质及其危险概述 …… (1629)
一、危险化学品分类 …… (1629)
二、化学物质的危险性 …… (1631)
第二节 易燃物质的性质和特征 …… (1634)

一、易燃物质的性质 …… (1634)
二、易燃物质的类别和火险等级 …… (1636)
三、物质易燃性评估 …… (1636)
第三节 毒性物质的性质和特征 …… (1637)
一、毒性物质的类别 …… (1637)
二、毒性物质的临界限度和致死剂量 …… (1638)
三、毒性物质的毒性等级和危险等级 …… (1639)
第四节 反应物质的性质和特征 …… (1641)
一、化学物质的反应性能 …… (1641)
二、反应物质不稳定性结构因素和热力学表征 …… (1643)
三、反应物质的氧差额 …… (1644)
第五节 压力系统热力学行为与危险性 …… (1645)
一、温度对蒸气压的影响 …… (1645)
二、相变引起的体积变化 …… (1648)
三、不同物质蒸气和液体的密度 …… (1650)
第六节 化学反应系统物化原理与安全 …… (1651)
一、化学反应动力学 …… (1651)
二、反应物质的非互容性质 …… (1653)
三、化学反应类型及其危险性 …… (1655)
第七节 化工操作原理与安全 …… (1659)
一、化学反应与热量传递 …… (1659)
二、相平衡与组元分离 …… (1660)
三、相混合和相分离 …… (1662)
四、物料的输送和机械加工 …… (1665)
第九章 化工企业安全管理体制与基础工作 …… (1668)
第一节 企业安全管理体制及职能部门职责权限 …… (1668)
一、体制确定的基本原则 …… (1668)
二、各职能部门和各级干部的职责权限 …… (1669)
三、安全技术管理部门在企业中的特殊地位 …… (1671)
四、专职安全技术部门的职责和权限 …… (1672)

五、各级安全管理干部的职责和权限 ……（1674）
第二节 建立安全标准与规章制度的重要性 ……（1675）
一、安全标准与规章制度的基本概念 ……（1675）
二、安全标准和规章制度与企业安全管理的关系 ……（1676）
三、安全标准与规章制度的制订 ……（1676）
第三节 全员安全培训教育的实施 ……（1677）
一、安全培训教育的目的和任务 ……（1677）
二、安全培训教育的内容 ……（1677）
三、安全培训教育的形式和方法 ……（1679）
第四节 安全检查 ……（1681）
一、安全检查的目的和意义 ……（1681）
二、安全检查的组织形式与要求 ……（1682）
三、安全检查的内容与方法 ……（1683）
四、安全检查表及其在安全检查中的应用 ……（1684）

# 第一章　化工工艺总论

## 第一节　化学工业在国民经济中的地位与作用

化学工业是指生产过程中化学方法占主要地位的制造工业，它是通过化学工艺（即化工生产技术）将原料转化为化学产品的工业。它是为满足人类生活和生产的需要发展起来的，并随其生产技术的进步不断地推动着社会的发展。

化学工业的产品种类多、数量大、用途广，与国民经济各部门存在密切的关系，在国民经济建设中具有十分重要的地位与作用。化学工业为工农业、交通运输、国防军事、航空和信息等技术领域提供了各类基础材料、结构及功能材料、能源和丰富的必需化学品，保证并促进了这些部门的发展和技术进步。化学工业与人类生活息息相关，从衣、食、住、行、医疗等物质生活到文化艺术等精神生活都离不开化工产品。某些化工产品的开发、生产和应用对工业变革、农业发展和人类生活水平的提高起到了关键性作用。

由于化学工业能综合利用资源和能源，生产过程容易实现连续化和自动化，劳动生产率高，因此经济效益显著，是国民经济的支柱产业之一。在 20 世纪 60～70 年代，发达国家的化学工业迅猛发展，到 90 年代，虽然与其他工业一样放慢了速度，但德、法、日等国化学工业的发展速度仍高于整个工业的发展。尤其是近 20 年来，我国化学工业的发展速度远远超过了发达国家。20 世纪 90 年代，石油化工是我国优先发展的支柱产业之一，精细化工和农用化学品也是化工发展重点。21 世纪，石油化工、新型合成材料、精细化工、生物化工、微电子化工、纳米材料、橡胶加工业、化工环保业将是我国化学工

业的主要增长点。化学工业必将在我国国民经济建设和提高人民物质文化生活水平中发挥越来越重要的作用。

## 第二节　化学工业的发展概况

### 一、化学工业的发展简史

化学工业的发展与其他相关工业的发展有很大关系。陶瓷、冶炼、酿造、染色等古老的化学工艺过程在 18 世纪以前就已被人们掌握，但均为作坊式手工工艺。18 世纪初叶建成了以硫矿石和硝石为原料的铅室法硫酸厂，这是第一个典型的化工厂。1791 年路布兰法制碱工艺诞生，满足了纺织、玻璃、肥皂等工业的需要，有力地推动了当时在英国开始的产业革命。这种方法对化学工业的发展有很大贡献，其洗涤、结晶、过滤、干燥、煅烧等化工单元过程的原理一直沿用至今。从 18 世纪末到 20 世纪初，接触法制硫酸取代了铅室法，索尔维氨碱法取代了路布兰法，以酸、碱为基础的无机化学工业初具规模。

1942 年我国制碱专家侯德榜先生成功发明了制碱并联产氯化敏的新工艺——侯氏制碱法，不仅提高了食盐的利用率，又减少了环境污染。

19 世纪中叶，在德国首创了肥料工业和煤化学工业，人类进入了化学合成的时代。炼铁工业的发展促进了炼焦工业的发展，人们发现从炼焦副产物煤焦油中可分离出苯、萘、苯酚等芳香族化合物，它们是发展染料工业的重要原料，从而促使染料、农药、香料和医药等有机化工得到迅速发展；而化肥和农药在农作物增产中又起到了重要作用。19 世纪下半叶，形成了以煤焦油化学为主体的有机合成工业，直到 1910 年，电石用于生产乙炔并作为基本有机化工产品的原料以后，才真正有了基本有机化学工业。1905 年德国化学家哈伯(F. Haber)发明了合成氨技术，标志着化学工业取得重大飞跃，1913 年在化学工程师 C. 博施的协助下建成世界上第一个合成氨厂，促进了氮肥及炸药等工业的快速发展。这标志着高温高压催化反应在工业上实现了重大

突破，同时又在催化剂研制和开发应用、耐腐蚀合金钢冶炼、耐高压反应器设计和制造、工艺流程组织、煤的气化、气体分离净制技术、能量合理利用等方面取得一系列成就，成为化学工业发展史上的一个里程碑，有力地推动了无机和有机化工的发展。一般认为，合成氨是现代化肥工业的开端，也标志着现代化学工业的伊始。

自 20 世纪初期以来，石油和天然气得到大量开采和利用，向人类提供了各种燃料和丰富的化工原料，尤其是自发明石油烃类高温裂解技术后，生产了大量的基本有机化工原料，开辟了更多生产有机化工产品的新技术路线。1920 年，美国新泽西标准石油公司采用了 C. 埃利斯发明的丙烯水合制异丙醇生产工艺，标志着石油化工的兴起。在 20 世纪 40 年代，管式炉裂解烃类工艺和临氢重整工艺开发成功，使乙烯和芳烃等基本有机化工原料有了丰富、廉价的来源。20 世纪 60 年代以来，以石油和天然气为原料，经多次加工，生产出包括基本有机化工原料、合成氨和三大合成材料（合成橡胶、合成树脂、合成纤维）在内的化学工业得到突飞猛进的发展，形成了一个新型工业部门——石油化学工业。它的产品品种、产量和产值均已后来居上，到 1986 年，我国石油化工企业的产值和利税已超过其他化工企业的总和，石油化工成为我国国民经济的主要支柱产业之一。20 世纪 80 年代以来，随着科学技术的进步，节能降耗备受人们的关注，一系列低能耗工艺、节能型流程不断涌现出来，大大推进了化工节能技术的发展，产品成本进一步降低，石油化工企业的利润大大提高。

高分子化工经历了天然高分子原料的加工、改性，以煤焦油和电石乙炔为原料的合成，以石油化工为基础的单体原料聚合等几个阶段。到 20 世纪 30 年代，建立了高分子化学体系，合成高分子材料得到迅速发展。1931 年氯丁橡胶在美国实现工业化，1937 年聚己二酰己二胺（尼龙 66）合成工艺诞生并于 1938 年投入工业化生产，高分子化工蓬勃发展起来。到 20 世纪 40 年代实现了腈纶、涤纶纤维的生产，50 年代形成了大规模生产塑料、合成橡胶和合成纤维的产业，人类进入了合成材料时代，进一步推动了工农业生产和科学技术的发展，人类生活水平得到了显著的提高。

在石油化工和高分子化工发展的同时，为满足人们生活的更高需求，产品批量小、品种多、功能优良、附加价值高的精细化工也很快发展起来。当

今,化学工业的发展重点之一就是进一步综合利用资源,充分、合理、有效地利用能源,提高化工生产的精细化率和绿色化水平。

近年来,世界各国都高度重视发展新技术、新工艺,开发新产品,增加高附加值产品品种和产量,而且新材料的开发与生产成为推动科技进步、培植经济新增长点的一个重要领域:重点发展复合材料、信息材料、纳米材料以及高温超导体材料等,这些材料的设计和制备的许多技术必须运用化工技术和工艺。可见,不断创新的化工技术在新材料的制造中发挥了关键作用,同时,化学工程与生物技术相结合,引起了世界各国的广泛重视,已经形成具有宽广发展前景的生物化工产业,给化学工业增添了新的活力。

与发达国家相比,我国的化学工业结构还不合理,生产技术比较落后,产品成本比较高,环境污染比较严重。面对入世,我国化学工业的发展还面临艰巨而光荣的任务,需要进一步优化产业结构,建立现代企业制度,培养大批的技术人才,积极引进新技术和新装备,开发新工艺和新产品,努力提高产品质量,节能降耗,降低生产成本,搞好环境保护,赶超世界先进水平。

## 二、化学工业的分类

化学工业既是原材料工业,又是加工工业;既有生产资料的生产,又有生活资料的生产,所以化学工业的范围很广,在不同时代和不同国家里不尽相同,其分类也比较复杂。广义地讲,化学工业是"化学加工工业",这就应把诸如冶金、建材、造纸、食品制造等一些虽然具有化学加工性质,却早已独立的工业部门也包括进来,但这样的定义范畴太宽了。

通常,在习惯上将化学工业分为无机化学工业和有机化学工业,但这种划分已不能完全适应化学工业的发展需要。一般,按产品应用可分为化学肥料工业、染料工业、农药工业等;按原料可分为煤化工、天然气化工、石油化工、无机盐化工、生物化工等;按生产规模或加工深度又可分为大化工、精细化工等。

在我国,按照国家统计局对工业部门的分类,将化学工业分为基本化学原料、化学肥料、化学农药、有机化工、日用化学品、合成化学材料、医药工业、化学纤维、橡胶制品、塑料制品、化学试剂等。

## 三、现代化学工业的特点

现代化学工业有很多区别于其他工业部门的特点，主要体现在以下几个方面。

（一）原料路线、生产方法和产品品种的多方案性与复杂性

用同一种原料可以制造多种不同的化工产品；同一种产品可采用不同原料、不同方法和工艺路线来生产；同一种原料可以通过不同生产方法和技术路线生产同一种产品；一种产品可以有不同的用途，而不同的产品又可能会有相同用途。由于这些多方案性，化学工业能够为人类提供越来越多的新物质、新材料和新能源。同时，多数化工产品的生产过程是多步骤的，有的步骤及其影响因素很复杂，生产装备和过程控制技术也很复杂。

（二）生产过程综合化、装置规模大型化、化工产品精细化

化工生产存在着不同形式的纵向和横向联系。生产过程的综合化既可以使资源和能源得到充分、合理的利用，就地将副产物和‘废料’转化成有用产品，做到没有废物排放或排放最少；又可以表现为不同化工厂的联合及其与其他产业部门的有机联合。例如，在核电站建化工厂，就可以利用反应堆的尾热使煤转变成合成气（$CO + H_2$），进而用于生产汽油、柴油、甲醇以及许多 $C_1$ 化工产品。

装置规模增大，其单位容积、单位时间的产出率随之显著增大，有利于降低产品成本和能量综合利用。例如，在 20 世纪 50 年代中期，乙烯生产规模仅有年产乙烯 50kt，且成本很高，经济效益很低；到 70 年代初扩大为年产 200kt，成本降低了 40%，利润有所提高；而 70 年代以后，工业发达国家新建的乙烯装置年产乙烯均在 300kt 以上，许多国家是年产 500～1000kt 乙烯的大型厂。当然，考虑到设计、仓储、运输、安装、维修和安全等诸多因素的制约，装置规模的增大也应有度。

精细化不仅指生产小批量的化工产品，更主要的是指生产技术含量高、附加产值高的具有优异性能或功能并能适应快速变化的市场需求的产品。化学工艺和化学工程也更精细化，人们已能在原子水平上进行化学品的合成，使化工生产更加高效、节能和绿色化。

(三)技术和资金密集,经济效益好

高度自动化和机械化的现代化学工业,正朝着智能化方向发展。它越来越多地依靠高新技术并迅速将科研成果转化为生产力,如生物与化学工程、微电子与化学、材料与化工等不同学科的相互结合,可创造出更多优良的新物质和新材料;计算机技术的高水平发展,已经使化工生产实现了远程自动化控制,也将给化学品的合成提供强有力的智能化工具,由于可以准确地进行新分子、新材料的设计与合成,节省了大量的人力、物力和实验时间。现代化学工业虽然装备复杂,生产流程长,技术要求高,建设投资大,但化工产品产值较高,成本低,利润高,因此化学工业是技术和资金密集型行业,它需要高水平、有创造性和开拓能力的多种学科不同专业的技术专家,以及受过良好教育及训练、懂得生产技术的操作和管理人员。化学工业的产值是国民经济总产值指标的重要组成部分。

(四)注重能量合理利用,积极采用节能技术

化工生产是由原料主要经化学反应转化为产品的过程,同时伴随有能量的传递和转换,必须消耗能量。化工生产部门是耗能大户,合理用能和节能显得尤为重要,许多生产过程的先进性体现在采用了低能耗工艺或节能工艺。例如以天然气为原料的合成氨生产过程,近年来出现了许多低能耗工艺、设备和流程,也开发出一些节能型催化剂,并将每生产 1t 液氨的能耗由 $35.87\times10^{6}$kJ 降低至 $28.04\times10^{6}$kJ。那些耗能大的方法或工艺已经或即将淘汰,例如聚氯乙烯单体的生产,过去用乙炔与氯化氢合成氯乙烯,而乙炔由耗电量很大的电石法获得并产生大量废渣;这种工艺已由能耗和成本均较低的乙烯氧氯化法所取代。同样,食盐水溶液电解制烧碱和氯气的石棉隔膜法也因耗能高而且生产效率低已被先进的离子膜法所取代。其他一些诸如膜分离、膜反应、等离子体化学、生物催化、光催化和电化学合成等具有提高生产效率和节约能源前景的新方法、新过程的开发和应用均受到高度重视。

(五)安全生产要求严格

化工生产具有易燃、易爆、有毒、高温、高压、腐蚀性强等特点,工艺过程多变,不安全因素很多,不严格按工艺规程生产,就容易发生事故。但只要采用安全的生产工艺,有可靠的安全技术保障、严格的规章制度及监督机构,事故是可以避免的。尤其是连续性的大型化工装置,要想发挥现代化生产的优

越性，保证高效、经济地生产，就必须高度重视安全，确保装置长期、连续地安全运行。采用无毒无害的清洁生产方法和工艺过程，生产环境友好的产品，创建清洁生产环境，大力发展绿色化工，是化学工业赖以持续发展的关键之一。

# 第二章　化工工艺过程的管理与指标

## 第一节　工艺管理

### 一、化工生产过程的主要内容

化工生产过程指的是化工企业从原料出发，完成某一化工产品生产的全过程。化工生产过程的核心即是工艺过程，同时，为了保证工艺过程能够正常运行，并能达到应有的社会效益和经济效益，往往还需要设置若干生产辅助部门以及一些管理系统。为此，不论是大型的化工企业，还是中、小型的化工厂都应由完成化工生产任务不可缺少的若干个（至少有一个）工艺生产车间和动力、机修、仪表等辅助车间（或维修组）以及担负各种管理任务的职能科室组成。

（一）工艺过程

工艺过程指的是化工原料加工成化工产品的生产程序，该程序由若干工艺车间及其工段、生产岗位组成。确定工艺过程首先应对产品的生产原理有一定的认识。例如化学反应过程，化学反应基础是实现产品生产的理论依据。对于已经实现了工业化生产的化工产品，在一定的反应条件下，反应已具有可能性和现实意义，再运用物理化学的基本方法来讨论过程的反应原理，也有以下实际意义。

①从化学反应平衡条件的分析，了解其平衡产率，即反应进行的最大限度是进行工艺过程经济分析的基础之一，并可找到提高实际产率的条件和依据。

②研究更优良的催化剂，有选择地提高主反应的化学反应速度，缓和工艺条件，使反应过程具有更好的经济价值。

③热力学原理可提供各种物化数据，从而依据反应过程的焓变来判断过程的能量变化，作出其能量平衡，为合理地使用能量、节约能源提供理论依据。

对其他的分离、提纯、混料等生产过程，同样需要分析其过程基本原理来指导生产。

不论生产哪种化工产品，或哪种类型的化工企业，工艺过程讨论的内容，一般都要包括下列几个方面的问题。

(1)投料方式　指原料的加入和产品的生产过程是采用分批投料的间歇式操作，还是过程稳定的连续式操作。选择哪种方式的主要根据是生产过程的需要和工艺特点。

(2)工艺流程的组织　工艺流程是根据产品生产的需要，选择适宜的化工单元过程和化工单元操作，并按一定顺序组合，即用化工管道与管件按流程顺序将生产所需的化工设备、控制系统、测量仪表等连接起来，组成了化工生产过程的工艺流程。流程组织是否合理直接关系到是否方便于操作、控制，物料和能量利用是否充分、合理，生产管理所需数据测量是否准确、可靠等等。因此，工艺流程又是工艺过程的关键问题，流程方案的组织以及化工设备、控制方法等的选择都要经过充分论证之后方可确定。对已有的化工生产装置，也有必要不断吸收新技术，改革不合理的工艺，使工艺流程更趋于合理。

(3)化工设备的选择　化工设备的类型、规格和台数都要服从于工艺需要，根据工艺计算结果来确定。设备材质一定要满足耐腐蚀、不污染物料以及符合强度等方面的要求。

(4)操作条件的选择和控制方案　温度、压力、物料流量及物料组成等工艺参数对反应过程和精馏、吸收等化工单元操作过程的正常进行与效果都有很大影响，因此，生产上要根据产品的实际影响规律来确定适宜范围，并拟定控制方案。随着自动化科学技术的迅速发展，化工自动化控制技术以及电子计算机日益广泛应用于化工生产领域。

(二)生产辅助部门

工艺流程主要是由化工设备和仪表控制系统组成,工艺人员要使用这些设备和仪表来完成生产任务。为了保证化工设备和仪表的正常使用,必须配备维护、修理部门,同时设备的运转也离不开动力系统。因此,在化工厂必须要设置相应的生产辅助部门来提供这些化工生产的必备条件,这些部门主要如下。

⑴动力车间　动力车间要为人工个业生产系统和生活系统提供所有的公用工程:首先要保证生产和生活用电的供应及用电设备的检修;其二要根据生产控制的温度和加热、蒸发的需要提供热源(如高压或低压蒸汽、燃料油或燃料气等);其三要提供降温用的冷源(如循环冷却水、低温水、冷冻盐水等);其四提供生产和生活用水(如工艺用的无离子纯水、软水、自来水、深井水);以及各种气源(仪表用空气、压缩空气、安全置换用氮气等)。

⑵机修车间　工艺人员对化工设备只负责操作和使用,而机修车间却要保证所有生产线上的运转及备用设备随时处于可正常使用的完好状态。为此除平时要注意设备运行情况的巡回检查,作必要的维护保养之外,还要按计划进行化工设备的大、小修理。

⑶仪表车间　工艺过程中不论是自动、手动还是电子计算机的控制系统,工艺人员同样也只是按规定的指标使用仪表来进行操作控制,保证工艺条件稳定在适宜范围。而仪表系统一旦出现故障,就必须由仪表车间来负责检修,以保证仪表控制系统的正常运行。仪表人员平时要坚持对仪表运行情况进行巡回检查,注意维护、保养,避免因仪表故障而出现的生产事故。

(三)其他管理部门

为了使生产系统管理有序,各负其责,化工厂必须设立一些担负各种专门职能的管理部门来完成一些组织管理工作,其中主要部门如下。

⑴生产技术部门　负责全厂生产的组织、计划、管理,一般下设调度室来协调全厂生产及其他部门的关系,保证生产正常进行。并设有工艺技术组负责全厂的工艺技术管理工作,定期作出全厂的物料平衡及工艺核算。

⑵质量检查部门　负责全厂原料、中间产品、目的产品中重要项目的质量分析,提供实验结果作为调整工艺参数的依据及产品出厂的质量指标。

⑶机械动力部门　负责全厂化工机器、化工设备的统一管理,建立设备

及其运转情况的档案，定期提出设备维修及旧设备更新计划。

⑷安全部门　负责贯彻执行安全管理规程，进行日常的安全巡回检查，及时发现不安全隐患，并协同有关部门采取措施，村绝事故的发生，保证安全生产。还要负责对全厂职工、新职工及一切进入生产现场的人员进行安全教育。

⑸环境保护部门　负责监测生产过程排放的所有废料必须符合国家规定的‘三废’排放标准。同时要监督和组织有关部门重视物料的回收和综合利用，治理污染，化害为利，保护环境，造福人类。

⑹供应及销售部门　负责全厂所有原材料的采购以及产品和副产品的销售，必要时还要配合有关部门作好市场调查及技术服务，为产品的推广应用做好宣传工作。

综上所述，化工工艺技术人员在化工厂的生产组织管理中占据了主导地位，起到了决定性作用。生产一线工艺车间的主任、工段长、技术组的技术管理、核算、改造、安全等工作均由工艺技术人员来承担；生产技术，安全、环保部门及部分销售的技术服务等管理科室更是需要有经验的工艺技术人员；开发新产品的试验、改造设计等工作仍然要由工艺人员来完成。所以，化工厂需要大量有真才实学、有实践经验又具有良好职业道德的工艺技术人员来组织和实施工艺过程的管理工作。

## 二、化工生产管理与工艺管理

化工生产管理是化工企业管理的重要组成部分，是对化工企业日常生产技术活动实施计划、组织和控制，是与产品制造密切相关的各项管理工作的总称。具体地说，生产管理就是指企业内部产品制造过程的组织管理工作，是以实现产品的产量和进度为目标的管理。其内容是生产计划和生产作业计划的安排，生产控制和调度等日常管理工作。从广义上讲，生产管理还应包括生产技术管理，内容之一是要根据用户要求和企业水平，规定产品生产的品种、产量、质量、进度、消耗等技术经济指标；之二是制定有关原料、材料、燃料和动力、设备和装置、仪器仪表、测试手段、工艺规程等技术要求及其有关的标准。

化工过程的工艺管理工作是指化工企业日常活动中的工艺组织管理工

作。工艺管理是生产技术管理的一部分,其任务是稳定工艺操作指标,力求将新技术应用于化工过程,实现化工过程最优化。化工生产过程的工艺管理工作主要由工厂的生产、技术部门和各工艺生产车间的工艺技术人员来实施完成。

## 三、工艺管理的内容

工艺管理的内容有两个:一是贯彻工艺文件,进行遵守工艺纪律的宣传教育和监督检查;二是对产品的生产工艺进行整顿和改造。

(一)工艺文件的贯彻和执行

工艺管理应贯彻实施的工艺文件包括:生产工艺技术规程、安全技术规程、岗位操作法、生产控制分析化验规程、操作事故管理制度、工艺管理制度等。

各项工艺文件中,生产工艺技术规程是重点和核心,其余各项工艺文件都要依据生产工艺技术规程来制定,它也是各级生产指挥人员、技术人员和工人实施生产共同的技术依据。生产工艺技术规程是用文字、表格和图示等将产品、原料、工艺过程、化工设备、工艺指标、安全技术要求等主要内容给以具体的规定和说明,是一项综合性的技术文件,对本企业具有法规作用。每一个企业,每一种产品都应当制定相应的生产工艺技术规程。有时在同一工艺流程中联产两种以上的产品,也可以编制为同一套生产工艺技术规程。

化工生产过程的特点之一是要有严格的安全生产制度。安全技术规程是根据产品生产过程中所涉及物料的易燃、易爆、毒性等性质以及生产过程中的不安全因素,对有关物料的贮存、运输、使用,生产过程中的电气、仪表、设备应有的安全装置、现场人员应具备的安全措施等等作出的严格规定,用以确保安全生产。安全技术规程是各级管理人员、操作人员和进入生产现场的所有人员应共同遵守的制度。

岗位操作法是根据目的产品生产过程的工艺原理、工艺控制指标和实际生产经验总结编制而成的。其中对工艺生产过程的开、停车步骤、维持正常生产的方法以及工艺流程中每一个设备、每一项操作都要结合本岗位配管流程图明确规定具体的操作步骤和要领。对生产过程可能出现的事故隐患、原因、处理方法要一一列举分析。工艺操作人员应严格按照岗位操作法进行操

作，确保安全。正常地完成生产任务。岗位操作人员上岗前对本岗位操作法应认真学习、领会，经考核取得上岗操作证方可上岗操作。工艺技术管理人员对岗位操作工人应定期组织操作法学习和考核，不断总结操作经验，提高操作水平。

生产控制分析化验规程、操作事故管理制度和工艺管理制度则分别是分析人员进行原材料、中间产品及产品质量的分析依据，操作事故的处理及工艺管理过程等的有关规定。

为了保证工艺规程等工艺文件的贯彻执行，必须保持工艺文件的严肃性和相对稳定性。操作人员和技术人员都应熟练掌握并严格遵守有关规定。企业要加强对职工的技术教育和技能培训，不断提高他们的业务能力，增强其遵守职业道德和职业纪律的自觉性。生产管理部门还应建立严格的检查制度，以保证各种工艺文件的正确执行。

（二）工艺文件的优化管理

产品的工艺规程一般是在产品投入生产前，根据科研试验、新产品试制的结果和相关实际生产经验，综合制定出来的。但是，一个产品的生产工艺规程并不是一成不变的，可根据实际的需要，以及市场变化对产品质量、规格有新的要求，随着生产的发展，新的科学技术的出现，工艺技术规程都应进行必要的补充和修订，使之不断得以优化。

工艺管理工作还应该不断总结生产实践中的经验和教训，集中职工的智慧，从合理化建议中找到改进工艺技术、操作方法的措施。工艺技术人员有责任帮助职工从理论上找到合理化建议的依据，并通过正常的渠道从组织上保证合理化建议得以试验及提高其成功的可能性。若有必要，还可以在修订工艺规程时，补充到有关的工艺文件中去。

为了既能保持工艺规程的相对稳定性，又能及时地将新的科技成果和来自生产实践的经验、技术革新项目等纳入工艺规程，一般都规定工艺规程使用一段时间之后要定期修改，并纳入工艺技术管理内容，形成制度。在特殊情况下，如果由于产品标准、设备、原材料有重大变化，或是很重大的技术革新成果必须及时推广，也可以破例修改工艺规程。

制定和修改工艺技术规程必须按照一定的程序严肃地进行。一般是以生产技术部门（或工艺部门）为主，组织有关车间、有关方面的技术人员共同

研讨提出初稿,提供有关车间、工段职工讨论,广泛征求意见,再作补充与修改。经过有关职能部门如有关车间,生产技术、质量检查、设备动力等负责人签字,最后由总工程师和生产技术副厂长审批后方可实施。重大工艺路线的变更,还必须按规定报请主管部门审批后才能有效。

生产工艺技术规程一经编制或修订确认以后,即可作为审核、修订上述其他各项工艺文件的依据。此外还有一些如:设备维修检查制度、岗位责任制、原始记录制度、岗位交接班制度、巡回检查制度等等一系列技术或管理文件均可在此基础上逐步健全并贯彻执行。

## 第二节　化工生产效果评价常用指标

在化工生产过程中,要想获得好的生产效果,最主要的一是要提高产品产量,二是要提高产品质量,三是要提高原料的利用率,四是要降低生产过程的能量消耗。每个产品都有自身具体的质量要求及其指标,也有各不相同的质量保证措施;对一般化工生产过程来说,总是希望在提高产量的同时,生产一定量的目的产品消耗最少的原料;能量消耗对现代化大生产的规模效益更是具有特殊意义,因此如何采取措施降低公用工程的消耗,综合利用能量(包括化学能),也是评价化工生产效果的一个重要方面。化工生产过程的核心多数情况下是化学反应,化学反应效果的好坏不仅直接关系到产量的高低,也影响到原料的利用率。本节重点讨论影响反应效果的指标。

### 一、生产能力和生产强度

#### (一)生产能力

指一定时间内直接参与企业生产过程的固定资产,在一定的工艺组织管理及技术条件下,所能生产规定等级的产品或加工处理一定数量原材料的能力。对某一台设备或某一套装置(某一生产系统)其生产能力是指该设备或该系统在单位时间内生产的产品或处理的原料数量;工业企业的生产能力是指企业内部各个生产环节以及全部生产性固定资产(包括生产设备和厂房面

积),在保持一定比例关系条件下所具有的综合生产能力。

生产能力一般有两种表示方法,一种是以产品产量表示,即在单位时间(年、日、小时、分等)内生产的产品数量。如年产 30 万 t 乙烯装置表示该装置生产能力为每年可生产乙烯 30 万 t,而我国目前单台管式裂解炉生产能力已达年产乙烯 5 万 t。另一种是以原料处理量表示,此种表示方法也称为‘加工能力’。如一个处理原油规模为每年 500 万 t 的炼油厂,也就是该厂生产能力为每年可处理原油 500 万吨 t,将它炼制为各种品牌的油品。

生产能力可以分为三种,即设计能力、查定能力和现有能力。设计能力是指在设计任务书和技术文件中所规定的生产能力,根据工厂设计中规定的产品方案和各种设计数据来确定。通常新建化工企业基建竣工投产后,要经过一段时间试运转,熟悉和掌握生产技术后才能达到规定的设计能力。查定能力一般是指老企业在没有设计能力数据,或虽原有设计能力,但由于企业的产品方案和组织管理、技术条件等发生了重大变化,致使原设计能力已不能正确反映企业实际生产能力可达到的水平,此时重新调整和核定的生产能力。它是根据企业现有条件,并考虑到查定期内可能实现的各种技术组织措施而确定的。现有能力又称计划能力,指在计划年度内,依据现有的生产技术组织条件及计划年度内能够实现的实际生产效果按计划期产品方案计算确定的。这三种生产能力在实际生产中各有不同的用途,设计能力和查定能力是用作编制企业长远规划的依据,现有能力是编制年度生产计划的重要依据。

随着企业技术改造和生产组织条件的完善以及化学反应效果的优化,都有可能促进产量的提高,同时也就使企业实际生产能力得到不断提高。

(二)生产强度

指设备的单位容积或单位面积(或底面积)在单位时间内得到产物的数量。提高设备的生产强度,就可以用同一台设备生产出更多的产品,进而提高设备的生产能力。

## 二、转化率

(一)转化率

指的是在化学反应体系中,参加化学反应的某种原料量占通入反应体系

该种原料总量的百分率。转化率数值的大小说明该种原料在反应过程中转化的程度,转化率愈大测说明该种通入原料中参加反应的量就愈多。一般情况下,通入反应系统中的每一种原料都难于全部参加化学反应,所以转化率常是小于 100%的。

有的反应过程,原料在反应器中的转化率很高,通入反应器的原料几乎都能参加化学反应。如萘氧化制取苯酐的过程,萘的转化率几乎在 99%以上,此时,未反应的原料就没有必要再回收使用。但是很多反应过程由于受反应本身的能力或催化剂性能等条件所限,原料通过反应器时的转化率不可能很高,于是就往往把未反应的原料从反应后的混合物中分离出来循环使用,以提高原料的利用程度。因此,即使是对于同一种原料,如果选择不同的“反应体系范围”,就将对应于不同的‘通入反应体系的原料总量’,所以转化率也就相应地有单程转化率和总转化率的区别。

(二)单程转化率

以反应器为研究对象,参加反应的原料量占通入反应器原料总量的百分率就称为单程转化率。

(三)总转化率

以包括循环系统在内的反应器和分离器的反应体系为研究对象,参加反应的原料量占通入反应体系原料总量的百分数就称为总转化率。

以乙炔与醋酸气相合成醋酸乙烯为例,图 2-1 为原料乙炔的循环过程。在连续生产过程中,假设每小时流经各物料线的物料中所含乙炔的量各为:*A* 点 600kg,*B* 点 5000kg,*C* 点 4450kg,*D* 点 4400kg,*E* 点 50kg。

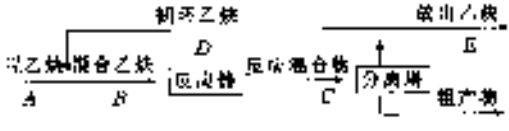


图 2-1　原料乙炔的循环过程

在该反应器中每小时内参加反应的乙炔量为 550kg,所以该反应系统中乙炔的单程转化率(550/5000)为 11%,而总转化率(550/600)为 91.67%。由此说明通入反应器中的乙炔有 11%参加了化学反应。虽然未反应的 89%乙炔量,绝大部分经分离出来循环使用,可使乙炔的利用率从 11%提高到 91.

67%，但循环过程的物料量愈大，所增加分离系统的负担和动力消耗也愈大，从经济观点看，还是希望提高单程转化率为最有利。但是单程转化率指标提高后，很多反应过程的不利因素相应增加，如副反应比例增加很多，或停留时间过长等。一般控制多高的单程转化率适宜，要根据反应各自的特点，经实际生产经验总结得到。从图中数据也可看出，如果减少放出乙炔（$E$）的量，增加循环乙炔（$D$）的量，总转化率还可以提高，可是循环系统中惰性气体的含量会随循环次数的增加而逐步积累，所以放出乙炔（$E$）的量不能过少，应保证循环系统中惰性气体浓度维持一定。若将放出乙炔（$E$）再经过处理，使其中的惰性气体等杂质分离出去，提高纯度后返回精乙炔中重复使用，又可以减少新鲜乙炔的原料消耗量，同时也就再一次提高了乙炔的总转化率。实际生产中不仅如此回收乙炔，而且溶解在液体粗产物中的乙炔也是要回收使用的，这也减少了放空尾气中有害气体对环境的污染。上述原料回收循环使用的最终结果，可以使原料乙炔最终的利用率尽可能接近 100%。总之，实际生产中，要采取各种措施来提高原料的总转化率，总转化率愈高，原料的利用程度就愈高。

单程转化率和总转化率都是生产过程中的实际转化率，反映实际生产过程的效果，不同于平衡转化率。

（四）平衡转化率

指某一化学反应到达平衡状态时，转化为产物的某种原料占该种原料量的百分数。平衡转化率数值大小与温度、压力和反应物组成等平衡条件有关，它是在一定条件下，某种原料参加某一种化学反应的最高转化率。然而一般的化学反应要达到平衡状态都需要相当长的时间（尤其是有机化学反应），实际生产过程不可能去追求这最高的转化率。

（五）实际转化率

是在化学反应体系中，某一种原料在一定条件下参加各种主、副反应总的转化结果。更具体地说，单程转化率是表示某种原料在反应器中参与化学变化的那一部分物料量的多少，反映出原料通过反应器之后，产生化学变化的程度。而总转化率反映了生产过程中某一种原料经循环使用等工艺措施之后，参与化学变化的利用程度。但是，不论是单程转化率还是总转化率，由于都是某一种原料参加主、副反应的总效果，因此，它们都不能真正说明原料

参与主反应而生成目的产物的有效利用程度，用其衡量反应效果时有一定的局限性。

在两种以上原料参与的化学反应过程中，各种原料参与主、副反应的情况和数量各不相同，因而各自的转化率数值也不一样。此外，一般情况下没有特别说明的转化率数值多指单程转化率。

## 三、产率和收率

一般说来，产率指的是化学反应过程中得到目的产品的百分率，收率则泛指一般的反应过程及非反应过程中得到目的产品的百分率。常用的产卒指标为理论产率。

理论产率是以产品的理论产量为基础来计算的产率，即化学反应过程中实际所得目的产品量占理论产量的百分率。一般情况下，实际得到的目的产品数量只会比理论产量小，因此理论产率总是小于 100%。根据计算目的产品理论产量的基准不同，理论产率又有两种不同的表示方法。

①目的产品的理论产量以参加反应的某种原料量为基准来计算的理论产率，这种理论产率又称为选择性。

$$\text{选择性} = \frac{\text{目的产品实际产量}}{\text{以参加反应的某种原料计目的产品理论产量}} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{反应为目的产品的其种原料量}}{\text{参加反应的某种原料量}} \times 100\%$$

选择性也即是参加主反应而生成目的产物所消耗的某种原料量在全部转化了的该种原料量中所占的百分率。从选择性可以看出，反应过程的各种主、副反应中主反应所占的百分数。选择性愈高，说明反应过程的副反应愈少，当然这种原料的有效利用率也就愈高。

②目的产品的理论产量以通入反应器的某种原料量为基准来计算的理论产率。这种理论产率又称为单程收率。

$$\text{单程收率} = \frac{\text{目的产品实际产量}}{\text{以通入反应器的原料计目的产品理论产量}} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{反应为目的产品的某种原料量}}{\text{通入反应器的该种原料量}} \times 100\%$$

单程收率也就是指反应过程中生成目的产品消耗的某种原料量占通入

反应器该种原料总量的百分数。单程收率高说明单位时间得到的目的产品产量大，即设备生产能力也大。

理论产率是实际生产中得到产品的程度，与达平衡态时的平衡产率不同。

对于一些非反应的生产工序，如分离、精制等，由于在生产过程中也会有物料损失，致使产品的收率下降。所以对由几个工序组成的化工生产过程，可以分别用阶段收率的概念来表示各工序产品的变化情况，而整个生产过程可以用总收率来表示其实际效果。非反应工序的阶段收率是实际得到的目的产品量占投入该工序的此种产品总量的百分率，而总收率为各阶段收率的乘积。

## 四、化学反应效果与化工生产效果

单程转化率和选择性都只是从某一个方面说明化学反应进行的程度。转化率愈高，说明反应进行得愈彻底，未反应原料量的减少可以减轻分离、精制和原料循环的负担，一定程度上可以降低设备投资和操作费用，同时也提高了设备的生产能力。但是随着单程转化率的升高，原料浓度下降，主反应推动力下降，反应速度会减慢，若再提高转化率，所需时间会过长，随之副反应也会增多，致使选择性下降。所以单纯的转化率高，反应效果不一定就好。选择性愈高，说明消耗于副反应的原料量愈少，原料的有效利用率愈高，反应效果好。但如果仅仅是选择性高而经过反应器后的原料参加反应的量太少，则设备的利用率太低，生产能力也不高，故也不经济合理。所以必须综合考虑单程转化率和选择性，二者都比较适宜时，才能求得较好的反应效果，才能作为确定合理的工艺控制指标的依据。总的说来，单程收率是单程转化率和选择性相乘的结果，可以综合单程转化率和选择性的效果，单程收率高反映了设备生产能力大，未反应原料的循环量适当，原材料的消耗也可少一些，说明效果比较好，生产过程也比较经济合理，因此生产上总是力求达到最高的单程收率。

化学反应是化工生产过程的核心，好的化学反应效果是取得良好的化工生产效果的主要基础。除此以外，还应管理好每一个生产环节，减少物料损失，节约能量，以求得高产、低耗的最佳生产效果。提高化学反应效果的途径

与化学反应器的结构是否合理、操作水平的高低和工艺参数温度、压力、原料配比、空间速度的选择是否适宜等因素有关。

## 第三节　工艺技术经济指标

工艺技术管理工作的目标除了保证完成目的产品的产量和质量，还要努力降低消耗，因此各化工企业都根据产品设计数据和本企业的条件在工艺技术规程中规定了各种原材料的消耗定额，作为本企业的工艺技术经济指标。如果超过了规定指标，必须查找原因，降低消耗以达到生产强度大、产品质量高、单位产品成本低的目的。

所谓消耗定额指的是生产单位产品所消耗的各种原料及辅助材料——水、燃料、电力和蒸汽量等。消耗定额愈低，生产过程愈经济，产品的单位成本也就愈低。但是消耗定额低到某一水平后，就难以或不可能再降低，此时的标准就是最佳状态。

在消耗定额的各个内容中，公用工程水、电、汽和各种辅助材料、燃料等的消耗均影响产品成本，应努力减少消耗。然而最重要的是原料的消耗定额，因为原料成本在大部分化学过程中占产品成本的 60% ~ 70%。所以降低产品的成本，原料通常是最关键的因素之一。

### 一、原料消耗定额

如果以描述将初始物料（一般不是 100% 的纯物质）转化为具有一定纯度要求的最终产品，按化学反应方程式的化学计量为基础计算的消耗定额，称为理论消耗定额，用‘$A_{理}$’表示。它是生产单位目的产品时，必须消耗原料量的理论值，因此实际过程的原料消耗量绝不可能低于理论消耗定额。

在实际生产过程中，由于有副反应发生，会多消耗一部分原料，在所有各个加工环节中也免不了损失一些物料（如随废气、废液、废渣带走的物料，设备及阀门等跑、冒、滴、漏损失的物料，由于生产工艺不合理而未能回收的物

料以及由于操作事故而造成的物料损失等等),因此,与理论消耗定额相比,自然要多消耗一些原料量。如果将原料损耗均计算在内,得出的原料消耗定额称为实际消耗定额,用‘ $A_{实}$ ’表示。理论消耗定额与实际消耗定额之间的关系为:

($A_{理}/A_{实}$) × 100% = 原料利用率 = 1 - 原料损失率生产一种目的产品,若有两种以上的原料,则每一种原料都有各自不同的消耗定额数据。对某一种原料,有时因为初始原料的组成情况不同,其消耗定额也不等,差别可能还会比较大。因此,在选择原料品种时,还要考虑原料的运输费用,以及不同类型原料的消耗定额的估算等等,选择一个最经济的方案。

## 二、公用工程的消耗定额

公用工程指的是化工厂必不可少的供水、供热、冷冻、供电和供气等条件。

除生活用水外,化工生产中所用的大量工业用水主要有两种:工艺用水(原料用水和产品处理用水)和非工艺用水。生活用水应使用经过净化处理的自来水。工艺用水直接与产品等物料接触,对水质要求比较高,有明确的规定指标,否则杂质带入生产物料系统会影响产品质量。具体指标要根据目的产品及其生产工艺要求来制定,如水的浑浊度、总硬度、铁离子、氯离子等。工艺用水一般要经过比较复杂的处理,如过滤、软化、离子交换、脱盐等。非工艺用水在化工厂工业用水中占主要部分,冷却水的水质也应有一定要求,如硬度、$Fe^{2+}$、$C1^-$、$SO_4^{2-}$、pH 值、悬浮物等,以免产生水垢、泥渣沉积或腐蚀管道,促使生物或徽生物生长等。此外对冷却水的温度要求应尽可能低一些。为了节约工业用水,化工厂应尽可能循环使用冷却水,冷却水在冷却塔中一般可降低温度 5 ~ 10℃而重复使用。

供热条件在化工生产中也是不可缺少的,如用来加速化学反应,进行蒸发、蒸馏、干燥或物料预热等操作。根据工艺生产温度要求和加热方法的不同,正确选择热源,充分利用热能,对生产过程的技术经济指标有很大影响。化工厂使用最广的热载体是饱和水蒸气,具有使用方便、加热均匀、快速和易控制的优点。中压蒸汽(4MPa)加热可达 250℃,而加热在 200℃以下多用低

压蒸汽(1MPa)。其他热载体还可用高温载热体,加:联苯(26.5%)和联苯醚(73.5%)的混合物(熔点 12℃、常压下沸点 258℃,370℃时饱和蒸汽压约为 0.7$MP_a$),用来加热 160~370℃间的物料,温度较低时用液态联苯混合物,温度高时用联苯混合物的蒸汽。但联苯和联苯醚有一定的毒性,有污染,因此应尽量采用一些高温导热油来取代此类热载体。当加热温度在 350~500℃范围可用熔盐混合物 HTS($NaNO_2$40%,$KNO_3$53%,$NaNO_3$7%,熔点 142℃)。这些中间热载体可以用直接热源烟道气或电加热升温后,再用于加热物料。

化工厂为了将物料温度降到比水和周围空气温度更低或是在此温度下移出热量,需要冷冻系统提供低温冷却介质(载冷剂)。常用的载冷剂有四种:低温水(使用温度≥5℃);盐水(0~-15℃常用 NaCl 水溶液,0~-45℃常用 $CaCl_2$ 水溶液);有机物(乙醇、乙二醇、丙醇、F-11 等)适用于更低的温度范围,但由于 F-11 等种类的氟氯烃(氟里昂)会对环境保护带来很大危害,所以已被逐步淘汰;另一种常用的载冷剂是氨。

化工车间用电一般最高为 6kV,中小型电机只有 380V,而车间用电通常由工厂变电所或由供电网直接供电,输电网输送的都是高压电,一般为 10、35、60、110、154、220、330kV,必须变压后才能使用,因此车间内部或附近通常设有变电室,将电压降低后分配给各用电设备。根据化工生产的特点,为了保证安全生产,对供电的可靠性有不同的要求,对特殊不能停电的生产过程还应有备用电源设施。根据化工过程易燃、易爆介质较多的特点,电气设备及电机等均有防爆和防静电措施,建筑物应有避雷措施。

此外,一般化工车间还需配有空气和氮气的气源。作为氧化剂使用的空气是工艺用空气,除尘、净制要求比较高,以免将杂质带入反应系统。一般的非工艺用空气只需简单除去机械杂质和灰尘,经压缩后即可供给车间作吹净、置换设备等使用。氮气是惰性气体,可作设备的物料置换、保压等安全措施使用。

各化工产品的工艺技术规程对所需使用的公用工程也与原料消耗定额一样要规定每一项目的消耗定额指标,以限制公用工程的使用量。

化工企业的原材料消耗定额数据是根据理论消耗定额,参考同类型生产工厂的消耗定额数据,考虑本企业生产过程的实际情况(工艺允许的物料损

失和生产中应该能达到的水平等)估算出来而编入工艺技术规程中作为本企业的控制指标。各企业对每年各种原材料的消耗量变化以及历史最低消耗均要有记载。根据设备实际运转情况、技术管理水平、工艺过程的改造结果等,对本企业可达到的消耗定额标准在修订工艺技术规程时,要做符合实际的修订。化工企业工艺技术管理人员贯彻工艺技术规程的一项重要工作是定期(一般是每月)对产品的产量、各种原料、辅助材料、公用工程的用量、积存情况等全面进行工艺核算,进而计算出本月的产品产量、各种原材料的消耗量以及按单位产品计算的消耗量,最后与规程规定的消耗定额数据比较其经济效果。如果消耗量高于消耗定额指标,必须分析原因,提出改进措施,降低消耗。

降低消耗的措施有:选择性能优良的催化剂,工艺参数(反应温度、压力、停留时间等反应条件及非反应过程各项操作条件)控制在适宜范围,减少副反应,提高选择性和生产强度;提高生产技术管理水平,加强设备维修,减少泄漏;加强生产操作人员的责任心,减少物料浪费现象和防止出现生产事故。

# 第三章　化学工业前沿与展望

近代化学工业从 18 世纪 40 年代硫酸生产的出现开始，虽然已有 260 多年历史，但是真正意义上的大规模生产还是从 20 世纪初哈伯法制氨开始，仅 100 年。100 年来，化学工业取得了空前发展，化学工程从 1888 年至今不足 120 年，也经历了从经验到科学的迅速发展。作为传统的四大工程学科（即土木工程、机械工程、电气工程和化学工程）之一的化学工程，因其以化学反应为基础，在原子及分子变化的微观世界中根基较深，与其他三个工程学科相比，在科学与工程之间占有特殊地位。随着科学技术的进步，化学工程的原理和方法延伸到生物技术和生物药物、电子、光子、记录材料及器件、纳米材料以及能源利用与环境保护等领域。自身发展与完善的重点领域有界面、表面和微结构，计算机辅助过程和控制工程等。也正是这些领域构成了当今化学工业的主要前沿，同时，随着国际上兴起的以高新技术为中心的新技术革命也为化学工业的发展带来了新的挑战和机遇，公认的技术领域是：信息和微电子技术、生物技术、新材料技术、新能源技术、自动化技术、航空航天技术、海洋开发技术等。其中前三种起着带头和关键的作用，是高新技术的代表和优先发展的领域。从表面上看，化工并未列入高新技术的范围，但实际上，不但高新技术离不开化工技术和化工材料，而且某些化工技术和化工材料本身就是高新技术。

# 第一节　生物化工技术

## 一、概述

生物技术涉及生命系统的自然现象，是应用于有生命物质的技术。分为发酵工程、细胞工程、酶工程和遗传工程四个领域。随着分子生物学理论的发展，诞生了具有划时代意义和战略价值的高新技术——基因工程技术（即基因重组和细胞融合技术），这对于按人们的意志定向的、快速地组建新物种，解决农业、粮食问题，具有十分重要的意义。基因工程和蛋白质工程也使得生命技术产生了巨大活力。生物技术与化学工业相结合，产生了生物化学工程这一新的学科。运用生物化学工程理论设计新型高效生物反应器，发展固定化生物催化技术，新型生物分离技术，生物过程的数学模型和控制技术等，都将对生物技术的发展有重大促进作用。生物技术与化学工业相结合，则形成了化学工业的新领域——生物化学工业，简称生物化工。有人预言："生物技术同现代化学工业的结合，将有可能导致化学工业的调整与结构改革的力量，是振兴化学工业的重要契机"。生物化工具有反应条件温和、能耗低、效率高、选择性强、投资少以及可利用再生资源作原料等优点，是本世纪重点发展的产业。

（一）化工生产中生物技术发展的主要领域

（1）　生物有机化工　利用现代生物技术可代替传统化工技术生产有机化工产品。传统有机化工生产一般存在步骤多、副反应多、产率低的缺点，有时还要高温高压。例如，维生素 C（1 – 抗坏血酸）的化学合成，从葡萄糖出发，要经过氢化、氧化、丙酮化、氧化、内酯化、烯醇化等多个步骤，以及山梨醇、山梨糖、α – 酮 1 – 古罗糖酸、二丙酮 – α – 酮 – 1 – 古罗糖酸等多个中间产物，最后才能制得 1 – 抗坏血酸。我国开发的生物技术二步发酵法，从山梨酸经假单细胞菌氧化转化变成抗坏血酸，只需两步微生物发酵过程。又如高级脂肪醇的生产，如用齐格勒催化剂等化学方法，从石蜡烃出发，经氧化、

羰基化或羧基化合成高级脂肪醇，反应塔高达 30m，原料消耗很大。若用生物技术，以酶作催化剂，反应塔只有 8m 高，原料消耗和占地面积只有化学方法的数十分之一。

有一些产品，如乙醇、丙酮、乙酸等，传统上是用粮食发酵生产的，20 世纪 40 年代以来，由于石油价格低廉，已为石油和天然气所取代。能源危机的发生和生物技术的发展，使发酵方法重新受到注意。当然并非简单地恢复老方法，例如乙醇的发酵原料已从淀粉转向以纤维资源为主。另外，传统的酵母菌发酵法也正改用先进的生物技术，如将淀粉酶基因克隆加到酵母菌中去，就可直接将淀粉发酵，避免了高温蒸煮，可节能 60%，发酵时间缩短到原来的 1/10。

其他一些原来以石化产品为原料的化学合成产品，如传统上用丙烯腈水合来制备的丙烯酰胺，其投资大、消耗高、污染环境。改用酶催化水合后，丙烯睛反应完全，无副产物及污染，能耗降低 40%，投资和成本降低 50%。其他如烷烃生产高碳二元酸、二元醇，由碳水化合生产 2,3 丁二醇，用酶促成法从乙烯制环氧乙烷或从丙烯制环氧丙烷，都在迅速实现工业化生产。

(2) 生物肥料和生物农药　氮是农作物生长不可缺少的，虽然大气中氮的含量占 79%，但因是分子态氮，植物不能直接吸收，故要通过化学合成方法生产氮肥，施用于农田，称为“化学固氮”。“生物固氮”则是通过微生物的作用，使大气中的氮被植物根系吸收。过去只有豆科植物有根瘤菌，而作为粮食主要产品的禾本科植物却没有。近年来，我国已开展了生物固氮的研究，如研制的小麦联合固氮菌剂经接种后，生物固氮量可占小麦总固氮量的 20%左右，同时还产生多种有机酸和其他活性物质，可为植株补充氮、磷、钾养分，对提高土壤肥力，提高作物产量，以及代替部分化肥有着重要的意义。

生物农药指来源于动物、植物或微生物，具有农药作用的物质。生物农药主要有两大类：一类是农业抗生素，最初它是在医用抗生素用于防治病虫害取得效果的基础上发展起来的，其按用途又分为杀真菌剂(如灭瘟素、井冈霉素等)、杀细菌剂(如链霉素、土霉素等)、杀虫剂(如阿费霉素)、生长调节剂(如赤霉素)等；另一类是微生物杀虫剂，又分为真菌杀虫剂(如白僵菌)、细菌杀虫剂(如苏云金杆菌)、病毒杀虫剂(如核多角体病毒)。与一般化学合成药物相比，抗生素农药活性高、用量少、选择性好、毒副作用小、残留少；微生物

杀虫剂则防治对象专一，选择性好，药效稳定，可减少化学农药对环境的危害，应用前景广阔。

(3)　食品添加剂　主要是调味剂、营养剂，包括多种氨基酸和各种甜味剂，如利用葡萄糖异构酶将葡萄糖转化为它的立体异构物果糖，是优良的甜味剂。还有用酶法和发酵法生产的二肽甜味剂，甜度是蔗糖的 150 ~ 200 倍。

(4)　石油和煤的转化　石油和煤等化工资源可通过生物技术生产化工原料和产品，如石油可通过生物酶转化为石油蛋白，煤可用微生物处理去除硫等杂质，甚至可以实现煤的气化等。

(二)生化技术的研究重点

值得指出的是，除了生物技术对化学工业的促进作用外，不可忽视化学工程、特别是生物化学工程对生物技术产业化的重要作用。要将生物实验室的成果产业化，必须解决中间试验和大规模生产中发生的一系列工程问题，包括各种生物反应器的开发设计，各种生物制品的分离纯化技术和设备的研制，生物化工过程的模型化和模拟，以及过程的优化和控制等等。这些都只有将生物技术与化学工程相结合，才能顺利解决从而实现产业化。生物化学工程是生物、化学和工程学科交叉渗透产生的新的边缘学科，其研究的重点如下。

(1)　研究和建立生化反应的动力学模型，为提高生产强度和产物收率，降低消耗提供依据。

(2)　研制和设计生物化工关键设备——各种生化反应器，生化反应由于处理对象是有生物活性的物质，对温度、传热、通风等有特殊的要求。例如，动植物细胞对剪切力的敏感，是一般反应器所没有的，故其结构和性能需特别的研究，有的结构也比较特殊。

(3)　生物产品的特点是成分复杂、有生命、浓度低、活性物质易失活、对温度和其他操作条件敏感等，一些化工常用的分离方法如蒸发、蒸馏等，有时不能应用。必须开发新型、高效的分离提纯技术，如超滤、两水相萃取、反胶团萃取、亲和层析等。

(4)　生物化工过程的控制也有其特殊性，例如要求比常规检测器件体积小、速度快、灵敏度高的传感器，如生物传感器等。

## 二、生化反应过程

生物反应过程是利用生物催化剂,即游离或固定化的活细胞或酶从事生物化工产品的生产过程。当采用活细胞催化剂(主要是整体的微生物细胞)时,称为发酵过程 ;利用从细胞中提取得到的酶为催化剂时,则称为酶反应过程。

(一)生化反应过程的组成

(1) 原料预处理 生物反应前,首先要进行的是底物(酶催化反应中的作用物)或培养基(发酵过程中的底物及营养物,也称营养基质)的制备过程,包括原料的物理、化学加工和灭菌过程。

(2) 生物催化剂的制备 生物催化剂是指游离或固定化的活细胞和酶,微生物是最常用的活细胞催化剂,酶催化剂则是从细胞中提取出来的,只在经济合理时才被应用。不同菌株和不同酶的催化专一性、活力及稳定性有很大差异,因此有关菌种分离、筛选、选育是不可缺少的。目前,人们已有可能用重组 DNA 技术及细胞融合技术来改造或组建新的生物催化剂。固定化酶或固定化细胞的出现,使生物催化剂能较长时间地反复使用。

(3) 生化反应 生化反应是生物化工产品生产的核心,通常在生化反应器中进行。凡反应中采用整体微生物细胞时,反应器则称发酵罐 ;凡采用酶催化剂时,则称为酶反应器。为了设计生化反应器并确定其操作方式和操作条件,在发酵动力学、酶动力学以及传递过程原理的基础上形成了生化反应工程。

(4) 生物化工产品的分离和精制 生物化工产品是通过发酵过程、酶反应过程或动植物细胞大量培养获得的,从上述反应液或培养液中分离、精制有关产品的过程即生化分离过程或称下游加工过程。它由一些化工单元操作组成,但由于生物物质的特性,有其特殊要求,而且某些单元操作在一般化学工业中应用较少。

(二)生化反应过程的特点

(1) 常温常压、分批操作 由于采用生物催化剂,生物反应过程一般可在常温常压下进行,且生物催化剂易于失去活性,易受环境影响和污染,一般采用分批操作。

(2)　原料丰富、不易控制　可采用再生性的生物资源为原料,且来源丰富、价格低廉,过程中产生的废料危害性较小。但原料成分往往难以控制,对生产控制和产品质量带来影响。

(3)　设备简单、能耗低　生产设备较为简单,能耗较低。但因反应底物和产物浓度不能太高,造成反应器体积很大。

(4)　选择性高,但成本也高　酶反应的专一性强,转化率高,成本也较高。

(5)　发酵应用广,成本低,但控制复杂　发酵过程应用较多,成本较低,但反应机理复杂,难以控制,产物中常会有杂质,分离、精制较困难。

## 三、生化反应器

生化反应器是指以活细胞或酶为生物催化剂进行细胞增殖或生化反应时为其提供适宜环境的设备,它是生化反应过程中的关键设备。生化反应器的结构、操作方式、操作条件的选择与确定和生物化工产品的质量、收率与能耗有着密切的关系。从生化反应过程来讲,发酵过程用反应器称为发酵罐;酶反应过程用反应器则称为酶反应器。另外,还有一些专门用于大量培养动物细胞的生化反应器,称为动植物细胞培养装置。

### (一)发酵罐

根据使用对象不同,发酵罐可分为嫌气发酵罐、好气发酵罐、污水生物处理装置等。其中嫌气发酵罐最为简单,生产中不必导入空气,仅为立式或卧式的筒型容器,可借助发酵中产生的 $CO_2$ 气体搅拌液体 按操作方式分,有釜式反应器、连续搅拌式、管式及塔式反应器,其中釜式反应器采取分批操作,后者采取连续操作。

好气发酵罐按其能量输入方式或作用原理,可分为下述三种。

(1)　内部机械搅拌型发酵罐　这类发酵罐应用最为广泛,称为通用型发酵罐。目前世界上最大的发酵罐直径为 10m,高度为 100m,用于从烃类制造单细胞蛋白。通用式发酵罐中既有机械搅拌又有压缩空气分布装置。所用的搅拌器一般为使罐内物料产生径向流动的六平叶涡轮搅拌器,它的作用是破碎上升的空气泡和混合罐内的物料。若利用上下都装有蔽板的搅拌叶

轮,搅拌时在叶轮中心产生局部真空,可吸入外界的空气,则称为自吸式机械搅拌发酵罐。

(2) 空气喷射提升式发酵罐 主要用于单细胞蛋白培养的高位塔式发酵罐及深井曝气污水处理。它以压缩空气为动力进行液体搅拌,同时进行通气。

(3) 外部循环式发酵罐 用离心浆料泵将料液从罐中引出,通过外循环管返入罐内,在循环管顶端再接上液体喷嘴,使之能吸入外界空气,也称为喷射自吸发酵罐。

(二)酶及固定化酶反应器

以酶或固定化酶作为催化剂进行酶促反应,即加速生物化学转化反应,使底物(反应物)转化为中间产物或最终产物是在一定工艺条件下于反应器中完成的。反应器的型式与酶的特性密切相关,故酶反应器分为游离酶反应器及固定化酶反应器两类。

(1) 游离酶反应器 酶以水溶液状态与底物反应。若用分批釜式反应器,酶就无法回收;若用连续釜式反应器并附有一个能把大分子的酶留在系统内的超过滤装置则可使酶连续使用。也可将酶液置于用超滤材料制成的U形管或中空纤维管中,并将其置于釜式或管式反应器进行操作,这样也可使酶连续使用。

(2) 固定化酶反应器 既有与化学反应器类似的固定床反应器和流化床反应器,也有特殊设计的,如网框式酶反应器,它将固定化酶置于金属网框中进行酶反应,或将酶固定在中空纤维的内壁制成反应器,或将酶固定在惰性膜片上,再卷成螺旋状置于反应器中。

## 四、生物物质分离与纯化

通过生物化学反应过程生产的生物化工产品均存在于发酵液、反应液或培养液中,这些液体是复杂的多相系统,含细胞、代谢产物和未用完的培养基等。传统生化产品除酶外,均为小分子,例如抗生素、乙醇、柠檬酸等,人们对其理化行为了解得较为深刻,分离与纯化过程也易于把握,其下游加工过程投资约占全厂投资的60%;重组DNA发酵精制蛋白质等基因工程产品都为大分子,大多处于细胞内,需将细胞破碎,而且发酵液中产品浓度低、杂质多、

大分子易破碎，分离与纯化难度更大，其投资约占整个生产费用的 80% ~ 90%。分离与纯化的困难在于：溶液中固体和胶状物质可压缩、有黏性、密度与液体相近，难于分离；目的产物在发酵液中浓度较低，且不稳定，在极端的 pH 值和有机溶剂条件下会失活或分解；由于间歇操作，每批产品不尽相同。一般来说，生物技术下游加工过程包括以下基本步骤。

（一）发酵液与培养液的预处理

在保证生物体活性条件下，通过酸化、加热或加入絮凝剂，以利于液固分离。

（二）细胞分离

传统的细胞分离方法是采用板框压滤机和鼓式真空过滤机；较新的方法是离心分离、倾析式离心分离、微滤膜、超滤膜错流过滤。

（三）细胞破碎

细胞破碎的方法有机械、生物和化学等各种方法。生产中常用高压匀浆器（剪切力）、球磨机等方法。

（四）细胞碎片分离

细胞碎片分离通常用离心分离的方法，但由于颗粒减小，密度差也减小，同时有高聚物分泌出来，使黏度增加，分离非常困难。较好的办法是用两水相萃取，使细胞碎片集中分配在下相，再采用离心分离、错流过滤等方法分离碎片。

（五）提取

提取即初步纯化，主要目的在于浓缩，兼有纯化作用。有吸附、离子交换、沉淀、溶剂萃取、两水相萃取、超临界萃取、逆胶束萃取、超滤等方法。

（六）精制

精制即在初步纯化的基础上高度纯化，用沉淀、超滤、色层、结晶等方法。其中色层分离用于精制大分子物质；结晶则多用于精制小分子物质。

（七）成品加工

根据产品应用要求，还需要在精制的基础上经浓缩、无菌过滤、干燥等过程进行成品加工。

随着性能优良膜的开发与膜技术的发展，人们预测在下游加工过程的各个阶段，都将越来越多地使用膜技术。例如用超滤法截断或透析不同分子量

的物质,达到分离的目的;优化和开发亲和技术,如亲和层析、亲和分配、亲和沉淀、亲和膜过程,提高分离的选择性;高强度色谱材料开发;发酵与提取一体化,在发酵过程中把产物除去,例如用半透膜发酵罐,或在发酵罐中加吸附树脂;用系统工程的观点指导上游和下游的技术开发,即将生物工程作为一个整体,上游与下游技术要协调,例如将胞内产物变为胞外产物,有利于下游提取与分离。

## 五、生物化工产品

生物化工产品的共同特点是以生物来源为主的物料为原料,通过生物催化剂的作用,在生物反应器中形成,并通过生化分离工程的有关技术将其提取纯化而获得。这些产品有的可以用化学合成法生产,如乙醇、丙酮、正丁醇、甘油、衣康酸等,究竟用哪种方法生产为好,应从技术经济方面综合权衡;有些产品则仅能通过生物合成生产或以生物合成最为经济合理,如青霉素、淀粉酶、维生素 $B_{12}$、干扰素等分子结构复杂的物质;有些产品的生产则兼用化学合成和生物合成,如半合成青霉素、可的松、维生素 C 等。

生物化工产品按产品性质可分为以下 3 类。

### (一)大宗化工产品

主要是将过去由煤化工、石油化工方法生产的产量较大的有机化学品改用生物技术生产。例如乙醇最初是用粮食发酵生产的,因其与民争粮,在石油化工发展后部分改用石油为原料生产,但半数以上仍用发酵法生产,今后的方向是以非粮食资源如糖蜜、纤维素(如秸秆、籽壳、蔗渣、造纸废液)和其他生物质为原料生产。其他可用生物化工方法生产的大宗化工产品还有丙酮、丁醇、甲醇、柠檬酸、乳酸、丙烯酸胶等。

### (二)精细化工产品

①酶制剂　如用于纺织、制糖、洗涤剂等行业的糖化酶、淀粉酶、蛋白酶、脂肪酶、异构化酶等。

②氨基酸　如用作调味剂、营养剂、饲料添加剂的谷氨酸、赖氨酸、色氨酸等。

③医药产品　如各种抗生素、维生素、激素、菌苗、疫苗等。

④其他产品　如生物农药、饲料蛋白等。

(三)现代生物技术产品

通过重组 DNA 技术和细胞融合技术等方法生产的产品,如干扰素、单克隆抗体、新型疫苗等。

总之,生物化工的核心是以具有生物活性的酶为催化剂,代替传统化工使用的一般化学催化剂,并利用基因重组技术改进菌种,从而具有反应条件温和、能耗低、效率高、选择性强、三废少、能利用可再生资源,能合成复杂有机化合物等优点。其意义相当于石油化工的发展对化学工业所引起的变革。因此,生物化工已成为发达国家大化工公司实行战略转移的目标,其发展前途不可限量。

## 第二节　功能高分子材料

### 一、概述

材料、能源、信息和生物技术是当代科学技术的四大支柱,是技术进步的突破口,各个时期的技术进步都与材料息息相关。高分子材料是材料领域中的后起之秀,它的出现带来了材料领域的重大变更,从而形成了与金属材料和无机材料等材料多角共存的格局。由于现代航天、军工、计算机等技术的发展对特种材料的需求,出现了耐高温、高强度、高绝缘性的特种高分子材料,如有机硅聚合物、有机氟聚合物、聚芳烃、杂环高分子化合物等,因其在特定环境中(如高温、低温、腐蚀和高电压)仍具有良好的物理机械性能,因而发展较快,品种也多,但因专用性强,一般产量小、价格贵。

随着高技术的发展,近年来对材料又提出了新的要求,要求化学工业提供大量具有特殊性能的新型材料,使高分子材料发展到新阶段,进入了高分子材料分子设计的时代。目前已相继开发出许多功能材料,例如离子交换树脂等具有分离功能的材料及对特定金属离子具有螯合功能的螯合性树脂、吸附性树脂、混合气体分离膜、混合液体分离膜;高分子催化剂;高分子表面活

性剂;导电高分子、液晶高分子;感光树脂;生物活性高分子;高分子药物;高分子医用材料等。这些经过精细设计的高分子材料都具有某种特殊的功能,利用高分子本身结构或聚集结构的特点,并引入功能集团,形成新型具有特殊功能的高分子材料,通常称为功能高分子材料,即具有物质、能量和信息传递、转换或储存作用的高分子及其复合材料。

功能高分子材料按性质和功能可分为六类:①反应型高分子材料,如高分子试剂和高分子催化剂;②光敏型高分子材料,如各种光稳定剂、光刻胶、感光材料和光致变色材料等;③电活性高分子材料,如导电聚合物、能量转换型聚合物和其他电敏材料;④膜型高分子材料,如各种分离膜、缓释膜和其他半透性膜材料;⑤吸附性高分子材料,如高分子吸附性树脂、高分子絮凝剂和吸水性高分子吸附剂等;⑥其他功能高分子材料。

功能高分子材料按照用途分,其类别主要有:

(1) 绝缘高分子材料 一般指体积电阻大于 $10^9\Omega\cdot cm$ 的高分子材料,要求有较好的耐热性,并按长期使用的温度分为若干等级,对电子器件用的材料还应具有良好的加工和成膜性能;

(2) 导电高分子材料 指导电率在 $10^{-6}S/m$ 以上的聚合物材料,还有半导电性和超导电性材料,有的是高分子结构本身或掺杂后具有导电性的,有的是与金属粉或炭黑等导电填料复合而成,如导电橡胶。

(3) 高分子分离膜 指对不同物质有选择性渗透速率,具有使流体中不同物质分离功能的高分子膜。在海水淡化、超纯水制备和富氧空气制取等方面有十分重要的应用。

(4) 医用高分子材料 即用于制造人体器官如心脏、血管、骨骼、人工肾等的聚合物,除不同用途要有特殊性能,如心脏瓣膜要求耐疲劳强度特别好,人工肾要求有特殊的选择渗透机能外,其共同的要求是安全无毒副作用,对人体有良好的生物相容性。

## 二、功能高分子材料的发展重点与趋势

随着生产和科学技术的发展,对材料提出了各种要求。总的来说,今后高分子材料科学发展的主要趋势是高性能化、高功能化、精细化和智能化。

功能高分子材料是高分子材料科学中充满活力的新领域,许多国家正十

分广泛而活跃地进行研究、开发、创新。虽然尚处于发展初期，但无疑将是高分子材料科学的希望所在。

（一）生物医用高分子材料

生物医用高分子材料，又称为生物材料，是指用以代替修补、辅助修复活体器官或组织，长期与活体组织接触的内植材料，以资区别于一次性使用的诸如塑料针筒的医用材料。广义的生物材料可包括诸如药物送达释放体系用的高分子材料。为此，这种材料除了医疗功能外，还要求安全性。另外，因其与医学相关，在生命科学、功能高分子材料和未来的高科技材料中占有甚为重要的地位。

这种材料要求有较高的生物相容性，即主要指血液相容性和组织相容性。另外，抗凝血材料的合成和它与血液接触的表面性能的研究也备受关注。组织相容性材料的热点课题是合成和探索细胞能与之粘附，并能增殖于其上而与活体组织能浑然成为一体的高度生物相容性材料，或称杂化材料。

生物降解吸收性高分子材料是在活体内完成医疗使命后能被水解或酶解为小分子而参与正常代谢的材料。这种材料不仅被用于吸收缝线、辅助修复材料，而且在药物释放和送达体系上也备受青睐。

硬组织生物材料主要用于骨骼、牙齿、颅骨等支撑或保护软组织器官的结构材料。有前景的研究工作是无机材料与高分子材料的生物复合材料，或能与活体组织浑然成一体的生物陶瓷；作为无机材料的粘合剂、开发无体积收缩的医用粘合剂；在诸如齿科填充材料上也颇有意义。

药物的释放和送达体系用高分子材料的研究是生物医用高分子材料的一大热门。刺激响应型或定点、定量、定时的“智能”型高分子释放和送达体系是颇具魅力的课题，它因更接近于活体器官功能而甚具意义。

今后发展的重点应为：

（1）　生物相容性高分子材料、特别是高度生物相容性材料、杂化材料的分子设计与合成等；

（2）　生物降解吸收性高分子材料，可在生物降解速度“可控”、可供进一步化学修饰的降解性材料的分子设计及合成；

（3）硬组织材料，一是无机材料，特别是生物陶瓷和有机高分子生物复合材料、杂化材料的合成；二是特殊的新型生物医用粘合剂，特别是聚合时无体

积收缩的单体的合成及其聚合；

(4) 药物释放和送达体系高分子材料，包括药物对生物相容性或生物降解性材料的透过、扩散性质及其控制，以及定点、定时、定量释放药物的‘智能型’药物释放和送达体系高分子材料的合成。

(二)液晶高分子材料

大多数物质发生相变时直接从一种相态转变成另一种相态，中间不存在过渡态，如冰受热后从有序的固态晶体直接转变成分子呈无序状态的液态。而某些物质的晶体受热熔融或被溶解后，虽然失去了固态的大部分特性，外观呈液态的流动性，但与正常的液态物质不同，仍然保留着晶态物质分子的有序排列，从而在物理性质上呈现出各向异性，形成兼有晶体和液体部分性质的中间过渡相态，这种中间相态被称为液晶态。处于这种状态下的物质称为液晶。其主要特征在一定程度上类似于晶体，分子呈有序排列；另一方面，类似于各向同性的液体，有一定的流动性。如果将这类液晶分子连接成大分子或将其连接到聚合物骨架上，并能保持其液晶特性，称为液晶高分子。

(1) 液晶材料的分类 液晶高分子主要依据其结构特征和形成液晶的形态分类。

①根据液晶分子结构特征分类 能形成液晶的物质分子通常由刚性和柔性两部分组成，刚性部分多由芳烃和脂环构成，柔性部分多由可以自由旋转的 6 键连接起来的饱和链构成，高分子液晶是将上述结构通过胶联剂连接成大分子，或将上述结构引到聚合物骨架上实现高分子化。根据刚性结构在分子中的相对位置和连接次序，可将其分成主链型液晶高分子和侧链型液晶高分子，分别表示分子的刚性部分处于主链上和侧链上。

②按液晶的形态分类 液晶的形态也称为液晶相，与液晶密切相关的物理化学性质一般都与液晶的晶相结构有关。液晶的晶相有三类：向列型晶相液晶、近晶型相液晶和胆甾醇型液晶。

除上述两种分类方法外，根据形成液晶的条件还可分成溶液型液晶和热熔型液晶。前者是溶解过程中液晶分子在溶液中达到一定浓度时形成有序排列，产生各向异性构成液晶，也称溶致液晶高分子；后者是在加热熔融过程中，不完全失去晶体分子特征，保持一定有序性的三维各向异性的晶体所构成的液晶，也称热致液晶高分子。

(2)　液晶高分子材料的发展趋势　液晶高分子材料是近 20 年迅速兴起的一类新型高分子材料,它具有高强度、高模量、耐高温、低热膨胀系数、低成型收缩率、低密度、良好的介电性、阻燃性、耐化学腐蚀性等一系列优异的综合性能。作为液晶自增强塑料、高性能纤维、板材、薄膜及光导纤维包覆层,它已被广泛用于电子电器、航天航空、国防军工、光通讯等高新技术领域和汽车、机械、化工、医疗等国民经济各个部门。液晶高分子的发展正在受到世界各国的高度重视和研究开发,并已合成出一批具有各种新型介晶单元的液晶高分子,其中部分品种已投入工业化生产,开始形成高技术产业。液晶高分子材料的发展目标是:

①大力发展热致液晶高分子结构材料,特别是共聚酯类的液晶自增强塑料。可以按其热变形温度(HDT)的高低开发不同档次的液晶聚合物,以满足高科技领域、国民经济各部门和家用电器等不同层次的要求;

②积极发展高比强、高比模和耐高温的热致液晶高分子纤维,包括我国已有一定基础的溶致液晶高分子芳纶纤维和即将发展的热致液晶高分子共聚酯纤维,这些纤维主要用作增强剂以发展我国高性能纤维增强树脂基复合材料,满足航天航空工业和国防军工的需要;

③高度重视液晶高分子原位复合材料和分子复合材料的发展。液晶高分子与其他分子的共混物是一类很有生命力和发展前景的新材料,它性能优良,价格便宜,品种多样,加工容易,因而深受国内外重视;

④大力加强功能液晶高分子材料的研究,虽然目前国内外还都处于实验室的研究阶段,但已经看到这类材料具有潜在的重要应用前景,一旦突破,必将对高科技的发展和经济建设产生巨大的促进作用;

⑤高度重视并大力加强液晶高分子的基础研究和应用基础研究工作,如高分子液晶理论,液晶态结构,相变动力学与热力学,液晶共聚物的序列结构,液晶高分子的结构与功能关系,液晶高分子的分子设计等重要基础理论问题的研究;

⑥加强为发展液晶高分子材料所必需的单体等原料的开发和液晶高分子成型加工技术及设备的研究,包括工程技术和应用开发,前后协调配套的发展。

(三)导电高分子材料

导电高分子材料也称导电聚合物。它是由许多小的、重复出现的结构单元组成,具有明显聚合物的特征,如普通聚合物的机械性能,而且如果在两端加上电压,材料中应有电流通过,即也具有金属材料的导电性。同时具备这两种性质的材料称为导电高分子材料。虽然同为导电体,导电高分子与常规的金属不同,因为它属于分子导电物质,而后者是金属晶体导电物质,因此其结构和导电方式也就不同。

导电高分子材料涉及的范围主要包括:有机导体,超导体;导电聚合物;有机及高聚物半导体,光导体;有机铁磁体;L-B膜等。与无机半导体相比,导电高分子材料有其许多特点,它不是作为现有无机电子材料的代用品或者延伸,而是将成为无机材料所不可替代的新一代电子材料。在今后的实践中它将显示出无机电子材料所无法比拟的优越性。

导电高分子材料今后发展的主要方向应该是:

(1) 设计、合成新有机给体和受体,培养具有低维特性的有机导体、超导体晶体。探索高温超导体与有机导体相结合的途径和设计,合成高温有机超导体;

(2) 进一步研究分子结构,聚集态结构与导电高聚物性能的相关性,为提出这类材料的设计新思想和新概念打下基础,研制高导的导电高聚物,探索电导高聚物成为实用材料的途径,改进高聚物的加工性、空气稳定性及长期耐久性,得到新一代的高性能的导电高聚物,探索其应用于能量转换、传感、信息处理、存贮和隐身技术等新一代材料的可能性;

(3) 有机和高分子非线性光学材料的合成和研制,包括粉末型、单晶型、薄膜型和L-B膜;

(4) 合成有机高分子铁磁体,研究电子结构、晶体结构与铁磁性的关系,为设计、合成具有宏观铁磁性有机化合物提供信息,加强有机铁磁体的机理研究;

(5) 积极进行有机半导体、光导体载流子性质、载流子输送的应用研究工作;

(6) 发展L-B、分子外延等有机薄膜技术。

（四）光敏高分子材料

光敏高分子材料指在光线作用下能够表现出特殊性能的聚合物，是功能高分子材料中的重要一类，包括的范围很广，如光致抗蚀剂、光致变色高分子、光导电高分子、光导高分子、高分子光稳定剂和高分子光电子器件等功能材料。这类材料也是功能高分子材料发展的重点之一。

## 第三节　微电子化工

### 一、概述

如果说信息技术是现代社会文明的基础之一，那么集成电路、光纤、磁性材料、光电池（光伏电池）、连接电路的元器件则是现代信息技术的基础。它们都是经过化工过程制造出来的，赋予其物理性质，结构特征并实现微型化、轻量化与低功耗的要求。目前它们正朝高功能化、超高性能化、复杂化和智能化的方向发展。人们将正在崛起的电子、光电子和记录材料及其元器件制造称为微电子化工，研究内容包括过程集成化、反应器设计与工程、超纯化、材料合成与加工、薄膜沉淀、模化、化学动力学、过程设计与控制、安全与环境保护等。

当今社会，信息革命深刻的影响着人们的工作、学习和生活。而信息的收集、加工、显示、检索和传递都依赖于微电路、光波通讯系统。磁与光的数据储存和记录、电路系统连接，这些通过高新化学过程制造的材料及其元器件所使用的材料虽然不同，但有其共同的特征：产品有很高的价值，制造用材料和能量都较小，产品商业寿命较短，竞争激烈。制造方法的共同特点是：从原料到产品经过若干中间步骤，传统工艺将这些中间步骤设计成非连续单元或分批操作；化学工程与工艺在改进制造工艺与技术，提高竞争能力方面具有重要作用，如材料的大规模合成、反应与沉积过程工程、材料及排放物后处理以及封装与装配等。

## 二、信息技术材料的化学工艺

### (一)半导体微电路

半导体微电路是由电学上相互联系的诸多薄膜组成的。这些薄膜由化学反应生成,其生长与控制密切地依赖于化学反应器的设计、化学反应试剂的选择及其分离与纯化步骤、复杂控制系统的设计与操作。基于微电路的微电子技术通常用于计算机、数字开关、微波炉以及通讯、防御、空间勘测、医疗和教育等信息加工领域。微电路制备包括多晶硅、单晶硅、元器件制备三个主要环节。

(1) 多晶硅 生产集成电路的基本原料为多晶硅,所含杂质(质量比)小于 $0.15\times10^{-9}$。制备该种超纯硅的原料为含硅 98% 的冶金等级,需经过三个步骤:

①硅与氯化氢反应生成硅烷类;

$$Si + HCl \longrightarrow SiHCl_3 + Si_xH_yCl_z$$

②通过吸附和精馏,分离并纯化三氯硅烷;

③超纯三氯硅烷在 1100~1200℃被氢还原,得到多晶硅。

$$SiHCl_3 + H_2 \longrightarrow Si + HCl + Si_xH_yCl_z$$

(2) 单晶硅 在坩埚中,温度为 1400~1500℃氩气氛围条件下,将多晶硅熔化,加入微量掺杂物(磷、砷或硼化合物)以获得希望的单晶硅片电学性质。在熔融物中再加入具有恰当晶向的微量单晶硅做晶种,在精确地控制速率下旋转并拉伸,可生成直径 14cm,高 1.8m 并具有期望的晶向棒状单晶硅锭。在生长工艺中,结晶动力学、加热、传质与化学反应起着重要作用。

(3) 微电路元器件 制得硅锭后,制备微电路元器件的下一步是照相平版印刷的化学处理阶段,通过沉积与模型化形成一系列介电与导电薄膜。首先,将硅锭裁成晶片,抛光为厚度约 1~10μm 的薄片;其次,于 1000~1200℃在炉内将其氧化,所形成的二氧化硅应非常均匀,厚度为几百纳米;第三,用光敏高分子材料涂敷晶片,形成保护层;第四,根据电学性质要求确定光罩(掩模),将其覆于晶片上,曝光后,光罩图样复印于晶片表面;第五,用溶剂冲洗有机膜。

因所用高分子材料不同，会出现正负（凸凹）两种类型。例如，高分子材料为正保护层时，曝光后的高分子易溶于溶剂，冲洗后，保护膜留在晶片上。当高分子材料为负保护层时，非曝光的高分子材料溶于溶剂，曝光高分子留在晶片上。然后以腐蚀气体或液体蚀刻不被保护层保护的晶片，用氧化剂，例如硫酸过氧化氢混合物将高分子保护层除去，将已有图案的晶片再次放入扩散炉中，将磷或硼掺入氧化物孔隙中，形成新的硅氧化膜；重复光保层与冲洗、蚀刻步骤。总之，通过沉积、蚀刻、掺杂可形成多达 12 层的导体、半导体、介电材料组成的三维结构微电路，每一集成电路片上含数千万个电子元件。

（二）光电子元器件

光电子技术包括光通信、光计算、激光加工、激光医疗、激光印刷、激光影视、激光制导等诸多方面，其前沿为探索与发展光纤和薄膜材料、光电子半导体材料，制作高性能、小型化、集成化光电子器件。

光电子元器件加工与微电路制造相似，但相当数量地利用了Ⅲ～Ⅴ化合物半导体，例如，铌酸锂以及许多聚合物材料。人们正开发反应离子蚀刻、晶体取向生长（例如，金属有机化学气相沉积 MOCVD）、气相晶体取向生长、分子射线束晶体取向生长（MBE）以及书写电路结构的光化学与射线束加工技术。所有这些工艺都基于化学反应，并要求给予精确地工艺控制，以提高成品率。

光纤内芯具有很高的光折射率，直径为几十微米或几微米。其包覆层具有较低的折光率。内芯由 $SiO_2$ 及其掺杂物如磷、锗和（或）铝氧化物沉积生成；其包覆层则为纯二氧化硅或掺杂氟化物或氧化硼的二氧化硅。光纤是数字通信网中理想的传输介质，同一条通路上可进行双向传输，是信息传输的“超高速公路”，比传统速度高 5000 倍，抗拉强度大，体积小，线路损耗低。

目前有两种制造工艺用于生产光纤的玻璃体，即外部法与内部法。所谓外部法是指采用外部气相氧化和垂直轴向沉积生产层状淀积。不同浓度的四氯化硅及掺杂物通过一个火炬，含掺杂物的二氧化硅细粉沉积并部分熔融，生成多孔硅刚玉。继之，将硅刚玉烧结为精致、纯净和透明的无孔玻璃棒。所谓内部法是指将掺杂的二氧化硅沉积于熔融二氧化硅管内部，例如改进的化学气相沉积（MCVD）、等离子体化学气相沉积（PCVD）。在 MCVD 中，

反应物为气体混合物($O_2$、$POCl_3$、$SiCl_4$、$GeCl_4$、$BCl_3$、$SiF_4$、$SF_6$、$Cl_2$ 和氟里昂),进入有移动火焰且进行外部加热的熔融二氧化硅管,气体介质反应生成掺杂的二氧化硅淀积薄膜层,直至管腔全部填满。在 PCVD 中,反应为微波等离子体激发。不论 MCVD 还是 PCVD,二氧化硅管中都可淀积百余层具有不同折光率(通过改变玻璃成分)的薄膜,并最终形成玻璃体(棒)。

在目前的光纤制造工艺中,都是将外部法或内部法制得的玻璃棒转移到另外装置,拉成纤维,并立即用聚合物涂敷,以保护光纤,防止由于受到细微的损伤而引起强度的严重下降。

用上述工艺制得的光纤比日用品玻璃贵很多,降低价格的途径是通过光纤制造工艺的整体化与连续化来实现,中间产品不要离开生产线。这就要更深入地了解溶胶与凝胶的机理及其相关的工艺,以便从不太贵的原料出发,经历由溶胶产生凝胶,生成多孔二氧化硅体,然后进行干燥、烧结成玻璃棒,最后拉丝、纤维涂敷几个阶段。若能如此,可使光纤价格降低 10 余倍。遗憾的是人们对溶胶一凝胶过程的化学机理了解甚少,目前正在努力寻求这一途径以便驾驭这一过程,从而生产出精确的膜层结构。

(三)记录介质

现代的信息存储器有磁带、磁盘和光盘。衡量信息存储器优劣的重要指标是单位面积存储的信息密度 $bit/cm^2$,存取信息时间,使用寿命。相比之下,光盘代表了发展方向,一张 30cm 直径的光盘可存储 400 ~ 600Mbit 信息,相当于 15 亿汉字,比相同尺寸的磁盘大百余倍,信息存取时间为 50 ~ 100ms,使用寿命约为 10 年。形成光盘优势的主要原因是激光记录与读出,激光直径小于 $1\mu m$,响应快,与盘面无直接机械摩擦,从而导致光盘密度大,存取时间短,寿命长。目前已进入商品化阶段的光盘有用于数据记录和分配的 CD - ROM 光盘,用于档案记录的 WORM 光盘以及可擦除光盘三类。光盘是采用膜沉积技术制造的,由于问世时间短和商业竞争等原因,其技术细节尚未见报道。

磁盘,磁带目前仍然是信息存储的主要方式,均采用磁性介质,其制备和在盘形、带形基膜上的涂布都与化学工艺和工程密切相关。磁性介质为铁酸钡,氧化铬,氧化铁,氧化钴等。其粒度应为零点几微米,粒度分布应极为狭

窄，磁粉颗粒应为针状结晶体；在基膜上涂布时，要求高度定向与密集。

磁带制造工艺主要包括五个步骤：首先，将待涂混合物（针形磁粉）在砂磨机中均匀分散与混合；其次，聚酯膜基厚度为 0.0066～0.08mm，运动速度为 150～300m/min，在其上涂敷光滑、均匀、极薄的磁介质层；第三，膜基涂敷之后，通过铁氧体或电磁体使磁粉定为期望的方向；第四，在空气吹浮炉中用热空气干燥磁带；第五，干燥后的磁带通过具有旋转速度且微型光滑的钢制与高分子材料制的滚轴之间，靠滑移作用磁带被抛光。

可见，从材料合成，分散均匀化处理，涂敷到干燥均为化工过程或单元操作。为了提高磁带质量，降低价格，人们正致力于过程的完善与优化。

（四）连接和封装的材料和元件

连接和封装是将电子元件有效地合并为产品。制造一个复杂的电子系统要求在一个极小的空间中将几十万个电子元件彼此连接起来。传统工艺由人工用导线将离散的元件连接于底盘上完成组装。当今连接工艺是在高密度印刷底板上，底板的绝缘衬底或为高分子材料或为陶瓷材料，并含有金属体。印刷底板通常由 30 余层彼此平行，相互连接，具有不同功能的层组成。

连接含两项关键技术。其一，选择介电体与导电体，使数字传递速度最大，信号损失最小；其二，降低微电路产生的热量，强化散热措施，避免由于温度过高引起元器件失效。人们正寻求新的连接衬底材料和组装技术，以抗衡面临的挑战。所有现代连接元器件都是由蚀刻、膜沉积、陶瓷模板等化工过程和产品制造的。就生产光纤浸渍印刷线路板而论，至关重要的衬底生成涉及金属沉积、印刷图案、蚀刻、化学洁净等化工过程。有待完善的领域有过程设计、改进质量、降低成本、过程连续化、更均匀地镀敷与蚀刻以及由于镀敷与蚀刻废弃物所引起的环境问题。

陶瓷模板是目前广泛采用的高性能电子组件，用于连接基片。由常规陶瓷母体和耐热金属母体经一系列烧制，最终得到陶瓷模板，其技术含量极高。为了降低价格，提高产量，就必须加强材料与化学过程的基础研究。在制备集成电路技术中，微电子元器件的塑料封装使集成电路具有良好的电学与机械强度性能，也有利于保护环境。美国目前每年生产集成电路数十亿块，其中约 80%采用塑料封装，在热固性塑模中完成。为了提高竞争能力，塑料封

装工艺适合于产量大、生产率高的装置,而产品的可靠性是技术关键。

(五)光电池

光电池是用来转变太阳能为电能的固态元器件。有关光电池的重要研究起始于 20 世纪 70 年代,目前已转向集中研究与改进单晶硅电池、无定形硅电池、异质结薄膜电池和砷化镓电池等特种元器件的性能。砷化镓电池已经达到较高的能效率,超过 20%,已经用于通过阳光聚焦以提高单位面积光通量的系统。目前正致力于改进转换效率以及降低其每千瓦电成本的工作。

用于制造光电能转换元器件的材料和工艺与用于制造微电子元器件和集成电路的材料和工艺几乎是相同的。假定多晶装配组件光电转换效率增加到 15%,确保可靠性超过 10~20 年,每平方米造价低于 1000 元人民币,光电池工业将会快速发展。在降低制造成本的研究中,已经进行了工业规模的尝试并取得了丰富的经验;在实验室规模与中试规模的研究基础上,已经进行了光电池生产成本一效益过程等基本工程研究;留待解决的问题集中到如何提高光电转换效率上。

## 第四节　纳米化工材料技术

21 世纪的前 20 年,将是社会高速发展、经济快速振兴的关键时期,一场以节省和合理利用资源与能源、优化人类生存环境的新工业革命已经到来,IBM 公司首席科学家 Arm – strong 在 1991 年曾经预言"我相信纳米科技将在信息时代的下一阶段占中心地位,并发挥革命的作用,正如 70 年代初以来微米科技已经起的作用那样",纳米技术将成为新工业革命的主导力量之一,纳米化工材料已经或即将成为这场新革命的重要载体,它代表了本世纪材料科技发展的新方向。它使人们改造自然的能力直接还原到分子、原子,这标志着人类科学技术进入了一个新时代——纳米科技时代。以纳米科技为中心的新科技革命,必将成为 21 世纪的主导。

## 一、纳米科技的概念与内涵

纳米科技(Nano－ST)是20世纪80年代末诞生并正在崛起的新科技,它是人们在纳米尺度($10^{-10}$ ~ $10^{-7}$ m)的空间内,通过直接操作和安排原子、分子来创造新物质,从而认识自然、进行知识技术和产品创新的新科技。纳米科技是研究尺寸在0.1 ~ 100um之间的物质组成体系的运动规律、相互作用以及可能的实际应用技术的科学技术。它是21世纪科技产业革命的重要内容之一,是可以与产业革命相比拟、高度交叉的综合性科学,它不仅包含以观测、分析和研究为主线的基础学科,还有以纳米工程与加工学为主线的技术科学,因此纳米科技也是一个融科学前沿和高新技术于一体的完整体系。它包括纳米材料学、纳米机械加工学、纳米生物学、纳米化学、纳米力学、纳米物理学和纳米测量学等若干领域。

纳米技术是在纳米科学的基础上产生的,是指纳米材料和物质的获得技术、组合技术以及纳米材料在各个领域的应用技术。就纳米材料领域而言,它包括准零维纳米颗粒材料和纳米粉体材料,它们的粒径小于100nm,是超微粉体材料(小于1$\mu$m)中最富有活力的部分。纳米管、纳米棒、纳米丝、纳米电缆等被称为准一维纳米材料;纳米颗粒膜、纳米膜和纳米多层膜属于准二维纳米材料;由纳米颗粒和纳米纤维构成的三维体材料,通常称之为块体材料,这种材料的纳米结构单元是无规则分布的。近年来,纳米材料领域出现了一个新的趋势,这就是研究纳米结构的热潮。所谓纳米结构就是将纳米结构单元(纳米晶、纳米颗粒、纳米管、纳米棒和纳米单层膜等)按一定的规律规则地排列成二维和三维的结构,人们有更多的自由度去设计和合成纳米结构。

## 二、纳米材料的性能与制备

### (一)纳米材料的性能

(1)　纳米材料的基本物理效应　当小粒子的尺寸进入纳米量级(0.1 ~ 100nm)时,其本身具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,因而展现出许多特有的性质,在催化、滤光、光吸收、医药、磁介质及新材料等方面有广阔的应用前景,同时也将推动基础研究的发展。

①小尺寸效应　当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件将被破坏，非晶态纳米微粒的颗粒表面层附近原子密度减小，导致声、光、电磁、热力学等物性呈现新的小尺寸效应，例如，光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移，磁有序态向磁无序态转变，超导相向正常相转变；声子谱发生改变。

②表面效应　纳米微粒尺寸小，表面能高，位于表面的原子占相当大的比例。随着粒径减小，表面原子数迅速增加。由于表面原子数增多，原子配位不足及高的表面能，使这些表面原子具有高的活性，极不稳定，很容易与其他原子结合进行反应。

③量子尺寸效应　当粒子尺寸下降到某一值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象，以及纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级，而使能隙变宽现象均称为量子尺寸效应。

④宏观量子隧道效应　微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。一些宏观量如微颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量亦具有隧道效应，称为宏观的量子隧道效应。它与量子尺寸效应将会是未来微电子器件的基础。

(2)奇特的物性　纳米微粒具有大的比表面积，表面原子数、表面能和表面张力随粒径的下降急剧增加，表现出以上基本物理效应，从而导致它的热磁、光、敏感特性和表面稳定性等不同于正常粒子，这就使得它具有广阔的应用前景。

①热磁特性　虽然金属是导体，但纳米金属微粒在低温下由于量子尺寸效应会呈现电绝缘性，像 $PbTiO_3$、$BaTiO_3$ 和 $SrTiO_3$ 等典型铁电体的粒子尺寸进入纳米级就会变成顺电体，纳米微粒的熔点、开始烧结温度和晶化温度比常规粉体低得多。纳米微粒奇异的磁特性主要表现在它具有超顺磁性或高的矫顽力上。

②光学特性　纳米粒子的一个最重要的标志是尺寸与物理的特征量相差不多，因此，纳米微粒具有同质的大块物体所不具备的新的光学特性：一是

宽频带强吸收，它对可见光具有低反射率和强吸收率，因而各种金属纳米微粒几乎都变黑；二是蓝移现象，即吸收带移向短波方向，利用这种性能可设计波段可控的新型光吸收材料；三是纳米微粒出现了常规材料不出现的新的发光现象。

纳米微粒物性的一个最大特点是与颗粒尺寸有很强的依赖关系。

(3)扩散及烧结性能　由于在纳米结构材料中有大量的界面，这就为原子提供了短程扩散途径，因此，与单晶材料相比，它具有较高的扩散率，这对于蠕变、超塑性等力学性能有显著影响，如可以在较低温度对材料进行有效的掺杂，使不混溶金属形成新的合金相。

扩散能力的提高，既可以使一些通常在较高温度才能形成的稳定或介稳相在较低温度下就可以存在，又可以使纳米材料的烧结温度大大降低。

(4)力学性能　与传统材料相比，纳米结构材料力学性能有显著的变化，一些材料的强度和硬度成倍提高。

(5)超塑性　超塑性是指材料在断裂前产生很大的伸长量，这种现象通常发生在经受中温(0.5Tm)、中等到较低的应变速率($10^{-6} \sim 10^{-2}s^{-1}$)条件下的结晶材料中。纳米陶瓷具有较小的晶粒及快速的扩散途径，有望具有室温超塑性。

(6)　纳米半导体的光电性能　半导体纳米粒子(1～100nm)由于存在着显著的量子尺寸效应，因此它具有超快速的光学非线性响应及(室温)光致发光等特性，而且由纳米半导体粒子构成的多孔大比表面 PEC 电池具有优异的光电转换特性；同时纳米半导体的介电行为(介电常数、介电损耗)及压电特性同常规的半导体材料也有很大不同。

(二)几种纳米化工材料的制备方法

(1)　纳米陶瓷材料　理想陶瓷粉体的条件是粒径小、呈球形、粒度尺寸分布窄、无硬团聚、高纯度。传统的固相反应法、碳热法、硅粉氮化法等都只能获得微米、亚微米 SiC、$Si_3N_4$ 陶瓷粉。气相法是目前制备纳米硅基陶瓷粉的主要方法，可以获得粒度更小的纳米 Si、SiC、$Si_3N_4$ 粉。在气相法反应过程中，含硅气体分子(如 $SiH_4$)或液相的有机硅汽化后与氨气等在高温下发生反应，快速形核长大生成 SiC、$Si_3N_4$ 或 Si－C－N 复合粉等。根据加热方法不

同,气相反应法又可分为热管炉法、等离子法和激光法等。热管炉法是把反应混合气直接通入高温反应管,该法的优点是设备简单、产量大、成本低,但由于反应器壁的存在,非均匀形核的影响使粒度分布宽,呈链状团聚,同时粒径偏大。等离子体合成陶瓷粉也存在电极材料污染以及温度梯度造成粒度不均匀的问题。而激光气相合成法与前二者相比,则是能用一步法获得满足理想纳米粉条件的方法,因为:①形成的反应火焰不与器壁接触,避免了由反应器壁造成的污染;②火焰稳定,温度场分布较均匀,反应物和形成粒子分别经历了相同条件的加热和冷却速度($10^6$℃/s),反应瞬间完成,形成的粒子非常细小(8~20nm)且粒度分布窄,形状较规则;③通过主要工艺参数(激光功率密度、反应箱压、气体配比和流速等),可以对生成粒子的粒度、组成、结晶状态进行精确的控制。

(2) 有机-无机纳米复合材料 有机-无机纳米复合材料既可作为结构材料,又可作功能材料,它是集无机、有机、纳米粒子的诸多特异性质于一身的新材料。在它的制备中,材料的分子设计十分重要,是获得这类复合体系的关键步骤。制备方法主要有:溶胶-凝胶法,聚合物网眼限域复合法,L-B及MD膜技术以及其他如纳米微粒直接分散法等较为实用的合成方法。

①溶胶-凝胶(Sol-Gel)法 无机材料的制备大多要经过高温的退火处理,而有机物一般在几百摄氏度就开始分解,因此这两种材料的复合存在着很大的难度。溶胶-凝胶法以其温和的反应条件,尤其是低的反应温度成为有机-无机纳米复合材料制备最有效的方法之一。

Sol-Gel过程是一种用金属烷氧化物或金属无机盐在较低温度下制备无机氧化物的方法,反应涉及Sol-Gel过程中的水解以及水解中间产物的聚合或缩合。在该法中,水解制得的无机氧化物表面常有——OH,有机高分子上常有受氢基因(如C═O),因此有机物与无机纳米微粒之间利用较多的相互作用力是氢键,从而形成均一的复合物体系,此法主要通过两条途径达到复合的目的:一是高分子环境下无机前驱物的原位缩合或原位聚合;二是有机相与无机相同步反应,形成高分子—无机网络。

②聚合物网眼限域复合法 这种方法的基本思想是:高分子亚浓溶液可以提供由纳米至微米尺寸变化的网络空间。稀溶液中的分子链与链之间各自独立,相互分离,当浓度增加到某种程度后,高分子线团相互穿插交叠,形

成交联网。浓度越高,网眼尺寸越小,可制备的微粒尺寸也就越小。纳米微粒一旦在网眼中生成,由于受到网链的限制,必然具有一定的稳定性。采用均聚型极性高聚物或直接在聚合物链上引入一些可配合有机金属的基因,与有机金属配位后,经过转化反应形成金属化合物纳米晶材料,同时利用高分子组合的光学特性和机械特性,可制造特殊的新型功能材料。

③LB 及 MD 膜技术　LB 技术是利用具有疏水端和亲水端的两亲性分子在气 – 液界面的定向性质,在侧向施加一定压力的条件下,形成分子的紧密定向排列的单分子膜。用此技术制备的复合材料既具有纳米特有的量子尺寸效应,又具有分子层次性、膜厚可控、易于组装。通过改变成膜材料、纳米粒子的种类及制备条件,可以改变材料的光电特性,因此在微电子学、光电子学、非线性光学和传感器等领域有十分广阔的应用前景。

采用与纳米微粒具有相反电荷的双离子或多聚离子化合物,与纳米微粒进行交替沉积生长,可制备出复合纳米微粒的有机——无机复合膜,人们称之为 MD 膜。MD 膜技术常用来制备单层和多层有序膜。LB 与 MD 技术可以联合使用,得到以 LB 膜为底的 MD 膜。

纳米材料除了以上两类外,还有纳米金属材料、纳米磁性材料、纳米传感材料、纳米医用材料、介孔固体和介孔复合体、介孔分子筛 MCM – 41 等。

## 三、纳米材料的应用

在前沿科学基础上发展起来的高新技术是工业革命的先导,也是技术竞争的“制高点”,在高技术基础上发展起来的高科技产业是衡量一个国家科技和经济实力的重要标志。在纳米科技基础上合成的纳米材料在高科技领域的应用主要表现在以下几个方面。

(1)　新型能源光电转换、热电转换材料;高效太阳能转换材料及二次电池材料;纳米技术在海水提氢中应用。

(2)　在环境方面,可做光催化有机物降解材料、保洁抗菌涂层材料、生态建材、处理有害气体减少环境污染的材料等。

(3)　可用于阻燃、防静电、高介电、吸收散射紫外线、不同频段的红外吸收和反射以及隐身涂层的功能涂层材料。

(4)　电子和电力工业材料、新一代电子封装材料、厚膜电路用基板材

料、各种浆料、用于电力工业的压敏电阻、线性电阻、非线性电阻和避雷器阀门;高性能 PTC、NTC 和负电阻温度系数的纳米金属材料。

(5) 新型用于大屏幕平板显示的发光材料,包括纳米稀土材料及超高磁能稀土永磁材料。

(6) 纳米半导体。

在传统工业领域也有广泛的应用前景,如巨磁电阻材料、新型磁性液体和磁记录材料、纳米微晶软磁材料、纳米微粒催化剂、红外反射材料、优异的光吸收材料、隐身材料、纳米静电屏蔽材料和导电浆料等。

# 第五节 绿色化工

## 一、概述

随着工业的发展,环境污染日益严重,生态平衡不断地遭到破坏,直接威胁到人类的健康和生存环境。颇具讽刺意味的是掌握先进科学、技术、文化的人类,恰恰是自然生态环境的最大破坏者,同时也是最大的受害者,这使人类社会走向一条不可持续发展的危险之路。为此,世界各国已清醒地认识到要发展决不能走老路,必须走可持续发展的新路。随着工业生产技术的发展和世界各国对环境问题的日益重视,环境保护和治理的力度越来越大。各国颁布了环境保护法规,制定了污染物排放标准,同时加大环境保护投资以控制污染,保护环境。但先发展,后治理的传统方式使环境问题非但没有趋缓,反而越来越严重。这种"末端"治理,控制污染排放,只是权宜之计。为了从根本上解决问题,首先应从原料着眼,从工艺入手,采用改进工艺,甚至彻底改变工艺路线的清洁技术。只有从污染的源头杜绝污染的产生,才是主动的、高层次的治本举措。

20 世纪 90 年代,人们总结了以前所走过的路,吸取了失败的经验教训,已开始觉悟到人类必须"自觉"地改变发展战略,改变价值观,从人类统治自然、征服自然转变为人与自然和谐共处,协调发展,走可持续发展道路,对现

有工业系统进行一场革命，从产品设计、生产流程到服务模式进行全面创新，以形成一种全新的工业革命理念。1992 年 6 月，联合国在里约热内卢召开了世界环境与发展大会，提出了“绿色科技”的概念，并指出“环境科学家的任务不再局限于环境污染的治理，而是要求对环境污染进行有效控制和对污染的环境进行修复，以及从污染源头开始杜绝环境污染的产生”。由于“绿色”概念是一种全新的概念，代表了一种全新的生产模式，因此，至今对它的定义和理解还没有完全统一，出现了各种专业名称，如绿色化学、清洁生产、洁净技术、环境友好技术、零排放工艺等。但对绿色化学与技术的定义和原理已基本取得共识，一般将化学和化工分为两个方面来表述，其基本内涵是一致的。

(一)绿色化学

绿色化学是一种对环境友好的化学过程，其目标是利用可持续发展的方法，降低维持人类生活水平及科学进步所需化学产品与过程中使用与产生的有害物质。其原则是：

①提倡在源头防止污染产生；

②化学反应的设计应遵循“原子经济性”原则，即使所有的反应物都转化为产物；

③化学反应的原料尽可能采用无毒或低毒物质，而且原料本身是环境友好的，亦即尽量选用可自然再生的物质作原料；

④化学反应的产物是无毒和环境友好的；

⑤化学反应所需的溶剂、催化剂和辅助剂都应是无毒物质，而且与环境相容；

⑥能量利用率应达到最高；

⑦化学合成路线尽量选用常温、常压、简单和安全可靠的方法。

(二)清洁生产

清洁生产是一可持续发展的生产过程，它充分、合理地利用资源和能源，把整个预防污染的环境战略，持续地应用到生产全过程和产品生命周期全过程中，以减少对人类和环境的危害。对化工企业来讲，就是用清洁的能源和原辅材料，通过清洁的生产过程，生产出清洁的产品。其目标是确立“原料——工业生产——产品使用——废品回收——二次资源”这种仿生态系统的全过程控制新模式。具体地说，清洁生产的原则是：

①采用清洁能源,大力开发可再生能源,提高能源利用率;

②尽量提高原材料的转化率和选择性,充分、合理地利用物质资源,尽量采用可再生资源;

③废弃物最小化,即最大限度地削减有害物质的产生量和排放量;

④污染源头预防,也就是将污染消灭在产生污染的地方;

⑤无害化工艺,即实施生产全过程控制,形成能量和物质的闭路循环,充分利用资源和能源,整个过程只有原料和能量的输入和产品的输出,对环境没有污染;

⑥环境相容,即原料和产品与环境相容,对生态系统的平衡没有不良影响。

化学工业是基础工业,已渗透到各行各业,特别是高新技术的发展依赖于化学工业的发展,但是化学工业也给人类赖以生存的生态环境带来了严重的破坏。近年来,要求实施清洁生产呼声最高的是化学工业,据美国 Toxics Release Inventory 在 1994 年发表的统计结果,世界上排放废弃物最多的十类工业中,化学工业名列榜首,而且化学工业每年排放的废弃物是其余九个工业行业的总和。为了彻底改变化学工业对环境造成的污染,必须彻底改变“先生产,后治理”的传统观念,代之以可持续发展的新理念。只有实施绿色化学工艺,才能彻底改变传统化学工业对环境的污染,形成清洁生产。而要形成化学工业的清洁生产,其关键在于研究和开发“绿色化学工艺”,其核心则是构筑能量和物质的闭路循环。

## 二、化工清洁生产

化工清洁生产的主要内容就是把传统的化工生产绿色化,即设计环境友好的化学反应路线,物质和能量构成闭路循环的化工工艺流程以及生产绿色化工产品,将传统的化学工业改造成可持续发展的绿色化学工业,使化学反应和化工过程从源头起就不产生环境污染。它将整体预防的环境战略持续地应用于化工生产过程、产品和服务中,以增加生态效率和减少人类社会及环境的风险。

### (一)化工清洁生产的意义、任务和方法

(1) 意义 在确保化工产品满足人类物质文化需要的前提下,通过降

低资源消耗、减少乃至消除废物的产生，使生产过程及其产品消费过程无损于生态环境，是化工清洁生产的核心，也是其全部意义的根基所在。

①环境保护的新革命　相对“末端治理”而言，清洁生产是一大进步。因为“末端治理”的弊端日渐显露，首先，处理设施投资大、运行费用高，使生产成本上升，经济效益下降；其次，“末端治理”是污染物的转移，不能根除污染，如烟气脱硫、除尘，形成大量废渣、废水，集中处理产生大量污泥等；再次，“末端治理”未涉及资源的有效利用，不能制止自然资源的浪费。而清洁生产却扬弃了这些弊端，力求把废物消灭在产生之前，是“末端治理”的革命，使人类进入“全面预防污染”的新阶段。

②生产力的再解放　清洁生产不单是一种防治污染的手段，更是一种全新的生产模式，它克服了传统模式的缺陷，是社会生产力的再解放。因为传统生产模式为了获取产品和使用价值，一是从环境中取其可用资源；二是向环境回弃无用废物。而清洁生产一要把物料消耗降到最少，二要使废物减到最少，甚或为零。也就是说，最合理地利用自然资源，最充分地发挥人的主观能动作用，最大限度地提高人类运用工具加工改造自然物的能力。随着清洁生产的普遍开展，人类的生产力水平必将有一个大幅度的提高。

③生产由粗放型向集约型转化　清洁生产为企业提出了全新的目标，即最大限度地减少废物并最终实现无废生产。这就必须合理定位产品，优选生产过程，革新生产工艺，实现节能、降耗、减污，不断优化管理，在企业内外发展优势互补，形成社会化运行网络，最大限度地创造经济、社会效益，所以实施清洁生产必将促进企业由粗放型向集约型转化。

④实现可持续发展　广泛开展清洁生产，可以大面积、大批量减少资源消耗和废物产生，重新整合、恢复受损环境，使人类排除当今世界资源危机和环境污染的困扰，走上可持续发展之路。

(2)　任务　首先是自然资源和能源利用的最合理化。即以最少的原材料和能源消耗，生产尽可能多的产品，提供尽可能多的服务。对化学工业而言，应最大限度地做到：节约能源和原材料、利用可再生和清洁能源、开发新能源、利用无毒无害原材料、现场循环利用物料等。

其次是经济效益最大化。即通过不断提高生产效率，降低生产成本，增加产品的附加值，以获取尽可能大的经济效益。这就要求化学工业应最大限

度地减少原材料和能源的使用,采用高效生产技术和工艺,减少副产品,降低物料和能源损耗,提高产品质量,合理安排生产进度,培养高素质人才,完善管理制度,树立良好企业形象。

再次是对人类和环境危害的最小化。即把生产活动和预期的产品消费活动对环境的负面影响减到最小。这就要求化学工业最大限度地减少有毒有害物料的使用,采用少废无废生产技术与工艺,减少生产过程中的危险因素,现场循环利用废物,使用可回收利用或可降解的包装材料,合理利用产品功能,延长产品寿命。

(3) 化工清洁生产的基本内容

①清洁的能源 一是要节约能源,降低能耗,提高能源利用率;二是清洁利用矿物燃料,特别是发展高效、清洁的燃煤节煤技术和先进的除尘脱硫脱硝技术等;三是大力开发可再生能源,如水能、太阳能、风能、地热能、海洋能、生物质能、核聚变能等。

②清洁的生产过程 一是采用无毒、无害或低毒的优质原辅材料;二是采用无废、少废、先进、安全的生产工艺以及布局合理并采用可科学化管理的高效生产设备;三是合理利用资源、能源,降低原辅材料和能源的消耗。在生产全过程中尽量减少废物的产生量及毒性,搞好末端治理和废物资源化与综合利用。

③清洁的产品 产品从设计到生产,从使用到最终报废处置的生命周期全过程中,应对人类和环境无害。

(4) 实现清洁生产的途径

①源消减 即在废物产生之前最大限度地减少或降低废物的产生量和毒性,可通过加强管理和改进生产过程来实现。

加强管理就是要规范例行检测,分析物种流向、产品状况和废物,科学调整生产计划和产品结构,不断改进操作程序等。具体应包括:例行检测生产过程和原料投放;改进原料处理方式;防止物料与能量损耗;总结生产管理经验;开展操作培训;合理分流,分置废物等。

改进生产过程就是要重新定位和设计产品,改进和替代落后工艺,调整原料和能源使用,优化生产程序等。具体地应包括:提供纯原料;开发原料替代品;改进生产工艺和流程;调整生产车间总体布局;提高生产自动化控制水

平；更改生产设备和重新设计产品或开发新产品；改善产品性能和提高产品寿命，以及改变产品结构或成分。

②现场循环回收利用　即在生产现场对能源、原料和水资源等进行循环回收和重复利用。

现场循环利用就是在原生产工艺流程中增设物料、能流闭路循环系统，使生产过程中先期损失的物料和能量得以在后续生产工序中返回生产流程，并被重复利用。具体方法主要有：建立闭路循环回收系统和循环回用物料和能量。

现场回收利用就是生产厂内某一生产线利用从其他生产线回收的物料和能量。具体方法主要有：建立厂内回收系统、加大回收物料、开发利用副产品等。

（二）化工清洁生产的特点

化工清洁生产的特点可归纳为以下几点。

（1）　化学反应的原子经济性　化学反应路线的设计，保证了化学反应的原料中每个原子都参加了反应，并全部转变成产物，无副反应发生，无有害物质生成。既充分利用了资源，又不污染环境。

（2）　化学反应的清洁性　化学反应的原料，都选用对环境无污染，对人体无害的物质。反应的催化剂和反应技术也是对环境友好的，如采用电子束、离子束、高能射线和超临界物质作反应媒体。化学反应的产物对环境和人类无害，与生态系统相容，是绿色产品。

（3）　生产工艺的循环性和闭路性　生产工艺的设计，使原料、副产物、催化剂和能源均处于闭路循环之中，整个工艺流程只有原料及必需的能量输入和产品的输出，其余的物质和能量在工艺过程内部进行循环，对环境无影响，或者对环境做到“零排放”。

（4）　反应技术的可持续性　要用高新技术，特别是生物技术、基因技术、酶技术等来开发新的化学反应和合成新的化合物。

（5）　生产过程的可持续性　充分利用自然界可再生的自然资源和能源代替不可再生的资源和能源来作为化学反应的原料与能源。如利用可再生的植物资源代替矿物资源生产化工原料；利用太阳能、沼气、水能和风能代替石油和煤炭，使化工生产能持续发展。

化工清洁生产技术的实施，不仅彻底改变了过去被动的、滞后的污染控制观念和手段，强调将污染消灭在产生之前，将污染物的产生和对生态系统的不利影响降到最小，而且用自然界取之不尽、用之不竭的可再生的物质和能源来代替储量有限、日趋枯竭的不可再生的矿物资源和能源来生产化工原料和产品。例如，天然资源植物纤维除了造纸和当燃料外，还远远没有对它加以开发利用，其主要困难在于还未找到方便、有效、价廉且绿色的加工方法，将其中的纤维素、半纤维素和木质素分开，进而将它们降解为葡萄糖单体、酒精和其他有机化工原料。有人预言，一旦人类掌握了植物纤维绿色化的转化技术，人类就拥有了一座巨大的食物、能源和有机化工原料的仓库，在很大程度上解决了人口和资源的全球性危机。

如前所述，化工生产的末端治理是一种低层次的行为，耗资巨大，负担很重，但对保护环境起到了至关重要的作用。化工清洁生产技术的实施，不但可以大大降低末端治理的负担，而且可以节约大量资金，不仅具有社会效益，而且具有巨大的经济效益。绿色化工已成为提高化工企业的生产效率和经济效益，进一步提高企业市场竞争力的有效手段。

(三)化工清洁生产技术

在实施绿色化工生产的过程中，化工清洁生产技术的运用包含两层意思：一是整个生产过程或工艺符合绿色化学原则，即原料的充分利用，能源的分级利用，原料和产品与环境和生态系统的相容，循环工艺的运用，工艺的清洁性以及生命周期的服务系统等；二是高新技术和先进设备的应用。有些化工生产仅靠改变工艺就能实现绿色化，但更多地涉及精细化工、电子材料、生物医用材料和复杂有机或高分子材料的合成，就必须借助最先进的技术装备才能实现，如超临界流体技术、高能辐射技术、等离子体技术、超高压技术、仿酶催化技术、基因工程技术等，这些都属于绿色化工技术。

(1) 生物工程技术　生物工程技术主要是应用生物学、化学、物理学和化学工程的基本原理和方法，生产一些用传统工艺无法生产的物质或替代有严重污染、条件苛刻、浪费资源和能源的传统工艺。特别是近年来分子生物学、基因工程学、固定化酶技术、细胞‘克隆’技术和动植物细胞大规模培养技术的快速发展，人们已经能按照自己的意愿来设计和制造具有特定性状的新的生物制品。现代生物工程技术主要包括基因工程、细胞工程、酶工程、微生

物工程和生物化学工程技术。

(2)　等离子体技术　化工生产中能实际应用的等离子体主要是低温等离子体。等离子体由最清洁的高能粒子组成,不会造成环境污染,对生态系统无不良影响,加上等离子体反应速度快,反应安全,使原料的转化率大大提高,有可能实现原子经济反应,因此,副反应很少,可实现零排放,做到清洁生产。同时由于等离子体的高能量输入,使在常规条件下不能反应或反应速度极慢的体系也可以发生化学反应。尽管等离子体技术目前还不能实现工业规模生产,但人们对它的应用前景充满信心,实验室规模的研究一直非常活跃,有人已对采用等离子体进行有色金属的绿色化冶炼开展了研究,得到了较好的清洁生产工艺。

(3)　辐射加工技术　辐射主要指电子束、离子束、γ 射线、中子束及紫外线,这些射线或粒子流均是高能量的物质,当它们与被加工的物质碰撞时,就将释放其能量,并转移给物质中的分子、原子,从而引发一系列复杂的化学反应。辐射加工的最大特点是在常温下就能引发一些必须在高温高压条件下才能进行的化学反应,而且这些射线最终是以能量的形式参加反应,是目前世界上最清洁的反应物,因此辐射加工技术作为一种绿色化高新技术,在国际上越来越受到重视,已被广泛应用于工业、农业、国防、医疗卫生、食品工业和环境保护等领域。

近年来,辐射加工应用最多的领域是高分子材料的加工和改性,也有用辐射技术来改良动植物品种和制备特殊药物,以及进行环境污染的治理。目前研究最多的是高分子材料在射线作用下的变化,包括聚合、接枝、固化、降解和交联。

(4)　绿色催化技术　众所周知,目前 90% 以上的化学反应必须在催化剂的存在下才能够进行。有些在常温常压下难以完成的化学反应,加入了催化剂就变得容易进行 ;有些在传统工艺下难以实现的反应,在加入催化剂后却成为现实。在石油化工、精细化工、有机化工、无机化工和生物化工中,几乎 90% 以上的化学反应都需要催化剂,可以说,催化技术已成为现代化学工业最关键的核心技术之一,但是,传统的催化剂往往过于注重生产的实效性和经济性,而忽略了环境效益和生态效应,以至于目前所使用的绝大多数催化剂都对环境造成污染,因此,研究和开发对环境友好的绿色催化剂,就成为

现代化学工业最前沿的热点之一。比如,近年来,从绿色化学原则出发,开发的固体超强酸、碱催化剂、杂多酸催化剂、夹层催化剂、相转移催化剂、仿酶催化剂、沸石分子筛催化剂等,这些绿色催化剂的催化性能均优于传统的催化剂,同时对环境友好,使传统的化工生产成为绿色化工生产。

(5) 超临界流体技术 超临界流体是指物质的温度和压力处于其临界值以上的一种特殊状态的流体,是一种气液不分的混沌态物质,它不但具有液体的高密度、强溶解性和高传热系数,也具有气体的低粘度和高扩散系数,并且这些性质随温度和压力的变化而产生显著的突变。超临界液体内部的分子和原子处在激烈的高能量热运动状态,它能加速和促进反应物质在分子或原子水平上的化学和物理反应。目前,最为引人注目的是超临界二氧化碳和超临界水的应用,因为这两种物质均无毒,阻燃,有化学惰性,价廉易得,对环境相容性好,并且容易实现其临界状态。比如超临界二氧化碳技术主要应用于热敏性物质和高沸点组分的萃取分离、超细特殊材料的制备和特殊化学反应的溶媒等方面;超临界水技术主要应用于废弃聚合物的处理、高分子聚合物的回收利用、有毒有害物质的处理及一些废品的变废为宝。

(6) 成熟工艺中的新技术 近年来,由于化工绿色化的呼声越来越高,而绿色化的化工技术真正能应用到大规模化工生产的还不多,因此,将传统的、成熟的化工技术加以改造和优化组合,形成一种既可以提高产品质量和产量,增加反应的选择性和原料利用率,又能降低能耗,减少废弃物排放量的新化工技术广泛受到重视。这方面已取得了一定的实效,出现了诸如电结晶、反应萃取和反应精细等技术,在化工生产的绿色化中起到了不可轻视的重要作用。

## 三、环境友好产品

随着世界经济的飞速发展和人类物质文化生活水平的不断提高,尤其是各种高新技术的迅速发展,人们对清洁生产的认识不断深入,经过近十多年的研究和探索,世界各国在技术创新和可持续发展的道路上,在绿色化工技术的开发与应用上已成绩卓著,将许多传统产品的生产过程绿色化,创造性的形成了一些环境友好化工产品,在无机化工、有机化工、精细化工和高分子化工中都出现了一些绿色化工技术和产品。目前可望绿色化的产品主要介

绍如下。

（1）　无机化工产品　绿色化磷铵；废白土制备白炭黑、过氧化氢、二茂铁；利用一氧化碳合成草酸酯、碳化硅晶须等。

（2）　有机化工产品　间接电氧化法生产苯甲醛，过氧乙酸液相氧化丙烯生产环氧丙烷，碳酸二甲酯羰基化合成聚氨酯类产品；利用合成沸石催化技术可合成醇、醛、酯、酮、醚、酚、胺、吡啶及腈类化合物，环氧丙烷等；

（3）　精细化工产品　利用21世纪发展最迅猛、最有前途的绿色技术之一的生物技术可生产十三烷基二元酸、6－氨基青霉烷酸、丙烯酸胺及人胰岛素、干扰素、蚕丝蛋白质、新型磁性材料和过去无法生产的药物、酶产品与生物制品等。

（4）　高分子化工产品　主要是合成光降解塑料、生物降解塑料、光一生物降解塑料等可降解高分子材料和废弃高分子材料的资源化。

## 第六节　化学工业的发展方向

高科技的发展对化学工业提出了更高更新的要求，也促进了化工科技的进步，同时化学工业提供的物质技术基础，又为高新技术的发展创造了条件，因此，新科技革命为化学工业带来了新的发展机遇。21世纪，化学工业的发展趋势是：化工产品精细化和功能化；生产装置微型化和柔性化；生产过程绿色化和高科技化；化工经营信息化和国际化。

### 一、化工产品精细化和功能化

近几年，随着社会生产水平和人们生活水平的提高，面对新技术的挑战，工业发达国家化工产品的结构已发生明显的变化，主要趋势是减少大宗、通用产品的生产，从提高产品性能、增加产品附加值、适应市场要求出发，由大宗化工产品向精细化工产品发展，由通用产品向专用产品发展，由单一组分向多组分复合与复配产品发展，由合成向处方转变。

(一)产品精细化、专用化和多样化

为了适应市场变化的要求,满足不同用户的需要,提高市场份额的占有率,化工产品的精细化,专用化和多样化成了一种世界趋势。例如,洗涤剂或表面活性剂属于精细化工产品,只有制成专用于洗发的洗发剂、各种特殊用途的清洗剂,即考虑到专一的消费群体的需求,生产具有特定功能的产品,才是专用化工品。当然,大宗化工产品也能转化为专用化工产品,如普通氮肥(如尿素、硝酸铵)、磷肥(如磷酸铵、硝酸磷肥)、钾肥(如氯化钾、硫酸钾)是大宗产品,但若针对具体土壤和作物的性质和需要,将这几种化肥按一定比例掺混或再加上某些其他有机肥料、营养素、微量元素及化肥增效剂,配制出具有特定用途的复合肥料,成为专用化工产品则更具意义。再比如,精细化工产品中的表面活性剂,在我国过去品种很单调,只有肥皂和十二烷基苯磺酸钠合成洗涤剂等几种大路货,性能较差,不能满足不同用户的需要。实际上表面活性剂或合成洗涤剂并不是仅用于洗涤,其用途较广,如作为发泡剂、消泡剂、乳化剂、破乳剂、润湿剂、分散剂、柔软剂、渗透剂、抗静电剂等,需不断开发新品种,即使现有品种,其商品也是针对不同用途甚至用户的需要,因此,可将一种或几种表面活性剂与各类助剂如增白剂、着色剂等混配起来。商品形态也应有块状、粒状、片状、膏状和液体。

同样,大宗化工产品的品种、规格、牌号的多样化,也是大势所趋,例如,聚乙烯是石油化工、高分子材料的主要大宗产品,世界产量几千万吨,用途极为广泛,既可以用来生产薄膜,也可用来制造容器,还可用来制造纤维、管道、电线电缆、高频绝缘材料和日用品等。薄膜既可以用来作为绝缘材料,又可作为包装材料 ;包装材料有的要求强度高,有的要求透明度好,有的要防潮,有的却要保鲜等等。用户要求如此繁多,绝不是一两个通用品种所能适应的,因此,如何通过不同的生产方法,采用不同的工艺条件或配方,以及通过化学改性,物性共混等,生产出尽可能多的具有特定性能和用途的聚乙烯商品,已是当务之急。

总之,只有不断创新,增加品种,保持特色和优势,才能在市场竞争中立于不败之地。

(二)产品功能化和高附加值化

产品专用化的基础是具有特定的性能或功能。一是用量小而效果十分

显著；二是能满足高新技术或其他用途苛刻的要求。例如，染料属于精细化工之列，品种繁多，颜色各异，用途广泛，但不一定是高性能产品。高性能和功能化染料一是指着色效果好、用量小、耐洗耐磨的高档品种；二是那些用于高新技术或特殊领域的品种，如用于液晶显示、热敏或压敏及其他特殊用途的高精类染料等。

由于高性能和功能化产品用途特殊，技术含量高，生产难度大，因而其附加值和利润率也高。

（三）产品复合化和处方化

过去化工产品多为单一组分，其他成分被视为杂质。目前的趋势是从单一组分向多组分复合和复配产品发展，这是由市场对化工产品性能和功能的要求越来越多和越来越高而产生的。它是从协同效应的角度出发，将几种已有化合物复配起来，不仅可以发挥各个组分自身的特长，又有协同增效的效果，即复合物的有关性能高于所含各组分各自性能的平均值。因为研制一种全新的、由单一组分构成的、具有所要求的特定功能的全新化合物是十分困难的。

由于复合产品的效果非常突出，配方研究也正从盲目的经验筛选向有理论指导的科学方法过渡。今后开发新产品的重点将不仅是合成新的化合物，而更多的是按用户的要求，根据产品结构与性能的关系，给不同对象开出不同处方，即从合成向处方转变。即使合成，也是根据需要和特殊用途从分子和原子水平出发设计产品。

## 二、生产装置微型化和柔性化

20 世纪上半叶，化工工艺经历了从间歇生产向连续生产、从小规模生产向大规模生产的历史性转变，大型化和连续化成为 20 世纪化工技术进步的一个重要特征。现在，人们又看到小型化、间歇化和柔性化将重放光彩，它是在高新技术基础上的新的高水平重现。

（一）生产装置的微型化

微化学工程包括微型单元操作设备、微型传感技术以及微化学工艺体系，其中微反应技术代表了新的化学加工途径。

现代化工生产由于受规模经济性的驱动，以及对化工产品，特别是石油

化工产品的巨大需求，导致 20 世纪中叶，石油化工装置大型化的潮流。如今，随着产品向精细化、专用化、多品种化和高性能化的方向发展，一种产品的市场需求量将变得比较小，而且会经常波动，因此，仍然采用大规模生产装置，一旦市场需求波动，就会被迫在低负荷下运行，成本将显著上升，而且，传统化工厂的生产、工作条件较差，环境恶化严重。这种形象虽然在提高自动化程度后的新型石化厂有很大改变，但仍未根本改观。从建设投资分析来看，用于大型装置及其建设的投资一般占总数的 80% 左右，如果装置微型化，流程密集化，生产过程精细化，就能重组化工生产。同时传统化工生产属资源、能源消耗性与环境、生态和持续发展不相容，其根源也在于这种生产实践本身。

21 世纪的高新技术，如分子生物学，材料学的分子设计、分子剪裁，环境科学要求的“零排放”、原子经济性等，都要求化工生产在分子水平的基础上操作。尤其是纳米材料和纳米科技属于 21 世纪的战略材料与新技术，这种技术的最终目标是实现微型化，与之配合并为其服务的化工技术也必须走微型化的道路，同时，当代高新技术的发展，也为生产装置小型化创造了条件。

(二)生产工艺间歇化和柔性化

连续生产工艺因其生产能力大，产品质量均一，早已在大多数化工生产中取代了间歇法工艺。但随着市场经济的发展，间歇工艺对市场的应变能力强等一些优点又重新为人们所认识，例如，间歇操作设备可以很容易地改变配方，甚至改变品种，在一套设备中就可以实现多品种，小批量生产，从而对多变的市场需求作出灵活及时的反应。装置在产量、品种上灵活多变，就是工艺装置的柔性化。

## 三、生产过程绿色化

绿色化就是清洁生产。正如第六节所述，清洁生产要实施全流程的污染控制，实现反应过程中废弃物的“零排放”，用绿色化学工程取代现行的末端污染治理的工程，真正认识和有效实施污染物质仅仅是未被利用的原料，污染物质加上创新技术就可转变为有价值的资源。21 世纪绿色化工技术将会全面取代传统化工，使化学工业真正走上可持续发展之路。

## 四、企业经营信息化和国际化

### (一)企业经营全球化

由于全球经济一体化进程的加快,国际分工越来越细;随着我国加入WTO和改革开放的进一步深入,国际贸易将进一步扩大,不但我国产品在国际市场上要参加竞争,在国内市场上也要与进口产品平等竞争。技术要求较高的化工产品,进口额都高于出口额,许多化工产品如聚乙烯、合成纤维、化肥、ABS树脂等的年进口量,有时竟相当于国内产量的30%~50%,甚至更多。今后每生产一种产品都要考虑它的成本、质量能否与国外产品竞争;每开展一项研究都要考虑是否与现有专利技术相抵触,是否具有自己的优势;每个企业、人员在严酷的世界竞争中都要考虑能否与国外同行一比高低。总之,这种商品、市场、资金、技术、人才、资源、信息的国际化必将加速扩大,我们必须站在技术竞争的"制高点",抓住机遇,迎接挑战。

### (二)资源信息化

人们已经认识到信息是一种资源,而且是非常重要的资源,这种信息既包括技术、专利、决窍,也包括人才、教育、管理和资讯等。可以这样说,如果你掌握了一项节能技术,一年可节约1000t石油,那你就拥有了1000t石油资源,同样,如果你拥有能开发出这种节能技术的人才,与你拥有1000t石油资源也是完全等值的。至于企业管理的信息化,采用系统工程的方法,运用现代信息技术如数据库、决策支持系统、计算机运算等手段,来提高企业管理水平和国际竞争能力,更不待言。

总之,当前科学技术的进步,正把世界推向一个信息经济时代。化学工业正经历着技术的快速更替、创新以及管理的重大改革,并向高附加值、高智力和技术含量及高发展潜力的方向进步,前程无比广阔,因此,我们要有更宽广、更扎实的知识,要有更强的独立分析和解决问题的能力,并善于钻研、勇于创新、自信进取,就能为化学工业的美好明天贡献新的力量。

# 第一章　制图基本知识

## 第一节　制图国家标准简介

图样是现代生产中的重要技术文件。为了便于管理和交流，国家技术监督局发布了《技术制图》和《机械制图》国家标准，对图样的内容、格式、表达方法等都作了统一规定。

在标准代号 GB/T 14689—1993 中，“GB/T”为推荐性国家标准代号，一般简称“国标”。G 是“国家”一词汉语拼音的第一个字母，B 是“标准”一词汉语拼音的第一个字母，T 是“推”字汉语拼音的第一个字母。“14689”表示该标准的编号，“1993”表示该标准发布的年号。

本节摘要介绍制图国家标准中的图纸幅面、比例、字体、图线、尺寸标注等内容。

### 一、图纸幅面和格式（GB/T 14689—1993）

#### （一）图纸幅图

为了使图纸幅面统一，便于装订和保管以及符合缩微复制原件的要求，绘制技术图样时，应优先采用基本幅面（表 1－1）。基本幅面共有五种，其尺寸关系如图 1－1 所示。

表 1－1　图纸幅面/mm

| 图纸代号 | 幅面尺寸 $B \times L$ | 留边宽度 | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $a$ | $c$ | $e$ |
| A0 | 841 × 1189 | 25 | 10 | 20 |
| A1 | 594 × 841 | | | |
| A2 | 420 × 594 | | | 10 |
| A3 | 297 × 420 | | 5 | |
| A4 | 210 × 297 | | | |

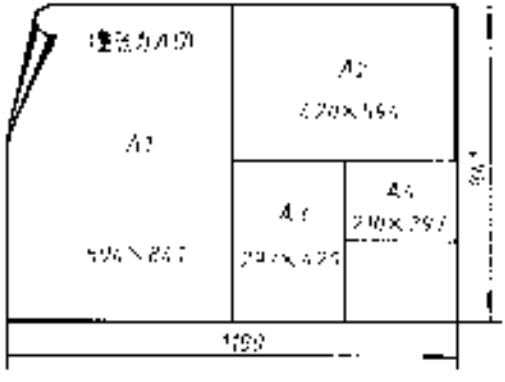


图 1－1　基本幅面的尺寸关系

必要时，允许选用加长幅面，但加长后幅面的尺寸，必须是由基本幅面的短边成整数倍增加后得出。

（二）图框格式

在图纸上必须用粗实线画出图框，其格式分为不留装订边和留装订边两种，但同一产品的图样只能采用一种格式。

不留装订边的图纸，其图框格式如图 1－2 所示，尺寸按表 1－1 的规定。

留有装订边的图纸，其图框格式如图 1－3 所示，尺寸按表 1－1 的规定。

（三）标题栏的方位

每张图样都必须画出标题栏。标题栏的格式和尺寸应按 GB/T 10609.1—1989 的规定。在制图作业中，建议采用图 1－4 的简化格式。

标题栏的位置应位于图纸的右下角，如图 1－2、图 1－3 所示。

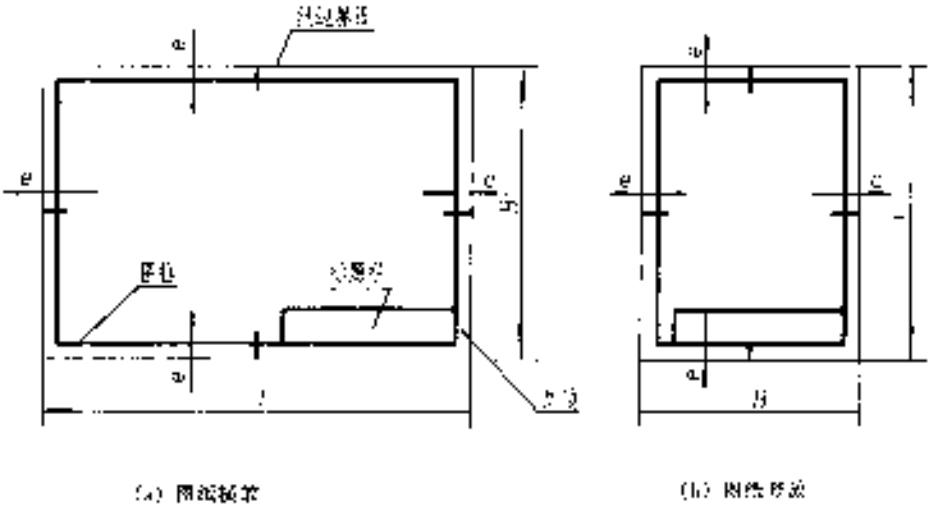


图 1－2　不留装订边的图框格式

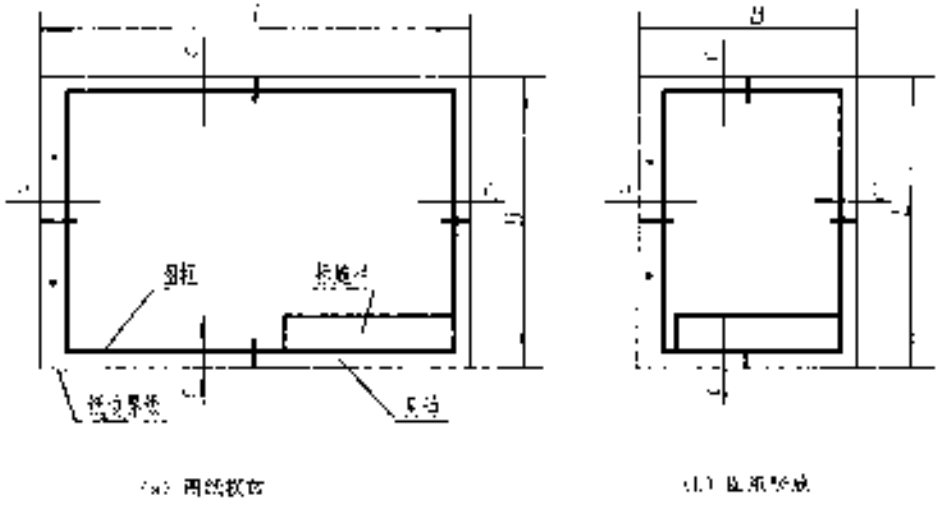


图 1－3　留有装订边的图框格式

标题栏的长边置于水平方向并与图纸的长边平行时，则构成 X 型图纸，如图 1－2(a)、图 1－3(a)所示；若标题栏的长边与图纸的长边垂直时，则构成 Y 型图纸，如图 1－2(b)、图 1－3(b)所示。在此情况下，看图的方向与看标题栏中的文字方向一致。

为了利用预先印制的图纸，允许将 X 型图纸的短边置于水平位置使用，如图 1－5(a)所示；或将 Y 型图纸的长边置于水平位置使用，如图 1－5(b)所示。

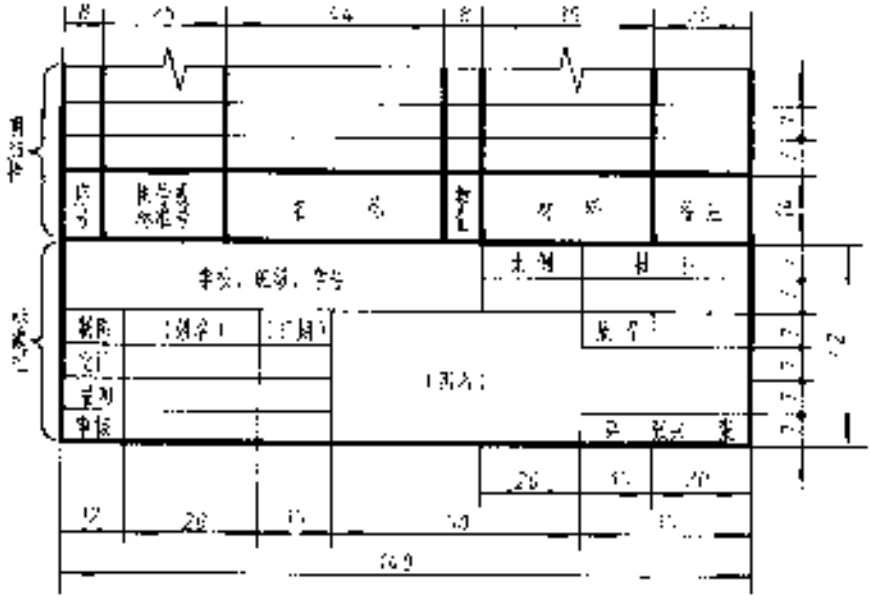


图 1－4　简化标题栏和明细栏的格式

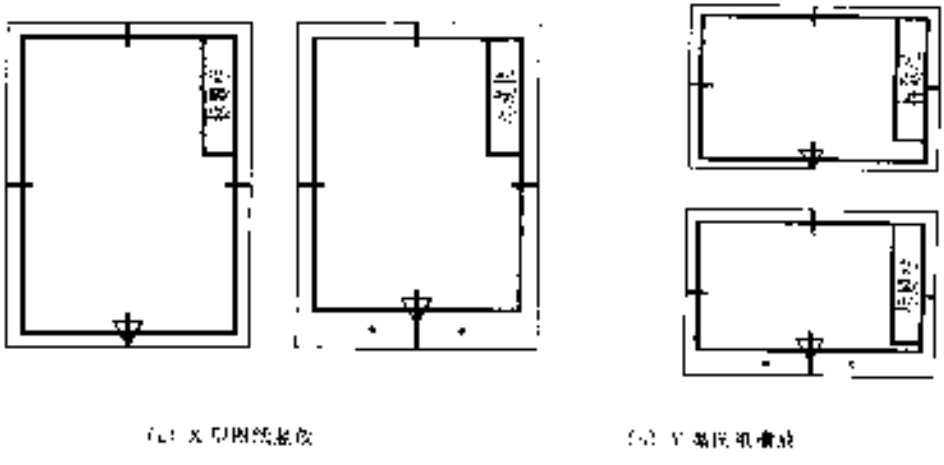


图 1－5　预先印制图纸的摆放方法

**(四)附加符号**

**(1)对中符号**　为了使图样复制和缩微摄影时定位方便,对基本幅面的各号图纸,均应在图纸各边长的中点处,分别画出对中符号。对中符号用粗实线绘制,线宽不小于 0.5mm,长边从纸边界开始至伸入图框内约 5mm,如图

1－5 所示。

当对中符号处在标题栏范围内时，则伸入标题栏部分省略不画。

(2)方向符号　当 X 型图纸竖放或 Y 型图纸横放时，为了明确绘图与看图时的方向，应在图纸的下边对中符号处画出一个方向符号，如图 1－5 所示。

方向符号是用细实线绘制的等边三角形，其大小和所处的位置如图 1－6 所示。

## 二、比例(GB/T 14690—1993)

图中图形与其实物相应要素的线性尺寸之比，称为比例。绘制图样时，应由表 1－2‘优先选择系列’中选取适当的绘图比例。必要时，允许从表 1－2‘允许选择系列’中选取。为了从图样上直接反映出实物的大小，绘图时应尽量采用原值比例。

比例符号应以‘：’表示，其表示方法为 1∶1、1∶2、5∶1 等。比例一般应标注在标题栏中的‘比例’栏内。不论采用何种比例，图形中所标注的尺寸数值必须是实物的实际大小，与图形的比例无关，如图 1－7 所示。



图 1－6　方向符号的画法

表 1－2　比例系列

| 种　类 | 定　义 | 优先选择系列 | 允许选择系列 |
|---|---|---|---|
| 原值比例 | 比值为 1 的比例 | 1∶1 | — |
| 放大比例 | 比值大于 1 的比例 | 5∶1　2∶1<br>$5\times10^{n}$∶1　$2\times10^{n}$∶1　$1\times10^{n}$∶1 | 4∶1　2.5∶1<br>$4\times10^{n}$∶1　$2.5\times10^{n}$∶1 |

| 种　类 | 定　义 | 优先选择系列 | 允许选择系列 |
|---|---|---|---|
| 缩小比例 | 比值小于 1 的比例 | 1∶2　1∶5　1∶10<br>$1:2\times10^n$　$1:5\times10^n$　$1:1\times10^n$ | 1∶1.5　1∶2.5　1∶3　1∶4　1∶6<br>$1:1.5\times10^n$　$1:2.5:10^n$　$1:3\times10^n$<br>$1:4\times10^n$　$1:6\times10^n$ |

注：$n$ 为正整数

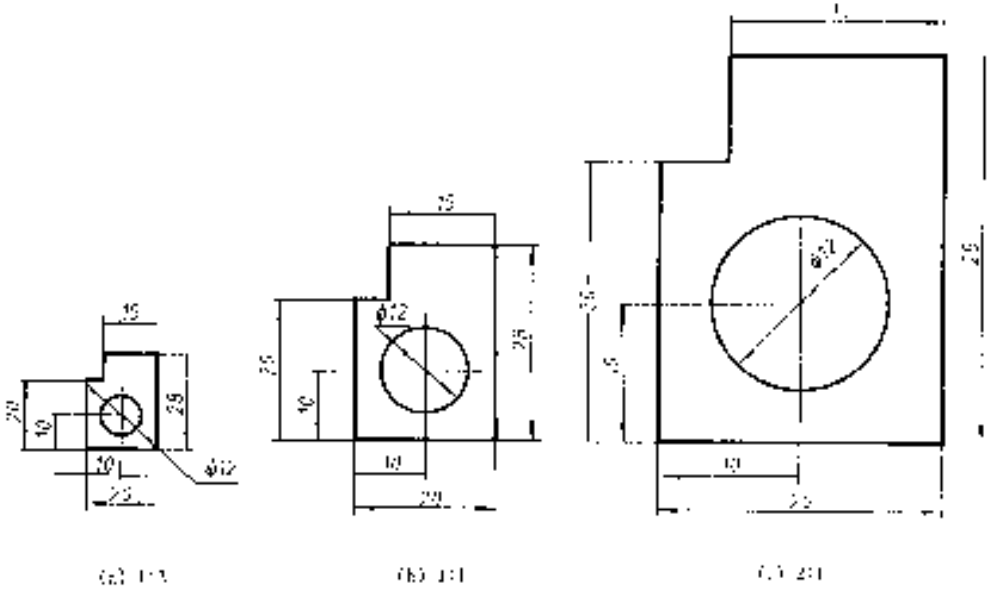


图 1－7　图形比例与尺寸的关系

## 三、字体（GB/T 14691—1993）

### （一）基本要求

①在图样中书写的汉字、数字和字母，要尽量做到“字体工整、笔画清楚、间隔均匀、排列整齐”。

②字体高度（用 $h$ 表示）的公称尺寸系列为：1.8，2.5，3.5，5，7，10，14，20mm。如需要书写更大的字，其字体高度应按的$\sqrt{2}$在比率递增。字体高度代表字体的号数。

③汉字应写成长仿宋体字，并应采用国家正式公布的简化字。汉字的高度 $h$ 不应小于3.5mm，其字宽一般为 $h/\sqrt{2}$。

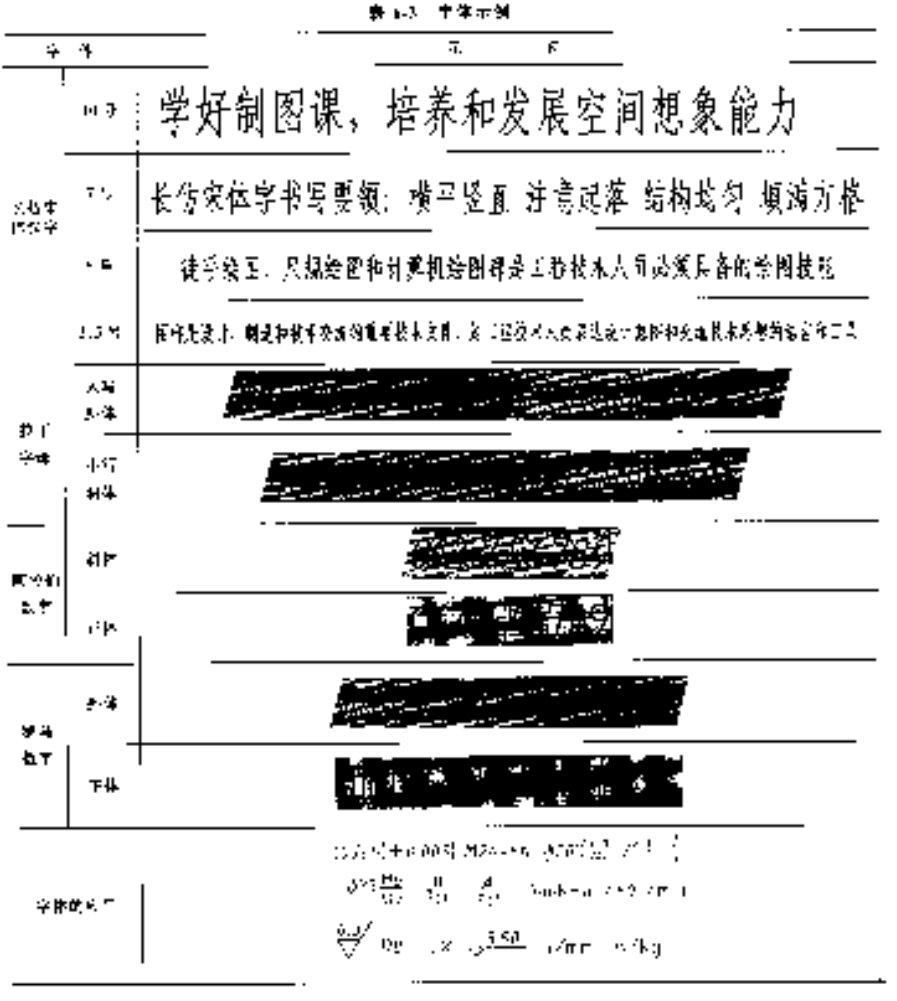
书写长仿宋体字的要领是：横平竖直、注意起落、结构匀称、填满方格。

④字母和数字分 A 型和 B 型。A 型字体的笔画宽度（$d$）为字高（$h$）的 1/14，B 型字体的笔画宽度（$d$）为字高（$h$）的 1/10。在同一张图样上，只允许选用一种型式的字体。

⑤字母和数字可写成斜体或直体。斜体字字头向右倾斜，与水平线成 75°。

（二）字体示例

汉字、数字和字母的示例，见表 1－3。



## 四、图线

图线是指起点和终点间以任意方式连接的一种几何图形，形状可以是直线或曲线、连续线和不连续线。国家标准《技术制图　图线》规定了绘制各种技术图样的十五种基本线型，在机械图样中常用的有八种，粗细线宽的比例为 2:1，其代号、名称、型式、宽度以及应用示例，见图 1－8 和表 1－4。

### (一)图线尺寸

图线分为粗细两种规格。粗线的宽度 $d$ 应按图的大小和复杂程度，在 0.5～2mm 之间选择(建议取 0.7mm)，细线的宽度约为 $d/2$。

图线宽度系列为：0.13、0.18、0.25、0.35、0.5、0.7、1、1.4、2mm。

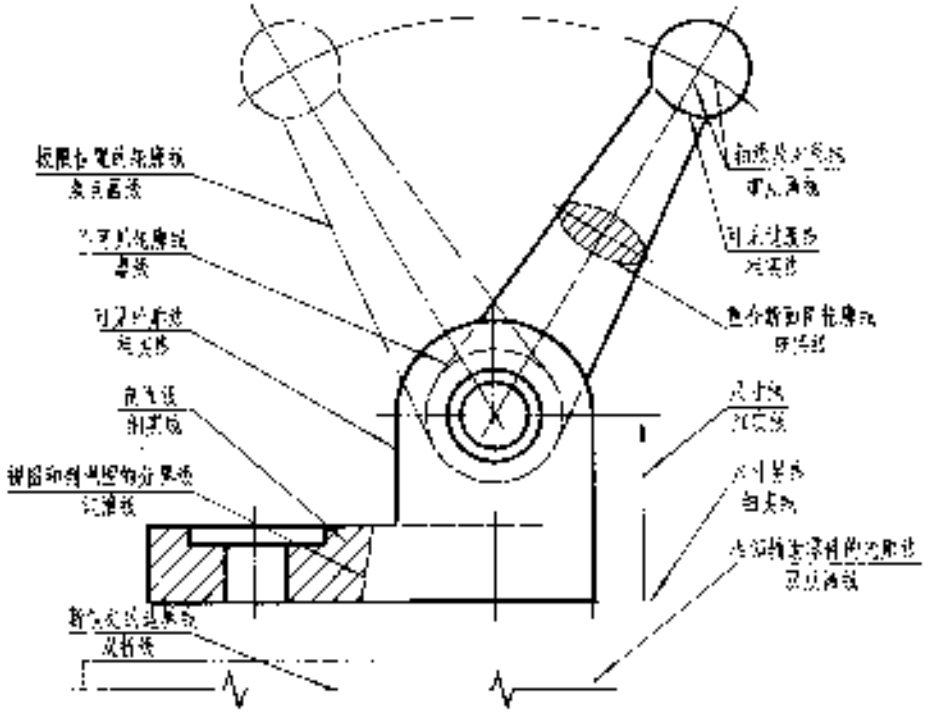
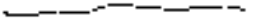
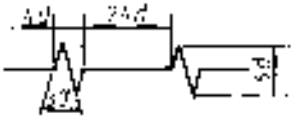
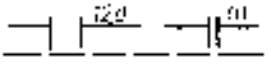
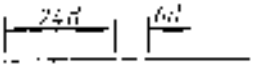
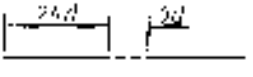


图 1－8　图线的应用示例

表 1－4　常用的图线(摘自 GB/T 4457.4—1984)

| No | 线　型 | | 名　称 | 图线宽度 | 在图上的一般应用 |
|---|---|---|---|---|---|
| 01 | 实线 |  | 粗实物 | $d$ | ①可见轮廓线<br>②可见过渡线 |
| | |  | 细实线 | 约 $d/2$ | ①尺寸线及尺寸界线<br>②剖面线、重合断面的轮廓线<br>③螺纹的牙底线及齿轮的齿根线<br>④引出线、分界线及范围线 |
| | |  | 波浪线 | 约 $d/2$ | ①断裂处的边界线<br>②视图和剖视的分界线 |
| | |  | 双折线 | 约 $d/2$ | ①断裂处的边界线<br>②局部剖视图中视图与剖视的分界线 |
| 02 | |  | 虚线 | 约 $d/2$ | ①不可见轮廓线<br>②不可见过渡线 |
| 03 | |  | 细点画线 | 约 $d/2$ | ①轴线<br>③对称线和中心线<br>④齿轮的节圆和节线 |
| 03 | |  | 粗点画线 | $d$ | 有特殊要求的表面表示线 |
| 04 | |  | 双点画线 | 约 $d/2$ | ①相邻辅助零件的轮廓线<br>②极限位置的轮廓线<br>③假想投影轮廓线<br>④中断线 |

## (二)图线画法

同一图样中,同类图线的宽度应基本一致。虚线、点画线及双点画线的线段长度和间隔应各自大致相等。

实际绘图时,图线的首、末两端应是画,不应是点;图线(实线或虚线)相交时,都应以画相交,而不应该是点或间隔;虚线是实线的延长线、或虚线圆弧与实线相切时,虚线应留出间隔,如图 1 – 9 所示。

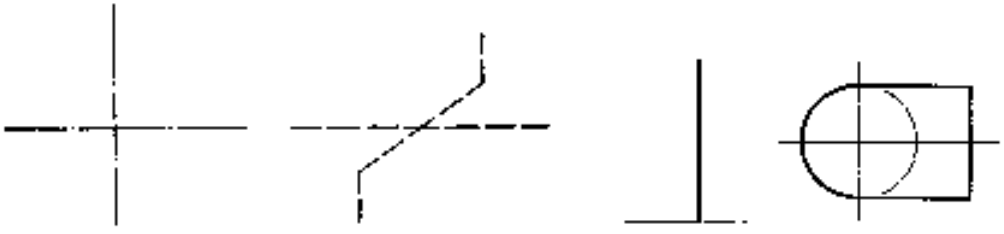


图 1 – 9　图线相交的画法

画圆的中心线时,圆心应是画的交点,点画线的两端应超出轮廓线 2 ~ 5mm;当圆的图形小(直径小于 12mm)时,允许用细实线代替点画线,如图 1 – 10 所示。

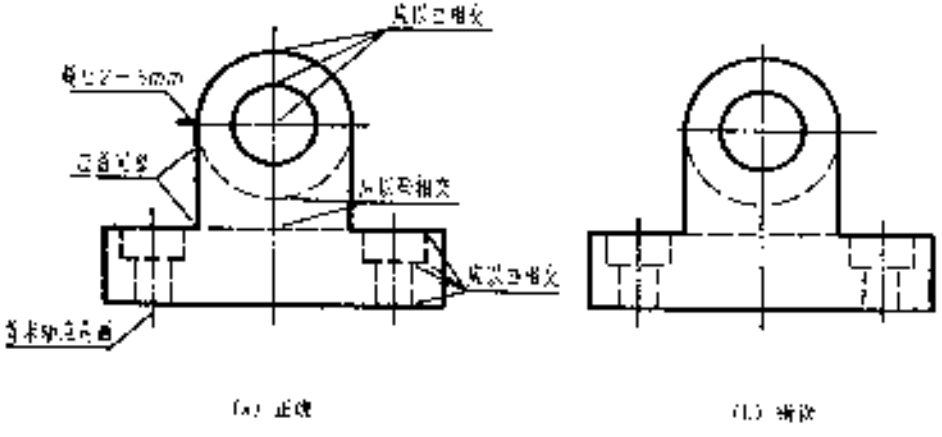


图 1 – 10　图线画法的正误对比

# 第二节　标注尺寸的基本规则

图形及图样上的尺寸，是加工制造零件的主要依据。如果尺寸标注错误、不完整或不合理，将给生产带来困难，甚至生产出废品而造成浪费。本节只介绍国家标准关于尺寸注法中的基本要求，其他内容将在以后章节中逐步介绍。

## 一、基本规则

①机件的的真实大小应以图样上所注的尺寸数值为依据，与图形的大小及绘图的准确度无关。

②图样中的尺寸，以 mm（毫米）为单位时，不需标注计量单位的代号或名称，如果采用其他单位，则必须注明相应的计量单位的代号或名称。

③图样中所标注的尺寸，为该图样所示机件的最后完工尺寸，否则应另加说明。

④机件的每一尺寸，一般只标注一次，并应标注在反映该结构最清晰的图形上。

## 二、尺寸的构成

每个完整的尺寸，一般由尺寸界线、尺寸线和尺寸数字组成，通常称为尺寸三要素，如图 1－11 所示。

### （一）尺寸界线

尺寸界线表示尺寸的度量范围，用细实线绘制。尺寸界线由图形的轮廓线、轴线或中心线处引出，也可利用这些线作为尺寸界线。尺寸界线一般应与尺寸线垂直，且超过尺寸线箭头 2～3mm，必要时也允许倾斜，如图 1－12 所示。

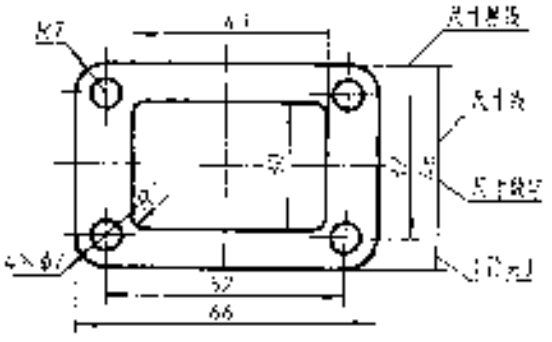



图 1 – 11　尺寸三要素

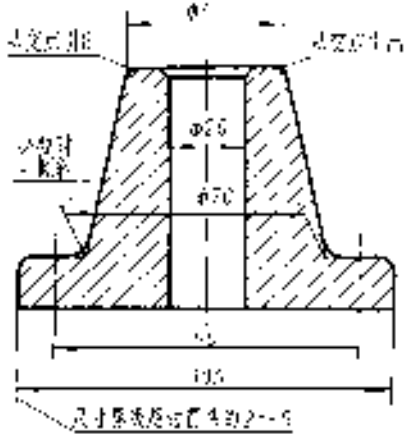


图 1 – 12　尺寸界线的画法

(二)尺寸线

尺寸线表示尺寸的度量方向,必须用细实线绘制,而不能用图中的任何图线来代替,也不得画在其他图线的延长线上。

线性尺寸的尺寸线应与所标注的线段平行;尺寸线与尺寸线之间、或尺寸线与尺寸界线之间应尽量避免相交,因此,在标注尺寸时,应将小尺寸放在里面,大尺寸放在外面,如图 1 – 13 所示。

尺寸线终端有箭头和斜线两种形式,其画法如图 1 – 14 所示。同一图样上只能采用一种形式。机械图样上一般采用箭头,箭头表示尺寸的起、止,其尖端应与尺寸界线接触。

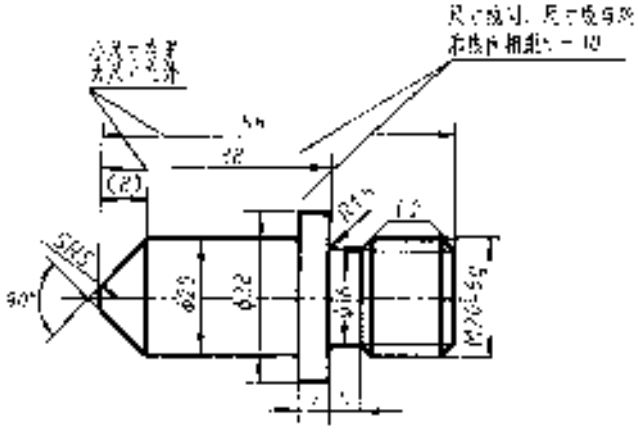


图 1－13　尺寸线的画法

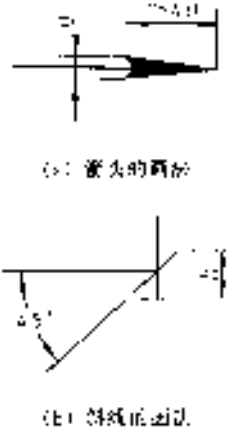


图 1－14　尺寸线终端的两种形式

**(三)尺寸数字**

尺寸数字表示机件的实际大小,一般用 3.5 号标准字体书写。线性尺寸的尺寸数字,一般应填写在尺寸线的上方或中断处 线性尺寸数字的书写方向 水平方向字头朝上、竖直方向字头朝左,并应尽量避免在图 1－15(a)所示 30°范围内标注尺寸,当无法避免时,可按图 1－15(b)的形式标注。

尺寸数字不允许被任何图线所通过,当不可避免时,必须把图线断开,如图 1－16 所示。

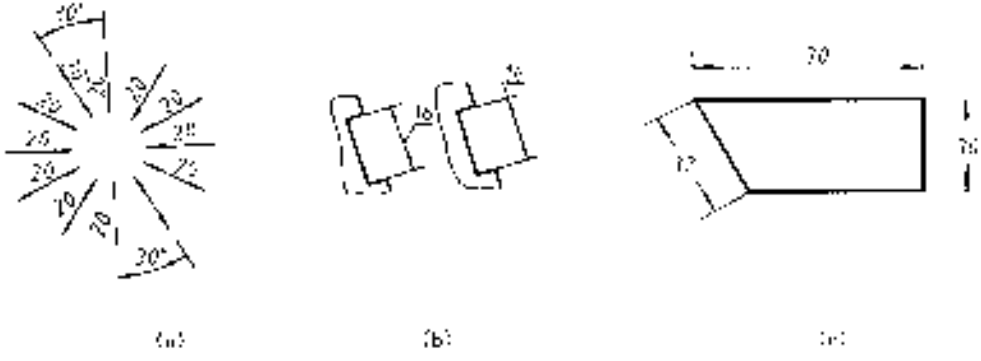


图 1－15　线性尺寸的注写方向

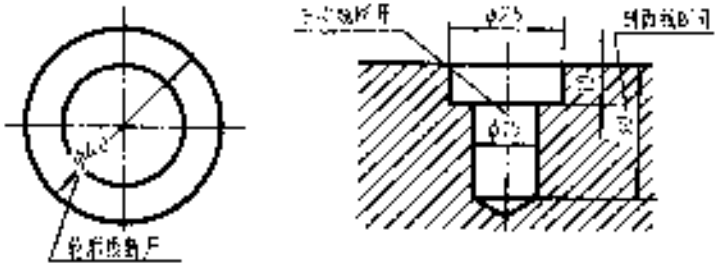


图 1－16　任何图线不能通过尺寸数字

## 三、常用的尺寸注法

(1)圆、圆弧及球面尺寸　标注直径尺寸时,应在尺寸数字前加注直径符号“$\phi$”,标注半径尺寸时,应在尺寸数字前加注半径符号“$R$”。半径尺寸必须标注在投影为圆弧的图形上,且尺寸线必须通过圆心,如图 1－17(a)所示。

标注球面的直径或半径时,应在直径符号或半径符号前加注“$S$”,如图 1－17(b)所示。

当没有足够位置画箭头和写数字时,可将其中之一布置在外面,也可把箭头和数字都布置在外面,如图 1－17(C)所示。

(2)角度尺寸　标注角度尺寸的尺寸界线,应沿径向引出,尺寸线是以角度顶点为圆心的圆弧。角度的数字,一律写成水平方向,角度尺寸一般注在尺寸线的中断处,必要时可以写在尺寸线的上方或外面,也可引出标注,如图 1－18 所示。

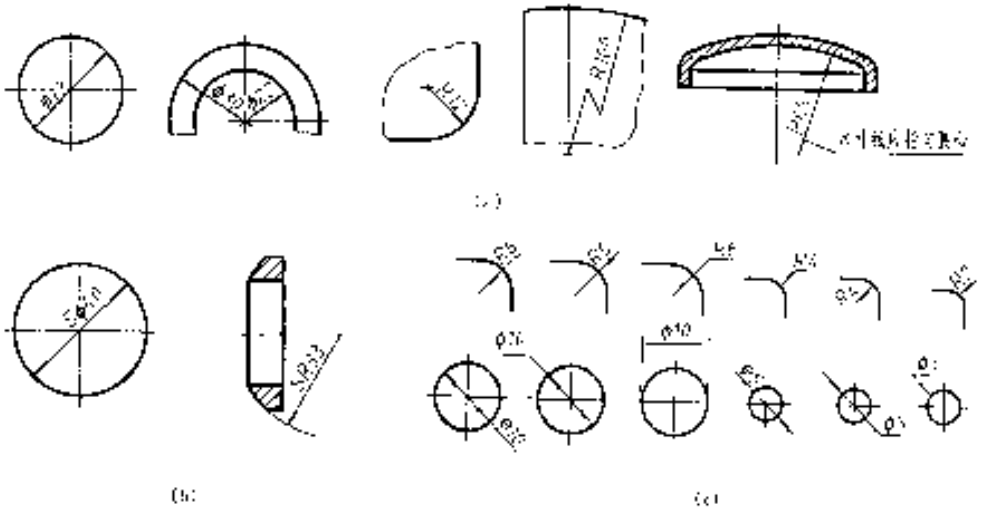


图 1－17　圆、圆弧及球面尺寸的标注

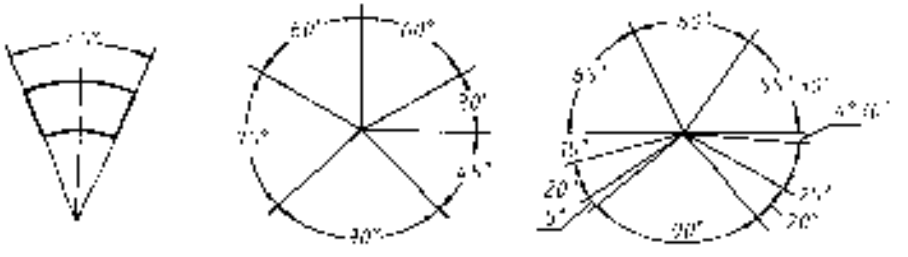


图 1－18　角度尺寸的标注

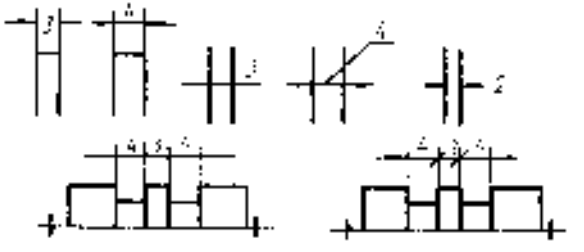


图 1－19　窄小位置的尺寸标注

(3)窄小位置的尺寸　标注一连串的小尺寸时,可用小圆点或斜线代替中间的箭头,如图 1－19 所示。

(4)对称图形的尺寸　对于对称图形,尺寸标注应为对称分布 当对称图

形只画出一半或略大于一半时，尺寸线应略超过对称线或断裂处的边界线，此时仅在尺寸线的一端画出箭头，如图 1－21 所示。

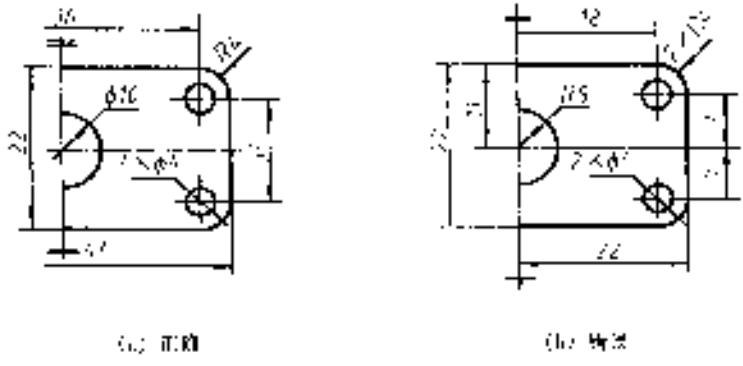


图 1－20　对称图形的尺寸标注

## 四、尺寸的简化注法（GB/T16675.2—1996）

### （一）常用的符号和缩写词

标注尺寸时，应尽可能使用符号和缩写词。常用的符号和缩写词见表 1－5。

表 1－5　常用的符号和缩写词

| 名　称 | 符号和缩写词 | 名　称 | 符号和缩写词 | 名　称 | 符号和缩写词 |
|---|---|---|---|---|---|
| 直　径 | $\phi$ | 厚　度 | $t$ | 沉孔或德平 | ⌴ |
| 半　径 | $R$ | 正方形 | □ | 埋头孔 | ∨ |
| 球直径 | $S\phi$ | 45°倒角 | $C$ | 均布 | EQS |
| 球半径 | $SR$ | 深　度 | ↧ | － | － |

### （二）简化注法

①标注尺寸时，可使用单边箭头，也可采用带箭头的指引线，还可采用不带箭头的指引线，如图 1－21 所示。

②一组同心圆弧、圆心位于一条直线上的多个不同心圆弧、或一组同心圆，它们的尺寸可用共用的尺寸线和箭头依次表示，如图 1－22 所示。

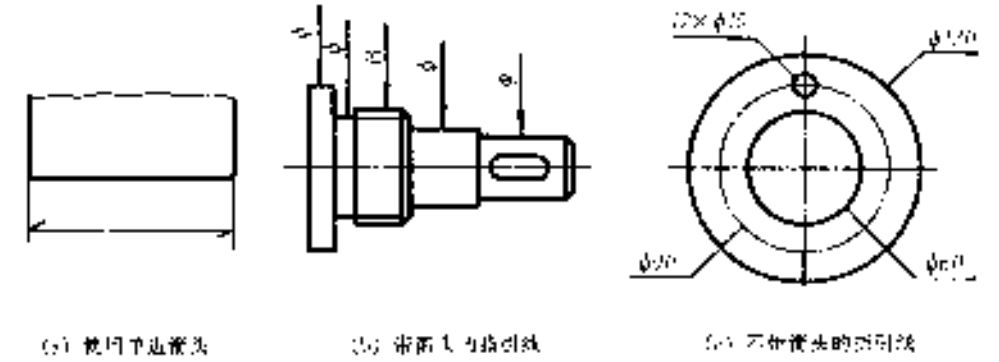


图 1－21　尺寸的简化注法(一)

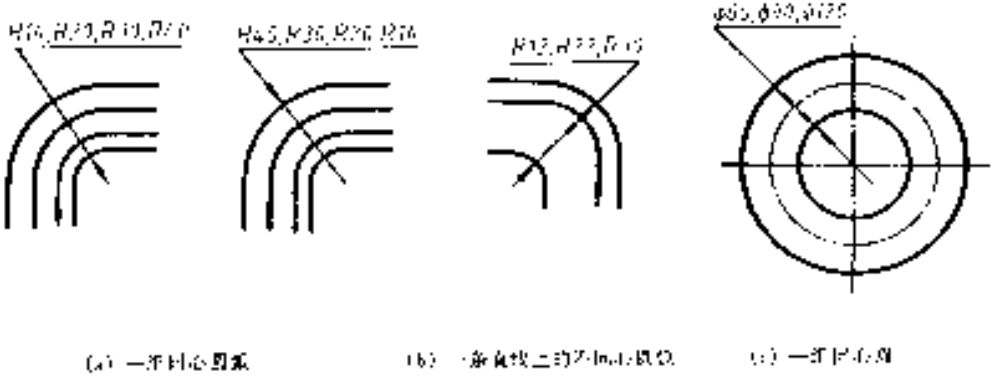


图 1－22　尺寸的简化注法(二)

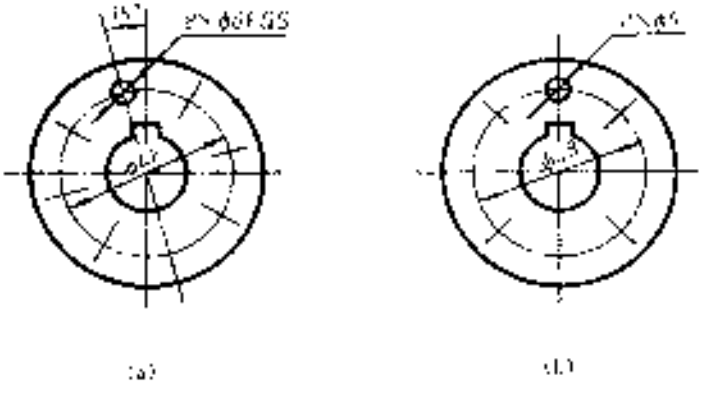


图 1－23　尺寸的简化注法(三)

③在同一图形中,对于尺寸相同的孔、槽等组成要素,可仅在一个要素上注出其尺寸和数量,并用缩写词‘ EQS ’表示‘ 均布 ”,如图 1－23(a)所示。当

组成要素的定位和分布情况在图形中已明确时，可不标注其角度，并省略“EQS”，如图 1－23(b)所示。

## 第三节　几何作图

机件的轮廓形状是多种多样的，但它们基本上是由直线、圆、圆弧及其他平面曲线所组成的几何图形。掌握几何图形的作图方法，是正确绘制工程图样的重要基础之一。

### 一、等分圆周和作正多边形

(1)三角板与丁字尺配合作正六边形　用 30°～60°三角板和丁字尺配合，可直接作正六边形，作图方法如图 1－24 所示。

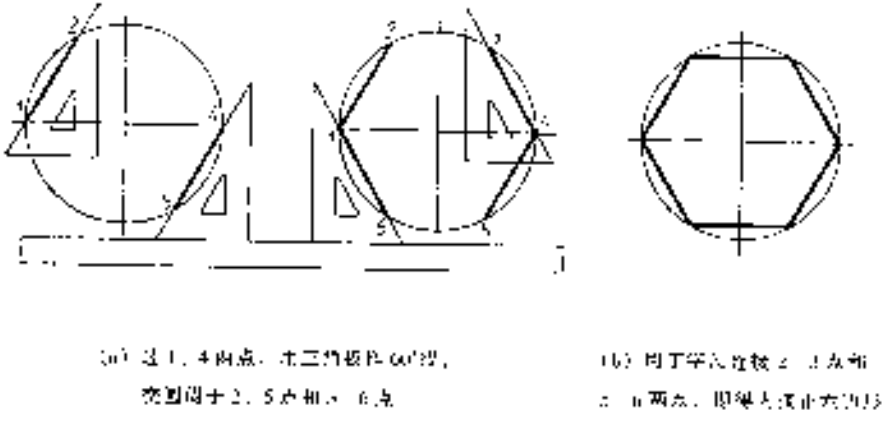


图 1－24　用三角板和丁字尺配合作正六边形

(2)用圆规作正三(六或十二)边形　作图方法如图 1－25 所示。

### 二、圆弧连接

用一已知半径的圆弧，光滑地连接相邻两线段(直线或圆弧)，称为圆弧连接。要想光滑地连接，就必须使线段与线段在连接处相切。因此，作图时

必须先求出连接圆弧的圆心和定出切点的位置。

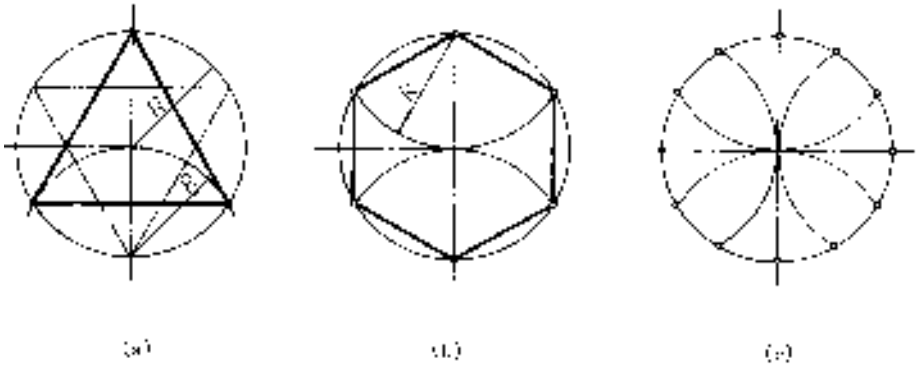


图 1－25　用圆规三、六、十二等分圆周

(1)圆与直线相切　若半径为 $R$ 的圆,与已知直线 $AB$ 相切,其圆心的轨迹是与 $AB$ 直线相距为 R 的一条平行线。切点是自圆心 $O$ 向 $AB$ 直线所作垂线的垂足,如图 1－26 所示。

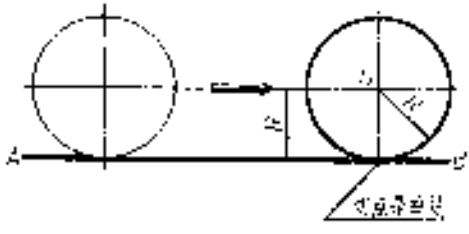


图 1－26　圆与直线相切

(2)圆与圆相切　若半径为 $R$ 的圆,与已知圆(圆心为 $O_1$,半径为 $R_1$)相切,其圆心 $O_1$ 的轨迹是已知圆的同心圆。同心圆的半径根据相切情况分为:

—两圆相外切时,为两圆半径之和($R_1 + R$),如图 1－27(a)所示;

——两圆相内切时,为两圆半径之差($R_1 - R$),如图 1－27(b)所示。

两圆相切的切点,为两圆的圆心连线与已知圆弧的交点。

由图 1－26、图 1－27 可知,圆弧连接的作图步骤为:

①求连接弧的圆心;

②定出切点的位置;

③准确地画出连接圆弧。

**例 1　用半径为 $R$ 的圆弧，连接已知直线 $AB$ 和 $BC$，如图 1－28 所示。**

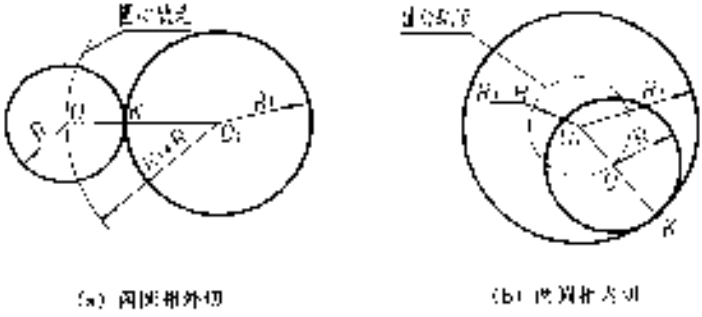


图 1－27　圆与圆相切

**作图步骤**

**(1)求圆心**　分别作与两已知直线 $AB$ 和 $BC$ 相距为 $R$ 的平行线，得交点 $O$，即为连接弧(半径为 $R$)的圆心；

**(2)定切点**　自点 $O$ 分别向 $AB$ 及 $CD$ 作垂线，得垂足 $K_1$，和 $K_2$，即为切点；

**(3)画连接弧** 以 $O$ 为圆心、$R$ 为半径，自点 $K_1$ 至 $K_2$ 画圆弧，即完成作图。

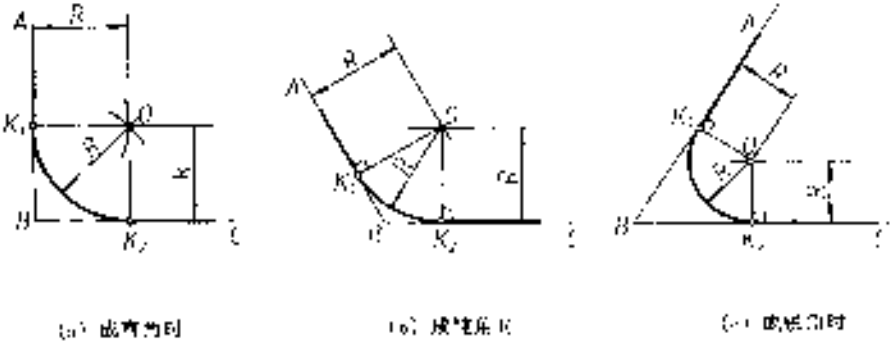


图 1－28　用圆弧连接两直线

**例 2　用半径为 $R$ 的圆弧，连接已知直线 $AB$ 和圆弧(半径为 $R_1$)，如图 1－29 所示。**

**作图步骤**

**(1)求圆心**　作与已知直线 AB 相距为 R 的平行线，再以已知圆弧(半径 $R_1$)的圆心 $O_1$ 为圆心，$R1+R$(外切时)或 $R_1-R$(内切时)为半径画弧，此弧与所作平行线的交点 $O$，即为连接弧(半径 $R$)的圆心；

**(2)定切点**　自点 $O$ 向 $AB$ 作垂线，得垂足 $K_1$，再作两圆心连线 $O_1O$(外

切时)或两圆心连线 $O_1O$ 的延长线(内切时),与已知圆弧(半径 $R_1$)相交于点 $K_2$,则 $K_1$、$K_2$ 即为切点;

(3)画连接弧　以 $O$ 为圆心,$R$ 为半径,自点 $K_1$ 至 $K_2$。画圆弧,即完成作图。

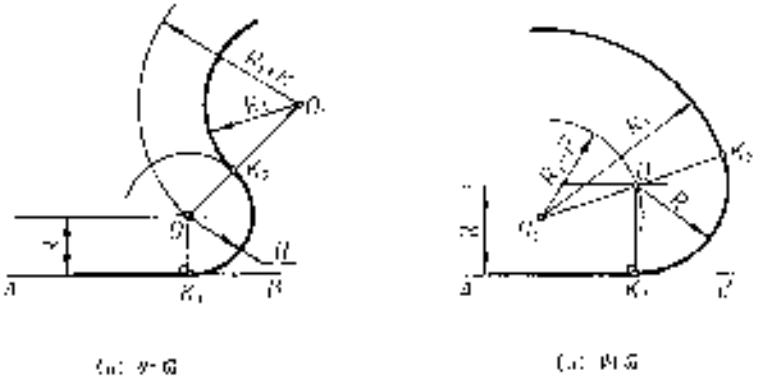


图 1－29　用圆弧连接直线和圆弧

例 3　用半径为 $R$ 的圆弧,连接两已知圆弧(半径为 $R_1$、$R_2$),如图 1－30 所示。

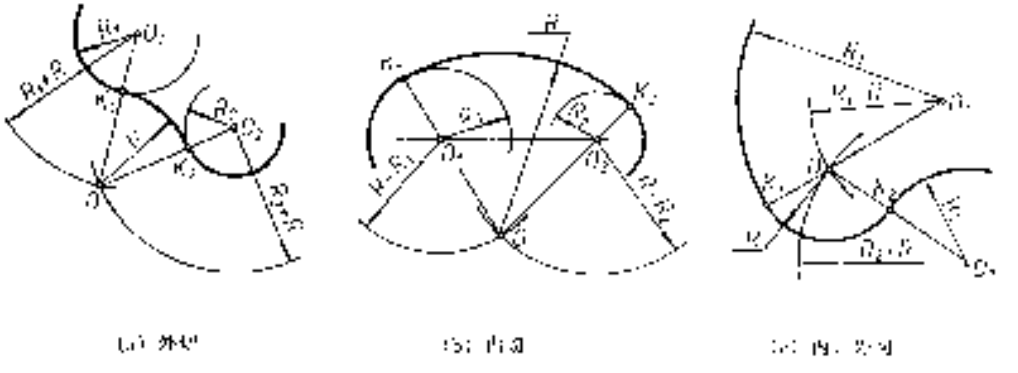


图 1－30　用圆弧连接两圆弧

作图步骤

(1)求圆心　分别以 $O_1$ $O_2$ 为圆心,$R_1+R$ 和 $R_2+R$(外切时)、或 $R-R_1$ 和 $R-R_2$(内切时)、或 $R_1-R$ 和 $R_2+R$(内、外切时)为半径画弧,得交点 $O$,即为连接弧(半径 $R$)的圆心;

(2)定切点　作两圆心连线 $O_1O$、$O_2O$ 或 $O_1O$、$O_2O$ 的延长线,与两已知圆弧(半径 $R_1$、$R_2$)分别交于点 $K_1$、$K_2$,则 $K_1$、$K_2$ 即为切点;

(3)画连接弧　以 $O$ 为圆心,$R$ 为半径,自点 $K_1$ 至 $K_2$ 画圆弧,即完成作图。

## 三、斜度和锥度

### (一)斜度(GB/T 4069—1983)

斜度是校体高之差与平行于棱并垂直一个校面的、两个截面之间的距离之比,用代号‘ $S$ ’表示。如最大棱体高 $H$ 与最小棱体高 $h$ 之差、对棱体长度 $L$ 之比(图 1 – 31),用关系式表示为 $S = (H - h)/L = \tan\beta$。习惯上把比例前项化为 1,写成 $1:n$ 的形式。

图 1 – 32(a)所示为斜度 1 :5 的楔形铁的标注方法。其斜度 1:5 的绘制方法,如图 1 – 32(b)、(C)所示。

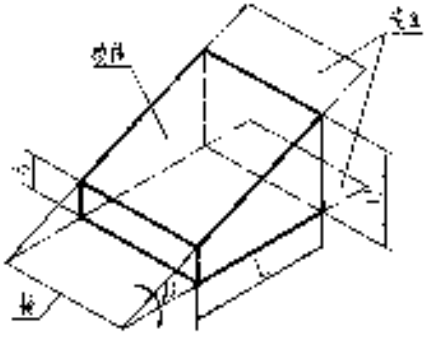


图 1 – 31　斜度的概念

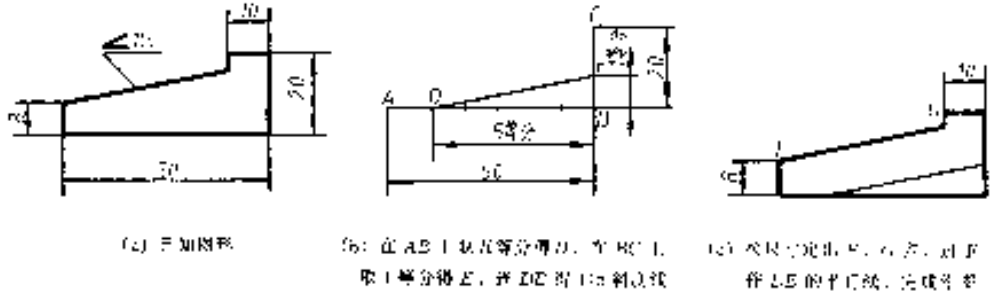


图 1 – 32　楔形铁斜度的画法及标注

### (二)锥度(GB/T 15754——1995)

锥度是指两个垂直圆锥轴线的圆锥直径差,与该两截面间的轴向距离之比,用代号‘ $C$ ’表示。如图 1 – 33 所示,$\alpha$ 为圆锥角,$D$、$d$ 分别为最大、最小端圆锥直径,$L$ 为圆锥长度,则锥度 $C = (D - d)/L = 2\tan(\alpha/2)$。通常以 1:

$n$ 的形式表示。

图 1－34(a)所示为锥度 1∶5 的塞规头的标注方法。其锥度 1∶5 的绘制方法，如图 1－34(b)、(c)所示。

## 四、椭圆的画法

椭圆是常见的非圆曲线。已知椭圆长轴和短轴，可用不同的画法画出椭圆。

### (一)四心近似画法

已知椭圆长轴 $AB$ 和短轴 $CD$，用四心近似画法画椭圆，其作图步骤如下：

①连 $AC$，取 $CE_1 = CE = OA - OC$，如图 1－35(a)所示；

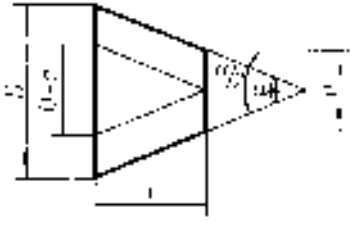


图 1－33　锥度的概念

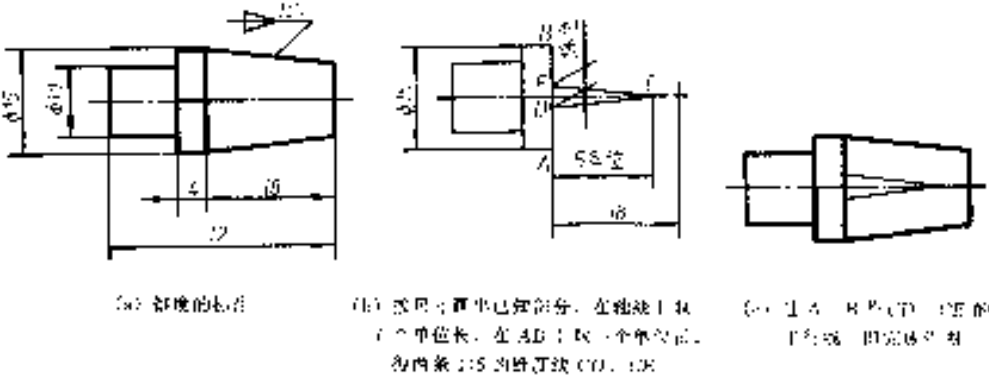


图 1－34　锥度的画法及标注

②作 $AE_1$ 的中垂线，分别交长、短轴于点 3 与 1，并取点 3、1 的对称点 4、2，连 14、23、24 并延长，如图 1－35(b)所示；

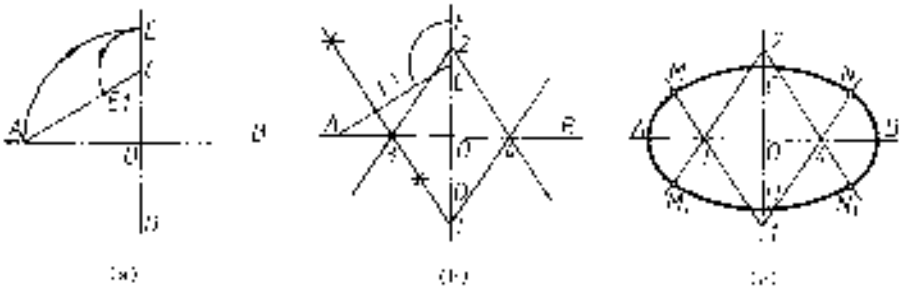


图 1－35　四心近似画法画椭圆

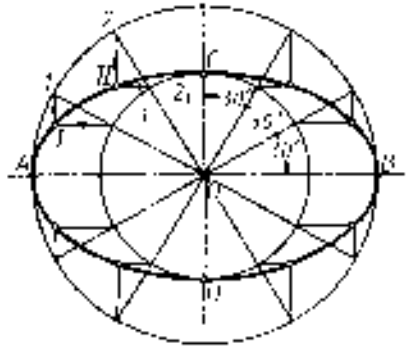


图 1－36　同心圆法画椭圆

③分别以点 1、2 为圆心，1$C$（或 2$D$）为半径画弧；再分别以 3、4 为圆心，3$A$（或 4$B$）为半径画弧，即画出椭圆，图中的点 $M$、$N$、$M_1$、$N_1$ 即为切点，如图 1－35（C）所示。

（二）同心圆法

已知椭圆长轴 $AB$ 和短轴 $CD$，用同心圆法画椭圆，其作图步骤（图 1－36）如下：

①以 $O$ 为圆心，$OA$ 与 $OC$ 为半径作两个同心圆；

②由 $O$ 作圆周 12 等分的放射线，使其与两圆相交，各得 12 个交点；

③由大圆上的各交点作短轴的平行线，再由小圆上的各交点作长轴的平行线，每两对应平行线的交点，即为椭圆上的点；

④依次光滑连接各点，即得椭圆。

# 第四节　手工绘图技术

对于工程技术人员来说，要熟练地掌握相应的绘图技术。这里所说的绘图技术，包括尺规绘图技术（借助于绘图工具和仪器绘图）、徒手绘图技术和计算机绘图技术。本节主要介绍手工绘图（即尺规绘图和徒手绘图）的基本方法。

## 一、常用的绘图工具及其使用

### （一）图板、丁字尺、三角板

图板是用作画图的垫板，表面平整光洁，棱边光滑平直。左、右两侧为工作导边。

丁字尺由尺头和尺身组成，尺身上有刻度的一边为工作边，用于绘制水平线。使用时，将尺头内侧紧靠图板的左侧导边上下移动，沿尺身上边可画出一系列水平线，如图 1－37 所示。

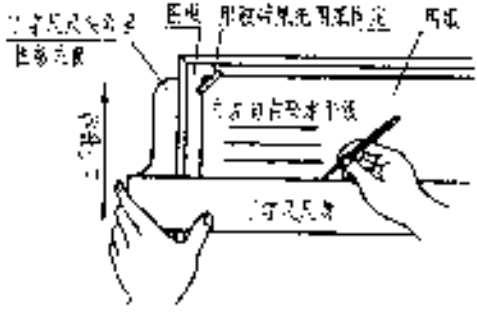


图 1－37　利用丁字尺画水平线

三角板由 45°和 30°与 60°的两块组成一副。将三角板和丁字尺配合使用，可画垂直线和与水平线成特殊角度的倾斜线，如图 1－38 所示。

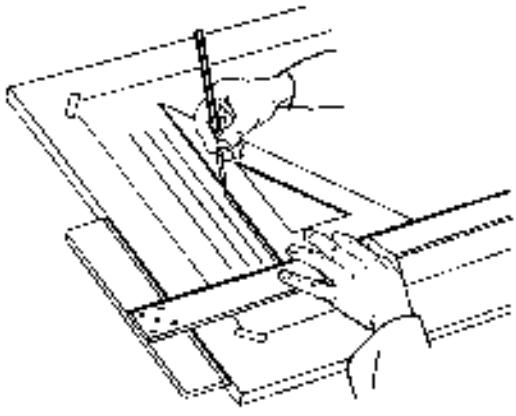


图 1－38　三角板和丁字尺配合使用

**(二)圆规和分规**

圆规是画圆及圆弧的工具。使用前应先调整针尖,使针尖稍长于铅芯,如图 1－39(a)所示;画图时,先将圆规两腿分开至所需的半径尺寸,借左手食指把针尖放在圆心位置,如图 1－39(C)所示;转动时用的力和速度都要均匀,并使圆规向转动方向稍微倾斜,如图 1－39(C)所示。

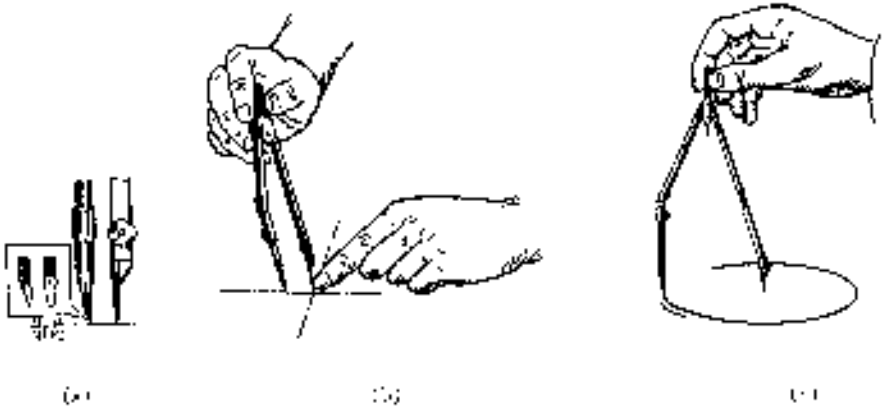


图 1－39　圆规及其用法

分规是量取尺寸和等分线段的工具。为了准确地度量尺寸,分规的两针尖应平齐,如图 1－40(a)所示。调节分规的手法及其使用方法,如图 1－40(b)、(c)所示。



图 1－40　分规及其用法

(三)曲线板

曲线板用于绘制非圆曲线。用曲线板画曲线时,先徒手轻轻地将曲线上各点光滑地连接起来,然后在曲线板上选择曲率合适的部分进行连接。每次所描绘的曲线段都不得少于三点,连接时应留出一小段不描,作为下段连接时光滑过渡之用,如图 1－41 所示。

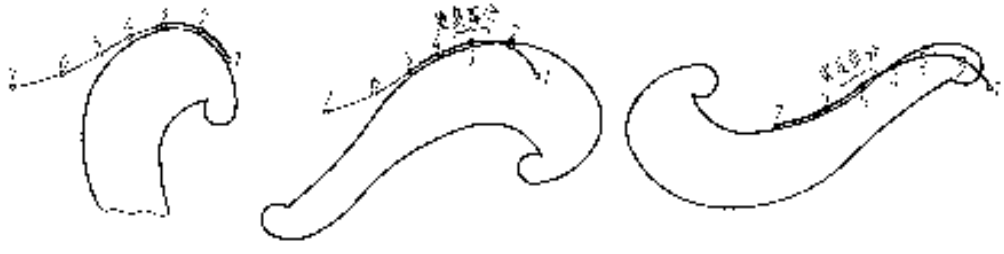


图 1－41　曲线板的用法

(四)铅笔

代号 H、B、HB 表示铅芯的软硬程度。B 前的数字愈大,表示铅芯愈软,绘出的图线颜色愈深;H 前的数字愈大,表示铅芯愈硬;HB 表示软硬适中。

画粗实线常用 2B 或 B 的铅笔;画细实线、虚线、细点画线和写字时,常用 H 或 HB 的铅笔;画底稿线常用 2H 的铅笔。铅笔应从没有标号的一端开始使用,以便保留软硬的标号,铅笔的削法如图 1－42 所示。

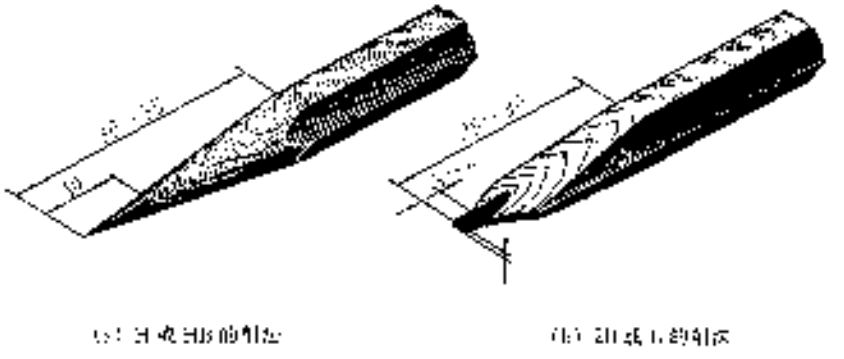


图 1－42　铅笔的削法

## 二、尺规图的绘图方法

图样中的图形都是由各种线段连接而成的，这些线段之间的相对位置和连接关系，靠给定的尺寸来确定。借助于绘图工具绘图时，首先要分析尺寸和线段之间的关系，然后才能顺利地完成作图。尺规作图的方法和步骤如下。

### (一)尺寸分析

平面图形中的尺寸，按其作用可分为两类。

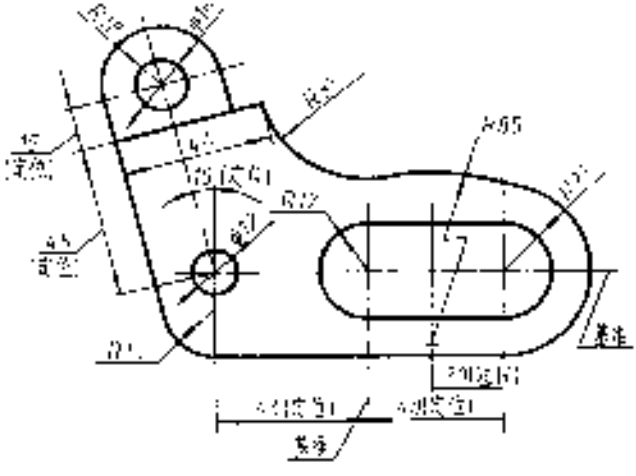


图 1－43　转动导架的尺寸和线段分析

(1)定形尺寸　将确定平面图形上几何元素形状大小的尺寸，称为定形尺寸。例如 线段长度、圆及圆弧的直径和半径、角度大小等。如图 1－43 中的 $\phi$16、$R$15、$R$12、$R$25、$R$85、$R$18 等，均属于定形尺寸。

(2)定位尺寸　将确定几何元素位置的尺寸称为定位尺寸。如图 1－43 中的 20、40、44、15°、45、15 等,均属于定位尺寸。

标注定位尺寸时,必须有个起点,这个起点称为尺寸基准。平面图形有长和高两个方向,每个方向至少应有一个尺寸基准。定位尺寸通常以图形的对称线、中心线、较长的底线或边线作为尺寸基准。如图 1－43 中注有 $R12$ 长圆形的一对中心线,分别是水平方向和垂直方向的尺寸基准。

(二)线段分析

平面图形中的线段(这里只讲圆弧),根据其定位尺寸的完整与否,可分为以下三类:

(1)已知圆弧　给出半径大小及圆心在两个方向的定位尺寸的圆弧,称为已知圆弧。如图 1－43 中的 $\phi16$、$\phi12$ 的圆和 $R12$、$R25$、$R18$ 的圆弧。

(2)中间圆弧　给出半径大小及圆心一个方向的定位尺寸的圆弧,称为中间圆弧。如图 1－43 中的 $R85$。

(3)连接圆弧　已知圆弧半径,而缺少两个方向的定位尺寸的圆弧,称为连接圆弧。如图 1－43 中的 $R15$、$R35$ 的圆弧。

在作图时,由于已知圆弧有两个定位尺寸,故可直接画出;而中间圆弧虽然缺少一个定位尺寸,但它总是和一个已知线段相连接,利用相切的条件便可画出;连接圆弧则由于缺少两个定位尺寸,因此,惟有借助于它和已经画出的两条线段的相切条件才能画出来。

画图时,应先画已知圆弧,再画中间圆弧,最后画连接圆弧。

(三)绘图步骤

(1)绘图准备　确定比例→选择图幅→固定图纸→画出图框和标题栏;

(2)绘制底稿　合理、匀称的布图,画出基准线和定位线,如图 1－44(a)→画已知圆弧,如图 1－44(b)→画中间圆弧,如图 1－44(C)→画连接圆弧,如图 1－44(d)→画尺寸界线、尺寸线。

绘制底稿时,图线要清淡,准确,并保持图面整洁。

(3)加深描粗　加深描粗前,要全面检查底稿,修正错误,擦去画错的线条及作图辅助线。加深描粗要注意以下几点:

①先粗后细。先加深全部粗实线,再加深全部虚线、点画线及细实线等;

②先曲后直。在加深同一种线(特别是粗实线)时,应先画圆弧或圆,后

画直线；

③先水平、后垂斜。先用丁字尺自上而下画出水平线，再用三角板自左向右画出垂直线，最后画倾斜的直线；

④画箭头、标注尺寸、填写标题栏。此步骤可将图纸从图板上取下来进行。

加深描粗时，应尽量使同类图线粗细、浓淡一致，连接光滑，字体工整，图面整洁。

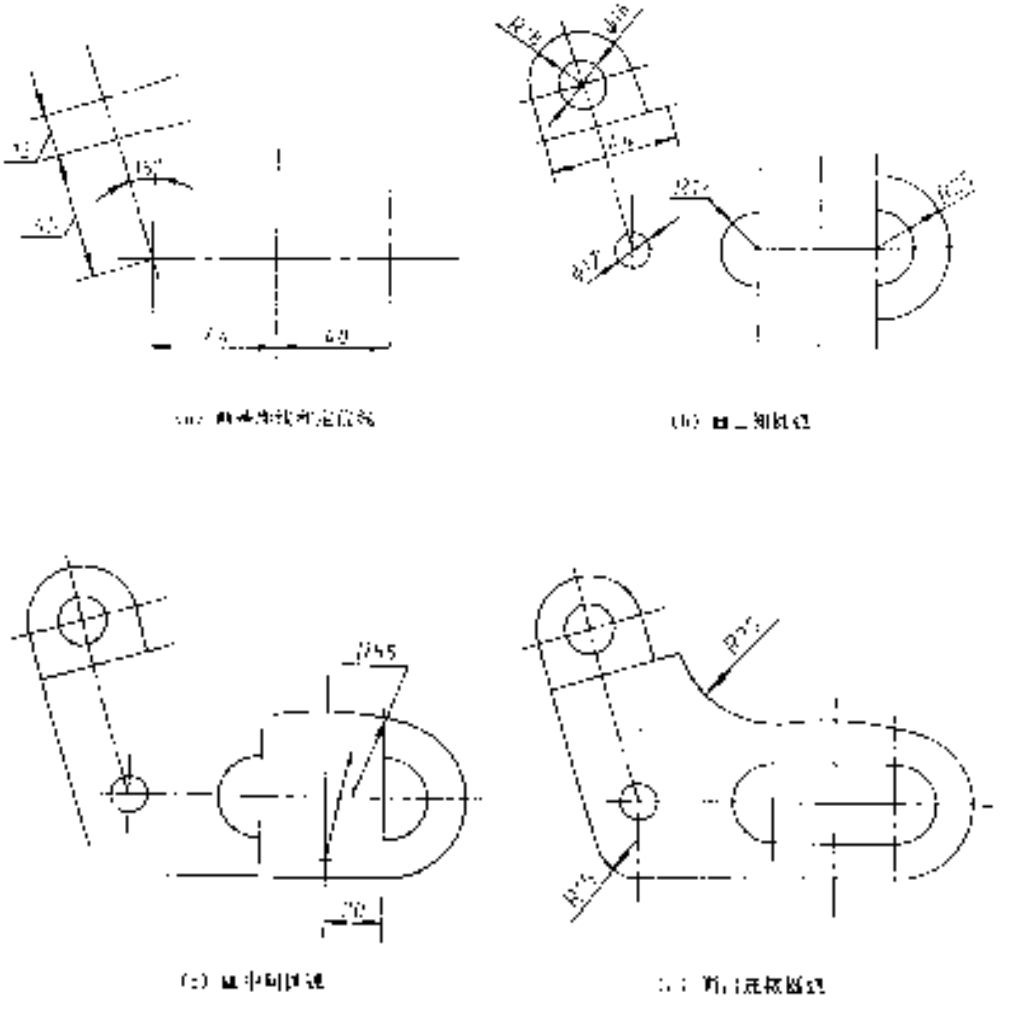


图 1－44　画底稿的步骤

## 三、徒手画图的方法

徒手画出的图也称草图。它是以目测估计图形与实物的比例，按一定画法要求徒手（或部分使用绘图仪器）绘制的图。草图是工程技术人员交流、记录、构思、创作的有力工具，是工程技术人员必须掌握的一项基本技能。

与尺规绘图一样，徒手绘图基本上也应做到：图形正确、比例匀称、线型分明、图面整洁、字体工整。

开始练习徒手绘图时，可先在方格纸上进行，这样较容易控制图形的大小比例。尽量让图形中的直线与分格线重合，以保证所画图线的平直。

一般选用 HB 或 B 的铅笔，铅芯磨成圆锥形。画可见轮廓线时，铅芯应磨得较钝，画细点画线和尺寸线时，铅芯应磨得较尖。

画图的基本方法如下：

（1）直线的画法　徒手画直线时，执笔要自然，手腕抬起，不要靠在图纸上，眼睛应朝着前进的方向，注意画线的终点。同时，小手指可轻轻与纸面接触，以作为支点，使运笔平稳



图 1－45　徒手画直线的手势

短直线应一笔画出，长直线则可分段相接而成；画水平线时，为方便起见，可将图纸稍微倾斜放置，从左到右画出；画垂直线时，由上向下较为顺手。画斜线时，最好将图纸转动一个适宜运笔的角度，一般是稍向右上方倾斜，为了防止发生偶然性的笔误，斜线画好后，要马上把图纸转回到原来的位置。图 1－45 表示画水平线、垂直线、倾斜线的手势。

（2）圆的画法　画小圆时，先定圆心，画出相互垂直的两条中心线，再按

半径目测在中心线上定出四个点，然后过四点分两半画出，如图 1－46(a)所示。画较大的圆时，可增加两条斜线，在斜线上再根据半径目测定出四个点，然后分段画出，如图 1－46(b)所示。

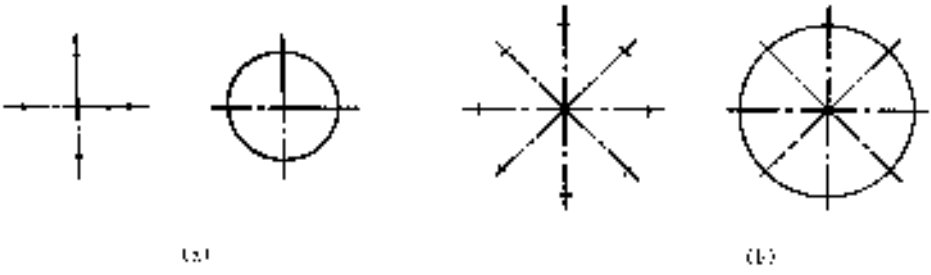


图 1－46　徒手画圆的方法

(3)圆角及圆弧连接的画法　画圆角时，先将两直线徒手画成相交，然后目测，在分角线上定出圆心位置，使它与角两边的距离等于圆角半径的大小。过圆心向两边引垂线定出圆弧的起点和终点，并在分角线上也定出一圆周点，然后徒手画圆弧把三点连接起来，如图 1－47(a)所示。也可以利用其与正方形相切的特点，画出圆角或圆弧，如图 1－47(b)所示。



图 1－47　圆角及圆弧连接的徒手画法

(4)椭圆的画法　画椭圆时，先根据长短轴定出四个端点，过四个端点分别作长短轴的平行线，构成一矩形，最后作出与矩形相切的椭圆，如图 1－48(a)所示。也可以先画出椭圆的外接菱形，然后作出椭圆，如图 1－48(b)所示。

(5)常用角度的画法　画 30°、45°、60°等常见角度，可根据两直角边的比例关系，在两直角边上定出两端点，然后连接而成，如图 1－49(a)所示。若画 10°、15°、75°等角度的斜线，则可先画出 30°的角后，再等分求得，如图 1－49(b)所示。

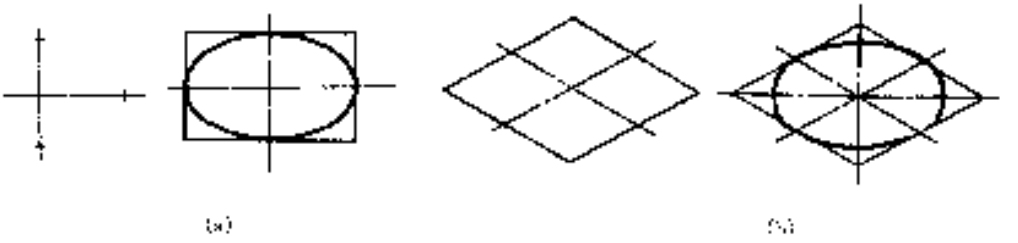


图 1－48　椭圆的徒手画法

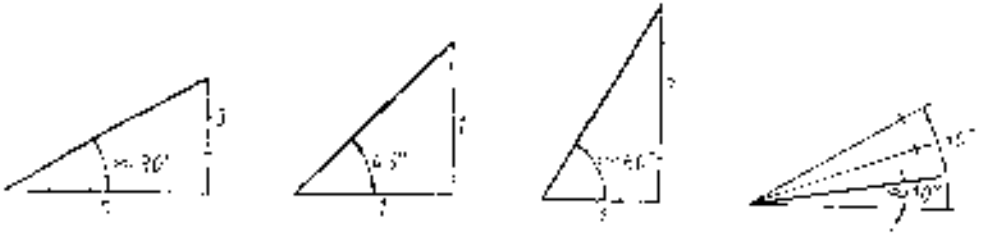


图 1－49　角度的徒手画法

# 第二章　投影作图

投影作图是学习读图和绘制图样的理论基础，本章将研究利用投影理论表达几何要素和物体形状的方法。

## 第一节　投影的概念及三视图的形成

### 一、投影的概念

物体在光线照射下，在地面或墙壁上产生影子，这是日常生活中的投影现象。根据这种现象总结出：设想把墙面作为投影面；一组光线（称为投影线）通过物体射向投影面而得的图形称为投影图，简称投影，如图 2－1　所示。这种用投影来表达物体形状的方法称为投影法。

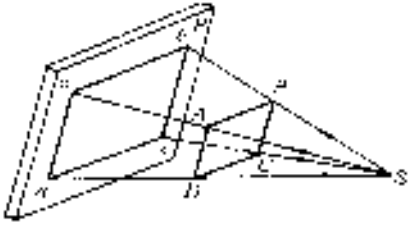


图 2－1　中心投影法

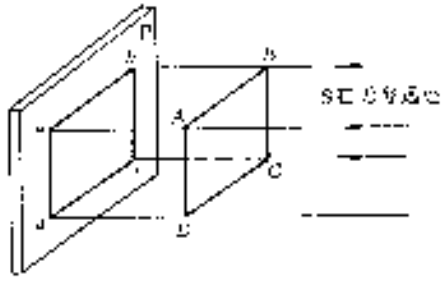


图 2－1　平行投影法

## 二、投影法的分类

投影法分为两类：

(1)中心投影法：投影线汇交于一点的投影法称为中心投影法，如图 2－1 所示。

(2)平行投影法：投影线相互平行的投影法称为平行投影法，如图 2－2 所示。

在平行投影法中，若投影线与投影面倾斜时，称为斜投影，如图 2－3；若投影线于投影面垂直时，称为正投影，如图 2－2。由于正投影能真实表达物体的形状和大小，作图简便，因此在工程界被广泛地应用。

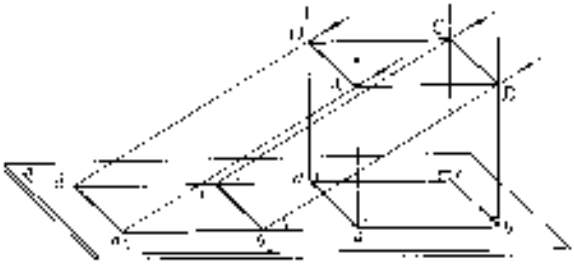


图 2－3　斜投影与正投影

## 三、直线和平面对一个投影面的投影特性

以直线、平面的正投影来说明其投影特性，如图 2－4 所示。

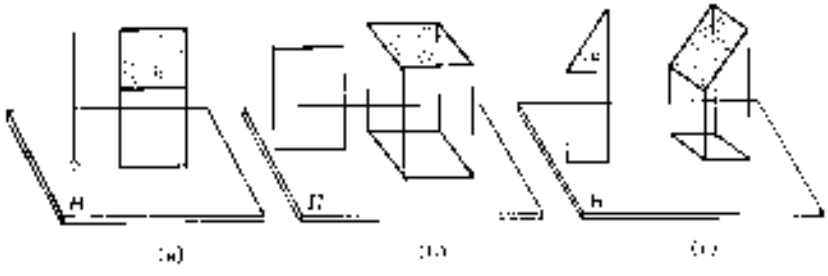


图 2－4　正投影特性

(1)真实性：当直线段或平面平行于投影面时，投影反映线段的实长和平面的真实大小。这种性质称为显实性，如图 2－4(b)所示。

(2)积聚性 :当直线段和平面垂直投影面时,直线的投影积聚成一点 ;平面的投影积聚成一直线。这种性质称为积聚性,如图 2 – 4(a)所示。

(3)收缩性 :当直线段和平面倾斜投影面时,直线段的投影比实长短,平面的投影比真实平面小。这种性质称为收缩性,如图 2 – 4(C)所示。

## 四、三视图的形成及其投影规律

在正投影法中,当用平行的视线作为投影线,图纸为投影面,则所画的图形称为‘ 视图 ”。只用一个视图是不能表达物体的形状和大小的,如图 2 – 5 所示的形状不同的物体,它们在同一个投影面上的投影是相同的。因此,为了准确地表达物体的形状和大小,通常采用三视图(即三面投影)。

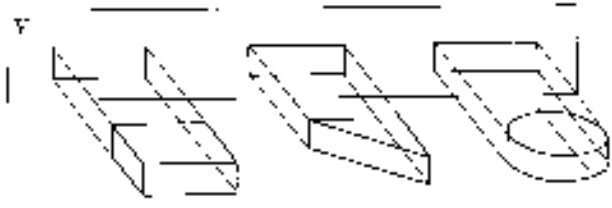


图 2 – 5　一个投影面不能确定物体的形状

### (一)三视图的形成

采用三个相互垂直的投影面,建立一个三面投影体系,如图 2 – 6 所示。正立的投影面称为正投影面,用 $V$ 表示 ;水平位置的投影面称为水平投影面,用 $H$ 表示 ;侧立的投影面称为侧投影面,用 $W$ 表示。在三面投影体系中 :$V$ 面与 $H$ 面的交线为 $X$ 轴 ;$H$ 面与 $W$ 面的交线为 $Y$ 轴 ;$V$ 面与 $W$ 面的交线为 $Z$ 轴。$X$、$Y$、$Z$ 三轴交点称为原点用 $O$ 表示。

将物体放在所建立的三面投影体系中,分别向正投影面 $V$、水平投影面 $H$ 和侧投影面 $W$ 进行投影,得到三视图即主视图、俯视图、左视图,如图 2 – 7 所示。

为了把三视图画在一张图纸上,必须把互相垂直的三个投影面展开成一个平面。展开方法是 $V$ 面不动,$H$ 面、$W$ 面按图 2 – 8(a)箭头方向旋转 90°,使之与 $V$ 面形成同一个平面。在旋转过程中,将 $Y$ 轴一分为二,随 $H$ 面的以 $Y_H$ 表示,随 $W$ 面的以 $Y_w$ 表示。在投影图上,只画出投影轴,如图 2 – 8(b)所示 ;画三视图时,投影轴也省略不画,如图 2 – 8(c)所示。国标规定,按图 2

－8(c)位置配置时，一律不注视图名称。

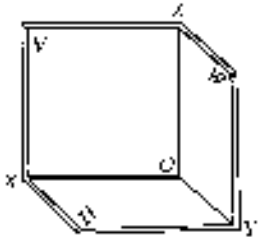


图 2－6　三个相互垂直的投影面

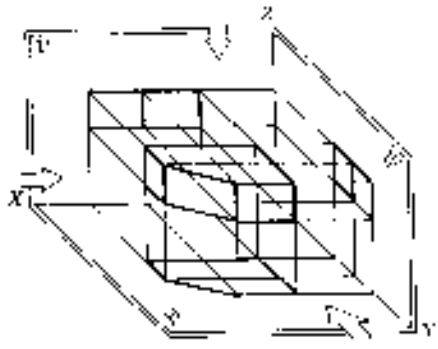


图 2－7　三视图形成

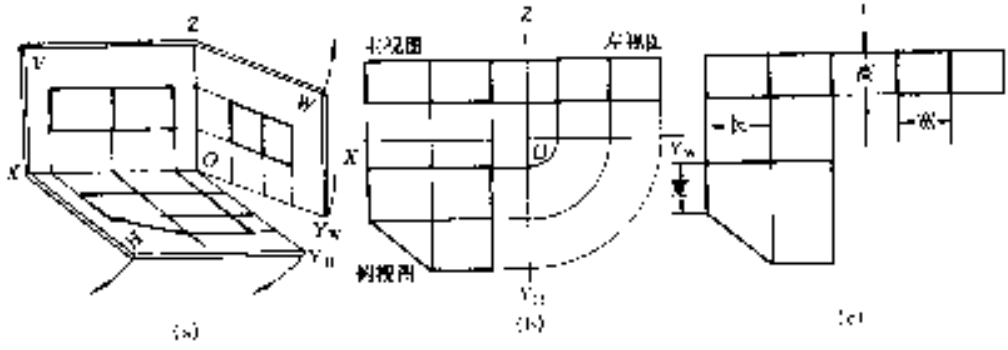


图 2－8　投影面的展开与三视图的形成

(二)三视图的投影规律

任何物体都有上下(即高度方向)、左右(即长度方向)、前后(即宽度方向)六个方位。如图 2－8(b)及 2－8(c)所示物体的三视图不是互相孤立的，而是在尺寸上彼此关联的。主、俯视图反映物体的长度；主、左视图反映物体的高度；俯、左视图反映物体的宽度。由此可以得出物体三视图的投影规律，即：

主、俯视图长对正

主、左视图高平齐

俯、左视图宽相等

简称为“长对正、高平齐、宽相等”的三等关系，不仅整体符合上述投影规律，而且物体上的每一部分的三个投影也符合上述投影规律。

在以后的学习中,不论是绘图,还是读图,必须严格遵守投影规律。

## 第二节　点、直线、平面的投影

点、线、面是构成物体的基本元素,掌握基本元素在三面投影体系中的投影对建立空间概念和今后学习将有很大的帮助。

### 一、点的投影

点的投影仍然是点,如图 2－9(a)物体上点 $A$。自 $A$ 的分别向三个投影面 $V$、$H$、$W$ 作垂线(即投影线)得到三个垂足 $a$、$a'$、$a''$、即为点 $A$ 的三面投影。规定空间点用大写字母表示,如 $A$、$B$、$C$…… ;水平投影用相应的小写字母表示,如 $a$、$b$、$c$…… ;正面投影用相应字母加一撇表示,如 $a'$、$b'$、$c'$…… ;侧面投影用相应的小写字母加两撇表示,如 $a''$、$b''$、$c''$……。

空间点可用坐标表示。从图 2－9(a)可以看出 :点到 $W$ 面的距离为 $x$ 坐标 ;点到 $V$ 面的距离为 $y$ 坐标 ;点倒 $H$ 面的距离为 $z$ 坐标。若用坐标值确定点的中间位置时,可用下列规定书写 :$A(X_A、y_A、z_A)$ $B(x_B、y_B、z_B)$。

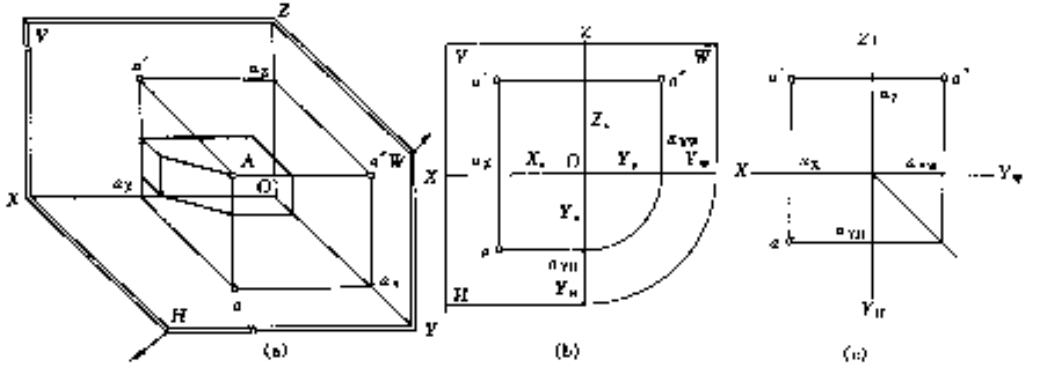



图 2－9　点的三面投影图

将图 2－9(a)展开成同一平面,如图 2－9(b)。为便于分析,用细实线将

点的两个投影连起来 $aa'$ 和 $a'a''$。展开后，$Y$ 轴分为 $Y_H$ 和 $Y_w$，作图时，一种采用以 $O$ 为圆心画圆弧边接，如图 2－9(b)；另一种方法自 $O$ 作 45°斜线的方法，如图 2－9(c)。在投影图上只画投影轴，而不画投影面边界线，如 2－9(c)。

从图 2－9 可以看出，点的三面投影仍符合投影规律“长对正、高平齐、宽相等”。

根据点的投影规律，可根据点的两面投影求作第三投影，也可由点的三个坐标值画出其三面投影。

若已知点的两个投影，求作第三投影的作图过程如图 2－10 所示。

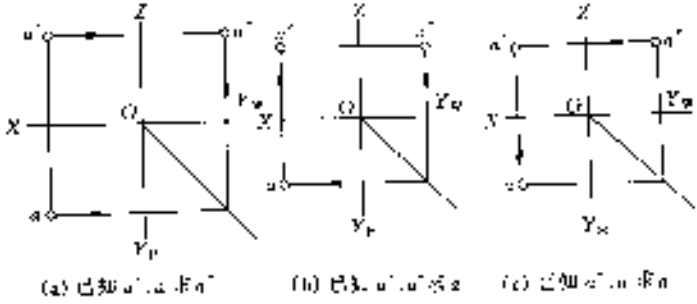


图 2－10　已知点的两面投影图求第三面投影图

已知点 $A$(15、10、12)，求点 $A$ 的投影，其作图过程如图 2－11 所示。

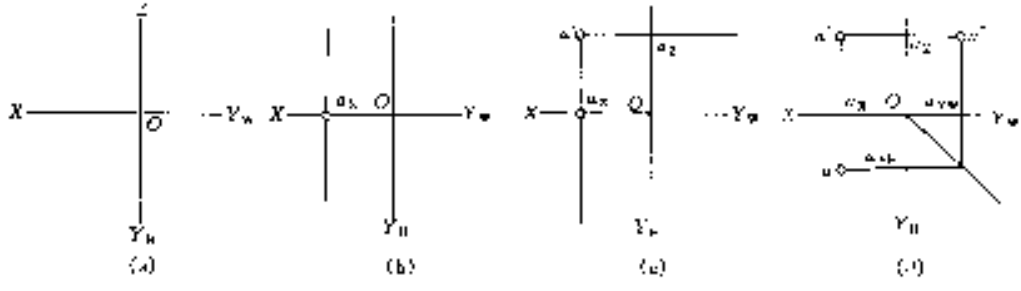


图 2－11　点的三面投影图作法

## 二、直线段的投影

直线的投影一般仍为直线，当直线与投影面垂直时积聚成点。空间两点可确定一条空间直线段，所以直线段上两端点的同面投影的连线，就是直线

段在该投影面上的投影,如图 2 – 12 所示。

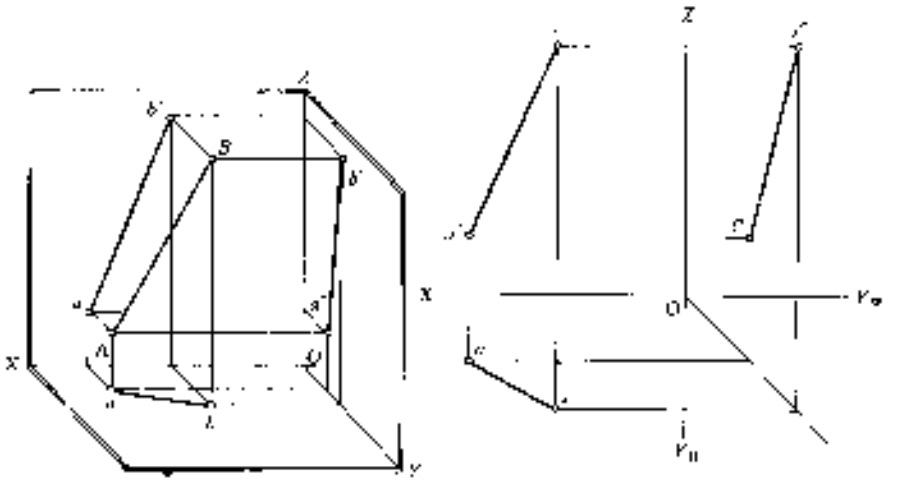
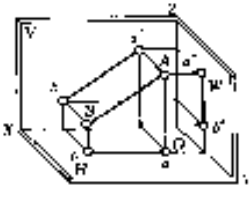
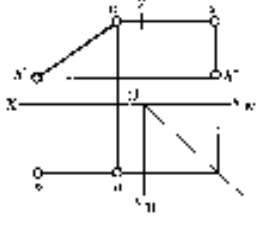


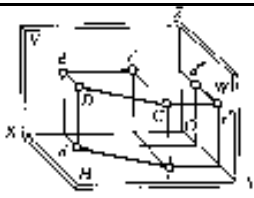
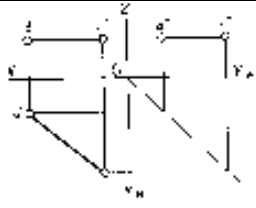
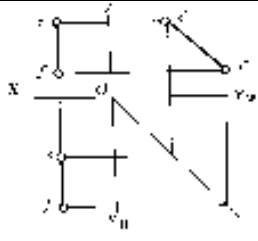
图 2 – 12　一般位置直线的投影特性

空间直线对三面投影体系的相对位置不同,可分为三种:投影面的平行线、投影面的垂线、投影面的倾斜线。前两种为特殊位置直线,后一种为一般位置直线。

1.投影面的平行线　平行于一个投影面,而对另外两个投影面倾斜的直线段,称为投影面的平行线。平行于 $V$ 面的称为正平线;平行 $H$ 面的称水平线;平行 $W$ 面的称为侧平线。它们的投影特性见表 2 – 1

表 2 – 1　投影面平行线的投影特性

| 名　称 | 直　观　图 | 投　影　图 | 投影特性 | |
|---|---|---|---|---|
| 正平线(直线段平行于 $V$ 面) |  |  | (1) $a'b' = AB$<br>(2) $ab \parallel OX$ 轴,$a''b'' \parallel OZ$ 轴 | (1)在所平行的投影面上投影反映实长<br>(2)另两投影分别平行于直线所平行的那个投影面的两根轴 |

| 名　称 | 直　观　图 | 投　影　图 | 投影特性 | |
|---|---|---|---|---|
| 水平线(直线段平行于 $H$ 面) |  |  | (1) $cd = CD$<br>(2) $c'd' \parallel OX$ 轴；$c''d'' \parallel OY_W$ 轴 | (1)在所平行的投影面上投影反映实长<br>(2) 另两投影分别平行于直线所平行的那个投影面的两根轴 |
| 侧平线(直线段平行于 $W$ 面) |  |  | (1) $e'f'' = EF$<br>(2) $e'f'' \parallel OZ$ 轴 $ef \parallel OY_H$ 轴 | |

2.**投影面的垂直线**　垂直于一个投影面,即与另外两个投影面平行的直线段,称为投影面的垂直线。垂直于 $V$ 面的称为正垂线,垂直于 $H$ 面的称为铅垂线,垂直于 $W$ 面的为侧垂线。它们的投影特性见表 2－2。

3.**一般位置直线**　同时倾斜三个投影面的直线称为一般位置直线,如图 2－12 所示。投影特性为三个投影都具有收缩性。

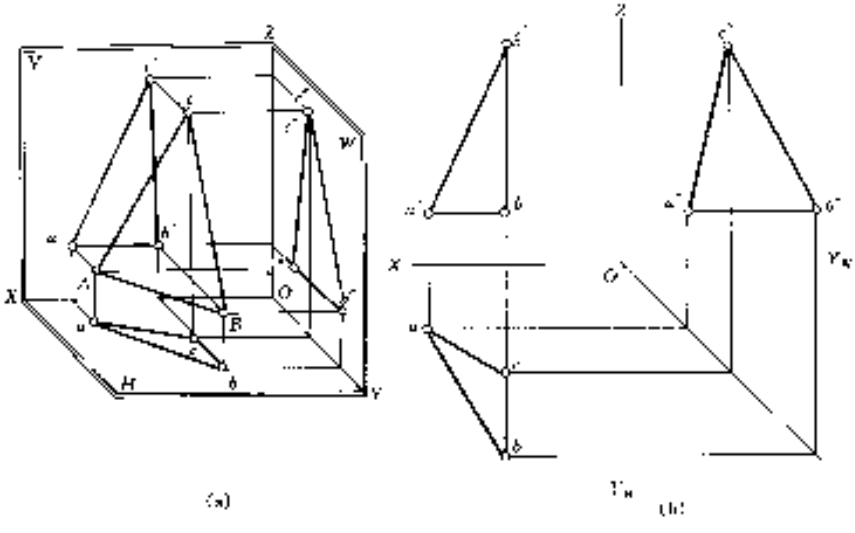


图 2－13　一般位置平面的投影特性

## 三、平面的投影

不在一条直线上的三个点可确定一个平面。在投影图上可利用几何图形表示平面。平面的投影一般仍为平面，当平面垂直投影面时为直线，如图 2－13 所示。

平面在三面投影体系中，按其对投影面的位置不同，也可分为三种：投影面的平行面；投影面的垂直面；投影面的倾斜面。前两种平面称为特殊位置平面，后一种平面称为一般位置平面。

1. 投影面的平行面　平行于一个投影面，垂直另外两个投影面的平面称为投影面的平行面。平行于 $V$ 面的称为正平面，平行于 $H$ 面的称为水平面，平行于 $W$ 面的称为侧平面。它们的投影特性如表 2－3。

表 2－2　投影面垂直线的投影特性

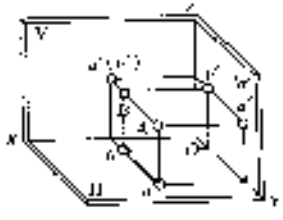
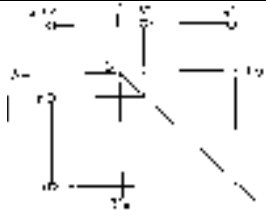
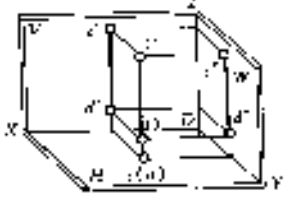
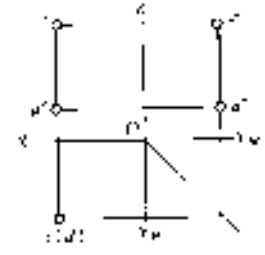
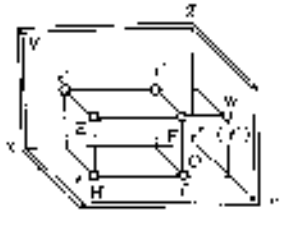
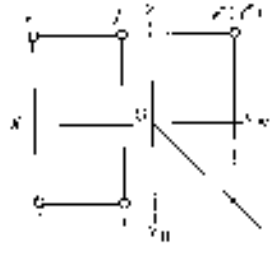
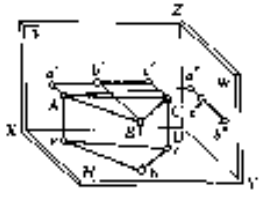
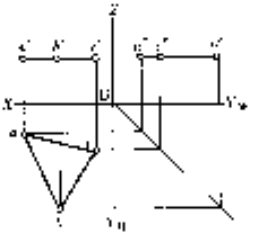
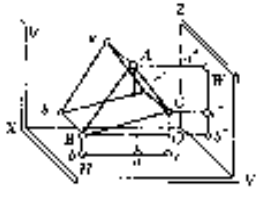
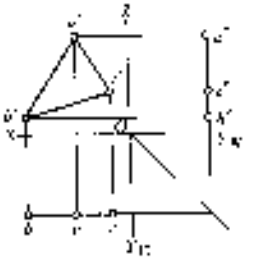
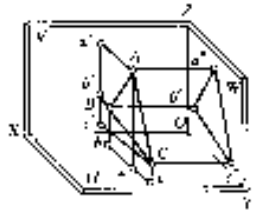
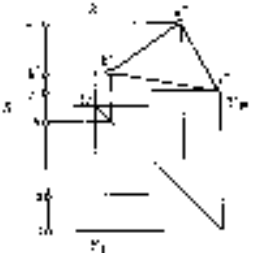
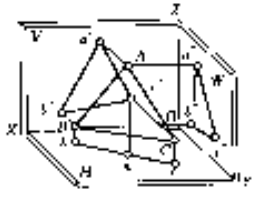
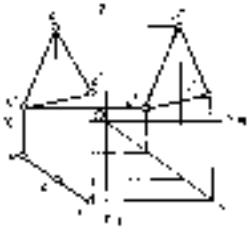
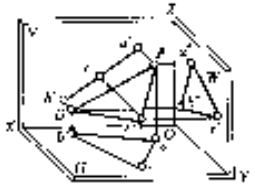
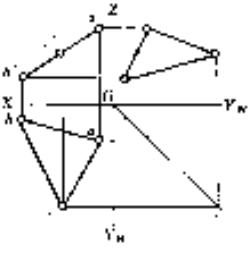
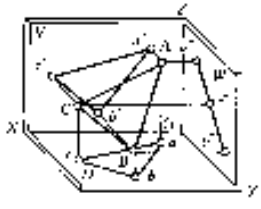
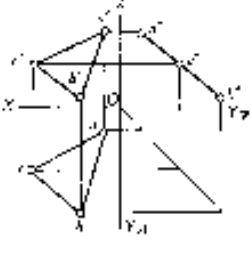
| 名　称 | 直　观　图 | 投　影　图 | 投　影　特　性 | |
|---|---|---|---|---|
| 正垂线（直线段垂直于 $V$ 面） |  |  | （1）正面投影 $a'(b')$ 积聚为一点<br>（2）$ab \perp OX$ 轴；$a''b'' \perp OZ$ 轴；$ab = a''b'' = AB$ | （1）在所垂直的投影面上的投影积聚为一点<br>（2）另外两面投影分别垂直于直线所垂直的那个投影面上的两根投影轴，且反映实长 |
| 铅垂线（直线段垂直于 $H$ 面） |  |  | （1）水平投影 $c(d)$ 积聚为一点<br>（2）$c'd'' \perp OX$ 轴；$c''d'' \perp OY_W$ 轴；$c'd'' = c''d'' = CD$ | |
| 侧垂线（直线段垂直于 $W$ 面） |  |  | （1）侧面投影 $e''(f'')$ 积聚为一点<br>（2）$e'f'' \perp OZ$ 轴；$ef \perp OY_H$ 轴；$e'f'' = ef = EF$ | |

表 2－3　投影面平行面的投影特性

| 名　称 | 直　观　图 | 投　影　图 | 投　影　特　性 | |
|---|---|---|---|---|
| 水平面（平行于 $H$ 面） |  |  | （1）$H$ 面投影反映实形<br>（2）$V$、$W$ 面投影积聚成直线且分别平行于 $OX$、$OY_W$ 轴 | （1）在所平行的投影面上其投影反映实形<br>（2）另两面投影分别积聚成平行于不同投影轴的线段 |
| 正平面（平行于 $V$ 面） |  |  | （1）$V$ 面投影反映实形<br>（2）$H$、$W$ 面投影积聚成直线，且分别平行于 $OX$、$OZ$ 轴 | （1）在所平行的投影面上其投影的反映实形<br>（2）另两面投影分别积聚成平行于不同投影轴的线段 |
| 侧平面（平行于 $W$ 面） |  |  | （1）$W$ 面投影反映实形<br>（2）$V$、$H$ 面投影积聚成直线，且分别平行于 $OZ$、$OY_H$ 轴 | |

2.投影面的垂直面　垂直于一个投影面而与另外两个投影面倾斜的平面称为投影面的垂直面。垂直 $V$ 面的称为正垂面，垂直 $H$ 面的称为铅垂面，垂直 $W$ 面的称为侧垂面。它们的投影特性见表 2－4

表 2－4　投影面垂直面的投影特性

| 名　称 | 直　观　图 | 投　影　图 | 投　影　特　性 | |
|---|---|---|---|---|
| 铅垂面（垂直于 $H$ 面） |  |  | (1) $H$ 面投影积聚成一直线，该线段 $bac$ 倾斜于 $X$、$Y_H$ 轴<br>(2) 在 $V$、$W$ 面投影 $\triangle a'b'c'$ 和 $\triangle a''b''c''$ 均小于 $\triangle ABC$ | (1) 在所垂直的投影面上的投影积聚成一直线且与投影轴倾斜<br>(2) 另外两个投影面上的投影为比实际收缩的类似形 |
| 正垂面（垂直于 $V$ 面） |  |  | (1) $V$ 面投影积聚成一直线，该线段 $a'b'c'$ 倾斜于 $X$、$Z$ 轴<br>(2) $H$、$W$ 面投影 $\triangle abc$ 和 $\triangle a''b''c''$ 均小于 $\triangle ABC$ | |
| 侧垂面（垂直于 $W$ 面） |  |  | (1) $W$ 面投影积聚成一直线，该线段 $a''b''c''$ 倾斜于 $Z$、$Y_W$ 轴<br>(2) 在 $V$、$H$ 面投影 $\triangle a'b'c'$ 和 $\triangle abc$ 均小于 $\triangle ABC$ | (1) 在所垂直的投影面上的投影积聚成一直线且与投影轴倾斜<br>(2) 另外两个投影面上的投影为比实际收缩的类似形 |

3. **一般位置平面**　与三个投影面都倾斜的平面称为一般位置平面。它的投影特性为三个投影都是缩小的类似形，如图 2－3 所示。

# 第三节　基本形体的视图及尺寸标注

机器零件的化工设备，虽然形状各有个同，一般都可看作由若干基本形体组合而成的，如图 2－14 所示。因此，掌握基本形体的的视图特征很重要。

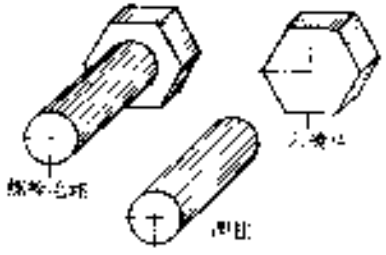


图 2－14　机器零件示例

基本形体表面是由平面构成的，称为平面立体；表面由曲面或曲面和平面所构成的形体，称为曲面立体。在曲面立体中（如图圆柱、圆锥、球等）由母线绕轴线旋转而形成的曲面立体，又称为回转体。

## 一、画基本形体视图的步骤

（1）对某本形体构成进行分析。

（2）认真考虑物体在三位投影体系中的摆放，是尽量使物体上的平面或直线处于投影面的平行位置，以便反映实形。

（3）画三视图时　应先画出反映实形的投影，再画另外两个视图。

例 1　画出正六棱柱的三视图，如图 2－15（a）。

（1）分析：它由顶面、底面的正六边形和与其相垂直的六个侧面（全等的矩形）组成。

（2）摆放：顶面、底面平行于水平面，前、后两侧面平行正平面。

（3）画三视图：先画反映实形的俯视图，然后再画主、左视图，如图 2－15（b）（c）所示。

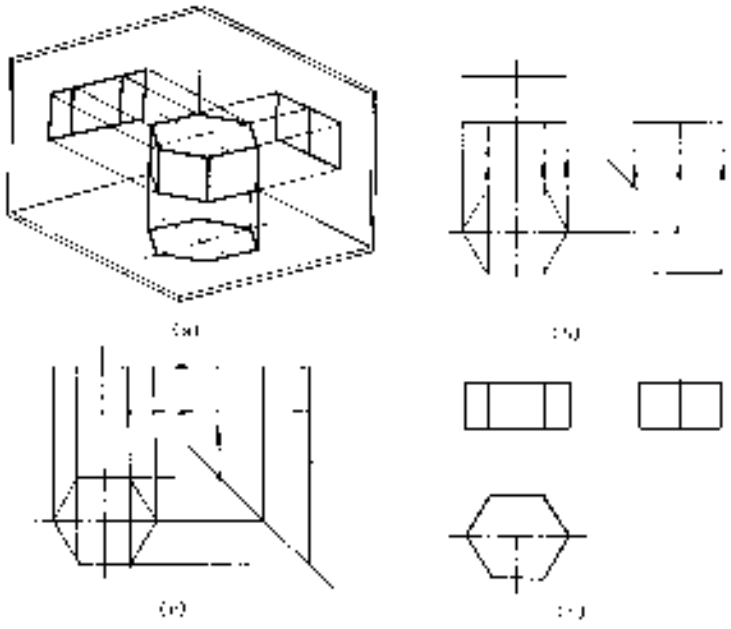
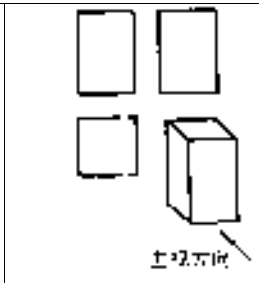
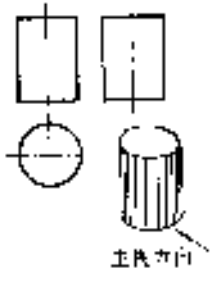
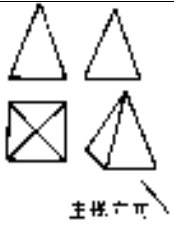
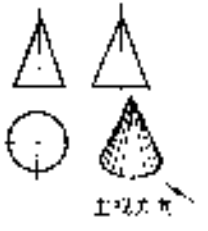
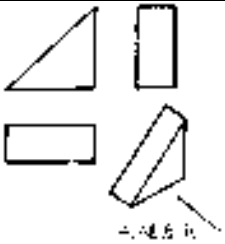
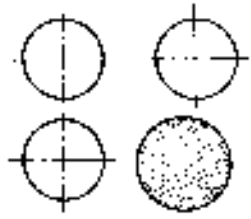


图 2－15　正六棱柱三视图的画图步骤

## 二、常见基本形体的三视图(见表 2－5)

表 2－5　常见基本形体的三视图

| 平面立体 | | | 回转体 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 三视图和立体图 | | 三视图特征 | 三视图和立体图 | | 三视图特征 |
| 四棱柱 |  | 像立体图一样放置时，三个视图是矩形 | 圆柱 |  | 轴线垂直于投影面时，两个视图是矩形，一个视图是圆 |
| 四棱锥 |  | 像立体图一样放置时，两个视图是三角形，一个视图是带对角线的矩形 | 圆锥 |  | 轴线垂直投影面时，两个视图是三角形，一个视图是圆 |

| 平面立体 | | | 回转体 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 三棱柱 |  | 像立体图一样放置时，两个视图是矩形，一个视图是三角形 | 圆柱 |  | 三个视图是等直径的圆 |

## 三、基本形体的尺寸标注

物体有长、宽、高三个方向的尺寸。在视图上标注尺寸时，应将三个方向的尺寸标注齐全。但每个尺寸一般只标注一次，并应注在相关的视图之间，由于尺寸标注，有时可省略不必要视图的绘制。

1. **平面立体的尺寸标注**　如图 2 – 16 所示。

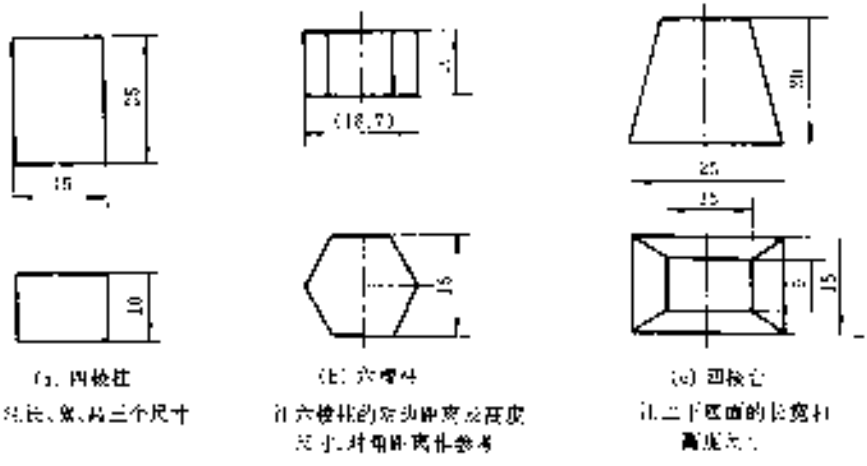


图 2 – 16　平面立体尺寸标注

2. **曲面立体的尺寸标注**　如图 2 – 17 所示。

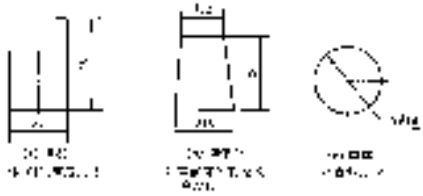


图 2－17　曲面立体尺寸标准

# 第四节　轴测图的画法

正投影由于作图方便,度量性好而被工程界广泛应用。但是正投影图缺乏立体感,为了帮助读图,工程上采用富有立体感、直观性强的轴测图作为辅助图样。

在轴测图中,物体上相互平行的直线,在轴测图中仍然平行;平行于轴的直线在轴测图中仍然平行于相应的轴测轴,且可度量;不平行于轴的直线用两端点坐标确定。圆的轴测投影一般为椭圆。

下面介绍国家标准《机械制图》GB 4458·3—84 规定中两种轴测图的画法。

## 一、正等轴测图(正等测)

1.正等测轴的画法

正等测的轴间角 $XOY = XOZ = YOZ = 120°$,如图 2－18 所示。绘图时 $OZ$ 轴一般处于垂直位置,$OX$ 轴、$OY$ 轴与水平成 30°角。为了作图方便、沿轴向的尺寸可按视图中相应实长度量取。

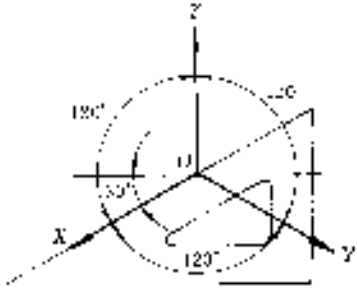
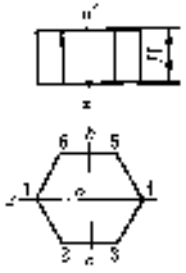
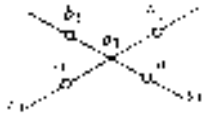
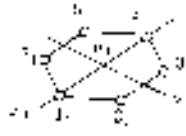
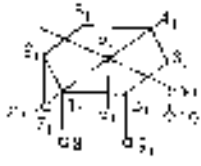



图 2－18　正等测图轴间角

2.正等测图的画法

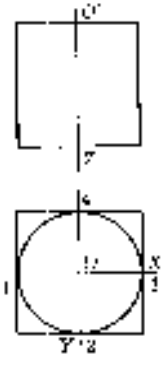
**例 1　画出正六棱柱的正等轴测图。已知条件及作图步骤见表 2－6。**

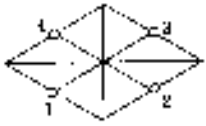
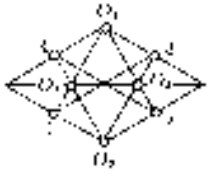
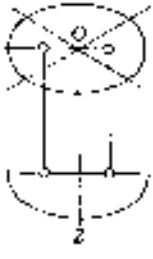
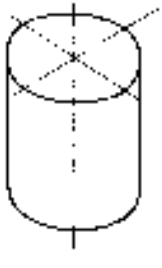
**表 2－6　正六棱柱的正等测图画法和步骤**

| 分析视图、确定坐标轴 | 作图步骤 | | |
|---|---|---|---|
|  <br>顶面和底面都是平行于水平面的正六边形确定顶面的中心为原点，画出坐标轴 | |  <br>(1)画轴测轴 $o_1x_1$、$o_1y_1$，在其上直接量得 $1_1$、$4_1$、和 $a_1$、$b_1$ 四点 |  <br>(2)过 $a_1$、$b_1$ 作 $o_1x_1$ 轴的平行线，在其上直接量得 $2_1$、$3_1$ 和 $5_1$、$6_1$ 四点，顺次连接得顶面的轴测图 |
| | |  <br>(3)由 $6_1$、$1_1$、$2_1$、$3_1$、沿 $o_1z_1$ 轴方向量取高度 $H$，得 $7_1$、$8_1$、$9_1$、$10_1$ 四点 |  <br>(4)依次连接 $7_1$、$8_1$、$9_1$、$10_1$ 四点，擦去多余线条后加深 |

**例 2　画出圆柱正等测图。作图步骤见表 2－7**

**表 2－7　圆柱正等测图画法和步骤**

| | 图　例 | 说　明 |
|---|---|---|
| 分析视图确定坐标轴 |  | 圆柱的顶面和底面都平行于水平面，而且是同样大小的圆。确定 $x$、$y$、$z$ 轴的方向和原点 $o$ 的位置，并作圆的外切正方形，切点为 1、2、3、4 |

| | 图　例 | 说　明 |
|---|---|---|
| 作图步骤 |  | 1 画出顶圆的轴测图<br>先画出轴测轴 $x$、$y$。沿轴向可直接量得切点 1、2、3、4。过切点分别作 $x$、$y$ 轴向的平行线，即得正方形的轴测图—菱形。而内切于正方形的圆，在轴测图上必成为内切于菱形的椭圆（该椭圆可用四心法画出） |
| |  | 过切点 1、2、3、4 作菱边的垂线，它们的交点；$o_1$、$o_2$、$o_3$、$o_4$ 即是椭圆的四个圆心，它们分别位于菱形的对角线上 |
| |  | 以 $o_1 1 = o_1 2 = o_2 3 = o_2 4$ 为半径，$o_3$、$o_4$ 为圆心，画出大圆弧 $\overset{\frown}{12}$、$\overset{\frown}{34}$，以 $o_3 1 = o_3 4 = o_4 2 = o_4 3$ 为半径，$o_3$、$o_4$ 为圆心，画出小圆弧 $\overset{\smile}{14}$、$\overset{\smile}{23}$ 便完成顶圆的轴测图（这种方法称为正等测椭圆的四心近似画法）。从图中可以看出，椭圆的长、短轴必定位于菱形的对角线上 |
| |  | 2.圆柱的底圆画法<br>底圆和顶圆在轴测图上是两个大小相同的椭圆，只是相差一个圆柱高度的距离。因此，只要在 $Z$ 轴上直接量取高度后，再由项面椭圆的四个圆都向下量度圆柱的高度距离，即可得底面椭圆各个圆心的位置，并由此画出底面椭圆（这种方法称移心法） |
| |  | 3.画出两个椭圆相切的轮廓线<br>4.擦去多余的线条，加深后得圆柱体的正等测图 |

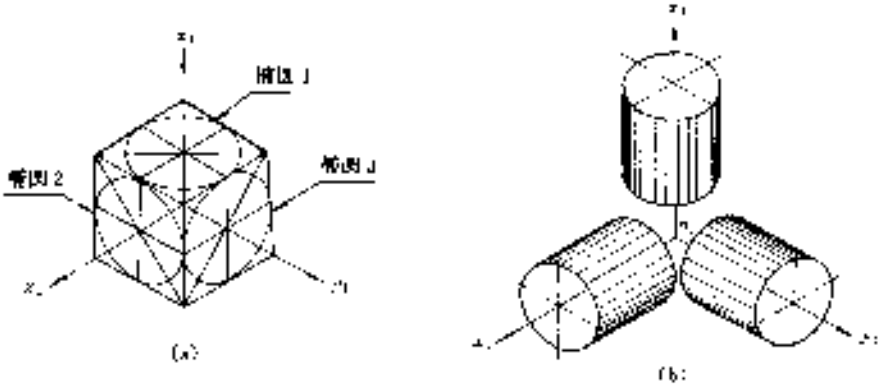


图 2－19　三向正等测图的画法

画圆柱正等测图时，应首先分析圆柱两端圆所处的位置，当圆分别平行正面、侧面、水平面时，圆柱正等测图如图 2－19 所示。

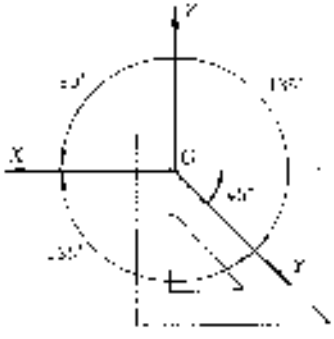


图 2－20　斜二测图轴角

## 二、斜二等轴测图（斜二测）

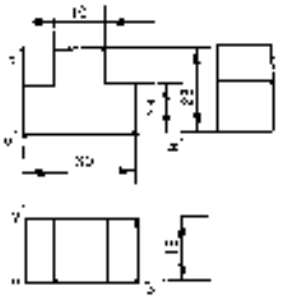
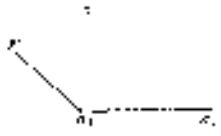
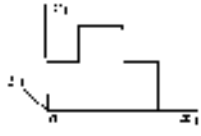
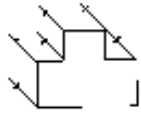
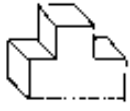
1. 斜二测轴的画法　斜二侧的轴间角 $XOZ = 90°$，$XOY = ZOY = 135°$。绘图时 $OZ$ 轴处于垂直位置；$OX$ 处于水平位置；$OY$ 轴与水平成 45°角，如图 2－20 所示。画图时，沿 $OX$ 轴和 $OZ$ 轴方向的尺寸按三视图上相交长度量取，$OY$ 轴方向缩短一半，即视图尺寸的三分之一。

由于斜二侧图轴间角 $XOZ = 90°$，且 $XOZ$ 面平行轴测投影面，所以能反映物体正面的实形，画图简便，特别适用于画该平而圆比较多形体的轴测图。

2. 斜二测图的画法

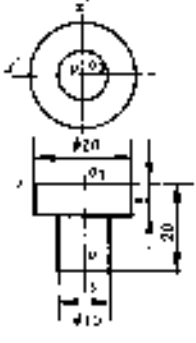
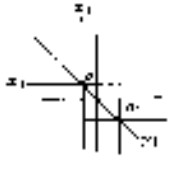
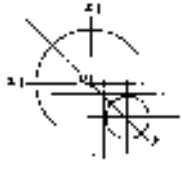
例 1　画出凸块斜二测图。已知条件及作图步骤见表 2－8。

表 2－8　平面立体斜二测图的画法

| 分析现图、确定坐标轴 | 作　图　步　骤 | |
|---|---|---|
|  |  |  |
| | (1)根据视图确定的原点与各轴位置，画出轴测轴 | (2)按尺寸作出平面体前面的图形 |
| 该件为柱状，其前后面一样并放成平行于坐标面的位置。在视图上，取前面左下角的顶点为原点，画出坐标轴 |  |  |
| | (3)从形体前面各角顶点引 $o_1y_1$ 轴的平行线，并取其宽度尺寸的一半，得后面各角的顶点 | (4)参考前面图，连接后面各角的顶点<br>(5)擦去多余线条，加深轮廓线，即完成斜二测图 |

例 2　画出阶梯圆柱的斜二测。已知条件和作图步骤见表 2－9。

表 2－9　阶梯圆柱斜二测图的画法和步骤

| 分析视图、确定坐标轴 | 作图步骤 | | |
|---|---|---|---|
|  | |  |  |
| | | (1)画出轴测轴 $o_1x_1$、$o_1y_1$、$o_1z_1$，并自原点 $o_1$ 在 $o_1y_1$ 轴上依次截取大、小圆柱轴长的一半，定出各自的前后端面圆的圆心 | (2)分别画出大、小圆柱的前、后端面圆的轴测图 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 阶梯圆柱的各端面都是正圆，因此将前后端面放成平行坐标面的位置。作图方便确定原点 $o$，画出坐标轴 | 作图步骤 |  <br>(3)分别画出大、小圆柱前、后端面圆的切线 |  <br>(4)检查，擦去多余的钱条，加深轮廓线，即完成该件斜二测图 |

# 第五节　组合体的视图及尺寸标注

由两个或两个以上基本形体所构成的物体作称为组合体。

## 一、组合体的分类

1.切割类　由基本形体切去某些形体而形成的组合体，如图 2－2(a)所示

2.叠加类　由若干基本形体叠加而形成的组合体，如图 2－21(b)所示。

3.综合类　叠加类与切割类的综合，如图 2－21(C)所示。

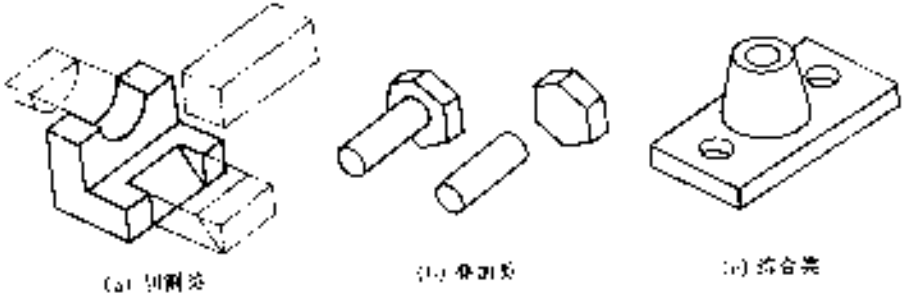


图 2－21　组合体的分类

## 二、组合体各形体之间的表面连接关系

各形体间的表面连接关系通常可分为不平齐、平齐、相切、相交等。掌握各基本形体表面间的连接关系，对画组合体视图及读图有着十分重要的实境意义。

1.不平齐的画法　当两形体表面不平齐时，中间有线隔开，如图 2－22 所示。

2.平齐的画法　当两形体表面连接平齐时，表明两表面处于同一平面，所以中间无线隔开，如图 2－23 所示。

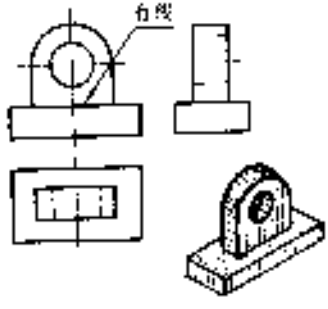


图 2－22　不平齐

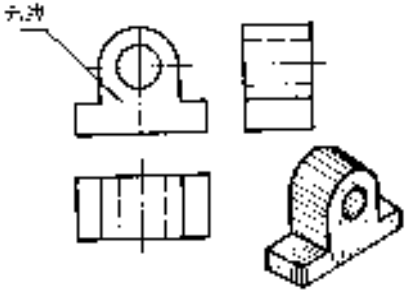


图 2－23　平齐

3.相切的画法　当两形体相切时，表面光滑过渡，在相切处不存在交线，如图 2－24 所示。

4.相交的画法　当两形体表面相交时，应画出两表面产生的交线，如图 2－25 所示。

相贯线的画法　曲面立体与曲面立体相交，称为相贯，其交线称为相贯

线。相贯线是相交两物体表面的共有线，也是两物体的分界线，通常为封闭的空间曲线。

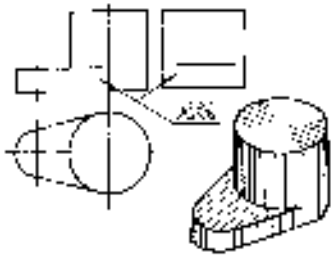


图 2－24　形体相切

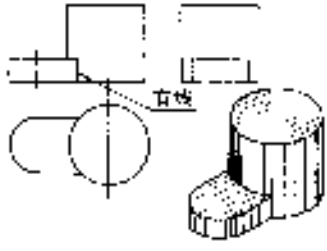


图 2－25　形体相交

两个回体表面的相贯线是化工设备及管道中常见的形式，如图 2－26 所示。现将相贯线的简化画法和特殊情况相贯线的画法介绍如下。

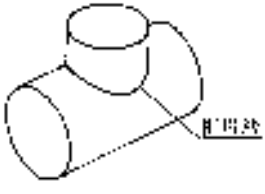


图 2－26　两圆柱表面相贯形成相贯线

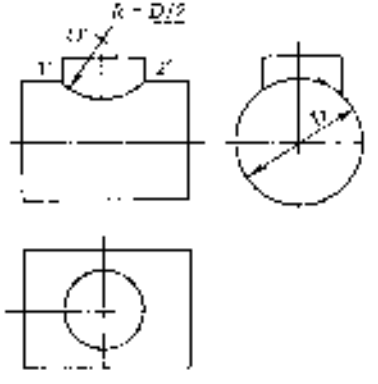


图 2－27　相贯线的简化画法

(1)两个不同直径圆柱垂直正交相贯线的简化画法，如图 2－27 所示，以正面投影轮廓线的交点 1′或 2′为圆心，以 $R$(大圆柱的半径)为半径画圆弧交小圆柱轴线于 $O'$，再以 $O'$为圆心，以 $R$ 为半径画圆弧连接 1′和 2′，即得用近

似画法画出的相贯线。相贯线的特点是:圆弧总是向大圆柱轴线方向弯曲。

(2)特殊情况下相贯线的画法,相同直径两圆垂直正交且轴线平行正面时,相贯线的正面投影为过两轴线交点的两相交直线,如图 2 – 28 所示。圆柱穿孔的相贯线见表 2 – 10。

圆柱体和球体相贯,且圆柱体轴线通过球心,相贯线的画法如图 2 – 29 所。

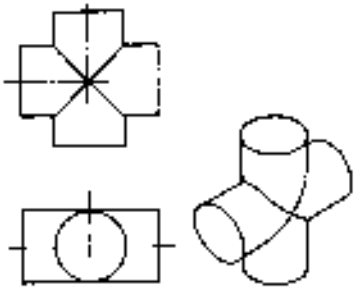


图 2 – 28　等直径两圆柱体的垂直相交

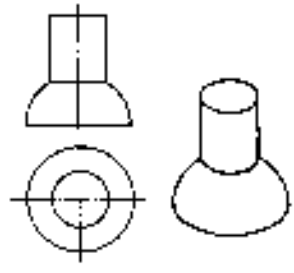
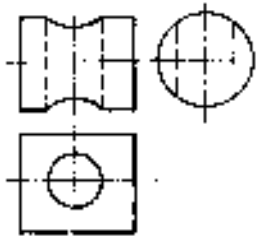
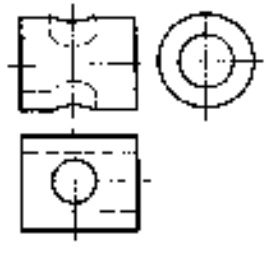
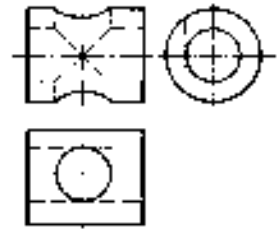


图 2 – 29　圆柱与球体正交的相贯线

表 2 – 10　圆柱穿孔的相贯线

| 型式 | 轴上圆柱孔 | 不等径圆柱孔 | 等径圆柱孔 |
|---|---|---|---|
| 投影图 |  |  |  |
| 相贯线段影形状 | 曲线向着圆柱轴线弯曲 | 曲线向着大孔轴线弯曲 | 过两轴线交点的相交直线 |

## 三、组合体视图的画法

画组合体视图的基本方法为形体分析法。形体分析法就是假想把叠加类组合体分解为几个较简单的基本形体，将切割类的组合体还原成基本形体，并确定它们的组合形成式和相互位置。下面举例说明画组合体视图的方法及步骤。

例 1　画图 2－30 所示支架的三视图。

1.形体分析　支架可分解为底板（四棱柱）、立板和圆筒二部分，如图 2－31 所示。在底板上钻两个圆孔，立板左、右两个侧面与圆筒的外圆柱面相切。

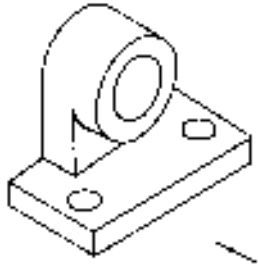


图 2－30　支架

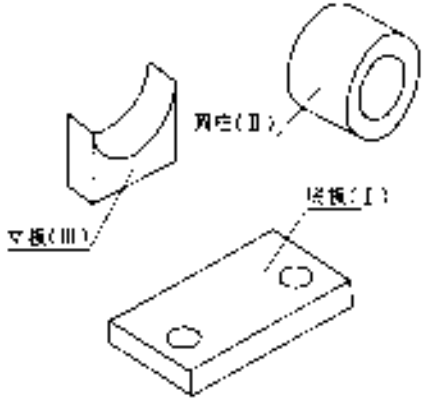



图 2－31　支架的分解图

2.确定主视图

主视图是视图中最重要的视图，一般选择组合体自然安放位置和反映形状特征最明显的视图作为主视图。图 2－30 所示支架，选择箭头所示方向作

为主视图的投影方向。

主视图确定后,俯视图和左视图也就随着确定了。

3.画三视图

(1)布图　是指确定各视图在图纸上的位置。布图前,先把图纸的边框和标题栏的边框画出来。各视图的位置要匀称,并注意两视图之间要留出适当的距离,以便标注尺寸。确定各视图的位置后,画出作图基准线,如图 2 – 32。

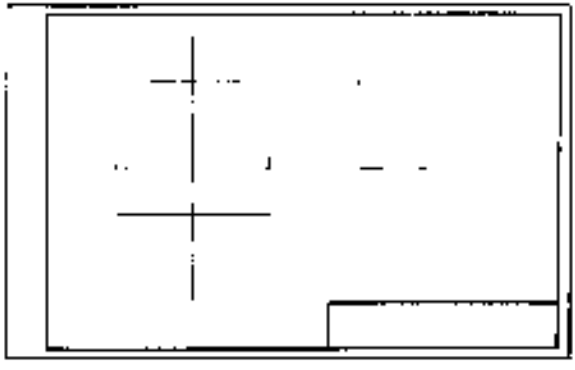


图 2 – 32　画边框线及作图基准线

(2)画底稿　根据形体分析结果,逐步画出各基本形体的三视图。为了保证正确的投影关系和提高作图速度,三个视图要同时绘制,应先画主要基本形体,然后画其他部分和细节。其画图步骤如图 2 – 33 所示。

(3)检查描深　画完底稿后,按照画图顺序及投影规律进行检查修改。需要特别注意的是基本形体组合时的连接关系,即相切与相交、平齐与不平齐、是否产生相贯线等。检查无误后,再根据线型描深,如图 2 – 33(d)所示。

例 2　画出图 2 – 34 所示座体的三视图。

座体为一组合体可以看作是在长方体上切割去Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ部分形体后所形成的,如图 2 – 35 所示。其作图步骤如图 2 – 36 所示。

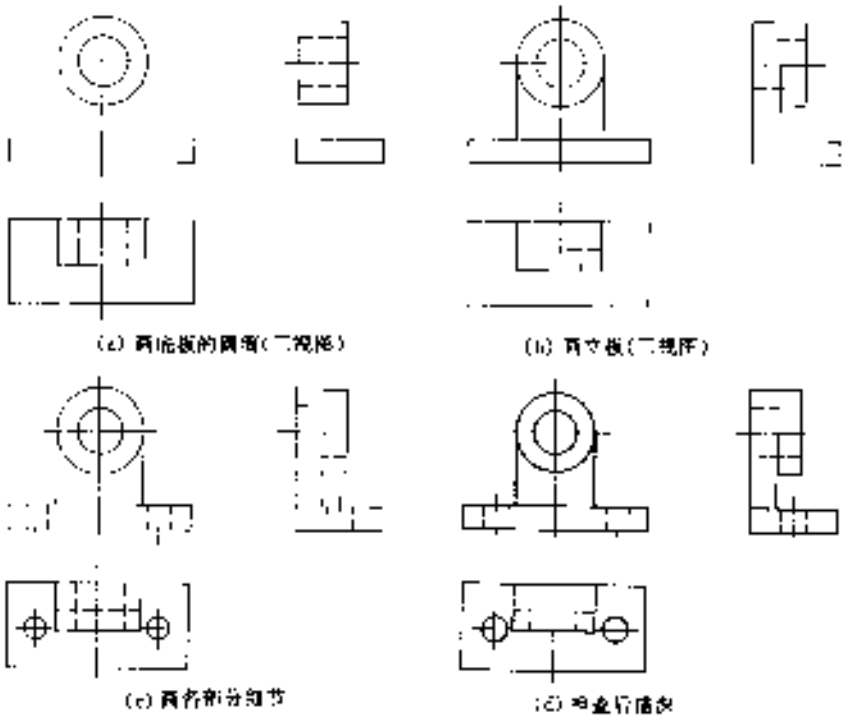


图 2－33　支架的画图步骤

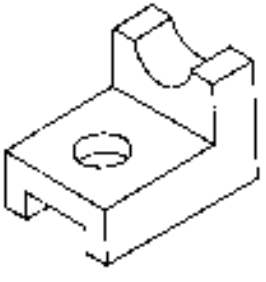


图 2－34　座体

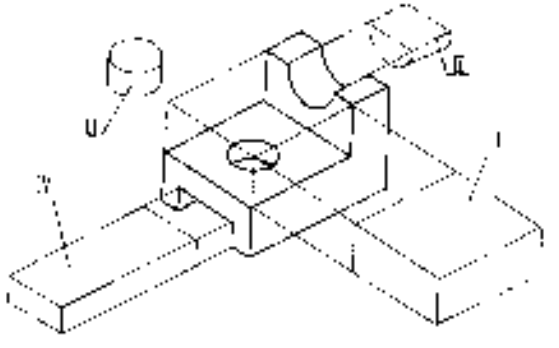


图 2－35　座体的分解图

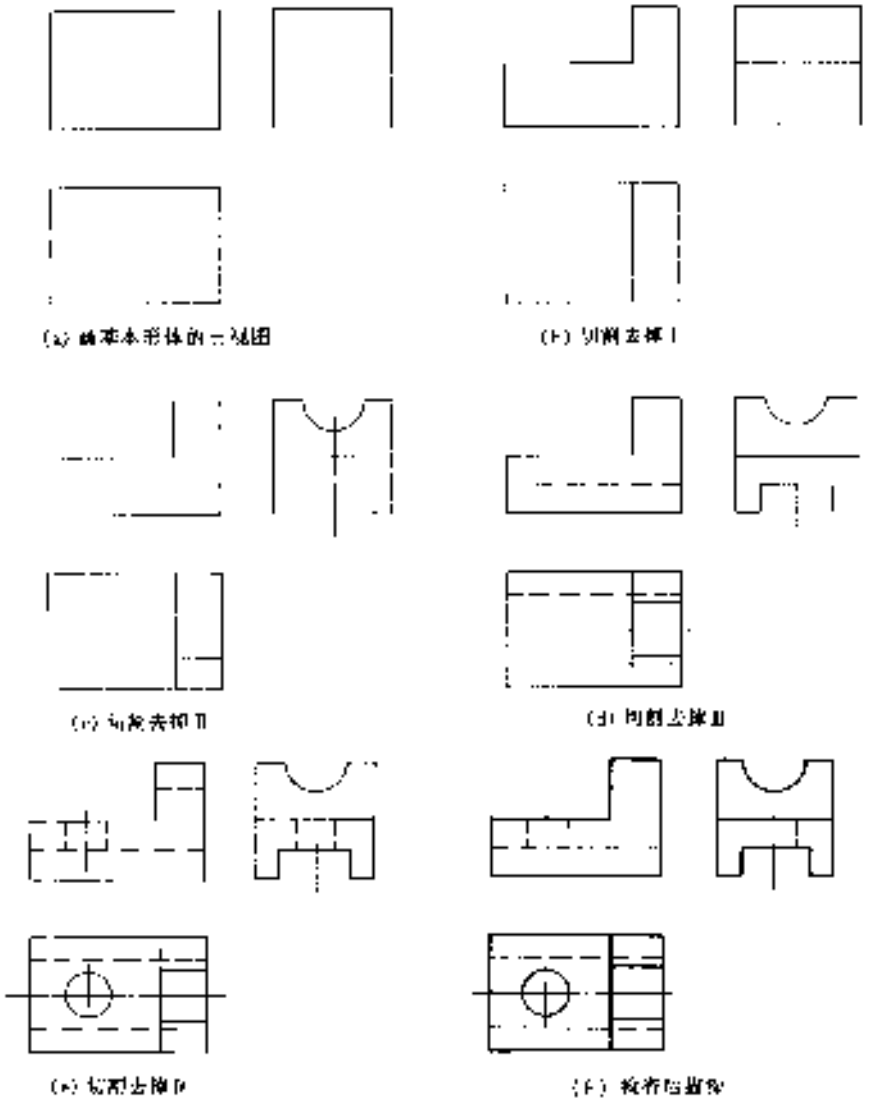


**图 2－36　座体作图步骤**

**例 3　画图 2 – 37 所示接头的三视图**

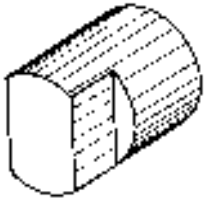


图 2 – 27　接头

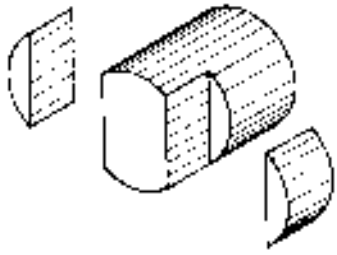


图 2 – 38　接头分解图

平面截切圆柱，根据平面相对圆柱轴线的相对位置不同，可产生的断面形状有三种情况，本教材只讲两种，即垂直轴线和平行轴线截切圆柱。如表 2 – 11 所示。

表 2 – 11　平面与圆柱相交的截交线

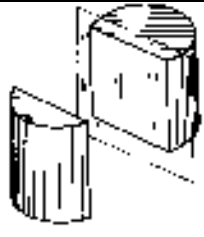
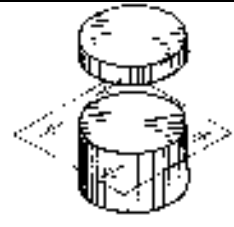
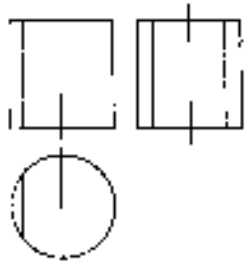
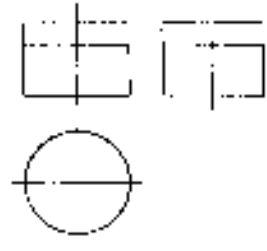
| 截平面的位置 | 平行于轴线 | 垂直于轴线 |
|---|---|---|
| 截交线的形状 | 矩　形 | 圆 |
| 立体图 |  |  |
| 投影图 |  |  |

图 2 – 37 所示接头是由圆柱体前、后切去两部分而形成的，其又示于图 2 – 38，所用的截平面是垂直轴线和平行轴线的两个截平面组成。其作图步骤如图 2 – 39。

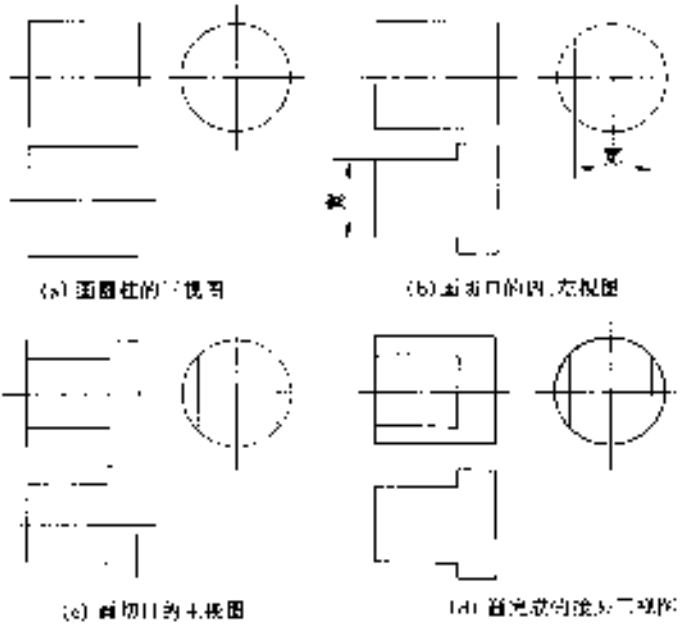


图 2－39　接头的作图步骤

## 四、组合体的尺寸标注

### (一)组合体尺寸标注的方法及步骤

在图样上标注尺寸,应掌握形体分析法,并要做到“完整、正确、清晰”。根据形体分析法及尺寸的作用,组合体的尺寸可分为三类尺寸:

1.定形尺寸　表示各基本形体形状大小的尺寸,如图 2－40(a)所示。

2.定位尺寸　确定组合体中各基本形体之间相对位置的尺寸,如图 2－40(b)所示。

3.总体尺寸　表示组合体总长、总宽、总高的尺寸。

下面以图 2－41　支架为例说明组合体的尺寸标注的步骤。

1.形体分析　如图 2－40,将支架分解为底板、立板、圆柱三个部分。

2.选定尺寸基准　基准是指标注尺寸的出发点。任何物体都有长、宽、高三个方向的基准,通常选择组合体的底面、对称面、端面、轴线等作为尺寸基准。如图 2－41 所示支架,选其左、右对称面、后面、底面为长、宽、高三个方向的尺寸基准。

3.标注各基本形体的定形尺寸　顺序是先注大的基本形体尺寸,后注小

的基本形体尺寸底板长 64、宽 30、高 8，两孔直径 9。对于两个以上相同的基本形体按对称或有规律分布时，只标注一个基本形体的尺寸，并在前面加注数量，如 2 – $\phi$9。

圆柱直径 $\phi$28、长 18，通孔直径 $\phi$16。

立板有 28、30、11、28 四个尺寸。但是 28 与圆柱直径 $\phi$28 相等且立板与圆柱相切，所以不标注 28、30、28 三个尺寸，只标注立板宽度 11 即可

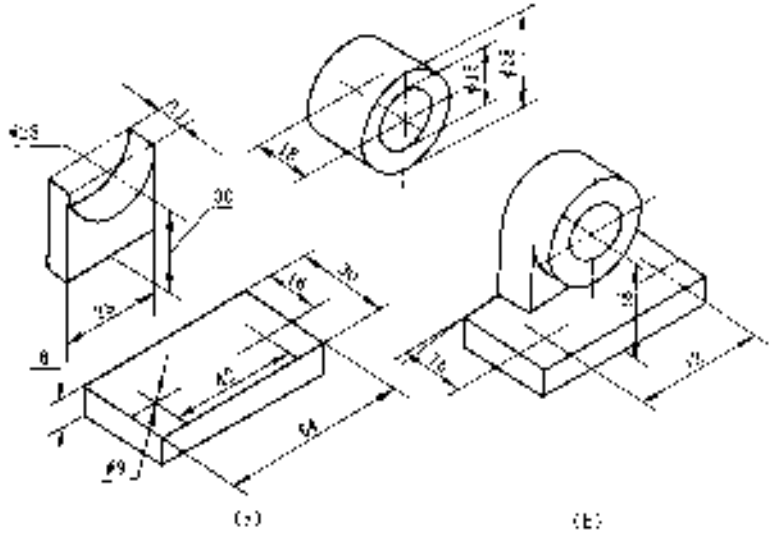


图 2 – 40　支架的尺寸

4. 标注定位尺寸　定位尺寸应包括长宽高三个方向的定位尺寸，如图 2 – 40 所示。确定圆筒位置的尺寸的高度方向尺寸 38，表示圆筒轴线相对底板底面的高度；长度定位与宽度定位的尺寸，由于圆筒位于对称平面上并与底板后面平齐，所以不标注；底板上两个圆孔的位置由 16 和 42 两个尺寸确定。

5. 标注总体尺寸　支架的总长是 64，总宽是 30，总高 52。

总体尺寸常与定形、定位尺寸合用。如支架的总长 64、总宽 30 也是底板的定形尺寸；总高由圆筒定位尺寸 38 加圆半径 $R$14 确定，所以总高不标注，否则将成为多余尺寸。

(二)标注尺寸的注意事项

为了便于阅读、查找尺寸，应严格遵守标注尺寸的基本规定，并要注意以下几点：

(1)同一个基本形体的定形尺寸和有关定位尺寸,要尽量集中标注在一个或两个视图上,以便于看图。如图 2 – 41 中圆筒的尺寸、底板的尺寸分别集中在主视图和俯视图上。

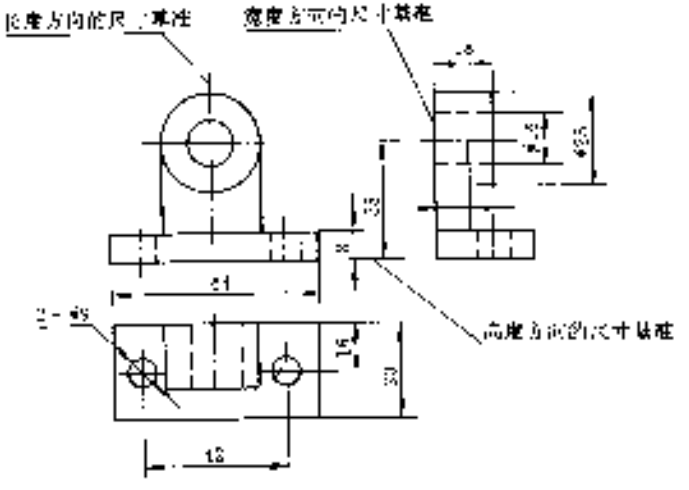


图 2 – 41　支架尺寸标注及定位基准

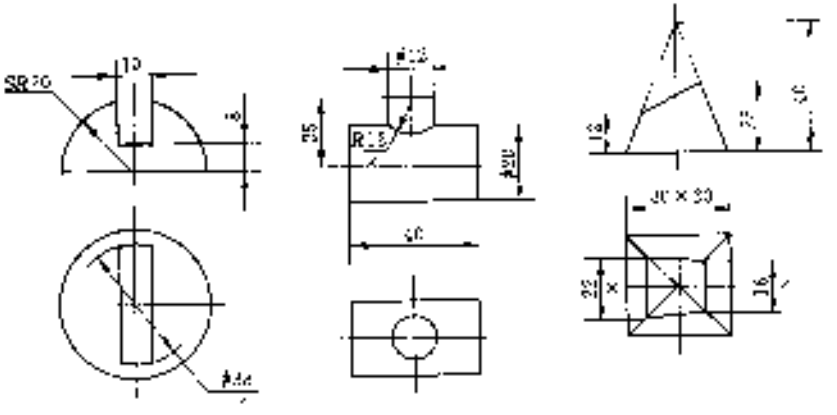


图 2 – 42　交线上不应标注尺寸

(2)尺寸应尽可能标注在表达形体特征的视图上,并尽量避免在虚线上标注尺寸。

(3)尺寸应尽量标注在视图之外,且布置在两个视图之间,以保证尺寸的清晰及视图之间的联系。

(4)交线是在加工中自然形成的,所以不应在交线上标注尺寸,如图 2 – 42 所示。

# 第六节　读组合体三视图

运用投影原理，根据物体的三视图想象出空间物体的结构形状，这一思维过程称为读图。读图的基本方法有形体分析法和线面分析法。

## 一、形体分析法

把比较复杂的组合体视图，接线框假想分解成若干基本形体的视图，然后运用投影规律，想象出各基本形体的形状和相对位置，最后确定组合体的整体结构形状。

用形体分析法读组合体三视图的步骤为：

划分线框分部分；

对照投影想形状；

综合起来出整体。

下面以图 2－43 为例说明读组合体视图的方法步骤。

1.划分线框分部分　先大致看一下三个视图，找出其中一个视图（一般为主视图），该视图宜分成若干个线框。如图 2－43（a）的主视图可分为三个线框（即三部分）。这样设想支架是由Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ三个部分组成。

2.对照投影想形状　根据投影关系，找出每一部分的其余两个视图上的投影，联系起来想出每一部分的形状。想形状时应大致遵守先想主要部分，后想次要部分 先想整体，后想细节这一过程。如图 2－43（b）所示，形体Ⅰ是长方体，在上面钻了两个孔。如图 2－43（c）所示，形体Ⅱ也是一个长方体，在上方切去半个圆柱。如图 2－43（d）所示，Ⅲ部分为三棱柱。

3.综合起来出整体　在读懂每个形体的基础上，再根据整体的三视图，找出它们之间的相对位置关系，综合起来想出组合体的整体形状。如从图 2－43（a）中可以清楚的看到，形体Ⅱ在形体Ⅰ的上面，左右方向的中间并与后面平齐 形体Ⅲ在形体Ⅰ的上面的中间并在形体Ⅱ的前面。这样想出整体形状，如图 2－43（e）所示。

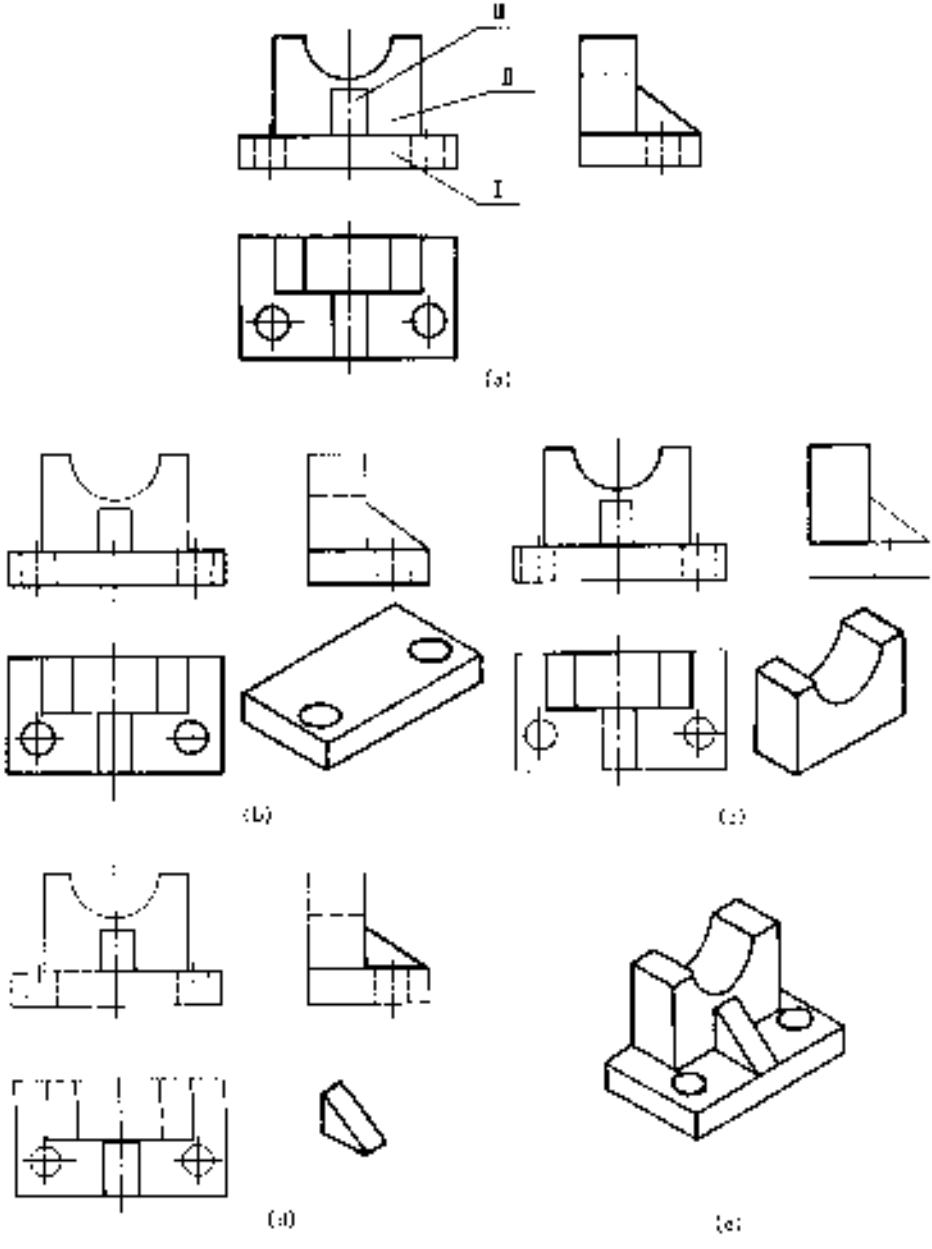



**图 2－43　支架的读图步骤**

## 二、线面分析法

运用点、线、面的投影规律，分析视图中的线条、线框的含义和空间位置，从而把视图读懂的方法，称为线面分析法。

读组合体视图应以形体分析法为主。对切割类组合体中较复杂且难以读懂，就要结合线面分析法，才能想出它的形状。

（一）视图上每一条线的含义可能有三种情况。

1. 表面交线的投影　图 2－44 中的 $M$ 为两平面交线；图 2－45 中的 $N$ 为平面与曲面的交线。

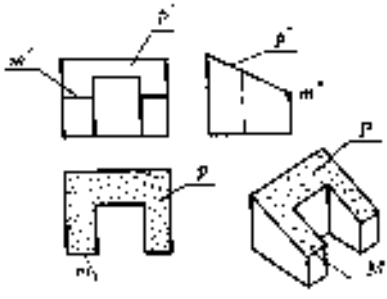


图 2－44

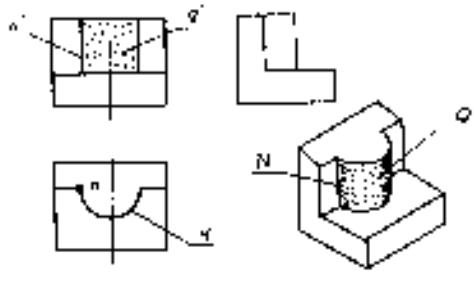


图 2－45

2. 有积聚性面的投影　图 2－44 中的 $P$ 为平面投影；图 2－45 中的 $Q$ 为曲面的投影。

3. 曲面最外素线的投影　图 2－46 中的 $L$ 为圆柱面的最左素线。

（二）视图中每一个线框的含义可能有四种情况。

1. 平面的投影　图 2－44 中的 $P$ 所示。

2. 曲面的投影　图 2－45 中的 $Q$ 所示。

3. 曲面与其相切平面的投影图 2－47 中的 $A$ 面所示。

4. 通孔、洞的投影图 2－46 中的 $B$ 孔所示。

（三）视图上相邻两个线框代表两个面：相交的两个面或错开的两个面。

下面以图 2－48 所示物体为例说明应用线面分析法的读图步骤。

1. 以形体分析看大致　如图 2－48（a）所示物体三视图。从三视图，通过形体分析可初步想象出，物体是由长方体切割而成，如图 2－48（b）和 2－48（c）。

2.**用线面分析攻难点**　**如图** 2－48(a)**线框** $a$ **对应的投影** $a'$**和** $a'$**,应用线面分析可知道** $A$ **面为侧垂面。因此可知用侧垂面切去一个三棱柱。由** $b$ **找出对应的投影** $b'$**和** $b'$**,可知道** $B$ **面为一般位置平面,如图** 2－48(c)**所示。所以是由一般位置平面切去一个三棱锥。最后想象出物体的完整形状,如图** 2－48(d)**所示。**

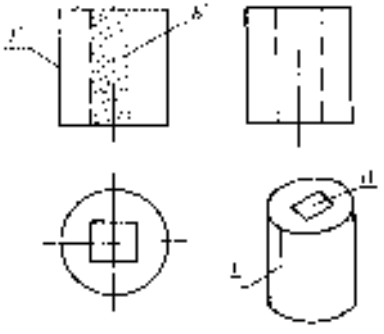


**图** 2－46

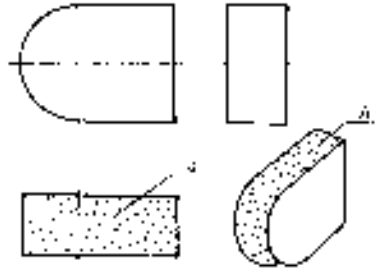


**图** 2－47

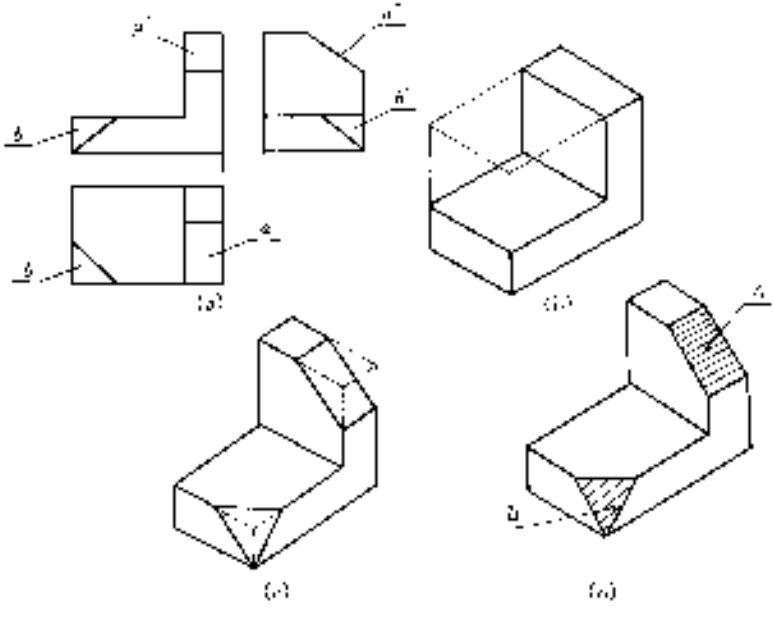


**图** 2－48　**线面分析法读图**

## 三、补视图和补缺线

补视图和补缺线是培养读图能力的一种重要方法，也是检验读图能力的重要手段。

1.补视图　已知两个视图补画第三视图，运用形体分析法和线面分析法，想象出物体形状，在此基础上，把第三视图补画出来。

例 1　已知组合体的两个视图，补画第三视图，如图 2－49　(a)所示。

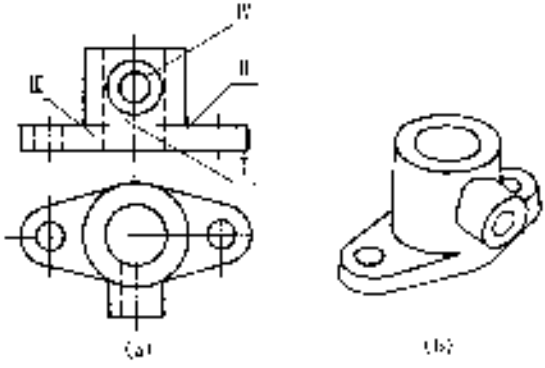


图 2－49　已知两视图想形状

(1)根据两个视图想象出该组合体的形状，从图 2－49(a)中可知该组合体由四部分组成：Ⅰ—大圆筒；Ⅱ、Ⅲ、—圆头平板；Ⅳ—小圆筒。圆头平板与大圆筒相切并有一个圆孔；小圆筒与大圆筒相贯，如图 2－49(b)。

(2)补画第三视图的过程如图 2－50 所示。

例 2　已知物体的主视图和左视图、补画俯视图，如图 2－51(a)所示。

从图 2－51(a)中可以看出，该物体是在圆柱的左前方开一不通槽，然后钻一通孔形成，如图 2－51(b)所示。补画俯视图的步骤见图 2－52 所示。

2.补缺线　主要是利用形体分析法和线面分析法，分析已知视图并补全图中遗漏的图线，使视图表达完整、正确。

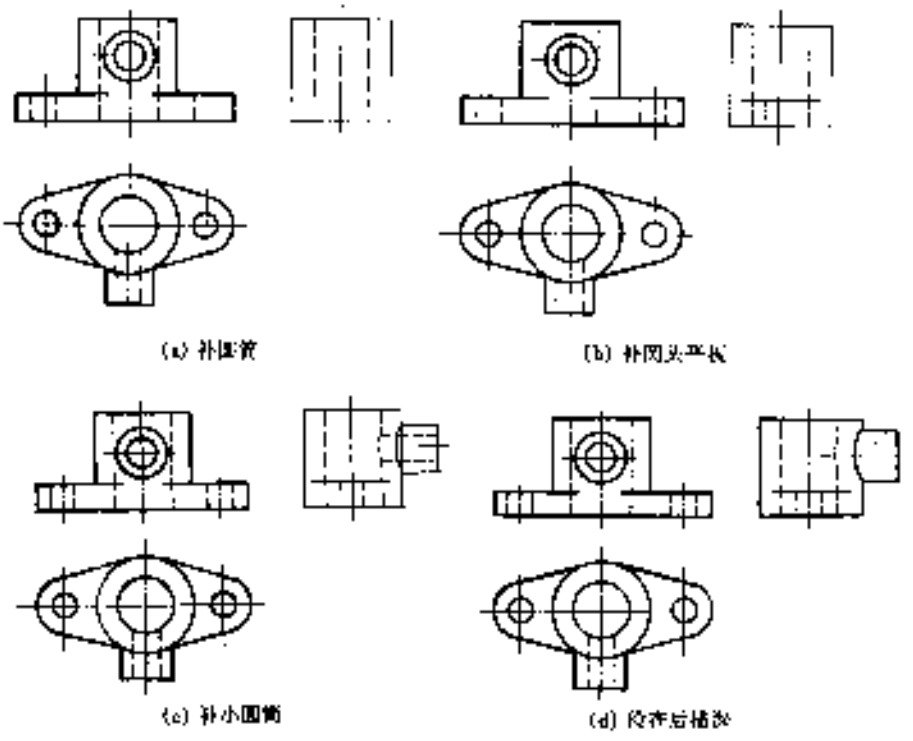


图 2－50　补视图步骤

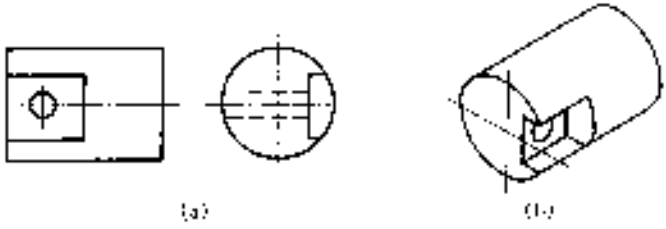


图 2－51　已知两视图想形状

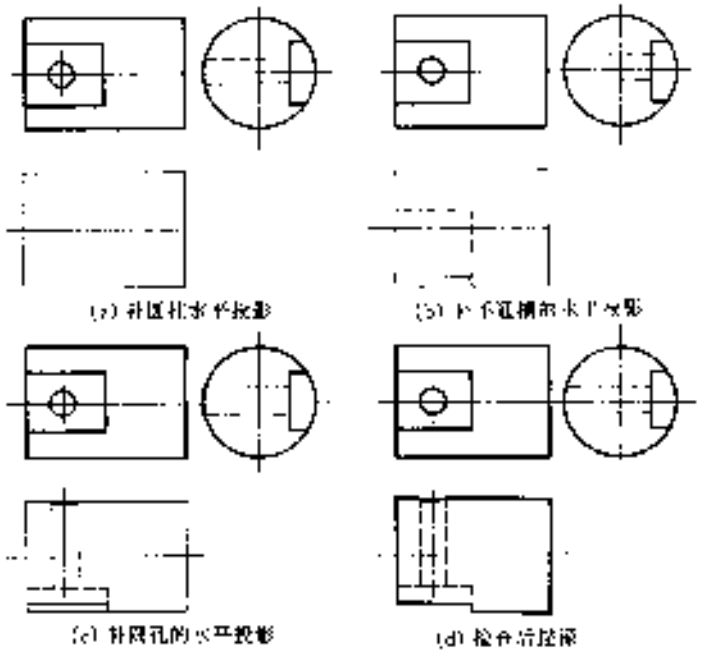


图 2 – 52　补视图的步骤

**例　已知物体三视图，补画图中的缺线。其过程如图 2 – 53 所示。**

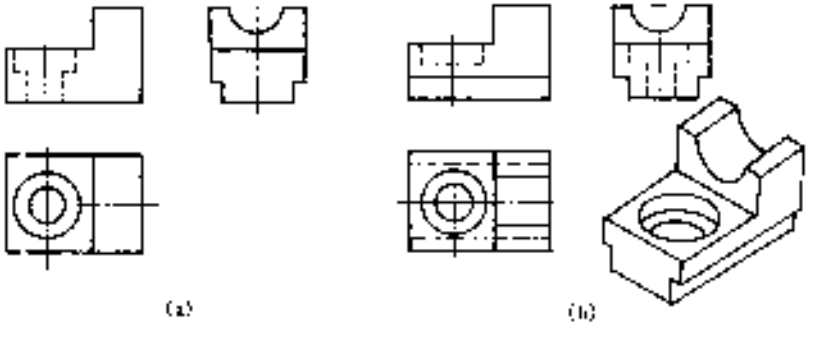


图 2 – 53　补缺线

# 第三章　组　合　体

顾名思义,由两个或两个以上基本体所组成的立体,称为组合体,它是相对于基本立体而言的。因此,可以说除基本立体之外的一切立体都是组合体。

## 第一节　组合体的形体分析

### 一、形体分析法

任何复杂的物体,仔细分析起来,都可看成是由若干个基本几何体组合而成的。图 3 – 1a 所示的轴承座可以看成是由圆筒、支承板、肋板和底板等四部分所构成,如图 3 – 1b 所示。因此,在画组合体三视图时,就可采用‘先分后合’的方法,即先想象将组合体分解成若干个基本几何体,然后按其相对位置逐个画出各基本体的投影,综合起来,即得到了整个组合体的视图。这样,就可把一个复杂的问题分解成几个简单的问题加以解决。这种为了便于画图和看图,通过分析将物体分解成若干个基本几何体,并搞清楚它们之间相对位置和组合形式的方法,称为形体分析法。

### 二、组合体的组合形式

组合体的组合形式,一般可分为切割型组合体、叠加型组合体,而常见的则是这两种形式的综合,如图 3 – 1 所示。对于某些形体,既可看作是由叠加方式形成的,也可看作是由切割方式形成的,如图 3 – 2 所示。因此,叠加和

切割只具有相对意义。在进行具体分析时，应以易于作图和理解为原则。

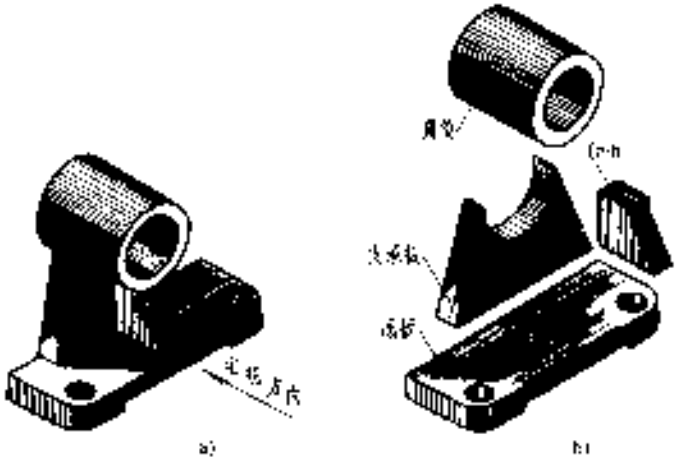


图 3－1　轴承座的形体分析

1. 切割型组合体

基本体被平面截切后形成的形体，称为切割型组合体。切割立体的平面称截平面。截平面与立体表面的交线称为截交线。画图时，可先画出基本体的三视图，然后逐个画出被切部分的投影。

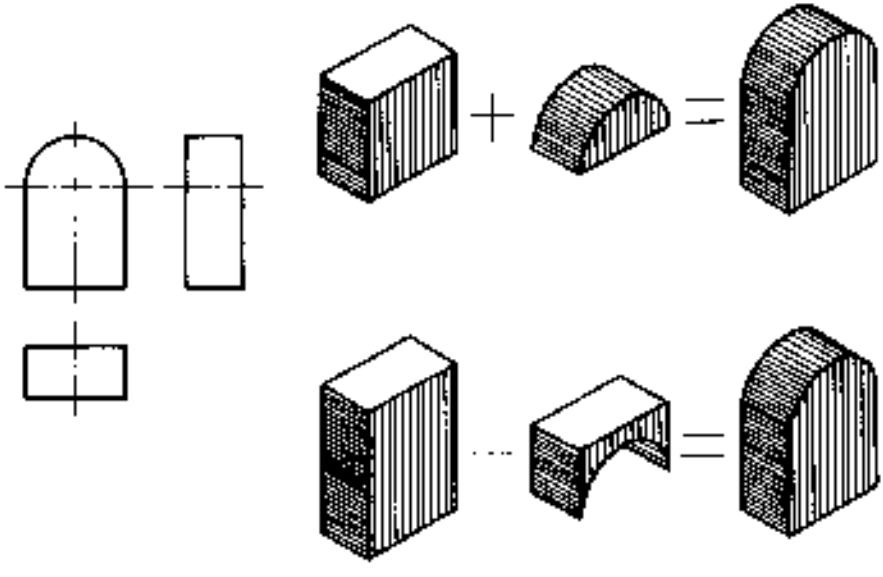


图 3－2　叠加与切割的相对性

(1)平面切割平面立体　图 3－3a 所示的物体,可看成是长方体经切割后而形成的。画图时,可先画出完整长方体的三视图,然后逐个画出被切部分的投影,如图 3－3c、d 所示。

由作图可知,画切割体的关键在于求切平面与立体表面的截交线,以及切平面之间的交线。

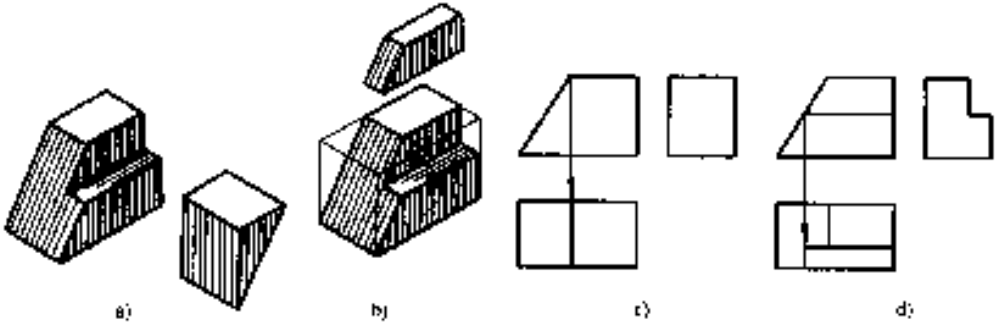
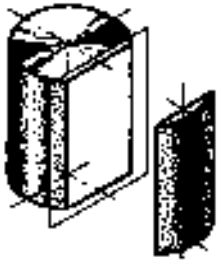
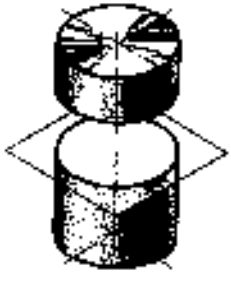
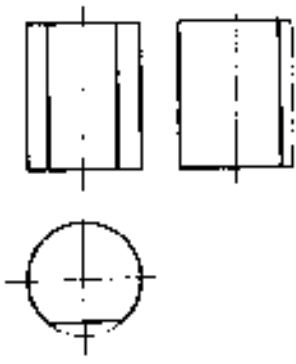
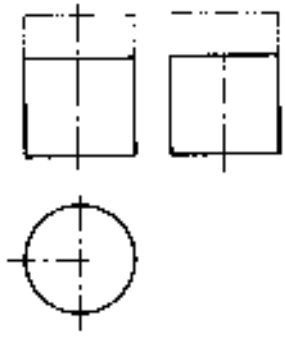
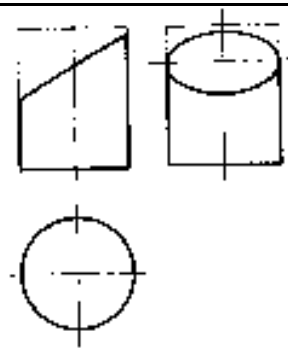



图 3－3　平面切割平面立体

(2)平面切割圆柱　根据截平面相对于圆柱轴线的位置不同,截交线有三种形式,见表 3－1。

表 3－1　截平面和圆柱轴线的相对位置不同时所得的三种截交线

| 截平面的位置 | 与轴线平行时 | 与轴线垂直时 | 与轴线倾斜时 |
|---|---|---|---|
| 轴测图 |  |  |  |

| 截平面的位置 | 与轴线平行时 | 与轴线垂直时 | 与轴线倾斜时 |
| --- | --- | --- | --- |
| 投影图 |  |  |  |
| 截交线的形状 | 矩　形 | 圆 | 椭　圆 |

**例** 3 – 1　**画出中间开槽圆柱的三视图**

**如图** 3 – 4a **所示，圆柱被一个水平面和两个侧平面组合切割。因此，可根据截断面投影的积聚性和真实性作图。**

**作图时，应注意两点：**

1）**因圆柱最前、最后素线在开槽部位均被切去一段，故侧面投影的外形轮廓线，在开槽部位向内“收缩”，其收缩程度与槽宽有关。**

2）**注意区分槽底侧面投影的可见性　槽底是由两段直线、两段圆弧构成的平面图形，其侧面投影积聚成的直线，中间部分（**$e''\rightarrow f''$**）是不可见的，应画成虚线。**

（3）**平面切割圆球　圆球被任意方向的平面截切，其截交线都是圆。当截平面为投影面平行面时，截交线在所平行的投影面上的投影为一圆，其余两面投影积聚为直线，如图** 3 – 5 **所示。该直线的长度等于圆的直径，其直径的大小与截平面至球心的距离** $B$ **有关。**

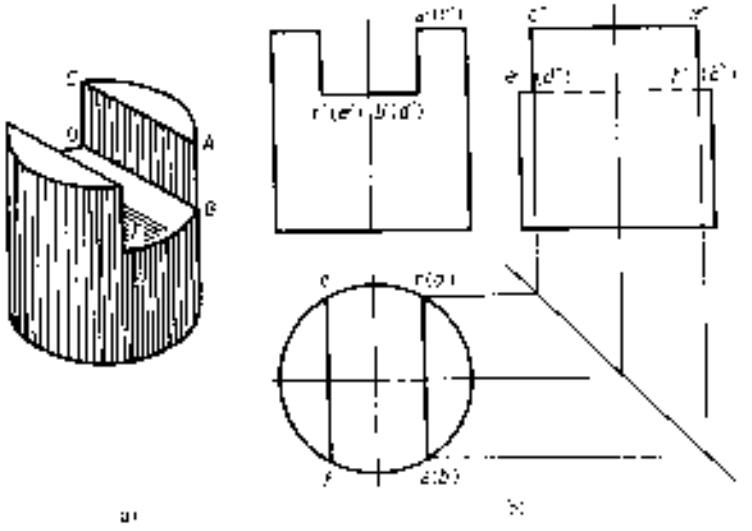


图 3－4　圆柱开槽的三视图

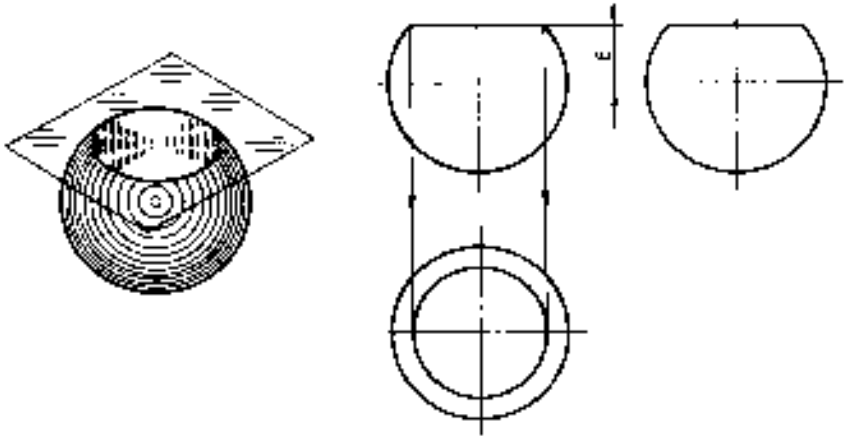


图 3－5　球被水平面截切的截交线

例 3－2　画出开槽半圆球的三面投影(图 3－6a)

分析：由于半圆球被两个对称的侧平面和一个水平面截切，所以两个侧平面与球面的截交线各为一段平行于侧面的圆弧，而水平面与球面的截交线为两段水平的圆弧，两个侧平面与水平面之间的两条交线均为正垂线。

作图：首先画出完整半圆球的三面投影，再根据槽宽和槽深尺寸依次画出正面、水平面和侧面投影。作图的关键在于确定圆弧半径 $R_1$ 和 $R_2$，具体作法如图 3－6b、c 所示。

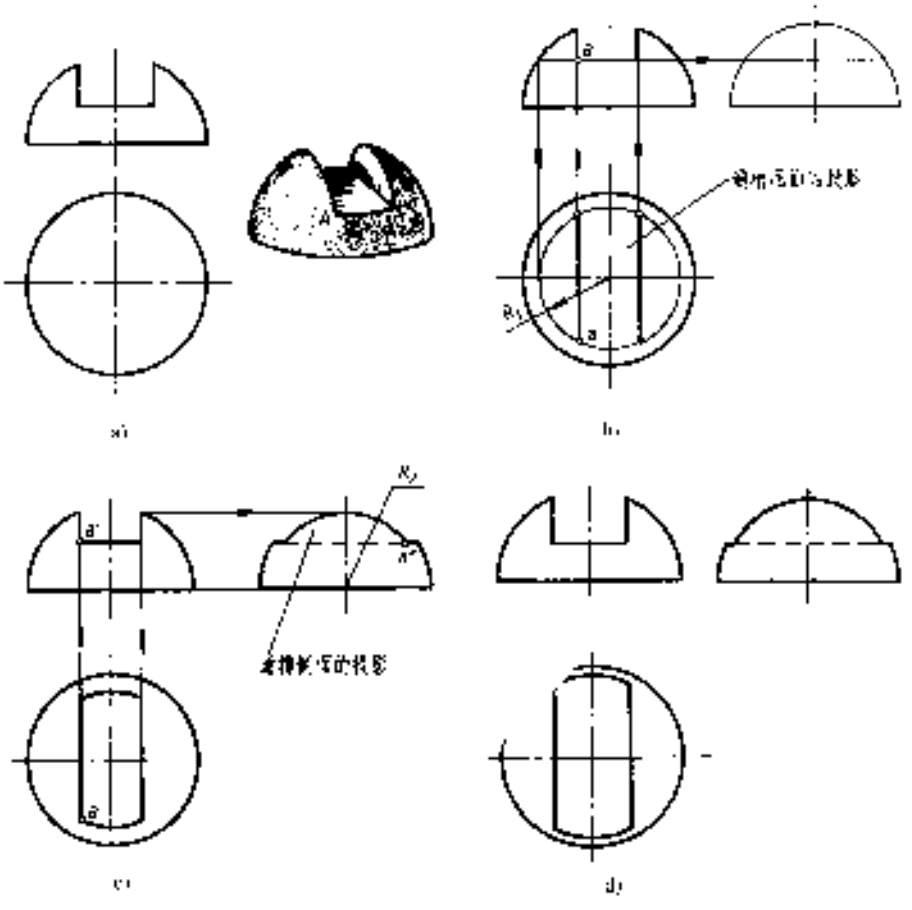


图 3－6　半球开槽的截交线

作图时应注意以下两点：

1)因半圆球上平行于 W 面的圆素线被切去一部分，所以由开槽而产生的轮廓线(弓形面的圆弧线)在侧面的投影向内“收缩”，其圆弧半径如图 3－6c 所示。显然，槽越宽，半径 $R_2$ 越小；槽越窄，半径 $R_2$ 越大。

2)注意区分槽底侧面投影的可见性，因与圆柱槽底投影的分析方法相同，故不再赘述。

2.叠加型组合体

在叠加型组合体中，相邻表面间的相互关系可分为平齐或不平齐、相切、相交三种。在绘图时应注意正确处理表面分界线的投影。

(1)表面平齐或不平齐　图 3－7 和图 3－8 所示的两个组合体均可看作是由两个基本体叠加而成的。画图时,可按其相对位置,分别画出各基本体的投影。但应注意,当两形体的表面平齐时,中间不应该画线,如图 3－7b 所示;当两形体的表面不平齐时,中间应该画线,如图 3－8b 所示。图 3－7c 和图 3－8c 为错误画法。

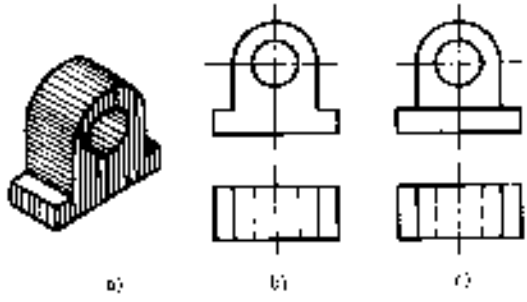


图 3－7　两体表面平齐的画法

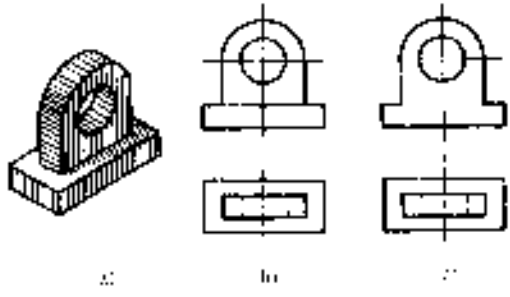


图 3－8　两体表面不平齐的画法

(2)表面相切　图 3－9a 中的物体是由圆筒和耳板组成的。耳板的前后表面与圆筒表面相切。画图时,切线只画到切点处,两面相切处不应画线,如图 3－9b 所示。图 3－9c 为错误画法。

(3)表面相交　当两物体相邻表面相交时,产生的交线称为相贯线。如图 3－10 所示的三通管。画图时,应画出相贯线的投影,但由于相贯线是立体相贯时自然形成的表面交线,因此,绘图时无须表示它们的真实投影,可采用近似画法。

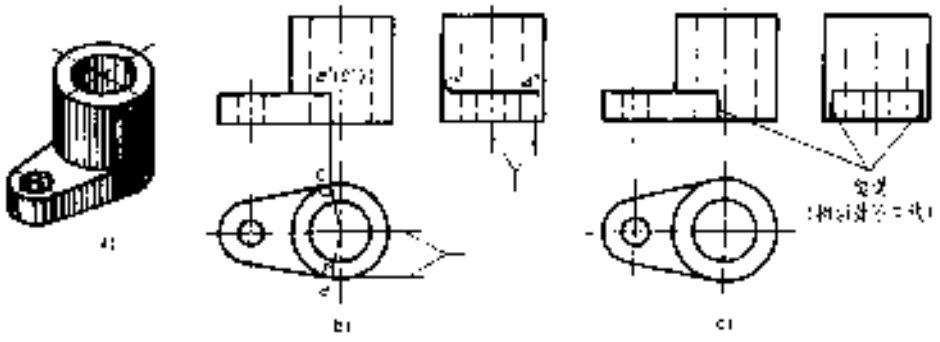


图 3－9　相切的特点及画法

如图 3－11 所示，两圆柱轴线垂直相交，相贯线的近似画法是：以相交两圆柱中较大圆柱的半径为半径画弧即得。

当两圆筒（如三通管）相贯时，如图 3－12 所示，则圆筒外表面及内表面均有相贯线，在内表面产生的交线，称为内相贯线。内相贯线与外相贯线的画法相同。是以大圆孔的半径为半径画弧而得。由于内相贯线的投影不可见，故用虚线表示，如图 3－12 所示。



图 3－10　三通管的表面交线

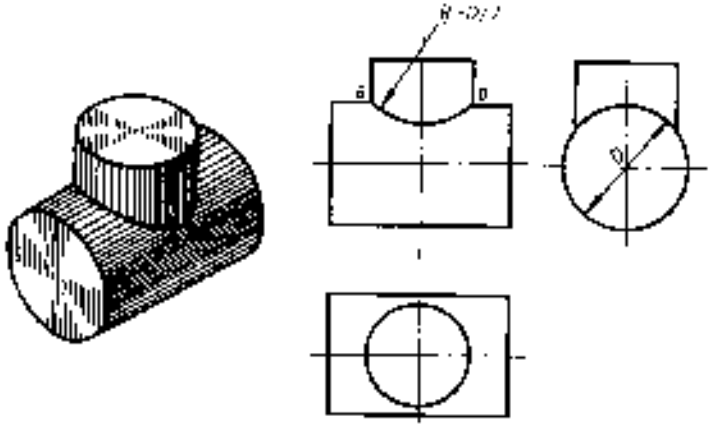


图 3－11　相贯线的近似画法

此外，相贯线还可以采用‘模糊画法’，即只要求在图样上将相贯体的形状、大小和相对位置清楚地表达出来，相贯线会在生产过程中自然形成。这种简化画法既真实，又模糊，可以满足生产实际中的设计要求，如图 3－13 所示。

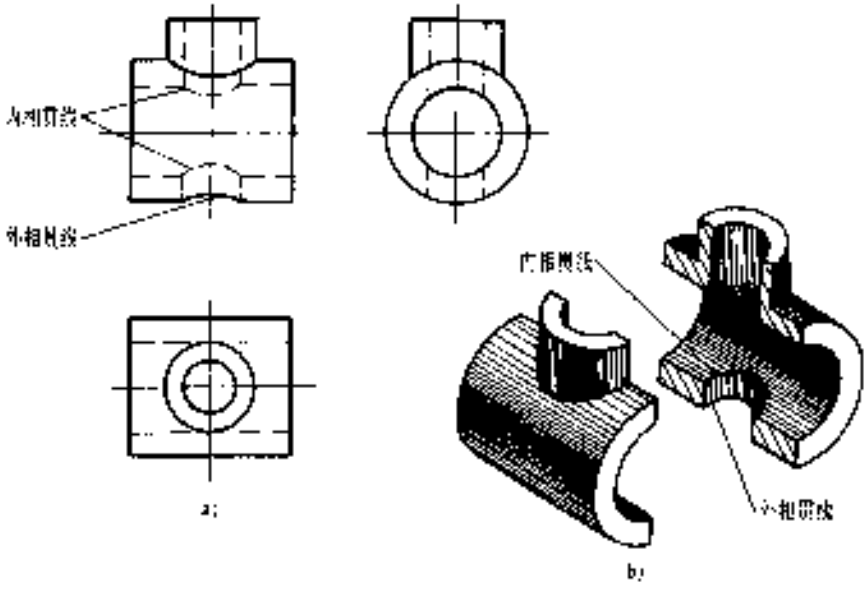


图 3 – 12　孔、孔相交时相贯线的画法示例

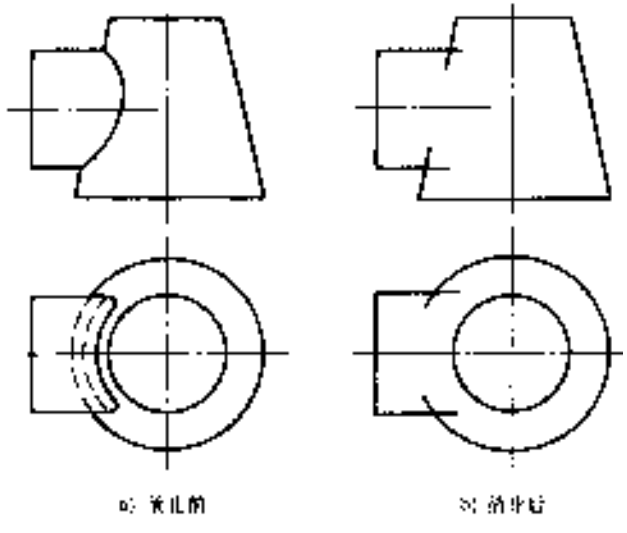


图 3 – 13　相贯线的模糊画法示例

两回转体相交，在一般情况下表面交线为空间曲线。但在特殊情况下，其交线则为平面曲线或直线，如图 3 – 14 所示的相贯线即为平面曲线或直线。

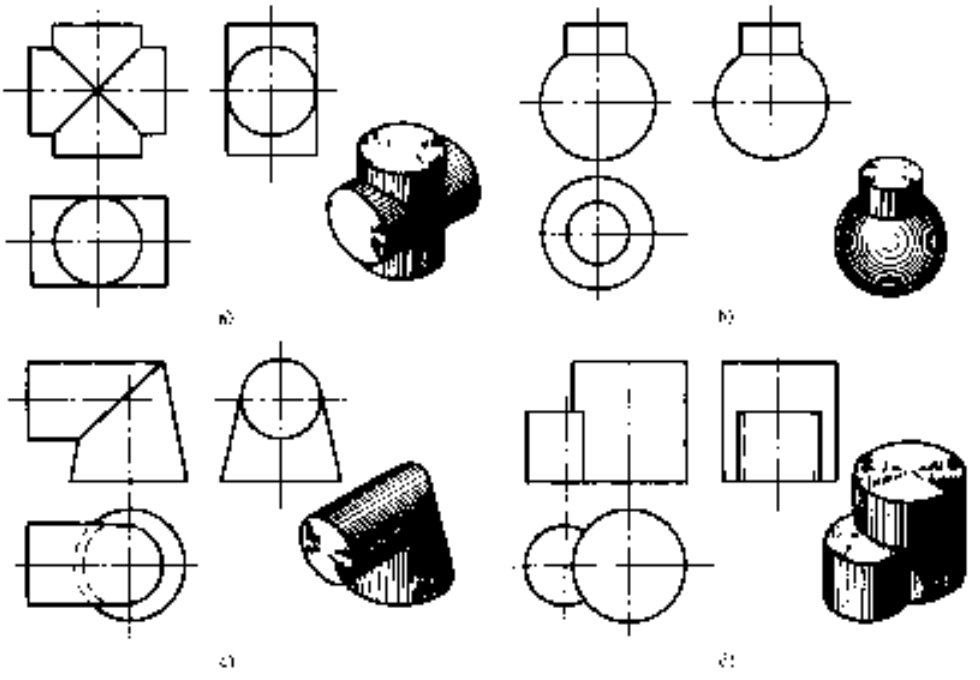


图 3－14　相贯线为非空间曲线的示例

# 第二节　组合体的三视图画法及尺寸标注

## 一、组合体三视图的画法

现以图 3－1 所示轴承座为例，说明画组合体三视图的方法与步骤。

### (一)形体分析

画图前，要对组合体进行形体分析，弄清各部分形状、相对位置、组合形式及表面连接关系等。该轴承座由底板、支承板、肋板和圆筒四部分组成。支承板和肋板位于底板上方，肋板与支承板前面接触；圆筒由支承板和肋板支撑；底板、支承板和圆筒三者后面平齐，整体左右对称。

(二)选择主视图

主视图是最主要的视图,一般应选择能较明显地反映组合体各组成部分形状和相对位置的方向作为主视图的投射方向,并力求使主要平面平行于投影面,以便投影获得实形,同时考虑物体应按正常位置安放,自然平稳,并兼顾其它视图表示的清晰性,图 3 – 1 中的轴承座,沿箭头方向投射所得视图作为主视图较能满足上述要求。

主视图选定之后,俯视图和左视图也就随之确定。但并不是所有物体都需要画三个视图,应根据具体的情况而定。

(三)选比例、定图幅

视图确定后,要根据实物大小和复杂程度,按标准规定选择作图比例和图幅。一般情况下,尽可能选用 1 ∶1。确定图幅大小时,除考虑绘图所需幅面外,还要留够标注尺寸和画标题栏的位置。

(四)布置视图

布图时,应根据各个视图的大小,视图间应留有足够的标注尺寸的空档以及画标题栏的位置等。先画出各视图的作图基准线,再将视图匀称地布置在幅面上。

(五)画底稿(图 3 – 15a ~ e)

为了正确而迅速地画出组合体三视图,画底稿时应注意:

(1)画图时,不应画完组合体的一个完整视图后,再画另一视图,而应用形体分析法,逐个形体绘制,按照先主后次、先叠加后切割、先大后小、先可见后不可见的顺序绘图。

(2)画每一形体时,应先画特征视图,后画另两个一般视图;三个视图应同时配合绘制,以提高速度,少出差错。

(六)检查描深(图 3 – 15f)

画完全图底稿后,要仔细校核,改正错误,补全缺漏图线,擦去多余作图线,然后按标准线型描深。

## 二、组合体的尺寸注法

视图表示了物体的形状,它的大小要通过标注尺寸来确定。

## (一)尺寸种类

**组合体的尺寸有下列三种：**

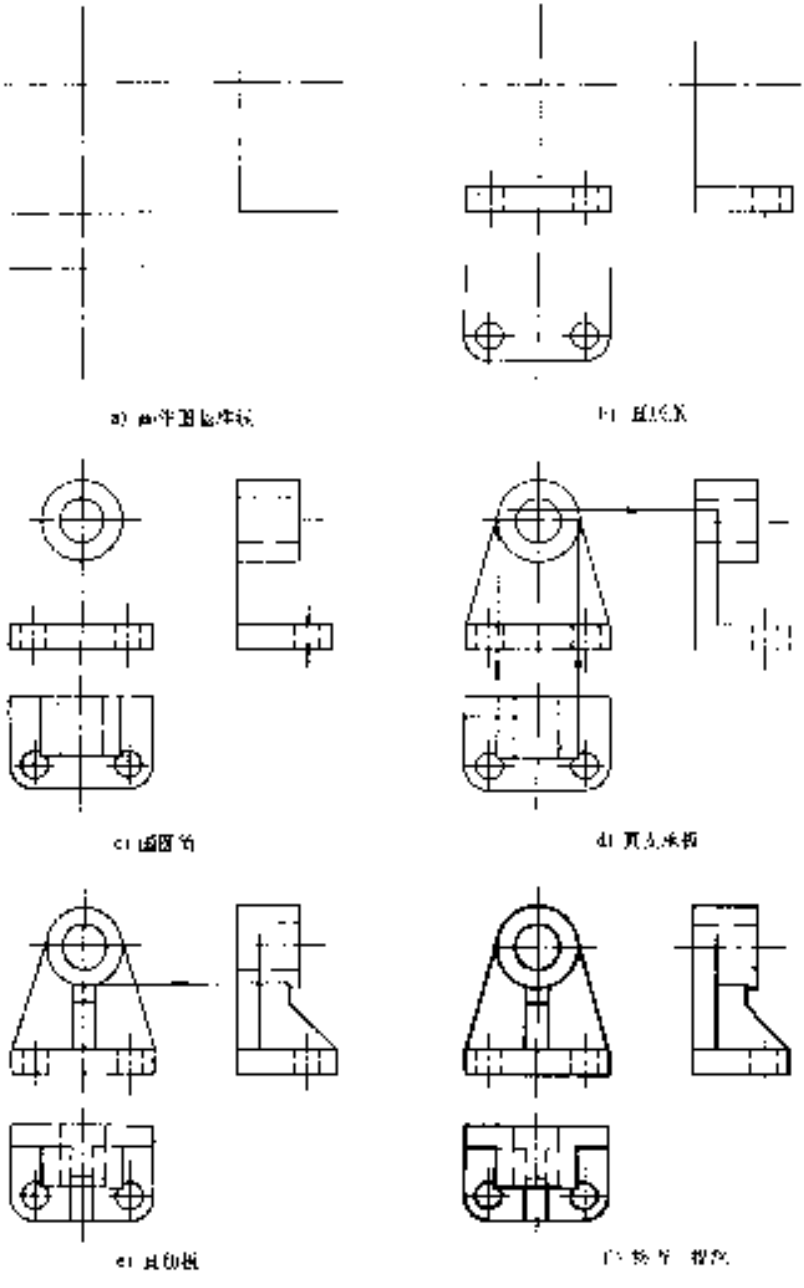


**图 3－15　轴承座的画图步骤**

(1)定形尺寸　确定组合体各组成部分形状大小的尺寸。如图 3－16a、b 所示,支架是由底板、竖板和肋板三部分组成的,底板的定形尺寸为长 80mm、宽 54mm、高 14mm、圆角 $R$10mm 以及板上两圆柱孔直径 $\phi$10mm ;竖板的定形尺寸为长 15mm,圆孔直径 $\phi$32mm,圆弧半径 $R$27mm ;肋板的定形尺寸为长 35mm、宽 12mm、高 20mm。

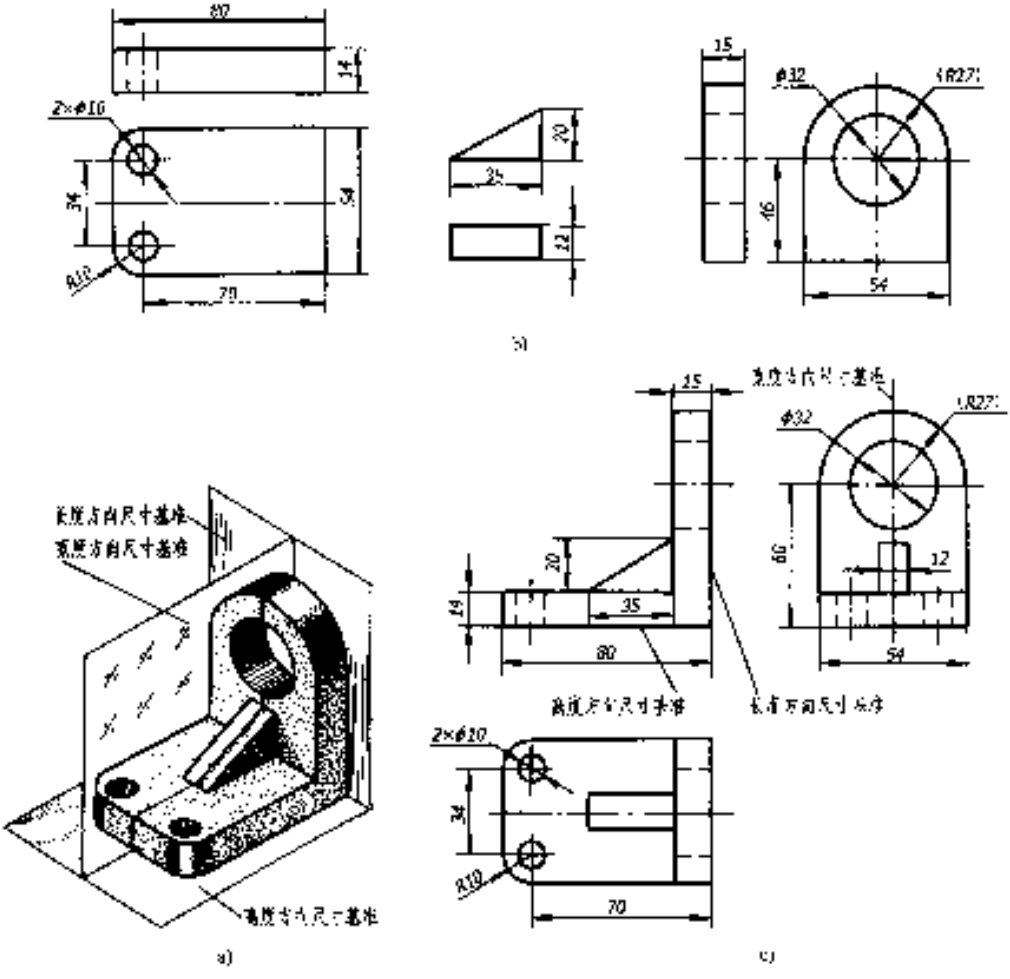



图 3－16　支架的尺寸分析

(2)定位尺寸　确定组合体各组成部分相对位置的尺寸。如图 3－16c 所示,左视图中的尺寸 60mm 是竖板孔 $\phi$32mm 高度方向的定位尺寸,俯视图

中的尺寸 70、34mm 分别是底板上两圆孔的长度方向和宽度方向的定位尺寸。由于竖板与底板、肋板与底板前后对称、相互接触，竖板与底板右面平齐，它们之间的相对位置均已确定，无需再注其他定位尺寸。

(3)总体尺寸　表示组合体外形总长、总宽、总高的尺寸。如图 3－16c 所示，底板的长度尺寸 80mm 即为总长尺寸，底板宽度尺寸 54mm 即为总宽尺寸，尺寸 60mm 和 $R$27mm 决定了支架的总高尺寸。

当组合体的端部为回转体时，一般不直接注出该方向的总体尺寸，而是由确定回转体轴线的定位尺寸加上回转面的半径尺寸来间接体现。例如支架的总高尺寸没有直接注出，而是通过尺寸 60mm 和 $R$27mm 相加来反映的。

(二)尺寸基准

所谓尺寸基准，就是标注尺寸的起始点。组合体有长、宽、高三个方向的尺寸，所以每个方向至少都应选择一个尺寸基准。一般选择组合体的对称平面、底面、重要端面以及回转体轴线等作为尺寸基准，见图 3－16b、c。

基准选定后，各方向的主要尺寸应从相应的尺寸基准出发进行标注。如图 3－16c 所示，俯、左视图中的尺寸 70、54、60mm，分别是从长、宽、高三个方向的基准进行标注的。

(三)尺寸标注的基本要求

在组合体视图上标注尺寸，必须做到正确、完整、清晰。

(1)正确　所注尺寸必须符合国家标准中有关尺寸注法的规定。

(2)完整　所注尺寸必须能完全确定物体的形状和大小，不许遗漏，也不得重复。为此，必须运用形体分析法，逐一注出各基本体的定形尺寸，各基本体之间的定位尺寸以及组合体的总体尺寸。

(3)清晰　尺寸布置必须整齐清晰，便于看图。为此应注意：

1)应尽量将尺寸注在视图外面，与两视图有关的尺寸，最好标注在两视图之间，如图 3－17 中的尺寸 45mm。

2)同一形体的定形、定位尺寸要集中标注，且标注在反映该形体的形状和位置特征明显的视图上，如图 3－17 中的尺寸 16、10、18、11mm 等。

3)同轴回转体的直径尺寸，最好标注在非圆视图上，圆弧半径尺寸，应标注在投影为圆弧的视图上，如图 3－18 中的 $\phi$42mm、$\phi$20mm、$R$35mm。

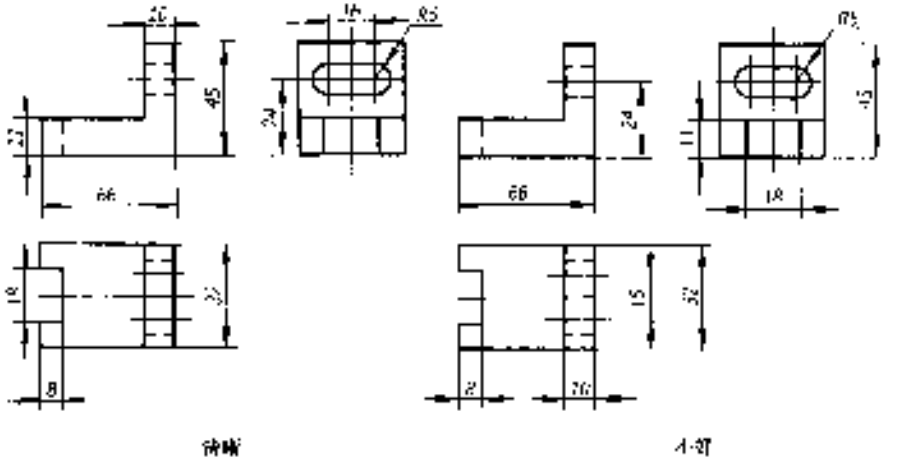


图 3－17　尺寸标注的清晰性(一)

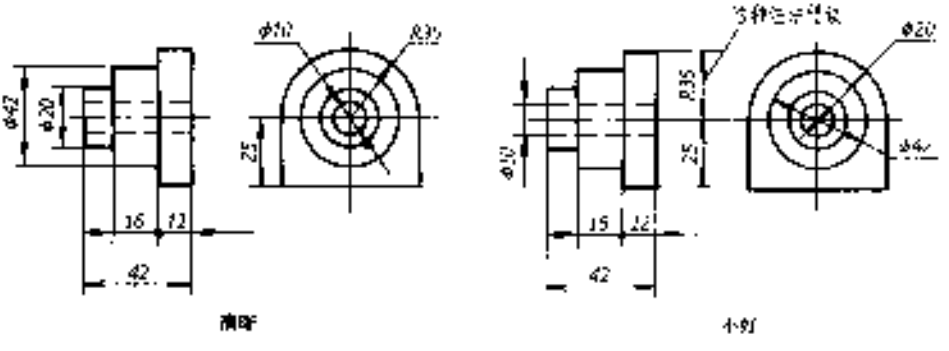


图 3－18　尺寸标注的清晰性(二)

4)尽量避免在虚线上标注尺寸,如图 3－18 中的 $\phi$10mm。

## 三、标注尺寸的方法和步骤

标注组合体尺寸的基本方法是形体分析法。先假想将组合体分解为若于基本形体,选择好尺寸基准,然后逐一注出各基本体的定形尺寸和定位尺寸,最后标注总体尺寸,并对已注的尺寸作必要的调整,见图 3－19。

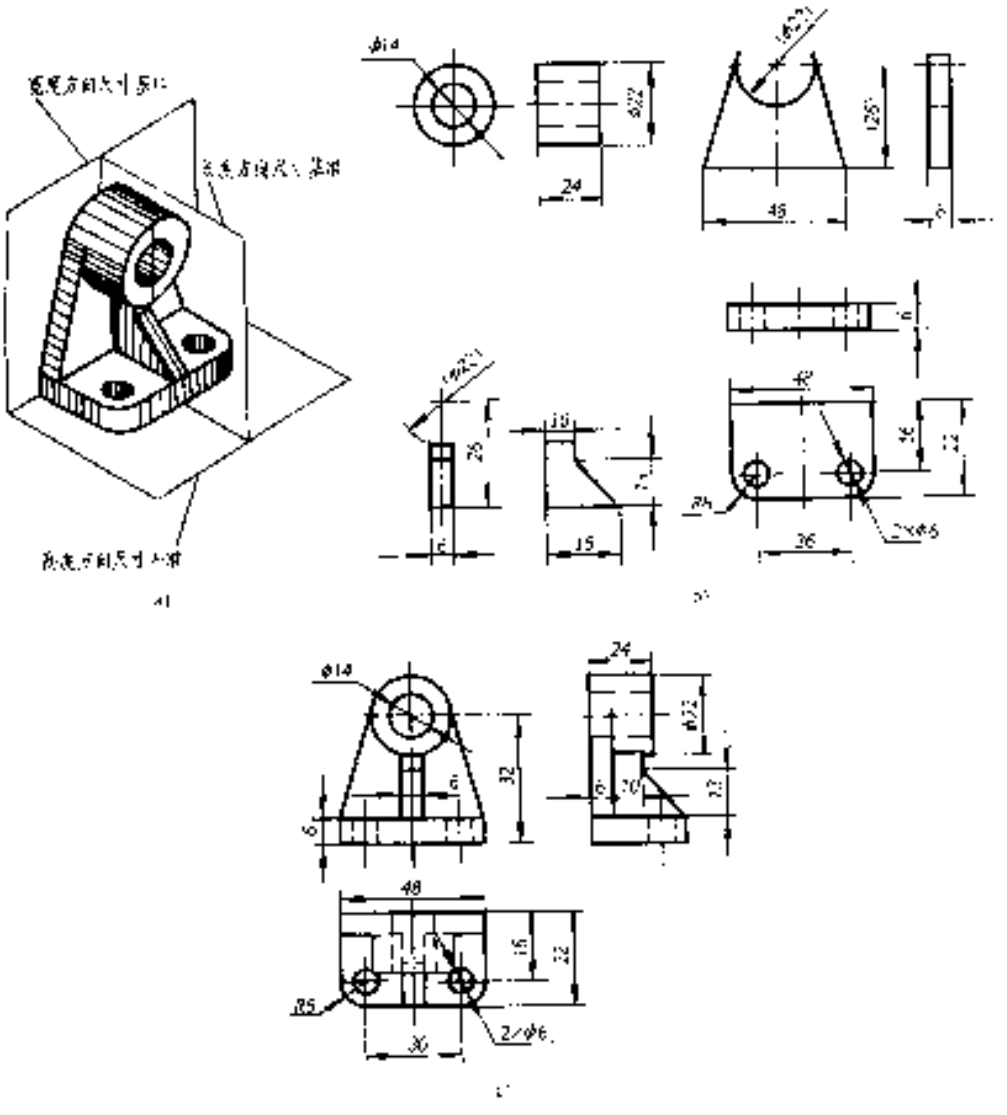


图 3－19　标注轴承座尺寸的方法与步骤

## 四、用 CAXA 绘制组合体三视图

组合体的三个视图之间有“长对正、高平齐、竟相等”的关系，利用计算机绘图时应满足此关系。

当需要绘制主、俯或主、左两个视图时，只需要将“捕捉点设置”为“导

航”,就可以自动导航长对正、高平齐。

当需要根据主、俯视图或主、左视图求第三视图时,则需要用‘三视图导航”,来满足‘宽相等”。

组合体视图的作图类型:

(1)根据轴测图或实物,画组合体的三视图。

(2)已知组合体的两个视图求第三视图。

(3)已知组合体的三个视图,补画图中的缺线。

绘图方法:先画出已知视图,再用三视图导航画出第二视图和第三视图。

例 3-3　根据轴测图画组合体的三视图。如图 3-20 所示。

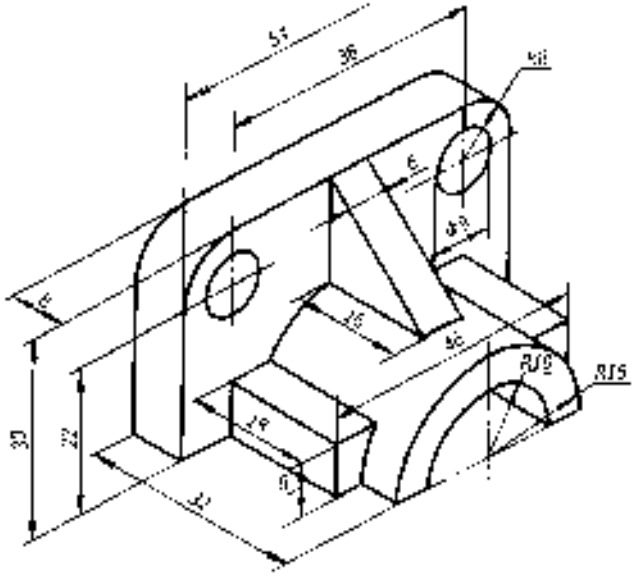


图 3-20　组合体的轴测图

对给定的组合体的轴测图进行形体分析,确定主视的方向,比例为 1∶1 作图,作图过程中可以灵活地使用各种绘图命令和编辑命令。具体作图步骤如下:

(1)带孔立权的画法

1)用‘基本曲线’中的‘直线”、‘矩形”、‘圆’等命令以及‘曲线编辑’中的‘过渡”、‘裁剪’等命令绘制立板的主视图。

2)按 F6 键,设置点捕捉方式为‘导航”,应用‘基本曲线’绘制俯视图。

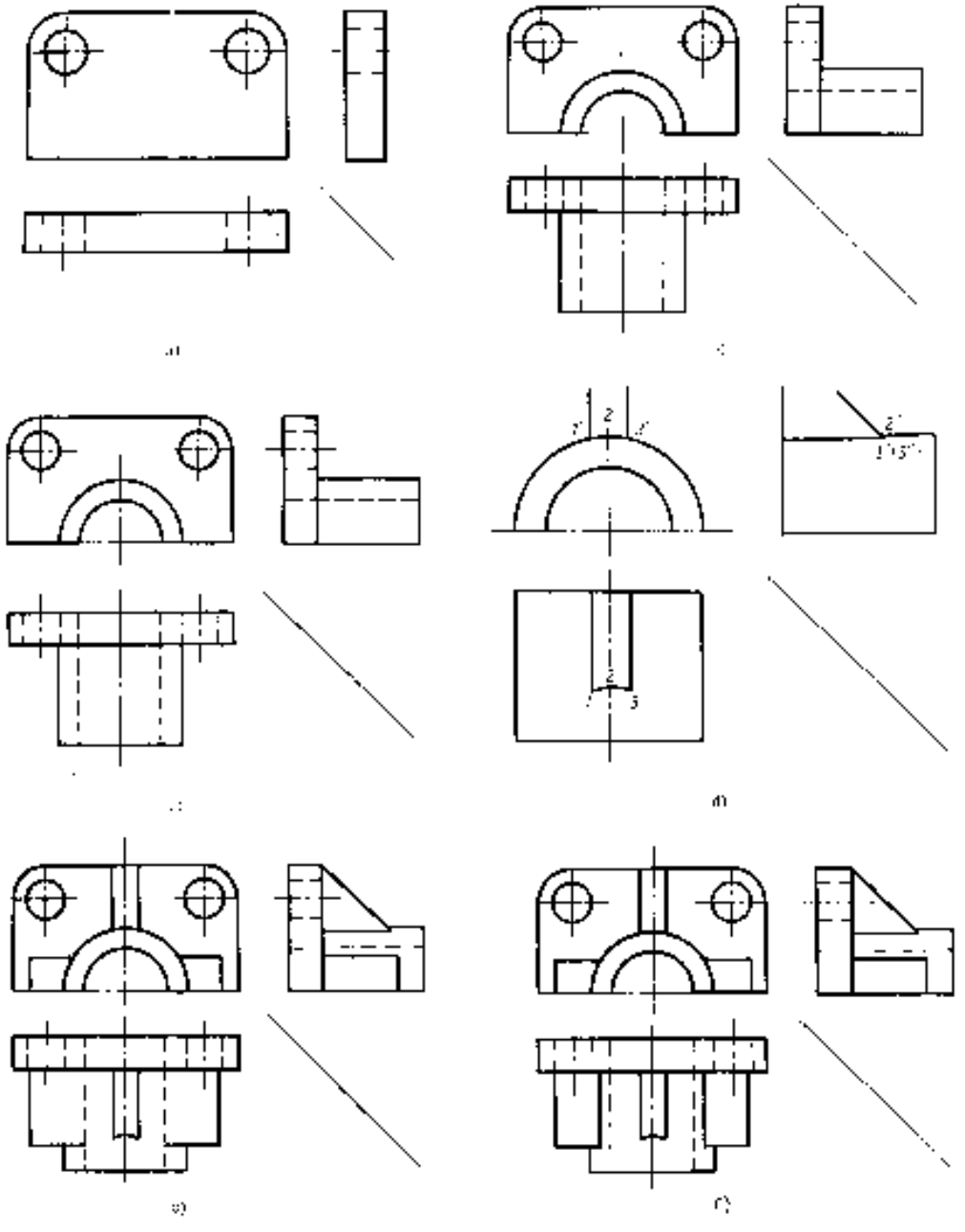


**图 3－21　组合体三视图的绘图步骤**

3)按 F7 键,设置导航线,应用‘基本曲线’完成左视图。如图 3 – 21a 所示。

(2)绘制半圆柱体,如图 3 – 21b 所示。

(3)绘制助板,如图 3 – 21c 所示。由于肋板与圆柱相交,在俯视图中出现了一段曲线,如图 3 – 21d 所示,作图步骤为:

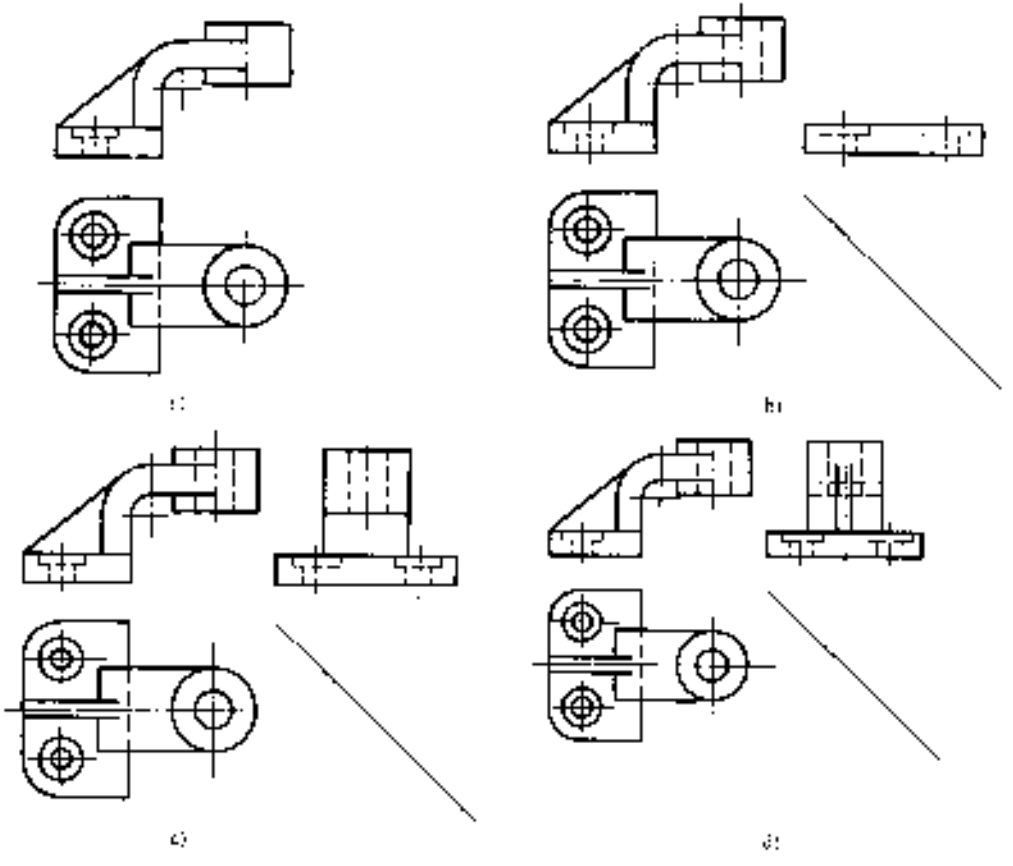


图 3 – 22　已知两视图求第三视图作图步骤

1)用‘基本曲线”‖“样条’或‘圆弧”‖“三点圆弧”。

2)利用导航线在主视图上捕捉 1′点,左视图中捕捉 1″点,在俯视图交点处单击左键,即可得到 1 点。

3)拖动曲线,导航线在主视图上捕捉 2′点,左视图中捕捉 2″点,在俯视图交点处单击左键,即可得到 2 点。

4)继续拖动曲线,导航线在主视图上捕捉 3′点,左视图中捕捉 3″点,在俯

视图交点处单击左键，即可得到 3 点，右击结束命令，即完成该段曲线的绘制。

(4)绘制圆柱旁的侧板，如图 3－21e 所示。

(5)检查、修改，完成组合体的三视图，如图 3－21f 所示。

(6)标注组合体的尺寸(略)。

例 3－4　已知组合体的两个视图，如图 3－22a 所示，求第三视图。

操作步骤：

(1)按 F6、F7 键，设置导航，画出导航线。

(2)画出底板的左视图，如图 3－22b 所示。

(3)画出圆柱和连接板的左视图，如图 3－22c 所示。

(4)画出助板的左视图，编辑修改，完成图形，如图 3－22d 所示。注意肋板在俯、左视图中的画法。

例 3－5　已知组合体的两个视图，补齐视图中所缺的图线，如图 3－23a 所示。

操作步骤：

(1)按 F6 键，设置点捕捉方式为‘导航”，按 F7 键，设置导航线，如图 3－23b 所示，注意给定图的位置与导航线的关系。

(2)补画俯、左视图中所缺的图线，如图 3－23b 所示。

(3)补画 V 型切口的图线。先画出主视图中的缺线，使用确定俯视图中的位置，如图 3－23c 所示。

(4)检查、修改，完成图形。按 F7 键，去掉导航线。如图 3－23d 所示。

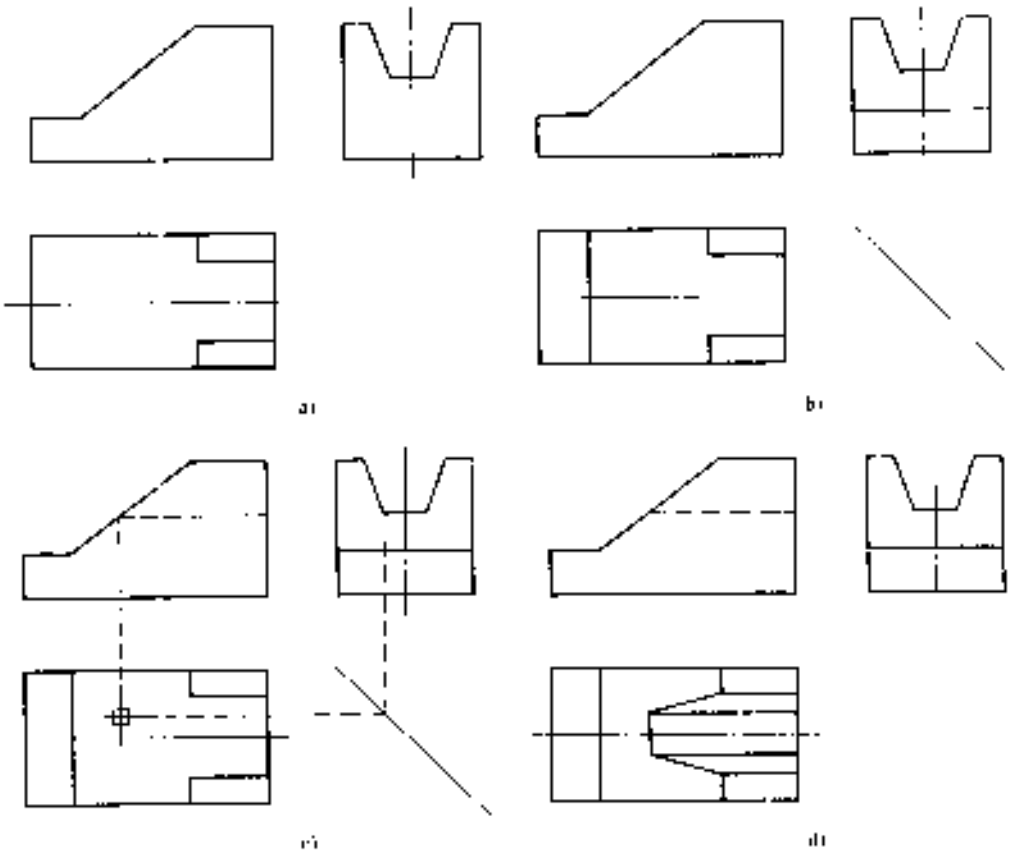


图 3－23　补画图中所缺图线的作图步骤

## 第三节　读组合体视图的基本方法

学习制图的主要任务就是培养画图和读图两方面的能力。两者相辅相成，互相促进，画图，是将空间形体用正投影方法表达在平面上（即图纸上的视图）；而读图则是运用正投影原理，通过对各视图（平面图形）的联系和空间想象，使所表达的物体准确、完整地再现出来的过程。它是平面图形空间化、立体化的过程，是抽象图形具体化、形象化的过程。由此可见，读图是画图的

逆过程。就是说，看图时，要运用与画图相反的思维方法——投影的可逆性，即在头脑中形成投射的原始空间状态。这就需要培养空间想象力和形体构思能力，同时还必须掌握读图的基本要领和基本方法，并通过不断实践，逐步提高读图能力。

## 一、读图的基本要领

### (一)几个视图联系起来看

一般情况下，一个视图不能完全确定物体的空间形状，读图时，要根据投影规律，将各视图联系起来看，而不要孤立地看一个视图。

如图 3－24 所示的四组视图，它们的主视图都相同，但实际上是四个不同形状的物体。如果只看主视图则无法区分它们，只要联系俯视图一起看，其区别就明显了(见轴测图)。

有时只看两个视图，也还无法确定物体的形状，如图 3－25 所示的两组视图，它们的主、俯视图都相同，若只看主、俯视图就不能区分它们的空间形状，只有结合左视图一起看，才能区分它们的空间形状(见其轴测图)。

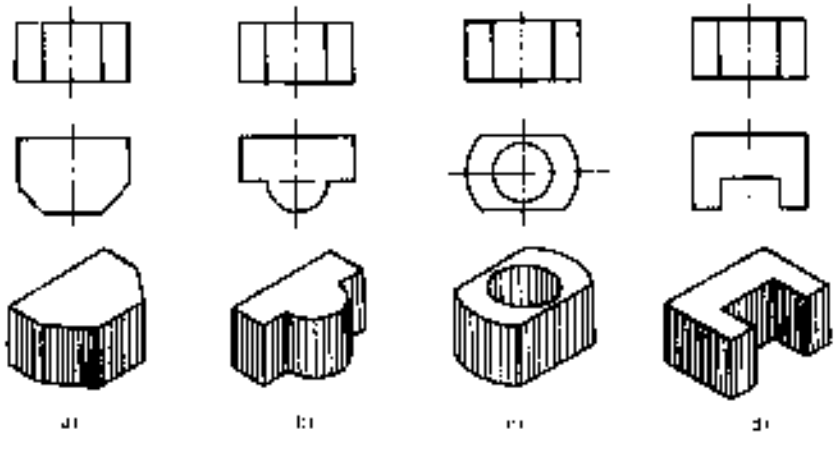


图 3－24　一个视图不能确定物体的形状

### (二)寻找特征视图

所谓特征视图，就是把物体的形状特征及相对位置反映得最充分的那个视图。如图 3－24 中的俯视图及图 3－25 中的左视图。找到这个视图，再配合其他视图，就能较快地看懂视图，认清物体的形状。

但是,由于组合体的组成方式不同,物体的形状特征及相对位置并非总是集中在一个视图上,有时是分散在各个视图上。如图 3 – 26 所示的支架就是由三个形体叠加构成的。主视图反映物体 $A$、$B$ 的特征,左视图反映物体 $C$ 的特征,俯视图反映物体 $D$ 的特征。所以在读图时,要抓住反映特征较多的视图。

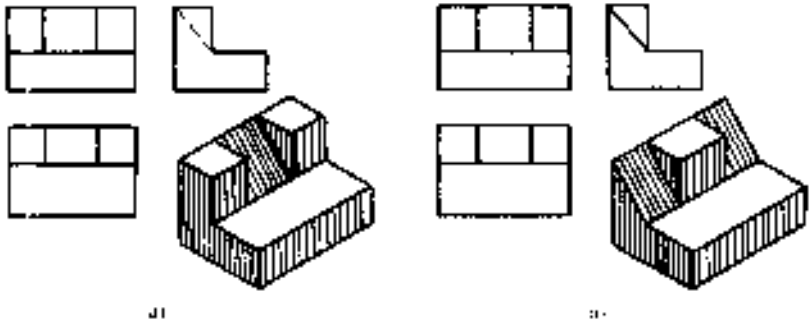


图 3 – 25　几个视图配合看图示例

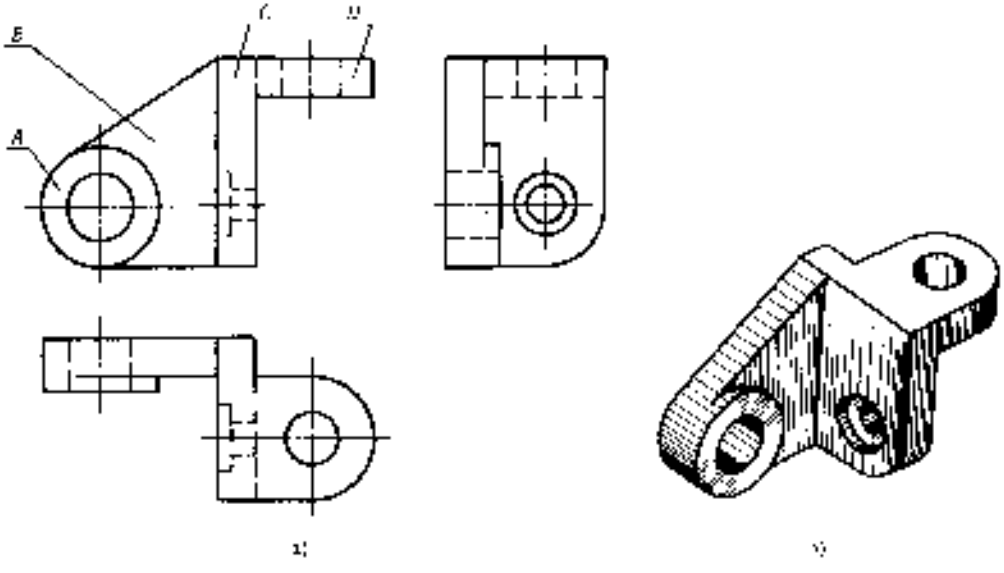


图 3 – 26　读图时应找出特征视图

(三)了解视图中线框和图线的含义

弄清视图中线和线框的含义,是看图的基础。

(1)视图上每一个封闭线框,一般表示物体上一个面的投影,可以有以下

几种情况：

1)平面的投影，如图 3－27a 所示。

2)曲面的投影，如图 3－27b 所示。

3)孔洞的投影，如图 3－27b 所示。

4)曲面与平面的组合投影，如图 3－27c 所示。

看图时要判断某一个线框属于上述哪种情况的投影，必须找到该线框在各个视图中的相应投影，然后将几个投影联系起来进行分析。那么，3－27a 俯视图中的线框 $s$，表示上述哪种情况的投影呢？可先找到线框 $s$ 在主、左视图上的相应投影。在主视图上不难找到与 $s$ 线框对应的线框 $s'$，而在左视图上却找不到与之相应的类似形，但与它们对应的是一直线段 $s''$。这就说明 $s$ 线框表示的是一个侧垂面的投影。

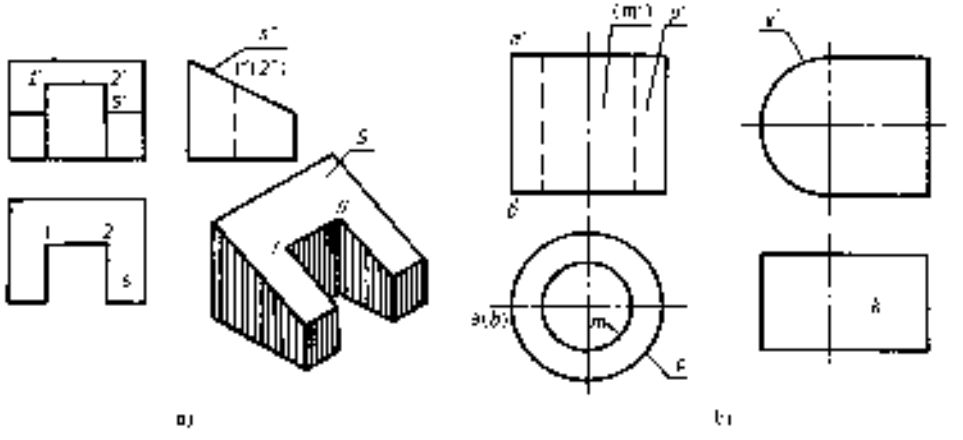


图 3－27　视图中封闭线框与图线含义的分析

(2)视图上每一条图线可以表示下列各种情况

1)具有积聚性表面的投影，如图 3－27a 中左视图的 $s''$。

2)表面与表面交线的投影，如棱线、截交线、相贯线等。如图 3－27a 主视图中 $1'2'$ 即为两表面交线的投影。

3)曲面转向轮廓线的投影，如图 3－27b 主视图中的 $a'b'$ 即为圆柱转向轮廓的投影。

看图时，要判断视图中某一图线属于上述哪一种情况的投影，需先找到该图线在其他视图中相对应的投影，再将几个投影联系起来分析，才能得到

正确的判断。

(3)相邻两个线框代表两个面　一个线框代表一个面,那么相邻的两个线框(或线框里面套线框),则必然是代表两个表面。既然是两个表面就会有上下、左右、前后和斜交之分。

图 3 – 28 表示了判别的方法。

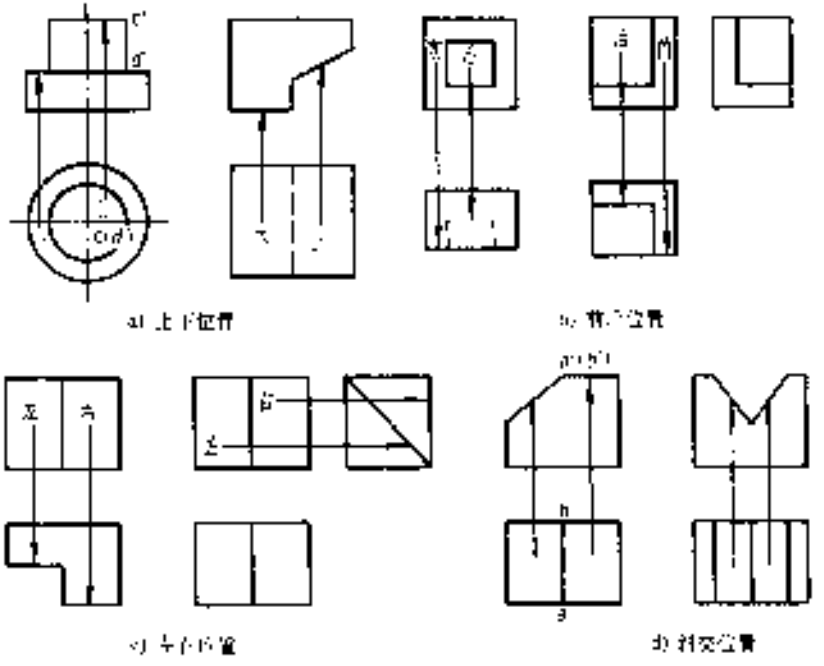


图 3 – 28　判别表面之间相互位置的方法

## 二、读图的基本方法

### (一)形体分析法

形体分析法是读图的基本方法。一般是从反映物体形状特征的主视图入手,对照其他视图,初步分析出该物体是由哪些基本形体以及通过什么连接关系形成的。然后按投影特性逐个找出各基本体在其他视图中的投影,以确定各基本体的形状和它们之间的相对位置,最后综合想象出物体的总体形体。

下面以轴承座为例,说明用形体分析法读图的方法。

(1)从视图中分离出表示各基本形体的线框。将主视图分为四个线框,

其中线框Ⅱ为左右两个完全相同的三角形，因此可归纳为三个线框，每个线框各代表一个基本形体，如图 3－29a 所示。

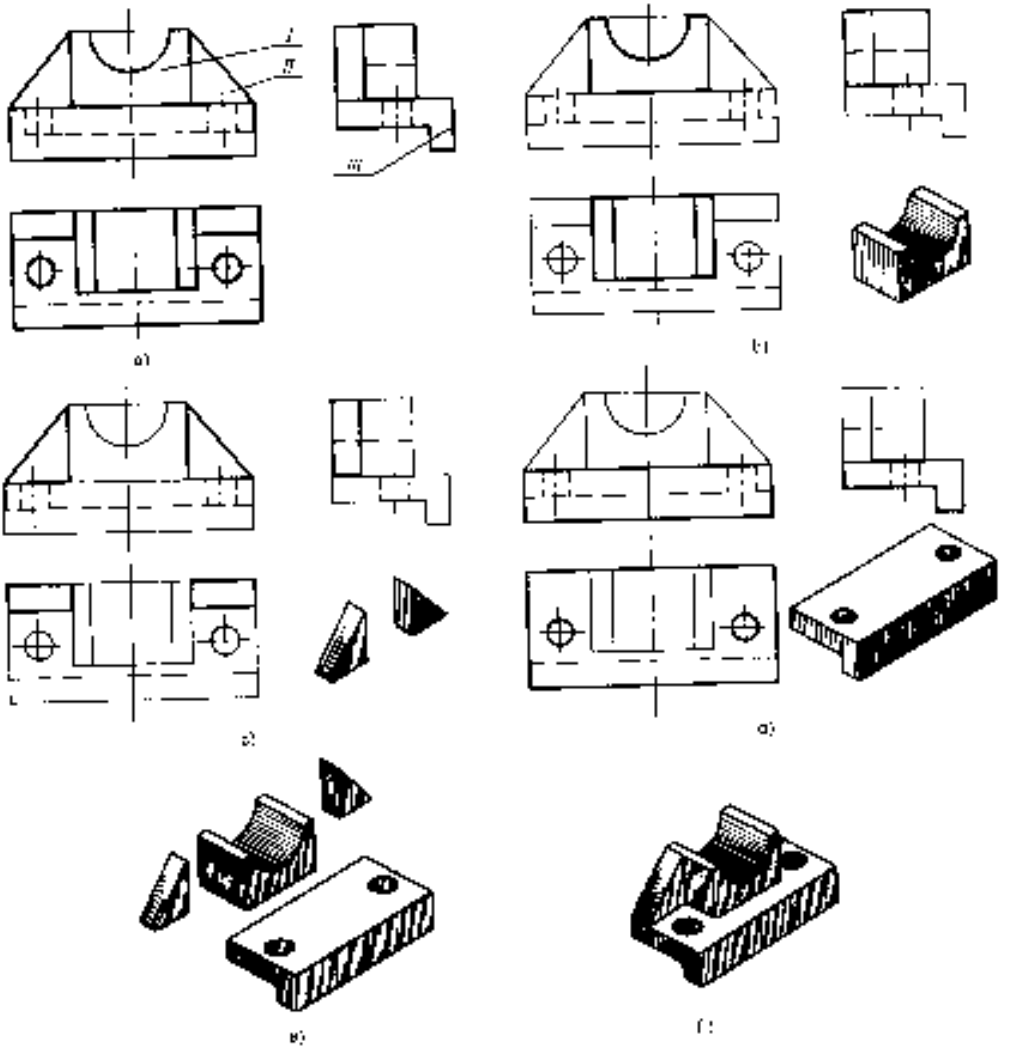


图 3－29　形体分析法读图

(2)分别找出各线框对应的其他投影，并结合各自的特征视图逐一构思它们的形状。

如图 3－29b 所示，与线框Ⅰ对应的俯视图是一个中间带有直线的矩形，其左视图是一个矩形，矩形的中间有一条虚线，可以想象出它的形状是一个

长方体，在其中部挖出了一个半圆槽。

如图 3－29c 所示，与线框Ⅱ对应的俯视图和左视图都是矩形。因此可知，它们是两块三角形板对称地分布在轴承座的左右两侧。

如图 3－29d 所示，与线框Ⅲ对应的主视图、俯视图都是矩形，其左视图是 L 形，可以想象出该形体是一块直角弯板，板上钻有两个小圆孔。

它们的相对位置是：长方体Ⅰ在底板Ⅲ上面，两形体的对称面重合且后面靠齐；两块肋板Ⅱ在长方体的左、右两侧，且与其相接，后面靠齐。

(3)根据各部分的形状和它们的相对位置，可综合想象出其整体形状，如图 3－29e、f 所示。

(二)线面分析法

当物体被多个平面切割，物体的形状不规则或一些局部结构比较复杂的物体，单用形体分析法显得不够时，需进一步用线面分析法进行分析。

在读切割体的视图时，主要靠线面分析法。下面以图 3－30 所示物体为例，说明看图的步骤。

(1)对物体进行形体分析，确定物体的基本形状　根据图 3－30a 所示三视图的外形基本上都是矩形(其中主、左视图是带缺口的矩形)，因此，可初步认定该物体是由长方体切割后所形成的。

(2)确定各被切面的空间位置和几何图形　主视图左上方的斜线是用正垂面切割后，被切面在 V 面的投影；右上方的缺口，则是由水平面和侧平面切割后，两个被切面的投影；左视图中间的缺口，是由两个正平面和一个水平面组合切割后，三个被切面的投影。

在搞清被切面的空间位置后，再根据投影的特性，分清各被切面的几何形状：

由图 3－30b 可知，在主视图中有一斜线 $p'$，而俯、左视图中各有一 U 形线框 $p$ 和 $p''$与它对应，由此可见，$P$ 面是垂直于 V 面的 U 形平面。平面 $P$ 对 W 面和 H 面都处于倾斜位置，所以 $P$ 面的侧面投影 $p''$与水平投 $p$ 是类似图形，不反映 $p$ 面的真实形状。

由图 3－30c 可知，在俯视图中有一矩形线框 $k$，而主视图和左视图中各有一水平直线 $k'$和 $k''$与它相对应，由此可见，$K$ 面是平行于 H 面的矩形平面，左视图中间的缺口就是由平面 $K$ 和另外两个正平面(图中未标注)组合

切割长方体后，三个被切面的投影。

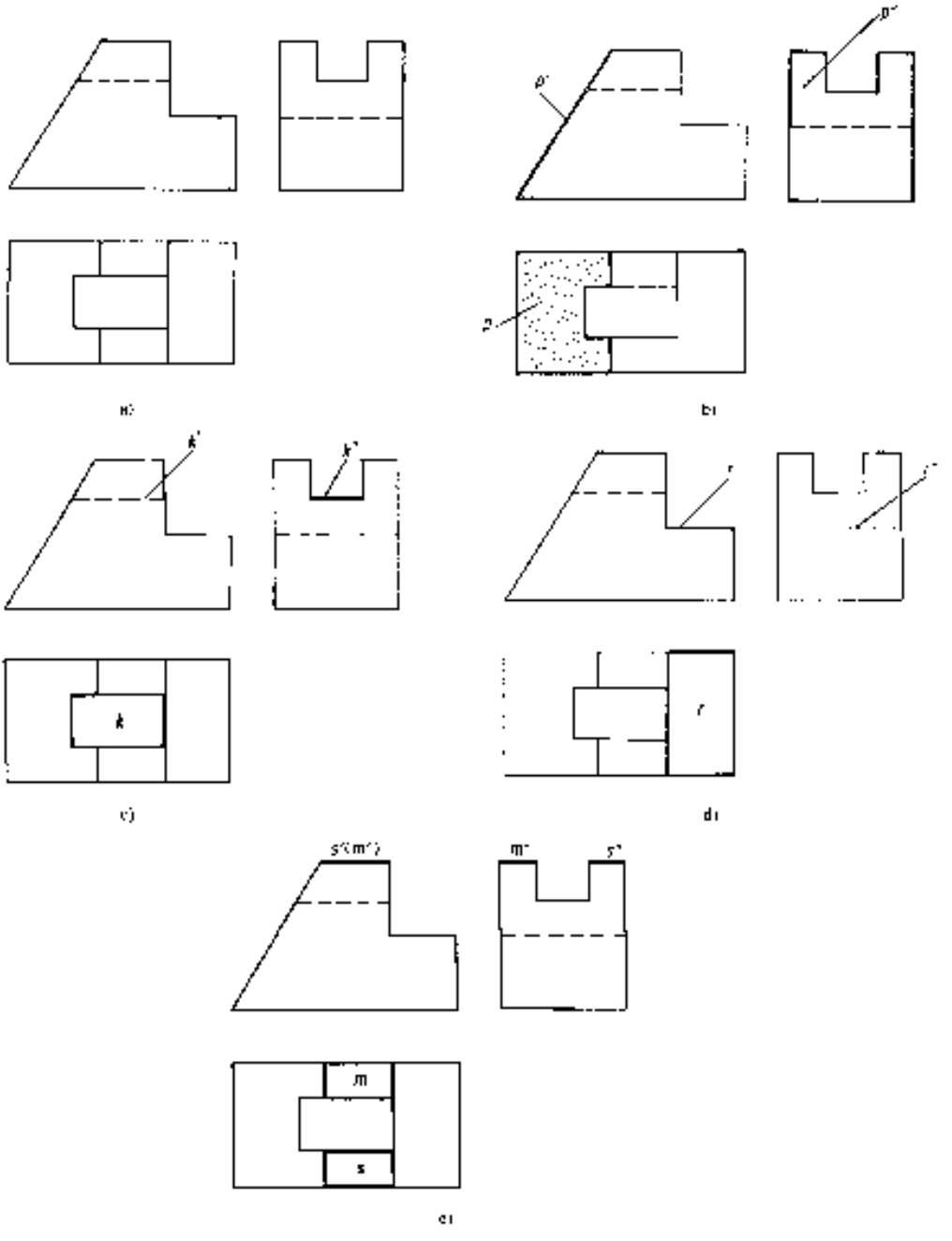



图 3－30　线面分析法

由图 3 – 30d 可知，平面 $R$ 也是一个平行于 H 面的矩形平面。

由图 3 – 30e 可知，主视图中有一水平线 $s'$（$m'$），而在俯视图中与它对应的是两个矩形线框，左视图中与它对应的是两段水平线 $s''$、$m''$。由此可见，$S$、$M$ 是平行于 H 面的两个矩形平面。

(3)综合想象出整体形状　搞清楚各被切平面的空间位置和形状后，根据物体的基本形状，各被切面与基本形体的相对位置，进一步分析视图中其他图线，线框的含义，可以综合想象出物体的整体形状，如图 3 – 31a 所示(图 3 – 31b 为被切割的形体分析)。

读组合体的视图常常是两种方法并用，以形体分析法为主。线面分析法为辅。一般情况下，线面分析法用来分析视图中，难以看懂的图线和线框的含义。另外，在读图的过程中还可利用尺寸来帮助读图，如直径代号 $\phi$ 表示圆孔或圆柱、半径代号 $R$ 则表示圆角等。

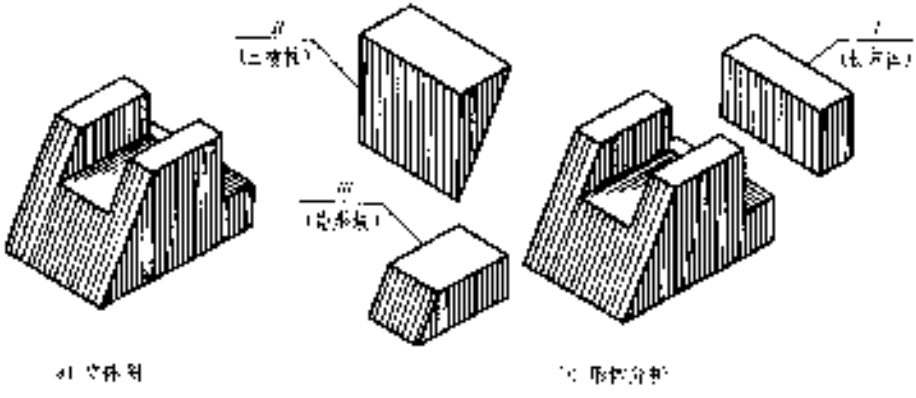


图 3 – 31　切割体的立体图

# 第四章　零件的表达方法

在生产实际中，根据使用要求的不同，机件的形状是多种多样的。为了完整、清晰、简捷地表达它们的内、外结构形状，仅用前面所讲的三视图是远远不够的，为此，国家标准《机械制图》(GB 4458·1—84)中，规定了机件的各件表达方法。本章将介绍视图、剖视网、剖面图、局部放大图和简化画法。学习时，要切实掌握好各种表达方法，以便能灵活地运用它们。

## 第一节　视　　图

视图主要用来表达机件的外部形状。它分为基本视图、局部视图、斜视图和旋转视图。

### 一、基本视图

为了清楚地多达出机件不同方向的外部结构形状，国家标准规定在原有三个投影而的基础上，再增加三个投影面，构成正六面体。正六面体的六个面称为基本投影面。将物体放在正六面体的内部，如图 4－1(a)所示。

将机件向基本投影面投影，即得到六个基本视图，除了前面已介绍过的主视图、俯视图、左视图外，还有从右向左投影得到的右视图，从下向上投影得到的仰视图，从后向前投影得到的后视图。六个投影面的展开方法是正立投影面不动，其余五个投影面投影图如 4－1(b)中箭头所指方向旋转到正面投影所在的平面上。展开后的视图配置如图 4－1(c)所示时，一律不标注视

图名称。从图中可见，六个基本视图之间与三视图一样仍然符合“三等”规律。

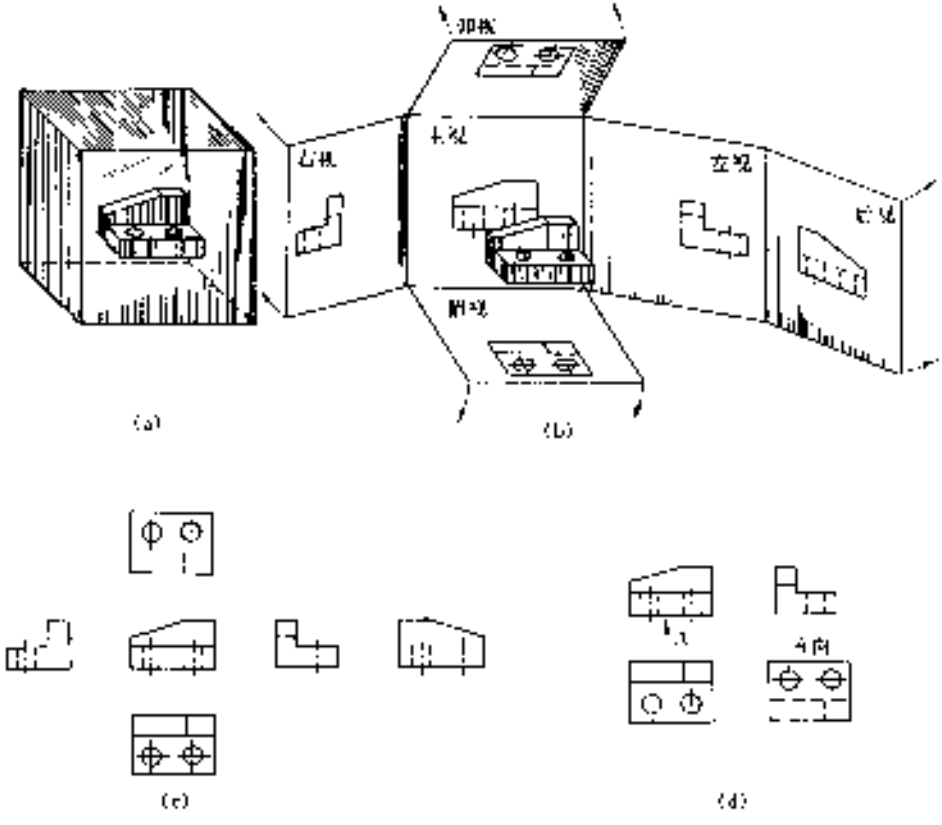



图 4－1　基本视图

当六个基本视图不能按 4－1(c)配置时，应在视图的上方标出“×向”，并在相应的视图附近，用箭头指明投影方向，并注上相同的字母。如图 4－1(d)中，“*A* 向”(仰视图)。

虽然基本视图有六个，但画图时，根据零件的复杂程度，选用必要的视图。

## 二、局部视图

当零件采用一定数量的基本视图后，该零件上仍有部分结构形状尚未表达清楚，而又无需画出完整的基本视图时，可单独将此部分向基本投影面投影，所得的这种不完整的基本视图叫局部视图。如图 4－2 所示。

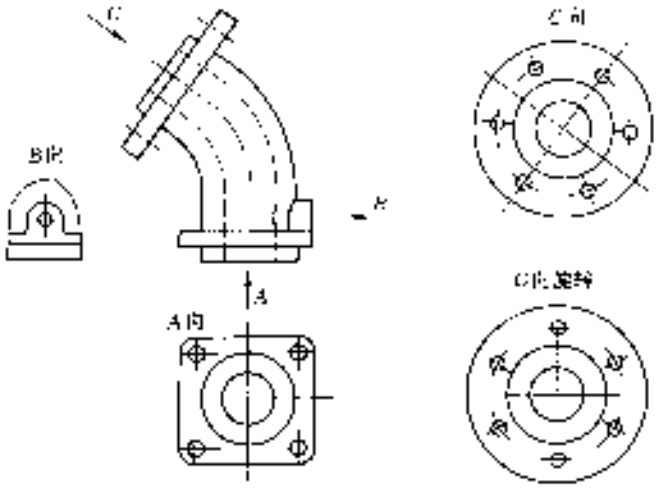


图 4－2　局部视图与斜视图

当画出主视图后，零件右侧的凸台和上下两法兰盘还没有表达清楚。若用基本视图表示，不但画图困难且下便于看图。因此，用局部右视图和局部仰视图分别表达右侧凸台和下面法兰部分的结构，如图 4－2 中“ $A$ 向 ”和“ $B$ 向 ”。

画局部视图应注意以下几点：

(1)局部视图是基本视图的一部分，在相应视图附近用带有字母的箭头指明投影方向，并在局部视图上方际注相应的名称“ × 向 ”。

(2)为了便于看图，局部视图应尽量配置在箭头所指的方向上，并与原来的视图保持投影关系。

(3)局部视图的断裂边界线用波浪线表示；当所表示的局部结构是完整的，且外形轮廓又成封闭线框时，波浪线可省略不画，如图 4－2 中的“ $B$ 向 ”。

## 三、斜视图

当机件上某部分的结构与基本投影面处于倾斜位置时，基本视图无法表达这部分的真实形状。为了表达倾斜结构的实形，可选用一个与该结构平行的辅助投影面，将倾斜部分向辅助投影面投影，便得到了倾斜部分的实形。然后，将此投影面按投影方向旋转到基本投影面上，这样所得的图形称为斜

视图。如图 4－2 中的“ $C$ 向 ”。

画斜视图时注意以下几点：

(1)斜视图要标注。在视图上用带有字母的箭头指明投影方向，在斜视图上方水平注写相同的字母“ × 向 ”。

(2)斜视图一般按投影关系配置，以便于看图和画图。但为了合理布置图面，也可将斜视图配置在其他位置。如图 4－2 中“ $C$ 和 ”。在不致引起误解时，允许将图形转平绘制，旋转后的视图应注明“ × 向旋转 ”。如图 4－2 中“ $C$ 向旋转 ”。

(3)画斜视图时，可将机件上不反映实形的部分用波浪线断开而省略不画。如图 4－3 中“ $A$ 向 ”同样，在相应的基本视图中，也可省略倾斜部分的投影。波浪线不应画在图形轮廓外及中空处。

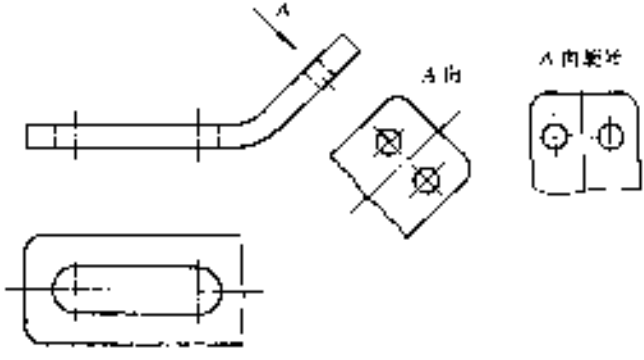



图 4－3　斜视图

(4)若斜视图上所表达的结构是完整的，且外轮廓线义成封闭时，波浪线可省略不画。

## 四、旋转视图

当零件上某部分的结构形状是倾斜的，且不平行任何基本投影面，而该部分又具有回转轴时，可假想将零件的倾斜部分先旋转到与某一选定基本投影面平行后，再向该投影面投影，所得的视图称为旋转视图，如图 4－4 所示。

旋转视图一般不须标注。

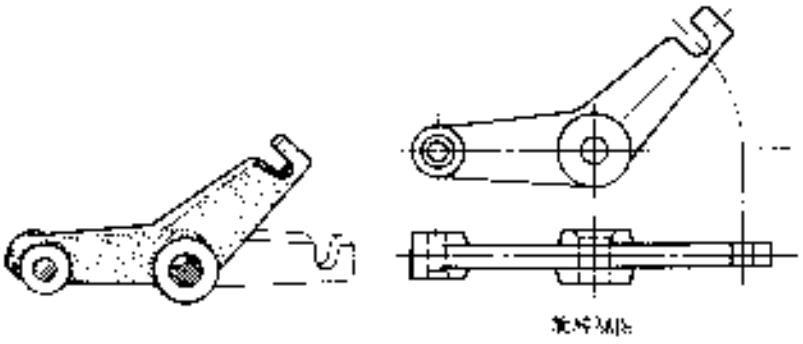


图 4－4　旋转视图

## 第二节　剖　视　图

用视图表达零件时，其内部结构和被遮盖部分的形状都是用虚线表示的。若机件内部结构复杂，视图上就会出现很多虚线，既不利于画图和看图，也不便于标注尺寸。因此，国家标准《机械制图》规定采用剖视图表达机件的内部结构形状。

### 一、剖视图的基本概念：

#### (一)剖视图的概念

剖视图是假想用剖切面剖开机件，移去观察者和剖切面之间的部分，而将余下部分向投影面投影，所得的图形称为剖视图，简称剖视。如图 4－5(b)、(c)所示。

#### (二)剖视图的画法及标注

(1)画出零件的视图。

(2)确定剖切面的位置。

为了能充分地表达机件内部的结构形状，所选剖切面一般应与某投影面平行，并应通过机件内部孔槽的轴线或对称面，如图 4－5(b)所示。

(3)画剖视图，假想移去观察者和剖切面之间的部分后，将余下部分向投

影面投影，在相应的剖视图上，擦去被切去的外形轮廓线，剖开的内部结构的轮廓和剖切面后面的可见轮廓均画成粗实线，如图 4－5(c)所示。

(4)将零件与剖切面接触的实体部分画上剖面符号，以区别机件上的实体和空心部分。

剖面符号同机件的材料有关。各种材料的剖面符号见表 4－1 剖面符号。

金属材料的剖面符号，画成与水平方向倾斜 45°且间隔均匀的细实线，左右倾斜均可。当图形的主要轮廓线与水平方向成 45°或接近 45°时，则该图形的剖面线可画成与水平方向成 30°或 60°的平行线。

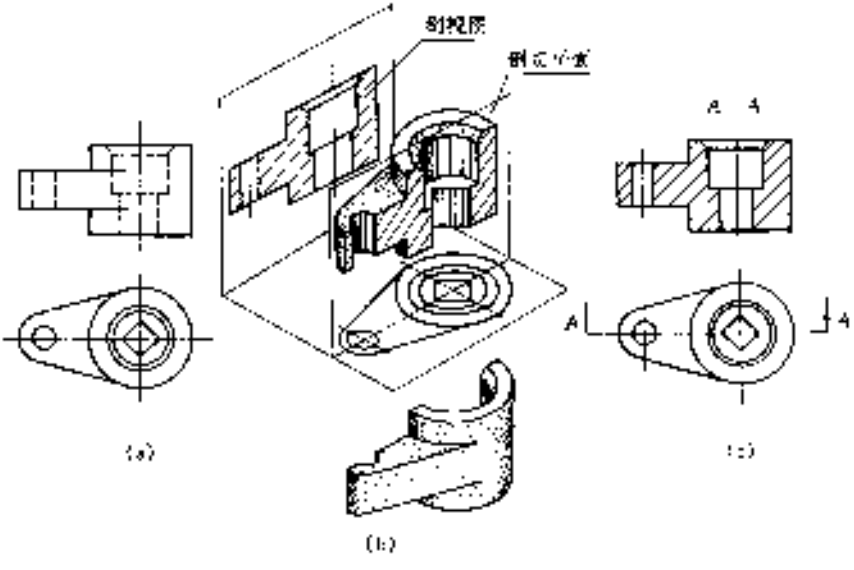
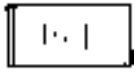
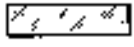


图 4－5　剖视图

表 4－1　各种材料的剖面符号

| | | | |
|---|---|---|---|
| 金属材料<br>(已有规定剖面符号者除外) | | 木质胶合板(不分层数) | |
| 线圈绕组元件 | | 基础周围的泥土 | |

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 转子、电枢、变压器、电抗器等的叠钢片 | |  | 混　凝　土 |  |
| 非金属材料（已有规定剖面符号者除外） | |  | 钢筋混凝土 |  |
| 型砂、填砂、粉末冶金、砂轮、陶瓷刀片、硬质合金刀片等 | |  | 砖 |  |
| 玻璃及供观察用的其他透明材料 | |  | 格网（筛网、过滤网等） |  |
| 木材 | 纵剖面 |  | 液　体 |  |
| | 横剖面 |  | | |

（5）标注：用剖切符号［线宽（1～1.5）$b$，长约 5mm 断开的粗实线］表示剖切位置，在剖切符号外侧画出与剖切符号垂直的箭头表明投影方向，两侧写上同一字母，在剖视图上方用相同字母注上剖视图名称“×—×”。如图 4－5（c）中“$A—A$”。

（三）画剖视图应注意的问题

（1）剖视是假想，某个视图采用剖视后，不影响其他视图的表达。

（2）同一零件的各个剖视图的剖面线倾斜方向和间隔应保持一致。

（3）在剖视图上一般不画虚线。但若画少量的虚线可省去某个视图，而又不影响图形的清晰时，也可画出这种虚线。如图 4－6 所示。

（4）画剖视图时，机件在剖切面后面的可见部分应全部画出，不能遗漏。

## 二、剖视图的种类

剖视图可分旬全剖视图、半剖视图和局部剖视图三种。

(一)全剖视图

用剖切面完全地剖开机件所得的剖视图称为全剖视图。

全剖视图用于表达外形简单、内形复杂又无对称平面的机件。全剖视图按规定标注。

(二)半剖视图

当机件具有对称平面时,在垂直于对称平面的投影面上的投影,可以以对作中心线(细点划线)为界,一半画成视图,另一半画成剖视,这样组合的部视图称为半剖视图,如图 4 – 7 所示。

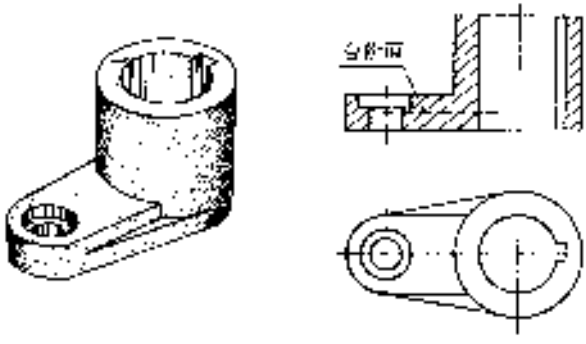


图 4 – 6　剖视图

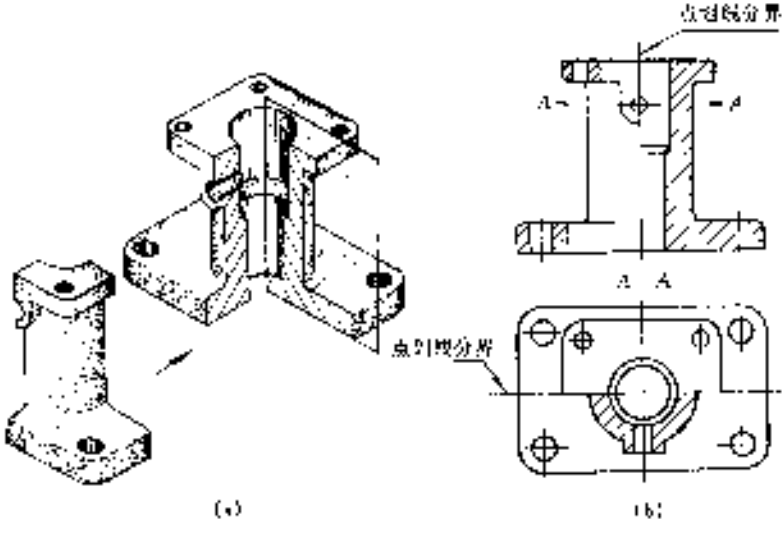


图 4 – 7　半剖视图

从图 4 – 7 可以看出,半剖视图既可表达内部结构,又能表示外部形状,

具有内外兼顾的特点。

如果机件的形状接近对称，且不对称部分已另有图形来表达清楚时，也可画成半剖视图，如图 4－8 所示。

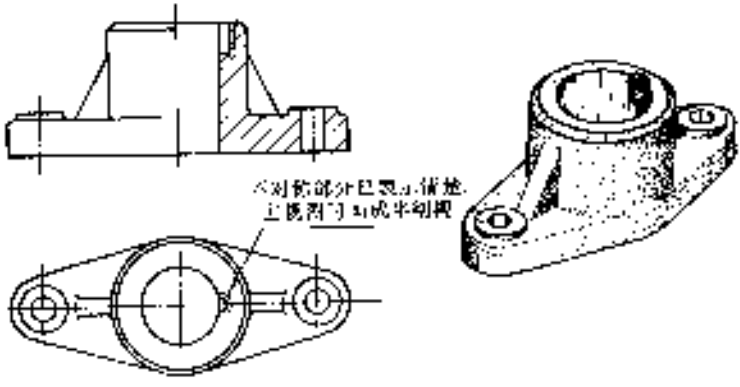


图 4－8　半剖视图

如果机件的形状虽然对称，但外形比较简单，为了便于标注尺寸，通常采用全部视图来表达。

画半剖视图时，应注意以下几点：

(1)视图和剖视图的分界线是对称中心线(细点划线)，不能画成粗实线；

(2)在半剖视图中，应省略表示内部形状的虚线；

(3)半剖视图的标注与全剖视图的标注完全相同。

(三)局部剖视图

用剖切面局部地剖开机件，所得到的剖视图称为局部剖视图。局部剖视图应用比较广泛而且灵活，常用于需要表达机件的内、外部结构形状，而又不能采用半剖视图时，如图 4－9 所示。

局部剖切后，零件断裂处用波浪线表示。若被剖结构为回转体时，允许将该结构的中心线作为局部剖视图的分界线，如图 4－10 所示。

画局部剖视图应注意的问题：

画局部剖视图时，剖视图与视图之间用波浪线分界。波浪线不应超出机件被剖切部分的外形轮廓线；凡机件上与列切平面相交的可见孔或槽的投影内，波浪线必须断开，如图 4－11(a)所示。波浪线不应与图样上的其他图线重合，如图 4－11(c)所示。

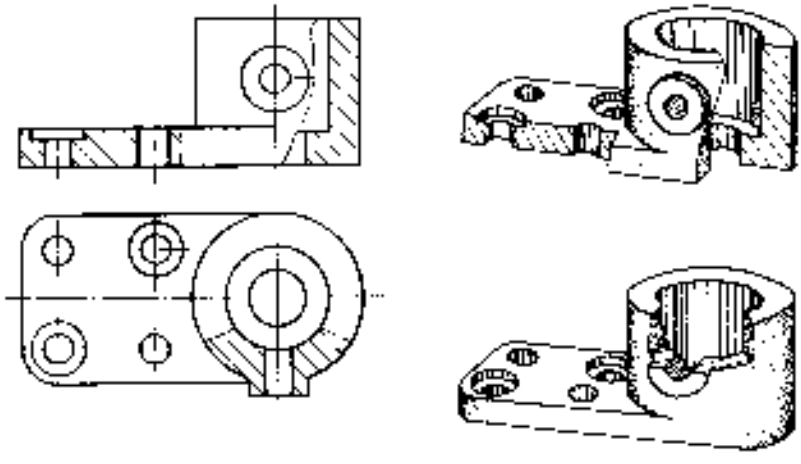


图 4－9　局部剖视图

局部剖视图的标注方法与全剖视图相同，但当剖切位置明显时，可不标注。

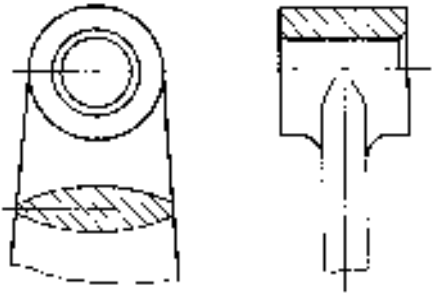


图 4－10　局部剖视图

## 三、剖视图标注补充说明

剖视图除需际注剖切位置、投影方向和剖视名称外，有时可简化标注和省略标注。

(1)当剖视图接投影关系配置，且中间又无其他视图隔开时可省略箭头，如图 4－7 所示。

(2)当单一剖切面通过零件对称平面或基本对称平面，且按投影关系配置，中间无其他视图相隔开时，可省略标注，如图 4－6、图 4－8 所示。

## 四、剖切机件的不同方法

在作剖视时，应根据机件的结构特点，采用不同的剖切方法。同家标准《机械制图》规定了以下几种。

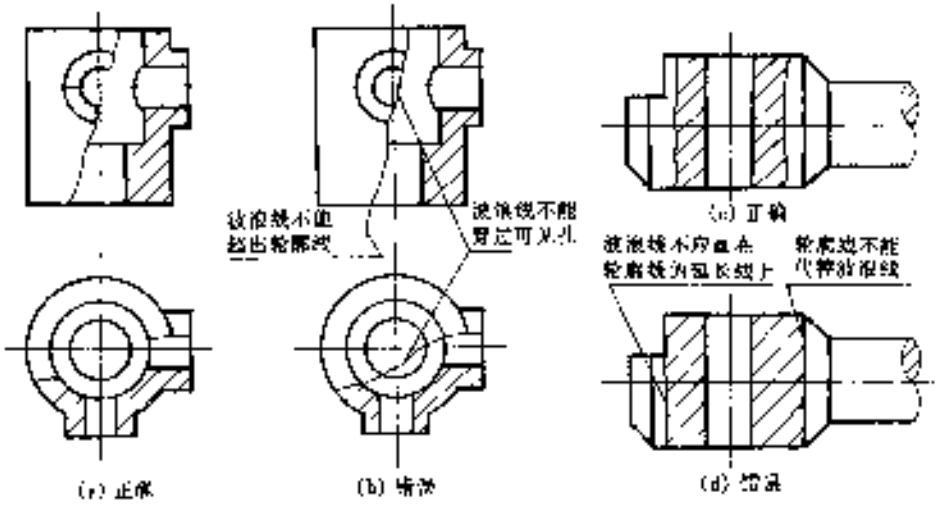



图 4－11　波浪线画法正误对比

### (一)用单一的剖切面剖切

用一个剖切面剖切零件(一般用平面)。单一剖切面苦为平面时，有两种情形：

(1)当剖切平面平行基本投影面时，称单一剖。前述各剖视图，都是用平行于某基本投影面的单一剖切平面剖切的；

(2)当零件上有倾斜结构需要表达时，可选用不平行于任何基本投影面的剖切平面剖开零件，这种方法叫斜剖，图 4－12 所示。

采用斜剖所面的剖视图必须标注。为便于看图，用斜剖画出的剖视图最好按投影关系配置，如图 4－12 中“$A-A$”。在不致引起误解的情况下，允许将图形转平绘制，此时必须标注“$\times-\times$ 旋转”如图 4－12(c)中“$A-A$ 旋转”。

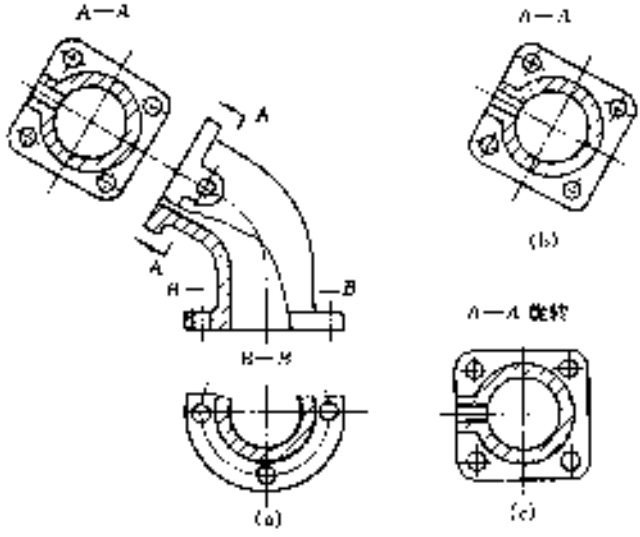



图 4－12　斜剖

**(二)用几个平行的剖切平面剖切**

当零件上有较多的内部结构不在同一平面内,这时可用几个相互平行的剖切平面剖切,这种剖切方法称为阶梯剖。

如图 4－13 所示机件,如果用平行于基本投影面的单一剖切平面剖切,则不可能将三个孔同时表示出来,而用两个相互平行的剖切平面剖切,问题就得到了解决,两种不同结构的孔在同一个剖视图上清晰地表达出来。

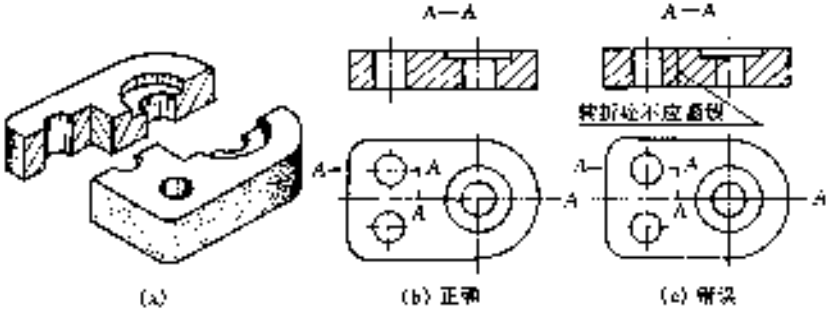



图 4－13　阶梯剖

用阶梯剖画创视图时,必须标注。应在起始、转折、终止处画上剖切符号,并注上同一字母。在起止处用箭头指明投影方向,在所画剖视图上方注

上名称“×—×”。当剖视图按投影关系配置，中间又无其他视图相隔时，可省略箭头。

采用阶梯剖时，应注意以下几点：

(1)在剖视图上，各剖切平面剖切后所得的剖视图是一个图形，不应在剖视图中画出各剖切平面的界线，如图 4－13(c)所示；

(2)剖切平面的转折处不应与图形的轮廓线重合；

(3)在剖视图中，不应出现不完整要素。

(三)两相交的剖切平面(交线垂直于某一基本投影面)

当零件的内部结构形状用一个剖切平面剖切不完全，且该件在整体上又具有回转轴时，可用两相交的剖切平面剖切，这种剖开机件的方法，称为旋转剖。如图 4－14 所示。

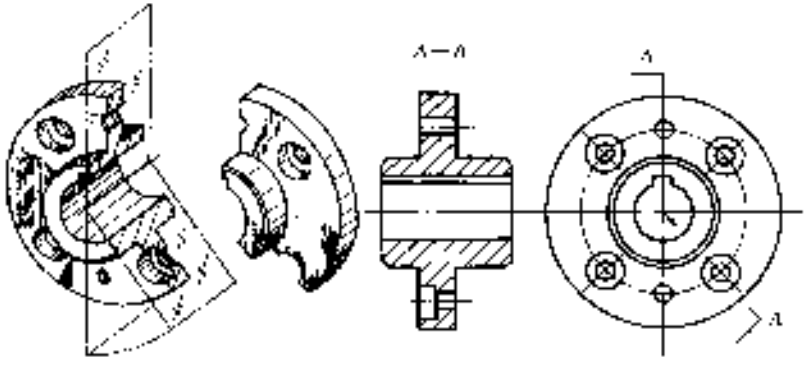



图 3－14　旋转剖

采用旋转剖时，先假想按剖切位置剖开机件，然后将其倾斜部分的结构要素及有关部分旋转到与选定的投影面平行，再进行投影，使剖视图既反映实形又便于画图。

旋转剖的方法常用于具有回转轴线的轮盘类零件。

用旋转剖画出的剖视图，必须标注，标注方法与阶梯剖法相同。

用旋转剖的方法画剖视图时，应注意以下几点：

(1)两剖切平面的交线应与机件的回转轴线重合；

(2)标注剖切平面转折处的字母，当位置有限又不易误解时，可省略字母。

(四)用组合的剖切平面剖切

当机件的内部结构较复杂,用上述任何一种剖切方法部不能表达完全时,可采用组合的剖切平面剖切,这种方法称复合剖。如图 4 – 15 所示。

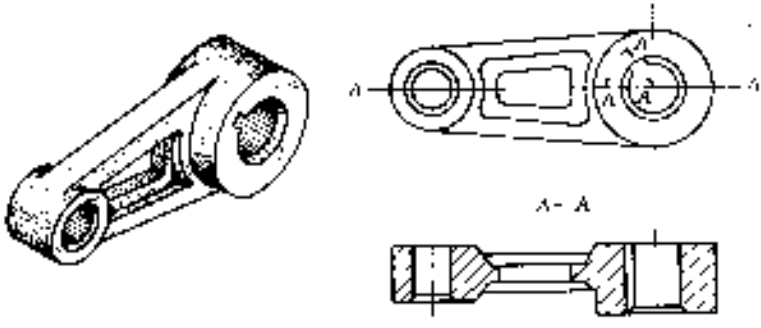



图 4 – 15　复合剖

复合剖必须标注,标注方法与阶梯剖和旋转剖的标注相同。

上述各种剖切面也适用于各种剖视图,图 4 – 16 为阶梯局部剖视网 ;图 4 – 17 为旋转局部剖视图。

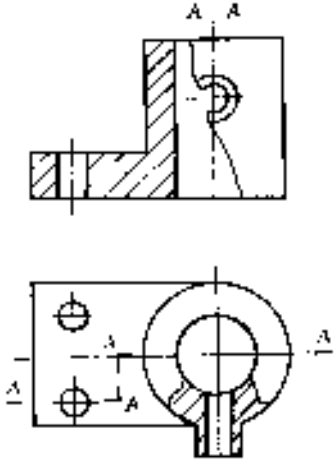



图 4 – 16　阶梯局部剖视图

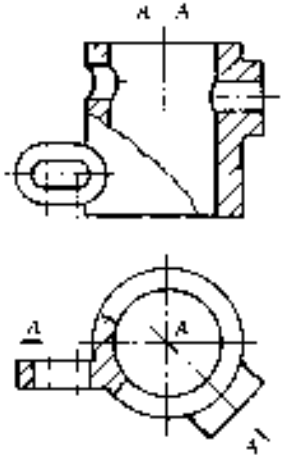



图 4 – 17　旋转局部剖视图

# 第三节　剖　面　图

## 一、剖面的概念

假想用剖切平面把机件的某处切断，仅画出断面图形，称为剖面图（简称剖面）。剖面适用于表达轴上的键槽和孔及零件上的肋板、轮辐等的断面形状。

## 二、剖面的种类

根据剖面图绘制的位置，可分为移出剖面和重合剖面两种。

### （一）移出剖面

画在视图轮廓线之外的剖面叫移出剖面。如图 4－18 所示，移出剖面的轮廓线用粗实线绘制。

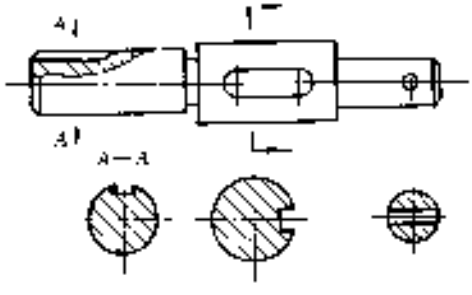



图 4－18　移出剖面画法

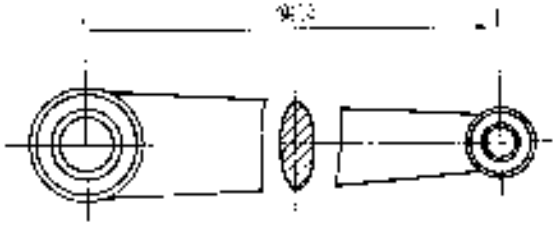


图 4－19　移出剖面画法

画移出剖面应注意的问题，有：

(1)为了便于看图,移出剖面应尽量画在剖切位置线的延长线上(可省略标注的字母),必须时也可以配置在其他位置。

(2)当剖面图对称时,也可画在视图中断处。如图 4 – 19 所示。

(3)剖切平面应与被剖切部分的主要轮廓垂直,如图 4 – 20(a)所示 若由两个相交的剖切平面切出的剖面图画在一起,中间应断汗,图 4 – 20(b)所示。

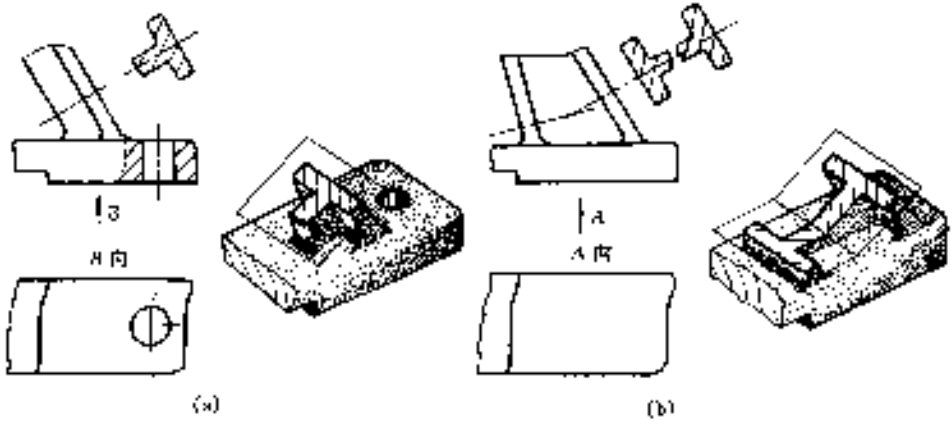



图 4 – 20　移出剖面画法

(4)当剖切平面通过回转面形成的孔或凹坑的轴线时,这些结构一律按剖视绘制,如图 4 – 21 所不。当剖切平面通过非圆孔,会导致完全分离的两个剖面时,这些结构也按剖视画出,如图 4 – 22 所示。

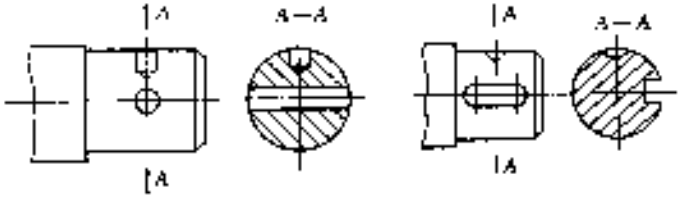



图 4 – 21　移出剖面画法

(5)移出剖面一般用剖切符号表示剖切位置,用箭头表示投影方向,用字母表示剖面名称 但当剖面配置在剖切位置线的延长线上时,可省略字母,如图 4 – 18 所示 当剖面图形对称或剖面图按投影关系配置时,可省略箭头,如图 4 – 18 中,图 4 – 21 中的‘ $A—A$ ’剖面 当剖面图形对称又配置在剖切位置线的延长线上时,或者配置在视图中断处的移出剖面可不标注,如图 4 – 18、

图 4 – 19 所示。

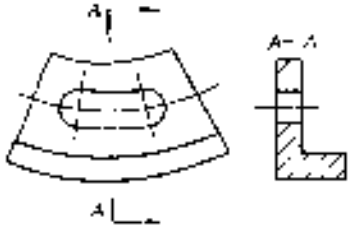


图 4 – 22　移出剖面画法

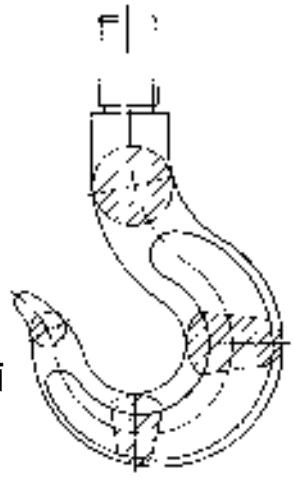


图 4 – 23　对称重合剖面

(二)重合剖面

画在视图轮廓线内的剖面称为重合剖面,重合剖面的轮廓用细实线绘制。

画重合剖面应注意问题:

(1)当剖面图形对称时,则不标注,图 4 – 23 所示;

(2)当视图的轮廓与剖面的轮廓重叠时,视图的轮廓应连续画出,不可间断,如图 4 – 24 所示;

(3)当剖切图形不对称时,须标注剖切位置线和表示投影方向的箭头,图 4 – 24 所示。

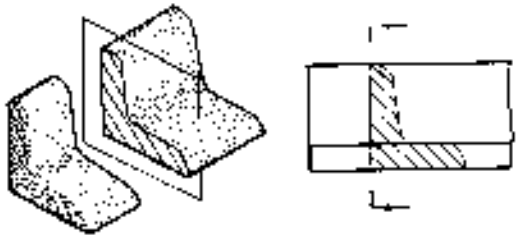


图 4 – 24　不对称重合剖面

# 第四节　局部放大图及简化作法

## 一、局部放大图

将机件上的部分结构，用大于原图形所采用的比例画出的图形，称为局部放大图，如图 4－25 所示。局部放大图可以画成视图、剖视或剖面，与被放大部分的表达方法无关。

画局部放大图时，应注意以下几点：

(1)局部放大图应画在被放大部位的附近，必须时还可用几个图形表达同一个被放大部位；

(2)当同一机件上有两个或两个以上需放大的部位时，必须用罗马数字按顺序标明，并在相应局部放大图的上方标出相同的罗马数字和采用的比例，图 4－25 所示。

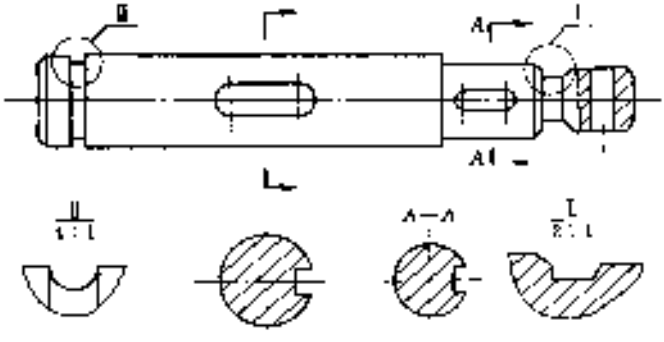


图 4－25　局部放大图

(3)若机件上仅有一处局部放大的部位时，在局部放大图上方只需注明采用的比例既可，如图 4－26(a)所示。

(4)同一机件上不同部位的局部放大图相同或对称时，只需画一个放大图，图 4－26(b)所示。

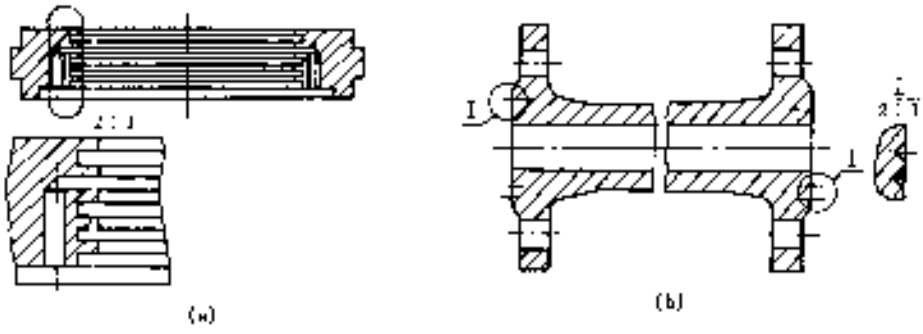


图 4－26　局部放大图画法

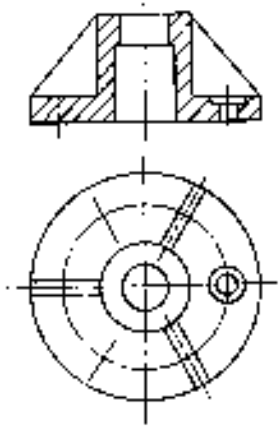


图 4－27　肋、轮辐、均布结构在剖视图中画法

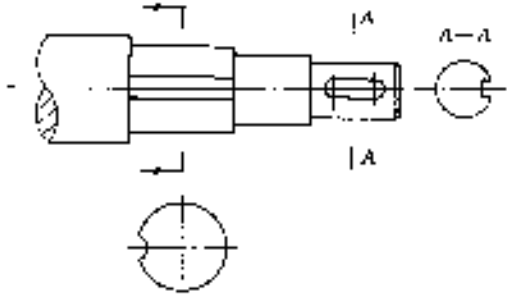


图 4－28　剖面符号的省略

## 二、简化画法

**(1)对于机件上的肋、轮辐及薄壁等结构，如剖切平面按纵向剖切，这些**

结构都不画剖面符号，而用粗实线将它们与相邻部分分开。当零件回转体上均匀分布的肋、轮辐、孔等结构不处于剖切平面上时，可假想将这些结构旋转到剖切平面上画出，图 4－27 所示。

(2)在不致引起误解时，零件图中的移出剖面，允许省略剖面符号，但剖切位置和剖面图的标注仍如前述规定，如图 4－28 所示。

(3)较长机件(轴、杆、型材、连杆等)沿长度方向的形状一致或按一定规律变化时，可断开后缩短绘制，如图 4－29 所示。

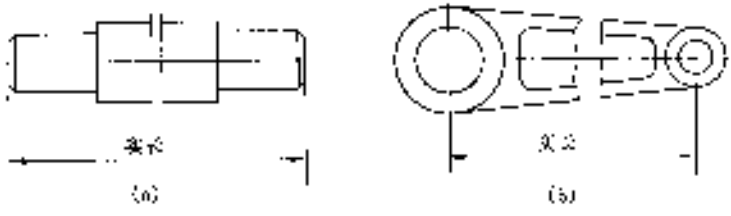


图 4－29　较长机件的画法

(4)当机件具有若干相同结构(如齿、槽)，并按一定规律分布时，只需画出几个完整结构，其余用细实线连接，但在图中必须注明该结构的总数，如图 4－30 所示。

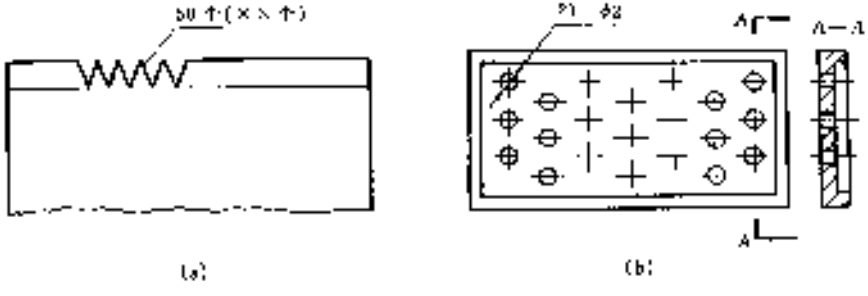


图 4－30　相同结构的简化画法

(5)在不致引起误解时，图形中的过渡线、相贯线允许简化，用直线或圆弧代替非圆曲线，如图 4－31 所示。

(6)圆柱形法兰和机件上均匀分布的孔，可按图 4－32 所示。

(7)当图形不能充分表达平面时，可用平面符号(相交的两条细实线)表示，如图 4－33 所示。

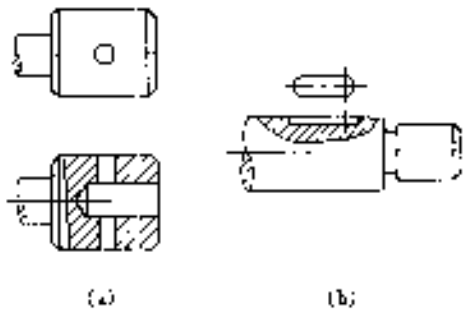


图 4－31　过渡线、相贯线的简化画法

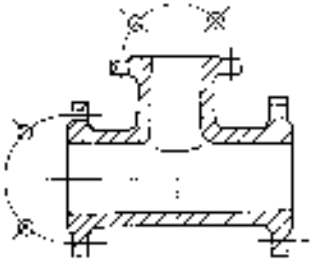


图 4－32　法兰上均布孔的画法

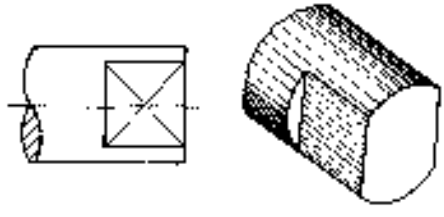


图 4－33　平面的表示法

(8)在不致引起误解时，对于对称件的视图可只画一半或者四分之一，并在对称中心线的两端画出两条与其垂直的平行细实线，如图 4－34 所示。

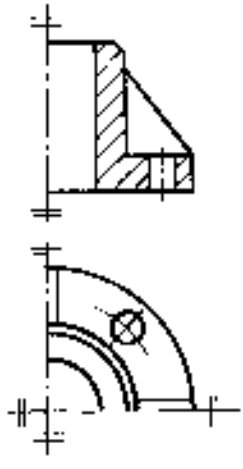


图 4－34　对称图形简化画法

(9)对于网状物,编织物或零件上的滚花部分,可在轮廓线附近用细实线示意图画出,并在零件图上或技术要求中注明这些结构的具体要求,如图 4 – 35 所示。

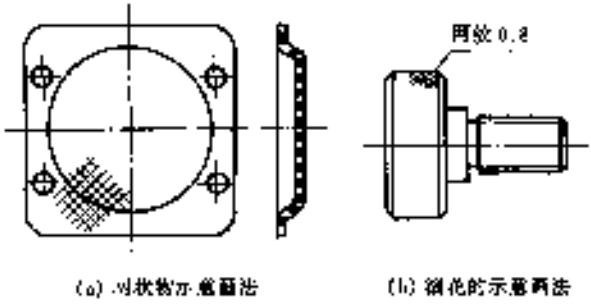



图 4 – 35　网状物、滚花部分的简化画法

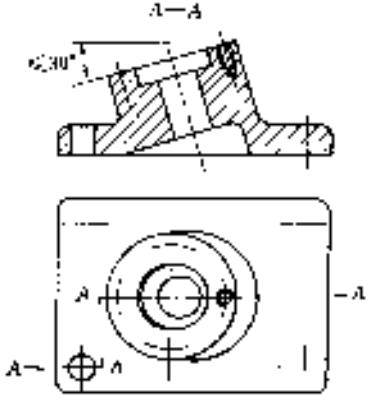



图 4 – 36　≤30°倾斜圆的简化画法

(10)与投影面倾斜角度≤30°的圆或圆弧,其投影可用圆弧代替,如图 4 – 36 所示。

# 第五章　化工设备标准件与常用件

在各种机器和化工设备中，除一般零件外，还会经常用到螺栓、螺母、垫圈、键、销、滚动轴承、齿轮、弹簧等标准件和常用件。由于这些零部件用途广、用量大，为了便于批量生产和使用，对它们的结构和尺寸都已全部或部分地实行了标准化。

为了提高绘图效率，对上述零部件的某些结构和形状不必按其真实投影画出，只要根据相应的国家标准所规定的画法、代号和标记进行绘图和标注即可。

## 第一节　螺　　纹

螺纹是在圆柱或圆锥表面上，沿着螺旋线所形成的具有相同剖面的连续凸起（凸起是指螺纹两侧面间的实体部分，又称牙）。

螺纹是零件上常见的一种结构。螺纹分外螺纹和内螺纹两种，成对使用。在圆柱或圆锥外表面上加工的螺纹称外螺纹 在圆柱或圆锥内表面上加工的螺纹称内螺纹。

### 一、螺纹的要素

（1）牙型　在通过螺纹轴线的剖面上，螺纹的轮廓形状称为牙型。常见的有三角形、梯形和锯齿形等（参见表 5－2）。

(2)直径　直径有大径($d$、$D$)、中径($d_2$、$D_2$)和小径($d_1$、$D_1$)之分,如图 5 – 1 所示。其中外螺纹大径 $d$ 和内螺纹小径 $D_1$ 亦称顶径。

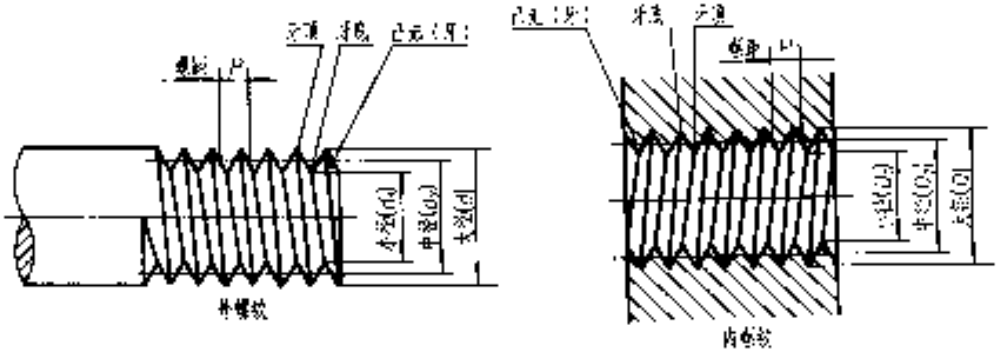


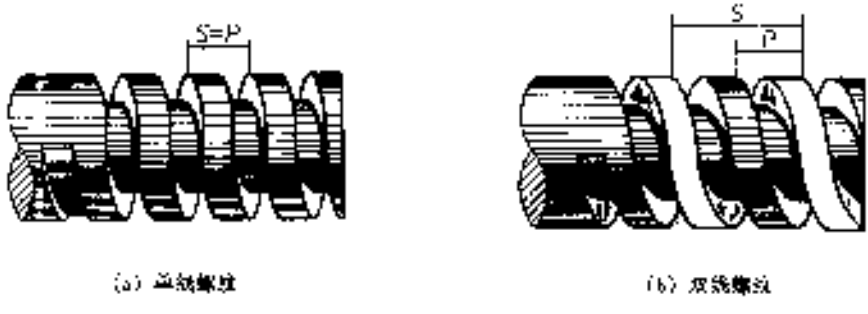
图 5 – 1　螺纹各部分结构名称

螺纹大径的基本尺寸称为公称直径,是代表螺纹尺寸的直径(管螺纹用尺寸代号表示)。

(3)线数($n$)　螺纹有单线与多线之分。沿一条螺旋线所形成的螺纹称为单线螺纹 沿两条或两条以上在轴向等距分布的螺旋线所形成的螺纹称为多线螺纹。

(4)螺距($P$)和导程($S$)　螺距是指相邻两牙在中径线上对应两点间的轴向距离 ;导程是指同一条螺旋线上的相邻两牙,在中径线上对应两点间的轴向距离。螺距和导程是两个不同的概念,如图 5 – 2 所示。

螺距、导程、线数之间的关系是 :$P = S/n$ 。对于单线螺纹,则 $P = S$。




(a)　(b)

图 5 – 2　螺距与导程

(5)旋向　内、外螺纹旋合时的旋转方向称为旋向。螺纹的旋向有左、右

之分：顺时针旋转时旋入的螺纹，称为右旋螺纹；逆时针旋转时旋入的螺纹称为左旋螺纹。旋向可按下列方法判定：

将外螺纹轴线垂直放置，螺纹的可见部分是右高左低者为右旋螺纹；左高右低者为左旋螺纹，如图 5－3 所示。

只有牙型、大径、螺距、线数和旋向等要素都相同的内、外螺纹才能旋合在一起。

在螺纹的诸要素中，牙型、大径和螺距是决定螺纹结构规格的基本要素，称为螺纹三要素。凡螺纹三要素符合国家标准的，称为标准螺纹（表 5－2 中所列的均为标准螺纹）；牙型不符合国家标准的，称为非标准螺纹。

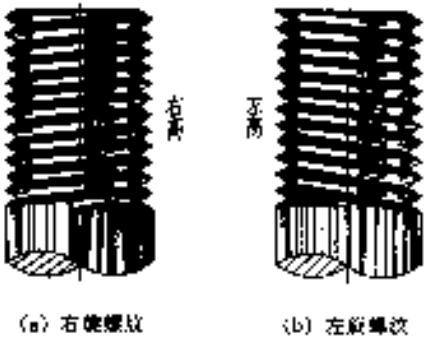



图 5－3　螺纹的旋向

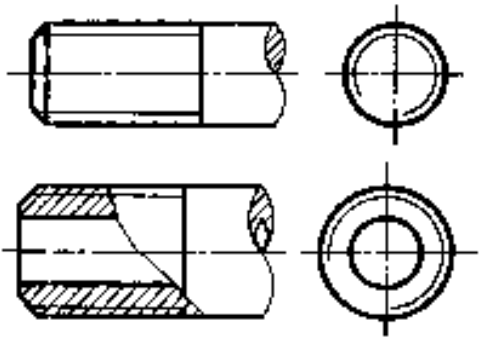
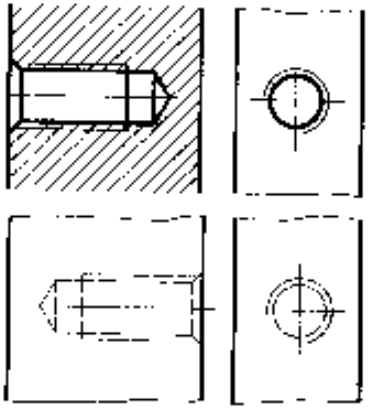
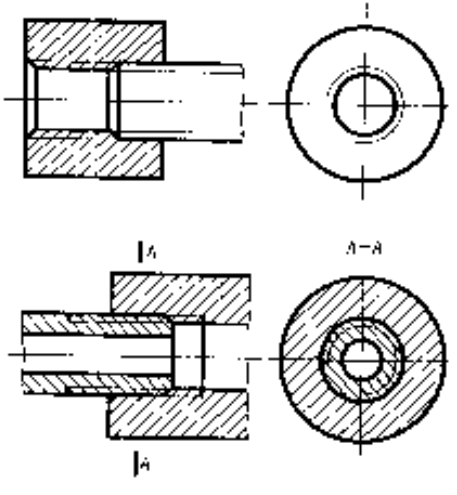
## 二、螺纹的规定画法

螺纹的规定画法，如表 5－1 所示。

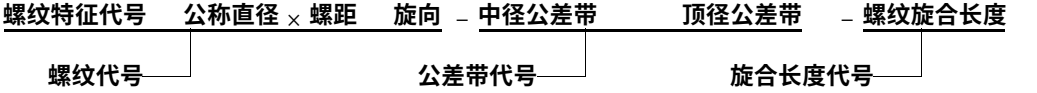
## 三、螺纹的标记和标注

由于螺纹规定画法不能表示螺纹种类和螺纹要素，因此绘制螺纹图样时，必须按照国家标准所规定的格式和相应代号进行标注。

表 5－1　螺纹的规定画法

| 名称 | 图　例 | 画法说明 |
| --- | --- | --- |
| 外螺纹 |  | ①牙顶圆的投影用粗实线表示<br>②牙底圆的投影用细实线表示，并画入螺杆的倒角或倒圆部分（牙底圆的投影通常按牙顶圆投影的 0.85 倍绘制）<br>③螺纹终止线用粗实线表示<br>④在垂直于螺纹轴线的投影面的视图中，表示牙底圆的细实线只画约 3/4 圈，表示螺纹端部倒角的圆，省略不画 |
| 内螺纹 |  | ①在剖视图或断面图中：牙底圆的投影用细实线表示；牙顶圆的投影和螺纹终止线用粗实线表示；剖面线必须画到粗实线处<br>②一般应将钻孔深度和螺孔深度分别画出，底部的锥顶角画成 120°<br>③不可见螺纹的所有图线均用虚线表示 |
| 螺纹连接 |  | ①螺纹连接在画成剖视图时，其连接部分按外螺纹的规定画法绘制，其余部分按各自的规定画法画出<br>②特别注意：画螺纹连接图时，表示内、外螺纹牙顶圆与牙底圆的粗实线和细实线应分别对齐 |

1.普通螺纹标记的规定格式




螺纹特征代号用字母 M 表示。公称直径系螺纹大径。粗牙普通螺纹不标注螺距。左旋螺纹用 LH 表示,右旋螺纹不标注旋向(所有螺纹旋向的标记,均与此相同)。公差带代号由表示公差等级的数字和公差带位置的字母组成。大写字母代表内螺纹,小写字母代表外螺纹。若两组公差带相同,则只写一组。旋合长度分为短(S)、中等(N)、长(L)三种。一般多采用中等旋合长度,其代号 N 省略。

2.非螺纹密封的管螺纹标记及规定格式

螺纹特征代号　尺寸代号　公差等级代号 - 旋向代号

螺纹特征代号用 G 表示。尺寸代号用½,¾,1,1½…表示(详见附录表 2)。公差等级代号对外螺纹分 A、B 两种,对内螺纹则不标记。

3.用螺纹密封的管螺纹标记及规定格式

螺纹特征代号　尺寸代号 - 旋向代号

用螺纹密封的管螺纹有三种,其螺纹代号分别为:圆锥外螺纹(R)、圆锥内螺纹($R_c$)和圆柱内螺纹($R_p$)三种,尺寸代号用½,¾,1,1½…表示(详见附录表 2)。

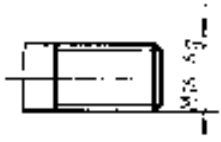
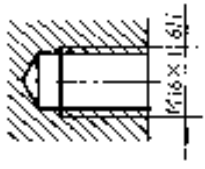
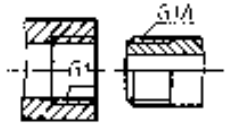
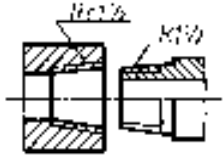
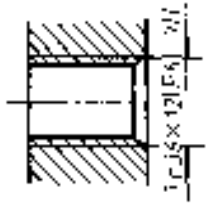
需要注意的是,管螺纹的尺寸代号是指管子的有效通孔直径。管螺纹的大径、中径、小径及螺距等具体尺寸,只有通过查阅相关的国家标准才能知道。

螺纹标记示例参见附录表 1、表 2。

4.螺纹的标注

公称直径以 mm(毫米)为单位的螺纹(如普通螺纹、梯形螺纹),其标记应直接注在大径的尺寸线上或其引出线上;管螺纹的标记一律注在引出线上,引出线应由大径处引出或由对称中心处引出。

表 5－2　常用标准螺纹的种类、标记和标注

| 螺纹类别 | | 特征代号 | 牙形略图 | 标注示例 | 说　明 |
|---|---|---|---|---|---|
| 连接和紧固用螺纹 | 粗牙普通螺纹 | M |  |  | 粗牙普通螺纹，公称直径 16mm，右旋；中径公差带和大径公差带均为 6g；中等旋合长度 |
| | 细牙普通螺纹 | | |  | 细牙普通螺纹，公称直径 16mm，螺距 1mm，右旋；中径公差带和小径公差带均为 6H；中等旋合长度 |
| 管用螺纹 | 非螺纹密封的管螺纹 | G |  |  | 非螺纹密封的圆柱管螺纹<br>G——螺纹特征代号<br>1——尺寸代号<br>A——外螺纹公差等级代号 |
| | 用螺纹密封的管螺纹：圆锥内螺纹 | Rc | |  | 用螺纹密封的管螺纹<br>Rc——用螺纹密封的圆锥内螺纹<br>R——用螺纹密封的圆锥外螺纹<br>1/2——尺寸代号 |
| | 用螺纹密封的管螺纹：圆柱内螺纹 | Rp | | | |
| | 用螺纹密封的管螺纹：圆锥外螺纹 | R | | | |
| 传动螺纹 | 梯形螺纹 | Tr |  |  | 梯形螺纹，公称直径 36mm，双线螺纹，导程 12mm，螺距 6mm，右旋，中径公差带为 7H；中等旋合长度 |

关于螺纹的标记和标注方法，参见表 5－2 中的标注示例。

# 第二节　螺纹紧固件

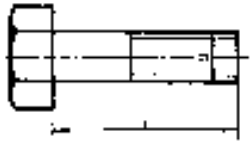
在机器和化工设备上，常见的螺纹连接形式有螺栓连接、螺柱连接和螺钉连接。

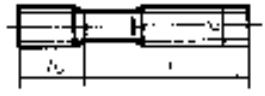
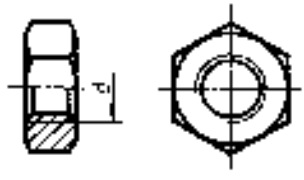
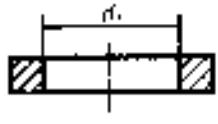
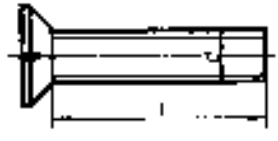
## 一、螺纹紧固件的规定标记

螺纹紧固件包括螺栓、螺柱、螺母、垫圈、螺钉等，这些零件都是标准件。国家标准对它们的结构、形式和尺寸大小都作了规定，并制定了不同的标记方法。因此只要知道规定标记，就可以从有关标准中查出它们的结构、形式及全部尺寸。

常用螺纹紧固件的规定标记及示例，如表 5－3 所示。

表 5－3　常用螺纹紧固件的规定标记

| 名称 | 轴　测　图 | 画法及规格尺寸 | 标记格式示例及说　明 |
|---|---|---|---|
| 六角头螺栓 |  |  | 名称　标准编号　螺纹代号×长度<br>螺栓　GB/B 5780　M10×40<br>说明：螺纹规格 $d$ = M10、公称长度 $l$ = 40mm、性能等级为 4.8 级、不经表面处理、杆身半螺纹、产品等级为 C 级的六角头螺栓 |

| 名称 | 轴测图 | 画法及规格尺寸 | 标记格式示例及说明 |
|---|---|---|---|
| 双头螺柱 |  |  | 名称 标准编号 类型螺纹代号×长度<br>螺柱 GB/T 899 M10×50<br>说明 螺柱两端均为粗牙普通螺纹、$d$ = M10、$l$ = 50mm、性能等级为 4.8 级、不经表面处理、B 型(B 省略不标)、$b_m$ = ×1.5d 的双头螺柱 |
| 六角螺母 |  |  | 名称 标准编号 螺纹代号<br>螺母 GB/T 41 M10<br>说明 :螺纹规格 $d$ = M10、性能等级为 5 级、不经表面处理、产品等级为 C 级的六角螺母 |
| 垫圈 |  |  | 名称 标准编号 公称尺寸<br>垫圈 GB/T 95 10<br>说明 :标准系列、公称尺寸(螺纹规格) $d$ = 10mm、产品等级为 A 级、性能等级为 140HV 级、不经表面处理的平垫圈 |
| 螺钉 |  |  | 名称 标准编号 螺纹代号×长度<br>螺钉 GB/T 68 M8×30<br>说明 螺纹规格 $d$ = M 8、公称长度 $l$ = 30mm、性能等级为 4.8 级、不经表面处理的开槽沉头螺钉 |

注 标准代号中的年号可以省略。

## 二、螺栓连接的画法

螺栓连接是将螺栓的杆身穿过两个被连接零件上的通孔，套上垫圈，再用螺母拧紧，使两个零件连接在一起的一种连接方式，如图 5－4 所示。

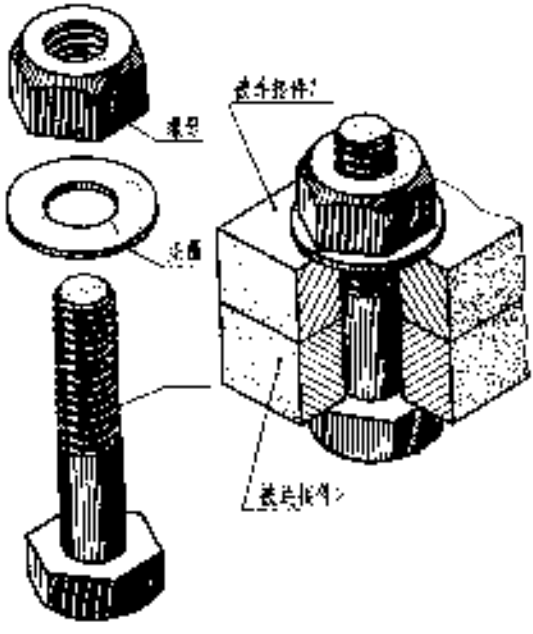


图 5－4　螺栓连接

螺栓连接件均属标准件，其各部尺寸都可从相应的标准中查得。为提高画图速度，对连接件的各个尺寸，可不按相应的标准数值画出，而采用近似画法，如图 5－5 所示。这时除螺栓长度 $l$ 需计算并取标准值外，其他各部分都取与螺栓直径成一定的比例来绘制。螺栓、螺母、垫圈的各部尺寸比例关系，参见表 5－4，螺栓长度 $l$ 按下式计算：

$$l \approx \delta_1 + \delta_2 + h + m + (0.3 - 0.4)\,d$$

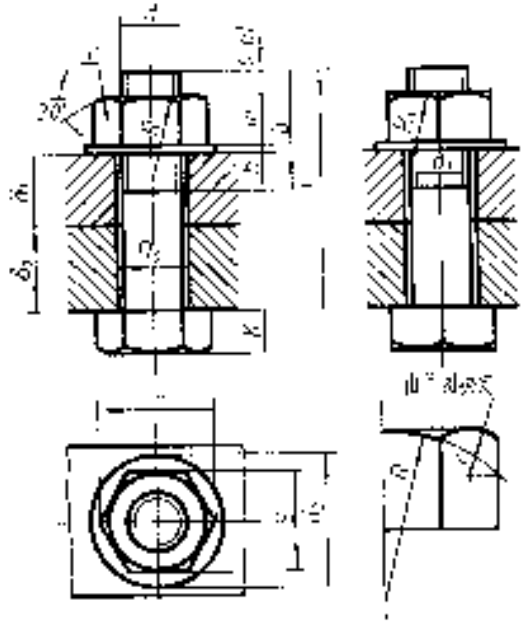


图 5－5　螺栓连接的近似画法

表 5－4　螺栓连接近似画法的比例关系

| 名称 | 尺寸比例 | 名称 | 尺寸比例 | 名称 | 尺寸比例 | 名称 | 只寸比例 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 螺栓 | $b=2d$<br>$k=0.7d$<br>$R=1.5d$<br>$R_1=d$ | 螺栓 | $e=2d$<br>$d_1=0.85d$<br>$c=0.1d$<br>$s$ 由作图决定 | 螺母 | $e=2d$<br>$R=1.5d$<br>$R_1=d$<br>$m=0.8d$<br>$r$ 由作图决定<br>$s$ 由作图决定 | 平垫圈 | $h=0.15d$<br>$d_2=2.2d$ |
| | | | | | | 弹簧垫圈 | $s=0.25d$<br>$D=1.3d$ |
| | | | | | | 被连接件 | $D_0=1.1d$ |

画图时必须遵守下列规定。

①两个零件接触面处只画一条粗实线，不接触面画两条线。

②当剖切平面沿标准件轴线剖切时，这些标准件均按不剖处理，即只画其外形。

③在剖视图中，相互接触的不同零件其剖面线方向相反，而同一个零件在各剖视图中，剖面线的倾斜方向和间隔应相同。

螺栓连接还可采用简化画法，螺栓倒角、六角头部曲线等均可省略不画，如图 5－6(a)所示。

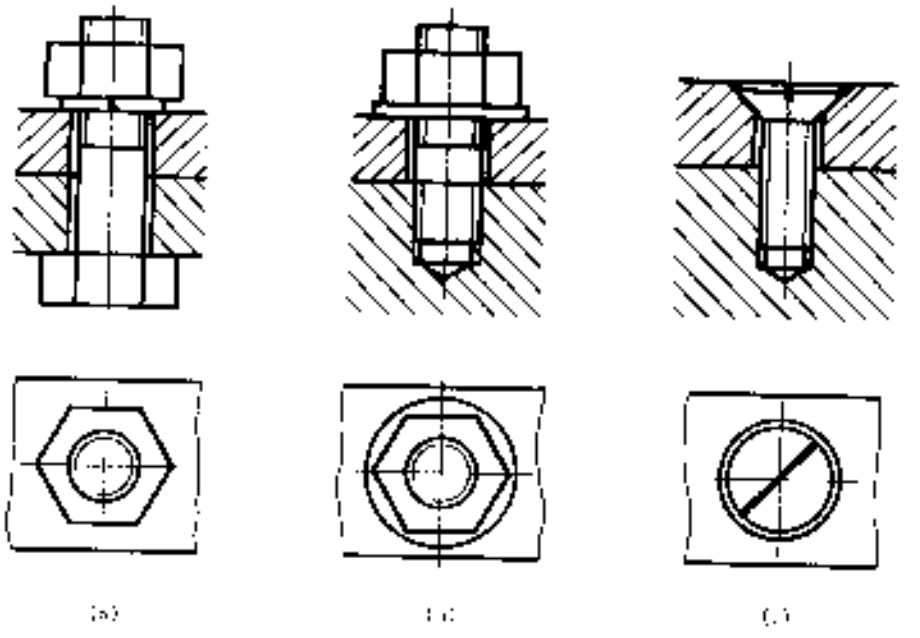


图 5－6　螺栓、螺柱、螺钉连接的简化画法

## 三、螺柱、螺钉连接画法简介

1.螺柱连接

双头螺柱多用在被连接件之一较厚，不便使用螺栓连接的地方。这种连接是在机体上加工出螺孔，而另一端穿过被连接零件的通孔，放上垫圈后再拧紧螺母的一种连接方式，其简化画法如图 5－6(b)所示。

画螺柱连接图时应注意：螺柱旋入端的螺丝螺纹终止线与两被连接件的接触面应画成一条线；螺孔可采用简化画法，即便按螺孔深度画出，而不画钻孔深度。

2.螺钉连接

螺钉连接用在受力不大和不经常拆卸的地方。这种连接是在较厚的机件上加工出螺孔，而另一被连接件上加工成通孔，用螺钉穿过通孔拧入螺孔，从而达到连接的目的，其简化画法如图 5－6(c)所示。

螺钉头部的一字槽可画成一条特粗线(约 $2d$)，俯视图中画成与水平线成 45°、自左下向右上的斜线；螺孔可不画出钻孔深度，仅按螺纹深度画出。

在装配图中，若需要绘制螺纹连接件时，应尽量采用简化画法，既可减少绘图的工作量，又能提高绘图速度，增加图样的明晰度，使图样的重点更加突出。

## 第三节　齿　　轮

齿轮是传动零件，通过齿轮啮合将一根轴的动力及旋转运动传递给另一根轴，也可改变转速和旋转方向。齿轮上每一个用于啮合的凸起部分，称为轮齿。一对齿轮的齿，依次交替地接触，从而实现一定规律的相对运动的过程和形态，称为啮合。

由两个啮合的齿轮组成的基本机构，称为齿轮副。常用的齿轮副按两轴的相对位置不同，分成如下三种：

(1)平行轴齿轮副(圆柱齿轮啮合)用于两平行轴间的传动，如图 5－7(a)所示。

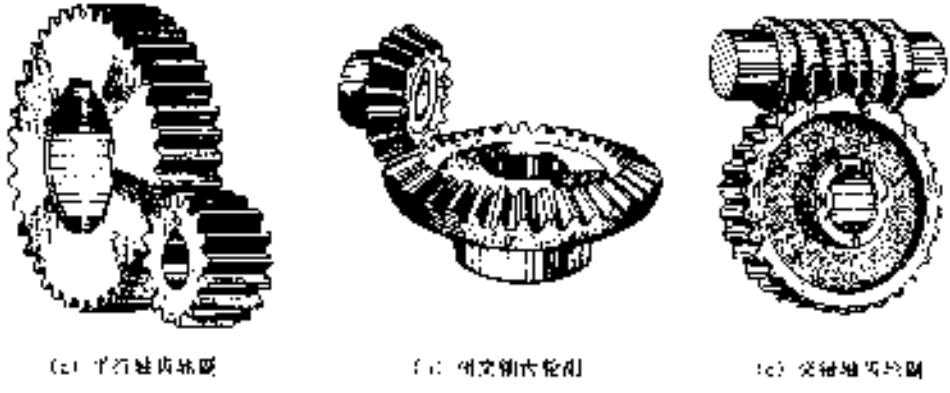


图 5－7　齿轮传动

(2)相交轴齿轮副(锥齿轮啮合)用于两相交轴间的传动，如图 5－7(b)所示。

(3)交错轴齿轮副(蜗杆与蜗轮啮合)用于两交错轴间的传动，如图 5－7(c)所示。

## 一、直齿圆柱齿轮轮齿的各部分名称及代号

如图 5－8 所示。

(1)顶圆(齿顶圆)　在圆柱齿轮上,其齿顶圆柱面与端平面的交线称为齿顶圆,其直径用 $d_a$ 表示。

(2)根圆(齿根圆)　在圆柱齿轮上,其齿根圆柱面与端平面的交线称为齿根圆,其直径用 $d_f$ 表示。

(3)分度圆和节圆　圆柱齿轮的分度曲面与端平面的交线称为分度圆,其直径用 $d$ 表示;平行轴齿轮副中的圆柱齿轮的节曲面与端平面的交线称为节圆,其直径用 $d'$表示。在标准齿轮中,即 $d = d'$。

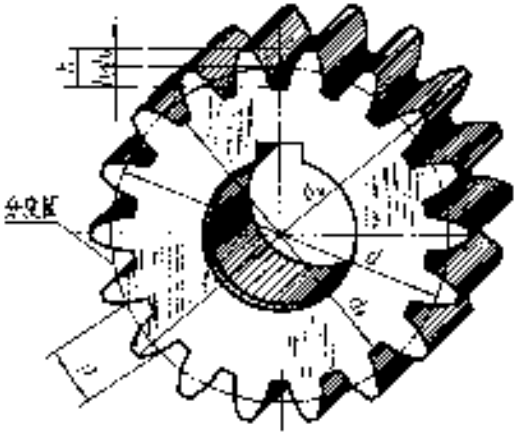


图 5－8　齿轮的各部名称及代号

(4)齿顶高　齿顶圆与分度圆之间的径向距离称为齿顶高,用 $h_a$ 表示。

(5)齿根高　齿根圆与分度圆之间的径向距离称为齿根高,用 $h_f$ 表示。

(6)齿高　齿顶圆与齿根圆之间的径向距离称为齿高,用 $h$ 表示。

(7)端面齿距(简称齿距)　在齿轮上,两个相邻而同侧的端面齿廓之间的分度圆弧长称为端面齿距,用 $p$ 表示。

## 二、直齿圆柱齿轮的基本参数与齿轮各部分的尺寸关系

模数是表征齿轮轮齿大小的一个参数,是计算齿轮主要尺寸的一个基本依据。齿轮上有多少齿,在分度圆周上就有多少齿距,因此分度圆周长等于

指数与齿距的乘积，即

$$\pi d = zp$$

则分度圆直径

$$d = (p/\pi)z \qquad (5-1)$$

式中 $\pi$ 是一个无理数，为计算方便，把 $p/\pi$ 取成有理数，齿距 $p$ 与 $\pi$ 的比值称为模数，用符号‘ $m$ ’表示（单位为 mm），则式（5－1）变为

$$d = mz \qquad (5-2)$$

或

$$m = d/z \qquad (5-3)$$

为了简化和统一齿轮的轮齿规格，减少齿轮刀具的规格品种，提高其系列化和标准化程度，国家标准对齿轮的模数作了统一规定，见表 5－5。

表 5－5　标准模数/mm（摘自 GB/T 1357－1987）

| 圆柱齿轮 $m$ | 第一系列 | 1，1.25，1.5，2，2.5，3，4，5，6，8，10，12，16，20，25，32，40 |
|---|---|---|
| | 第二系列 | 1.75，2.25，2.75，(3.25)，3.5，(3.75)，4.5，5.5，(6.5)，7，9，(11)，14，18，22 |

注：1.选用圆柱齿轮模数时，应优先选用第一系列，其次选用第二系列，括号内的模数尽可能不用。

2 对斜齿圆住齿轮是指法向模数 $m_n$。

轮齿各部分的尺寸关系见表 5－6。

表 5－6　直齿圆柱齿轮轮齿的各部分尺寸关系/mm

| 名称及代号 | 计　算　公　式 | 名称及代号 | 计　算　公　式 |
|---|---|---|---|
| 模　数 $m$<br>齿顶高 $h$<br>齿根高 $h_f$<br>齿　高 $h$ | $m = d/z$　并按表 5－5 取标准值<br>$h_a = m$<br>$h_f = 1.25m$<br>$h = h_a + h_1 = 2.25m$ | 分度圆直径 $d$<br>齿顶圆直径 $d_a$<br>齿根圆直径 $d_f$<br>中心距 $a$ | $d = mz$<br>$d_a = d + 2h_a = m(z+2)$<br>$d_f = d - 2h_f = m(z-2.5)$<br>$a = \frac{d_1 + d_2}{2} = \frac{m(z_1 z_2)}{2}$ |

## 三、直齿圆柱齿轮的规定画法

（1）单个直齿齿轮的规定画法　图 5－9 为单个直齿圆柱齿轮的规定画法。在表示齿轮端面的视图中，齿顶圆用粗实线，齿根圆用细实线或省略不画，分度圆用细点画线画出。另一视图一般画成全剖视图，国家标准规定轮齿按不剖处理，用粗实线表示齿顶线和齿根线，用细点画线表示分度线。若

不画成剖视图，则齿根线可省略不画。

(2)直齿圆柱齿轮啮合时的规定画法　在表示齿轮端面的视图中，啮合区内的齿顶圆均用粗实线绘制，两齿根圆省略不画，如图 5－10(a)所示；啮合区内相切的两分度圆用细点画线画出，齿顶圆省略不画，如图 5－10(b)所示；若不作剖视，则啮合区内的齿顶线个必画出，此时分度线用粗实线绘制，如图 5－10(c)所示。

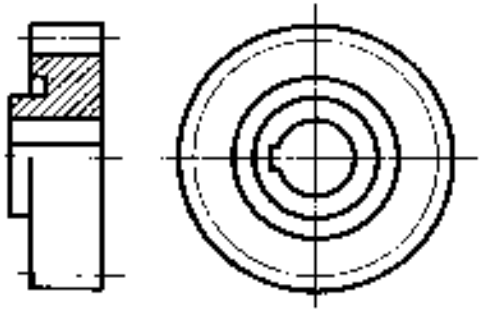


图 5－9　单个直齿圆柱齿轮的规定画法

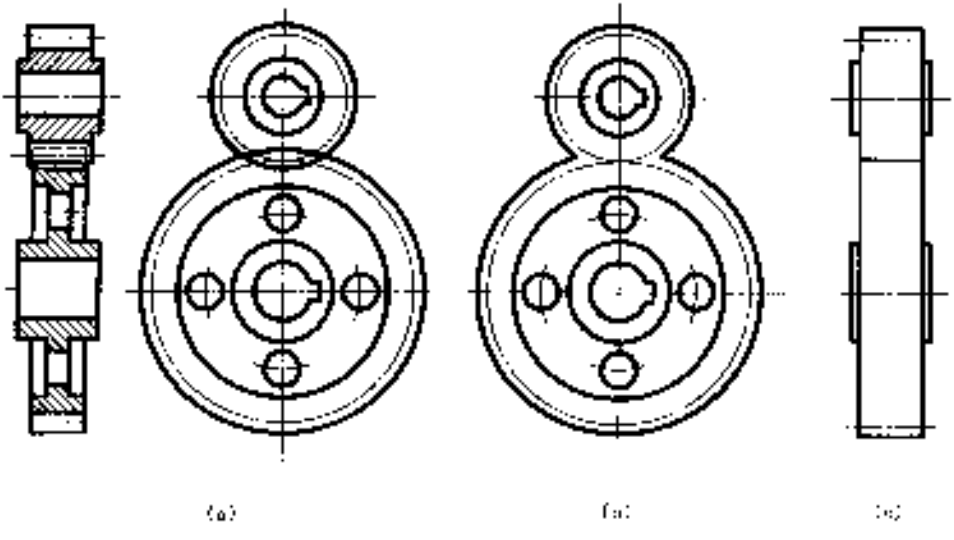


图 5－10　直齿圆柱齿轮啮合的规定画法

# 第四节　键、销、滚动轴承的画法

## 一、键连接

为了使齿轮、带轮等零件和轴一起转动，通常在轮孔和轴上分别加工出键槽，将键嵌入，用键将轮和轴连接起来进行传动，如图 5－11 所示。

键连接有多种型式，各有其特点和适用场合。平键连接制造简单，装拆方便，轮与轴的同心度较好，应用最为广泛。普通平键有圆头（A 型）、平头（B 型）和单圆头（C 型）三种型式，其形状如图 5－12 所示。



图 5－11　键连接

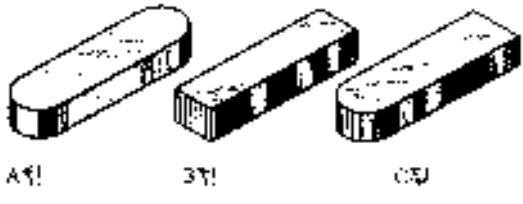


图 5－12　普通平键的型式

普通平键是标准件。选择平键时，先根据轴径 $d$ 从标准中查取键的截面尺寸 $b \times h$，然后按轮毂宽度 $B$ 选定键长 $L$，一般 $L = B - (5 \sim 10)$ mm，并取 $L$ 为标准值。关于键与键槽的型式、尺寸及键的标记方法，参见附录表 8。

图 5－13 表示在零件图中键槽的一般表达方法和尺寸注法。图 5－14

表示键连接的画法。在键连接的画法中应注意：键与槽在顶面不接触，应画出间隙；键的倒角省略不画；沿键的纵向剖切时，键按不剖处理。

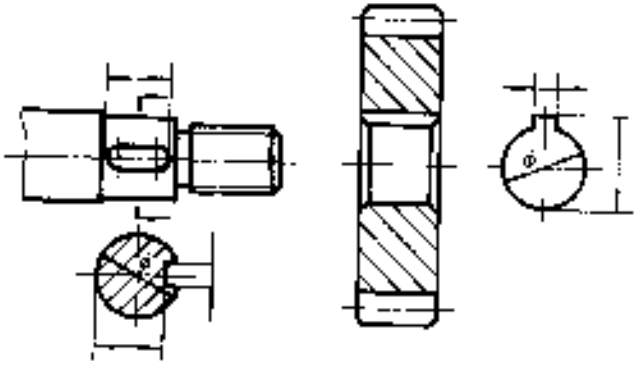


图 5－13　健槽的表达方法和尺寸注法

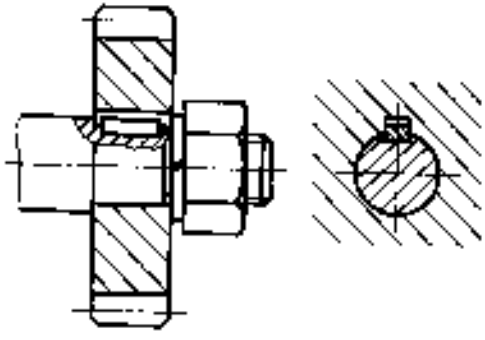


图 5－14　键连接的画法

## 二、销连接

销主要用于零件间的连接或定位。销的类型较多，但最常见的两种基本类型是圆柱销和圆锥销，如图 5－15 所示。

销是标准件。关于销的型式、尺寸及标记方法，参见附录表 9、表 10。

图 5－16 表示销连接的画法。当剖切平面通过销的轴线时，销按不剖处理；销的倒角也可省略不画。

## 三、滚动轴承代号和画法

滚动轴承是支承轴并承受轴上载荷的标准组件。由于其结构紧凑、摩擦

力小,所以得到广泛使用。滚动轴承一般由内圈、滚动体、保持架、外圈等四部分组成,如图 5 – 17 所示。

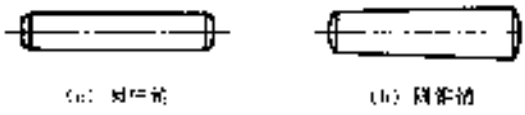


图 5 – 15　销的基本类型

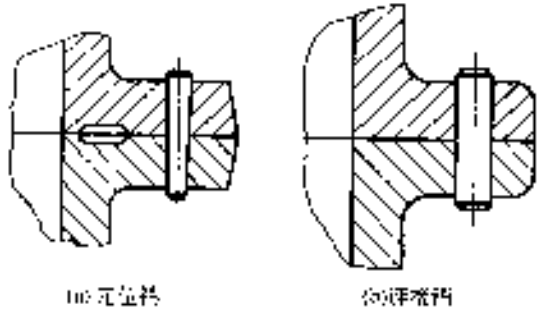


图 5 – 16　销连接的画法

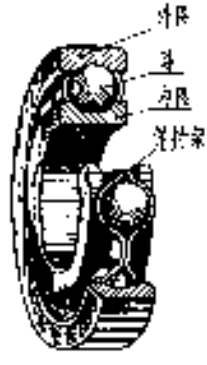


图 5 – 17　滚动轴承的结构

1.滚动轴承基本代号

滚动轴承基本代号表示轴承的基本类型、结构和尺寸,是轴承代号的基础。基本代号的组成方式如下:

| 轴承类型代号 | 轴承类型代号 | 内径代号 |
|---|---|---|

轴承类型代号用数字或字母来表示,如表 5 – 7 所示。

表 5－7　滚动轴承类型代号(摘自 GB/T 272—1993)

| 代号 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | N | U | QJ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 轴承类型 | 双列角接触球轴承 | 调心球轴承 | 调心滚子轴承和推力调心滚子轴承 | 圆锥滚子轴承 | 双列深沟球轴承 | 推力球轴承 | 深沟球轴承 | 角接触球轴承 | 推力圆柱滚子轴承 | 圆柱滚子轴承 | 外球面球轴承 | 四点接触球轴承 |

尺寸系列代号由轴承的宽(高)度系列代号和直径系列代号组合而成,用两位阿拉伯数字来表示。它的主要作用是区别内径相同而宽度和外径不同的轴承。具体代号需查阅相关的国家标准。

内径代号表示轴承的公称内径,其表示方法见表 5－8。

表 5－8　滚动轴承内径代号(摘自 GB/T 272—1993)

| 轴承公称内径/mm | | 内径代号 | 示例 |
|---|---|---|---|
| 0.6～10(非整数) | | 用公称直径毫米数直接表示,在其与尺寸系列代号之间用“/”分开 | 深沟球轴承 618/2.5　$d$ = 2.5mm |
| 1～9(整数) | | 用公称内径毫米数直接表示,对深沟及角接触球轴承 7、8、9 直径系列,内径与尺寸系列代号之间用“/”分开 | 深沟球轴承 625　$d$ = 5mm<br>深沟球轴承 618/5　$d$ = 5mm |
| 10～17 | 10 | 00 | 深沟球轴承 6200　$d$ = 10mm |
| | 17 | 03 | 深沟球轴承 6201　$d$ = 12mm |
| | 12 | 01 | 深沟球轴承 6202　$d$ = 15mm |
| | 15 | 02 | 深沟球轴承 6203　$d$ = 17mm |
| 20～480(22、28、32 除外) | | 公称内径除以 5 的商数,商数为个位数,需在商数左边加“0”,如 08 | 圆锥滚子轴承 30308　$d$ = 40mm<br>深沟球轴承 6125　$d$ = 75mm |
| ≥500 以及 22、28、32 | | 用公称内径毫米数直接表示,但在与尺寸系列之间用“/”分开 | 调心滚子轴承 230/500　$d$ = 500mm<br>深沟球轴承 62/22　$d$ = 22mm |

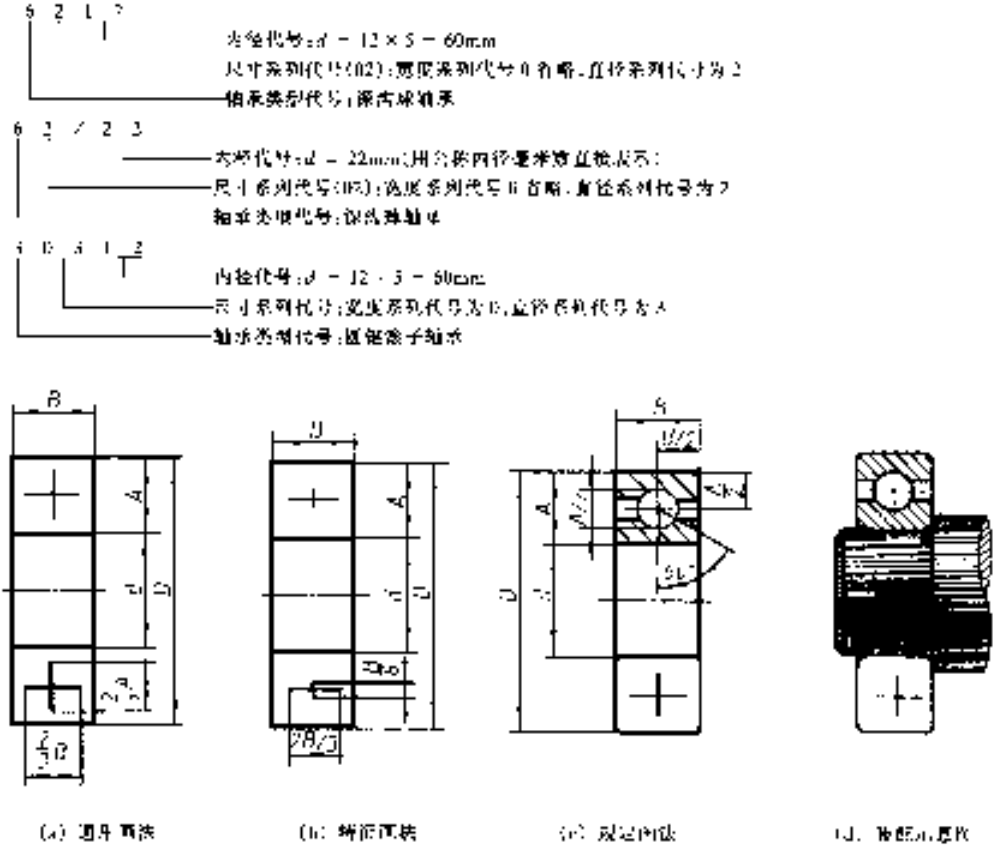
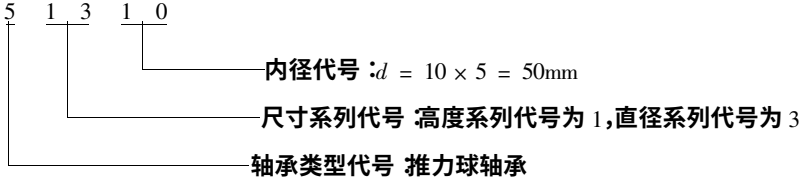


图 5－18　深沟球轴承的画法




2. 滚动轴承的画法

当需要画滚动轴承的图形时，可采用通用画法、特征画法和规定画法，如图 5－18 所示。滚动轴承的尺寸（$D$、$d$、$B$）查根据轴承代号由标准（附录表 11）中查得。

# 第五节　螺旋件的画法

## 一、圆柱螺旋压缩弹簧的规定画法

弹簧是一种用来减振、夹紧、测力和储能量的零件，种类很多，用途较广。圆柱螺旋压缩弹簧是由金属丝绕制而成的，如图 5－19 所示。

圆柱螺旋压缩弹簧可画成视图、剖视图或示意图，如图 5－20 所示。有效圈数在四圈以上的螺旋弹簧，允许每端只画两圈，中间各圈可省略不画，只画通过簧丝断面中心的两条细点事线。当中间部分省略后，也可适当地缩短图形的长度，如图 5－20(a)、(b)所示。

在装配图中，弹簧中间各圈采取省略画法后，弱簧后面被挡住的零件轮廓不必画出，如图 5－21(a)所示。当弹被剖切时，剖面直径在图上等于或小于 2mm 时，可用涂黑表示，如图 5－21(b)所示。当簧丝直径在图上小于或等于 2mm 时，可采用示意画法，如图 5－21(c)所示。

## 二、蛇管的画法

蛇管是化工设备中的一种传热结构，一般放置在设备内，作加热或冷却之用。它是将管子按圆柱体盘成螺旋形，如图 5－22 所示。



图 5－19　圆柱螺旋压缩弹簧

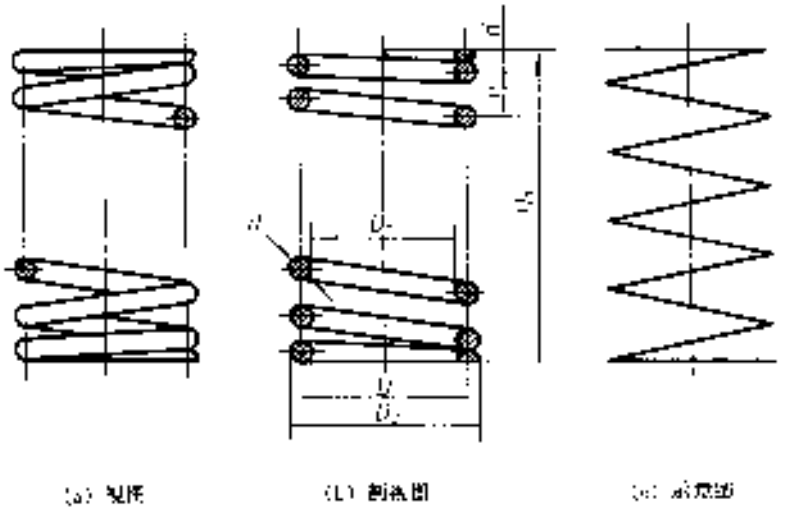


图 5－20　圆柱螺旋压缩弹簧的规定画法

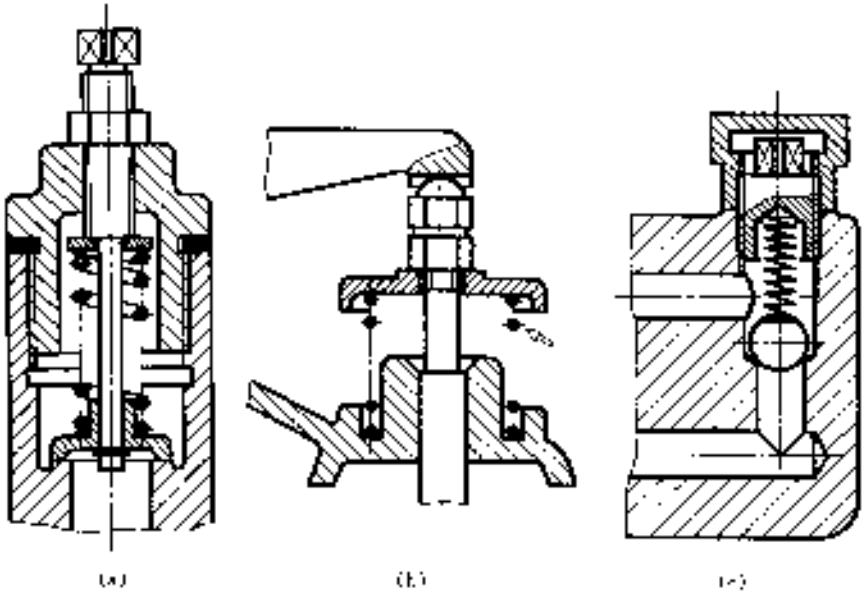


图 5－21　圆柱螺旋压缩弹簧在装配图中的画法

1.蛇管的规定画法

①在平行于蛇管轴线的投影面的视图上，各圈管子的中心线及轮廓线均画成直线，而不必按螺旋线的真实投影画出。

②蛇管两端的进出管线，可根据需要弯制成各种形状，分别由蛇管的主、

俯(或其他)视图表示两端弯曲圆弧的形状和大小,如图 5 – 23(a)中的俯视图所示。



图 5 – 22　蛇管

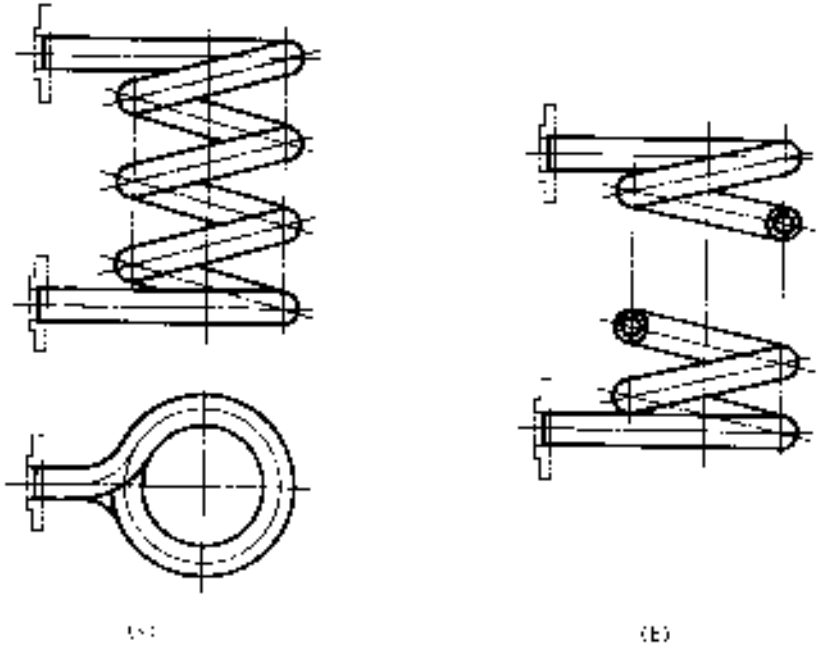


图 5 – 23　蛇管的规定画法

③超过四圈以上的蛇管,中间各圈可省略,而只用中心线连接,并可适当缩短图形的高度,如图 5 – 23(b)所示。

2.蛇管的画图步骤

蛇管的形状和大小由下面几个尺寸所确定:

①管子的尺寸,一般由管子的外径 $d$ 及管壁厚 $S$ 表示($d \times S$);

②蛇管中心距 $D$;

③相邻两圈的间距 t(节距);

④蛇管的总高 $H$；

⑤用文字注明的圈数 $n$。

绘制蛇管的画图步骤如图 5－24 所示。

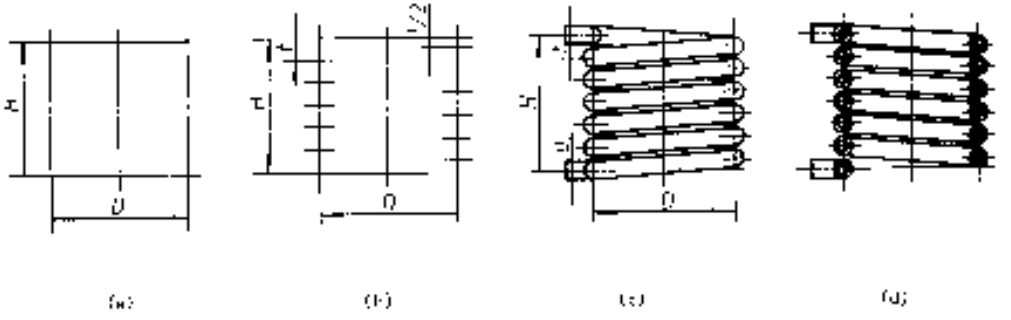


图 5－24　蛇管的画图步骤

# 第一章　化工工艺过程基本原理

## 第一节　化工工艺概述

化工工艺是实现化工生产的科学和技术，工艺涉及到原料路线、操作条件、工艺流程、设备构型、检测自控、过程优化、安全生产、污染处理以及经济核算、市场供销等方方面面。其中，工艺流程包括有多种单元操作（破碎、混合、加热、冷却、换热、蒸发、吸收、蒸馏、干燥等）和多个化学反应（主反应、副反应和辅助反应等），要求多个学科的配合协调。然而，最关键的环节还是化学反应的发生、进展和控制，为获得良好的效果，需要大量的物理化学（化学热力学、化学动力学）、无机化学、有机化学等方面的基本理论知识。

化工生产过程需要大量的实验资料，并要结合物理化学原理来进行开发和优选生产的合适工艺条件，设计合理的工艺流程，同时也要求获得充分的物性数据来确定过程调节和控制的指标，并作为综合利用原料和能量以及制取合格成品的依据。

化工生产过程中，首要的是主要反应的方程式。按化学反应方程式可以进行过程的物料衡算和热量衡算，根据生产的规模初步计算出生产所需的原料和辅料的大致数量。当然，估算时需要考虑到原料中所含的杂质以及这些杂质所起的影响，还要注意可能发生的众多副反应所引起的产率降低和对产品的沾污。

对工艺条件起决定性作用的是化学热力学和化学动力学的规律和法则。化学热力学指出了在给定的物理化学参数下化学平衡与这些参数的相互关系以及这些参数变化时平衡受影响的程度，换而言之，化学热力学讨论化学

反应进行的方向以及原料和能量的利用率等问题。

化学动力学探讨的是物系的组成与反应时间的关系及其理论基础，即在给定的温度、压强、浓度以及催化剂存在的条件下反应在不同的时间内进行的程度。动力学的研究也指出了增加反应速率可能采用的途径和方法。采用提高生产强度、发挥设备生产能力以及增大反应速率和采用新工艺等措施，对现代化工生产具有重要的意义。

此外，化工生产中还广泛采用光学、电学、力学以及机械、电子及防腐、自动控制等多项工程的技术。

## 第二节　化学反应的工艺特性

### 一、化学工艺的分类

化学工业门类复杂，分类方法也异常繁多，可以按原料或产品的特征来分类，也可以按反应过程及操作过程来分类等。但是用单一的分类很难将所有的化学工业部门包括进去。这里只介绍按原料和产品品种的分类，主要的化工工艺类型有以下几种。

无机化工工艺：

(1)基本无机化工工艺(包括无机酸、碱、盐及化肥的生产工艺)。

(2)精细无机化工工艺(包括稀有元素、无机试剂、药品、催化剂、电子材料等的生产工艺)。

(3)电化学工艺(食盐水溶液的电解——烧碱、氯、氢的生产工艺 熔融盐的电解——金属钠、镁、铝的生产工艺，电热工艺等)。

(4)硅酸盐工艺(玻璃、水泥、陶瓷、耐火材料的生产工艺等)。

(5)矿物性颜料生产工艺。

有机化工工艺：

(1)石油炼制及石油裂解工艺。

(2)煤化工工艺(煤的焦化及煤焦油工艺)。

(3)基本有机合成工艺[以低碳($C_1 \sim C_{10}$)烃类为原料合成醇、醛、酸、酯、酮等]。

(4)精细有机合成工艺(医药、有机农药、染料和中间体、香料、试剂、合成洗涤剂以及塑料和橡胶的添加剂、纺织印染助剂等的生产工艺)。

(5)高分子化工工艺(塑料、合成纤维、合成橡胶等高分子材料的合成工艺)。

(6)食品化二工艺(糖、淀粉、油脂、蛋白质、酒类等食品的生产工艺)。

(7)纤维素化工工艺。

通常都采用上述的分类,但它并不能反映该工艺中反应的工艺特性,也不能说明该工艺与有关因素和条件(如操作条件、设备构型等)的联系。

## 二、化学反应的工艺特性

由于每个化工过程常包括有化学过程和物理过程,而其中化学过程总是起决定性的作用,因此也可将化学反应按工艺特性分类,以利于寻找出适合于该反应的工艺条件,获得较高的生产强度、较高的产品收率以及质量优良的产品。

一个化学反应可按下述方面确定其工艺特性。

(1)反应的相数。物系按相数分为均相和多相。反应物系的相态和相数对工艺条件的选择和反应器结构的设计起着重要的作用。均相只有气－气相(如有机物的气相氧化、氯化氢的合成等)和均一液相(如盐水溶液的反应、醇的酯化等)。多相反应有气－液相(如硫酸吸收氨气)、气－固相(如氧化锌吸收硫化氢)、液－液相(如苯的硝化)、液－固相(如硫酸与磷灰石作用)、固－固相(如金属间的扩散)和气－液－固相(如采用镍催化剂的液相氢化)。

多相物系还包括悬浮液、泡沫液、雾、胶体及其他多相物系。一般来说,均相反应的反应条件较为简单和易于控制,但具有工业意义的均相反应并不多。多相反应因有相界面的存在,历程中有反应物迁移至界面反应区、在反应区反应和从反应区迁移出产物的步骤,过程由速率最慢的一步控制。多相反应的操作条件和反应器的结构较均相复杂,除温度、压强、浓度等参数外,多相反应要尽可能扩大相际接触面,促进液滴或微粒与介质间的充分接触。

(2)反应的热效应。化学反应按热效应分为放热和吸热反应。为维持反应在适宜条件下进行,放热反应要适时移出部分反应热(如氨的合成),吸热反应要由外界提供反应所需要的热量(如烃的裂解)。热效应和热效应的大小明显地影响工艺条件的选定和反应设备的构造。放热反应有最适宜的反应温度,此温度是平衡温度和活化能的函数;吸热反应的温度仅受供热和设备条件及副反应的限制。此外,热效应大的反应的平衡常数受温度影响大,热效应小的受温度影响小,这对选择工艺条件也有重要的作用。

(3)反应的可逆性。可逆或不可逆是反应最基本的属性。可逆反应不能进行到底,原料难于充分利用,应尽量选择合适的工艺条件来提高反应物的转化率。不可逆反应会一直进行到底,重点则在于选择有利于生成目的产物的条件,并抑制其他副反应的发生。

同时还要注意反应是单一的还是复合的。单一反应只朝一个方向进行,只生成目的产物,如二氧化硫的催化氧化。复合反应除了生成目的产物外还有副反应发生,这些副反应可能是平行的(如烃裂解时同时发生不同长度碳链的断裂以及脱氢、芳构等反应),或是顺序延续的(如芳烃的磺化或硝化反应),有时目的产物还不一定是产物的主要部分。复合反应不仅要选择合适的反应温度,而且要选择合适的反应时间,这样目的产物才有高的产率。

(4)反应的体积效应。反应按物系体积的变化分为体积增大、不变或减少的反应。根据物系在反应过程中的程度,确定过程是在减压、常压还是加压下进行。操作压力不同时,工艺流程、器械材料、设备构型以至生产成本会有明显的差别。

(5)反应的历程。反应的历程、活化能、是否选用催化剂或惰性稀释剂等,都对技术路线的选择、工艺方案的确定有重要的作用。

归纳以上各点,氢和氮合成氨是放热、体积缩小的气态多相催化的单一可逆反应;氨催化氧化成一氧化氮是放热、体积增大的气态多相催化的复合不可逆反应;烃的裂解是强烈吸热、体积增大的气态均相的(采用管式炉时)复合不可逆反应,其历程很复杂。

# 第三节　化工工艺流程

第一章中指出：在化工工艺学中，把将原料加工转变为产品的各工序的顺序叫做化工生产流程。一个完整的化工生产流程，不论何种类型的化工生产过程，一般在反应前有物料的预处理系统，在反应后有产物的分离提纯过程，在系统中一般有一个以上的化学反应过程。

每个化工生产过程应按选用的原料和反应特征来采用恰当的流程。编制的流程应当满足该反应所需的最适宜物理化学条件、先进的技术水平和合理的经济指标。在编制流程中应当注意到一些基本原则，包括过程的方法（间歇或连续）、操作流向（逆流或并流）、物料的加工次数（单程、多次或循环）以及一些重要的或决定性的因素。

## 一、间歇过程和连续过程

间歇过程中，反应物被逐批地处理，主要生产过程自始至终都在同一设备中进行，每次作业完成后卸出产品或半成品后重新装入原料，作业周期地重复。其特征是：过程参数（如反应物组成及相互比例、浓度、温度、压强、反应速率和物系性质等）随时间的进行而不断变化，操作的工艺条件需要经常控制和调节。

连续过程中，反应物组成均匀的物流不断地进入反应系统，各反应有次序地在相应的设备或同一设备的不同部位进行，原料的输入和产物的卸出是连续的。稳定条件下连续过程的特征是：过程的物化和工艺参数不随时间而变化，过程的各反应可能在最适宜的条件下进行。

连续过程比间歇过程优越，主要表现在以下方面。

（1）减轻手工劳动，易于自动控制和机械化生产。

（2）工艺条件控制方面：各阶段容易控制并保持在最适宜条件，过程的进行均衡而稳定，可获得高反应速率和高的设备生产强度。

（3）操作方面：原料和产物的装卸没有间歇，过程易于间歇化或程序控

制,操作易保持稳定,便于实现大规模生产,可大量生产均一并质量合乎标准的产品。

(4)经济效益方面 :生产周期明显缩短,劳动生产率大大提高,减少了器械和附属设备的容积和厂房的投资,降低了产品的成本,有利于物料和能量的充分利用和综合利用。

(5)易回收能量,可用热料来加热冷料或用冷料来冷却热料。

(6)设备利用率高,不必停车装卸料,在同样产量条件下可减少设备台数。

总体而言,连续操作方法比间歇操作方法更优越,现代化学工业中绝大部分大型生产过程采用连续操作方法。但在多品种小批量的精细制品的生产中(如化妆品、洗涤剂的生产),或者一些操作上有特殊要求的(如发酵),由于原料经常发生变化,操作有特种安全要求或作业时间过长,因而常采用间歇操作。

## 二、操作流向

化工设备中,物料与物料间或能流与能流间有多种流向,主要的有并流和逆流(图 1 – 1),并流是各反应物或热流与物料的运动方向一致,逆流是各反应物或热流与物料的运动方向彼此相反。

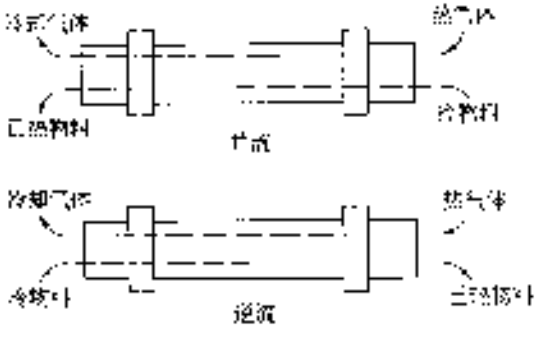


图 1 – 1　操作流向

逆流操作在不少方面优于并流,表现在:

(1)热交换或传质较完全,物料或容量利用得更为充分。如逆流吸收操作中,含吸收质浓度小的残气与新鲜吸收液在吸收塔顶接触,气体中的吸收

质接近于完全被吸收；含吸收质浓度高的新鲜气体则与富集的液体在塔底接触，制得浓度高的最终溶液（参见图 1－2）。逆流热交换时被加热物流的最高温度可以接近用来加热的物流，而并流则低得多。

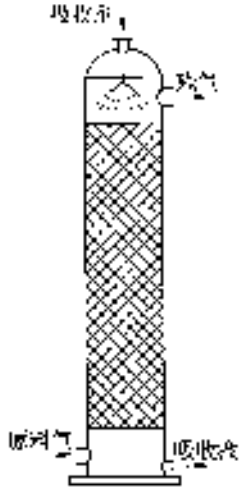


图 1－2　吸收塔的逆流操作

（2）过程中逆流有较大的平均推动力，即有较大的平均温度差或浓度差，从而有较高的传热速率或传质速率，操作设备所需的有效容积随之减小。并流与之不同，并流虽有较大的初始推动力，但其平均推动力却小得多。

并流操作则有如下优点：

（1）设备入口处的浓度差和温度差较大。

（2）设备出口处，过程进行的条件比较温和（无过热、过干燥、过冷却等危险）。

（3）设备出口处，温度差或浓度差的极限等于零。

用溶剂提取固体物质中的某一组分时，采用逆流过程进行得比较完全，用液体吸收气体时通常也采用逆流。

## 三、物料的多次加工

物料多次加工处理，是为达到以下目的。

（1）过程中物料的单程利用率低，将未反应的物料再次处理可使物料几乎完全利用。例如由氢和氮合成氨，即使在良好的工业条件下单程转化率也

低于 20%，用冷冻的方法将反应后气体中的氨凝成液氨分出，留下的氢氮可以循环用于合成。

(2)在存在多个平行或连串反应的过程中，由于副反应的发生，反应物转化率高时目的产物的产率有时反而下降，因而要控制反应进行的深度，将未反应的原料分离出来。

(3)作为加工的一种方法，如工业盐类生产中母液的循环，又如二甲苯加压临氢歧化中通入大量的氢，氢并不参与反应也不影响反应速率，只起抑制催化剂表面积炭、延长催化剂使用周期的作用。

(4)废物料再生以制得有益产品，如废橡胶再制、溶剂回收、离子交换剂和活性炭再生、失活催化剂的再生等。

物料多次加工主要有直链法和循环法两种。循环过程是把未起反应的物质当作原料与新的反应物混合后再重新进入循环系统的开端。循环的概念可以是对某一个设备、对反应物的某一物流或对它们的某些组成部分而言。以氨与二氧化碳合成尿素为例，直链法(不循环法)中，因平衡限制，只有 30% ~ 40%的氮生成尿素，其余送去制成硫酸铵或硝酸铵，生产 1t 尿素要副产硫铵 3 ~ 5t 或硝铵 4 ~ 6t。循环法中未反应的氮和二氧化碳在过程中循环，基本上生成尿素。高效半循环法则介于两者之间(见图 1 - 3)。

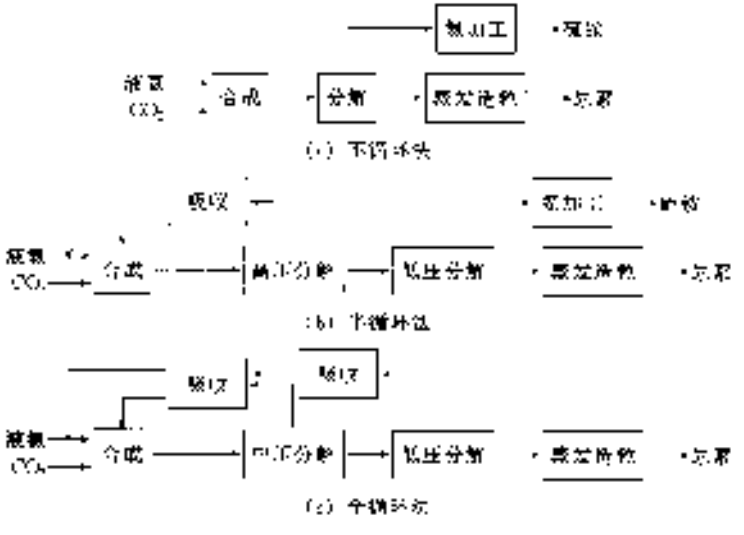


图 1 - 3　生产尿素的基本方法

## 四、工艺流程的编制

在设计一个化工厂时，合理的化工流程需要综合考虑工艺、技术水平、经济、管理和劳动条件等多方面因素。生产流程的选择与设计是整个设计的主体和依据，生产流程设计的合理与否会直接影响到产品的产量、质量、回收率、“三废”处理、操作条件等。

从工艺和技术角度来看，要求化工流程满足以下要求。

(1)尽量采用能使物料和能量有高利用率的连续过程。

(2)反应物在设备中的停留时间既要使之反应完全又要尽可能地短。

(3)维持各个反应在最适宜的工艺条件下进行。多相反应尽可能增大反应物间的接触面。不同性质的反应或需要不同条件的分阶段的反应直在相应的各特殊设计的设备中进行。在同一设备中进行多种条件要求不同的反应，往往引起恶劣的后果。

(4)设备和器械的设计要考虑到流动形态对过程的影响，也要考虑到某些因素可能变动，如原料成分的变动范围、操作温度的允许范围等。

(5)尽可能使器械构造、反应系统的操作和控制简单、灵敏和有效。

(6)及时采用新技术和新工艺，有多种方案可以择优时，选直接法代替多步法，选原料易得路线代替多原料路线，选低能耗方案代替高能耗方案，选接近于常温常压的条件代替高温高压的条件，选污染或废料少的代替污染严重的等等，但也要综合考虑。

(7)为易于控制和保证产品质量一致，在技术水平和设备材质等允许下，大型单系列或少系列优于小型多系列，且便于实现微机控制。

从经济核算、管理、环保和操作安全的角度来看，要求：

(1)选用小而有效的设备和建筑，以降低投资费用，并便于管理和运输，同时也要考虑到操作、安全和扩散的需要。

(2)工厂应接近原料基地和销售地域，或有相应规模的交通运输系统。

(3)现代基本化工的趋向是大型、高效、节能、自动化、微机控制，精细化工则向小批量、多品种、高质量方向发展。选取工艺方案要掌握市场信息，并要结合具体情况，因地制宜，充分利用当地资源和有利条件。

(4)用各种方法减少不必要的辅助设备或辅助操作。例如利用地形或重

力进料以减少输送机械。

(5)选用合适的耐久抗蚀材料。很多情况下,跑、冒、滴、漏所造成的损失远比节约某些材料的费用严重。同时,也要考虑到化工生产是折旧率较高的部门。

(6)工序和厂房的衔接安排要合理。

(7)创造有职业保护的安全工作环境,减轻体力劳动负担。

(8)重视环境保护,做好三废治理,污染处理装置应与生产同时投产。

总之,应依靠技术进步来提高生产。

## 第四节　化学平衡

很多化工生产中的化学反应是可逆的。由于反应本身的特性或因原料夹带杂质,许多还是有副产生成的复合反应。这些反应在应用到工业生产上以前,要详尽地研究反应的平衡,确定反应进行的方向和程度。

### 一、平衡常数

对于单元反应及简单反应,如

$$A + B \rightleftharpoons C$$

正反应的反应速率可以写成:

$$\upsilon = k_c c_A c_B \qquad \upsilon = k_p p_A p_B$$

逆反应的反应速率为:

$$\upsilon' = k'_c c_c \qquad \upsilon' = k'_p p_c$$

当正反应的反应速率等于逆反应的反应速率时,物系中组分的浓度或分压不再变化,达到平衡浓度 $c_e$ 或平衡分压 $p_e$。此时,$\upsilon = \upsilon'$,得

$$\frac{k_c}{k'_c} = K_c = \frac{c_{Ce}}{c_{Ae}\, c_{Be}}, \frac{k_p}{k'_p} = K_p = \frac{p_{Ce}}{p_{Ae}\, p_{Be}}$$

式中　$K_c$,$K_p$——分别为用浓度或分压表示组分含量的平衡常数,对气

相反应，常采用

$K_p$ 对液相反应，常采用 $K_c$。

$k_c$、$k_p$、$k'_c$、$k'_p$ ——分别为用浓度或分压表示组分含量的反应速率常数。

$c$、$c_e$、$p$、$p_e$ ——分别为组分在瞬间和平衡时的浓度和分压。

对于生成多种产物的多向反应或多步骤历程的复杂反应，上述平衡关系依旧存在，只是平衡时物系的组成由这些平衡常数值竞争决定。应当提出，虽然有很多反应可以在短时间内趋近平衡，但真正的平衡理论上需要相当长的时间。不能将反应平衡与反应速率混淆，即所定条件下体系的平衡组成取决于平衡常数而与反应速率无关。

平衡常数的值只受温度的影响，但气相反应在高压时应当用逸度代替压力，溶液反应在高浓度时要用活度代替浓度，才能获得准确的平衡值。

平衡常数是平衡物系中产物浓度对反应物浓度的比值，初始物系中组分浓度和分压的变化并不影响平衡常数值，但可以得到不同的产物平衡浓度或分压。例如 450℃，101.3kPa 下初始气含 $SO_2$ 7%、$O_2$ 11%、$N_2$ 82% 的空气在氧化达到平衡时物系中含 $SO_3$ 6.80%，$SO_2$ 平衡转化率为 95.8%，而初始气含 $SO_2$ 9%、$O_2$ 8.2%、$N_2$ 82.8% 的平衡物系中含 $SO_3$ 8.86%，$SO_2$ 的平衡转化率为 94.3%，此条件下反应的平衡常数 $K_p$ 为 $431MPa^{-0.5}$。

平衡常数是有量纲的，由选用的浓度或压力的单位决定，应用时应注意。

对平衡物系各组分的浓度或分压进行分析测定，可由此求出该条件下反应的平衡常数值，测定可以采用化学分析（如酸碱滴定、溶剂吸收等），也可以采用物理分析（如折射率、旋光度、导电率等）和仪器分析（如各类型色谱仪等）。取样分析时不应扰乱其平衡状态。对于易于发生变化的物系要采取适当的措施（如淬冷、迅速溶于过量酸碱再反滴定、快速移离催化床等）。

文献中对各类反应的平衡常数已经测得大量数据。此外，也可以从化学热力学的资料估算。化学热力学指出：

$$\Delta G^{\circ} = -RT\ln K_p^{\circ}$$

式中　$\Delta G^{\circ}$ ——标准自由能变化（标准状态指 25℃和 101.3kPa），可以从手册或有关资料查取。

$K_p^o$ ——标准平衡常数(标准状态,组分的活度系数或逸度系数均等于 1 的条件下)。

以水煤气转化反应为例:

$$CO(g) + H_2O(g) \xlongequal{} CO_2(g) + H_2(g)$$

从手册查得:$CO_2$ 生成自由能 $= -394.40 kJ \cdot mol^{-1}$

CO 生成自由能 $= -137.27 kJ \cdot mol^{-1}$

$H_2O$ 生成自由能 $= -228.60 kJ \cdot mol^{-1}$

$H_2$ 生成自由能 $= 0$(规定 25℃稳定单质的标准自由能等于零)

$$\Delta Go = (-394.4 + 0) - (-137.27 - 228.6) = -28.53 kJ \cdot mol\ -1$$

得:

$$\Delta Go = -28530 = -RT\ln K_p^o = -8.314 \times 298 \ln K_p^o$$

$$K_p^o = 10 \times 10^4$$

该值与实测值在数量级上是相符的。

水煤气反应的标准自由能变化也可以从已知反应的标准自由能变化求得:

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \xlongequal{} CO_2 \qquad \Delta G_o = -257.12 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \xlongequal{} H_2O \qquad \Delta G_o = -228.595 kJ \cdot ml^{-1}$$

两式相减,得水煤气变换反应的 $\Delta G_o = -28.53 kJ \cdot mol^{-1}$

从热力学计算得到的平衡常数值有一定的偏差,只是在缺乏数据时估测用到。

化学热力学还用西 $\Delta G_o$ 来估测反应进行的方向,当反应物的 $\sum \Delta G_o >$ 生成物的 $\sum \Delta G_o$ 时,反应能自发地向生成物方向进行。

平衡常数值还与反应式的计算写法有关,如氨合成反应:

$$N_2 + 3H_2 \xlongequal{} 2NH_3 \qquad \frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \xlongequal{} NH_3$$

$$K_{p1} = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} \qquad K_{p2} = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}^{3/2}}$$

即 $K_{p1} = K_{p2}$，其次方即计量的倍数。如 500℃、30.4MPa 时，$K_{p1} = 2.253 \times 10^{-3}\text{MPa}^{-1}$；$K_{p2} = 0.0475\text{MPa}^{-0.5}$。

## 二、吕·查德里原理和质量作用定律

### (一)吕·查德里原理

影响物系平衡的重要参数有温度、压强和反应物的浓度。它们对平衡所起的作用，通常用吕·查德里原理来阐明。

吕·查德里原理是物理化学最基本的规律之一。吕·查德里原理指出，原处于平衡状态的物系，当作用于该物系的外界条件改变时，物系向削弱这些条件作用的方向移动，建立新的平衡。

根据吕·查德里原理，对放热的可逆反应，加热时，物系趋向吸热方向，有利于逆反应，即反应循产物分解的方向进行；降低温度，反应平衡有利于生成产物。对过程中体积有变化的反应，加压使反应向缩小体积的方向进行。

吕·查德里原理只使用于可逆反应。对不可逆反应来说，反应进行到底，完全趋向于生成产物，难于利用物化参数来影响反应的平衡关系。氨的氧化是这一类反应的实例，研究证明，改变压强和反应温度并不显著影响一氧化氮的产率，而只能从动力学着手，选用催化剂，从众多的反应中选择性地提高目的反应的速率，将反应引向要求的方向。

实际生产时，要照顾到反应的速率和技术水平，并不单纯按吕·查德里原理来选用反应条件。如接触法制硫酸时，对二氧化硫氧化成三氧化硫的反应，按平衡要求，要求低温和加压，但因为选用了钒催化剂，所以要根据催化剂的活性温度范围考虑设备和操作的经济性，在工业生产中还是采用较高的反应温度和常压条件。

吕·查德里原理是定性的法则，只指出了反应的方向，并不肯定反应进行的程度，反应进行的程度由质量作用定律确定。

### (二)质量作用定律

质量作用定律用来计算平衡条件下物系的组成，可确定原料选用的配比和反应物最终可能利用的程度。

质量作用定律具体用平衡常数表达。工业生产上所涉及的反应的平衡

常数常根据实验来测求。当该数据缺乏时,也可利用自由能或生成热和标准条件下的熵等已知的热力学资料来计算。

物系的平衡用以下关系表示:

$$mA + nB = pC + qD$$

$$K = \frac{c_C^p \cdot c_D^q}{c_A^m \cdot c_B^n}$$

式中 $C_A$ 和 $C_B$,$C_C$ 和 $C_D$ 分别为反应物和产物的浓度(或分压);$m$ 和 $n$,$p$ 和 $q$ 分别为反应物和生成物的化学计量数;$K$ 为平衡常数,按表达方式不同而分为 $K_c$(浓度平衡常数,组分的浓度用 $kmol \cdot m^{-3}$ 表示)或 $K_p$(分压平衡常数,组分的分压用 kPa 表示)。根据 $pV = nRT$ 和 $c = n/V$,$K_c$ 和 $K_P$ 可用以下关系换算:

$$Kp = K_c(RT)^{\Delta n}$$

式中 $\Delta n = (p + q) - (m + n)$,即反应式中增加的化学计量数。

利用平衡常数计算起始反应物浓度或配比对转化率的影响,可举二氧化硫的催化氧化为例(见表 1 - 1)。反应为:

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$$

表 1 - 1 利用平衡常数计算起始反应物浓度或配比对转化率的影响(二氧化硫氧化)

| | | $SO_2$ | + $\frac{1}{2}O_2$ | $\rightleftharpoons$ $SO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 反应前含量/分率 | | $a$ | $b$ | 0 |
| 平衡时 | 含量/分率 | $a - ax_e$ | $b - 0.5ax_e$ | $ax_e$ |
| | 分压 | $\frac{a - ax_e}{1 - 0.5ax_e}p$ | $\frac{b - 0.5ax_e}{1 - 0.5ax_e}p$ | $\frac{ax_e}{1 - 0.5ax_e}p$ |

表 1 - 1 中 $x_e$ 为平衡转化率,其定义为:

$$x_e = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} + p_{SO_3}}$$

$a$ 和 $b$ 为反应前物系中 $SO_2$ 和 $O_2$ 的含量,并设反应前 $SO_3$ 的含量为零。

根据平衡常数的定义:

$$K_p = \frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0.5}}$$

联立求解和得：

$$K_p = \frac{x_e}{1 - x_e}\sqrt{\frac{1 - 0.5ax_e}{p(b - 0.5ax_e)}}$$

已知 $K_p$ 值，就可以求出不同 $a$、$b$ 值时的 $x_e$ 值。如常压和 475℃时空气焙烧硫铁矿的炉气组成，如表 1－2 所示。由此可见，提高原料气的含量，有利于 $SO_2$ 的充分利用。

表 1－2　常压和 475℃条件下空气焙烧硫铁矿的炉气组成

| $SO_2$ 含量 $a$/% | 2 | 5 | 7 | 9 |
|---|---|---|---|---|
| $O_2$ 含量 $b$/% | 18.1 | 13.9 | 11 | 8.2 |
| $SO_2$ 平均转化率/% | 97.1 | 96.5 | 95.8 | 94.3 |

对复合反应，原料的配比还影响到产物的组成。例如，甲烷氯化可得到氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯甲烷，$Cl_2 : CH_4$ 的配比不同，产物组成的分布如图 1－4 所示。

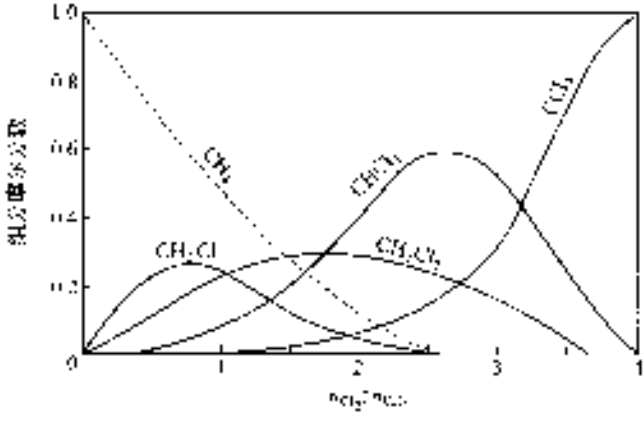



图 1－4　原料配比对产物组成的影响

对不同相态的反应，质量作用定律转化为不同的形式。如气液吸收的体系，在低浓度时表现为亨利定律：

$$p = E_X$$

式中 $x$ 为平衡溶液中吸收质的浓度，$p$ 为气体吸收质的分压，$E$ 为各反应特有的亨利系数。

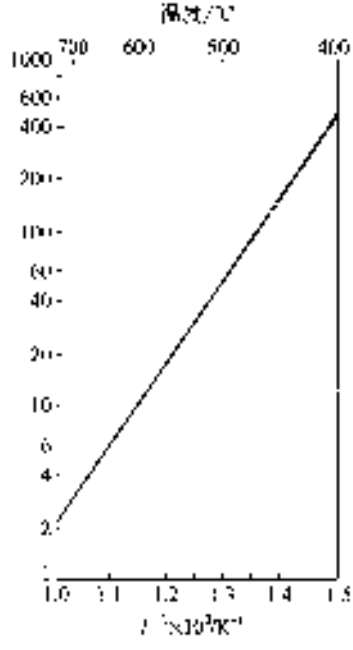



图 1－5　平衡常数与温度之间的关系图(范·霍甫定律)

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3$$

对气固物系，如石灰石的煅烧：

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

因固体的活度可视为定值，则平衡常数写成：

$$K_p = P_{CO_2}$$

平衡常数的值与温度有关，服从范·霍甫定律。

## 三、温度对平衡的影响

温度对平衡常数的影响可以用范·霍甫定律表示(参见图 1－5)：

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

式中　$\Delta H$ 为反应的热效应，即体系的焓降低的值（$J \cdot mol^{-1}$），与反应式 $mA + nB \rightleftharpoons pC + qD + Q$ 中 Q 的数值相等而正负符号相反。

根据范·霍甫公式，对放热反应，降低温度，平衡常数值提高（放热反应 $\Delta H$ 为负值，$-\Delta H/RT^2$ 为正值），反应向生成更多产物的方向进行；对吸热反应，高温才有利于产物的生成。

范·霍甫公式还指出，反应的热效应越大，平衡常数值受温度的影响越显著。因此，对热效应较大的反应，温度往往成为影响平衡的主要因素。例如，一氧化氮的反应：$2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2 + 113kJ$，在低于 100℃的温度下正反应进行得很完全，高于 800℃NO 实际上不被氧化，在 100～800℃之间反应是可逆的。

有些反应，尤其是某些氧化反应（如碳、硫、氨的氧化）有很大的热效应，它们的平衡常数虽随温度变化而有剧烈的变化，但这些反应的平衡常数绝对值很大，以至在相当大的温度范围内还具有不可逆的性质。

反应的热效应一般是用量热法或其他实验方法测定的。现在已积累了大量的热力学数据，可利用标准生成热以盖斯定律计算：

$\Delta H^0$（反应热）$+ \sum n_i \Delta H_i^0$（产物生成热）$- \sum n_i \Delta H_i^0$（反应物生成热）

也可利用标准燃烧热来计算。按燃烧热的定义，计算式为：

$\Delta H^0$（反应热）$+ \sum n_i \Delta H_i^0$（产物燃烧热）$- \sum n_i \Delta H_i^0$（反应物燃烧热）

生成热或燃烧热的标准条件是 25℃和 101.3kPa（1atm）。

以求酯化反应的热效应为例：

$$C_2H_5OH(液) + CH_3COOH(液) \longrightarrow CH_3COOC_2H_5(液) + H_2O(液)$$

已知各化合物的标准燃烧热为：

| 化　合　物 | $C_2H_5OH$ | $CH_3COOH$ | $CH_3COOC_2H_5$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta H^0 kJ \cdot mol^{-1}$ | −1368 | −872 | −2256 | 0 |

计算得：

$$\Delta H^0 = -[\sum n_i \Delta H_i^0 - \sum n \Delta H^0]$$
$$= -[-2256 - (-1368 - 872)] = 16(kJ \cdot mol^{-1})$$

可见乙醇的乙酯化是少量吸热的反应。

当反应不在标准条件下进行时，根据热量衡算，可得

$$\Delta H_T(\text{反应}) = \Delta H^0(\text{反应}) + \Delta H(\text{产物}) + \Delta H(\text{反应物})$$

式中 $\Delta H_T$(反应)、$\Delta H^0$(反应)分别为温度 $T$ 和标准条件时的反应热,$\Delta H$(产物)、$\Delta H$(反应物)分别为产物和反应物从基准温度到反应温度时焓的变化。

反应的比热容常用下式表示:

$$c_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

则焓与比热容的关系可用下式表示成:

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \int \Delta c_p \mathrm{d}T$$

则

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \Delta \alpha T + \frac{\Delta \beta}{2} T^2 + \frac{\Delta \gamma}{3} T^3$$

用热化学定律也可求算燃烧时的理论火焰温度:

$$Q = (qc_{p,\mathrm{C}} + \gamma c_{\mathrm{p,D}})\Delta t$$

式中 $Q$ 为燃烧热;$q$,$r$ 为燃烧生成 C 和 D 的化学计量数;$c_{p,\mathrm{C}}$,C P,D为 C 和 D 的比热容;$\Delta t$ 为燃烧时温度升高值。

## 四、浓度对平衡的影响

浓度可理解成体系物质总量中某一物质所含的比例。由于单位不同,浓度可以有不同的表示方式。在气相反应体系中,浓度的含义就相当于分压。因此浓度和分压对平衡的影响是一样的。

浓度对平衡的影响与温度对平衡的影响不同,它只影响平衡组成而不影响平衡常数。也就是说浓度的改变能够使平衡发生移动,但并不改变平衡常数的数值。

## 五、压强对平衡的影响

液相和固相反应中,系统的体积随压强没有明显的变化,因而压强对平衡没有显著的影响。

对于有气相存在的反应，提高压强相当于增大反应物的浓度。体积缩小的气体反应，如：

$$A + B \rightleftharpoons AB$$

根据吕·查德里原理，加压使反应向生成 AB 的方向移动。这可从质量作用定律看到：

$$K_p = \frac{p_{AB}}{p_A \cdot p_B} = \frac{py_{AB}}{py_A \cdot py_B} = \frac{y_{AB}}{py_A y_B}$$

式中　$p$ 为系统的总压强；$y_A$，$y_B$，$y_{AB}$分别为平衡条件下物系中 A，B，AB 的含量。可见，提高压强，$y_{AB}$的值也提高。

理想气体反应的平衡常数仅为温度的函数，实际气体反应的平衡常数还与压强有关。

计算高压下反应的平衡常数时，应当用气体的逸度代替气体的分压。平衡常数为：

$$mA + nB \longleftrightarrow pC + qD$$

$$K_f = \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f_B^n}$$

式中　$K_f$ 为理想气体的平衡常数；$f_A$，$f_B$，$f_C$，$f_D$ 分别为 A，B，C，D 各气体组分在该平衡条件下的逸度。

逸度可认为是实际气体组分的有效压强（或是修正的压强）。当用逸度代替分压计算平衡常数时，得到的值不随压强而变化；当用逸度代替分压计算其他热力学关系时，这些关系式也不随压强而改变，即逸度是实际气体的理想分压（但不是以当时条件按 $pV = nRT$ 公式计算出来的理想气体的压强）。

实际气体的分子间有吸引力，分子占有一定的体积。高压下，分子间距离缩短，分子所占的体积变得显著，实际气体比同一压强下的理想气体有较大的体积，使实际气体较理想气体难于压缩，因而 $f > p$；低压时，实际气体的分子间吸引力变得显著，就较理想气体易于压缩，即 $f < p$。同理，高温时分子运动速度大，分子间作用力相对变小，实际气体的性质接近于理想气体；低温时，实际气体则较理想气体易于压缩。因此高温常压下实际气体的性质与理想气体很接近，$f \approx P$。

逸度系数 $\gamma$(也称为活度系数)与逸度 $f$ 间有以下关系：

$$\gamma = f/p$$

则

$$K_f = \frac{f_C^p \cdot f_D^q}{f_A^m \cdot f^n B} = \frac{(p_C \cdot \gamma_C)^p \cdot (p_D \cdot \gamma_D)^q}{(p_A \cdot \gamma_A)^m \cdot (p_B \cdot \gamma_B)^n} = \frac{p_C^p \cdot p_D^q}{p_A^m \cdot p_B^n} \cdot \frac{\gamma_C^p \cdot \gamma_D^q}{\gamma_A^m \cdot \gamma_B^n} = K_p \cdot K_\gamma$$

高压下气体的逸度系数可根据该条件下气体的对比温度 $\theta$ 和对比压强 $\pi$ 求出,即利用牛顿图($\gamma - \theta - \pi$ 图)求算。中等对比温度和对比压强下的牛顿图如图 1 – 6 所示。

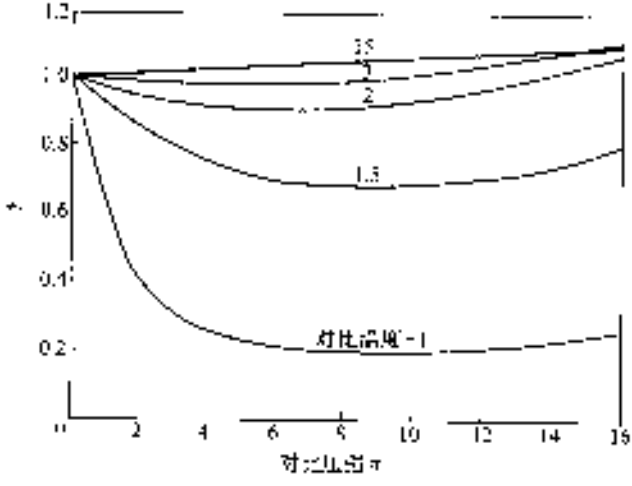



图 1 – 6　对比温度 – 对比压强 – 活度系数关系图(牛顿图)

对比温度 $\theta$ 是体系中该气体组分的当时绝对温度与其临界温度之比：

$$\theta = T/T_c$$

式中　$T_c$ 是气体组分的临界温度,即液化该气体所可能的最高温度,高于该温度无论用多大压强都不可能使该气体组分液化。

对比压强 $\pi$ 是系统的总压强与该组分的临界压强之比：

$$\pi = p/p_c$$

式中　$p_c$ 为该气体组分在临界温度时液化所需的最低压强。

对氢、氩、氦来说,对比温度和对比压强应按下列修正计算：

$$\theta' = \frac{T}{T_c + 8} \qquad \pi' = \frac{p}{p + 8}$$

实际气体在常压下的性质接近于理想气体，因此，103.3kPa(latm)时的气体反应的平衡常数可以认为等于 $K_f$，连同 $K_\gamma$ 可用以计算高压下的平衡。

此外，压强对物质的物性也有影响。液体沸点随压强的变化而有显著的改变，固体的熔点也受压强的影响，这些关系可用克劳修斯－克拉贝龙公式估算。

## 六、催化作用与化学平衡

催化剂能加速化学反应的速率，有时甚至使在通常条件下极慢的反应加速到瞬间即可完成。例如，纯净的氢和氧的混合气体在 9℃时直接生成 0.15%的水要用长达 1060 亿年的时间，如果在这种混合气体中加入少量的催化剂铂石棉，反应即以爆炸的速度进行，瞬间完成。但是，催化剂不能改变化学平衡，因为物质与物质间能否进行化学反应以及反应进行到多大程度是由参加反应的物质和反应条件所决定的，在化学上是由反应体系自由能变化(或吉布斯函数)的改变决定的，自由能的变化面 $\Delta G$ 与平衡常数 $K_p$ 的关系可由 $\Delta G = -RT\ln K_P$ 联系起来，而催化剂的存在并不影响反应的 $\Delta G$ 值，这就是说催化剂不能改变反应系统最终所能达到的平衡数值。

由此可得出如下结论：催化剂不能使那些在化学热力学上不可能发生的反应发生，也不可能改变反应所达到的平衡，它只能缩短化学反应达到平衡的时间。这个结论的重要性在于指出了不要为那些在化学热力学上不可能发生的反应而浪费人力、物力去寻找催化剂，并且指出根据化学热力学上的计算在一定条件下某一工业过程离平衡还有多远，以及如何选择更有利的反应条件去寻找适宜的催化剂。这就是化学热力学和化学动力学的结合在化学工业中的应用。

# 第五节　化学反应速率

讨论平衡是谋求以尽量少的消耗获得理论上可能最高的转化率或产率。通过化学动力学对反应速率进行探讨，则可取得较高的生产强度或较高的实得产率，从而在单位时间内以尽可能小的能耗来获得大量的合格产品。

## 一、反应速率方程式

化学动力学的速率式是微分方程式，表明过程中的速率或物料转化率随时间进程而变化的关系。不可逆反应速率式的基本关系(图 1－7)为：

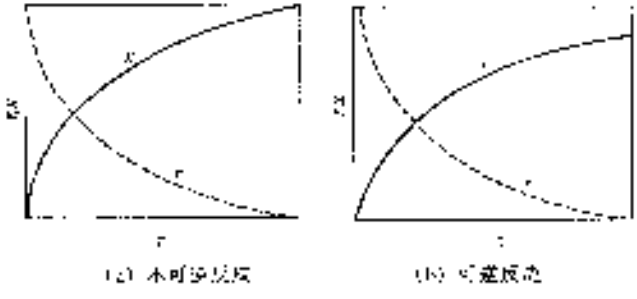


图 1－7　反应速率与时间的关系

$$mA + nB \xlongequal{} pC + qD$$

$$-r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A^m c_B^n$$

可逆反应的基本关系为：

$$-r_A = \frac{-dc_A}{d\tau} = k_1 c_A^m c_B^n - k_2 c_C^p c_D^q$$

式中　$-r_A$ 为反应速率，用 $d\tau$ 时间内反应物 A 消耗掉的浓度 $-dc_A$ 表示，也可用 $r_c$ 即 $d\tau$ 时间内产物 C 的浓度增加 $dc_C$ 来表示；$c_A$，$c_B$，$c_C$，$c_D$ 分别为 $\tau$ 瞬时反应物和生成物的浓度；$k_1$，$k_2$ 分别为正反应和逆反应的反应速率常数。$k_1$ 和 $k_2$ 间有以下关系：当反应达到平衡时，正反应速率等于逆反应速

率,总反应速率为零,则

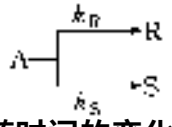
$$K = k_1 / k_2$$

反应过程中,距平衡越远,反应速率越大;反应起始时的速率最快,接近平衡时速率趋近于零。过程的推动力可用过程中反应物组分在该瞬时的浓度与平衡的浓度之差来表示,推动力越大,速率越快。

## 二、平行反应和串联反应

相当多的反应是复合反应,反应时有多个反应同时发生;这些反应可能是平行的或是串联的。

典型的不可逆平行反应如:




反应进行过程中组分浓度随时间的变化如图 1－8 所示。反应速率为:

$$r_A = k_R c_A > r_S = k_S c_A$$

即

$$k_R > k_S$$

即反应的选择性取决于两反应速率常数之比。要得到尽可能多的目的产物,则应增大该反应的速率,再用改变温度或选用催化剂等方法来提高该反应的速率常数。如氨氧化反应,没有催化剂时全部生成元素氮,若选用合适的催化剂,一氧化氮的产率可达到 96% ~ 98%。

典型的不可逆串联反应如:

$$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$$

因反应时间和反应特性不同的产物分布如图 1－9 所示。若目的产物为 S,则延长反应时间对生成 S 有利;若目的产物为 R,则有一最适宜反应时间,此时 R 的产率最高。

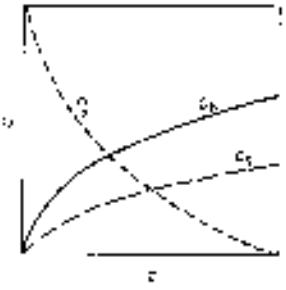
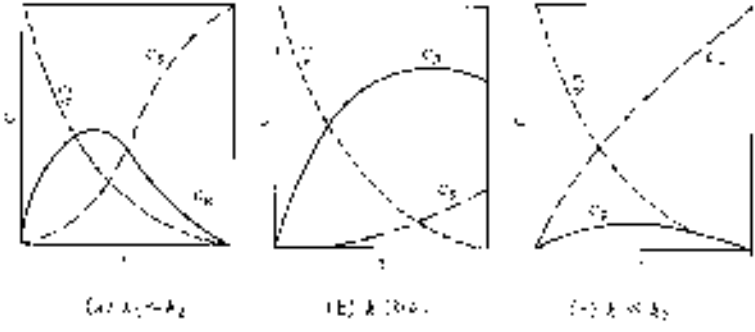


图 1－8　不可逆平行反应
(A→R,A→S)的浓度变化



(a) $k_1 \approx k_2$　　(b) $k_1 \gg k_2$　　(c) $k_1 \ll k_2$

图 1－9　不可逆串联反应(A→R→S)的浓度变化

## 三、级数和分子数

根据分子碰撞理论,反应的级数等于化学计量数(或分子数)。然而很多化学反应的历程是复杂的或是多步骤的,使反应的级数不等于分子数。对多数反应来说,级数低于分子数 对催化反应,级数必然低于分子数。

例如一氧化氮的氧化反应：

$$2NO + O_2 \xlongequal{} 2NO_2$$

该反应曾认为是三级反应。实际上,反应由两个二级反应组成：

$$2NO \rightleftharpoons N_2O_2$$

$$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow NO_2$$

总反应也为二级。

再如二氧化硫的氧化反应：

$$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$$

非催化反应的级数为 3，限于有效的分子碰撞几率，反应只有低的速率。采用催化剂时，反应级数取决于催化剂的活性，对低活性铁催化剂级数 $n = 2.5$，对活性高的钒催化剂 $n = 1.8$，对活性最高的铂催化剂 $n = 1$。

因级数不同，随着反应的进行，反应物转化率的变化趋势也有差异，其关系如图 1 – 10 所示。

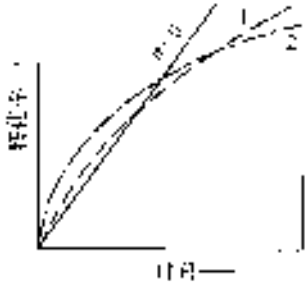


图 1 – 10　反应级数与时间和转化率的关系

## 四、提高过程速率的主要方法

提高过程速率大致采用以下方法：

(1)增大反应物的浓度或分压。

(2)在过程中取走生成物或部分生成物。

(3)在适宜的温度范围内选用较高温度，但不应使副产物生成或生成过多。

(4)对于多相反应，则增大反应物间的接触面。

(5)选用催化剂。

(6)选用适宜的反应器型式，改进设备结构，促进反应物间的混合均匀。

## 五、反应物浓度对反应速率的影响

反应物浓度对反应速率的影响由反应速率方程表达。不可逆反应：

$$-r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A^m c_B^n = k[c_{A0}(1 - x_A)]^m [c_{B0}(1 - x_B)]^n$$

**可逆反应：**

$$-r_A = -\frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A^m c_B^n - k_2 c_C^p c_D^q$$

**有时也写成：**

$$-r_A = -\frac{dc_A}{d_\tau} = k(c_A - c_{A,e})^m (c_B - c_{B,e})^n$$

**式中** $c_{A,e}$，$CB,e$ **分别为平衡时组分** A，B **的浓度。**

**反应速率由分子的有效碰撞次数决定。同一温度下，反应物的浓度越大，反应物分子碰撞次数越多，有效碰撞的几率随之增大，反应速率越快。反应的级数越高，合乎化学计量条件的分子碰撞次数越少，反应速率相对变慢。大多数工业过程的反应级数为一级到二级。**

**不同反应级数的速率方程列于表 1－3。表中还列出了反应的半衰期，半衰期是指有一半反应物发生反应所需要的时间，是反映反应速率的一个标志。**

**表 1－3　不同级数反应的速率方程式(不可逆反应)**

| 级　数 | 反应式 | 速率方程 | 速率积分式 | 半衰期 $\tau'$ |
|---|---|---|---|---|
| 零级 | A⟶R | $\frac{-dc_A}{d\tau} = k$ | $\tau = \frac{1}{k}(c_{A0} - c_A)$ | $\tau' = \frac{1}{2k}c_{A0}$ |
| 一级 | A⟶R | $\frac{-dc_A}{d\tau} = kc_A$ | $\tau = \frac{1}{k}\ln\frac{c_{A0}}{c_A} = \frac{1}{k}\ln\frac{1}{1-x_A}$ | $\tau' = \frac{0.693}{k}$ |
| 二级 | 2A⟶ RA + B ⟶R | $\frac{-dc_A}{d\tau} = kc_A^2$ $\frac{-dc_A}{d\tau} = kc_A c_B$ | $\tau = \frac{1}{k}(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}}) = \frac{1}{kc_{A0}}\frac{x_A}{1-x_A}\tau = \frac{1}{k(c_{B0}-c_{A0})}\ln\frac{c_{A0}c_B}{c_A c_{B0}} = \frac{1}{k(c_{B0}-c_{A0})}\ln\frac{1-x_B}{1-x_A}$ | $\tau' = \frac{1}{kc_{A0}}$ |
| 三级 | 3A⟶ R2A + B ⟶R | $\frac{-dc_A}{d\tau} = kc_A^3$ $\frac{-dc_A}{d\tau} = kc_A^2 c_B$ | $\tau = \frac{1}{2k}(\frac{1}{c_A^2} - \frac{1}{c_{A0}^2})\tau = \frac{2}{2c_{B0}-c_{A0}}(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{A0}} + \frac{2}{(2c_{B0}-c_{A0})^2}\ln\frac{c_A c_{B0}}{c_{A0}c_{B0}}$ | $\tau' = \frac{3}{2kc_{A0}^2}$ |

**改变反应物的浓度以提高反应速率的方法有：**

(1)采用过量的反应物,反应后使未反应的物料循环。

(2)不断取走反应产物。

(3)增大反应溶液的浓度。

(4)预处理时采用提纯或浓缩方法,如用吸附、吸收及解吸提纯气体反应物,用蒸发浓缩液体反应物,用分馏提纯组分,用精选富集固体反应物。

## 六、压强对反应速率的影响

对气相反应,增压或减压直接影响反应物浓度。按道尔顿定律,气体组分的含量或浓度与分压成正比。以 $A + B \longrightarrow R$ 的二级不可逆反应为例,反应速率为:

$$-r_A = \frac{-dp_A}{d\tau} = k_p p_A P_B = k_p y_A y_B p^2$$

速率与总压强的平方成正比。式中 $y_A$, $y_B$ 分别为物系中组分 A,B 的分率。高压时,要用逸度代替分压来计算。对可逆反应,还要考虑到压强影响平衡,也就进一步影响反应速率。

气相反应中,浓度速率常数 $k_c$ 与分压速率常数 $k_p$ 间的换算关系为:

$$k_P = k_c/(RT)^{\Delta n}$$

式中 $\Delta n$ 为反应式中化学计量变化数,等于$(p + q) - (m + n)$。上述关系是按平衡常数 $k_c$ 与 $k_p$ 间换算的相同方式推得的。

有时,采用一定的压强还是某些反应所必须的手段,如敌百虫生产时要减压从反应体系中抽去生成的氯甲烷和氯化氢以使反应完全,煤加氢在高压下才能实现,用丝光沸石将甲苯催化歧化时需要高的氢压,乙苯脱氢时利用大量蒸汽稀释比减压操作有利得多。化工生产上还广泛采用减压分馏的方法。

## 七、温度对反应速率的影响

温度对反应速率的影响极为显著,对提高速率有决定性的意义。阿累尼乌斯公式指出其相互关系(图 1 - 11)为:

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}$$

$$\ln k = \frac{\Delta E}{RT} + \text{常数}$$

$$\ln(k_1/k_2) = \frac{\Delta E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

式中　$k_1$，$k_2$ 分别为 $T_1$，$T_2$，时的反应速率常数。

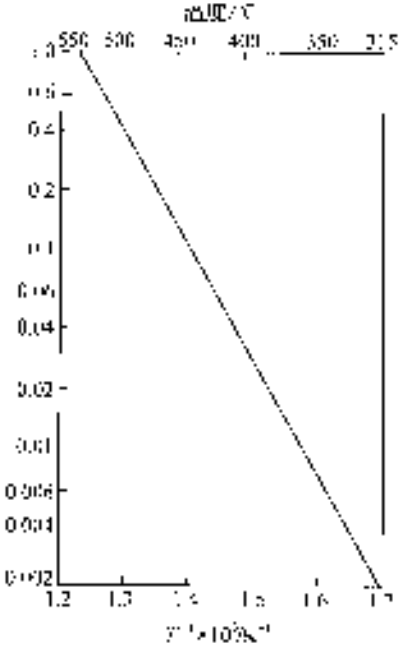



图 1－11　反应速率常数与温度的关系(阿累尼乌斯方程)(水煤气转化反应)

$\Delta E$ 是反应的活化能。活化能的意义是：反应物分子碰撞时，只有少数能量高的分子间的碰撞才能引起化学反应，即有效碰撞，这些活化分子较该温度下其他分子所具有的能量大，超过反应物分子平均能量而使反应进行的必要多余能量称为活化能。反应过程能量变化关系如图 1－12 所示(图所表示的是放热反应)。从图中可见：反应放出的热量 $Q = -\Delta H = \Delta E_2 - \Delta E_1$，$\Delta E_2$ 和 $\Delta E_1$ 分别为逆反应和正反应的活化能，其中 $\Delta E_2 > \Delta E_1$。实验测得合成氨铁催化剂的 $\Delta E_1 \approx 60 \sim 75\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta E_2 \approx 170 \sim 190\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。我国 S101 型硫酸用钒催化剂，正反应活化能在大于 470℃时为 $92\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，小于 470℃

时为 209kJ·mol$^{-1}$。

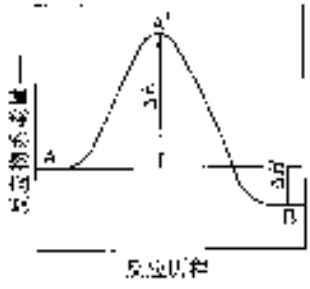


图 1－12　反应过程的能量变化(放热反应)

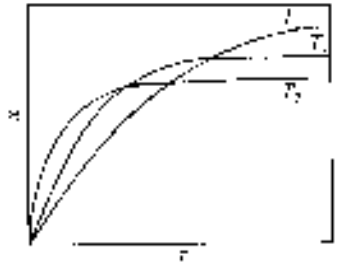


图 1－13　温度对转化率的关系
(放热可逆反应，$T_1 < T_2 < T_3$)

从阿累尼乌斯公式得知，反应速率常数总随温度提高而增大。若一反应的活化能为 150kJ·mol$^{-1}$，在其他条件相同时，温度为 10℃与 0℃时的反应速率常数之比为：

$$\frac{k_1}{k_2}=\frac{e^{-\Delta E/RT_1}}{e^{-\Delta E/RT_2}}=\frac{e^{-150000/8.314\times283}}{e^{-150000/8.314\times273}}=3.54$$

在此条件下，反应速率增大 2.5 倍。

为取得较高的生产强度，工业操作常选用允许的较高温度，但受以下因素限制：

(1)平衡的要求。如放热反应在低温下对平衡有利(图 1－13)。

(2)副反应的影响。要避免反应物或生成物的分解或相互作用和副产物的生成，以及溶剂或反应物的挥发损失。

(3)器械的构造、结构材料的强度、热载体或加热方式的选择以及催化剂耐热性的限度。

(4)高温操作的投资和维持费用的经济核算。应当指出,在化工生产中,有可能在室温下进行反应的,多方设法使在室温下操作,以减少添置加热、冷却系统和降低能耗。

(5)高温操作的安全性。对吸热反应,高温条件对平衡和反应速率都有利。对放热反应,则存在一个最适宜温度 $T_m$,该温度与平衡温度 $T_e$ 有关,其关系可推导如下。

对某一可逆放热反应:

$$mA + B \rightleftharpoons pC + qD$$

正反应和逆反应的反应速率可分别写成

$$r_1 = k_1 f(c_A, c_B) = Z_1 e^{-\Delta E_1/RT_f}(c_A, c_B)$$

$$r_2 = k_2 f(c_C, c_D) = Z_2 e^{-\Delta E_2/RT_f}(c_C, c_D)$$

总反应速率为:

$$r = r_1 - r_2 = Z_1 e^{-\Delta E_1/RT_f}(c_A, c_B) - Z_2 e^{-\Delta E_2/RT_f}(c_A, c_B)$$

式中 $Z_1, Z_2$ 为频率因子。

最适宜温度是指给定转化率下反应速率为最大值的温度,即当 $dr/dT = 0$ 时 $T = T_m$,得

$$Z_1 e^{-\Delta E_1/RT_m}\left[\frac{\Delta E_1}{R}\cdot\frac{1}{T_m}\right]f(C_A, C_B) = Z_2 e^{-\Delta E_2/RT_m}\left[\frac{\Delta E_2}{R}\cdot\frac{1}{T_m}\right]f(C_A, C_D)$$

整理得

$$\frac{Z_1 e^{-\Delta E_1/RT_m}}{Z_2 e^{-\Delta E_2/RT_m}}\cdot\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2} = \frac{f(c_C, c_D)}{f(c_C, c_B)}$$

$$T_m = \frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{R\ln\dfrac{Z_1}{Z_2}\cdot\dfrac{\Delta E_1}{\Delta E_2}\cdot\dfrac{f(c_A, c_B)}{f(c_C, c_D)}}$$

到达平衡时,反应速率等于零,其时 $T = T_e$ 得

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{f(c_C, c_D)}{f(c_C, c_D)} = \frac{Z_1 e^{-\Delta E_1/RT_e}}{Z_2 e^{-\Delta E2/RT_e}}$$

$$T_e = \frac{\Delta E_1 - \Delta E_2}{R\ln\dfrac{\Delta E_1}{\Delta E_2}\cdot\dfrac{f(c_A, c_B)}{f(c_C, c_D)}}$$

综合上述关系，得

$$\frac{\Delta E_1}{\Delta E_2}\cdot\frac{e^{-\Delta E_1/RT_m}}{e^{-\Delta E_2/RT_m}}=\frac{e^{-\Delta E_1/RT_e}}{e^{-\Delta E_2/RT_e}}$$

取对数，整理得

$$T_m=\frac{T_e}{1+\frac{RT_e}{\Delta E_2-\Delta E_1}\ln\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1}}$$

对放热反应，因 $\Delta E_2>\Delta E_1$，故 $T_m<T_e$。各不同转化率有其平衡温度，相应有一最适宜温度线。我国 S 型催化剂对二氧化硫催化氧化的最适宜温度线如图 1－14 所示。为适应该最适宜温度线，工业上采用反应一冷却－再反应的多级转化过程（参见图 1－15）。

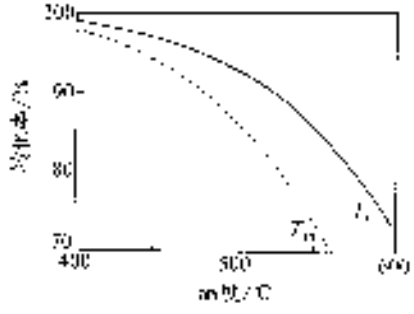


图 1－14　二氧化硫催化氧化的最适宜温度（国产矾催化剂）

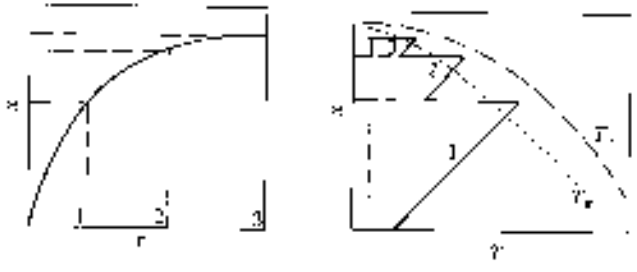


图 1－15　二氧化硫催化氧化的多级转化

简单而近似地估计温度对反应速率的作用时，可以参考范·霍甫规律。该经验规则指出：温度升高 10℃，反应速率约增加 2～4 倍。该规则可用差分法计算反应的活化能。

$$k_T + \Delta T = k_T + \cdot \frac{dk}{dT} = k_T\left(1 + \Delta T \cdot \frac{E}{RT^2}\right)$$

当 $\Delta T = 10K$ 时，估算求出反应所有的活化能见表 1－4。按工业上一般反应的活化能范围，该规律只用来估测 10～100℃范围内有机反应的速率变化。

表 1－4　不同温度和反应速率下的反应活化能/kJ·mol$^{-1}$

| 条　件 | 初始温度 283K | 初始温度 373K |
|---|---|---|
| 速率为原来的 3 倍时 | 133 | 231 |
| 速率为原来的 5 倍时 | 266 | 463 |

反应中的热效应由反应的始态和终态决定，与反应历程无关。然而，输入或取走热量的速度与反应的进程密切对应。争取高的反应速率时，在过程中应采取合理的换热方法，换热过度或不足会使系统“烧结”或“熄灭”。

工业生产中，充分利用热量是很重要的。吸热反应是要使供入的热量利用得最恰当；放热反应不仅要做到自热操作，使过程释出的热量维持应有的温度，而且将余热产生蒸汽或换热以充分利用。热量利用时应考虑按温度高低（饱和蒸汽则按压强高低）分级匹配利用。

## 八、接触面对反应速率的影响

多相反应中，增大反应接触面所产生的效果相当于或大于均相反应中增大反应物的浓度。反应物在相接触的界面上发生反应，反应速率与相际接触面积成正比，工业上增大反应物接触面积的方法有：

（1）固体物料予以破碎、研磨，或制成悬浮液和胶体参与反应。

（2）液体用搅拌、喷洒、喷成细雾，或在反应器中填充大表面积物料（瓷圈、鞍环等）以促进液体分散。

（3）气体用喷嘴在液相中喷成细泡，气固反应时采用流态化操作（沸腾床、流化床）等。

增大面积的同时，应使反应物表面更新，除去粘连在面上的产物，不断暴露出新的表面。如硫铁矿沸腾焙烧时，颗粒间相互剧烈磨擦，使生成的氧化铁自然剥落。磷灰石与硫酸作用制磷肥，消石灰吸收氧气制漂白粉，需要用搅拌或翻动固体颗粒以散落表面上粘连的产物或折裂固体，以加速反应的进行。然而，有时也要避免粉碎过细，过细的颗粒会阻塞流体的流动或难于沉

降而影响后处理。

多相反应的历程常用双膜理论来解释(图 1－16)。

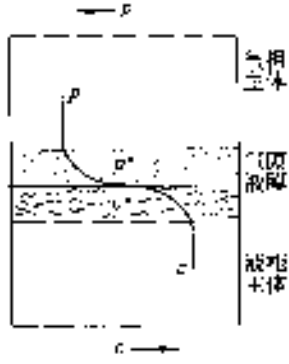


图 1－16　气液反应的双膜理论示意图

(1)扩散。反应物或其一通过膜层进入到相际接触面(外扩散),与有孔隙的固体反应物或催化剂作用时反应物还要从外表面扩散到孔隙深处或扩散通过灰渣层(内扩散)。

(2)反应物在表面上相互作用,用固体催化剂时还包括有吸附、反应和脱附。

(3)生成物从相际接触面通过膜层离开(外扩散),有时还包括从物料内部向外扩散到外界面(内扩散)。有些反应中,扩散(尤其是内扩散)的速率是较慢的。

扩散速率服从费克定律:扩散速率与两相接触面积 A 和组分在相间的浓度差成正比

$$\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{D}\tau}=\frac{DA(c_1-c_2)}{\delta}$$

式中　$\mathrm{d}N/\mathrm{d}\tau$——$\mathrm{d}\tau$ 瞬时扩散的组分量;

$c_1$——相际截面上组分的浓度;

$c_2$——组分迁移方向上主体中组分的浓度;

$D$——扩散系数(滞流或自由扩散时为分子扩散系数,湍流或涡流扩散时为涡流扩散系数,内扩散时为努森扩散系数);

$\delta$——扩散层的厚度(与流体流动形态有关,反映出扩散的阻力)。

分子扩散系数 $D(m^2 \cdot s^{-1})$与该组分的物理性质和温度、压强有关。气体 A 在气体 B 中的扩散系数可用富勒公式计算：

$$D = \frac{1.013 \times 10^{-5} T^{1.75}}{p[(\upsilon'_A)^{1/3} + (\upsilon'_B{}^{1/3})]^2}\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2}$$

或

$$D = D0\frac{p_0}{p}\left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.75}$$

式中 $\upsilon'_A, \upsilon'_B$——分别为气体 A 和气体 B 的分子扩散体积，可从有关手册查到；

$M_A, M_B$——分别为 A 和 B 的相对分子质量；

$D_0$——标准状态或已知状态的扩散系数，$m^2 \cdot s^{-1}$。

组分在液体中的扩散系数与温度和溶液粘度 $\mu$ 的关系(由惠尔凯公式导出)为：

$$D = D_0 \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{\mu}{\mu_0}$$

因受双重影响，在常用温度范围内，温度升高使扩散系数增大很多。

温度增高，扩散速率增大，但与化学反应相比，反应速率随温度的增加远比扩散为快。此外，组分的相对分子质量越小，扩散速率越快。

扩散层厚度 $\delta$ 实际上是难于测定的，费克公式因而常写成：

$$\frac{dN}{d\tau} = k'A(c_1 - c_2)$$

或

$$\frac{dc}{d\tau} = kA(c_e - c)$$

式中 $k', k$——分别为相应量纲的包括流动形态影响在内的扩散传质系数；

$c_e, c$——分别为组分的饱和浓度和在主体中的浓度。

可推得溶液浓度从 $c_1$ 变化至 $c_2$ 所需扩散时间为：

$$\tau = \frac{1}{kA}\ln\frac{c_e - c_1}{c_e - c_2}$$

用溶剂吸收气体组分时，同理可得

$$\tau = \frac{1}{kA}\ln\frac{p_1 - p_e}{p2 - p_e}$$

当 $p_e$ 很小，可忽略时，

$$\tau = \frac{1}{kA}\ln\frac{p_1}{p_2}$$

由此可见，传质系数越大（如提高温度、加强搅动、增进流体流动等）、两相接触面积越大，则传质所需时间越少；而要得到较大的最终浓度（即 $c_2$ 越大）或吸收率（即 $p_2$ 越小），则所需时间越长。

盐类溶解过程中，提高温度，不仅增大传质系数 $k$，而且提高了饱和浓度 $c_e$，因为一般盐的溶解度总随温度提高而增大。然而在气液吸收过程中，提高温度，固然可以增加 $k$ 值，但平衡分压 $p_e$ 也随之增大，限制了组分被吸收的程度，也降低了过程的推动力。因此，提高温度对盐的溶解有利，吸收操作（气体溶解）却有个适宜的温度值。

费克公式式用得很广泛，很多场合下往往附加某些校正因数即可符合过程实际情况。

## 第六节　催化作用

化学动力学的速率方程式指出：

$$-r_A = \frac{-\mathrm{d}c\mathrm{A}}{\mathrm{d}\tau} = kc_A^m c_B^n$$

反应速率是反应速率常数和反应物浓度的函数。对多相反应来说，函数中还包括有接触面的因素。要加快反应速率，可从增大速率常数和浓度或分压着手。反应速率常数与温度和活化能有关，提高温度可以增大速率常数值，但采用催化剂以减低活化能却可能是增大速率常数更有效的方法（表 1－5）。以二氧化硫氧化为例，非催化反应的活化能约为 $250\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，使用钒催化剂的活化能为 $92\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$（$>47$℃时）；若反应在 500℃下进行，钒催化剂催化反

应与非催化反应的速率常数之比为：

$$\frac{k}{k_0}=\frac{e^{-92000/8.314\times773}}{e^{-25000/8.314\times773}}=4.75\times10^{10}$$

催化反应的反应速率显然比非催化反应要大得多。

表 1－5　各类反应的活化能

| 反应类型 | 活化能/kJ·mol －1 |
|---|---|
| 非催化反应 | 125～200 以上 |
| 催化反应 | 50～125 |
| 发酵反应，酶反应 | 30～50 |

催化作用在工业中应用得相当广泛，并且还在发展。催化作用是促进生产过程化学化的强有力的工具。在迅速发展的合成工业（包括石油化工、有机合成、精细化工、生物化工、合成物料工业等）中，不采用催化剂的只是少数。

## 一、催化剂的作用

选择合适的催化剂可达到以下目的：

（1）千百倍地加快反应的速率，使某些热力学上论证为可能而以往无法进行的反应得以实现，或显著地提高生产过程的强度，节省器械设备和费用。

例如，在 9℃时使 0.15％的爆鸣气变为水需要 $1.06\times10^{11}$ 年，但当有铂石棉存在时反应加速到爆炸的程度；氢和氮即使在 500℃的高温下也不可能以可见的速率相互作用，但存在催化剂时便较快地作用生成氨。

有的催化剂可以抑制反应的进行，如为延长橡胶或塑料制品的使用期而采用防老剂，为避免汽油贮存变质而采用抗氧化剂，这类催化剂通称为抑制剂。

对可逆反应，催化剂同时促进正反应和逆反应的速率，加氢催化剂也可用于脱氢，合成催化剂也有分解的作用。这一点对选择催化剂有指导意义。

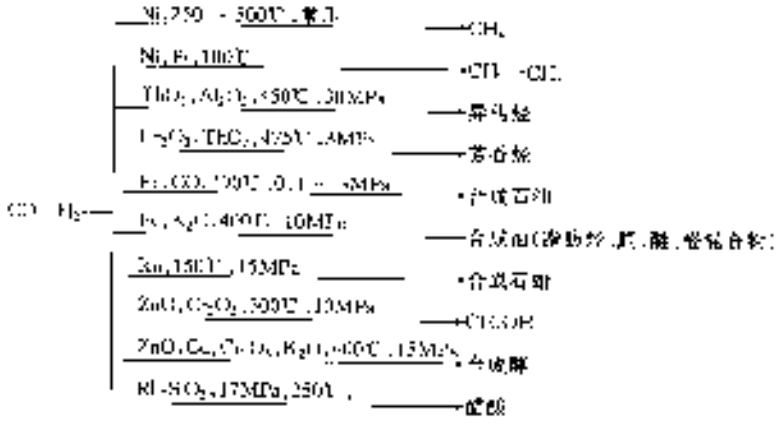
（2）有多种产物生成的反应中，催化剂能够促进主反应或目的反应的速率，导致反应向生成目的产物的方向移动。很多场合下，对催化剂选择性的要求甚至超过对活性的要求。

如氨氧化反应中，没有催化剂存在时，氨完全氧化成氨；采用铂网为催化

剂并控制氧化条件，98%的氨氧化成一氧化氮。

由一氧化碳与氢开始的合成是基本有机化学工业重要的分支，近来再次受到很大重视。由此合成可得到一系列不同的产物（表 1－6），其中关键是选择适用的催化剂。

表 1－6　$CO + H_2$ 的合成



（3）化工生产中应用催化作用还可以达到简化工序改进流程的目的。不少化工生产采用一步法或直接法代替传统的工艺，主要是因为开发了新型而适用的催化剂。

例如，环氧乙烷是有机工业的重要原料，用于医药、农药、表面活性剂、香料、高聚物、助剂等生产）。以往，环氧乙烷采用氯乙醇法制备，经过两个主要工序：

$$CH_2{=\!=\!=}CH_2 + Cl_2 + H_2O \longrightarrow CH_2ClCH_2OH$$

$$CH_2ClCH_2OH + Ca(OH)_2 \longrightarrow (CH_2CH_2)O$$

生成 1t 环氧乙烷要耗用 2t 氯和大量石灰。设备材料必须耐蚀，还污染环境。直接氧化法是采用银催化剂使乙烯在不高的温度（220～280℃）下直接用空气氧化：

$$CH_2{=\!=\!=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow (CH_2CH_2)O$$

所得产品质量高，对设备无腐蚀。

丙烯氨氧化生产丙烯腈取代了环氧乙烷法和乙炔－氢氰酸法，异丙苯法生产丙酮和苯酚取代了发酵法、乙炔法和苯磺化法。乙烯与醋酸氧化偶联生

产醋酸乙烯等直接法,都是开发新型催化剂的结果。

工业催化过程的主要类型列于表 1 – 7。

应当指出,催化剂没有移动平衡的能力。催化剂只能加速反应进行,不能使热力学上不能发生的反应实现。

工业上对催化剂的性能有多方面的要求,大致可归纳为以下 3 点:

(1)催化剂应当有高的活性,对复合反应有高的选择性,才能使催化剂用量少,目的产物产率高。

(2)催化剂应价廉易取,制备简单,便于降低成本和及时供应。

(3)催化剂要有足够的机械强度,耐磨耐压,无毒性或毒性低,耐热和耐催化毒物,有较长的使用寿命,以保证反应器运转周期长。

以上要求往往不可能同时达到,要根据工艺特点来确定主要的性能。如氨氧化的铂网催化剂因价格昂贵,要求耐久抗毒;催化裂化用催化剂则要求耐磨和多次再生后仍有高的活性。

表 1 – 7　工业催化过程的主要类型

| 反应类型 | 过　程 | 主要的催化剂 |
|---|---|---|
| 氧化 | 二氧化硫氧化成三氧化硫 | $V_2O_5$ |
| | 氢氧化制硝酸 | Pt;$Cr_2O_3$ |
| | 萘氧化制苯酐,苯氧化制顺酐 | $V_2O_5$ |
| | 乙炔液相氧化制乙醛 | $PdCl_2$,$CuCl_2$;HCl |
| | 石蜡液相氧化制脂肪酸 | $KMnO_4$ |
| | 甲烷氧化制甲醛 | NiO |
| 环氧化 | 乙烯气相氧化制环氧乙烷 | Ag |
| 氧化偶联 | 乙烯与醋酸氧化制醋酸乙烯 | Pd – Au – KAc – $SiO_2$ |
| 氢氧化 | 丙烯与氢氧化制丙烯腈 | P – Mo – Bi |
| 氢化还原 | 煤和焦油高压加氢合成石油 | Mo,W,Fe 的硫化物 |
| | 油脂加氢 | Ni |
| | 硝基本制苯胺 | Ni,Pd |
| | 乙醇制环己醇 | Ni |
| 脱氢 | 乙苯脱氢制苯乙烯 | $Fe_2O_3$,– $Cr_2O_3$;ZnO – $Al_2O_3$ – CaO |
| | 乙醇脱氢制乙烯 | Co – Cu – 石棉 |

| 反应类型 | 过　程 | 主要的催化剂 |
|---|---|---|
| | 异丙醇脱氢制丙酮 | ZnO；CuO－NiO |
| 脱氧，环化 | 丁烷制对二甲苯 | Pt－$Al_2O_3$，$Cr_2O_3$ |
| 转化，甲烷化 | $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ | $Fe_2O_3$－$Cr_2O_3$ |
| | $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ | Ni |
| 氧化脱氢 | 丁烯制丁二烯 | Mo－Bi－Fe；Co－Ni－P－K |
| 合成 | 氢氮合成氨 | Fe－$Al_2O_3$－$K_2O$ |
| | $CO + H_2$，合成甲醇 | ZnO，$Cr_2O_3$ |
| | $CO + H_2$ 合成汽油 | CO，Fe，$ThO_2$ |
| | 乙炔与醋酸合成醋酸乙烯 | $Zn(Ac)_2$－$Mn(Ac)_2$ |
| 羰基合成 | 丙烯与 $CO + H_2$ 合成了醇 | Co 或 Co 盐；$Co_2(CO)_8$ |
| | 甲醇合成醋酸 | Rh 化合物 + HI |
| 烃化 | 苯与丙烯生成异丙苯 | $AlC1_3$ |
| | 烯烃制人造汽油 | $H_2SO_4$；HF；$AlCl_3$ |
| 水合 | 乙炔制乙醛 | HgO，$H_2SO_4$ |
| | 乙炔制丙酮 | ZnO，ThO |
| 脱水 | 乙醇脱水制乙烯 | $Al_2O_3$ |
| | 乙醇脱水脱氢制丁二烯 | $Al_2O_3$ + ZnO |
| 裂解，裂化 | 石油油品催化裂化 | 铝硅酸盐，白土，分子筛，$AlCl_3$ |
| 歧化，异构化 | 甲苯歧化制苯和二甲苯 | 分子筛，丝光沸石，$AlCl_3$ |
| | 邻二甲苯异构成对二甲苯 | Pt－$Al_2O_3$（气相）$BF_3$－HF（液相） |
| | 丁烷异构制异丁烷 | 活性白土 |
| 重整，临氢重整 | 直馏汽油制高辛烷值汽油或芳烃 | Rt－$Al_2O_3$，$Mo_2O_3$－$Al_2O_3$ |
| 卤化.氧氧化 | 苯氯化制氯化苯 | Fe，$Al_2Cl_3$ |
| | 苯氯化制六六六 | 光催化 |
| | 乙烯氧氯化制氯乙烯 | $CuCl_3$ |
| 加成 | 乙炔与氯化氢制氯乙烯 | $HgCl_2$ |
| | 乙炔与甲醛合成丁炔二烯 | 乙炔铜（雷铂反应） |
| 聚合，缩聚 | 丁二烯制人造橡胶 | Na，RLi，$COCl_2$－$R_2AlCl$ 等 |
| | 乙炔聚合成乙烯基乙炔 | $CuCl_2$ |
| | 乙烯制高密度聚乙烯 | $TiCl_4$－$(C_2H_5)_2AlCl$，$MoO_3$－$AlCl_3$ |

| 反应类型 | 过　程 | 主要的催化剂 |
|---|---|---|
| | 苯酸与甲醛制树脂 | 酸、碱 |
| | 环氧氯丙烷与双酚 A 缩聚 | 碱 |
| 负催化 | 橡胶防氧化 | 防老剂(酚、胺类等) |

应当注意到,工业要求与实验室对新催化剂的探求并不完全一样。化学实验室中往往满足于寻找出活性或选择性高的催化剂,对于它在其他方面的性能和经济性较少考虑。工业上催化剂用量大(如年产 30 万吨合成氨用多层冷激合成塔,氨催化剂填装量为 $64.4m^3$),就要考虑到催化剂的成本;填放时要想不招致过大的流体阻力,就要考虑到催化剂的颗粒大小和性状。工厂因处理大量的实际物料,原料所含的杂质难于全部除掉,因而要求催化剂能耐毒害。

## 二、催化作用分类

工业催化过程是多种多样的,根据反应物与催化剂存在的相态,可把催化作用分为 3 大类。

(一)均相催化

均相催化一般经历生成中间化合物或独立的中间反应过程。反应的加速是由于中间化合物的生成和分解或中间化合物进一步反应所需的活化能较原反应为低。均相反应中,反应加速的程度一般与催化剂的用量成正比。其时,催化剂和反应体系处于同一相中,例如 $H^+$ 对酯类水解的催化作用即均相催化。由于原料、产品及催化剂混为一体,需要设置专门的产品分离过程,导致成本提高。工业上要求均相催化反应的转化率要高,这样就容易发生副反应,产品的选择性也会受到影响。

(二)多相催化

催化剂和反应体系不在同一相中,例如 $V_2O_5$ 对 $SO_2$ 氧化为 $SO_3$ 的催化作用、Fe 对合成氨反应的催化作用等都属于多相催化。此类催化过程在化工生产中居多数,由于催化剂很容易与反应物分离,因而较为经济。使用固定床催化剂还可以允许反应的单程转化率较低,未转化的反应物还可以循环使用。

### （三）生物催化（或称酶催化）

制药、酿酒过程中的发酵都属于酶催化。由于酶是由蛋白质组成，而蛋白质分子很大，其分子的大小已达胶体粒子的范围，因此它既不同于均相催化也不同于多相催化，而是兼备二者的某些特征。酶催化的特点是催化活性和选择性都非常高，目前已经知道有若干种酶能在常温常压下对氮的固定有催化作用。而工业上的多相催化合成氨反应却需要高温高压。能否仿造酶催化的机理使合成氨在常温常压下进行反应，早已成为合成氨科研的非常吸引人的方向。

## 三、多相催化过程的历程

工业上用得较多的是多相催化，尤其是采用固相催化剂的气团相催化。催化过程可以图 1－17（图所示的是放热反应）来表示。原反应为 $A \longrightarrow B$，反应沿着 $A \longrightarrow A^* \longrightarrow B$ 的途径进行，反应需要活化能否 $\Delta E_A$ 才能使 A 变成活化分子 $A^*$。有催化剂存在时，反应按照 $A + K \longrightarrow A^* + K \longrightarrow AK \longrightarrow (AK)^* \longrightarrow B + K$ 的途径进行，反应时只需要活化能 $\Delta E_{A1}$ 就可以使反应物 A 在催化剂上转化成活化分子 $A^*$，接着只需要活化能 $\Delta E_{A2}$ 就可以使 $A^*$ 生成 $AK^*$，$AK^*$ 容易分解成 $B + K$。无论 $\Delta E_{A1}$ 或 $\Delta E_{A2}$ 都比 $\Delta E_A$ 小得多。换句话说，催化过程是节能的途径。

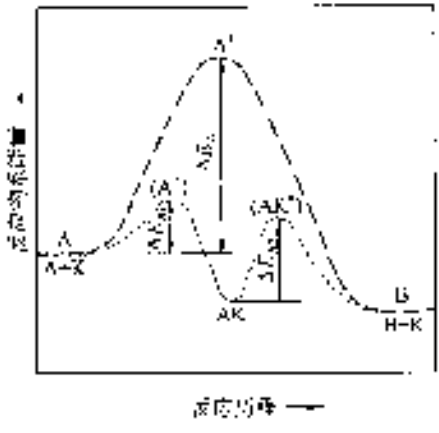



图 1－17　催化过程的能量变化

不同的催化剂使同一反应遵循不同的中间途径进行，不同程度地降低了活化能。例如，用铂催化剂或五氧化二钒催化剂氧化二氧化硫，反应的机理

是不同的,催化剂性能改进的方法也是不同的。

多相催化过程经历以下步骤:组分向催化剂表面扩散(包括从催化剂表面向深部的内扩散),在催化剂表面上吸附,吸附活化的分子间作用或活化分子与气相扩散来的分子作用,生成物从催化剂表面脱附,生成物从催化剂表面区向主体扩散(包括催化剂内部向表面层扩散)。哪一步骤起控制作用,因过程不同而异。如用铂网催化氧化氨成一氧化氮时,外扩散是控制步骤。氢与氮在铁催化剂作用下合成氨时,氮在催化剂上的吸附起控制作用。有氢存在时,正戊烷在 $Pt-Al_2O_3$ 催化作用下的异构化反应中,表面反应为控制步骤。

起催化作用的吸附是活性化学吸附,类似化学反应,需要一定的活化能。吸附热也接近于化学反应的反应热,吸附和脱附速率都较慢。活化化学吸附的比较如表 1-8 所示。相比之下,扩散服从费克公式,是个物理过程,不需要活化能。因此,当接触时间不变,改变气体流速(即催化剂体积/气体流量不变,但改变催化剂床层直径)时,若总反应速率受明显影响,则过程属于外扩散控制;若改变催化剂颗粒尺寸,而总反应速率有明显影响,则属于内扩散控制;若改变温度而总反应速率有明显变化,则属于吸附或反应控制。

表 1-8　物理吸附与化学吸附的区别

| 项　目 | 物理吸附 | 化学吸附 | 项　目 | 物理吸附 | 化学吸附 |
|---|---|---|---|---|---|
| 吸附热 | 接近气体的凝聚热 | 接近化学反应的反应热 | 选择性 | 无选择性 | 有选择性 |
| 吸附温度 | 在气体的沸点左右 | 高于物理吸附 | 吸附层 | 多层 | 单层 |
| 吸附脱附速率 | 快 | 慢 | 光谱 | 吸收峰位移或强度变化 | 出现新的特征吸收峰 |

催化剂的表面是不均匀的,具有活性吸附能力的仅是它表面微粒结构的峰顶或边缘,它们形成活性中心。在这些地方,催化剂组分的原子有很大的剩余价力,容易吸附反应物分子,与之结合成活化络合物。活性中心占催化剂全部表面极少的部分,如加氢用的镍催化剂或合成氨的铁催化剂的活性表面只有全部表面的 0.1%。被活性中心吸附的分子发生变形,导致分子的键能够断裂或扭曲而成为原子状态,或使键松弛而活化,促使反应易于发生而生成新的化合物。

## 四、催化剂的特性

催化剂的活性和使用期限不仅与其成分有关，而且与制备和活化方法密切相关。催化剂应当有大的表面积。然而，表面积越大，则越不稳定。活性过高的催化剂很快会丧失大部分活性，而且对毒物也过分敏感。因此，活性高的催化剂应有适当大而稳定的表面。催化剂可以用沉淀法、浸渍法、熔融法、还原法等多种方法制备。制备时用浓的溶液、快速沉淀、强烈搅拌、迅速混合、较高和较快的焙烧温度等都有可能造成活化表面。

固体催化剂在使用过程中的活性随时间而变化，通常经历 3 个时期：活化期、稳定期和衰减期(图 1－18)。

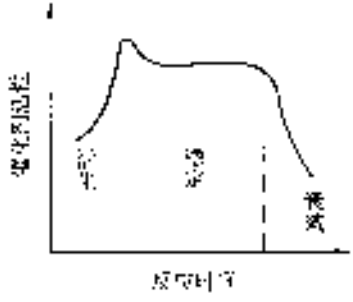


图 1－18　催化剂的活性与反应时间的关系示意图

不同的催化剂活化的方法各不相同，其目的是在一定条件下使催化剂的活性组分的分散状态、表面结构与表面形状及化合价态达到反应的要求，此外还有清除表面污染物及水分的目的。例如铁铬催化剂使用前要用 CO 还原处理，烃类氧化催化剂在使用前一般需经过高温煅烧，而烃类加氢催化剂则必须经过在氢气气氛中还原处理才能使用。

稳定期是催化剂工作最有效的时期，它因不同催化过程而不同。相当多的催化剂有较长的稳定期，如生产硫酸的五氧化二钒催化剂、水煤气转化的氧化铁－氧化铬催化剂、氨合成的铁催化剂等有几年的寿命。石油油品催化裂化的硅酸铝催化剂则工作几分钟就要再生，油脂加氢用的镍催化剂多数使用一次后就要回收。

即使在没有化学毒害的情况下，使用过程中催化剂的活性也逐渐降低。这是由于两个原因：一是催化剂表面结构改变，再结晶或结晶增大等原因使

活性中心减少,降低了活性吸附能力;二是催化剂表面被非挥发性物质或机械杂质掩蔽,或催化剂组分挥发损失(如氧化锌被还原成锌、升华损失)等。

能够破坏活性中心,机械地掩蔽催化剂表面或与催化剂有效组分作用生成没有催化活性化合物的物质称为催化毒物。由于催化剂的活性有效表面很少,极少量的毒物就足以使大量的催化剂失效。为此,反应物在预处理中应较彻底地净制。

催化毒物有选择地对不同催化剂产生毒害作用。毒害作用分为可逆毒害和永久毒害。可逆毒害一般由水蒸气、一氧化碳、氧等物质引起,当这些物质从反应物系中除去后,催化剂活性或大部分活性可以恢复。永久毒害常由硫化物、砷化物等引起,它们与催化剂有效组分生成稳定的化合物,使催化剂变质而失去活性。

## 五、催化剂的载体和助剂

固体催化剂通常由主催化剂、助催化剂和载体组成。有时为了便于制成所需要的形状,或改善强度和孔结构,还加入成型剂和造孔物质,其基本构成如图 1 – 19 所示。

催化剂的有效组分常分散在具有较大表面积的载体上,如浮石、活性炭、硅胶、刚玉等(表 1 – 9)。载体起以下的作用:

(1)节省催化剂有效组分的用量,尤其对铂、钯等贵金属。

(2)使催化剂有效组分分散,增大接触表面,使活性中心间的排布更为恰当,充分发挥其催化活性。但应指出,并不是所有的催化剂都要求过大的表面,如邻二甲苯氧化制邻苯二甲酸配的五氧化二钒催化剂用比表面积小于 $0.5m^2 \cdot g^{-1}$ 的碳化硅为载体,以耐温和导热;乙烯氧化成环氧乙烷的银催化剂用浮石或碳化硅为载体,以求较高的选择性。催化剂组分在载体上分散后,减少了重结晶的机会,热稳定性也有提高。

(3)提高催化剂的机械强度、导热性等。

(4)使工业操作易于进行。如有些催化剂悬浮于液相中的反应,加入助剂后,催化剂的化学组成、化学结构、离子价态、酸碱性、晶体结构、分散状态等可能发生变化,影响催化剂的活性、选择性和使用期限。加入的助剂是一种,也可能是多种。

助剂加入后可起到下列作用。

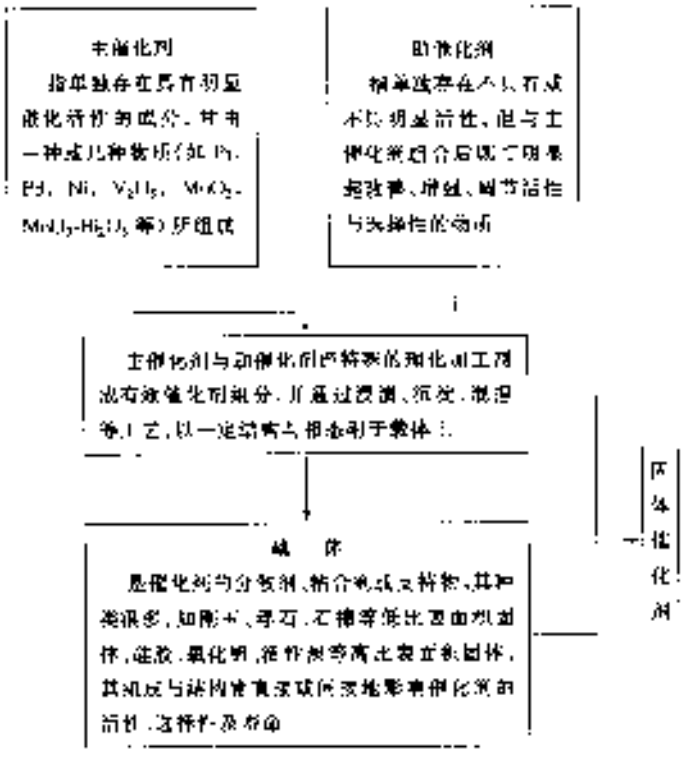


图 1－19　固体催化剂的构成示意

表 1－9　一些常用催化剂载体

| 载　体 | 比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$ | 平均孔径/nm | 载　体 | 比表面积/$m^2 \cdot g^{-1}$ | 平均孔径/nm |
|---|---|---|---|---|---|
| 分子筛 | 约 1000 | 0.3～0.8 | 活性氧化铝 | 100～200 | 约 5 |
| 活性炭 | 500～1000 | 1～2 | 硅藻土 | 20～60 | 50～800 |
| 硅胶 | 200～800 | 1.5～10 | 碳化硅 | ＜1 | － |
| 活性白土 | 100～225 | 约 10 | 浮石 | 0.4 | － |

(1)提高催化活性。如合成氨的纯铁催化剂,使用时活性迅速下降。添加少量 $Al_2O_3$ 为助剂,使还原的铁成为海绵状多孔微晶 $\alpha$－Fe,增大了表面积。$Al_2O_3$ 还在铁微粒间形成镶嵌性的薄膜,防止铁在使用的 500℃温度下烧结或重结晶。

催化剂助剂也可以改变活性组分的电子性质而使活性得到提高。如合成氨铁催化剂中添加 $K_2O$,K 起电子给予体的作用,Fe 起电子接受体的作用,

增强了 Fe 的电子密度而使活性提高。

(2)提高选择性。加入助剂可消除催化剂的某种活性中心或改变活性中心的组合。例如乙烯氧化制乙醛的把催化剂的活性组分是 Pd 本身,但当两个 Pd 相邻组成 – Pd – Pd – 的双中心时,乙烯的两个碳原子都被吸附解离而被深度氧化,产物为二氧化碳。把 Au 加入 Pd 后隔开活性中心,形成单中心吸附,即可使主要产物为乙醛。

(3)延长催化剂的使用期限。加入助剂使活性组分减少融结和结晶,如环氧乙烷的银催化剂中添加 BaO 和 $CaCO_3$。

很多物质可用做助剂,但常用的是碱金属、碱土金属的氧化物和化合物。

## 六、催化剂的活性评价

催化剂的活性是衡量催化剂作用好坏的标准之一。根据使用目的不同,催化活性的表示方法也不一样。活性的表示方法可大致分为两类:一类是工业上用来衡量催化剂生产能力大小的指标;另一类是实验室用来筛选催化活性物质或进行理论研究的指标。

工业催化剂的活性经常用时 – 空产率来表示。时 – 空产率是指在一定的反应条件下单位体积(或质量)的催化剂在单位时间内生成产物的质量,其表达式为:

$$a = \frac{m_{产物}}{\tau \cdot V_{催}}$$

或

$$a = \frac{m_{产物}}{\tau \cdot m_{催}}$$

式中 $a$ 为催化剂的活性,$m$ 产物是产物的质量,$t$ 是时间,$V_{催}$ 及 $m_{催}$ 分别为催化剂的体积和质量。用时 – 空产率来表示活性可直接给出反应设备的生产能力,在生产上使用很方便。但应指出这种方法是不确切的。在科学实验中,为了比较催化剂的活性,常常采用单位催化剂表面上催化反应的速率常数来表示活性,即

$$a = k/S$$

式中 $S$ 为催化剂的表面积,$k$ 为被催化反应的速率常数。

# 第二章　化学工艺的共性知识

## 第一节　化学工业原料资源及其加工利用

### 一、无机化学矿及其加工利用

#### (一)主要无机化学矿

无机化学矿主要用于生产无机化合物和冶炼金属,其矿物资源的开采和选矿称为化学矿山行业,在我国属于化工行业之一。化学矿山的产品非常繁多,仅列举主要矿物产品如下。

(1)盐矿　岩盐、海盐或湖盐等,用于制造纯碱、烧碱、盐酸和氯乙烯等;

(2)硫矿　硫磺(S)、硫铁矿($FeS_2$)等,用于生产硫酸和硫磺;

(3)磷矿　氟磷灰石[$Ca_5F(PO_4)_3$]、氯磷灰石[$Ca_5Cl(PO_4)_3$]等,用于生产磷肥、磷酸及磷酸盐等;

(4)钾盐矿　钾石盐(KCl 和 NaCl 混合物)、光卤石($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$)、钾盐镁矾($KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$);

(5)铝土矿　水硬铝石($\alpha - Al_2O_3 \cdot H_2O$)和三水铝石($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)的混合物;

(6)硼矿　硼砂矿($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 10H_2O$)、硼镁石($2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$)等;

(7)锰矿　锰矿($\beta$ 和 $\gamma MnO_2$)、菱锰矿($MnCO_3$)等;

(8)钛矿　金红石($TiO_2$)、钛铁矿($FeTiO_3$)等;

(9)锌矿　闪锌矿(ZnS)、菱锌矿($ZnCO_3$);

(10)钡矿　重晶石($BaSO_4$)、毒晶石($BaCO_3$)等；

(11)天然沸石　斜发沸石、丝光沸石、毛沸石(化学组成均为 $NaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O$)等；

(12)硅藻土(含 83%～89% $SiO_2 \cdot nH_2O$)、膨润土[$(Mg,Ca)O \cdot Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot nH_2O$]，可作吸附剂和催化剂载体。

此外，还有铬铁矿($FeCr_2O_4$)；赤铁矿($Fe_3O_4$)；黄铜矿($CuFeS_2$)；方铅矿(PbS)；镍黄铁矿[$(Fe,Ni)_9S_8$]；辉钼矿($MoS_2$)；天青石($SrSO_4$)；铌铁矿[$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_5$]等，是冶炼各种金属的原料。铜、铁、镍、锰、锌、钼等也是各类催化剂的活性组分。

贵金属和稀有金属矿储量少，但实用价值高，是极为宝贵的资源。例如钕、锂、铪、钽等是高新技术需要的材料；钛的耐热及耐腐蚀性强，是钢的竞争对手，也是烯烃聚合催化剂主成分之一，有些多相催化剂中也含有 $TiO_2$；铂、钯、铑、铼等贵金属是重要的催化剂材料，如果没有它们，催化化学难于发展，许多重要化学品和新材料将不能合成。

除了少数品位和质量高的矿物开采出来不需经初步加工即可利用外，大多数矿物需要在开采地进行选矿和初步加工，以除去其中无用的杂质，并加工成一定规格的形状。矿物初步加工的主要方法有分级、粉碎、团固和烧结、精选、脱水和除尘等，应根据使用部门对原料的要求来选用其中部分或全部方法。

(二)磷矿和硫铁矿的加工利用

磷矿和硫铁矿是化学矿山产量最大的两个产品。多数磷矿为氟磷灰石[$Ca_5F(PO_4)_3$]，经过分级、水洗脱泥、浮选等方法选矿除去杂质，成为商品磷矿。硫铁矿包括黄铁矿(立方晶系 $FeS_2$)、白铁矿(斜方晶系 $FeS_2$)和磁硫铁矿($FenS\ n+1$)，其中主要是黄铁矿。

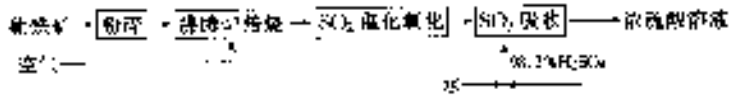
磷矿是生产磷肥、磷酸、单质磷、磷化物和磷酸盐的原料。85%以上的磷矿用于制造磷肥，过去生产的普通过磷酸钙含磷量低，已被淘汰，现在产量最大的磷肥品种为磷酸铵类，属于氮磷复合肥料，其他磷肥有重过磷酸钙、硝酸磷肥和钙镁磷肥等。生产磷肥的方法有两大类。

(1)酸法　(又称湿法)它是用硫酸或硝酸等无机酸来处理磷矿石，最常

用的是硫酸。硫酸与磷矿反应生成磷酸和硫酸钙结晶，主反应式为 $Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + 5nH_2O \longrightarrow 3H_3PO_4 + 5CaSO_4 \cdot nH_2O + HF$（2－1）通过萃取和分离得到磷酸，再用氨中和磷酸制得磷酸铵，或将磷酸再与磷矿反应制得水溶性的重过磷酸钙[$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$]。

（2）热法　利用高温分解磷矿石，并进一步制成可被农作物吸收的磷酸盐。热法还可以生产元素磷、五氧化二磷和磷酸。热法生产要消耗较多的电能和热能。

硫铁矿用于制硫酸，世界上硫酸总产量的一半以上用于生产磷肥和氮肥。硫铁矿生产硫酸的过程主要有以下几个步骤：



焙烧反应　$FeS_2 + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$　（2－2）

氧化反应　$SO_2 + 0.5O_2 \longrightarrow SO_3$　（2－3）

吸收反应　$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$　（2－4）

## 二、石油及其加工利用

石油化工自 20 世纪 50 年代开始蓬勃发展，至今，基本有机化工、高分子化工、精细化工及氮肥工业等的产品大约有 90% 来源于石油和天然气。90%左右的有机化工产品上游原料可归结为三烯（乙烯、丙烯、丁二烯）、三苯（苯、甲苯、二甲苯）、乙炔和萘，还有甲醇。其中的三烯主要由石油制取，三苯、萘和甲醇可由石油、天然气和煤制取。

### （一）石油的组成

石油是一种有气味的棕黑色或黄褐色粘稠状液体，密度与组成有关，相对密度大约在 0.75～1.0。有些油田常伴生油田气。石油是由分子量[①]不同、组成和结构不同、数量众多的化合物构成的混合物，其中化合物的沸点从常温到 500℃以上均有。石油中含量最大的两种元素是 C 和 H，其质量含量分别为碳 83%～87%、氢 11%～14%；两者主要以碳氢化合物形式存在。

① 全书均指相对分子质量

其他元素的含量因产地不同而有较大的波动，硫含量0.02%～5.5%，氮含量0.02%～1.7%，氧含量0.08%～1.82%。而Ni、V、Fe、Cu等金属元素只含微量，由十亿分之几到百万分之几。在地下与石油共存的水相中溶有K、Na、Ca、Mg等的氯化物，易于脱除。石油中的化合物可以分为烃类、非烃类以及胶质和沥青三大类。

(1)烃类化合物　烃类即碳氢化合物，在石油中占绝大部分，约几万种。

①链式饱和烃。含量最多，有正构烷烃和异构烷烃，前者多于后者，两者在石油中约占50%～70%(质量)，仅有极少数油田的石油中链烷烃低于10%～15%。$C_1$～$C_4$烷烃是溶解在石油中的气态烃，$C_5$～$C_{16}$烷烃为液态，$C_{17}$及以上烷烃为溶解在液态烃中的固态烃。

②环烷烃。含量仅次于链烷烃，具饱和环状结构，多为五员环和六员环的单环结构，例如环戊烷和环己烷及其带侧基的衍生物，此外还有少量双环和三环结构的环烷烃。

③芳香烃。具不饱和环状结构，有单环的苯系芳烃(苯、甲苯、二甲苯、乙苯及其他苯的衍生物)、双环的茶及其衍生物(例如甲基萘、其他烷基萘)和联苯系芳烃，以及三个或三个以上苯环叠合在一起的稠环芳烃。

以上烃类化合物都是有机化工的基本原料，许多烃类还是汽油、航空煤油、柴油的组分。

石油中几乎没有烯烃和炔烃这两类化合物，然而它们却是石油化工的重要原料，尤其是烯烃更为重要，只有通过对石油的化学加工才能获得这些化合物。

(2)非烃化合物　含有碳、氢及其他杂原子的有机化合物。

①硫化物。多为有机硫化物，例如硫醇(RSH)、硫醚(RSR)、二硫化物(RSSR)、噻吩($C_4H_4S$硫杂环化合物)及其衍生物等。硫醇沸点较低，原油经蒸馏加工后，硫酸多存在于汽油、煤油产品中；硫醚和部分二硫化物则在中等沸程馏分(如柴油)中；二硫化物、噻吩等则多留在高沸程的重油、渣油和沥青中。

②氮化物。多为比啶、喹琳、氮杂蒽、吡咯、咔唑等不饱和氮杂环结构的有机物，它们的沸点较高，石油加工后多留在沸点高于500℃的渣油中。

③含氧化合物。有环烷酸、酚类和很少量的脂肪酸，总称为石油酸。其中环烷酸含量较多，在石油加工分离后，环烷酸多存在于 250～400℃沸程的馏分中。分离出来的石油酸是很有用的化工原料。

④金属有机化合物。含量甚微，主要以金属络合物的形式存在，像金属卟琳（一种含 C、H、N 和金属元素的大分子结构）就是一种重要结构单元。有机金属络合物的沸点也较高，在高温加热处理中发生分解，生成的金属沉积在设备内或催化剂表面，造成污垢，并使产品产率下降。

非烃化合物的含量虽然很低，但对石油加工过程以及石油产品的性质有很大影响，有的还使催化剂中毒，有的会腐蚀管道和设备，有的使用时污染环境等等。所以在石油加工时均应该预先将其脱除和回收利用。脱硫、脱氮、脱金属是石油化学加工重要的过程之一。

（3）胶质和沥青质　原油经蒸馏加工后，沸点高于 500℃的馏分是渣油，在渣油中含有相当数量的胶质和沥青质，它们是由各种结构不同、分子量很大的化合物组成的混合物，多为稠环环烷烃、稠环芳香烃和含 S、N 等杂原子的环状化合物。

（二）石油的常压蒸馏和减压蒸馏

为了充分利用宝贵的石油资源，要对石油进行一次加工和二次加工，在生产出汽油、航空煤油、柴油、锅炉燃油和液化气的同时，制取各类化工原料。

石油开采出来尚未加工时称为原油，一次加工方法为常压蒸馏和减压蒸馏。蒸馏是一种利用液体混合物中各组分挥发度的差别（沸点不同）进行分离的方法，是一种没有化学反应的传质、传热物理过程，主要设备是蒸馏塔。常、减压蒸馏流程有三类：

①燃料型。以生产汽油、煤油、柴油等为主，没有充分利用石油资源，现已很少采用；

②燃料－润滑油型。除生产轻质和重质燃料油外，还生产各种品种润滑油和石蜡；

③燃料－化工型。除生产汽油、煤油、柴油等燃料油外，还从石脑油馏分抽提芳烃，利用石脑油或柴油热裂解制取烯烃和芳烃等重要有机化工基本原料，炼油副产的气体也是化工原料。有的工厂还采用燃料－润滑油－化工型流程，主要产品是燃料和化工产品。

大型石油化工联合企业中的炼油厂蒸馏装置多采用燃料－化工－润滑油型流程，见图 2－1 所示。原油由输油泵 1 打人换热器 2，与蒸馏产品换热得到预热，然后进入脱盐罐 3 脱除盐和水分，再经另一换热器与蒸馏产品换热。在加热炉 4 升温至 370℃后送入常压蒸馏塔 5，塔顶馏出 $C_1 \sim C_4$ 烷烃和低沸程的汽油馏分（亦称为石脑油），塔侧由上至下分别引出不同沸程的馏分。汽提塔 7 的作用是将各侧线产品中的轻馏分吹出，送回塔 5 中，以免影响各馏分的性质（如轻柴油的闪点）。常压塔出来的石脑油含有 $C_5 \sim C_{10}$ 烷烃和环烷烃及少量轻芳烃，轻石脑油的沸程为 30～150℃，重石脑油的沸程为 150～220℃，石脑油是汽油和催化重整的原料。煤油沸程 175～275℃，含 $C_9 \sim C_{16}$ 烃类，煤油作喷气式飞机和拖拉机的燃料。轻柴油沸程 200～300℃，含 $C_{15} \sim C_{18}$ 烃类。沸程更高一些的馏分是重柴油，国外称之为瓦斯油（gas oil）。塔底流出的常压重油也称为拔顶原油，沸点高于 350℃，其中大部分是瓦斯油和润滑油成分，但如果继续在常压下分离，则需将其加热至 400℃以上，这会导致重油馏分中大分子化合物发生分解和缩合反应，产生许多气体和焦炭，降低油品产率和质量，结焦堵塞而缩短设备的生产周期。

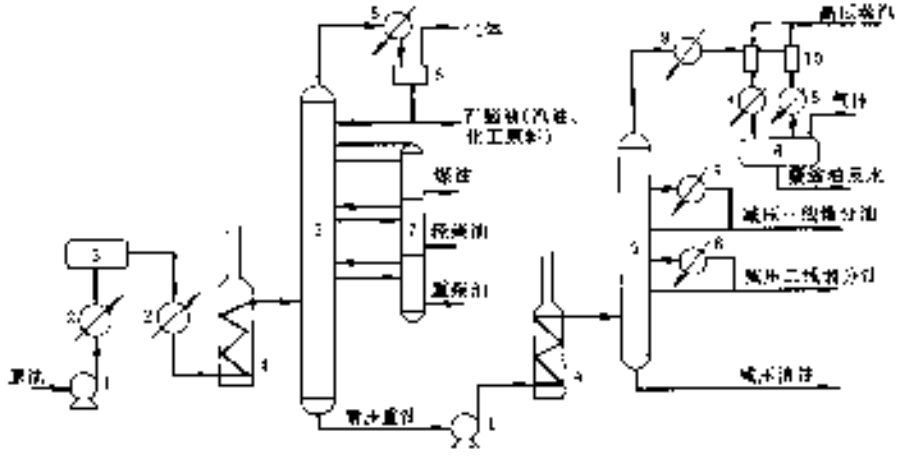


图 2－1　原油常、减压蒸馏工艺流程示意图

1－输油泵；2－换热器；3－脱盐罐；4－加热炉；5－常压蒸馏塔；6－贮液罐；
7－气提塔；8－冷凝冷却器；9－减压蒸馏塔；10－蒸汽喷射泵

因此需要减压以降低沸点，才能继续进行蒸馏。

常压重油经另一加热炉加热，温度限制在 400℃以下，然后进入减压蒸

馏塔 9，由塔顶真空系统造成负压，塔底压力 8kPa，塔顶压力低于 4kPa。通过减压蒸馏可以从常压重油中蒸出正常沸点低于 550℃的馏分，由减压塔不同高度塔板处可分别取出不同沸程馏分油，其中减压柴油（亦称减压瓦斯油）的量很多。这些馏分油可制取润滑油，也可作裂化原料。塔底减压渣油的正常沸点高于 550℃，原油中大部分胶质、沥青质都留于其中，有机硫化物、有机氮化物和有机金属化合物含量高。减压渣油可作化工原料、锅炉燃料、焦化原料或经加工后生产高粘度润滑油和沥青。

（三）馏分油的化学加工

常、减压蒸馏只能将原油切割成几个馏分，生产的燃料量有限，不能满足需求，直接能用作化工原料的也仅是塔顶出来的气体。为了生产更多的燃料和化工原料，需要对各个馏分油进行二次加工。加工的方法很多，主要是化学加工方法、下面简介主要的几种加工过程。

1.催化重整

催化重整是在含铂的催化剂作用下加热汽油馏分（石脑油），使其中的烃类分子重新排列形成新分子的工艺过程。催化重整装置能提供高辛烷值汽油，还为化纤、橡胶、塑料和精细化工提供苯、甲苯、二甲苯等芳烃原料以及提供液化气和溶剂油，并副产氢气。

催化重整的原料是石脑油，当以生产高辛烷值汽油为目的时，采用 80～180℃的馏分，以生产芳烃为主要目的时，采用 60～140℃的馏分。原料油中若含有砷、硫、铝、钼、汞、有机氮化物等杂质会使催化剂中毒，原料中砷含量应小于 0.1mg/kg。

在催化重整过程中，主要发生环烷烃脱氢、烷烃脱氢环化等生成芳烃的反应，此外还有烷烃的异构化和加氢裂化等反应。加氢裂化反应会降低芳烃收率，应尽量加以抑制。

重整产物中富含芳烃，异构烷烃也较多，它们的辛烷值高，抗爆震性能好，不需添加四乙基铅，为无铅汽油。重整生成油中含有 30%～70%的苯、甲苯、二甲苯、乙苯等芳烃，可用萃取方法从中抽提出这些芳烃，萃取液有二乙醇醚、三乙醇醚、二甲基亚砜、环丁砜等有机溶剂。通常将苯、甲苯、二甲苯合称为 BTX，在催化重整产生的 BTX 混合物中含有 50%甲苯、35%～45%二甲苯和 10%～15%苯。

重整副产的氢气纯度可达 75% ~ 95%，一小部分氢送回重整反应器，用于抑制烃类深度裂解，以保证高的汽油产率，其余大部分氢是炼油厂中加氢精制、加氢裂化过程的重要氢源。此外，重整过程还产生 $C_1$ ~ $C_4$ 烷烃，其中 $C_3$、$C_4$ 烷烃可分离出来作为液化气出售，$C_4$ 烷烃作化工原料。采用特定的催化剂可使液化气产率提高至 45%（以体积计）。

重整催化剂由活性组分（铂）、助催化剂和酸性载体（如经 HCl 处理的 $Al_2O_3$）组成。目前发展到铂 – 铼双金属催化剂，还有以铂为主的多金属催化剂，已经使芳烃总收率由原来的 30% ~ 50% 提高到 500% 以上。

重整反应在固定床或移动床催化反应器中进行，反应温度 425 ~ 525℃，压力 0.7 ~ 3.5MPa，进料的氢与石脑油的摩尔比为 3 ~ 6∶1。固定床催化重整工艺流程见图 2 – 2。

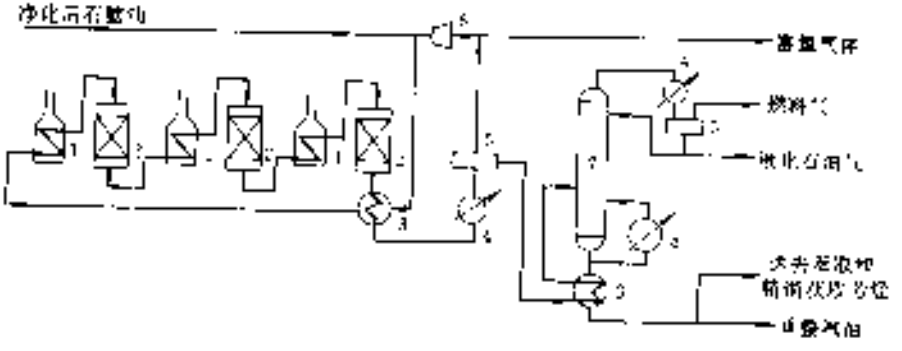


图 2 – 2　铂重整工艺流程示意图

1 – 加热炉；2 – 反应器；3 – 热交换器；4 – 冷却冷凝器；5 – 分离器；

6 – 循环压缩机；7 – 分溜塔；8 – 再沸器

2. 催化裂化

催化裂化是在催化剂作用下加热重质馏分油，使大分子烃类化合物裂化而转化成高质量的汽油，并副产柴油、锅炉燃油、液化气和气体等产品的加工过程。

原料可以是直馏柴油、重柴油、减压柴油或润滑油馏分，甚至可以是渣油焦化制石油焦后的焦化馏分油。它们所含烃类分子中的碳数大多在 18 个以上。

裂化反应在 450 ~ 530℃和 0.1 ~ 0.3MPa 下进行。催化剂为微球形，颗粒直

径 10～100μm。过去采用硅酸铝催化剂，目前采用高活性的分子筛催化剂，该催化剂中含有 5%～20%的分子筛（多为 X 型或 Y 型结晶硅铝酸盐，颗粒内的孔径为 0.8～0.9nm），添加少量稀土氧化物的分子筛催化剂性能更好。

裂化反应非常复杂，主要有大分子烷烃的碳－碳链断裂生成较小分子的烷烃和烯烃；直链烷烃脱氢生成烯烃和氢；正烷烃异构化为异烷烃；支链烷烃脱氢环化生成芳烃；环烷烃脱氢生成芳烃；烯烃脱氢环化或聚合结焦；芳烃脱氢缩合结焦等等。

裂化产物的一般分布为：汽油（$C_5$～$C_9$ 烃）产率 30%～60%，催化裂化汽油的辛烷值比常压直馏汽油高，安定性也好；柴油（$C_9$～$C_{18}$）产率≤40%，该馏分中含有较多的烷基苯和烷基萘，可以提取出来作为化工原料；气体产率约 10%～20%，烃类中 $C_3$、$C_4$ 烯烃可达一半左右，是宝贵的化工原料；$C_3$、$C_4$ 烷烃为民用液化气，甲烷和氢是合成氨、甲醇等一碳化工产品的原料；焦炭产率约 5%～7%，是 C∶H＝1∶0.3～1（原子比）的缩合产物。

焦炭沉积在催化剂表面使催化活性下降，导致汽油产率降低，故需不断地将催化剂从反应器中移出，到再生器中通热空气，于 670～730℃下将催化剂上的焦炭烧去，待催化剂上残碳低于 0.2%（最好至 0.05%）后再送回反应器。

催化裂化装置在历史上曾有过固定床和移动床两种型式，当今世界各国均采用流化床型式，微球形催化剂在设备内被高速气流吹动，呈流态化运动，反应效率高，利于连续式操作。但流态化的返混严重，如果反应物在反应器内停留时间长，会发生二次反应，导致汽油产率降低，焦炭产率增高。分子筛催化剂的活性很高，反应时间只需 1～4s，宜于采用直径小的提升管反应器，管内流体呈平推流状，返混少，停留时间又短，因而汽油产率很高。尽管世界上各大石油公司设计的催化裂化装置有所差别，但都包括两个主要设备，即反应器（包括反应部分和沉降部分）和再生器。根据两者相对位置来分，有等高并列式、高低并列式（错列式）和同轴式三种。

等高并列式催化裂化装置见图 2－3 所示；高低并列式催化裂化装置及流程见图 2－4 所示；同轴式装置的沉降器位于同一垂直轴的再生器之上，两者外侧连有提升反应管。

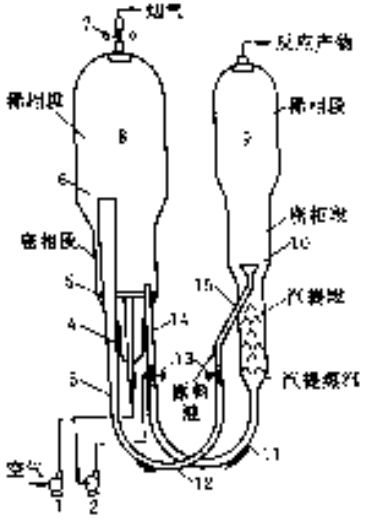



**图 2－3　等高并列式催化裂化装置**

1－主风机；2－增压机；3－立管；4－辅助燃烧室；5－分布管；
6－溢流管；7－双动滑阀；8－再生器；9－反应器；10－分布板；11－待生 U 形管；
12－再生 U 形管；13－单动滑阀；14－密相提升管；15－稀相提升管

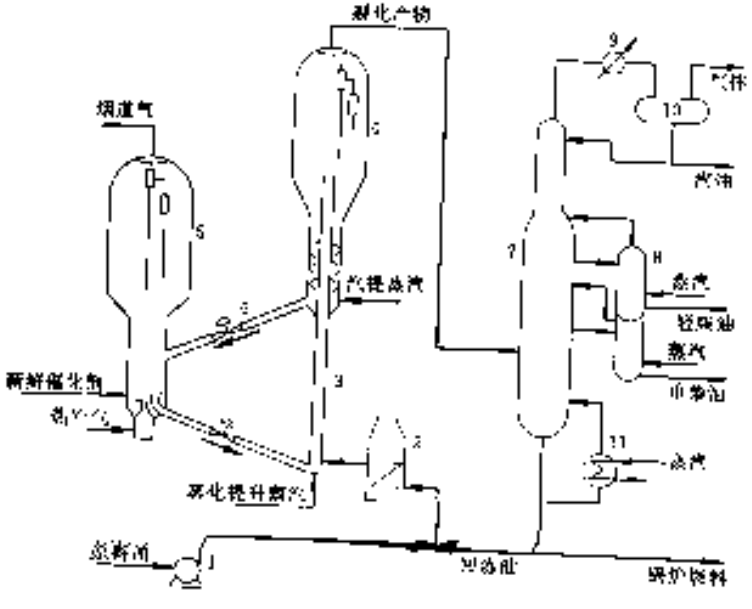



**图 2－4　高低并列式催化裂化装置和流程示意图**

1－油泵；2－加热炉；3－提升管反应器；4－沉降器；5－再生器；6－待再生催化剂输送管；7－分馏塔；8－汽提塔；9－冷却冷凝器；10－气液分离器；11－再沸器

3.催化加氢裂化

催化加氢裂化系指在催化剂存在及高氢压下,加热重质油使其发生各类加氢和裂化反应,转变成航空煤油、柴油、汽油(或重整原料)和气体等产品的加工过程。

加氢裂化的原料油可以是重柴油、减压柴油,甚至减压渣油,另一原料是氢气。按操作压力分有高压法和中压法。高压法的操作压力高于 10MPa,反应温度 370～450℃;中压法压力 5～10MPa,反应温度 370～380℃。催化剂分为两类,即 Ni、Mo、W、Co 的非贵金属氧化物和 Pt、Pd 氧化物,均用硅酸铝加分子筛或氧化铝为载体。非贵金属氧化物催化剂要先进行硫化预处理才具有催化活性,而贵金属氧化物催化剂则应进行还原活化才有活性。

加氢裂化过程中发生的反应类型主要有:①大分子烷烃加氢裂解成较小分子烷烃;②环烷烃加氢开环生成链烷烃;③芳烃加氢生成环烷烃;④有机含硫化合物加氢生成烷烃和硫化氢;⑤有机含氮化合物加氢生成烷烃和氨;⑥有机含氧化合物加氢生成烃和水;⑦有机金属化合物加氢分解释出金属及烃类。

由以上反应可以看出,加氢裂化可以使产品中不饱和烃及重芳烃含量显著减少,提高了油品安定性。还使硫、氮、氧和重金属等从烃类化合物中分解脱除,提高了油品质量。大量氢气可以抑制脱氢缩合反应,产品油中不含焦油,催化剂上也不结焦。

加氢裂化后正构烷烃和异构烷烃比例相当高,重芳烃很少,是优质的航空煤油和柴油。从高硫、高氮的重馏分油加氢裂化生产航空煤油和柴油时,采用无定型硅酸铝负载的 Mo－Ni 型或 Mo－W 型催化剂效果好,航空煤油产率可达 85%～90%。如果要从高硫、高氮原料油生产汽油或重整原料时,用 Y 型分子筛和氧化铝负载的 Pd 或 Mo－Ni－Co 催化剂较好,其重整原料油收率高达 75%,且轻芳烃的潜含量高。另外,加氢裂化柴油也可作为裂解制烯烃的原料。

加氢裂化过程的方框图示于图 2－5。加氢裂化反应器是气($H_2$)、液(油)、固(催化剂)三相反应器,有滴流床(或涓流床)型反应器,属于催化剂不动的固定床;也有催化剂细颗粒在油中悬浮作相对运动的膨胀床流化态反应器。

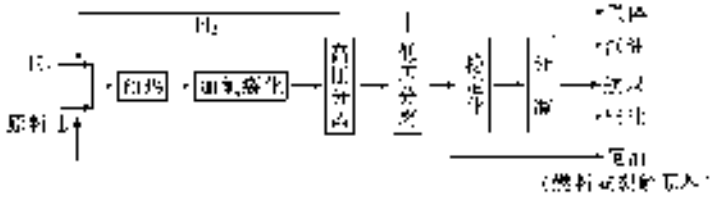


图 2－5　加氢裂化过程方框图

4.烃类热裂解

烃类热裂解的主要目的是为了制取乙烯和丙烯，同时副产丁烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、乙苯等芳烃及其他化工原料。它是每个石油化工厂必不可少的首要过程。

烃类热裂解不用催化剂，将烃类加热到 750～900℃使发生热裂解，反应相当复杂，主要是高碳烷烃裂解生成低碳烯烃和二烯烃，同时伴有脱氢、芳构化和结焦等许多反应。热裂解的原料较优者是乙烷、丙烷和石脑油，因为碳数少的烷烃分子裂解后产生的乙烯产率高。为了拓宽原料来源，目前已经发展到用煤油、柴油和常、减压瓦斯油作为裂解原料的工艺。

裂解后对产物进行冷却冷凝，得到裂解气和裂解汽油两大类混合物。裂解气中有大量乙烯、丙烯和丁二烯等烯烃，另外还有氢气、$C_1$～$C_4$ 烷烃。对裂解气进行分离可得到烯烃、烷烃等各种重要的有机化工原料，$C_3$、$C_4$ 烷烃可作液化气 裂解汽油中约含有 40%～60%的 $C_6$～$C_9$ 芳烃，此外还有烯烃和 $C_{10}^+$ 芳烃，用溶剂可从裂解汽油中抽提出各种芳烃。

石油的二次加工还有烷基化、异构化、焦化等，可获得高辛烷值汽油和化工原料。

从石油经一次和二次加工获取燃料和化工原料的主要途径可归纳于图 2－6。

## 三、天然气及其加工利用

天然气(natural gas)的主要成分是甲烷，甲烷含量高于 90%的天然气称为干气，$C_2$～$C_4$ 烷烃含量在 15%～20%或以上的天然气称为湿气，有的天然气与石油共生(油田伴生气)。中国已有陕甘宁、新疆地区、四川东部三个大

规模气区，海上油田也有较大的天然气储量。煤矿中吸附在煤上的甲烷称为煤层气（瓦斯气），储量很大，作为一种有竞争力的天然气资源已受到世人的关注。中国煤炭储量丰富，煤层气与常规天然气目前储量相当，但现在对煤层气的利用率只有 7% ~ 8%。在球高纬度的冻土带和深度不到 2000m 的海底还有一种天然气水合物，是由 $CH_4$ 与 $H_2O$ 组成的具有确定晶体结构的笼形化合物，估计储量很大，目前尚未得到利用。

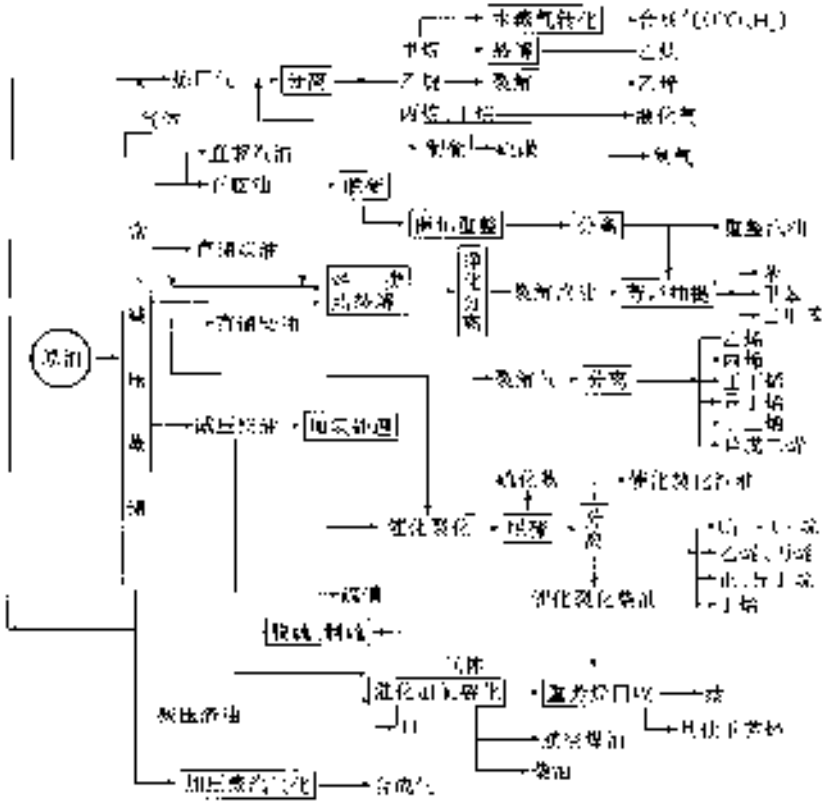


图 2－6　由石油制取燃料和化工原料的主要途径示意图

天然气的热值高、污染少，是一种清洁能源，在能源结构中的比例逐年提高。它同时又是石油化工的重要原料资源。天然气加工利用主要有以下几方面。

（1）天然气制氢气和合成氨　天然气的一大用途是制造氨和氮肥，尿素是当今世界上产量最大的化工产品之一，目前中国开采的天然气中有一半以上用于制造氮肥。氨也是制造硝酸及许多无机和有机化合物的原料。由天

然气制氢是当前工业制氢的主要工艺之一。

(2)天然气经合成气路线的催化转化制燃料和化工产品　由天然气制造合成气($CO + H_2$),再由合成气合成甲醇开创了廉价制取甲醇的生产路线。以甲醇为基本原料,可合成汽油、柴油等液体燃料和醋酸、甲醛、甲基叔丁基醚等一系列化工产品。由合成气经改良费托合成制汽油、煤油、柴油已建一定规模的工厂,合成气直接催化转化为低碳烯烃、乙二醇的工艺正在开发。

(3)天然气直接催化转化成化工产品　天然气中甲烷直接在催化剂作用下进行选择性氧化,生成甲醇和甲醛 在有氧或无氧条件下催化转化成芳烃;甲烷催化氧化偶联生成乙烯、乙烷等等。这些过程尚未工业化。

(4)天然气热裂解制化工产品　天然气在 930 ~ 1230℃裂解生成乙炔和炭黑。从乙炔出发可制氯乙烯、乙醛、醋酸、氯丁二烯、1,4 - 丁二醇、1,4 - 丁炔二醇、甲基丁烯醇、醋酸乙烯、丙烯酸等乙炔化工产品。炭黑作橡胶的补强剂和填料,也是油墨、电极、电阻器、炸药、涂料、化妆品的原材料。

(5)甲烷的氯化、硝化、氨氧化和硫化制化工产品　可分别制得甲烷的各种衍生物,例如氯代甲烷、硝基甲烷、氢氰酸、二硫化碳等。

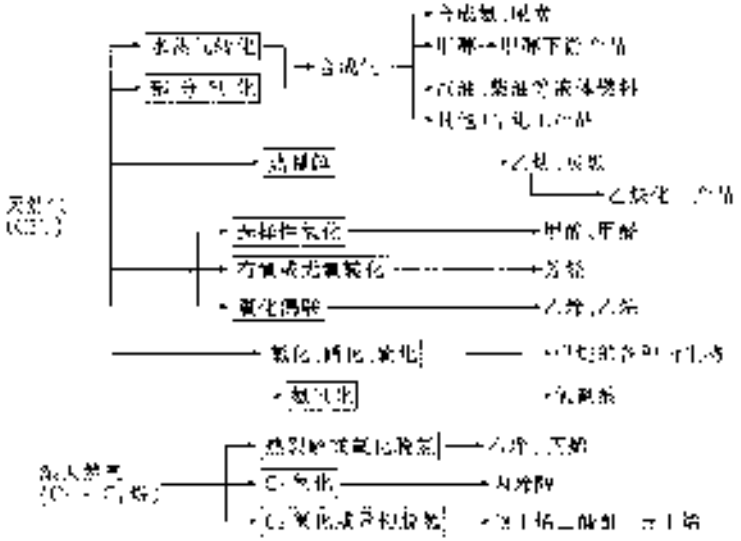
(6)湿性天然气中 $C_2 \sim C_4$ 烷烃的利用　湿性天然气中 $C_2 \sim C_4$ 烷烃可深冷分离出来,是优良的制取乙烯、丙烯的热裂解原料,许多国家都在提高湿性天然气在制取烯烃原料中的比例。

天然气的化工利用见表 2 - 1 所示。

## 四、煤及其加工利用

煤(coal)是由含碳、氢的多种结构的大分子有机物和少量硅、铝、铁、钙、镁的无机矿物质组成。由于成煤过程的程度不同,有泥煤、褐煤、烟煤和无烟煤之分。按质量分数计,泥煤含碳 60% - 70%,褐煤含碳 70% ~ 80%,烟煤含碳 80% ~ 90%,无烟煤合碳高达 90% ~ 93%。煤中氢和氧元素的含量顺序是:泥煤 > 褐煤 > 烟煤 > 无烟煤。有机物结构单元的核心是缩合程度不同的芳香环,还有一些饱和环和杂原子环,环间由氧桥或甲基桥连接,环上带有烷基、羟基、羧基、甲胺基,或含硫、氮基团等侧链。因此从煤中可以得到多种芳香族化合物,它们是精细有机合成的主要原料。

表 2－1　天然气的化工利用



已知的煤储量要比石油储量大十几倍，煤的综合利用可同时为能源、化工和冶金提供有价值的原料。煤化工范畴内的几种煤加工路线主要有以下几种。

(1)煤的干馏　煤干馏是在隔绝空气条件下加热煤，使其分解生成焦炭、煤焦油、粗苯和焦炉气的过程。煤干馏过程又分以下两类。

①煤的高温干馏(炼焦)。这是在炼焦炉中隔绝空气于 900～1100℃进行的干馏过程。产生焦炭、焦炉气、粗苯、氨和煤焦油。焦炉气主要成分是氢(54%～63%)和甲烷(20%～32%)　粗苯中主要含苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯等单环芳烃，以及少量不饱和化合物(如戊烯、环戊二烯、苯乙烯等)和含硫化合物(二硫化碳、噻吩等)，还有很少量的酚类和吡啶等　煤焦油中含有多种重芳烃、酚类、烷基萘、吡啶、卟唑、嗯、菲、芴、苊、芘等及杂环有机化合物，目前已被鉴定的有 400～500 种，是制取塑料、染料、香料、农药、医药、溶剂等的原料。其中含量最大且应用广的是萘，目前工业萘来源仍以煤焦油为主。

②煤的低温干馏。这是在较低终温(500～600℃)下进行的干馏过程，产生半焦、低温焦油和煤气等产物。由于终温较低，分解产物的二次热解少，故产生的焦油中除含较多的酚类外，烷烃和环烷烃含量较多而芳烃含量很少，是人造石油的重要来源之一，早期的灯用煤油即由此制造。半焦可经气化制合成气。

(2)煤的气化煤气化是指在高温(900～1300℃)下使煤、焦炭或半焦等固体燃料与气化剂反应,转化成主要含有氢、一氧化碳等气体的过程。生成的气体组成随固体燃料性质、气化剂种类、气化方法、气化条件的不同而有差别。气化剂主要是水蒸气、空气或氧气。煤的干馏制取化工原料只能利用煤中一部分有机物质,而气化则可利用煤中几乎全部含碳、氢的物质。煤气化生成的 $H_2$ 和 CO 是合成氨、合成甲醇以及 $C_1$ 化工的基本原料,还可用来合成甲烷,称为替代天然气(SNG),可作为城市煤气。

煤气化是今后发展煤化工的主要途径。

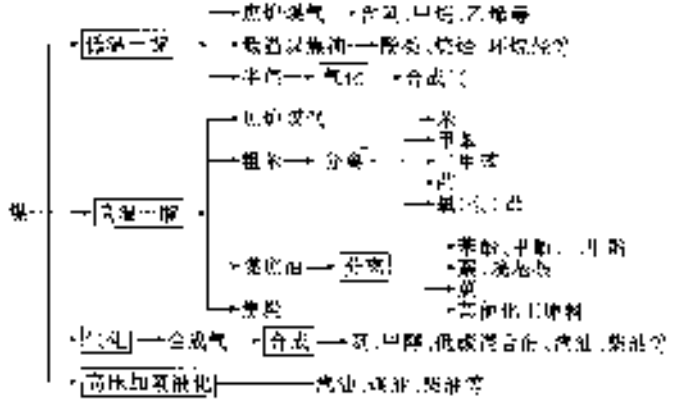
(3)煤的液化　煤液化(coal liquefaction)是指煤经化学加工转化为液体燃料的过程。煤液化可分为直接液化和间接液化两大类过程。

煤的直接液化是采用加氢方法使煤转化为液态烃,所以又称为煤的加氢液化。液化产物亦称为人造石油,可进一步加工成各种液体燃料。加氢液化反应通常在高压(10～20MPa)、高温(420～480℃)下,经催化剂作用而进行。氢气通常用煤与水蒸气气化制取。由于供氢方法和加氢深度的不同,有不同的直接液化法。煤的直接液化氢耗高、压力高,因而能耗大,设备投资大,成本高。

煤的间接液化是预先制成合成气,然后通过催化剂作用将合成气转化为烃类燃料、含氧化合物燃料(例如低碳混合醇、二甲醚)。甲醇、低碳醇的抗爆性能优异,可替代汽油,而二甲醚的十六烷值很高,是优良的柴油替代品。近年来还开发了甲醇转化为高辛烷值汽油的技术,促进了煤间接液化的进展。

煤的加工利用主要途径示于表 2－2。

表 2－2　煤的加工利用



## 五、生物质及其加工利用

农、林、牧、副、渔业的产品及其废弃物(壳、芯、秆、糠、渣)等生物质通过化学或生物化学方法可以转变为基础化学品或中间产品,例如葡萄糖、乳酸、柠檬酸、乙醇、丙酮、高级脂肪酸(月桂酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、肉豆蔻酸)等。加工过程涉及一系列化学工艺,如化学水解、酶水解、微生物水解、皂化、催化加氢、气化、裂解、萃取等等,有些还用到 DNA 技术。下面举几个利用生物质生产化学品的例子。

(1)糠醛的生产　农副产品废渣的水解是工业生产糠醛的唯一路线。糠醛主要用于生产糠醇树脂、糠醛树脂、顺丁烯二酸酐、医药、合成纤维、防腐剂、杀虫剂、脱色剂等。其生产过程是:将含多缩戊糖的玉米芯、棉子壳、花生壳、甘蔗渣等投入反应釜内,用含量为 6% 的稀硫酸作催化剂并通入蒸汽加热,控制温度在 180℃左右、压力 0.6 ~ 1.0MPa,反应 5 ~ 8h。多缩戊糖水解成戊糖,然后进一步脱水环化而转变成糠醛。戊糖脱水反应为

$$C_5H_{10}O_5 \longrightarrow \underset{\text{(糠醛)}}{\text{HC=CH-C(=O)-CHO}} + 3H_2O \qquad (2-5)$$

(2)乙醇的生产　虽然工业生产乙醇是用乙烯水合法,但用农产品生产乙醇仍是重要方法之一。将含淀粉的谷类、薯类、植物果实经蒸煮糊化,加水冷却至 60℃,加入淀粉酶使淀粉依次水解为麦芽糖和葡萄糖,再加入酵母使之发酵则转变成乙醇(食用酒精)

$$\underset{\text{(淀粉)}}{2(C_6H_{10}O_5)n} \xrightarrow[\text{淀粉}]{H_2O} \underset{\text{(麦芽糖)}}{C_{12}H_{22}O_{11}} \xrightarrow[\text{酶}]{H_2O} \underset{\text{(葡萄糖)}}{2C_6H_{12}O_6} \qquad (2-6)$$

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{酵母}} 2CH_3CH_2OH + 2CO_2 \qquad (2-7)$$

目前,有人利用遗传工程培育出一种重组酵母,可将以上两步法简化成一步法。

近年来,农林废料(甘蔗渣、稻草、秸秆、木屑等)的加工利用受到高度重视。例如,美国 BC International Corp. 公司利用遗传工程培育的细菌可将甘蔗

渣转化成工业级乙醇。该技术是首先将甘蔗渣中半纤维素和纤维素水解成包含戊糖在内的 5 种糖，然后用一种插入了活动发酵单胞菌两个基因的细菌来使这些糖的混合物发酵转变成乙醇。普通酵母菌不能使戊糖发酵，所以不能将纤维素转变为乙醇。该公司建造了一套每天可处理 2000t 甘蔗渣的工业装置，工业级乙醇产量每年达 $7570 \times 10^4$ L。

(3)丙二醇的生产 1,3 - 丙二醇(PDO)是生产聚对苯二甲酸丙二酯(PPT)的原料，PPT 具有许多类似尼龙的特性，如果其原料 PDO 的成本较低，则可与 PET 聚酯竞争。PDO 可以由环氧乙烷与 CO 合成，也可用丙烯腈生产。最近颇受重视的是生化法，即运用重组 DNA 技术培育出的微生物将可发酵的碳源生物质转化成 PDO，生产成本亦可降低。美国杜邦公司和 Genencor 公司正在利用这一技术进行用葡萄糖一步生产 PDO 的中试规模试验，预计到 2002 年上半年可能达到市场开发阶段。

此外，还有些植物可生产能源燃料，例如有些植物能割出类似石油成分的胶汁，不需提炼即可用于柴油机，故被称为“石油树”。目前，全世界约有几十种“石油树”，例如巴西热带树林中的三叶胶、紫心豆树，中国海南岛的油楠树等。

## 六、再生资源的开发利用

工农业和生活废料在原则上都可以回收处理、加工成有用的产品，这些再生资料的利用不仅可以节约自然资源，而且是治理污染、保护环境的有效措施之一。

将废塑料重新炼制成液体燃料的方法已经有工业装置建成，重炼的方法也很多。例如焦比法，是将废塑料与石油馏分油混合并在 250 ~ 350℃下溶化成浆液，然后送至焦化炉加热处理，产生气体、油和石油焦。气体产物中主要含有氢、甲烷、乙烷、丙烷、正/异丁烷、正/异丁烯、一氧化碳等，是重要的基础化工原料。石油焦用于炼铁和制造石墨电极等。液体产物送至分馏塔，可得焦化汽油、焦化瓦斯油和塔底馏分油，进一步加工生产汽油、煤油和柴油等燃料[17]。又如，日本富士回收法可以处理含氯乙烯厂 15% 以下的各种废塑料，经过熔融和聚氯乙烯分解脱 HCl 后，进行裂解反应，裂解产物经过 ZSM - 5 分子筛催化改质，可得到轻油和煤油，收率达 80% ~ 90%，副产裂解气，从中

可以回收低分子烷烃和烯烃。

含碳的废料也可通过部分氧化法转化为小分子气体化合物，然后再加工利用。例如使部分聚烯烃类塑料废渣在富油雾化燃烧的火焰内发生部分氧化反应，放出大量热造成高温，其余的聚烯烃在此高温下发生吸热的裂解反应，产生的气体为 $H_2$、CO、$CH_4$、$C_2H_4$、$C_2H_6$、$C_2H_2$ 等混合物。

## 七、空气和水

空气的体积组成为 78.16% $N_2$、20.90% $O_2$ 和 0.93% Ar，其余 0.01% 为 He、Ne、Kr、Xe 等稀有气体。合碳物质在纯氧中燃烧，不会产生氮氧化物和碳粒烟尘，对环境有好处。氢氧燃料电池产生清洁能源；空气中的 $O_2$ 和 $N_2$ 是重要化工原料；从空气中提取的高纯度氩、氦、氖、氪等气体，广泛应用于高精尖科技领域。

纯氧和纯氮广泛用于冶金、化工、石油、机械、采矿、食品等各工业部门和军事、航天领域。将空气分离制取纯氧和纯氮最常用的方法是深度冷冻分离法。此外，还有分子筛变压吸附法，可在常温下制备含氧 70% ~ 80% 的富氧空气和纯氮。近年来膜技术的发展，也提供了利用膜来分离空气的可能性。

水在化工中应用更普遍，例如，作为溶剂去溶解固体、液体，吸收气体；作为反应物参加水解、水合、气化等反应；作为载体去加热或冷却物料和设备；可吸收反应热并汽化成具有做功本领的高压蒸汽。地球上水的面积占地球表面的 70% 以上，但是可供使用的淡水体积只有总水体积的 0.3%，因此节约和保护淡水资源、提高水的循环利用率刻不容缓。

天然水中除有泥沙、细菌外，还有无机和有机杂质。水中金属离子（主要是钙和镁）的总浓度称为水的硬度。钙、镁的碳酸氢盐浓度称为暂时性硬度，在加热时分解为碳酸盐沉淀；钙、镁的氯化物、硫酸盐和硝酸盐浓度称为永久性硬度，即使将水煮沸，它们仍溶解在水中。两种硬度之和称为总硬度（$H_{tot}$），当 $H$ tot < 2mmol/L 时为软水，$H$ tot = 2 ~ 10mmol/L 时为中等硬水，$H$ tot > 10mmol/L 时为硬水。表征水中有机杂质的指标是化学耗氧值（COD），自来水的 COD 值一般为 1 ~ 3mg/L，纯净湖水的 COD 值 5 ~ 8mg/L，沼泽水的 COD 值高达 400mg/L，河水的 COD 值波动范围较大，有的可达 60mg/L 或更

高。

自来水厂对天然水进行混凝、沉淀、澄清、过滤、消毒等处理，能除去悬浮物、有机和无机胶质及细菌，但是可溶性盐类和气体仍留在水中。水中溶解的氧及酸性气体对设备有较强腐蚀性，一般加热可除去 $CO_2$ 和部分 $O_2$，通常还用联氨（$N_2H_4$）与残余的 $O_2$ 反应转化为 $H_2O$ 和 $N_2$。水中可溶性钙、镁碳酸氢盐在加热时分解为碳酸盐沉淀，而钙、镁非重碳酸盐如果遇到 $Na_2CO_3$、$Ca(OH)_2$、$NH_4OH$ 等时，会生成钙、镁碳酸盐或氢氧化物沉淀。这些沉淀在设备或管壁上形成水垢，恶化传热性能，堵塞管道，对于锅炉则有发生爆炸的隐患。为防止生成水垢而对水进行预处理的过程称为水的软化，现在最通用的方法是离子交换法，其次是化学法，还有加热法和电渗析法等。水作为反应物时更应净化，许多反应是严禁水中含有氯、硫等杂质的。

## 第二节　化工生产过程及流程

### 一、化工生产过程

化工生产过程一般可概括为原料预处理、化学反应和产品分离及精制三大步骤。

(1)原料预处理　主要目的是使初始原料达到反应所需要的状态和规格。例如固体需破碎、过筛；液体需加热或气化；有些反应物要预先脱除杂质，或配制成一定的浓度。在多数生产过程中，原料预处理本身就很复杂，要用到许多物理的和化学的方法和技术，有些原料预处理成本占总生产成本的大部分。

(2)化学反应　通过该步骤完成由原料到产物的转变，是化工生产过程的核心。反应温度、压力、浓度、催化剂（多数反应需要）或其他物料的性质以及反应设备的技术水平等各种因素对产品的数量和质量有重要影响，是化学工艺学研究的重点内容。

化学反应类型繁多，若按反应特性分，有氧化、还原、加氢、脱氢、歧化、异

构化、烷基化、羰基化、分解、水解、水合、偶合、聚合、缩合、酯化、磺化、硝化、卤化、重氮化等众多反应；若按反应体系中物料的相态分，有均相反应和非均相反应（多相反应）；若根据是否使用催化剂来分，有催化反应和非催化反应。催化剂与反应物同处于均一相态时称为均相催化反应，催化剂与反应物具有不同相态时，称为多相催化反应。

实现化学反应过程的设备称为反应器。工业反应器的类型众多，不同反应过程，所用的反应器形式不同。反应器若按结构特点分，有管式反应器（可装填催化剂，也可是空管）、床式反应器（装填催化剂，有固定床、移动床、流化床以及沸腾床等）、釜式反应器和塔式反应器等；若按操作方式分，有间歇式、连续式和半连续式三种；若按换热状况分，有等温反应器、绝热反应器和变温反应器，换热方式有间接换热式和直接换热式。

（3）产品的分离和精制　目的是获取符合规格的产品，并回收、利用副产物。在多数反应过程中，由于诸多原因，致使反应后产物是包括目的产物在内的许多物质的混合物，有时目的产物的浓度甚至很低，必须对反应后的混合物进行分离、提浓和精制，才能得到符合规格的产品。同时要回收剩余反应物，以提高原料利用率。

分离和精制的方法和技术是多种多样的，通常有冷凝、吸收、吸附、冷冻、闪蒸、精馏、萃取、渗透（膜分离）、结晶、过滤和干燥等，不同生产过程可以有针对性地采用相应的分离和精制方法。分离出来的副产物和‘三废’也应加以利用或处理。

## 二、化工生产工艺流程

### （一）工艺流程和流程图

原料需要经过包括物质和能量转换的一系列加工，方能转变成所需产品，实施这些转换需要有相应的功能单元来完成，按物料加工顺序将这些功能单元有机地组合起来，则构筑成工艺流程。将原料转变成化工产品的工艺流程称为化工生产工艺流程。

化工生产中的工艺流程是丰姿多彩的，不同产品的生产工艺流程固然不同；同一产品用不同原料来生产，工艺流程也大不相同；有时即使原料相同，产品也相同，若采用的工艺路线或加工方法不同，在流程上也有区别。工艺

流程多采用图示方法来表达,称为工艺流程图。

在化学工艺学教科书中主要采用工艺流程示意图,它简明地反映出由原料到产品过程中各物料的流向和经历的加工步骤,从中可了解每个操作单元或设备的功能以及相互间的关系、能量的传递和利用情况、副产物和三废的排放及其处理方法等重要工艺和工程知识。

(二)化工生产工艺流程的组织

工艺流程的组织或合成是化工过程的开发和设计中的重要环节。组织工艺流程需要有化学、物理的理论基础以及工程知识,要结合生产实践,借鉴前人的经验。同时,要运用推论分析、功能分析、形态分析等方法论来进行流程的设计。

推论分析法是从"目标"出发,寻找实现此"目标"的"前提",将具有不同功能的单元进行逻辑组合,形成一个具有整体功能的系统。现以合成氨工艺流程的组织为例,通过热力学计算证明由 $H_2$ 气和 $N_2$ 气直接合成 $NH_3$ 是可能的,而且,经过动力学分析和实验研究指出,在高压、一定温度和纯净的氢氮原料气($H_2/N_2=3$)及使用催化剂等条件下可以合成出氨("目标")。那么,如何达到这些条件呢("前提")?就是要确定加热、加压的措施,选择或设计相应设备和反应器的结构等;寻求能够生产此纯净的氢氮原料气(杂质的体积分数低于 $10\times10^{-6}$)的方法。再下一步是寻求制造粗原料气的工艺。如此推论下去,最终找到以煤,或天然气,或渣油作为初始原料及其相应的制气工艺。这样,就可以把具有制气功能、净化功能和合成功能的单元以及相应的输送、换热、压缩、贮存等装置有机地组合起来,辅似信息转换和监控,则组织成了生产合成氨的工艺流程。

功能分析法是缜密地研究每个单元的基本功能和基本属性,然后组成几个可以比较的方案以供选择。因为每个功能单元的实施方法和设备型式通常有许多种可供选择,因而可组织出具有相同整体功能的多种流程方案。例如合成氨厂的制气单元,由天然气或煤均能制造出氮氢原料气,但天然气制气与煤制气的流程不同;即使以煤为原料时,有间歇气化法、连续气化法,后者又有块煤气化的鲁奇法、粉煤气化的 K-T 法和水煤浆气化的德士古法,不同方法有不同流程。那么,应选择哪种方案呢?这就需要用形态分析法来

进行评判和选择。

形态分析法是对每种可供选择的方案进行精确的分析和评价，择优汰劣，选择其中最优方案。评价需要有判据，而判据是针对具体问题来拟定的，原则上应包括：①是否满足所要求的技术指标；②技术资料的完整性和可信度；③经济指标的先进性；④环境、安全和法律等。下面以丙烯氨氧化制丙烯腈生产过程中产物分离与精制流程的选择为例[2]，其主反应为

$$C_3H_6 + NH_3 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_2{=\!=}CHCN + H_2O \qquad (2-8)$$

丙烯氨氧化的副反应很多，主要副产物有氢氰酸（HCN）和乙腈（$CH_3CN$），需要从反应后混合物中将丙烯腈分离出来，副产物氢氰酸是很有用的化工原料，应分离出来加以利用。

丙烯氨氧化后，从反应器流出的物料首先用硫酸中和未反应的氨，然后用大量的 5～10℃冷水将丙烯腈、氢氰酸、乙腈等吸收，而未反应的丙烯、氧和氮等气体不被吸收，自吸收塔顶排出，再经催化燃烧无害化处理后排放至大气。如何从吸收塔底流出的水溶液中分离出丙烯腈和副产物呢？一般是用精馏方法来分离。在此可组织出两种流程供选择：

其一是将丙烯腈和各副产物同时从水溶液中蒸发出来，冷凝后再逐个精馏分离；

其二是采用萃取精馏法先将丙烯腈和 HCN 解吸出来，乙睛留在水溶液中，然后再分离丙烯腈和 HCN。

对于第一种流程，由于丙烯腈的沸点（77.3℃）与乙腈沸点（81.6℃）相近，普通精馏方法难于将它们分离，不易满足产品的高回收率和高纯度的技术指标，且处理过程复杂。对于第二种流程，因为乙腈与水完全互溶，而丙烯腈在水中的溶解度很小，若用大量水作萃取剂，可增大两者的相对挥发度，使精馏分离变得很容易。该流程见图 2－7 所示，在萃取塔的塔顶蒸出丙烯腈－氢氰酸－水三元共沸物，经冷却冷凝分为水相和油相两层，水相流回塔中，油相含有 80％以上的丙烯腈、10％左右的氢氰酸，其余为水和微量杂质，它们的沸点相差很大，普通精馏方法即可分离。乙腈水溶液由塔底流出，送去回收和精制乙腈。该流程可获得纯度很高的聚合级丙烯腈，回收率也高，且处理过程较简单。对比结果，第二种流程优于第一种流程，得到工业上广泛

采用。

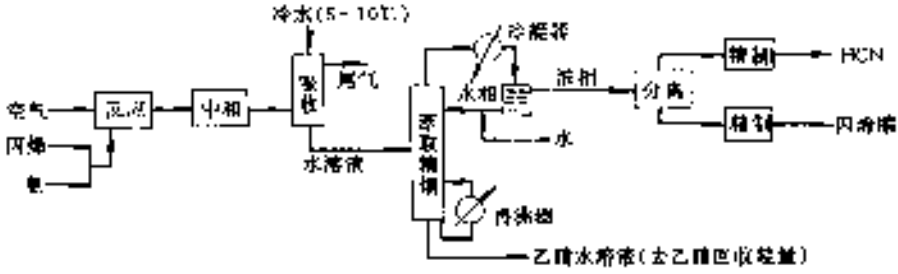



图 2-7　萃取精馏法分离回收丙烯腈的流程示意图

经济性是形态分析的一个重要判据。许多化工原料是昂贵的,制造成本很高,因此,提高原料利用率是很关键的问题。组织的工艺流程是否能解决此问题,也可反映流程的优劣,下面列举两个工业生产实例来说明。

例一,硫酸生产流程。由硫铁矿与空气焙烧制得含 $SO_2$ 的气体,在 $V_2O_5$ 催化剂作用下氧化成 $SO_3$,后者与 $H_2O$ 反应生成 $H_2SO_4$。$SO_2$ 氧化成 $SO_3$ 是可逆反应,在最佳条件下,一次反应只有 98% 的 $SO_2$ 转化了,一个 1000t/d 的硫酸生产装置,每天排到大气的 $SO_2$ 达 20~25t(以 $H_2SO_4$ 计),不仅浪费硫资源,也污染大气,导致酸雨。如果在浓硫酸吸收(吸收速度比水的快,且不生成酸雾)$SO_3$ 后,剩余的 $SO_2$ 再进行氧化,由于产物 $SO_3$ 已被移出,反应平衡向产物方向移动,最终有 99.5%~99.8% 的 $SO_2$ 转化成 $SO_3$,再进行第二次吸收,该工艺流程称为"二次转化二次吸收"流程。在相同的原料气组成、催化剂和反应器条件下,"二转二吸"流程比"一转一吸"流程可生产更多的硫酸,尾气中 $SO_2$ 含量降低了三倍,达到国家允许的排放标准,而且催化剂用量也减少 1/4。评比结果,"二转二吸"流程在经济上和环保方面均有利,很快得到工业上广泛应用。但更多次的转化与吸收流程是不可取的,因为设备太多,管线大长,需要更多催化剂,也需大量硫酸循环,投资费和操作费用大大增加,经济效益反而不佳。

例二,丙烯液相水合制异丙醇流程,其反应式为

$$CH_3—CH=CH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3—\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}—CH_2 + Q \qquad (2-9)$$

该反应在 20MPa 和 200~300℃ 及硅钨酸催化剂水溶液中进行,有 60%~

70%的丙烯转化，其中 98% ~ 99%转化为异丙醇，尚有 30% ~ 40%的丙烯未反应，丙烯是价贵的原料，直接排放既浪费又污染环境。如何提高丙烯原料的利用率？工业上采用了与硫酸生产不同的另一类流程，见图 2 - 8 所示。

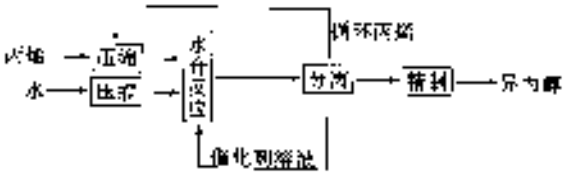


图 2 - 8　丙烯液相水合制异丙醇流程方框图

这类工艺流程称为循环流程，其特点是未反应的反应物从产物中分离出来，再返回反应器。其他一些物料如溶剂、催化剂溶液等再返回反应器也属于循环。循环流程的主要优点是能显著地提高原料利用率，减少系统排放量，降低了原料消耗，也减少了对环境的污染。它适用于反应后仍有较多原料未转化的情况。其缺点是循环体系中惰性物质和其他杂质会逐渐积累，对反应速率和产品产率有影响，必需定期排出这些物质以避免积累。另外，大量循环物料的输送会消耗较多动力，所以对于那些反应后绝大部分原料均转化为目的产物的过程，不必采用循环流程，例如，前面所举的硫酸生产过程即是采用开链式流程。

化学工业广泛地使用热能、电能和机械能，是耗能大户。在组织工艺流程时，不仅要考虑高产出、高质量，还要考虑合理地利用能、回收能，做到最大限度地节约能源，才能达到经济先进性。例如，有的反应是放热的，为维持反应温度不升高，需要及时排除反应热，因此应该安排回收和利用此热能的设备。对于吸热反应，其供热热源的余热也应加以利用，例如燃料燃烧后的高温烟道气，应尽量回收利用其热量，使烟道气温度降到 100℃或更低，才能由烟囱排出。

热能有不同的温位，要有高的利用率，应合理地安排相应的回收利用设备，能量回收利用的效率体现了工艺流程及技术水平的高低。高温位的热能，例如 700℃以上高温反应后的工艺气，应先引入废热锅炉，利用高温热能产生高压蒸汽，可作为动力能源驱动发电机、压缩机、泵等。降温后的工艺气可进入热交换器加热其他物料，然后进入温度较低的后处理单元；中等温位

的热能多通过热交换器来加以利用，还可以通过热泵或吸收式制冷机来利用热量；低温位的热能可用于锅炉给水的预热、蒸馏塔的再沸器加热等。总之，应尽可能利用物料所带的显热，使之在离开系统时接近环境温度，以免热量损失到环境中。

## 第三节　化工过程的主要效率指标

### 一、生产能力和生产强度

(1)生产能力系指一个设备、一套装置或一个工厂在单位时间内生产的产品量，或在单位时间内处理的原料量。其单位为 kg/h，t/d 或 kt/a，万 t/a 等。

化工过程有化学反应以及热量、质量和动量传递等过程，在许多设备中可能同时进行上述几种过程，需要分析各种过程各自的影响因素，然后进行综合和优化，找出最佳操作条件，使总过程速率加快，才能有效地提高设备生产能力。设备或装置在最佳条件下可以达到的最大生产能力，称为设计能力。由于技术水平不同，同类设备或装置的设计能力可能不同，使用设计能力大的设备或装置能够降低投资和成本，提高生产率。

(2)生产强度为设备的单位特征几何量的生产能力。即设备的单位体积的生产能力，或单位面积的生产能力。其单位为 $kg/(h\cdot m^3)$，$t/(d\cdot m^3)$，或 $kg/(h\cdot m^2)$，或 $t/(d\cdot m^2)$等。生产强度指标主要用于比较那些相同反应过程或物理加工过程的设备或装置的优劣。设备中进行的过程速率高，其生产强度就高。

在分析对比催化反应器的生产强度时，通常要看在单位时间内，单位体积催化剂或单位质量催化剂所获得的产品量，亦即催化剂的生产强度，有时也称为时空收率。单位为 $kg/(h\cdot m^3)$，$kg/(h\cdot kg)$。

## 二、转化率、选择性和收率(产率)

化工总过程的核心是化学反应,提高反应的转化率、选择性和产率是提高化工过程效率的关键。

### (一)转化率

转化率是指某一反应物参加反应而转化的数量占该反应物起始量的分率或百分率,用符号 $X$ 表示。其定义式为

$$X = \frac{\text{某一反应物的转化量}}{\text{该反应物的起始量}} \tag{2-10}$$

转化率表征原料的转化程度,反映了反应进度。对于同一反应,若反应物不仅只有一个,那么,不同反应组分的转化率在数值上可能不同。对于反应

$$_{v}\mathrm{A} + {}_{v}\mathrm{B} \longrightarrow {}_{v}\mathrm{R} + {}_{v}\mathrm{S} \tag{2-11}$$

反应物 A 和 B 的转化率分别是

$$X_{\mathrm{A}} = (n_{\mathrm{A},0} - n_{\mathrm{A}})/n_{\mathrm{A}},0 \tag{2-12}$$

$$X_{\mathrm{B}} = (n_{\mathrm{B},0} - n_{\mathrm{B}},0)/n_{\mathrm{B}},0 \tag{2-13}$$

式中　$X_{\mathrm{A}}$、$X\mathrm{B}$——分别为组分 A 和 B 的转化率;

$n_{\mathrm{A},0}$、$n_{\mathrm{B},0}$——分别为组分 A 和 B 的起始量,mol;

$n_{\mathrm{A}}$、$n_{\mathrm{B}}$——分别为反应后组分 A 和 B 的剩余量,mol;

$v_{\mathrm{A}}$、$v_{\mathrm{B}}$、$v_{\mathrm{R}}$、$v_{\mathrm{S}}$——化学计量系数。

人们常常对关键反应物的转化率感兴趣,所谓关键反应物指的是反应物中价值最高的组分,为使其尽可能转化,常使其他反应组分过量。对于不可逆反应,关键组分的转化率最大为 100% ;对于可逆反应,关键组分的转化率最大为其平衡转化率。

计算转化率时,反应物起始量的确定很重要。对于间歇过程,以反应开始时装入反应器的某反应物料量为起始量 ;对于连续过程,一般以反应器进口物料中某反应物的量为起始量。但对于采用循环流程(见图 2-9)的过程来说,则有单程转化率和全程转化率之分。

单程转化率系指原料每次通过反应器的转化率,例如原料中组分 A 的

单程转化率为

$$X_A = \frac{\text{组分 A 在反应器中的转化量}}{\text{反应器进口物料中组分 A 的量}} \tag{2-14}$$

式中，反应器进口物料中组分 A 的量 = 新鲜原料中组分 A 的量 + 循环物料中组分 A 的量。

全程转化率又称总转化率，系指新鲜原料进入反应系统到离开该系统所达到的转化率。例如，原料中组分 A 的全程转化率为

$$X_{A,tot} = \frac{\text{组分 A 在反应器中的转化量}}{\text{新解原料中组分 A 的量}} \tag{2-15}$$

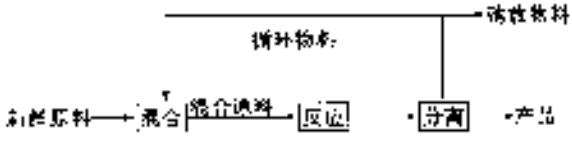



图 2-9　循环式流程方框图

(二)选择性

对于复杂反应体系，同时存在着生成目的产物的主反应和生成副产物的许多副反应，只用转化率来衡量是不够的。因为，尽管有的反应体系原料转化率很高，但大多数转变成副产物，目的产物很少，意味着许多原料浪费了。所以需要用选择性这个指标来评价反应过程的效率。选择性系指体系中转化成目的产物的某反应物量与参加所有反应而转化的该反应物总量之比。用符号 $S$ 表示，其定义式如下

$$S = \frac{\text{转化为目的产物的某反应物的量}}{\text{该反应物的转化总量}} \tag{2-16}$$

选择性也可按下式计算

$$S = \frac{\text{实际所得的目的产物量}}{\text{按某反应物的转化总量计算应得到的目的产物理论量}} \tag{2-17}$$

上式中的分母是按主反应式的化学计量关系来计算的，并假设转化了的所有反应物全部转变成目的产物。例如反应式(2-11)中，每转化 1mol 的组分 A，理论上应得到$\frac{v_R}{v_A}$摩尔的产物 R。

在复杂反应体系中，选择性是个很重要的指标，它表达了主、副反应进行程度的相对大小，能确切反映原料的利用是否合理。

（三）收率（产率）

收率亦称为产率，是从产物角度来描述反应过程的效率。符号为 Y，其定义式为

$$Y = \frac{\text{转化为目的产物的某反应物的量}}{\text{该反应物的超始量}} \tag{2-18}$$

根据转化率、选择性和收率的定义可知，相对于同一反应物而言，三者有以下关系

$$Y = S \cdot X \tag{2-19}$$

无副反应的体系，$S = 1$，故收率在数值上等于转化率，转化率越高则收率越高 有副反应的体系，$S < 1$，希望在选择性高的前提下转化率尽可能高。但是，通常使转化率提高的反应条件往往会使选择性降低，反之，在选择性高的条件下转化率却很低。所以不能单纯追求高转化率或高选择性，而要兼顾两者，使目的产物的收率最高。

对于反应式（2-11）的关键反应物组分 A 和目的产物 R 而言，产物 R 的产率为

$$Y_R = \frac{v_A}{v_R} \quad \frac{\text{产物 R 的生成量}}{\text{反应物 A 的起始量}} \tag{2-20}$$

式中 $v_A$ 和 $v_R$ 分别为组分 A 和产物 R 的化学计量系数；产物和反应物的量以摩尔为单位。

有循环物料时，也有单程收率和总收率之分。与转化率相似，对于单程收率而言，式（2-18）中的分母系指反应器进口处混合物中的该原料量，即新鲜原料与循环物料中该原料量之和。而对于总收率，式（2-18）中分母系指新鲜原料中该原料量。

（四）质量收率

质量收率的定义系指投入单位质量的某原料所能生产的目的产物的质量，即

$$Y_m = \frac{\text{目的产物的质量}}{\text{某原料的起始质量}} \tag{2-21}$$

## 三、平衡转化率和平衡产率的计算

可逆反应达到平衡时的转化率称为平衡转化率，此时所得产物的产率为

平衡产率。平衡转化率和平衡产率是可逆反应所能达到的极限值(最大值),但是,反应达平衡往往需要相当长的时间。随着反应的进行,正反应速率降低,逆反应速率升高,所以净反应速率不断下降直到零。在实际生产中应保持高的净反应速率,不能等待反应达平衡,故实际转化率和产率比平衡值低。若平衡产率高,则可获得较高的实际产率。工艺学的任务之一是通过热力学分析,寻找提高平衡产率的有利条件,并计算出平衡产率。在进行这些分析和计算时,必须用到化学平衡常数,它的定义及其应用在许多化学、化工书刊中有论述,此处仅写出其定义式如下。

对于反应

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_R R + \nu_R R + \nu_S S \tag{2-22}$$

若为气相反应体系,其标准平衡常数表达式为

$$K_P = \frac{\left(\frac{p_R}{p^\ominus}\right)^{\nu_R}\left(\frac{p_S}{p^\ominus}\right)^{\nu_S}}{\left(\frac{p_A}{p^\ominus}\right)^{\nu_A}\left(\frac{p_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}} \tag{2-23}$$

式中 $p_A$、$p_B$、$p_R$、$p_S$——分别为反应物组分 A、B 和产物 R、S 的平衡分压(其单位与 $p^\ominus$ 相同);

$\nu_A$、$\nu_B$、$\nu_R$、$\nu_S$——分别为组分 A、B、R、S 在反应式中的化学计量系数;

$p^\ominus$——标准态压力。

值得注意的是,现在国际上规定标准态压力 $p^\ominus$ 为 100kPa,过去曾定为 101.325kPa,因此它们对应的标准平衡常数值是略有区别的。另外,在较早出版的书刊文献中,压力单位多用‘atm(标准大气压)”,所以组分的平衡分压单位也用 atm,标准态压力 $p^\ominus = 1\text{atm}$,故平衡常数的表达式则变成

$$K_p = \frac{p_R^{\nu_R} p_S^{\nu_S}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} \tag{2-24}$$

因此,在查找文献和手册中的平衡常数时,一定要注意 $K_p$ 的表达式是何种形式,若是(2-24)形式,则组分的分压单位应该用‘atm”,若用‘kPa’则造成计算结果错误。

理想气体的 $K_p$ 只是温度的函数,与反应平衡体系的总压和组成无关;

在低压下、或压力不太高(3MPa 以下)和温度较高(200℃以上)的条件下,真实气体的性质接近理想气体,此时可用理想气体的平衡常数及有关平衡数据,即可忽略压力与组成的影响。

在高压下,气相反应平衡常数应该用逸度商来表达,即

$$K_f = \frac{\left(\frac{f_R}{p^\ominus}\right)^{\nu_R}\left(\frac{f_S}{p^\ominus}\right)^{\nu_S}}{\left(\frac{f_A}{p^\ominus}\right)^{\nu_A}\left(\frac{f_B}{p^\ominus}\right)^{\nu_B}} \tag{2-25}$$

式中　$f_A$、$f_B$、$f$R、$f_S$——分别为反应达平衡时组分 A、B、R、S 的逸度。

各组分的逸度与其分压的关系为

$$f_i = \gamma_i p_i \tag{2-26}$$

式中　$p_i$——组分 $i$ 的分压(其单位与 $p^\ominus$相同);

$\gamma_i$——组分 $i$ 的逸度系数(有些书刊中用 $\varphi_i$ 符号),与温度、压力和组成有关。

由此可推导出

$$K_f = K_\gamma K_p \tag{2-27}$$

$$K_\gamma = \frac{\gamma_R^{\nu_R}\gamma_S^{\nu_S}}{\gamma_A^{\nu_A}\gamma_B^{\nu_B}} \tag{2-28}$$

$K_f$ 只与温度有关,而与压力无关,但 $K_p$ 和 $K_\gamma$,与温度和压力均有关。只有当真实气体性质接近理想气体时,其逸度系数接近于 1,此时 $K_f = K_p$,与压力无关。

若式(2-22)为理想溶液反应体系,其平衡常数 $K_c$ 的表达式为

$$K_c = \frac{(c\mathrm{R}/c^\ominus)^{\nu^{\mathrm{R}}}(c\mathrm{S}/c^\ominus)^{\nu^{\mathrm{S}}}}{(c\mathrm{A}/c^\ominus)^{\nu^{\mathrm{A}}}(c\mathrm{B}/c^\ominus)^{\nu^{\mathrm{B}}}} \tag{2-29}$$

式中　$c$A、$c$B、$c$R、$c$S——分别为组分 A、B、R、S 的平衡浓度,mol/dm$^3$;

$c^\ominus$——标准浓度,统一规定为 1mol/dm$^3$。

真实溶液反应体系的平衡常数式形式与(2-29)相似,但式中各组分浓度应该用活度来代替。只有当溶液浓度很稀时,才能用式(2-29)来计算平衡常数。

平衡常数可通过实验测定,现在许多化学、化工手册、文献资料及计算机

有关数据库中收集有相当多反应体系的平衡常数，或其与温度的关系图表，有的也给出了相应的计算公式。而且也有许多物质的逸度系数或它们的曲线、表格夺。但查找时一定要注意适用的温度、压力范围及平衡常数的表达形式。

下面举两个计算平衡转化率和平衡产率的例子。

[例 2－1] 设某气相反应为 A + 2B ⟶ R，反应前组分 A 有 $a$mol，组分 B 有 $b$mol，无组分 R。反应达平衡时组分 A 的平衡转化率为 $X_A$，则 A 的转化量为 $aX_A$mol。

那么平衡体系中组分 A 的量为 $(a - aX_A)$mol、组分 H 的量为 $(b - 2aX_A)$mol 和组分 R 的量为 $aX_A$mol，体系总量为 $(a + b - 2aX)$mol；总压为 $p$。则各组分的平衡摩尔分数 $y$ 和平衡分压 $p$ 分别为

$$y_A = (a - aX_A)/(a + b - 2aX_A)\text{；} \qquad p_A = y_A p$$

$$y_B = (b - 2aX_A)/(a + b - 2aX_A)\text{；} \qquad p_B = y_B p$$

$$y_R = axA/(a + b - 2aX_A)\text{；} \qquad p_R = y_R p$$

所以有

$$K_p = \frac{p_R/p^{\ominus}}{(p_A/P^{\ominus})(p_B/p^{\ominus})^2} = \frac{y_R}{y_A y_B^2}\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{-2}$$

$$= \frac{aX_A(a + b - 2_aX_A)^2}{(a - aX_A)(b - 2aX_A)^2}\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)^{-2}$$

根据反应温度和总压可从有关手册或文献中查得对应的平衡常数 $K_p$，上式中 $a$ 和 $b$ 是已知的反应物起始量，由此可计算出 $X_A$，继而可算出平衡组成 $y_A$、$y_B$ 和 $y_R$。应注意，上式中总压 $p$ 与标准态压力 $p^{\ominus}$ 的单位应相同，如果文献中的 $K_p$ 表达形式是(2－24)式，则压力单位是 atm。

对于本例，每转化 1mol 反应物 A 生成 1mol 产物 R，则产物 R 相对于原料 A 的平衡产率为

$$Y_{R(1)} = \frac{aX_A}{a} = X_A$$

然而，每转化 2mol 反应物 B 生成 1mol 产物 R，则产物 R 相对于原料 B 的平衡产率为

$$Y_{R(2)} = \frac{2aX_A}{b} = X_B$$

**[例 2－2]　合成氨反应式为** $0.5N_2 + 1.5H_2 \rightleftharpoons NH_3$**，已知原料气只有** $H_2$ **与** $N_2$**，**$H_2/N_2$ **的摩尔比为 3/1，计算在 700K 和 30.4MPa 下，合成反应体系的平衡组成、平衡转化率和平衡产率。**

**从文献中查得该反应在 700K 时的** $K_f = 0.009048$**，标准态压力为 100kPa（即 0.1MPa），又查得在 700K 和 30.4MPa 下各组分的逸度系数分别为：**$\gamma(H_2) = 1.10$**；**$\gamma(N_2) = 1.15$**；**$\gamma(NH_3)0.9$**。**

**根据式(2－28)求得**　$K_\gamma = \dfrac{0.9}{(1.15)^{0.5}(1.10)^{1.5}} = 0.72$

**设反应前有** 1 mol **的** $N_2$**，则** $H_2$ **有** 3 mol**。若反应达平衡时生成** $a$mol **的** $NH_3$**，则剩余的** $N^2$ **有**$(1-0.5a)$mol**，剩余** $H_2$ **有**$(3-1.5a)$mol**。平衡体系组分有** $NH_3$**、和** $N_2$**，总的物质的量为** $a + (1-0.5a) + (3-1.5a) = 4-a$**。因此，各组分的平衡摩尔分数为**

$$y(NH_3) = a/(4-a)$$

$$y(N_2) = (1-0.5a)/(4-a)$$

$$y(H_2) = (3-1.5a)/(4-a)$$

**根据式(2－27)和上面求得的** $K_\gamma$ **以及式(2－23)，则有**

$$0.009048 = 0.72 \times \frac{a/(4-a)}{[(1-0.5a)/(4-a)]^{0.5}[(3-1.5a)/(4-a)]^{1.5}} \times \left(\frac{p}{p^\ominus}\right)^{1-0.5-1.5}$$

**已知** $p = 30.4\text{MPa}$**，**$p^\ominus = 0.1\text{MPa}$**，由此可求出** $a = 1.182$ **将此值带入以上各组分的平衡摩尔分数公式，可计算出**

$$y(NH_3) = 41.95\%\text{；}y(N_2) = 14.51\%\text{；}y(H_2) = 43.54\%\text{。}$$

**平衡转化率为**

$$X(N_2) = (0.5 \times 1.182)/1 = 0.591 = 59.1\%$$

**或**

$$X(H_2) = 1.5 \times 1.182)/3 = 0.591 = 59.1\%$$

**因为原料中的氢氮比正好等于化学计量比，所以两者的转化率相等。又**

因无副反应，选择性为 1，故 $NH_3$ 的平衡产率即等于 59.1%；

## 第四节　反应条件对化学平衡和反应速率的影响

反应温度、压力、浓度、反应时间、原料的纯度和配比等众多条件是影响反应平衡和速率的重要因素，关系到生产过程的效率。此处仅简述以下几个重要因素的影响规律。

### 一、温度的影响

(1)温度对化学平衡的影响　对于不可逆反应不需考虑化学平衡，而对于可逆反应，其平衡常数与温度的关系为

$$\log K = -\frac{\Delta H^{\ominus}}{2.303RT} + C \tag{2-30}$$

式中　$K$——平衡常数；

$\Delta H^{\ominus}$——标准反应焓差；

$R$——气体常数；

$T$——反应温度；

$C$——积分常数。

对于吸热反应，$\Delta H^{\ominus} > 0$，$K$ 值随着温度升高而增大，有利于反应，产物的平衡产率增加。

对于放热反应，$\Delta H^{\ominus} < 0$，$K$ 值随着温度升高而减小，平衡产率降低。故只有降低温度才能使平衡产率增高。

(2)温度对反应速率的影响反应速率系指单位时间、单位体积某反应物组分的消耗量，或某产物的生成量。

反应速率方程通常可用浓度的幂函数形式表示，例如对于反应

$$aA + bB \rightleftharpoons dD \tag{2-31}$$

其反应速率方程为

$$\gamma = \vec{k}C_A^{\alpha_A} C_B^{\alpha_B} C_D^{\alpha_D} - \overleftarrow{k}C_A^{\beta_A} C_B^{\beta_B} kC_D^{\beta_D} \tag{2-32}$$

式中　$\vec{k}$、$\overleftarrow{k}$——分别为正、逆反应速率常数，又称比反应速率。其意义为所有反应组分浓度为 1 时的反应速率；

$C_A$、$C_B$ 和 $C_D$——分别代表组分 A、B 和 D 的瞬时浓度；

$\alpha_A$、$\alpha_B$ 和 $\alpha_D$——分别代表正反应相对于组分 A、B 和 D 的反应级数；

$\beta_A$、$\beta_B$ 和 $\beta_D$——分别代表逆反应相对于组分 A、B 和 D 的反应级数。

反应的总级数　$$n = \alpha_A + \alpha_B + \alpha_D + \beta_A + \beta_B + \beta_D \tag{2-33}$$

反应速率常数与温度的关系见阿累尼乌斯方程，即

$$k = A\exp(-E/RT) \tag{2-34}$$

式中　$k$——反应速率常数；

$A$——指前因子或频率因子；

$E$——反应活化能；

$R$——气体常数；

$T$——反应温度。

由上式可知，$k$ 总是随温度的升高而增加的（有极少数例外者），反应温度每升高 10℃，反应速率常数增大 2～4 倍，在低温范围增加的倍数比高温范围大些，活化能大的反应其速率随温度升高而增长更快些。

对于不可逆反应，逆反应速率忽略不计，故产物生成速率总是随温度的升高而加快；

对于可逆反应而言，正、逆反应速率之差即为产物生成的净速率。温度升高时，正、逆反应速率常数都增大，所以正、逆反应速率都提高，净速率是否增加呢？

经过对速率方程式的分析得知：对于吸热的可逆反应，净速率 $r$ 总是随着温度的升高而增高的；而对于放热的可逆反应，净速率随温度变化有三种可能性，即

$$\left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_c > 0, \qquad \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_c = 0, \qquad \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right)_c < 0$$

当温度较低时，净反应速率随温度的升高而增高；当温度超过某一值后，净反

应速率开始随着温度的升高而下降。净速率有一个极大值，此极大值对应的温度称为最佳反而温度（$T_{op}$），亦称最适宜反应温度。净速率随温度的变化如图 2－10 曲线所示。

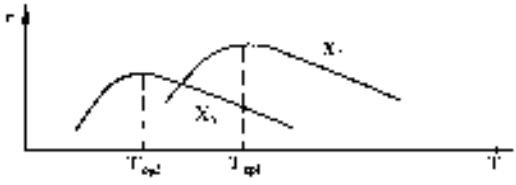


图 2－10　放热可逆反应的反应速率与温度关系 $T_{op}$—最佳反应温度；

X—转化率，$X_2 > X_1$

通过对反应速率方程式求极值的数学处理可推导出最佳反应温度的计算公式

$$T_{op} = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{\overleftarrow{E} - \overrightarrow{E}} \cdot \ln \frac{\overleftarrow{E}}{\overrightarrow{E}}} \qquad (2-35)$$

式中　$R$——气体常数，$R = 8.3192\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$；

$\overrightarrow{E}$、$\overleftarrow{E}$——正、逆反应活化能，J/mol；

$T_e$——反应体系中实际组成对应的平衡温度，K。

理论上讲，放热可逆反应应在最佳反应温度下进行，此时净反应速率最大。对于不同的组成或转化率 $X$，$T_{op}$ 值是不同的，随转化率的升高，$T_{op}$ 下降。活化能不同，$T_{op}$ 值也不同。

## 二、浓度的影响

根据反应平衡移动原理，反应物浓度越高，越有利于平衡向产物方向移动。当有多种反应物参加反应时，往往使价廉易得的反应物过量，从而可以使价贵或难得的反应物更多地转化为产物，提高其利用率。

从反应速率式（2－32）可知，反应物浓度愈高，反应速率愈快。一般在反应初期，反应物浓度高，反应速率大，随着反应的进行，反应物逐渐消耗，反应速率逐渐下降。

提高溶液浓度的方法有：对于液相反应，采用能提高反应物溶解度的溶剂，或者在反应中蒸发或冷冻部分溶剂等；对于气相反应，可适当压缩或降低惰性物的含量等。

对于可逆反应，反应物浓度与其平衡浓度之差是反应的推动力，此推动力愈大则反应速率愈高。所以，在反应过程中不断从反应区域取出生成物，使反应远离平衡。既保持了高速率，又使平衡不断向产物方再移动，这对于受平衡限制的反应，是提高产率的有效方法之一。近年来，反应－精馏、反应－膜分离、反应－吸附（或吸收）等新技术、新过程应运而生，这些过程使反应与分离一体化，产物一旦生成，立刻被移出反应区，因而反应始终是远离平衡的。

### 三、压力的影响

一般来说，压力对液相和固相反应的平衡影响较小。气体的体积受压力影响大，故压力对有气相物质参加的反应平衡影响很大，其规律为：

①对分子数增加的反应，降低压力可以提高平衡产率；

②对分子数减少的反应，压力升高，产物的平衡产率增大；

③对分子数没有变化的反应，压力对平衡产率无影响。

在一定的压力范围内，加压可减小气体反应体积，且对加快反应速率有一定好处，但效果有限，压力过高，能耗增大，对设备要求高，反而不经济。

惰性气体的存在，可降低反应物的分压，对反应速率不利，但有利于分子数增加的反应的平衡。

## 第五节　催化剂的性能及使用

据统计，当今 90% 的化学工业中均包含有催化（catalysis）过程，催化剂（catalyst）在化工生产中占有相当重要的地位，其作用主要体现在以下几方面。

（1）提高反应速率和选择性。有许多反应，虽然在热力学上是可能进行

的,但反应速率太慢或选择性太低,不具有实用价值,一旦发明和使用催化剂,则可实现工业化,为人类生产出重要的化工产品。

例如,近代化学工业的起点——合成氨工业,就是以催化作用为基础建立起来的。近年来合成氨催化剂性能得到不断改善,提高了氨产率,有些催化剂可以在不降低产率的前提下,将操作压力降低,使吨氨能耗大为降低;许多有机反应之所以得到化学工业的应用,在很大程度上依赖于开发和采用了具优良选择性的催化剂。例如乙烯与氧反应,如果不用催化剂,乙烯会完全氧化生成 $CO_2$ 和 $H_2O$,毫无应用意义,当采用了银催化剂后,则促使乙烯选择性地氧化生成环氧乙烷($C_2H_4O$),它可用于制造乙二醇、合成纤维等许多实用产品。

(2)改进操作条件。采用或改进催化剂可以降低反应温度和操作压力、可以提高化学加工过程的效率。

例如,乙烯聚合反应若以有机过氧化物为引发剂,要在 200 ~ 300℃及 100 ~ 300MPa 下进行,采用烷基铝 - 四氯化钛络合物催化剂后,反应只需在 85 ~ 100℃及 2MPa 下进行,条件十分温和。20 世纪 50 年代的催化剂效率是每克钛能产 1 ~ 2kg 聚乙烯,60 年代末开发出镁化合物负载的钛铝络合物催化剂,效率为每克钛 80 ~ 100kg 聚乙烯,后来每克钛达到 300 ~ 600kg 聚乙烯。有报道近年开发的高效催化剂每克钛可达 6530kg 聚乙烯。因此不必从产物中除去催化剂,简化了后处理流程,产品质量也得到提高。

高选择性的催化剂可以明显地提高过程效率,因为副产物大大减少,从而提高了原料的原子经济性,可简化分离流程,也减少了污染。

(3)催化剂有助于开发新的反应过程,发展新的化工技术。工业上一个成功的例子是甲醇羰基化合成醋酸的过程。工业醋酸原先是由乙醛氧化法生产,原料价贵,生产成本高。在 20 世纪 60 年代,德国 BASF 公司惜助钴络合物催化剂,开发出以甲醇和 CO 羰基化合成醋酸的新反应过程和工艺;美国孟山都公司于 70 年代又开发出铑络合物催化剂,使该反应的条件更温和,醋酸收率高达 99%,成为当今生产醋酸的先进工艺。

(4)催化剂在能源开发和消除污染中可发挥重要作用。前已述及催化剂在石油、天然气和煤的综合利用中的重要作用,借助催化剂从这些自然资源

出发生产出数量更多、质量更好的二次能源；一些新能源的开发也需要催化剂，例如光分解水获取氢能源，其关键是催化剂；燃料电池中的电极也是由具催化作用的镍、银等金属细粉附着在多孔陶瓷上做成的。

在清除污染物的诸方法中，催化法是具有巨大潜力的一种。例如，汽车尾气的催化净化；工厂含硫尾气的克劳斯催化法回收硫；有机废气的催化燃烧；废水的生物催化净化和光催化分解等等。

## 一、催化剂的基本特征

在一个反应系统中因加入了某种物质而使化学反应速率明显加快，但该物质在反应前后的数量和化学性质不变，称这种物质为催化剂。催化剂的作用是它能与反应物生成不稳定中间化合物，改变了反应途径，活化能得以降低。由阿累尼乌斯公式(2－34)可知，活化能降低可使反应速率常数 $k$ 增大，从而加速了反应。

有些反应所产生的某种产物也会使反应迅速加快，这种现象称为自催化作用。能明显降低反应速率的物质称为负催化剂或阻化剂。工业上用得最多的是加快反应速率的催化剂，以下阐述的内容仅与此类催化剂有关。

催化剂有以下三个基本特征。

①催化剂是参与了反应的，但反应终了时，催化剂本身未发生化学性质和数量的变化。因此催化剂在生产过程中可以在较长时间内使用。

②催化剂只能缩短达到化学平衡的时间(即加速作用)，但不能改变平衡。即是说，当反应体系的始末状态相同时，无论有无催化剂存在，该反应的自由能变化、热效应、平衡常数和平衡转化率均相同。由此特征可知：①催化剂不能使热力学上不可能进行的反应发生；②催化剂是以同样的倍率提高正、逆反应速率的，能加速正反应速率的催化剂，也必然能加速逆反应。因此，对于那些受平衡限制的反应体系，必须在有利于平衡向产物方向移动的条件下来选择和使用催化剂。

③催化剂具有明显的选择性，特定的催化剂只能催化特定的反应。催化剂的这一特性在有机化学反应领域中起了非常重要的作用，因为有机反应体系往往同时存在许多反应，选用合适的催化剂，可使反应向需要的方向进行。

例如 CO 加 $H_2$ 可能发生以下一些反应

$$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 H_2O \tag{2-36}$$

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH \tag{2-37}$$

$$2CO + 3H_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2OH \tag{2-38}$$

$$nCO + \left(\frac{m}{2} + n\right) H_2 \longrightarrow C_n H_m + nH_2O \tag{2-39}$$

选用不同的催化剂,可有选择地使其中某个反应加速,从而生成不同的目的产物。例如,选用镍催化剂时主要生成 $CH_4$;选用钢锌催化剂则主要生成 $CH_3OH$;用铑络合物催化剂则主要生成 $HOCH_2CH_2OH$(乙二醇);用氧化铁催化剂则主要生成烃类混合物 $C_n H_m$。

对于副反应在热力学上占优势的复杂体系,可以选用只加速主反应的催化剂,则导致主反应在动力学竞争上占优势,达到抑制副反应的目的。

## 二、催化剂的分类

按催化反应体体系的物相均一性分:有均相催化剂和非均相催化剂(固体催化剂);

按反应类别分:有加氢、脱氢、氧化、裂化、水合、聚合、烷基化、异构化、芳构化、羰基化、卤化等众多催化剂;

按反应机理分:有氧化还原型催化剂、酸碱催化剂等;

按使用条件下的物态分:有金属催化剂、氧化物催化剂、硫化物催化剂、酸催化剂、碱催化剂、络合物催化剂和生物催化剂等。

金属催化剂、氧化物催化剂和硫化物催化剂等是固体催化剂,它们是当前使用最多最广泛的催化剂,在石油炼制、有机化工、精细化工、无机化工、环境保护等领域中广泛采用。

络合物催化剂是液态,以过渡金属如 Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、W、Ag、Pd、Pt、Ru、Rh 等为中心原子,通过共价键或配位键与各种配位体构成络合物,过渡金属价态的可变性及其与不同性质配位体的结合,给出了多种多样的催化功能。这类催化剂以分子态均匀地分布在液相反应体系中,催化效率很高。同时,在溶液中每个催化剂分子都是具有同等性质的活性单位,因而只能催

化特定反应，故选择性很高。均相络合催化的缺点是催化剂与产物的分离较复杂，价格较昂贵。近年来用固体载体负载络合物构成固载化催化剂，有利于解决分离、回收问题。此外，络合催化剂的热稳定性不如固体催化剂，它的应用范围和数量比固体催化剂小得多。

酸催化剂比碱催化剂应用广泛，酸催化剂有液态的，如 $H_2SO_4$、$H_3PO_4$、杂多酸等；也有固态的，称为固体酸催化剂，例如石油炼制中催化裂化过程使用的分子筛催化剂，乙醇脱水制乙烯采用的氧化铝催化剂以及由 CO 与 $H_2$ 合成汽油过程中采用的 ZSM－5 沸石催化剂等。

工业用生物催化剂是活细胞和游离或固定的酶的总称。活细胞催化是以整个微生物用于系列的串联反应，其过程称为发酵过程。酶是一类由生物体产生的具有高效和专一催化功能的蛋白质。生物催化剂具有能在常温常压下反应、反应速率快、催化作用专一（选择性高）的优点，尤其是酶催化，其选择性和活性比活细胞催化更高，酶催化效率为一般非生物催化剂的 $10^9$ ～ $10^{12}$ 倍，它的发展十分引人注目。在利用资源、开发能源和污染治理等方面，生物催化剂有极为广阔的前景。生物催化剂的缺点是不耐热、易受某些化学物质及杂菌的破坏而失活，稳定性差、寿命短、对温度和 pH 值范围要求苛刻，酶催化剂的价格较昂贵。

## 三、工业催化剂使用中的有关问题

在采用催化剂的化工生产中，正确地选择并使用催化剂是个非常重要的问题，关系到生产效率和效益。通常对工业催化剂的以下几种性能有一定的要求。

### （一）工业催化剂的使用性能

（1）活性　系指在给定的温度、压力和反应物流量（或空间速度）下，催化剂使原料转化的能力。活性越高则原料的转化率愈高。或者在转化率及其他条件相同时，催化剂活性愈高则需要的反应温度愈低。工业催化剂应有足够高的活性。

（2）选择性　系指反应所消耗的原料中有多少转化为目的产物。选择性愈高，生产单位量目的产物的原料消耗定额愈低，也愈有利于产物的后处理，

故工业催化剂的选择性应较高。当催化剂的活性与选择性难以两全其美时，若反应原料昂贵或产物分离很困难，宜选用选择性高的催化剂；若原料价廉易得或产物易分离，则可选用活性高的催化剂。

(3)寿命　系指其使用期限的长短，寿命的表征是生产单位量产品所消耗的催化剂量，或在满足生产要求的技术水平上催化剂能使用的时间长短，有的催化剂使用寿命可达数年，有的则只能使用数月。虽然理论上催化剂在反应前后化学性质和数量不变，可以反复使用，但实际上当生产运行一定时间后，催化剂性能会衰退，导致产品产量和质量均达不到要求的指标，此时，催化剂的使用寿命结束，应该更换催化剂。催化剂的寿命受以下几方面性能影响。

①化学稳定性。系指催化剂的化学组成和化合状态在使用条件下发生变化的难易。在一定的温度、压力和反应组分长期作用下，有些催化剂的化学组成可能流失；有的化合状态变化，都会使催化剂的活性和选择性下降。

②热稳定性。系指催化剂在反应条件下对热破坏的耐受力。在热的作用下，催化剂中的一些物质的晶型可能转变；微晶逐渐烧结；络合物分解；生物菌种和酶死亡等，这些变化导致催化剂性能衰退。

③机械稳定性。系指固体催化剂在反应条件下的强度是否足够。若反应中固体催化剂易破裂或粉化，使反应器内流体流动状况恶化，严重时发生堵塞，迫使生产非正常停工，经济损失重大。

④耐毒性。系指催化剂对有毒物质的抵抗力或耐受力。多数催化剂容易受到一些物质的毒害，中毒后的催化剂活性和选择性显著降低或完全失去，缩短了它的使用寿命。常见的毒物有砷、硫、氯的化合物及铅等重金属，不同催化剂的毒物是不同的。在有些反应中，特意加入某种物质去毒害催化剂中促进副反应的活性中心，从而提高了选择性。

除了应研制具有优良性能、长寿命的催化剂外，在生产中必须正确操作和控制反应参数，防止损害催化剂。

(二)催化剂的活化

许多固体催化剂在出售时的状态一般是较稳定的，但这种稳定状态不具有催化性能，催化剂使用厂必须在反应前对其进行活化，使其转化成具有活性的状态。不同类型的催化剂要用不同的活化方法，有还原、氧化、硫化、酸

化、热处理等等，每种活化方法均有各自的活化条件和操作要求，应该严格按照操作规程进行活化，才能保证催化剂发挥良好的作用。如果活化操作失误，轻则使催化剂性能下降，重则使催化剂报废，经济损失巨大。

（三）催化剂的失活和再生

引起催化剂失活的原因较多，对于络合催化剂而言，主要是超温，大多数配合物在 250℃以上就分解而失活；对于生物催化剂而言，过热、化学物质和杂菌的污染、pH 值失调等均是失活的原因；对于固体催化剂而言，其失活原因主要有：①超温过热，使催化剂表面发生烧结，晶型转变或物相转变；②原料气中混有毒物杂质，使催化剂中毒；③有污垢覆盖催化剂表面，污垢可能是原料带入，或设备内的机械杂质如油污、灰尘、铁锈等，有烃类或其他含碳化合物参加的反应往往易析碳，催化剂酸性过强或催化活性较低时析碳严重，发生积碳或结焦，覆盖催化剂活性中心，导致失活。

催化剂中毒有暂时性和永久性两种情况。暂时性中毒是可逆的，当原料中除去毒物后，催化剂可逐渐恢复活性，永久性中毒则是不可逆的。催化剂积碳可通过烧破再生。但无论是暂时性中毒后的再生，还是积碳后的再生，均会引起催化剂结构的损伤，致使活性下降。

因此，应严格控制操作条件，采用结构合理的反应器，使反应温度在催化剂最佳使用温度范围内合理地分布，防止超温；反应原料中的毒物杂质应该预先加以脱除，使毒物含量低于催化剂耐受值以下；在有析碳反应的体系中，应采用有利于防止析碳的反应条件，并选用抗碳性能高的催化剂。

（四）催化剂的运输、贮存和装卸

催化剂一般价格较贵，要注意保护。在运输和贮藏中应防止其受污染和破坏；固体催化剂在装填于反应器中时，要防止污染和破裂。装填要均匀，避免出现‘架桥’现象，以防止反应工况恶化。许多催化剂使用后在停工卸出之前，需要进行钝化处理，尤其是金属催化剂一定要经过低含氧量的气体钝化后，才能暴露于空气，否则遇空气剧烈氧化自燃，烧坏催化剂和设备。

# 第六节　反应过程的物料衡算和热量衡算

物料衡算和热量衡算是化学工艺的基础之一，通过物料、热量衡算，计算生产过程的原料消耗指标、热负荷和产品产率等，为设计和选择反应器和其他设备的尺寸、类型及台数提供定量依据；可以核查生产过程中各物料量及有关数据是否正常，有否泄漏，热量回收、利用水平和热损失的大小，从而查出生产上的薄弱环节和限制部位，为改善操作和进行系统的最优化提供依据。在化工原理课程中已学过除反应过程以外的化工单元操作过程的物料、热量衡算，所以本节只涉及反应过程的物料、热量衡算。

## 一、反应过程的物料衡算基础

### （一）物科衡算基本方程式

物料衡算总是围绕一个特定范围来进行的，可称此范围为衡算系统。衡算系统可以是一个总厂，一个分厂或车间，一套装置，一个设备，甚至一个节点等等。物料衡算的理论依据是质量守恒定律，按此定律写出衡算系统的物料衡算通式为

输入物料的总质量 = 输出物料的总质量 + 系统内积累的物料质量　　(2－40)

### （二）间歇操作过程的物料衡算

间歇操作属批量生产，即一次投料到反应器内进行反应，反应完成后一次出料，然后再进行第二批生产。其特点是在反应过程中浓度等参数随时间而变化。分批投料和分批出料也属于间歇操作。

间歇操作过程的物料衡算是以每批生产时间为基准，输入物料量为每批投入的所有物料质量的总和（包括反应物、溶剂、充入的气体、催化剂等），输出物料量为该批卸出的所有物料质量的总和（包括目的产物、副产物、剩余反应物、抽出的气体、溶剂、催化剂等），投入料总量与卸出料总量之差为残存在反应器内的物料量及其他机械损失。反应器的生产能力为每批生产所获得

的目的产物量除以每批操作循环耗费的总时间，间歇操作过程包括投料、设备加盖密封、试漏、气体置换、加压、升温、反应、吹净、开盖、卸料和清洗设备等操作，完成一个循环的非反应时间较多，生产能力低。

（三）稳定流动过程的物料衡算

生产中绝大多数化工过程为连续式操作，设备或装置可连续运行很长时间，除了开工和停工阶段外，在绝大多数时间内是处于稳定状态的流动过程，物料不断地流进和流出系统。其特点是系统中各点的参数例如温度、压力、浓度和流量等不随时间而变化，系统中没有积累。当然，设备内不同点或截面的参数可相同，也可不同。稳定流动过程的物料衡算式为

输入系统的物料总质量 = 输出系统的物料总质量　　(2 - 41)

对于无化学反应过程，诸如混合、蒸馏、干燥等也可用物质的量来进行衡算。对于化学反应过程，输入物料的总的物质的量则不一定等于输出物料的总的物质的量。对其中某个组分 $i$ 的衡算式可写为

$$(\sum mi)_{入} = (\sum mi)_{出} + \Delta mi \qquad (2-42)$$

式中　$(\sum mi)$入——输入各物料中组分 $i$ 的质量之和；

$(\sum mi)$出——输出各物料中组分 $i$ 的质量之和；

$\Delta mi$——参加反应消耗的组分 $i$ 的质量（当组分 $i$ 为反应物时，$\Delta mi > 0$ 当组分 $i$ 为生成物时，$\Delta mi < 0$ ；当组分 $i$ 为惰性物质时，$\Delta mi = 0$）。

因为上式中均为组分 $i$ 的量，分子量相同，故也可以用物质的量来进行组分 $i$ 的衡算；惰性物质不参加反应，它在进、出物料中数量不变，常用来作联系物料进行衡算，使计算简化。

另外，在一般化学反应中，原子本身不发生变化，故可用元素的原子的物质的量来做衡算。可以不涉及化学反应式中的化学计量关系，故对于复杂反应体系的计算是很方便的。

对于稳定流动过程，有

输入物料中所有原子的物质的量（mol）之和
= 输出物料中所有原子的物质的量（mol）之和　　(2 - 43)
输入各组分中某种原子的物质的量（mol）之和

= 输出各组分中该原子的物质的量(mol)之和　　(2－44)

(四)物料衡算步骤

化工生产的许多过程是比较复杂的,在对其做物料衡算时,应该按一定步骤来进行,才能给出清晰的计算过程和正确的结果。通常遵循以下步骤。

第一步,绘出流程的方框图,以便选定衡算系统。图形表达方式宜简单,但代表的内容要准确,进、出物料不能有任何遗漏,否则衡算会造成错误。

第二步,写出化学反应方程式并配平之。如果反应过于复杂,或反应不太明确写不出反应式,此时应用上述的原子衡算法来进行计算,不必写反应式。

第三步,选定衡算基准。衡算基准是为进行物料衡算所选择的起始物理量,包括物料名称、数量和单位,衡算结果得到的其他物料量均是相对于该基准而言的。衡算基准的选择以计算方便为原则,可以选取与衡算系统相关的任何一股物料或其中某个组分的一定量作为基准。例如,可以选取一定量的原料或产品(1kg 或 100kg,lmol 或 1kmol,$lm^3$ 等)为基准,也可选取单位时间(lh,lmin,Is 等)为基准。用单位量原料为基准,便于计算产率;用单位时间为基准,便于计算消耗指标和设备生产能力。选择衡算基准是个技巧问题,在计算中要重视训练,基准选择恰当,可以使计算大为简化。

第四步,收集或计算必要的各种数据,要注意数据的适用范围和条件。

第五步,设未知数,列方程式组,联立求解。有几个未知数则应列出几个独立的方程式,这些方程式除物料衡算式外,有时尚需其他关系式,诸如组成关系约束式、化学平衡约束式、相平衡约束式、物料量比例,等等。

第六步,计算和核对。

第七步,报告计算结果。通常将已知及计算结果列成物料收支平衡表,表格可以有不同形式,但要全面反映输入及输出的各种物料和包含的组分的绝对量和相对含量。

(五)反应过程物料衡算举例

[例 2－3]　拟将某原料油中的有机疏通过催化加氢转变成 $H_2S$,进而脱除之,油中不饱和烃也加氢饱和。若原料油的进料速率为 $160m^3/h$,密度为 0.9g/ml,氢气(标态)的进料速率为 $10800m^3/h$。原料油和产品油的摩尔分数

为

组分　$C_{11}H_{23}SH$　$C_{11}H_{24}$　$C_{10}H_{20}{=\!=}CH_2$

原料油5%　70%　25%

产品油0.1%　96.8%　3.1%

求：(1)消耗的氢气总量；(2)分离后气体的摩尔分数。

解：第一步，画出衡算系统方框图为



第二步，写出反应式为

$$C_{11}H_{23}SH + H_2 \longrightarrow C_{11}H_{24} + H_2S \quad (1)$$

$$C_{10}H_{20}{=\!=}CH_2 + H_2 \longrightarrow C_{11}H_{24} \quad (2)$$

第三步，选取衡算基准为 1h。

第四步，计算所需数据，有

$$H_2 \text{ 气进料量} = 10800/22.4 = 482.1\text{kmol}$$

$C_{11}H_{23}SH$ 摩尔质量为 188kg/kmol；$C_{11}H_{24}$ 摩尔质量为 156kg/kmol；

$C_{10}H_{20}{=\!=}CH_2$ 摩尔质量为 154kg/kmol；$H_2S$ 摩尔质量为 34kg/kmol；$H_2$ 摩尔质量为 2kg/kmol

$$\text{原料油平均摩尔质量} = 188 \times 0.05 + 156 \times 0.7 + 154 \times 0.25$$
$$= 157.1\text{kg/kmol}$$

$$\text{原料油的密度，} = 0.9 \times 1000 = 900\text{kg/m}^3$$

$$\text{原料油进料量} = 160 \times 900/157.1 = 916.6\text{kmol}$$

第五步，设脱硫后产品油的产量为 $R$，对碳元素的原子进行物料衡算，则有

$$916.6(0.05 \times 11 + 0.7 \times 11 + 0.25 \times 11)$$
$$= R(0.001 \times 11 + 0.968 \times 11 + 0.031 \times 11)$$
$$R = 916.6\text{kmol}$$

(因为输入和输出的气体中无碳元素,由反应式(1)和(2)的化学计量系数可知原料油与产品油的物质的量正好相等)

反应(1)消耗的 $H_2$ 气量 $= 916.6 \times 0.05 - 0.001R = 44.91\text{kmol}$

生成的 $H_2S$ 气量 $= 44.91\text{kmol}$

反应(2)消耗的 $H_2$ 气量 $= 916.6 \times 0.25 - 0.031R = 200.74\text{kmol}$

总耗 $H_2$ 量 $= 44.91 + 200.74 = 245.65\text{kmol}$

剩余的 $H_2$ 量 $= 482.1 - 245.65 = 236.49\text{kmol}$

反应后气体的总量 $= 44.91 + 236.49 = 281.4\text{kmol}$

其中 $H_2S$ 的摩尔分数为 $44.91/281.4 = 15.96\%$

$H_2$ 的摩尔分数为 $236.49/281.4 = 84.04\%$ 第六步,核对(略)。

第七步,列物料平衡收支表如下。

物料衡算结果一览表

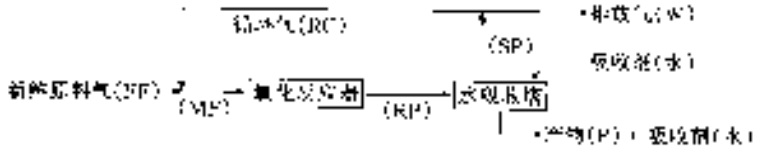
| 组分 | 输入 | | | 输出 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 物质的量/kmol | 油组成摩尔分数 | 质量/kg | 物质的量/kmol | 油组成摩尔分数 | 气体组成摩尔分数 | 质量/kg |
| $C_{11}H_{23}SH$ | 45.83 | 5% | 8616 | 092 | | | 172 |
| $C_{11}H_{24}$ | 641.62 | 70% | 100093 | 887.27 | 0.1% | | 138414 |
| $C_{10}H_{20}{=\!=}CH_2$ | 22915 | 25% | 35289 | 28.41 | 96.8% | | 4376 |
| $H_2H_2S$ | 482.1 | — | 964 | 236.49 | 3.1% | 84.04% | 473 |
| | 0 | — | 0 | 44.91 | | 15.96% | 1527 |
| 总计 | 1398.7 | | 144962 | 1198 | | | 144962 |

[例 2-4] 在银催化剂作用下,乙烯可被空气氧化成环氧乙烷($C_2H_4O$),副反应是乙烯完全氧化生成 $CO_2$ 和 $H_2O$。已知离开氧化反应器的气体干基组成为:$C_2H_4$ 3.22%,$N_2$ 79.64%,$O_2$ 10.81%,$C_2H_4O$ 0.083%,$CO_2$ 5.5%(均为体积分数)。该气体进入水吸收塔,其中的环氧乙烷和水蒸气全部溶解于水中,而其他气体不溶于水,由吸收塔顶逸出后排放少量至系统外,其余循环回氧化反应器。

计算(1)乙烯的单程转化率;(2)生成环氧乙烷的选择性;(3)循环比;(4)新鲜原料中乙烯和空气量之比。

**解：**

**该过程的流程方框图如下(各股物料的总量用英文字母标注在相应位置)**



**主反应式**

$$C_2H + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_2H_4O \tag{1}$$

**副反应式**

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O \tag{2}$$

**离开反应器的气体中之** $CO_2$ **和** $H_2O$ **均由副反应生成，**$N_2$ **来自空气，**$C_2H_4$ **和** $O_2$ **均为未转化的反应物，**$C_2H_4O$ **为目的产物。**

**首先，选取反应器出口气中** 100mol **干气为衡算基准(题目中已给出该干气的组成)。**

**然后，令新鲜原料气(FF)中** $C_2H_4$ **量为** $X$mol**，空气为** $Y$mol**(含** 79% $N_2$ **和** 21% $O_2$**)排放气为** $W$mol **；乙烯完全氧化生成的** $H_2O$ **量为** $Z$mol**。**

**由流程方框图可知，物流** RP **分离成** P **和** SP**，而** SP **分流为** RC **和** W**，该两过程均无化学反应，而且** SP**、**RC **和** W **三者的组成相同。下面列出** RP**、**P**、**SP **和** W **四股物流中各组分的物质的量和摩尔分数于表中。**

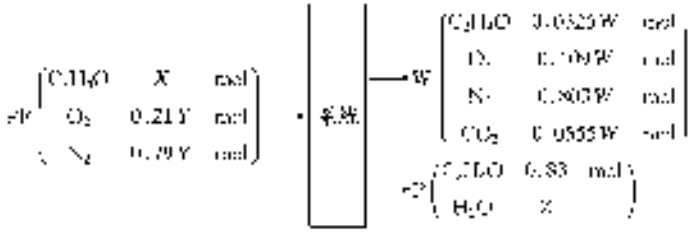
| 组　分 | RP(出反应器气) | | P(产物) | SP(出吸收塔气) | | W(排放气) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 物质的量/mol | 摩尔分数 | 物质的量/mol | 物质的量/mol | 摩尔分数 | 物质的量/mol | 摩尔分数 |
| $C_2H_4$ | 3.22 | 3.22% | 0 | 3.22 | 3.25% | 0.0325$W$ | 3.25% |
| $O_2$ | 10.81 | 10.81% | 0 | 10.81 | 10.90% | 0.109$W$ | 10.9% |
| $N_2$ | 76.64 | 79.64% | 0 | 79.64 | 80.30% | 0.803$W$ | 80.3% |
| $C_2H_4O$ | 0.83% | 0.83 | 0 | —0 | — | 0 | |
| $CO_2$ | 5.5 | 5.5% | 0 | 5.5 | 5.55% | 0.0555$W$ | 5.55% |
| $H_2O$ | Z | — | Z | 0 | — | 0 | — |
| **共计** | 100 + Z | 100 | 0.83 + Z | 99.17 | 100 | $W$ | 100 |

**进反应器的气体** MF **由新鲜原料** FF **和循环气** RC **组成，混合过程无化学**

反应，该三股物流中各组分的物质的量和摩尔分数列于下表。

| 组　分 | RC(循环气) | | FF(新鲜原料气) | | MF(混合原料气) |
|---|---|---|---|---|---|
| | 物质的量/mol | 摩尔分数 | 物质的量 mol | 摩尔分数 | 物质的量/mol |
| $C_2H_4$ | $3.22-0.0325W$ | 3.25% | $X$ | — | $3.22-0.0325W+X$ |
| $O_2$ | $10.81-0.109W$ | 10.90% | $0.21Y$ | 21% | $10.8-10.109W+0.21Y$ |
| $N_2$ | $79.64-0.803W$ | 80.30% | $0.79Y$ | 79% | $79.64-0.803W+0.79Y$ |
| $C_2H_4O$ | 0 | — | 0 | — | |
| $CO_2$ | $5.5-0.555W$ | 5.55% | 0 | — | $5.5-0.555W$ |
| $H_2O$ | 0 | — | 0 | — | 0 |
| 共计 | $99.17-W$ | 100 | $X+Y$ | 100 | $X+Y+99.17-W$ |

最后，围绕总系统做物料衡算，输入物料是新鲜原料气(FF)，输出物料是产物(P)和排放气(W)，吸收剂(水)的输入量与输出量不变，可不考虑，所以消算图可表示为




因为系统中有两个反应，组分也较多，为简便起见，拟用元素的原子平衡法来进行物料衡算，即

FF 中某元素的原子总的物质的量(mol)

= P 中该元素的原子总的物质的量(mol) + $W$ 中该元素的原子总的物质的量(mol)

碳原子平衡　$2X=(0.83\times2)+(0.0325W\times2+0.555W)$　(1)

氢原子平衡　$4X=(0.83\times4+2Z)+(0.0325W\times4)$　(2)

氧原子平衡　$0.21Y\times2=(0.83+Z)+(0.109W\times2+0.0555W\times2)$　(3)

氮原子平衡　$0.79Y\times2=0.803W\times2$　(4)

以上四个方程式均是独立的，而且包含要求解的四个未知数，联立求解即可

得

$X = 2.008\text{mol}$；　$Y = 19.87\text{mol}$；　$Z = 1.085\text{mol}$；　$W = 19.55\text{mol}$.

因为是稳定态流动过程，系统中任何组分均无积累。故在反应器中生成的 $CO_2$ 量应该等于排放气中的 $CO_2$ 量，由此即可计算副反应消耗的 $C_2H_4$ 量。主反应消耗的 $C_2H_4$ 量由 $C2_{H4}O$ 的量推算，即

$$\text{反应器中生成的 } CO_2 \text{ 量} = 0.0555W = 1.085\text{mol}$$

$$\text{副反应消耗的乙烯量} = 1.085/2 = 0.5425\text{mol}$$

$$\text{主反应消耗的乙烯量} = 0.83\text{mol}$$

$$\text{乙烯的单程转化率} = \frac{\text{反应消耗的乙烯总量}}{\text{进入反应器的混合气(MF)中的乙烯量}} = \frac{0.83 + 0.5425}{X + 3.22 - 0.0325W} = 29.9\%$$

$$\text{乙烯的总(全程)转化率} = \frac{\text{反应消耗的乙烯总量}}{\text{新鲜原料(FF)中乙烯量}} = \frac{0.83 + 0.5425}{2.008} = 68.35\%$$

$$\text{生成环氧乙烷的选择性} = \frac{\text{转化为环氧乙烷的乙烯量}}{\text{消耗的乙烯总量}} = \frac{0.83}{0.83 + 0.5425} = 60.47\%$$

$$\text{循环比} = \frac{\text{循环气量}}{\text{排放气量}} = \frac{99.17 - W}{W} = 4.073\text{(摩尔比或体积比)}$$

$$\frac{\text{新鲜原料气中空气}}{\text{乙烯}} = \frac{19.87}{2.008} = 9.895\text{(摩尔比或体积比)}$$

核算和计算结果收支表略。

## 二、反应过程的热量衡算基础

### (一)封闭系统反应过程的热量衡算

对于化学反应体系，其宏观动能和位能的变化相对于反应热效应和传热量而言是极小的，可以忽略不计，通常涉及到的能量形式是内能、功和热，它们的关系遵从下式

$$\Delta U = Q - W \tag{2-45}$$

式中 $\Delta U$ 为内能变化；$Q$ 为系统与环境交换的热量(规定由环境向系统传热时，$Q$ 取正号；而由系统向环境传热时，$Q$ 取负号)；$W$ 为系统与环境交换的功(规定由环境向系统作功时，$W$ 取负号；而由系统向环境作功时，$W$ 取正号)。功包括体积功(膨胀功)和非体积功。

化学反应一般不作非体积功。当其在封闭系统进行时，无物料输入和输出，而且体积保持不变，此种反应系统不作体积功。所以系统与环境交换热量的结果引起系统的内能变化

$$Q_v = \Delta U \tag{2-46}$$

此式即为封闭反应体系的热量衡算方程。

(二)稳态流动反应过程的热量衡算

绝大多数化工生产过程都是连续操作的，有物料的输入和输出，属于开口系统。对于一个设备或一套装置来说，进、出系统的压力变化不大(即相对总压而言，压降可忽略不计)，可认为是恒压过程。稳态流动反应过程就是一类最常见的恒压过程，在该系统内无能量积累，输入该系统的能量为输入物料的内能 $U_{in}$ 和环境传入的热量 $Q_p$ 之和(如果热量由系统传给环境，$Q_p$ 符号应取负号，故也可放在输入端)；输出该系统的能量为输出物料的内能 $U_{out}$ 和系统对外作的功之和(如果是环境对系统作功，$W$ 符号应取负号，故仍可放在输出端)。其能量衡算式为

$$U_{in} + Q_p = U_{out} + W \tag{2-47}$$

大多数反应过程不作非体积功，所以上式可写成

$$U_{out} - U_{in} = Q_p - W_{体} \tag{2-48}$$

对于恒压过程，有 $p_{in} = p_{out} = p_{外}$，其中 $p_{in}$ 为输入端压力，$p_{out}$ 为输出端压力，$p_{外}$ 为外压。设输入体积为 $V_{in}$，输出体积为 $V_{out}$，那么，式(2-48)可写成

$$\begin{aligned} U_{out} - U_{in} = Q_p - p_{外}(V_{out} - V_{in}) &= Q_p - p_{外} V_{out} + p_{外} V_{in} \\ &= Q_p - p_{out} V_{out} + p_{ni} V_{in} \end{aligned}$$

整理得到

$$(U_{in} + p_{in} V_{in}) + Q_p = (U_{out} + p_{out} V_{out}) \tag{2-49}$$

根据物理化学中的定义可知 $U + pV = H$，$H$ 为焓，是状态函数。上式可写成

$$H_{in} + Q_p = H_{out} \text{或 } Q_p = H_{out} - H_{in} = \Delta H \qquad (2-50)$$

此式也适用于宏观动能变化和位能变化可忽略不计的传热、传质过程，例如热交换器，蒸馏塔等。

对于稳态流动系统，始态的焓 $H_{in}$ 为输入的所有物料的焓之和，终态的焓 $H_{out}$ 为输出物料的焓之和。图 2－11 表示了一个稳态流动反应过程的热量衡算方框图。




图 2－11　稳态流动反应过程的热量衡算方框图

如果反应器与环境无热交换，$Q_p$ 等于零，称之为绝热反应器，输入物料的总焓等于输出物料的总焓；$Q_p$ 不等于零的反应器有等温反应器和变温反应器。等温反应器内各点及出口温度相同，入口温度严格地说也应相同，在生产中可以有一些差别。而变温反应器的入口、出口及器内各截面的温度均不相同。

由于内能绝对值难以测定，因此焓的绝对值也难测定。但是，由一种状态变化到另一种状态的培变是可测定的。因为焓与状态有关，现在科学界统一规定物质的基态为：温度是 298.15K、压力是 101.325kPa（现为 100kPa）以及物质处于最稳定物相的状态。并规定处于基态的元素或纯单质的焓为“零”。例如石墨和金刚石均为单质碳，石墨为最稳定物态，它在标准温度和压力下的焓为零，而金刚石是非稳定物态，在标准温度和压力下的焓为 1.897kJ/mol；又如，单质氧的稳定物态为气体，在标准温度、压力下的焓为零，而液态氧的焓却为 －6.8kJ/mol。

根据以上规定，可知每种物质在任意状态的焓为

$$H_i = \Delta H_i = n\Delta H_{Fi}(298\text{K}) + n\bar{c}_{pi}(T - 298) \qquad (2-51)$$

上式的等号右边第一项是在基态由元素转变成该物质的生成焓变（或标准生成热），第二项是该物质由 298K 恒压变温到温度 $T$ 的显焓变，$n$ 为物质的量。由此，式（2－50）可写为

$$Q_p = \sum [n\Delta H_{Fi}(298\text{K}) + n\bar{c}_{pi}(T - 298)]_{out}$$

$$-\sum[n\Delta H_{Fi}(298\mathrm{K})+\bar{nc}_{pi}(T-298)]_{in} \qquad (2-52)$$

在许多物理化学手册、化工工艺手册和化工设计有关文献收集有许多生成热、熔融热、蒸发热和热容等数据供查阅和利用。

在做热量衡算时应注意以下几点。

①首先要确定衡算对象。即明确系统及其周围环境的范围，从而明确物料和热量的输入项和输出项。

②选定物料衡算基准。进行热量衡算之前，一般要进行物料衡算求出各物料的量，有时物、热衡算方程式要联立求解，均应有同一物料衡算基准。

③确定温度基准。各种焓值均与状态有关，多数反应过程在恒压下进行，温度对焓值影响很大，许多文献资料、手册的图表、公式中给出的各种焓值和其他热力学数据均有其温度基准，一般多以 298K(或 273K)为基准温度。

④注意物质的相态。同一物质在相变前后是有焓变的，计算时一定要清楚物质所处的相态。例如，在标准状态下由气态氢和气态氧生成水蒸气的反应热为 -242kJ/mol，而生成液态水的反应热为 -286kJ/mol，水蒸气和水的相态不同，两者的生成热是不一样的。

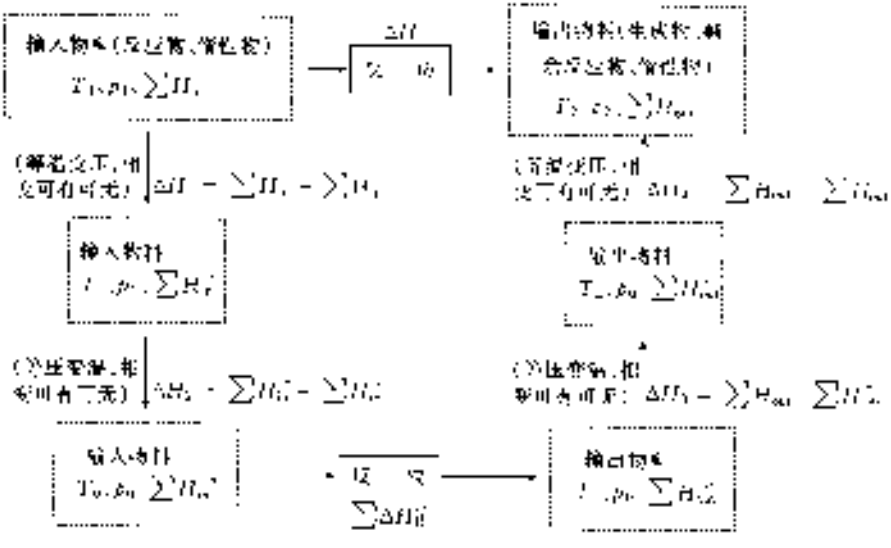


图 2-12　化学反应过程的焓变框图

(三)化学反应过程中涉及的焓变

化学反应过程一般在非标准状态下进行，涉及的焓变类型较多，见图 2

－12 所示。图中 $T1$、$T2$ 和 $p_1$、$p_2$ 分别为任意状态下的温度和压力，$To$、$po$ 为标准温度、压力。因为焓是状态函数，与变化途径无关，所以可写出非标准状态下反应过程的总焓变为

$$\Delta H = \sum H_{out} - \sum H_{in} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \sum \Delta H_R^{\ominus} + \Delta H_3 + \Delta H_4 \quad (2-53)$$

上式中涉及到的焓变有三类，分述如下。

(1)相变过程的焓变　这是在温度、压力和组成不变的条件下，物质由一种相态转变为另一种相态而引起的焓变。相态发生变化时系统与环境交换的热量称为相变热，在数值上等于相变过程的焓变。诸如蒸发热、熔融热、溶解热、升华热、晶形转变热等即属于相变热，在许多化学化工文献和手册中有关于各种物质的相变热，也可用实验测定。应注意，在不同温度、压力下，同种物质的相变热数值是不同的，用公式计算时还应注意其适用范围和单位。

(2)反应的焓变　这是在相同的始、末温度和压力条件下，由反应物转变为产物并且不做非体积功的过程焓变。此时系统所吸收或放出的热量称为反应热，在数值上等于反应过程的焓变($\Delta H_R$)。放热反应的 $\Delta H_R < 0$，反之，吸热反应的 $\Delta H_R > 0$。反应热的单位一般为 kJ/mol。应注意同一反应在不同温度的反应热是不同的，但压力对反应热的影响较小。根据式(2－53)可求出实际反应条件下的反应热。标准反应热($\Delta H_R^{\ominus}$)可在许多化学、化工文献资料和手册中查到。此外还可以用物质的标准生成焓变(数值上等于标准生成热)来计算标准反应热

$$\Delta H_R^{\ominus} = \sum_{i=1}^{n} (\nu i \Delta H_{Fi}^{\ominus})_{生成物} - \sum_{i=1}^{n} (\nu i \Delta H_{Fi}^{\ominus})_{反应物} \quad (2-54)$$

式中　$\Delta H_R^{\ominus}$——标准反应热(反应温度为 $T_o$ 即 298K 及压力为 $p_o$，即 101.325kPa)；

$\nu i$——化学反应计量系数；

$\Delta H_{Fi}^{\ominus}$——组分 i 的标准生成热。

标准生成热的定义为 在标准状态($298K$ 和 $101.325kPa$)下，由最稳定的纯净单质生成单位量的最稳定某物质(包括化合物和单质)的焓变，单位为 $kJ/mol$。

(3)显焓变　只有温度、压力变化而无相变和化学变化的过程焓变，称为

显焓变。该变化过程中系统与环境交换的热称为显热，在数值上等于显焓变。

对于等温变压过程，一般用焓值表或曲线查找物质在不同压力下的焓值，直接求取显焓变。对于理想气体，等温过程的内能变化和显焓变均为零。

对于变温过程，如果有焓值表可查，则应尽量利用，查出物质在不同状态的焓值来求焓差。也可利用热容数据来进行计算。其中又分等容变温和等压变温两种变化过程。

对于等容变温过程：$Q_u = \Delta U = n\int_{T_1}^{T_2} c_v \, dT$ (2-55)

对于等压变温过程：$Q_p = \Delta H = n\int_{T_1}^{T_2} c_p \, dT$ (2-56)

上两式中 $n$——物质的量，mol；

$c_v$、$c_p$——分别为等容和等压摩尔热容，kJ/(mol·K)；

$T_1$、$T_2$——分别为变化前、后的温度，K。

因为化工生产中多为等压过程，在此介绍等压摩尔热容的求取方法。

①经验多项式

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \tag{2-57}$$

式中的 $a$、$b$、$c$、$d$ 是物质特性常数，可在有关手册中查到，有些手册或资料中还给出 $c_p - T$ 关系曲线可供查找。由此，式(2-56)变成

$$Q_p = \Delta H = n\int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + dT^3)\, dT \tag{2-58}$$

②平均等压摩尔热容 $\bar{c}_p$。用在温度 $T_1 \sim T_2$ 范围内为常数的摩尔热容(即平均摩尔热容)代入式(2-56)，则可免去积分运算，式(2-56)变成

$$Q_p = \Delta H = n\bar{c}_p(T_2 - T_1) \tag{2-59}$$

在使用平均摩尔热容 $\bar{c}_p$ 时，要特别注意不同温度范围的 $\bar{c}_p$ 值是不同的。在许多手册的图、表中给出的 $\bar{c}_p$ 是 298K ~ $T$ 之间的平均摩尔热容(即 $T_1 = 298\text{K}$，$T_2 = T$)。如果 $T_1$ 不等于 298K 时，应分两段计算，即由 $T_1$ 变化到 298K，再由 298K 变化到 $T_2$，包含了两个焓变

$$T_1 \xrightarrow{\Delta H_1} 298\text{K} \xrightarrow{\Delta H_2} T_2$$

$$Q_p = \Delta H = \Delta H_1 \Delta H_2 \tag{2-60}$$

$$= n\bar{c}_{p1}(298 - T_1) + n\bar{c}_{p2}(T_2 - 298)$$

$$= n[\bar{c}_{p2}(T_2 - 298) - \bar{c}_{p1}(T_1 - 298)]$$

式中　$\bar{c}_{p1}$——温度 298K ~ $T_1$ 范围内的平均等压摩尔热容；

$\bar{c}_{p2}$——温度 298K ~ $T_2$ 范围内的平均等压摩尔热容。

当过程的温度变化不太大时，也可近似地取（$T_1 + T_2$）/2 时的摩尔热容作为物质平均摩尔热容。

③混合物的摩尔热容

$$c_p = \sum_{i=1}^{n} y_i c_{pi} \tag{2-61}$$

式中　$yi$——组分 $i$ 的摩尔分数；

$c_{pi}$——组分 $i$ 的等压摩尔热容，kJ/(mol·K)。

④液体的热容。液体的热容比较大，却随温度变化小，工程计算中视其为常数，故手册中液体的 $c_p$ 只有一个，即可代入式(2-59)计算液体的显焓变。

(四)反应过程热衡算举例

[例 2-5]　工业上生产氢气的常用方法之一，是在镍催化剂作用下使天然气与水蒸气反应，生成 $H_2$、CO、$CO_2$ 等气体，然后脱除 CO、$CO_2$ 和剩余水蒸气，即可得到 $H_2$ 气。试根据以下已知条件对此转化过程进行物料衡算和热量衡算，计算产气量及其组成、供热量及燃料消耗量。

物料衡算

(1)已知条件

天然气组成(体积分数)为 97.2% $CH_4$，1.2% $C_2H_6$，0.2% $CO_2$，1.0% $N_2$，0.4% Ar；

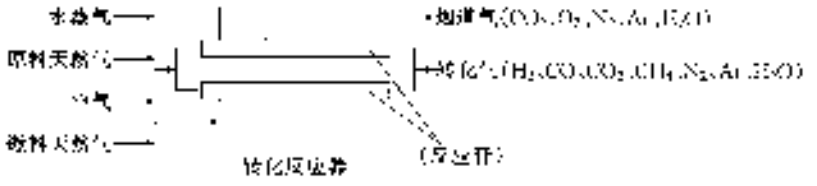
原料混合气配比为水蒸气/天然气 = 3.3/1(摩尔比)；

反应器出口转化气中残余甲烷含量为 11%(体积分数，干基)；

进口混合气温度 370℃，出口转化气温度 780℃；转化过程为恒压，反应器出口压力 3.0MPa。

在出口处的 780℃高温下，反应 $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$ 达到平衡，平衡常数为 1.175。

(2)计算　衡算系统见下图



首先选取 100kmol 的原料天然气作为物料衡算的基准。根据原料配比，进口蒸汽量为 330kmol。

设出口干转化气量为 $V$kmol，其中的 $H_2$、CO、$CO_2$ 物质的量分别为 $a$、$b$、$c$ mol，而 $CH_4$ 有 $0.11V$ kmol，$N_2$ 与 Ar 共 1.4kmol。所以

$$a + b + c + 0.11V + 1.4 = V \tag{1}$$

反应管进、出口物料的碳原子衡算

$$97.2 + (1.2 \times 2) + 0.2 = b + c + 0.11V$$

整理得

$$b + c + 0.11V = 99.8 \tag{2}$$

设参加反应的水蒸气量为 $d$ kmol，则反应后剩余水蒸气量为 $(330 - d)$ kmol。

反应管进出口物料的氢原子衡算

$$(97.2 \times 4) + (1.2 \times 6) + (330 \times 2) = 2a + (0.11V \times 4) + 2(330 - d)$$

整理得

$$a + 0.22V - d = 198 \tag{3}$$

反应管进、出口物料的氧原子衡算 $(0.2 \times 2) + 330 = b + 2c + (330 - d)$

整理得

$$b + 2c - d = 0.4 \tag{4}$$

反应 $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$ 在 780℃时的平衡常数式可写成

$$ac/b(330 - d) = 1.175 \tag{5}$$

联立求解以上五个方程式，可得到：

$a = 224.91$ kmol（出口 $H_2$ 量）

$b = 28.80$ kmol（出口 CO 量）

$c = 35.13$ kmol（出口 $CO_2$ 量）

$d = 98.65$ kmol（反应消耗的 $H_2O$）

$V = 326.11$ kmol（转化干气总量）

$(330 - d) = 231.35$ kmol（剩余的 $H_2O$ 量）

天然气与水蒸气转化过程的物料衡算汇总结果于下表。

| 组　分 | 输　入　物　料 | | | 输　出　物　料 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 进气量 | | 进气组成（摩尔分数） | 出气量 | | 出气组成（摩尔分数） | |
| | kmol | kg | 湿气 | kmol | kg | 干气 | 湿气 |
| $CH_4$ | 97.20 | 1555.2 | 22.6% | 35.87 | 573.9 | 11% | 6.43% |
| CO | 0 | 0 | 0 | 28.80 | 806.4 | 88.3% | 5.17% |
| $CO_2$ | 0.20 | 8.8 | 0.05% | 35.13 | 1545.7 | 10.77% | 6.30% |
| $H_2$ | 0 | 0 | 0 | 224.91 | 44.98 | 68.97% | 40.35% |
| $N_2$ | 1.0 | 28 | 0.236% | 1.00 | 28 | 0.3% | 0.178% |
| Ar | 0.4 | 16 | 0.094% | 0.4 | 16 | 0.13% | 0.072% |
| $C_2H_6$ | 1.2 | 36 | 0.28% | 0 | 0 | 0 | 0 |
| $H_2O$ | 330 | 5940 | 76.74% | 231.35 | 4164.3 | 0 | 41.50% |
| 合计 | 430 | 7584 | 100% | 557.46 | 7584 | 100% | 100% |

**热量衡算**

**(1)已知数据**

**反应器进、出口各物料量见前面物料衡算结果 基准温度取** 298K。

**反应器入口温度为** 370℃(643K)，**出口温度为** 780℃(1053K)，**各组分在对应温度下的平均摩尔热容值以及各组分在** 298K **的生成热可从化工手册查出，列于下表中。**

| 组　分 | $\Delta H_F$(298K)/(kJ·kmol$^{-1}$) | $\bar{c}_p$/(kJ·kmol$^{-1}$·K$^{-1}$) | |
|---|---|---|---|
| | | 643K | 1053K |
| $CH_4$ | −74 900 | 45.2 | 55.8 |
| $C_2H_6$ | −84 720 | 74.3 | 94.5 |
| CO | −110 600 | 29.8 | 31.1 |
| $CO_2$ | −393700 | 43.4 | 48.1 |
| $H_2$ | 0 | 29.2 | 29.5 |
| $N_2$ | 0 | 29.6 | 30.7 |
| Ar | 0 | 29.6 | 30.7 |
| $H_2O$(汽) | −242 000 | 35.1 | 37.4 |

(2)计算

首先计算需要供给的热量

本稳态流动反应体系的热量衡算按式(2－52)进行。即

$$Q_p = \sum [n\Delta H_{Fi}(298K) + n\bar{c}_{pi}(T - 298)]_{out} - \sum [n\Delta H_{Fi}(298K) + n\bar{c}_{pi}(T - 298)]_{in}$$

下面用表 A、表 B 形式来分别计算输入端和输出端的总焓。

表 A　反应器输入端的焓

| 输入组分 | $n$/kmol | $n\cdot\Delta H_F(298)$/kJ | $\Delta T(=643-298)$/K | $n\cdot\bar{c}_p(643K)\Delta T$/kJ |
|---|---|---|---|---|
| $CH_4$ | 97.2 | －7 280 280 | 345 | 1 515 737 |
| $C_2H_6$ | 1.2 | －101 664 | 345 | 30 760 |
| $CO_2$ | 0.2 | －78 740 | 345 | 2 995 |
| $N_2$ | 1.0 | 0 | 345 | 10 212 |
| Ar | 0.4 | 0 | 345 | 4 085 |
| $H_20$(汽) | 330 | －79 860 000 | 345 | 3 996 135 |
| 合计 | 430 | －87 320 684 | | 5 559 924 |

$$\sum\Delta H_{入} = -87\,320\,684 + 5\,559\,924 = -81\,760\,760\ \text{kJ}$$

表 B　反应器输出端的焓

| 输出组分 | $n$/kmol | $n\cdot\Delta H_F(298K)$/kJ | $\Delta T(=1053-298)$/K | $n\cdot\bar{c}_p(1053K)\Delta T$/kJ |
|---|---|---|---|---|
| $CH_4$ | 35.87 | －2 686 663 | 755 | 1 511 167 |
| C2H6 | 0 | 0 | 755 | 0 |
| CO | 28.80 | －3 185 280 | 755 | 676 238 |
| CO2 | 35.13 | －13 830 681 | 755 | 1 275 764 |
| H2 | 224.91 | 0 | 755 | 5 009 308 |
| $N_2$ | 1.0 | 0 | 755 | 23 179 |
| Ar | 0.4 | 0 | 755 | 9 271 |
| $H_2O$(汽) | 231.35 | －55 986 700 | 755 | 6 532 630 |
| 合计 | 577.46 | －75 689 324 | | 15 037 557 |

$$\sum\Delta H_{出} = -75\,689\,324 + 15\,037\,557 = -60\,651\,767\ \text{kJ}$$

故　$Q = \sum(\Delta H_{出}) - \sum(\Delta H_{入}) = -60\ 651\ 767 - (-81\ 760\ 760)$

$= 21\ 108\ 993 = 21.11 \times 10^6 \text{kJ}$

$Q$ 为正值，说明需要向反应器供给热量，每输入 100kmol 原料天然气需要供热力 $21.11 \times 10^6$kJ（即 21.11GJ）。

计算供热用燃料和空气的用量

供热方式为在反应管外燃烧天然气，燃料天然气的组成与原料天然气相同，燃烧反应为

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

$$C_2H_6 + 3.5O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$$

已知：燃烧时加入的空气过量 10%，空气的组成为 21% $O_2$、78% $N_2$、1% Ar（体积分数或摩尔分数，干基）；空气湿度 70%；燃料天然气和空气的温度 30℃，压力 0.1MPa；燃烧产生的烟道气温度为 910℃。

选取 1kmol 的燃料天然气为衡算基准。假设天然气能完全燃烧，由以上两反应式可知，需要干空气（过量）

$$1.1(0.972 \times 2 + 0.012 \times 3.5)/21 = 10.4 \text{ kmol}$$

查出空气在 0.1MPa 和 30℃时的饱和蒸汽压为 0.04186 MPa，则，湿空气量为

$$10.4[0.1/(0.1 - 0.7 \times 0.04186)] = 10.713 \text{ kmol}$$

由此可求出

空气中带入 $H_2O$ 汽量 $= 10.713 - 10.4 = 0.313$ kmol

燃烧生成的 $H_2O$ 量 $= 0.972 \times 2 + 0.012 \times 3 = 1.98$ kmol

烟道气中的 $H_2O$ 总量 $= 0.313 + 1.98 = 2.293$ kmol

烟道气中的 $N_2$ 量 $= 10.4 \times 0.78 + 0.01 = 8.122$ kmol

烟道气中的 Ar 量 $= 10.4 \times 0.01 + 0.004 = 0.108$ kmol

烟道气中的 $O_2$ 量 $= 10.4 \times 0.21 - (0.972 \times 2 + 0.012 \times 3.5)$

$= 0.198$ kmol

烟道气中的 $CO_2$ 量 $= 0.972 + 0.012 \times 2 + 0.002 = 0.998$ kmol

烟道气总量 $= 2.293 + 8.122 + 0.108 + .198 + 0.998 = 11.719$ kmol

干烟道气量 $= 11.719 - 2.293 = 9.426$ kmol

下面计算燃烧 1kmol 的天然气可产生之热量，仍按式(2－52)进行计算，并将结果汇总于表 C、表 D 中。

表 C　输入反应器管间的燃料天然气和空气带入的焓

| 输入组分 | $n$/kmol | | $n\cdot\Delta H_F$(298K)/kJ | $\bar{c}_p$(303K)/[kJ/(kmol)·K] | $\Delta T$/K | $n\cdot\bar{c}_p$(303K)·$\Delta T$/kJ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 天然气中 | 空气中 | | | | |
| $CH_4$ | 0.972 | 0 | －72 803 | 35.8 | 5 | 174 |
| $C_2H_6$ | 0.012 | 0 | －1 017 | 52.9 | 5 | 3.2 |
| $CO_2$ | 0.002 | 0 | －787 | 37.3 | 5 | 0.4 |
| $N_2$ | 0.01 | 8.112 | 0 | 29.1 | 5 | 1 182 |
| Ar | 0.004 | 0.104 | 0 | 29.1 | 5 | 15.7 |
| $O_2$ | 0 | 2.184 | 0 | 29.4 | 5 | 321 |
| $H_2O$(汽) | 0 | 0.313 | －75 746 | 33.6 | 5 | 52.7 |
| 合计 | 1.000 | 10.713 | －150 353 | | | 1749 |

$\sum(\Delta H_{入}) = -150\,353 + 1\,749 = -148\,604$ kJ

表 D　高温烟道气离开反应管区时带出的焓

| 输出组分 | $n$/kmol | $n\cdot\Delta H_F$(298K)/kJ | $\bar{c}_p$(1183K)/[kJ/(kmol·K)] | $\Delta T$/K | $n\cdot\bar{c}_p$(1183K)·$\Delta T$/kJ |
|---|---|---|---|---|---|
| $CO_2$ | 0.998 | －392 913 | 49.2 | 885 | 43 455 |
| $O_2$ | 0.198 | 0 | 32.9 | 885 | 5 765 |
| $N_2$ | 8.122 | 0 | 31.1 | 885 | 223 546 |
| Ar | 0.108 | 0 | 31.1 | 885 | 2 973 |
| $H_2O$(汽) | 2.293 | －554 906 | 38.1 | 885 | 77 317 |
| 合计 | 11.719 | －947 819 | | | 353 056 |

$\sum(\Delta H_{出}) = -947\,819 + 353\,056 = -594\,763$ kJ

所以，每 1kmol 的天然气燃烧后可供热量为

$$Q = \sum(\Delta H_{出}) - \sum(\Delta H_{入}) = -594\,763 - (-148\,604) = -446\,159 \text{ kJ}$$

假设炉壁热损失为可供热量的 5%，则实际可供热量为

$$Q_{实} = 446\,159(1 - 0.05) = 423\,851 = 0.424 \times 10^6 \text{kJ}$$

由前面计算得知每 100kmol 原料天然气与水蒸气反应需要热量为 21.11 $\times 10^6$kJ。故每转化 100kmol 天然气需在反应管外燃烧的天然气量为

$$\frac{21.11\times10^6}{0.424\times10^6}=49.79\ \text{kmol}$$

转化反应器的热平衡

对于整个反应体系而言，输入‘ 的物料有原料天然气与水蒸气，还有燃料天然气和助燃空气，输出的有转化气和烟道气。现仍以 100 kmol 的原料天然气为基准，来看整个转化炉的热量收支情况(有关数据见前面各计算表)。

混合原料气带入的显热 $\sum(n\bar{c}_p(643\text{K})\cdot\Delta T)=5\ 559\ 924$ kJ

燃料天然气和空气带入的显热

$$\sum(n\bar{c}_p(303\text{K})\cdot\Delta T=1749\times49.79=87\ 083\ \text{kJ}$$

天然气燃烧反应放出的热量

$$[(n\cdot\Delta H_F)_{出}-(n\cdot\Delta H_F)_{入}]_{燃烧}\times49.79$$

$$=-[(-947\ 819)-(-150\ 353)]\times49.79=39\ 705\ 832\ \text{kJ}$$

转化炉收入总热量　$5\ 559\ 924+87\ 083+39\ 705\ 832=45.353\times10_6$kJ

天然气转化反应需要的热量

$$[(n\cdot\Delta H_F)_{出}-(n\cdot\Delta H_F)_{入}]_{转化}$$

$$[(-75\ 689\ 324)-(-87\ 320\ 684)]=11\ 631\ 360\ \text{kJ}$$

转化气带出的热量　$\sum(n\cdot\bar{c}_p(1053\text{K})\cdot\Delta T)=15\ 037\ 557$ kJ

烟道气带出的热量

$$\sum(n\cdot\bar{c}_p(1183\text{K})\cdot\Delta T)=353\ 056\times49.79=17\ 578\ 658\ \text{kJ}$$

总热损失　$446159\times0.05\times49.79=1\ 110\ 713$ kJ

转化炉支出总热量

$11\ 631\ 360+15\ 037\ 557+17\ 578\ 658+1\ 110\ 713=45.358\times10^6$ kJ

由上计算结果可看到收入总热量与支出总热量基本相等，热量是平衡的。其中天然气转化反应需要的热量只占总收入热量的 25。65%，天然气燃烧提供的热量大量用于维持反应所需的高温，因而高温的转化气和烟道气带走了 70%的热量，为了回收这些热量，设置了许多热交换器，以便利用烟道气的显热来须热各种原料，并采用废热锅炉回收高温转化气的显热，具体

流程和设备见第 5 章天然气蒸汽转化一节。

[例 2－6] 在常压和催化剂作用下，可使甲醇氧化脱氢生成甲醛，发生的反应有：

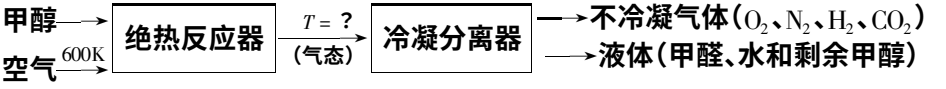
$$CH_3OH + 0.5O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O \quad \text{（放热反应）} \quad (1)$$

$$CH_3OH \longrightarrow HCHO + H_2 \quad \text{（吸热反应）} \quad (2)$$

$$CH_3OH + 1.5O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \text{（放热反应）} \quad (3)$$

假设反应是绝热进行，与外界无热交换 加入到反应器的原料配比为甲醇/空气 = 1/1.3(摩尔比) 原料气的温度 600K。产物经冷却冷凝，分离出液态甲醛、水和剩余甲醇，不冷凝气体的组成为 6.3% $O_2$、66.1% $N_2$、25.9% $H_2$、1.7% $CO_2$。求反应产物在刚离开反应器时的温度是多少？

解 :该过程的简图为




选取 100Kmol 的原料甲醇作为物料衡算的基准，则

$$\text{空气量} = 1.3 \times 100 = 130 \text{ kmol}$$

$$\text{空气中氧量} = 130 \times 0.21 = 27.3 \text{ kmol}$$

$$\text{空气中氮量} = 130 \times 0.79 = 102.7 \text{ kmol}$$

因为氮是惰性物料，反应前后不变，所以由分离器出来的不冷凝气体中氮量仍为 102.7 kmol。根据氮在其中的含量可求出

$$\text{不冷凝气体总量} = 102.7/0.661 = 155.37 \text{ kmol}$$

$$\text{不冷凝气体中氧量} = 155.37 \times 0.063 = 9.79 \text{ kmol}$$

不冷凝气体中氢量 = 155.37 × 0.259 = 40.24 kmol(由反应 2 生成)

不冷凝气体中二氧化碳量 = 155.37 × 0.017 = 2.64 kmol(由反应 3 生成)根据反应式(2)可知

消耗的甲醇量 = 40.24 kmol(根据生成的 $H_2$ 量推算)

生成的甲醛量 = 40.24 kmol(与生成的 $H_2$ 量相等)根据反应式(3)可知

消耗的甲醇量 = 2.64 kmol(根据生成的 $CO_2$ 量推算)

消耗的氧量 = 1.5 × 2.64 = 3.96 kmol(根据生成的 $CO_2$ 量推算)

反应生成的水量 = 2 × 2.64 = 5.28 kmol(根据生成的($CO_2$ 量推算)那么

**反应(1)消耗的氧量** = 27.3 − 3.96 − 9.79 = 13.55 kmol

**反应(1)消耗的甲醇量** = 2 × 13.55

= 27.1 kmol**(根据消耗的** $O_2$ **量推算)**

**反应(1)生成的甲醛量** = 2 × 13.55

= 27.1 kmol**(根据消耗的** $O_2$ **量推算)**

**反应(1)生成的水量** = 2 × 13.55 = 27.1 kmol**(与甲醛量相同)**

**剩余甲醇量** = 100 − (40.24 + 2.64 + 27.1) = 30.02 kmol

**生成的甲醛总量,** = 40.24 + 27.1 + 67.34 kmol

**生成的水总量** = 5.28 + 27.1 = 32.38 kmol

**所以,离开反应器的物料有:甲醛** 67.34 kmol**,甲醇** 30.02 kmol**,水** 32.38 kmol**,氧** 9.79 kmol**,氮** 102.7 kmol**,氢** 40.24 kmol**,二氧化碳** 2.64 kmol**,因尚未冷却,故均为气态。**

**现按公式(2 − 52)做反应器的热量衡算,已知数据列于下页表。**

| 组　分 | $\Delta H_F$(298K)/(kJ/kmol) | 输入 | | | | 输出 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $n$/kmol | $n\cdot\Delta H_F$(298K)/kJ | $T$/K | $cp,T$/[kJ/(kmol·K)] | $n$/kmol | $n\cdot\Delta H_F$(298K)/kJ | $T$/K | $cp,T$/[kJ/(kmol·K)] |
| $CH_3OH$(气态) | − 201 300 | 100 | $-2013\times10^4$ | 600 | 56.77 | 30.02 | $-604.3\times10^4$ | ? | ? |
| $O_2$ | 0 | 27.3 | 0 | 600 | 30.65 | 9.79 | 0 | ? | ? |
| $N_2$ | 0 | 102.7 | 0 | 600 | 29.53 | 102.7 | 0 | ? | ? |
| HCHO(气态) | − 118 400 | 0 | 0 | — | — | 67.34 | $-797.3\times10^4$ | ? | ? |
| $H_2$ | 0 | 0 | 0 | — | — | 40.24 | 0 | ? | ? |
| $CO_2$ | − 393 700 | 0 | 0 | — | — | 2.64 | $103.9\times10^4$ | ? | ? |
| $H_2O$(气态) | − 242 000 | 0 | | — | — | 32.38 | $-783.6\times10^4$ | ? | ? |
| 共计 | | | $-2013\times10^4$ | | | | $-2289.\times10℃^4$ | | |

**绝热反应过程系统与环境无热交换,即** $Q_p = 0$**,输入的总焓等于输出的**

总焓。所以本题按公式(2 – 52)可写成

$$\sum [n_i \cdot \Delta H_{Fi}(298\text{K}) + n_i \bar{c}_{pi}(600\text{K})(600 - 298)]_{\text{in}}$$
$$= \sum [n_i \cdot \Delta H_{Fi}(298\text{K}) + n_i \bar{c}_{pi}(T)(T - 298)]_{\text{out}}$$

将上表中的有关数据带入上式,并整理得到

$$\sum [n_i \bar{c}_{pi(T)}(T - 298)] = 565 \times 10^4$$

因为平均摩尔热容与温度 $T$ 有关,现在尚未知反应器出口温度,故对应的平均摩尔热容也未知,这就需要用试差法由上式求出 $T$。通常利用计算机进行选代法试差,具体试差过程从略。结果求得产物气离开反应器时的温度 $T$ = 822 K,最后两次试差值的相对误差为 2%,已满足需要。

# 第三章　流体流动

气体和液体统称为流体。在化工、制药、食品等工业生产中所处理的物料、半成品以及产品大多数是流体。根据生产要求，往往需要将这些流体物料由一个设备输送到另一个设备；从上一道工序转移到下一道工序，逐步完成物理变化或化学变化。流体流动是化工过程中最普遍的单元操作之一，除了流体输送外，化工中的传热和传质过程及化学反应大都是在流体流动下进行的，流体流动状态及规律对这些单元操作有着很大影响。研究这些单元操作的原理，就必须掌握流体流动的基本原理。

从工程实际出发研究流体流动，主要是研究流体的宏观运动规律。一般是把流体视为由无数微团（或称质点）组成的，彼此无间隙的，完全充满所占空间的连续介质。

## 第一节　静止流体的基本方程

流体静力学主要研究静止流体内部静压力的分布规律，即研究流体在外力作用下处于静止或相对静止的规律。流体静力学的基本原理在工业生产中有着广泛的应用，本节主要讨论流体静力学的基本原理及其应用。

### 一、流体的密度与比容

#### （一）密度

单位体积流体的质量，称为流体的密度，其表达式为

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{3-1}$$

式中 $\rho$——流体的密度，$kg/m^3$；

$m$——流体的质量，kg；

$V$——流体的体积，$m^3$。

流体的密度一般可在物理化学手册或有关资料中查到，本书附录中也列有某些常见液体和气体的密度数值。

液体的密度随压力的变化甚小（极高压力下除外），可忽略其影响，常称液体为不可压缩的流体，而液体的密度随温度稍有改变。气体的密度随压力和温度的变化较大，是可压缩性流体。当压力不太高，温度不太低时，气体的密度可近似地按理想气体状态方程式计算。

由

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT \tag{3-2}$$

得

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \tag{3-3}$$

式中 $p$——气体的压力，kPa；

$M$——气体的摩尔质量，kg/kmol；

$T$——气体的热力学温度，K；

$R$——摩尔气体常数，8.314 kJ/(kmol·K)；

$n$——气体的量，kmol。

理想气体在标准状态（$T_0 = 273.15K$，$p_0 = 101.325$ kPa）下的摩尔体积 $V_0 = 22.4m^3/kmol$，密度为：

$$\rho_0 = \frac{M}{22.4} \tag{3-4}$$

可按下式计算在温度 $T$ 和压力 $p$ 下该气体的密度

$$\rho = \rho_0 \frac{T_0}{T}\frac{p}{p_0} \tag{3-5}$$

实际生产中遇到的流体常常是由若干组分所构成的混合物。当气体混合物接近理想气体时，其密度仍可用式(3-3)计算。但式中的气体摩尔质量 $M$，应以混合气体的平均摩尔质量 $M_m$ 代替。

当气体混合物各组分的密度为已知，气体混合物的组成通常以体积分率

$\psi$ 表示，则混合气体的密度可用以下方法计算：以 1 $m^3$ 混合物为基准，其中各组分的质量以 kg 计，分别为 $\psi_1\rho_1$，$\psi_2\rho_2$，…，$\psi_n\rho_n$，这些数值之和即为 1 $m^3$ 气体混合物的质量，故混合气体的密度为：

$$\rho_m = \psi_1\rho_1 + \psi_2\rho_2 + \cdots\psi_n\rho_n \tag{3-6}$$

理想气体混合物中各组分的体积分率又与其摩尔分率 $y$ 相等。故式(3-6)中的 $\psi$ 也可用 $y$ 代替，即

$$\rho_m = y_1\rho_1 + y_2\rho_2 + \cdots + y_n\rho_n \tag{3-6a}$$

液体混合时，体积往往有所改变。假设混合液为理想溶液，则其体积等于各组分单独存在时的体积之和。当混合液中各组分的密度为已知，液体混合物的组成通常以质量分率 $\omega$ 表示，要计算其密度，可取 1 kg 混合物为基准。其中的各组分单独存在时的体积以 $m^3$ 计，分别为 $\omega_1/\rho_1$，$\omega_2/\rho_2\cdots$，$\omega_n/\rho_n$，假定混合后总体积不变，则这些数值之和就是 1kg 混合物的体积，亦即其密度的倒数 $1/\rho_m$，于是 $\rho_m$ 可用下式近似计算。

$$\frac{1}{\rho_m} = \frac{\omega_1}{\rho_1} + \frac{\omega_2}{\rho_2} + \cdots\frac{\omega_n}{\rho_n} \tag{3-7}$$

**(二)比容**

单位质量流体的体积，称为流体的比容，用符号 $\upsilon$ 表示，单位为 $m^3/kg$，则

$$\upsilon = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \tag{3-8}$$

即流体的比容是密度的倒数。

此外，有些手册还给出物质的比重 $d$(相对密度)，即液体密度与 4℃水的密度之比值，4℃水的密度为 1 000 $km/m^3$。

**例 3-1**　已知氮氢混合气体中的 $N_2$ 与 $H_2$ 的体积比为 1∶3，试求众氢混合气体在压力 100 kPa(绝对压力)和温度 25℃时的密度。

**解**　$p = 100$ kPa，$T = 273 + 25 = 298$ K

各组分的摩尔质量　$N_2$　28.02kg/kmol，　$H^2$　2.016 kg/kmog

各组分的摩尔分数　$N^2$　0.25，　$H_2$　0.75

混合气的平均摩尔质量　$M_m = 28.02 \times 0.25 + 2.016 \times 0.75 = 8.52$kg/

kmol

用式(3－3)计算氮氢混合气体的密度

$$\rho = \frac{pM_m}{RT} = \frac{100 \times 8.52}{8.314 \times 298} = 0.344 \text{ kg/m}^3$$

## 二、流体的压力

流体的压力是指流体垂直作用于单位面积上的力。

在法定单位制(SI 制)中,压力的单位是 $N/m^2$,称为帕斯卡,以 Pa 表示。压力的工程单位为千克(力)/米$^2$,表示为 $kgf/m^2$。此外还有许多习用的单位。常见的压力单位及它们之间的换算关系如下:

$$\begin{aligned} 1 \text{ atm} &= 101300 \text{ Pa} = 101.3 \text{ kPa} = 0.1013 \text{ MPa} \\ &= 10330 \text{ kgf/m}^2 \\ &= 1.033 \text{ kgf/cm}^2 \\ &= 10.33 \text{ mH}_2\text{O} \\ &= 760 \text{ mmHg} \end{aligned}$$

压力可以有不同的计量标准。如以绝对真空为基准测得的压力,称为绝对压力,是流体的真实压力。如以外界大气压为基准测得的压力,则称为表压。工程上用压力表测得的流体压力,就是流体的表压。它是流体的绝对压力与外界大气压力的差值,即

表压 = 绝对压力 － 大气压力

表压为正值时,通常称为正压;为负值时,则称为负压。通常把其负值改为正值,称为真空度。真空度与绝对压力的关系为

真空度 = 大气压力 － 绝对压力

测量负压的压力表,又称为真空表。

绝对压力、表压和真空度的关系,如图 3－1 所示。

例 3－2　测定某台离心泵压头时,泵进、出口压力表读数分别为 70 kPa(真空度)及 300 kPa(表压)。若当地大气压力为 101.3 kPa,试求它们的绝对压力各为多少(以 SI 单位表示)?

解　　泵进口绝时压力

$$p_1 = 101.3 - 70 = 31.3 \text{ kPa}$$

**泵出口绝对压力**

$$p_2 = 300 + 101.3 = 401.3 \text{ kPa}$$

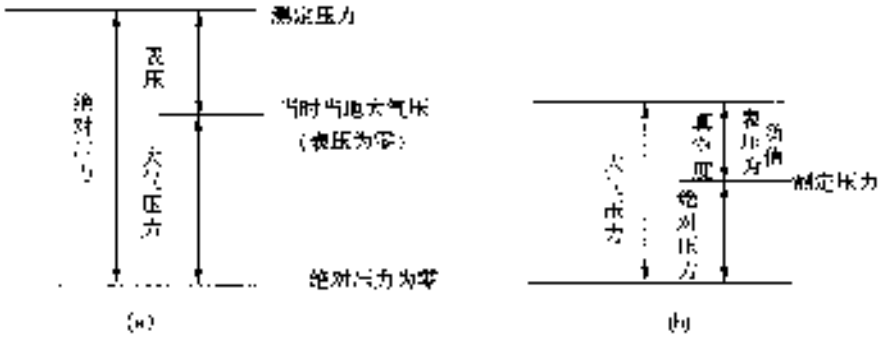


**图 3－1　绝对压力、装压和真空度的关系**

**(a)测定压力 > 大气压力；(b)测定压力 < 大气压力**

## 三、流体静力学基本方程

**描述静止流体内部的压力沿着高度变化的数学表达式称为流体静力学基本方程。对于不可压缩流体，其静力学基本方程可通过下述方法推导得出。**

**如图 3－2 所示，从静止流体中划出一垂直液柱，其横截面积为 $A$，若以容器底面为基准面，则液柱上、下面至基准面的垂直距离分别为 $z_1$、$z_2$，液体静压力分别为 $p_1$、$p_2$，在基准面以上高度为 $z$ 处的压力为 $p$，流体的密度为 $\rho$。分析 $z$ 水平面上厚度为 $\mathrm{d}z$ 的薄层流体所受的力。作用于此薄层上的力有三个：**

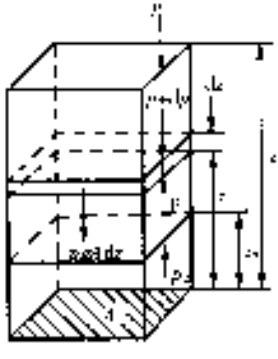


**图 3－2　流体静力平衡**

(1)向上作用于薄层下底的总压力 $pA$；

(2)向下作用于薄层上底的总压力$(p+\mathrm{d}p)A$；

(3)液柱薄层的重力 $\rho gA\mathrm{d}z$。

以向上作用的力为正,向下作用的力为负。在静止液体中三力之和为零,故：

$$pA-(p+\mathrm{d}p)A-\rho gA\mathrm{d}z=0 \tag{3-9}$$

简化得：

$$dp+\rho g\mathrm{d}z=0$$

设 $\rho$ 为常数,积分上式得：

$$p/\rho+gz=\text{常数} \tag{3-10}$$

若积分上、下限分别取高度等于 $z_1$ 和 $z_2$ 的两个平面,则得：

$$(p_2-p_1)/\rho g=z_1-z_2 \tag{3-11}$$

或

$$p_2=p_1+\rho g(z_1-z_2) \tag{3-11a}$$

式(3-11)及(3-11a)均为流体静力学基本方程。由上式可知：

(1)若取液柱上底面为液体表面,设液面上方压力为 $p_0$,液柱高度为 $h$,则流体静力学基本方程可表示为：

$$p_2=p_0+\rho gh$$

当液面上方的压力一定时,在静止液体内任一点压力的大小,与液体本身的密度和该点距液面的深度有关。因此,在静止的、连续的同一液体内,处于同一水平面上的各点,因其深度相同,其压力亦相等。此压力相等的水平面,称为等压面。

(2)当液面的上方压力 $p_0$ 有变化时,必将引起液体内部各点压力发生同样大小的变化。这种规律称为巴斯噶原理。

(3)式(3-11a)可改写为

$$(p_2-p_1)/\rho g=(z_1-z^2)=h \tag{3-11b}$$

由此可知,压力或压力差的大小可用液柱高度来表示。

推导上述方程时曾假设流体为不可压缩流体,即 $\rho$ 为常数。液体的密度可视为常数,而气体密度则随压力而改变,但考虑到气体密度随容器高低变化甚微,一般也可视为常数,故静力学基本方程亦适用于气体。值得注意

的是，积分范围内的流体只有一种而且是连续的，运用此方程时要注意这一条件。

**例 3－3**　贮油罐中盛有密度为 960 kg/m$^3$ 的重油，油面最高时离罐底 10.4m，油面上方与大气相通。罐侧壁下部有一直径(600 mm 的人孔，用盖压紧。圆孔的中心在罐底以上 800 mm。试求作用在人孔盖上的总压力。

**解**　先求作用于孔盖内侧的压力。作用于孔盖的平均压力等于作用于盖中心点的压力(可用积分结果证明)。以罐底为基准水平面，压力以表压计，则

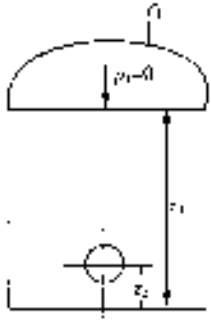
$$z_1 = 10.4 \text{ m} \qquad z_2 = 0.8 \text{ m} \qquad p_1 = 0$$

$$p_2 = p_1 + \rho g(z_1 - z_2) = 0 + 960 \times 9.81 \times (10.4 - 0.8) = 90400 \text{ Pa}$$

此为作用于孔益内侧的表压，作用于孔盖外侧的表压为零，故孔盖所受的平均压力为 90400 Pa。

作用于孔盖上的总压力：

$$P = pA = 90400 \times \frac{\pi}{4} \times 0.6^2 = 25600 \text{ N}$$



例 3－3　附图

## 四、流体静力学基本方程的应用

流体静力学方程的应用十分广泛，如流体在管道或设备内压力或压差的测量，液位的测量，液封高度的确定等。

### (一)压力测量

#### 1.U 形管液柱压差计

图 3－3 为 U 形管压差计，它是一根装有指示液的 U 形玻璃管。将 U 形管的两端与管道中的两截面相连通，若作用于 U 形管两端的压力 $p_1$ 和 $p_2$ 不等（图中 $p_1 > p_2$），则指示液就在 U 形管两端出现高差 $R$。利用 $R$ 的数值，根据静力学基本方程可确定流体两点之间的压力差。

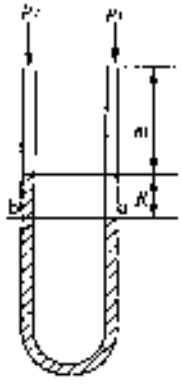


图 3－3　U 形管液柱压差计

需要说明的是，用作指示液的液体必须与被测流体不互溶，不起化学作用，且其密度要大于被测流体的密度。指示液随被测液体的不同而不同。常用的指示液有汞、四氯化碳、水和液体石蜡等。

在图 3－3 中，U 形管下部的液体是密度为 $\rho_0$ 的指示液，上部为被测流体，其密度为 $\rho$，图中 a、b 两点的压力是相等的，因为这两点都在同一种静止液体（指示液）的同一水平面上。通过此关系，便可确定（$p_1 - p_2$）的表示式。

根据流体静力学基本方程，从 U 形管右侧来计算，可得

$$p_a = p_1 + (m + R)\rho g$$

同理，从 U 形管的左侧计算，可得

$$p_b = p_2 + m\rho g + R\rho_0 g$$

因为

$$p_a = p_b$$

所以

$$p_1 + (m + R)\rho g = p_2 + m\rho g + R\rho_0 g$$

$$\Delta p = p_1 - p_2 = R(\rho_0 - \rho)g \qquad (3-12)$$

测量气体时，由于气体的密度 $\rho$ 比指示液的密度 $\rho_0$ 小得多，故 $\rho_0 - \rho \approx \rho_0$，式（3－12）可简化

为
$$\Delta p = p_1 - p_2 = R\rho_0 g \tag{3-12a}$$

图 3-4 所示是倒 U 形管压差计。该压差计是利用被测量液体本身作为指示液的上方一般为空气。压力差 $p_1 - p_2$。可根据液柱高度差 $R$ 按(3-12a)式进行计算,其中 $\rho_0$ 为被测流体的密度。

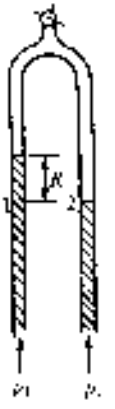
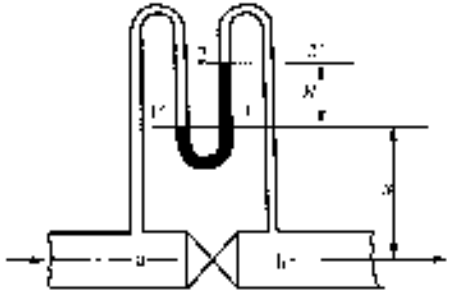


图 3-4　倒 U 形管压差计

例 3-4　如附图所示,常温水在管道中流过。为测定 a、b 两点的压力差,安装一 U 形压差计,指示液为汞。已知压差计读数 $R = 100\text{mmHg}$,试计算 a、b 两点的压力差为若干?已知水与汞的密度分别为 1000 kg/m$^3$ 及 1 3600 kg/m$^3$。



例 3-4　附图

解　取管道截面 a、b 处压力分别为 $p_a$ 与 $p_b$。根据流体静力学基本方程知,连续、静止的同一液体内同一水平面上各点压力相等的原理,则
$$p_1 = p_1',\ p_2 = p_2' \tag{a}$$

因

$$p_1' = p_a - x\rho_{H_2O}g$$

$$p_1 = R\rho_{Hg}g + p_2 = R\rho_{Hg}g + p_2'$$

$$= R\rho_{Hg}g + p_b - (R + x)\rho_{H_2O}g$$

根据式(a),$p_1 = p'_1$,则

$$p_a - p_b = x\rho_{H_2O}g + R\rho_{Hg}g - (R + x)\rho_{H_2O}g$$

$$= R(\rho_{Hg} - \rho_{H_2O})g$$

$$= 0.1 \times (1360 - 1000) \times 9.81 = 12.4 \text{ kPa}$$

2.斜管压差计

当被测量的流体压力或压差不大时,读数 $R$ 必然很小,为得到精确的读数,可采用如图 3-5 所示的斜管压差计。此时 $R'$与 $R$ 的关系为

$$R' = \frac{R}{\sin a} \tag{3-13}$$

式中 a 为倾斜角,其值愈小,则 $R'$值放大为 $R$ 的倍数愈大。

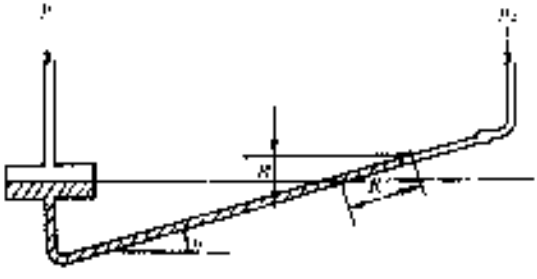


图 3-5 斜管压差计

3.微差压差计(双液体 U 形管压差计)

若被测流体的压差很小,采用斜管压差计无法读取(读数误差很大)时,则可采用双液体 U 形管压差计,其构造如图 3-6 所示。在 U 管中放置两种密度不同、互不相溶的指示液,管的上端有扩张室,扩张室有足够大的截面积,当读数 $R$ 变化时,两扩张室中液面不致有明显的变化。

由静力学基本方程可推出:

$$\Delta p = p_1 - p_2 = R(\rho_a - \rho_b)g \tag{3-14}$$

式中 $\rho_a$、$\rho_b$——分别表示重、轻两种指示液的密度,$kg/m^3$。

从上式可看出,对于一定的压差,$(\rho_a - \rho_b)$愈小则读数 $R$ 愈大,所以所

使用的两种指示液应符合以下条件：①密度很接近，即 $\Delta\rho$ 很小；②两指示剂之间不互溶，不发生化学反应；③指示剂 b 不与被测流体互溶。

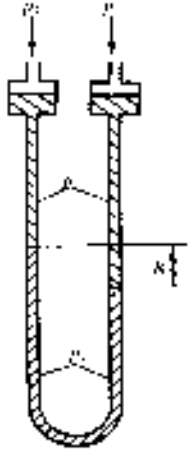


图 3－6　微差压差计

例 3－5　原采用普通 U 管压差计测量气体管路上两点的压力差，指示液用水，读数 $R$ 为 12 mm。为了放大读数，改用双液体 U 形管压差计，指示液 A 是含酒精 40% 的水溶液，密度为 920 kg/m$^3$；指示液 B 为煤油，密度为 850kg/m$^3$。问压差读数可以放大到多少？

解　因所测压差未变，故有

$$\Delta p = p_1 - p_2 = R\rho_{H_2O} g = R'(\rho_a - \rho_b) g$$

所以

$$R' = \frac{R\rho_{H_2O}}{\rho_a - \rho_b} = \frac{12 \times 1000}{920 - 850} = 171\text{mm}$$

计算表明，新读数可提高为原来的 171/12 = 14.3 倍。

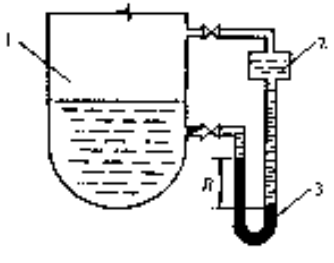


图 3－7　液面测量装置

(二)液面测定

工业生产中需要经常了解容器里液体的贮存量,或控制设备里液体的液面,因此要对液面进行测定。

有些液面测定方法是以流体静力学基本方程为基本原理的。

图 3-7 为用液柱压差计测量液面的示意图。将一装有指示液的 U 形管压差计 3 的两端分别与容器底部和平衡室(扩大室)2 相连,平衡室上方用气相平衡管与容器连接。平衡室中装的液体与容器里的液体相同。所装液体量能使平衡室里液面高度维持在容器液面容许到达的最高位置。压差计的读数 $R$ 大小反映容器里的液面高度,液面越高,读数越小。当液面达到最高容许高度时,压差计的读数为零。若把 U 形管压差计换上一个能够变换和传递压差读数的传感器,这种测量装置便可以与自动控制系统连接起来。

(三)确定液封高度

在化工生产中为了控制设备内气体压力不超过规定的数值以实现安全生产,常常装有如图 3-8 所示的安全液封(或称为水封)装置。其作用是当设备内压力超过规定值时,气体就从液封管排出,以确保设备操作的安全。

此外,液封还可用来防止气体外流,而且它的密封效果极佳。例如煤气柜通常用水来封住,以防止煤气泄漏,如图 3-9 所示。

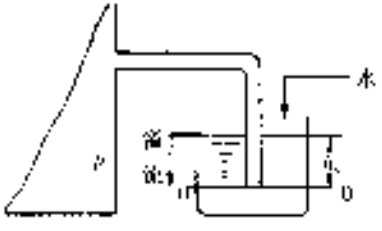



图 3-8 安全液封

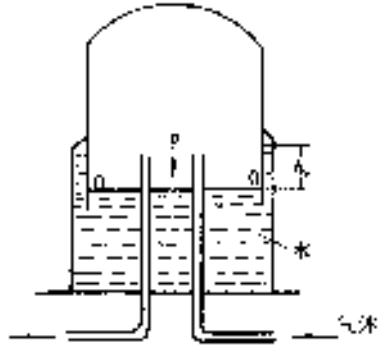



图 3-9 煤气柜水封

液封高度可根据静力学基本方程进行计算。设器内压力为 $p$(表压),水的密度为 $\rho$,则所需的液封高度 $h_0$ 应为:

$$h_0 = \frac{p}{\rho g} \tag{3-15}$$

为了保证安全，安全液封在实际安装时管子插入液面下的深度应比计算值略小些，而对于产生气体密封作用的液封来说，其值应比计算值略大些。

## 第二节　流体流动的基本方程

在化工过程中，流体大多是在密闭的管道内流动，流体在管内的流动规律可采用其流动基本方程来描述，基本方程包括连续性方程和柏努利方程，本节主要围绕这两个方程进行讨论。

### 一、流量与流速

#### （一）流量

流体在单位时间内流经管道任一截面的量称为流量，流量常分为体积流量和质量流量两种。

1. 体积流量

单位时间内流体流经管道任一截面的体积，称为体积流量，以 $q_v$ 表示，单位为 $m^3/s$。

2. 质量流量

单位时间内流体流经管道任一截面的质量，称为质量流量，以 $q_m$ 表示，其单位为 $kg/s$。

体积流量与质量流量之间的关系为：

$$q_m = \rho q_v \tag{3-26}$$

#### （二）流速

流体在单位时间内流经管道单位截面的量称为流速。

1. 平均流速

平均流速是指单位时间内流体质点在流动方向上所流经的距离。在工程上，一般是以体积流量除以管道截面积所得的商来表示流体在管道中的速度。以 $u$ 表示，单位为 $m/s$。

流量与流速关系为

$$u = \frac{q_v}{A} \tag{3-17}$$

$$q_m = \rho q_v = \rho A u \tag{3-18}$$

式中 $A$——管道的截面积，$m^2$。

2.质量流速

单位时间内流体流经管道单位截面的质量称为质量流速，以 $G$ 表示，单位为 $kg/(m^2 \cdot s)$。它与流速及流量的关系为

$$G = \frac{q_m}{A} = \frac{\rho A u}{A} = \rho u \tag{3-19}$$

由于气体的体积与温度、压力有关，所以，当温度、压力发生变化时，气体的体积流量及相应的流速也将随之改变，但其质量流量不变。此时，采用质量流速比较方便。

流量一般为生产任务所决定，而合理的流速则应根据经济权衡决定，一般液体流速为 0.5～3m/s，气体流速为 10～30m/s。常见流体在管道内的常用流速范围可参阅本章表 3-3。

例 3-6 以内任 105 mm 的钢管输送压力为 202.6 kPa、温度为 120℃的空气。已知空气在标准状态下的体积流量为 $630m^3/h$，试求此空气在管内的流速和质量流速。

解 在本例计算中，空气在标准状态下的流量应换算为操作状态下的流量。由于空气压力不高，可应用理想气体状态方程计算空气流量如下

$$\begin{aligned} q_v &= q_{v0}\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{p_0}{p}\right) \\ &= 630 \times \left(\frac{273.15+120}{273.15}\right) \times \frac{101.325}{202.6} \\ &= 453 m^3/h \end{aligned}$$

平均流速

$$u = \frac{q_v}{\frac{\pi}{4}d^2} = \frac{453/3600}{0.785 \times \left(\frac{105}{1000}\right)^2} = 14.5 m/s$$

取空气的平均摩尔质量为 $M_m = 289$ kg/kmol

则实际操作状态下空气的密度为

$$\rho = \left(\frac{28.9}{22.4}\right) \times \left(\frac{273.15}{173.15 + 120}\right) \times \left(\frac{202.6}{101.325}\right) = 1.8\text{kg/m}^3$$

依式(3 – 19),得质量流速

$$G = \rho u = 1.8 \times 14.5 = 26.1\ \text{kg/(m}^2 \cdot \text{s)}$$

## 二、稳定流动与不稳定流动

流体在管道中流动时,任一点上的流量、流速、压力等物理参数都不随时间而变化,只随空间位置而变化,这种流动称为稳定流动。

若流动的流体中,任一点上的物理参数,有部分或全部不仅随空间位置而变化,而且随时间而改变,这种流动称为不稳定流动。

如图 3 – 10(a)所示,若在排水过程中不断有水补充到桶内,使液面高度维持不变,则排水管中直径不等的各截面上水的平均速度虽然不同,但每一截面上的平均速度却是恒定的,并不随时间而变,这种流动属于稳定流动。

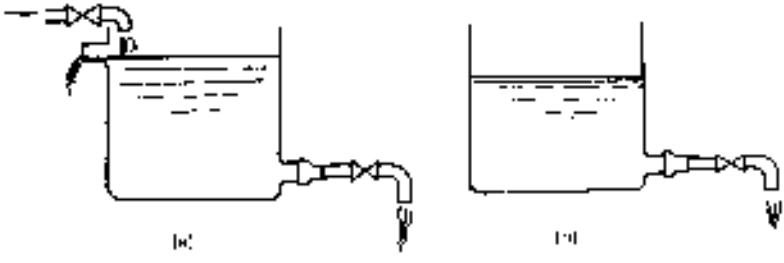


图 3 – 10　稳定流动与不稳定流动

(a)稳定流动(液面高度不变);(b)不稳定流动(液面高度随时改变)

如图 3 – 10(b)所示,若排水过程中并不向桶内补充水,则液面不断下降,各截面上的流速都随时间而变(减小),这种流动属于不稳定流动。

在工业实际生产中,连续生产过程中的流体流动,均可视为稳定流动,在开工或停工阶段,则可能属于不稳定流动。故除特别说明外,本书中所讨论的均为稳定流动。

## 三、物料衡算——连续性方程

对图 3 – 11 中的稳定流动体系,流体从截面 3 – 1 流入,从截面 3 – 2 流出。若在管道两截面之间无流体损失,根据质量衡算式知,从截面 3 – 1 进入

的流体质量流量 $q_{m1}$ ,应等于从截面 3 – 2 流出的流体质量流量 $q_{m2}$ ,即

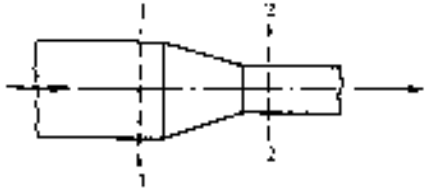


图 3 – 11　连续性方程式的推导

$$q_{m1} = q_{m2} \tag{3-20}$$

由式(3 – 18)有

$$\rho_1 A_1 u_1 = \rho_2 A_2 u_2 \tag{3-21}$$

此关系可适用于管道的任一截面,即

$$\rho A u = \text{常数} \tag{3-22}$$

上式称为连续性方程。对不可压缩流体,$\rho$ = 常数,则上式可简化为

$$A u = \text{常数} \tag{3-23}$$

由此可知,在连续稳定的不可压缩流体的流动中,单位时间内通过管路各截面的体积流量也相等,即流体流速与管道的截面积成反比。截面积愈大之处流速愈小,反之亦然。

对于圆形管道,由式(3 – 23)可得

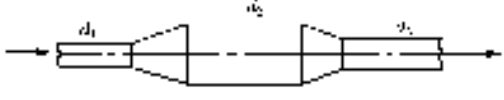
$$\frac{\pi}{4} d_1^2 u_1 = \frac{\pi}{4} d_2^2 u_2$$

或

$$u_1 / u_2 = (d_2 / d_1)^2 \tag{3-24}$$

式中 $d_1$ 及 $d_2$。分别为管道上截面 1 和截面 2 处的管内径。上式说明不可压缩流体在管道中的流速与管道内径的平方成反比。

例 3 – 7　如附图所示的输水管道,管内径为:



例 3 – 7　附图

$d_1$ = 25 mm ;$d_2$ = 100 mm ;$d_3$ = 50 mm。

(1)当流量为 4 L/s 时,各管段的平均流速为若干?

(2)当流量增至 8 L/s 或减至 2L/s 时,平均流速如何变化?

解　(1)根据式(3 – 17),则

$$u_1 = \frac{q_v}{A_1} = \frac{4 \times 10^{-3}}{\frac{\pi}{4} \times (25 \times 10^{-3})^2} = 8.15\text{m/s}$$

由式(3 – 24),则

$$u_2 = u_1 (\frac{d_1}{d_2})^2 = 8.15 \times (\frac{25}{100})^2 = 0.51\text{m/s}$$

$$u_3 = u_1 (\frac{d_1}{d_3})^2 = 8.15 \times (\frac{25}{50})^2 = 2.04\text{m/s}$$

(2)各截面流速比例保持不变,流量增至 8 L/s 时,流量增为原来的 2 倍,则各段流速亦增加至 2 倍,即

$$u_1 = 16.3\ \text{m/s}, u_2 = 1.02\ \text{m/s}, u_3 = 4.08\ \text{m/s}$$

流量减小至 2 L/s 时,即流量减小 1/2,各段流速亦为原值的 1/2,即

$$u_1 = 4.08\ \text{m/s}, u_2 = 0.26\ \text{m/s}, u_3 = 1.02\ \text{m/s}$$

## 四、流体总能量衡算

对流体的流动过程,除掌握体系的物料衡算外,还要了解流体流动体系中的能量形式与各种能量形式间的转换关系。如图 3 – 12 所示,在稳定流动条件下,单位时间内有质量为 $m$(kg)的流体通过截面 3 – 1 进入划定体积(研究系统),亦必有质量为 $m$ 的流体从截面 3 – 2 送出。流体本身具有一定的能量,它便携带能量输入划定体积或从划定体积输出。流体进出划定体积时输入或输出的能量包括以下几项:

(1)内能　内能是物质内部的能量总和,由原子与分子的运动及彼此的相互作用而产生。从宏观的角度看,它与流体的温度有关,而压力的影响一般可忽略。单位质量流体的内能以 $U$ 表示,单位为 J/kg,故

质量为 $m$ 的流体的内能 $= mU$

$$[mU]^{*①} = \text{kg} \cdot \text{J/kg} = J$$

① 本书于物理符号之外加一方括号,表示此物理量的单位(或因次),故[mU]代表"mU 的单位(或因此)"。

(2)位能　位能是流体因处于重力场内具有的能量。流体所处的高度不同,具有的位能不同。位能的大小与规定的基准水平面有关。如图 3 – 12 上的 0 – 0′为基准水平面,若流体与基准水平面的垂直距离为 $z$(在此水平面以上 $z$ 值为正,以下为负),则位能等于将流体提升距离 $z$ 所需功,故

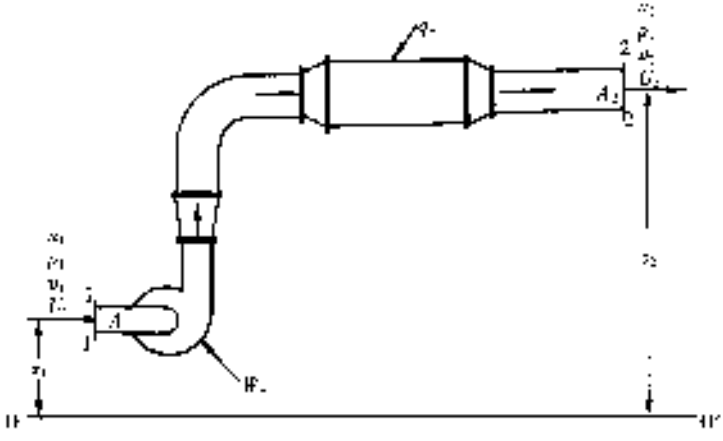


图 3 – 12　稳定的流体流动系统

质量为 $m$ 的流体的位能 = $mgz$

$$[mgz] = \text{kg}\cdot(\text{m/s}^2)\cdot\text{m} = \text{N}\cdot\text{m} = \text{J}$$

(3)动能　流体因运动而具有的能量,其大小等于将流体从静止加速到流速 $u$ 所需功。

质量为 $m$ 的流体的动能 = $mu^2/2$

$$[mu^2/2] = \text{kg}\cdot(\text{m/s})^2 = \text{kg}\cdot(\text{m/s}^2)\cdot\text{m} = \text{J}$$

(4)压力能　将流体压进划定体积时需要对抗压力作功。所做的功便成为流体的压力能输入划定体积。

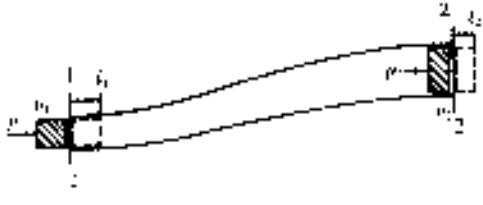


图 3 – 13　压力能或流动功示意图

参看图 3 – 13,流体通过某截面时所受到上游的总压力为：

$$P = pA$$

若质量为 $m$ 的流体体积为 $V$,则通过该截面所走的距离为：

$$l = V/A$$

将质量为 $m$ 的流体压过该截面的功便为：

$$Pl = (pA)(V/A) = pV$$

这种功是在流体流动时才出现的,因此称流动功。流体进入划定体积后,这种功便成为流体的压力能而输入划定体积;同样,流体流出划定体积时,流体的压力能从划定体积输出。故得：

$$\text{质量为 } m \text{ 的流体的压力能} = pV$$

$$[pV] = (\mathrm{N/m^2})\cdot \mathrm{m^3} = \mathrm{N\cdot m} = \mathrm{J}$$

因此,质量为 $m$ 的流体所具有的总能量 $mE$ 为上述四项之和：

$$mE = mU + mgz + mU^2/2 + pV$$

此为伴随流体进、出划定体积而输入或输出的能量。除此之外,能量也可以通过其他外界条件与划定体积进行交换,其主要形式有：

(1)热　若管路上连接有加热器或冷却器,流体通过时便吸热或放热。若每单位质量流体通过划定体积的过程中所交换的热为 $q_e$,则

$$\text{质量为 } m \text{ 的流体所交换的热} = mq_e$$

$$[mq_e] = \mathrm{kg\cdot J/kg} = \mathrm{J}$$

当流体吸入热量时,$q_e$ 为正值,放出热量时对,$q_e$ 为负值。

(2)功　若管路上安装了泵或鼓风机等流体输送机械向流体作功,便有外界能量输入到划定体积内。反之,流体也可以通过水力机械等向外界作功而输出能量。若每单位质量流体通过划定体积的过程中所接受的外功为 $h_e$,则

$$\text{质量为 } m \text{ 的流体所接受的功} = mh_e$$

$$[mh_e] = \mathrm{kg\cdot J/kg} = \mathrm{J}$$

流体接受外功时,$h_e$ 为正值,向外界作功时,$h_e$ 为负值。

若将伴随流体通过截面 1 输入划定体积的能量用下标 1 标明,经过截面 2 从划定体积输出的能量用下标 2 标明,则对图 3 – 12 所示流动系统作总能

量衡算，衡算式为：

$$mU_1 + mgz_1 + mu_1^2/2 + p_1V_1 + mq_e + mh_e = mU_2 + mgz_2 + mu_2^2/2 + p_2V_2$$

将上式中的每一项除以 m，$V/m = \upsilon$ 代表流体的比容，则以单位质量流体为基准的稳定流动过程的总能量衡算式（式中各项的单位均为 J/kg）为：

$$U_1 + gz_1 + u_{1/2}^1 + p_1\upsilon_1 + q_e + h_e = U_2 + gz_2 + u_2^2/2 + p_2\upsilon_2 \quad (3-26)$$

$$\Delta U + g\Delta z + \Delta(u^2)/2 + \Delta(p\upsilon) = q_e + h_e \quad (3-26a)$$

式（3－26）中所包括的能量可分为两类，一类是机械能，即位能、动能、压力能，功也可以归入此类，此类能量在流体流动过程中可以相互转变，亦可转变为热或流体的内能。另一类包括内能和热，这二者在流动系统内不能直接转变为用于输送流体的机械能。

## 五、机械能衡算——柏努利方程

### （一）柏努利方程

流体在管内流动时要作功以克服流动的阻力，故其机械能有所消耗。消耗了的机械能转化为热，此热不能自动地变回机械能，只是将流体的温度略微升高，即略微增加流体的内能。若按等温流动考虑，则此微热也可以视为散失到流动系统以外去。既然机械能衡算中不计入内能与热，则因克服流动阻力而消耗掉的机械能便应作为散失到划定体积以外的能量而列入输出项中，即在衡算式的输出项目中增加 $h_f$——每单位质量流体通过划定体积的过程中所损失的能量，其单位与 $h_e$ 相同，为 J/kg。

设流体是不可压缩的，式（3－26）中的 $\upsilon_1 = \upsilon_2\upsilon = 1/\rho$ 流动系统中无热交换器，式中 $q_e = 0$ 流体温度不变，则 $U_1 = U_2$。

式（3－26）、（3－26a）于是成为：

$$gz_1 + \frac{u_1^2}{2} + \frac{p_1}{\rho} + h_e = gz_2 + \frac{u_2^2}{2} + \frac{p_2}{\rho} + h_f \quad (3-27)$$

即

$$g\Delta z + \frac{\Delta(u^2)}{2} + \frac{\Delta p}{\rho} = h_e - h_f \quad (3-27a)$$

若流体为理想流体，其流动过程中不产生流动阻力，流体流动的能量损

失 $h_f=0$，在没有外界动力加入的条件下（即 $h_e=0$），式（3－27）可简化得理想流体的机械能衡算式：

$$gz_1+\frac{u_1^2}{2}+\frac{p_1}{\rho}=gz_2+\frac{u_2^2}{2}+\frac{p_2}{\rho} \tag{3-28}$$

一般将式（3－28）称为柏努利方程。式（3－27）、（3－27a）为实际流体的机械能衡算式，习惯上也称为柏努利方程或扩展了的柏努利方程。

可压缩流体因 $\rho$ 不为常数，其机械能衡算式将稍后讨论。

（二）柏努利方程的讨论

上面从流体流动体系的总能量衡算出发，推导出柏努利方程，现对这一方程式进行如下讨论：

①柏努利方程（3－28）只适用于不可压缩的理想流体作稳定流动而无外功输入的情况。柏努利方程表明，单位质量流体在任一截面上所具有的位能、动能和静压能之和是一个常数。这一总和称为总机械能，用 $E$ 表示，单位 J/kg。在任一截面上 1 kg 理想流体的总机械能相同，而各种形式的机械能不一定相等，可以相互转换。

②在扩展的柏努利方程（3－27）中，可以看出，对于非理想流体，由于存在流动过程中的能量损失，如果无外功加入时，系统的总机械能沿流动方向将逐渐减小。换句话说，对于实际流体，在管路内流动时，上游截面处的总机械能应大于下游截面处的总机械能。

③对式（3－27）中各个量的物理意义应当十分清楚。值得提出的是，位能、动能、静压能三项是处于某个截面上的流体本身所具有的能量，外部功 $h_e$ 和能量损失 $h_f$ 则是流体流动过程中所获得或消耗的能量，$h_e$ 是输送设备对单位质量流体所作的有效功。单位时间输送设备对流体所作的有效功，称作功率，用 $P_e$ 表示：

$$P_e=q_m h_e=q_v\rho h_e \tag{3-29}$$

④当体系无外功，且处于静止状态时，因 $u=0$，无流动则无阻力，$h_f=0$，柏努利方程变为：

$$z_1+\frac{p_1}{\rho g}=z_2+\frac{p_2}{\rho g}$$

此式即是流体静力学基本方程。由此可见，流体的静止状态不过是流动

状态的一个特例，柏努利方程也包含了流体静止状态的规律。

⑤柏努利方程是基于流体流动系统的机械能衡算关系式导出的，若衡算采用不同基准，则可得到柏努利方程的几种不同形式。

式(3－27)是以单位质量流体为衡算基准得到的关系式，式中各项的单位为 J/kg。

若以单位体积流体为衡算基准，则得

$$\rho g z_1 + \frac{\rho u_1^2}{2} + p_1 + \rho h_e = \rho g z_2 + \frac{\rho u_2^2}{2} + p_2 + \rho h_f \tag{3-30}$$

式中各项的单位为 Pa。

以单位重量流体为衡算基准，则得

$$z_1 + \frac{u_1^2}{2g} + \frac{p_1}{\rho g} + H_e = z_2 + \frac{u_2^2}{2g} + \frac{p_2}{\rho g} + H_f \tag{3-31}$$

式中，$H_e = h_e/g$，$H_f = h_f/g$，各项单位为 m。$z$，$\frac{u^2}{2g}$，$\frac{p}{\rho g}$分别称为位压头，动压头，静压头。

实践证明，不同情况采用不同形式的柏努利方程进行计算往往比较方便。

⑥对于可压缩流体的流动，当所取系统两截面之间的压力变化小于原来压力的 20%(即 $\left|\frac{p_1 - p_2}{p_1}\right| < 20\%$)时，仍可使用式(3－27)进行计算。式中的流体密度应以两截面之阀流体的平均密度 $\rho_m$ 代替，这种处理方法带来的误差在工程计算中是可以允许的。

## 六、机械能衡算式的应用

机械能衡算式(柏努利方程)是流体流动的基本方程式，它的应用范围很广。就工业生产过程来说，该方程式除用来分析和解决流体输送有关的问题外，还用于流体流动过程中流量的测定以及调节间流通能力的计算等。下面举例说明机械能衡算式的应用。

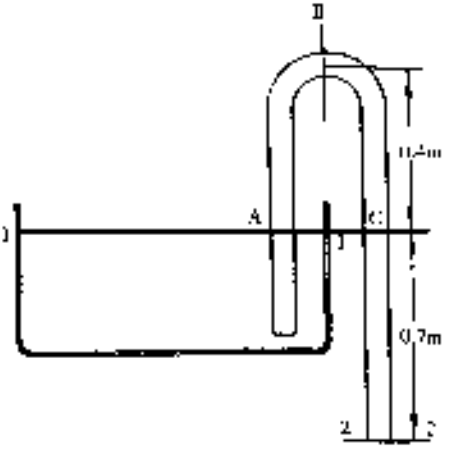
例 3－8　水槽中的水经虹吸管流出，如附图所示，设流动阻力可以不计，求管内水的流速及截面 A(管内)、B、C 三处的静压力。管径不变，大气压

为 101.3 kPa。

解(1)求管内水的流速

因无外功加入,流动阻力可以忽略不计,于是由式(3－31)得:

$$z_1 + \frac{u_1^2}{2g} + \frac{p_1}{\rho g} = z_2 + \frac{u_2^2}{2g} + \frac{p_2}{\rho g}$$




例 3－8　附图

取槽内液面为花面 1,管出口为截面 2,又以截面 2 为计算位能的基准水平面,则

$$u_1 = 0\text{(液面下降的速度可视为零)}$$

$$p_1 = p_2 = 1.013 \times 10^5\ \text{Pa}$$

$$z_1 = 0.7\ \text{m}$$

$$z_2 = 0$$

将已知数据代入上式得:

$$0.7 = \frac{u_2^2}{2g}$$

$$u_2 = \sqrt{0.7 \times 2g} = 3.71\ \text{m/s}$$

由于管径不变,故水在管内各截面上流速均为 3.71 m/s,速度头均为 0.7 m。

(2)求各截面上的压力

系统内无泵,阻力又可不计,故任一截面上的总压头相等。按截面 1 算出其值为

$$H = z_1 + \frac{u_1^2}{2g} + \frac{p_1}{\rho g} = 0.7 + \frac{101.3 \times 10^3}{1000 \times 9.81} = 11.03\text{m}$$

利用此总压头数值可以分别求得各截面上的静压头与压力。

截面 A：

$$\frac{p_A}{\rho g} = H - z_A - \frac{u_A^2}{2g}$$

$$= 11.03 - 0.7 - 0.7 = 9.63\ \text{mH}_2\text{O}$$

$$p_A = 9.63\ \text{mH}_2\text{O} = 9.44 \times 10^4\ \text{Pa}$$

截面 B：

$$\frac{p_B}{\rho g} = \text{H} - z_B - \frac{u_B^2}{2g}$$

$$= 11.03 - 1.1 - 0.7 = 9.23\ \text{mH}_2\text{O}$$

$$p_B = 9.23\ \text{mH}_2\text{O} = 9.05 \times 10^4\ \text{Pa}$$

截面 C：

$$\frac{p_c}{\rho g} = H - z_C - \frac{u_C^2}{2g} = 11.03 - 0.7 - 0.7$$

$$= 9.63\ \text{mH}_2\text{O}$$

$$p_C = 9.63\ \text{mH}_2\text{O} = 9.44 \times 10_4\ \text{Pa}$$

可见，以上三个截面的绝压均小于大气压力（即为负压）。思考本题中 B 点最高可以高出槽中水面多少米。

例 3－9　水平通风管道某处的直径自 300 mm 渐缩到 200 mm，为了粗略估计其中空气的流量，在锥形接头两端各引出一个测压口与 U 管压差计相连，用水作指示液测得读数为 $R = 50$ mm。设空气流过锥形接头的阻力可以忽略，求空气的体积流量。空气的密度为 1.2 kg/m$^3$。

解　按题意作出解题示意图。

通风管内空气温度不变，压力变化也很小，从而可用不可压缩流体的机械能衡算公式计算，采用式（3－27）。因管道水平，$z_1 = z_2$；无外功加入，$h_e = 0$；阻力可忽略，$h_f = 0$，故该式可简化为：

$$\frac{u_1^2}{2} + \frac{p_1}{\rho} = \frac{u_2^2}{2} + \frac{p_2}{\rho}$$

$p_1$ 与 $p_2$ 之差可据 U 管压差计读数利用式（3－12a）计算得：

$$p_1 - p_2 = \rho_A gR = (1000)(9.81)(0.05) = 490.5\ \text{Pa}$$

于是得：

$$\frac{u_2^2 - u_1^2}{2} = \frac{p_1 - p_2}{\rho} = \frac{490.5}{1.2} = 408.8$$

$$u_2^2 - u_1^2 = 817.6 \tag{a}$$

$u_2$ 与 $u_1$ 的另一关系为连续性方程：

$$u_2 = u_1\left(\frac{A_1}{A_2}\right) = u_1\left(\frac{d_1}{d_2}\right)^2 = u_1\left(\frac{0.3}{0.2}\right)^2 \tag{b}$$

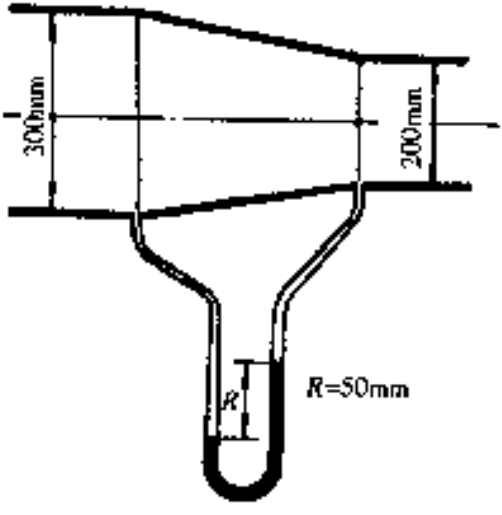
$$u_2 = 2.25u_1$$

将式(b)代入式(a)解得：

$$u_1 = 14.2 \text{ m/s}$$

体积流量：

$$q_v = \frac{\pi}{4}(0.3)^2(14.2) = 1.0 \text{ m}^3/\text{s}$$




例 3－9　附图

**例 3－10**　如图，用泵将水从水池输送到高处的密闭容器，输水量为 15 $m^3/h$。输水管的内径为 53 mm，其出口位于水池液面以上 20 m，伸入压力为 600 kPa(表压)的容器内。水在管路内机械能损耗为 60 J/kg。试计算输送所需的有效功率。设泵的效率为 0.6，求泵的输入功率。

**解**　取池内水面为截面 1，并作为基准面；输水管出口为截面 2，则式(3

– 27)中：

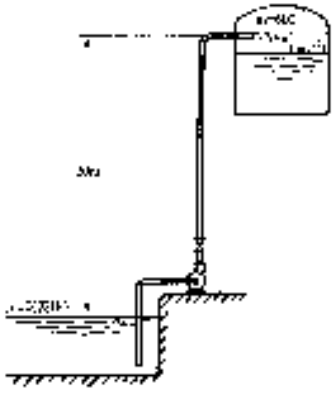
$$z_1 = 0, z_2 = 20 \text{ m}$$

$$p_1 = 0(\text{表压}), p_2 = 600 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$u_1 = 0, u_2 = \frac{15/3600}{(\pi/4)(0.053)^2} = 1.89 \text{ m/s}$$

$$h_f = 60 \text{ J/kg}$$

由式(3 – 27)：



例 3 – 10　附图

$$gz_1 + \frac{u_1^2}{2} + \frac{p_1}{\rho} + h_e = gz_2 + \frac{u_2^2}{2} + \frac{p_2}{\rho} + h_f$$

代入各已知值：

$$0 + 0 + 0 + h_e$$

$$= (20)(9.81) + 1.89^2/2 + 6.00 \times 10^5/1000 + 60$$

$$h_e = 196.2 + 1.79 + 600 + 60 = 858 \text{ J/kg}$$

此结果表明每 kg 水要取得 858 J 的机械能才能从水池升到容器，换言之，泵要对每 kg 水作 858 J 的有效功，从泵轴加入的功(轴功)比有效功要大，因为泵内亦有各种能量损耗，即泵的输入功(轴功)并非全部都是有效的。

泵对每 kg 水所作有效功乘以水的质量流量(kg/s)，便为单位时间的有效功，即有效功率或输出功率。

质量流量　　$q_m = (15/3600)(1000) = 4.17 \text{ kg/s}$

有效功率　　$P_e = q_m h_e = 4.17 \times 858 = 3578 \text{ J/s} = 3.58 \text{ kW}$

泵的轴功率等于有效功率除以效率，故

泵的轴功率　　$P = 3.58/0.6 = 5.97\ \text{kW}$

将前面数例的求解方法加以综合，可以总结出柏努利方程在应用中必须注意的问题：

①根据题意绘出流程示意图，选择上、下游截面 1、2 以确定机械能衡算范围。两截面之间的流体必须是连续不断的。选定截面时，应注意使所求的物理量能在截面之一反映出来（若求泵的功率则两截面应选在泵的两侧），截面上的其他各量应为已知或易于求得的。

②确定基准水平面。一般将基准水平面选择在已选出的一个截面上，以方便运算。若所选截面不呈水平，则 $z$ 值可取该截面中心点至基准水平面的垂直距离。

③注意使用单位的一致性，最好将有关数值按统一的 SI 单位先行列出。两截面上的压力可都采用表压或部用绝压，通常以用表压较为方便。

④衡算范围内的阻力损失和外加功不能遗漏。

以上的几个例题，都未涉及机械能损耗（或压头损失）的计算，对此不是忽略就是给定一个值，以使机械能衡算得以进行。其原因是至今只限于对流动作宏观分析，未考虑到划定体积内的变化细情。要分析引起机械能损耗的内在因素，建立计算流动阻力的关系式，必须先对流体流动时其内部质点的运动状况加以考察。

## 第三节　管内流体流动现象

在使用柏努刊方程进行流体流动过程有关参数计算时，必须先确定机械能损失的数值。本节将讨论能量损失产生的原因及管内速度分布等，为讨论流体流动时的阻力计算提供必要的基础。

## 一、粘度

### (一)牛顿粘性定律

1.粘性

流体流动时,流体层间会产生相互的作用力,这种作用力称为剪切力(粘性力),流体受剪切力作用时,流体本身具有抵抗剪切力形变的物理特性,称为粘性。流体粘性越大,其流动性就越小。实际流体都有粘性,但各种流体的粘性差别很大,如空气、水的粘性小,而甘油、油类粘性大。同时,须特别注意,粘性是流体在流动中表现出来的一种物理属性。

2.牛顿粘性定律

设有上下两块平行放置而相距很近的平板,两板间充满着静止的液体,如图 3 – 14 所示。若将下板固定,对上板施加一恒定的外力,使上板以较小的速度作平行于下板的等速直线运动,则板间的液体也随之移动。紧靠上层平板的液体,因附着在板面上,具有与平板相同的速度;而紧靠下层板面的液体,也因附着于板面而静止不动;在两层平板之间液体中形成上大下小的流速分布。此两平板间的液体可看成为许多平行于平板的流体层,层与层之间存在着速度差,即各液层之间存在着相对运动。由于液体分子间的引力以及分子的无规则热运动的结果,速度较快的液层对其相邻的速度较慢的液层,有着拖动其向运动方向前进的力。此时速度较慢的液层,对其上速度较快的液层也作用着一个大小相等、方向相反的力,从而阻碍较快的液层的运动。这种运动着的流体内部相邻两流体层间由于分子运动而产生的相互作用力,称为流体的内摩擦力或粘滞力。流体运动时内摩擦力的大小,体现了流体粘性的大小。

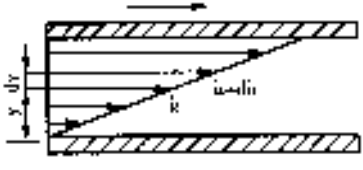


图 3 – 14　平板间流体速度变化图

由图 3 – 14 可见,若 $y$ 处流体层的速度为 $u$,在其垂直距离为 $dy$ 处的邻

近流体层的速度为 $\dot{u}+d\dot{u}$，则 $\frac{d\dot{u}}{dy}$ 表示速度沿法线方向上的变化率，称为速度梯度。实验证明，两流体层之间单位面积上的内摩擦力（或称为剪应力）$\tau$ 与垂直于流动方向的速度梯度成正比。即

$$\tau=\mu\frac{d\dot{u}}{dy} \tag{3-32}$$

式中 $\mu$ 为比例系数，称为粘性系数，或动力粘度，简称粘度。此式所表示的关系称为牛顿粘性定律。

3.粘度

粘度是用来度量流体粘性大小的物理量。由式（3-32）可见，当 $\frac{d\dot{u}}{dy}=1$ 时，$\mu=\tau$，所以粘度的物理意义为：当 $\frac{d\dot{u}}{dy}=1$ 时，单位面积上所产生的内摩擦力大小。显然，流体的粘度越大，在流动时产生的内摩擦力也就越大。

在 SI 制中粘度的单位为：

$$[\mu]=\left[\frac{\tau}{\frac{d\dot{u}}{dy}}\right]=\frac{N/m^2}{\frac{m/s}{m}}=\frac{N\cdot s}{m^2}=Pa\cdot s$$

在物理单位制中，粘度的单位为泊：

$$[\mu]=\left[\frac{\tau}{\frac{d\dot{u}}{dy}}\right]=\frac{dyn/cm^2}{\frac{cm/s}{cm}}=\frac{dyn\cdot s}{cm^2}=P(泊)$$

在实际应用中通常用泊的百分之一作为粘度的单位，称为厘泊，并以符号 cP 表示之。不少手册中所载的粘度值以厘泊表示。例如水在 20℃时的粘度为 1 cP。

厘泊与法定单位 Pa·s 之间的换算关系如下：

$$1\ cP=0.01\frac{dyn\cdot s}{cm^2}=10^{-2}\times\frac{10^{-5}N\cdot s}{10^{-4}m^2}=10^{-3}Pa\cdot s$$

此外，流体粘性的大小还可以采用流体粘度 $\mu$ 与密度 $\rho$ 之比来表示，称为运动粘度，用符号 $\nu$ 表示

$$\nu=\frac{\mu}{\rho} \tag{3-33}$$

运动粘度的法定计量单位为 $m^2/s$。在物理单位制中的单位为。$cm^2/s$，称为沲，用 St 表示。拖的百分之一称为厘拖，用符号 cSt 表示，它们的换算关系如下：

$$1\ St = 100\ cSt = 10^{-4}\ m^2/s$$

粘度和运动粘度是流体的物性常数，其数值因流体不同而异。一般来说，温度对流体粘度的影响较大，当温度升高时，液体的粘度减小，而气体的粘度增大。压力对液体粘度的影响很小，可忽略不计，而气体的粘度，除非在极高或极低的压力下，可以认为与压力无关。

各种液体和气体的粘度数据，均由实验测定。一些液体和气体的粘度可根据温度从有关手册或本书附录中查得。应该注意的是，混合物的粘度一般通过实验测定，当缺乏数据时，可采用专门的经验公式估算。

(二)流体中的动量传递

在图 3－14 中，沿流动方向相邻两流体层由于速度的不同，它们的动量也就不同。速度较快的流体层中的流体分子，在随机运动的过程中有一些进入速度较慢的流体层中，与速度较慢的流体分子互相碰撞，使速度较慢的分子速度加快，动量增大。同时，速度较慢的流体层中亦有同量分子进入速度较快的流体层。流体层之间的分子交换使动量从速度大的流体层向速度小的流体层传递。由此可见，分子动量传递是由于流体层之间速度不等，动量从速度大处向速度小处传递，这与在物体内部因温度不同，有热量从温度高处向温度低处传递是相似的。

牛顿粘性定律表达式就是表示这种分子动量传递的。式(3－32)可改写成下列形式

$$\tau = \frac{\mu}{\rho}\frac{\mathrm{d}(\rho\dot{u})}{\mathrm{d}y}$$

由于 $\nu = \frac{\mu}{\rho}$，则

$$\tau = \nu\ \frac{\mathrm{d}(\rho\dot{u})}{\mathrm{d}y} \tag{3-34}$$

式中 $\rho\dot{u} = \frac{m\dot{u}}{V}$ 为单位体积流体的动量，$\frac{\mathrm{d}(\rho\dot{u})}{\mathrm{d}y}$ 为动量梯度。而剪应力的单位可表示为

$$[\tau]=\frac{N}{m^2}=\frac{kg\cdot m/s^2}{m^2}=\frac{kg\cdot m/s}{m^2\cdot s}$$

因此，剪应力可看做单位时间单位面积传递的动量，称为动量传递速率，动量传递速率与动量梯度成正比。

## 二、流体流动类型

### （一）雷诺实验

英国科学家雷诺（Reynolds）于 1883 年在实验中进行了流体流动类型的观察。在图 3－15 所示的雷诺实验装置中，有一入口为喇叭状的玻璃管浸没在透明的水槽内，管出口有调节水流量用的阀门，水槽上方的小瓶内充有有色液体。实验时，有色液体从瓶中流出，经喇叭口中心处的针状细管流入管内。从有色液体的流动情况可以观察到管内水流中质点的运动情况。

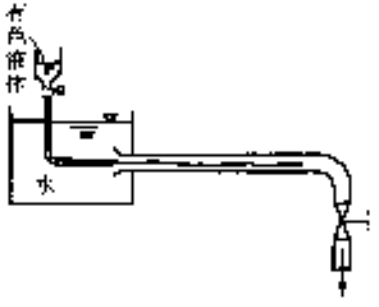



图 3－15　雷诺实验装置

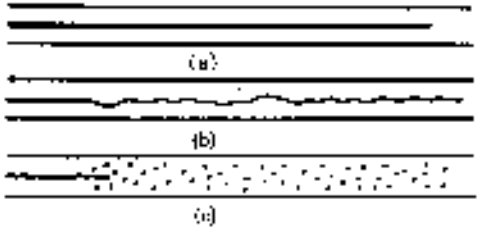



图 3－16　流体流动类型示意图

实验观察结果如图 3－16 所示，当流体的流速小时，管中心的有色液体在管内沿轴线方向成一条轮廓清晰的细直线，平稳地流过整根玻璃管，与旁侧的水不相混合，如图 3－16(a)，表明流体质点在管内都是沿着与管轴平行的方向作直线运动。当开大阀门使水流速逐渐增大到一定数值时，呈直线流

动的有色细流便开始出现波动而成波浪形细线，并且不规则地波动，如图 3－16(b)。流速继续增大，细线的波动加剧，然后被冲断而向四周散开，最后可使整个玻璃管中的水呈现均匀的颜色，如图 3－16(c)。显然，此时流体的流动状况已发生了显著的变化。

上述实验表明 流体在管道中的流动状态可分为两种类型。

①若流体质点始终沿着与管轴平行的方向作直线运动，如图 3－16(a)所示，质点之间互不混合、互不干扰。充满整个管的流体就如一层一层的同心圆筒在平行地流动，这种流动状态称为层流或滞流。

②若流体质点作杂乱无章、无规则的运动，如图 3－16(c)所示，则表明流体质点除沿着管道向前流动外，各质点的运动速度在大小和方向上都随时发生变化，于是质点间彼此碰撞并互相混合，这种流动状态称为湍流或紊流。

(二)雷诺数

雷诺采用不同的流体和不同的管径进行多次实验，获得的实验结果表明 影响流体流动类型的因素，除了流体的流速 $u$ 外，还有管径 $d$，流体密度 $\rho$ 产和流体的粘度 $\mu$。其中 $\mu$、$d$、$\rho$ 越大，$\mu$ 越小，就越容易实现流体从层流向湍流的转化。雷诺将这四个因素组成一个复合数群 $\frac{du\rho}{\mu}$，用来判断流体流动类型。这一数群称为雷诺准数或雷诺数，用 $Re$ 表示。雷诺准数的定义和因次为：

$$Re = \frac{du\rho}{\mu}$$

$$[Re] = \left[\frac{du\rho}{\mu}\right] = \frac{\mathrm{m(m/s)(kg/m^3)}}{\mathrm{N\cdot s/m^2}} = \mathrm{m^0 kg^0 s^0}$$

可见 $Re$ 是一个无因次的数群，不管采用哪一种统一的单位制，$Re$ 准数的数值都是一样的。

根据实验，流体在圆形直管内流动时：

当 $Re \leqslant 2000$ 时流动形态为稳定的层流；

当 $Re \geqslant 4000$ 时流动形态为稳定的湍流；

当 $2000 < Re < 4000$ 时，称为过渡流，它不是一种流型，而是流体处于不稳定的过渡状态。流动处于不稳定状态，流动可能是层流，也可能是湍流，与

外界条件的干扰情况有关。例如，流体进入管子之前，若有截面突然改变、有障碍物存在、锐角入口、外来的轻微震动等，都会促成湍流的发生。这一范围称为过渡区。

$Re$ 准数的大小不仅作为层流与湍流的判断依据，而且在很多地方都有广泛应用，使用时要注意单位统一。另外，还要注意 $d$ 有时是直径，有时是其他定性尺寸。

**例 3－11**　有一内径为 25 mm 的水管，如管中流速为 1.0 m/s，水温为 20℃。求：

(1)管道中水的流动类型；

(2)管道内水保持层流状态的最大流速。

**解**　(1)20℃时水的粘度为 $10^{-3}$ Pa·s，密度为 998.2 kg/m$^3$，管中雷诺数为

$$Re = \frac{du\rho}{\mu} = \frac{0.025 \times 1 \times 998.2}{\frac{1}{1000}} = 2.5 \times 10^4 > 4000$$

故管中为湍流。

(2)因层流最大雷诺数为 2000，即

$$Re = \frac{du_{\max}\rho}{\mu} = 2000$$

故水保持层流的最大流速

$$u_{\max} = \frac{2000 \times 0.001}{0.025 \times 998.2} = 0.08\text{m/s}$$

## 三、流体在圆管内的速度分布

流体在圆管内的速度分布是指流体流动时，管截面上质点的轴向速度沿半径变化的规律。

如图 3－17 所示，设流体在半径为 $R$ 的水平直管内流动，于管轴处取一半径为 $r$，长度为 $l$ 的流体柱，作用于流体两端面的压力分别为 $p_1$ 和 $p_2$。

这一流体柱有三个面：1－1 处的圆形截面；2－2 处的圆形截面；圆柱体的侧面。这三个面分别受力如下：

1－1 截面受到总压力 $p_1\pi r^2$，方向与流动方向相同；

2－2 截面受到总压力 $p_2\pi r^2$，方向与流动方向相反；

侧面受到的力是剪切力，如单位面积的力为，$\tau$（剪应力），则总和为了 $\tau$（$2\pi rl$），方向与流动方向相反。

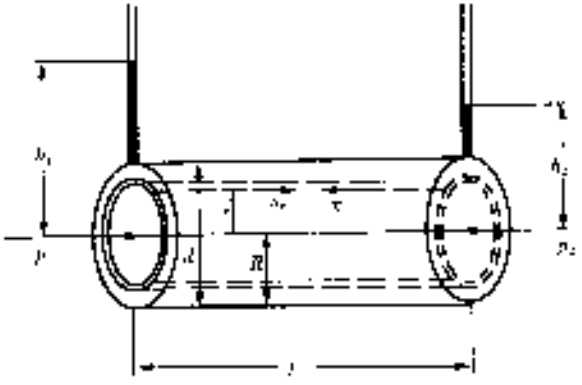


图 3－17　流体在圆管内速度分布曲线的推导

末项可以视为流体柱流动所遇到的阻力，而前面两项的合力（$p_1 - p_2$）$\pi r^2$ 则是流动的推动力。

当流体作稳态流动时，推动力与阻力相等，所以

$$(p_1 - p_2)\pi r^2 = 2\pi rl\tau \tag{3-35}$$

或

$$\tau = \frac{r}{2l}(p_1 - p_2) \tag{3-35a}$$

本式表明，圆管内流体剪应力分布与半径成直线关系。在圆心处应力为零，靠近管壁处的应力最大。以上结论无论对层流还是对湍流都是适用的。

为了求得管内流速的分布，需要进一步考查 $\tau$ 与流速的关系，由于层流与湍流是本质完全不同的两种流动类型，故两者速度分布规律不同。

（一）流体在圆管中层流时的速度分布

流体作层流流动时，如果流体通过管道的流量不随时间变化，管内各点的速度也将不随时间变化，流体质点是沿着与管轴平行的方向成层流流动。在管内任一截面上从中心到管壁，就好像一层层同轴的极薄的圆筒层在作着相对流动。简言之，流体质点只有轴向运动而无径向运动，如图 3－18 所示。

在层流流动下，剪应力的大小由牛顿粘性定律描述，速度梯度 $\mathrm{d}u/\mathrm{d}y$ 应当是流速沿半径方向的变化率，写作 $\mathrm{d}u_r/\mathrm{d}r$，但流速愈靠管壁愈慢，故 $\mathrm{d}u_r/$

$dr$ 本身为负，冠以负号来表示绝对值，则牛顿粘性定律又可表示为

$$\tau = -\mu \frac{\mathrm{d}u_r}{\mathrm{d}r} \tag{3-32a}$$

将式(3-32a)代入式(3-35a)，并整理之，可得

$$\mathrm{d}u_r = \frac{-(p_1 - p_2)}{2\mu l} r\mathrm{d}r \tag{a}$$

因$(p_1 - p_2)$，$\mu$、$l$ 均不随 $r$ 而变，上式积分得

$$u_r = C - \frac{(p_1 - p_2)}{4\mu l} r^2 \tag{b}$$

式中　$C$——积分常数。

在管壁处流速为零，以边界条件 $r = R$，$u_r = 0$ 代入，得

$$0 = C - \frac{(p_1 - p_2)}{4\mu l} R^2$$

即

$$C = \frac{(p_1 - p_2)}{4\mu l} R^2$$

代入式(b)，得

$$u_r = \frac{(p_1 - p_2)}{4\mu l}(R^2 - r^2) \tag{3-36}$$

式(3-36)表示层流时各点速度 $u_r$ 随半径 $r$ 的变化关系。可见流体速度沿圆管截面按抛物线的规律分布，在空间的速度分布图形则为一旋转抛物面，如图 3-19 所示。

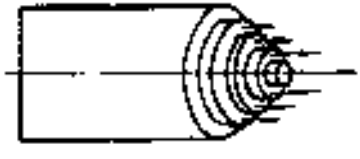


图 3-18　流体在圆管内分层流动示意图

在管中心($r = 0$)的速度为流体在管道截面上的最大速度，由上式得

$$u_{\max} = \frac{(p_1 - p_2)}{4\mu l} R^2 \tag{3-37}$$

将式(3-37)代入(3-36)，并经整理可得

$$u_r = u_{\max}\left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^2\right] \tag{3-36a}$$

下面求总流量和平均流速。

在管道截面上任取一半径为 $r$，宽度为 $\mathrm{d}r$ 的微元环形，则通过此环形流体的体积流量 $\mathrm{d}q_v$ 为

$$\mathrm{d}q_v = (2\pi r\mathrm{d}r)\,u_r$$

将式(3-36)代入并积分，得体积流量为

$$q_v = \frac{(p_1 - p_2)}{8\mu l}\pi R^4$$

平均流速为

$$u = \frac{q_v}{A} = \frac{(p_1 - p_2)\pi R^4}{8\mu l \pi R^2} = \frac{(p_1 - p_2)}{8\mu l}R^2 \tag{3-38}$$

比较式(338)和(3-37)，可见平均流速为最大速度的一半，即

$$u = \frac{1}{2}u_{\max} \tag{3-39}$$

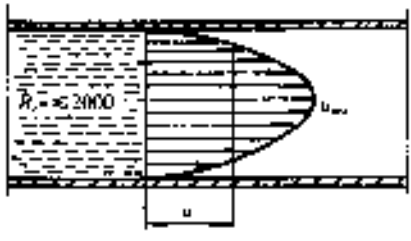


图 3-19　层流时流体在圆管中的速度分布

(二)流体在圆管中湍流时的速度分布

湍流时，由于流体质点不断地相互混杂，使通过管内各点的流体质点速度具有一定的随机性，即各个质点的运动速度或通过任一空间点的质点速度，不论在大小或方向上都随时变化。瞬时速度的变化虽不规则，但始终围绕某一平均值(图 3-20 中 BC 线所示)而上下波动，这种现象称为速度的脉动。即使通过管道的流体流量不随时间变化，各点的流速都以较高的频率发生各个方向的脉动，流体质点除了沿管轴向前运动外，同时还有径向脉动。脉动是湍流的主要特征，湍流流体内其他许多物理量，如压力、传热时的温

度、传质时的浓度，也同样存在脉动现象。

湍流流动时，空间任一给定点 A 上的瞬时速度随时间不断变化。图 3－20 所示为稳态的时均流动图形。

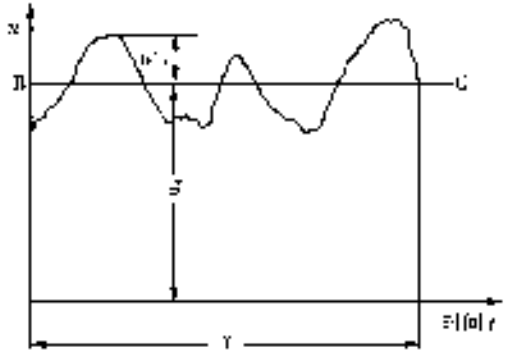


图 3－20　点 $A$ 处流体质点的速度脉动曲线示意图

选取一定的时间间隔 $T$，计算瞬时速度的平均值，这种对时间的平均，简称时均速度，以 $\overline{u}_A$。表示，即

$$\overline{u}_A = \frac{1}{T}\int_0^T u_A \mathrm{d}t \tag{3-40}$$

式(3－40)中的时间间隔如足够长，则时均速度与所取时间间隔的大小无关。

于是瞬时速度 $u_A$ 就是时均速度 $\overline{u}_A$ 及脉动速度 $u'_A$ 的向量和，即

$$u_A = \overline{u}_A + u'_A$$

稳态湍流流动时，时均速度的大小和方向不随时间而变化，它只有轴向流动。脉动速度的大小和方向反映了对时均速度的偏离，即使在稳态流动时，它仍是瞬息变化着的。

湍流时，式(3－35a)仍成立，但剪应力与速度梯度关系不能用牛顿粘性定律来表示。因此速度的分布不能用上述层流的方法来分析。剪应力仍可写成类似于牛顿粘性定律的形式，即

$$\tau = (\mu + \mu_e)\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y} \tag{3-41}$$

式中　$u_e$——涡流粘度，Pa·s。

涡流粘度的单位与流体粘度的单位一致，但后者是流体的物理性质，与流动无关，而前者与流动条件有关，是一个随 $Re$ 准数及离开壁面的距离而

变的一个参数。因此圆管内湍流时的速度分布式，不能像层流那样，用严格的理论推导方法导出，而只能靠实验测定。湍流时截面上的速度分布曲线已不再是严格的抛物线，而是如图 3－21 所示的曲线。实验证明，$Re$ 愈大脉动愈剧烈，曲线顶部区域就愈广阔而平坦。其结果可表示为如下的经验关系式

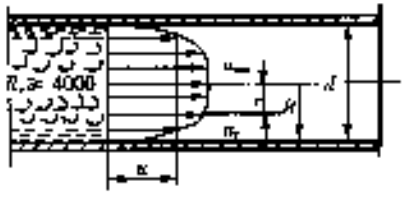



图 3－21　湍流的流体在圆管中的速度分布

$$\frac{u_r}{u_{\max}} = \left(1 - \frac{r}{R}\right)^n \tag{3-42}$$

式中　$u_r$——距离管中心半径为 $r$ 处的速度，m/s；

$u_{\max}$——管中心处的最大速度，m/s；

$R$——管道内半径，m；

$n$——指数，其值随雷诺数而定：

$4 \times 10^4 < Re < 1.1 \times 10^5$ 时，　$n = 1/6$

$1.1 \times 10^5 < Re < 3.2 \times 10^6$ 时，　$n = 1/7$

$Re > 3.2 \times 10^6$ 时，　$n = 1/10$

若 $n = 1/7$，式(3－42)称之为 1/7 次方定律。与层流推导相似，通过半径为 $r$、宽度为 $\mathrm{d}r$ 的微元环形的体积流量 $\mathrm{d}q_v$ 为

$$\mathrm{d}q_v = (2\pi r \mathrm{d}r)\, u_r = (2\pi r \mathrm{d}r)\, u_{\max}\left(1 - \frac{r}{R}\right)^{1/7} = (2\pi r \mathrm{d}r)\, u_{\max}\left(\frac{R - r}{R}\right)^{1/7}$$

若令 $y = R - r$，则上式可写成为

$$\mathrm{d}q_v = -2\pi u_{\max}(R - y)\left(\frac{y}{R}\right)^{1/7}\mathrm{d}y$$

通过圆管截面的体积流量为

$$q_v = -2\pi u_{\max} R^2 \int_{\substack{y=0 \\ y=R}} \left(1 - \frac{y}{R}\right)\left(\frac{y}{R}\right)^{1/7} \mathrm{d}\left(\frac{y}{R}\right)$$

$$= -2\pi u_{\max} R^2 \left[\frac{7}{8}\left(\frac{y}{R}\right)^{8/7} - \frac{7}{15}\left(\frac{y}{R}\right)^{15/7}\right]_R^0$$

$$= 2\pi u_{\max} R^2 \left(\frac{8}{7} - \frac{7}{15}\right)$$

$$= 0.82\pi R^2 u_{\max}$$

于是平均流速为

$$u = \frac{q_v}{\pi R^2} = 0.82 u_{\max} \tag{3-43}$$

由式(3-42)可知，湍流时 $u$ 与 $u_{\max}$ 的比值随式(3-42)中指数 $n$，即随 $Re$ 而变，通常可按式(3-43)考虑，即取 $u/u_{\max} = 0.8$。若需要更精确的值，可查图 3-22。

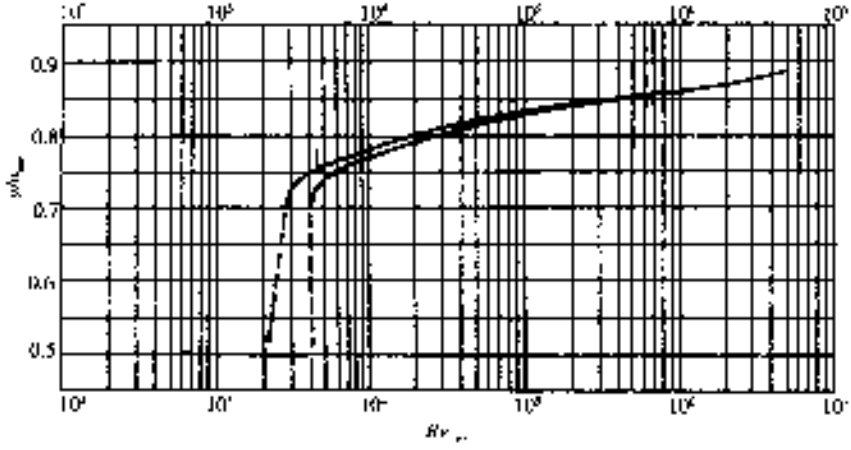



图 3-22　$u/u_{\max}$ 与 $Re$，$Re_{\max}$ 的关系

在图 3-22 中，纵坐标表示流体的平均流速与最大速度的比值，横坐标表示雷诺数，其中 $Re$ 与 $Re_{\max}$ 分别是按平均流速 $u$ 和管中心最大速度 $u_{\max}$ 计算的雷诺数。如果已知 $u_{\max}$，则可由计算得到的 $Re_{\max}$，查出图 3-22 中的 $u/u_{\max}$ 之值，即可求得管道中平均流速 $u$。

由图 3-21 湍流时的速度分布曲线可见，在靠近管壁的区域，流体的速度急剧下降，直至管壁上流体的速度等于零。在这个区域内流体的速度梯度最大，速度分布曲线的形状与层流时的很相似。虽然对于整个管道截面而言，流体流动类型属于湍流，但是，由于受到管壁上速度等于零的流体层阻滞的作用，使得管壁附近流体的流动受到约束，不能如同管中心附近的流体质点一样剧烈脉动。若将有色溶液注入紧靠管壁附近的流体层中，则可发现有

成直线流动的有色细流。由此证明,即使在湍流时,靠近管壁区域的流体仍作层流流动,这一作层流流动的流体薄层,称为层流内层或层流底层,在湍流主体与层流内层之间的过渡区域,称为过渡层。湍流中,管道中流体层的分布如图 3 – 23 所示。

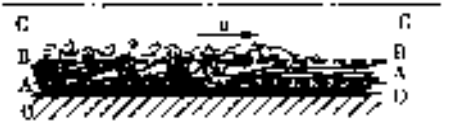



图 3 – 23　湍流时圆管中流体层的分布情况

OA – 层流内层;AB – 过渡层;BC – 湍流主体

若流体在光滑管内作湍流流动,且 $Re < 10^5$ 时,层流内层厚度可用下式估算

$$\frac{\delta_b}{d} = \frac{m}{Re^{\frac{7}{8}}} \tag{3-44}$$

式中　$\delta_b$——层流内层厚度,mm;

$d$——管道内径,mm。

式中系数 $m$ 在不同文献中有所不同,这是由于在公式推导中,所假设流速 $u$ 与管中心最大速度 $u_{max}$ 的比值不同而引起的。

当 $u/u_{max} = 0.82$ 时,系数 $m$ 为 61.5。

由式(3 – 44)可见,$Re$ 值愈大,层流内层厚度愈薄。如在内径 $d$ 为 100 mm 的导管中,$Re = 1 \times 10^4$ 时,$\delta_b = 1.95$ mm;$Re = 1 \times 10^5$ 时,$\delta_b = 0.26$ mm。层流内层厚度虽然极薄,但对传热和传质过程都有重大影响,这方面的问题,将在以后有关章节中讨论。

## 四、边界层的概念

流体由于具有粘性,当其流过不同形状物体表面,或流经截面大小发生变化的通道时,紧靠团体壁处的流动会表现出特殊性。

### (一)边界层的形成

为了解边界层的基本概念,我们以流速均匀的流体在平板上方流过为例来说明边界层的形成过程。设在液流中顺着流动方向放一块固定的平板,如

果是理想流体，垂直于流动方向上的流体速度分布均匀。但实际流体由于具有粘性，紧贴壁面的流体必然附着于平板表面上，其速度为零，近壁面的流体相继受阻而减速。一方面，随着流体滑板面向前流动，速度受到影响的区域逐渐扩大；另一方面，随着与板面法向距离的增大，板面对流体的减速作用逐渐减弱。测量表明，减速作用并不遍及整个流动区域，而在离板面一定距离（$y=\delta$）之外，流体的速度就基本上接近了未受板面影响时的流速 $\mu_\infty$。在离平板前缘距离 $x$ 处，沿 $y$ 方向流体的速度分布情况如图 3－24 所示。这种减速作用发生在紧邻板面的很薄的流体层中，这一薄层称之为边界层。边界层虽然很薄，但沿板面法向的速度梯度 $\mathrm{d}\mu/\mathrm{d}y$ 却很大，即使流体的粘度较小，流体内也将产生不可忽略的剪应力。在边界层之外，通常称为外流，由于不存在速度梯度或速度梯度很小，即使流体粘度很大，流体的剪应力也很小，可以忽略。因此在边界层外的流动可视为理想流体的流动，只有边界层内为粘性流体的流动。

边界层的概念是由德国科学家普兰特在 20 世纪初提出的，他假设粘性影响仅限于固体壁面附近，即边界层中，而阻力问题仅与此薄层的特性有关。

边界层厚度规定为：流体流速达到 $0.99\mu_\infty$ 处与壁面的法向距离 $\delta$，就是边界层的厚度（图 3－24 中虚线所示）。这种人为的规定，对解决工程实际问题所引起的误差可以忽略。

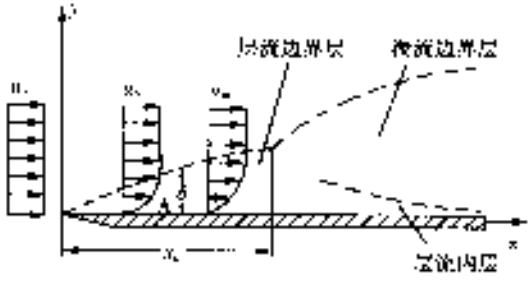


图 3－24　平板上的流动边界展示意图

（二）边界层的发展

流体在平板前缘的上游，流速均匀为 $\mu_\infty$，一经与平板表面接触，就粘附在表面上，速度为零。由此可知，在平板前缘 $x=0$ 处，边界层厚度 $\delta=0$。离开前缘，边界层开始发展，随着流体向前运动，摩擦力对边界层外的流体持续

作用，使得更多层流体逐层减速，从而促使边界层的厚度随着距离 $x$ 的增长而不断变厚。说明边界层在离开平板前缘后的一定距离内，还处在不断发展过程之中。

在边界层的起始段，如图 3－24 所示的 A 部分，流动类型为稳定的层流，称为层流边界层。在经过一段距离 $x_0$ 之后，流动类型会由层流过渡为湍流，并进一步形成充分发展的湍流区，称为湍流边界层，其厚度迅速地增加。虽是在湍流边界层内，但近壁处仍有一薄层，其流动类型仍维持层流，即前述的层流内层或层流底层。层流内层与湍流层之间还存在过渡层或缓冲层，它的流动类型不稳定。

层流边界层和湍流边界层的性质差别很大。对于平板上的边界层，从层流向湍流过渡发生在下式所相当的 $x$ 处。

$$Re_x = \frac{\mu_\infty x}{\nu} = 5 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$$

式中 $x$——离开平板前缘的距离，m；

$\nu$——动粘度，$m^2/s$。

层流边界层厚度大约正比于 $x^{0.5}$

$$\frac{\delta}{x} = \frac{4.64}{Re_x^{0.5}} \tag{3-45}$$

湍流边界层厚度大约正比于 $x^{0.8}$，用下式表示

$$\frac{\delta}{x} = \frac{0.376}{Re_x^{0.2}} \tag{3-46}$$

不论是层流边界层，还是湍流边界层，$\delta/x$ 通常都很小，表明受粘性影响的流体层厚度相对于流体流动距离来说总是很薄的。

流体在圆形直管内的流动，也与在平板上流动一样，存在边界层的形成与发展过程，如图 3－25 所示。与平板不同的是 边界层的厚度即为管半径，仅在流体流入管口附近一段距离（进口段）内，才有边界层的内外之分。流经进口段之后，边界层随即扩展至管中心。因管内流体的流量不变，所以以最大流速在管中心汇合时，若边界层内流动是层流，则以后的管内流动为层流；若在汇合之前边界层内的流动已经发展成为湍流，则以后的管内流动为湍流。这时，管内各截面速度分布曲线形状保持不变，称为完全发展了的流动。

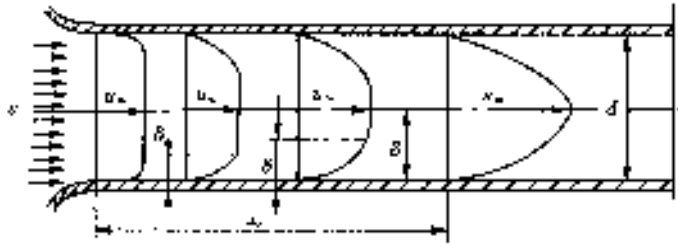


图 3－25　圆管入口处层流边界层的发展

这种流动不论是层流还是湍流，其边界层厚度都是管半径。但在进口段速度分布沿管长而变，因此在测定圆管内截面上流体的速度分布曲线时，测量地点必须选在进口段 $x_0$ 以后的平直部分上，即测量点到进口或转弯处的距离应大于而 $x_0$。

边界层概念的引入，对于研究流体沿固体壁画流动带来很大方便，因为许多流体问题都可以简化为边界层的问题。这对于处理许多工程问题具有重要意义，例如，当流体流经曲面时，借助边界层理论.可以分析出涡流阻力产生的机理。

(三)边界层的分离

如果在流速均匀的流体中放置的不是平板，而是球体、圆柱体等其他形状的固体时，流体流经管径突然改变的管道时，流体边界层将出现另一个显著的特征，即边界层的分离。

对边界层来说，相邻外流中的压差将会影响边界层的流动。若外流加速，压力沿流动方向降低测存在着顺压梯度；反之，则存在着逆压梯度。

若流体流经具有较大曲率的曲面时，由于外流中的逆压梯度，而产生边界层分离的现象。例如，流体流经图 3－26 所示的曲面，在曲面上的最高点 M 以前，曲面上升，流道截面渐减，外流流速渐增，压力渐减(顺压梯度)，边界层中流体处于加速减压状态，边界层的发展较慢。在这段中，与边界层内的粘性力相抗衡的不仅有外流中的动能，而且有顺压梯度的推动，所以流体能较快地沿着物体表面向下游流动。至最高点 M 处，边界层外流体速度最大，压力降至最低。M 点以后，曲面下降，流道截面渐增，外流流速渐减，压力沿流动方向增大，出现了逆压梯度，边界层内流体便处在减速加压之下。此段

中,逆压梯度和粘性剪应力都对边界层内流体流动起阻碍作用。当逆压梯度足够大时,近物体表面的流体质点在逆压梯度作用下会停止前进,甚至向上游返回;而外流流体则因其流速比边界层内流体的大,因此动能较大,能够克服逆压梯度而继续向前流动。这样,在外流和物体表面之间形成了近物体表面处流体不再向下游流动的回流现象。

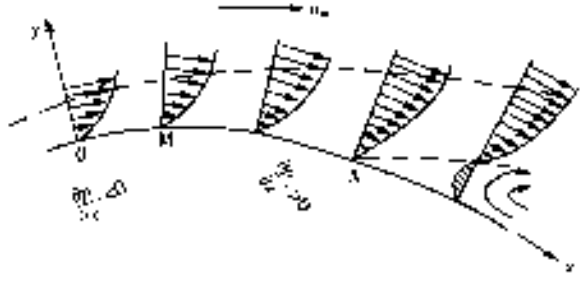


图 3 – 26　曲面上的边界层

随着回流迅速向外扩展,边界层越来越远离物体表面,与固体壁面脱离,而后必然倒流回来,产生大量旋涡,成为涡流区,这就是边界层分离现象,又称边界层脱体。由于边界层分离,使得流体质点产生强烈的碰撞、混合而消耗能量。这部分能量消耗是由于固体表面边界层分离所引起的,故称为形体阻力。

由上可见,逆压梯度及壁面附近的粘性摩擦是引起边界层分离的两个必要因素。是否产生边界层分离取决于压力梯度与剪应力梯度相比是否足够大。若其比值为 10 ~ 12,则将会发生分离,产生形体阻力。

## 第四节　流体流动的阻力损失

在了解了管内流体流动现象的基础上,本节将讨论机械能衡算式中阻力损失产生的原因与计算方法。

流体在管内流动时,由于流体层之间的分子动量传递而产生的内摩擦阻力,或由于流体之间的湍流动量传递而引起的摩擦阻力,使一部分机械能转

化为热能，把这部分机械能称为能量损失。管路一般由直管段和管件、阀门等组成。因此，流体在管路中的流动阻力，可分为直管阻力和局部阻力两类。直管阻力是流体流经一定直径的直管时，所产生的阻力。局部阻力是流体流经管件、阀门、流体输送机械及进出口时，由于受到局部障碍所产生的阻力。所以，流体流经管路的总阻力损失，应为直管阻力与局部阻力所引起阻力损失之总和。

## 一、流体在直管中的流动阻力损失

### (一)阴力损失的直观表现

实际流体在流动过程中因克服内摩擦而消耗机械能，流体通过水平等径直管时会产生压力降。如图 3－27 所示，在一水平等径直管的上下游各设一测压口，与 U 管压差计相连接，可以测出 $p_1 > p_2$。在两测压口所在的两截面间列机械能衡算式，因 $z_1 = z_2$，$u_1 = u_2$，$h_e = 0$，由式(3－27)可得：

$$\frac{p_1}{\rho} = \frac{p_2}{\rho} + h_f$$

故

$$(P_1 - P_2)/\rho = h_f$$

令

$$\Delta p_f = p_1 - p_2 = \rho h_f = \rho g H_1$$

式中，静压差($p_1 - P_2$)代表流体流过这段水平管因克服摩擦阻力而引起的压力降，称为压力损失，以符号 $\Delta p_f$ 表示。它是阻力损失的直观表现。

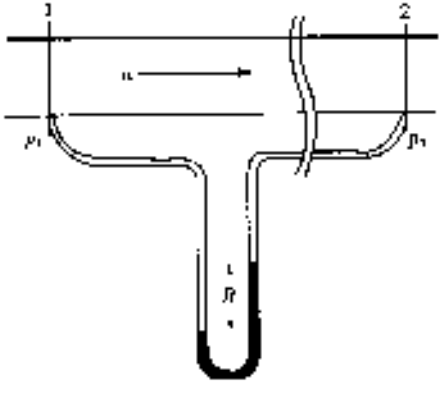



图 3－27　流体流过水平直管时的压力降

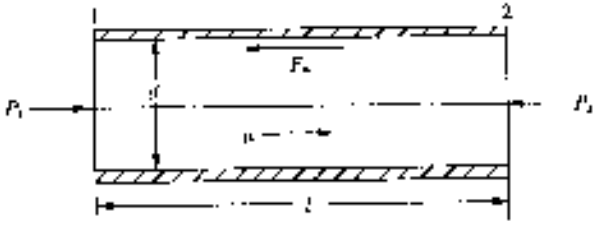


图 3－28　管内流体流动时压力与剪力的平衡

若管路不为水平或直径不等，则上下游之间的压力变化除因压力损失外，还有因位能或动能变化所引起的部分。例如液体自上而下流动时，由于下游位能减小，其静压能将相应增大。显然对于这些情况，上、下游两截面的静压差并不等于压力损失。

(2)范宁公式与摩擦因数

要建立直管摩擦损失的算式，首先必须讨论压力损失与管壁处剪应力 $\tau_w$ 的关系。

在一直径为 $d$，长度为 $l$ 的水平直管中，流体以速度 $u$ 流过此管，见图 3－28。对于整个管内的流体柱，有总压力 $P_1$ 垂直作用于上游截面 1，总压力 $P_2$ 垂直作用于下游截面 2，剪力 $F_w$ 作用于流体柱四周的表面。在稳定流动条件下，三力达于平衡，故

$$P_1 - P_2 - F_W = 0 \tag{3-47}$$

现
$$P_1 - P_2 = (p_1 - p_2)(\pi d^2/4) = \Delta p_f(\pi d^2/4) \tag{3-48}$$

而
$$F_w = \tau w(\pi w dl) \tag{3-49}$$

将式(3－48)、(3－49)代入式(3－47)得：

$$\Delta p_f = \left(\frac{4l}{d}\right)\tau w \tag{3-50}$$

上式表示压力损失 $\Delta p_f$ 机与剪应力 $\tau w$ 的关系。考虑到 $\Delta p_f$ 与流速 $u$ 的大小密切有关，习惯上又将此一损失表示成流体动能 $p^{u^2}/2$ 的倍数，于是上式可以改写成：

$$\Delta p_f = 8\left(\frac{\tau w}{\rho u^2}\right)\left(\frac{l}{d}\right)\frac{\rho u^2}{2} \tag{3-51}$$

令
$$\lambda = 8\frac{\tau w}{\rho u^2} \tag{3-52}$$

代入式(3－51)可得：

$$\Delta p_f = \lambda \frac{l}{d}\frac{\rho u^2}{2} \tag{3-53}$$

$$h_f = \frac{\Delta p_f}{\rho} = \lambda \frac{l}{d}\frac{u^2}{2} \tag{3-53a}$$

式(3－53)、(3－53a)、(3－53b)都称为范宁(Fanning)公式，是计算管内摩擦损失的通用算式，适用于不可压缩流体的稳定流动。式中的 $\lambda$ 与管壁作用于流体四周表面的剪应力成正比，称为摩擦因数，从式(3－52)可以推算出，$\lambda$ 是无因次的。

式(3－53)对层流和湍流都适用，只是两种流型在摩擦损失的性质上有所不同，其 $\lambda$ 的求法也不同，后面将分别进行讨论。

## 二、圆形直管内层流流动的阻力损失

对层流流动的流体，由压力降 $p_1 - p_2 = \Delta p_f$ 与最大速度 $u_{max}$ 的关系式(3－37)可知

$$u_{max} = \frac{\Delta p_f R^2}{4\mu l}$$

将 $R = d/2$ 及层流时 $\mu_{max} = 2u$ 代入上式，可得

$$u = \frac{d^2 \Delta p_f}{32\mu l}$$

即

$$\Delta p_f = \frac{32\mu l u}{d^2} \tag{3-54}$$

式(3－54)称为哈根(Hagen)－泊谡叶(Poiseuille)公式，是计算层流时摩擦损失的公式。由此式可知层流时的压力损失与速度的一次方成正比。将此式与范宁公式(3－53)对比，可得层流时的摩擦因数：

$$\lambda = \frac{64\mu}{du\rho} = \frac{64}{\mathrm{Re}} \tag{3-55}$$

此式经实验证明与实际完全符合，$\lambda$ 称为摩擦系数或摩擦因数。此外，在国外教科书中常用到范宁(Fanning)摩擦系数 $f$，$\lambda$ 与 $f$ 的关系为 $\lambda = 4f$，引用时应注意。

## 三、圆形直管内湍流流动的阻力损失

### (一)因次分析

流体在圆形直管中湍流流动时,由于湍流的复杂性,目前还不能完全用理论分析的方法建立其阻力损失表达式,可采用因次分析法进行分析与推导。

因次分析法是化学工程实验研究中经常使用的方法之一。其基础是因次的一致性,即每一个物理方程式的两边不仅数值相等,而且因次也必须相等。

因次分析法的基本定理是 $\pi$ 定理:设影响该现象的物理量数为 $n$ 个,这些物理量的基本因次数为 $m$ 个,则该物理现象可用 $N=(n-m)$ 个独立的因次为一的数群之间的关系式表示。此类因次为一的数群,称为准数。

对于流体在圆形直管内作湍流流动,根据摩擦阻力的性质及有关实验研究得知,流体压力损失面 $\Delta p_f$ 与管径 $d$、管长 $l$、流速 $u$、密度 $\rho$、粘度 $\mu$ 及管壁粗糙度 $\varepsilon$ 等因素有关。以函数形式表示为:

$$\Delta p_f = f(d, l, u, \rho, \mu, \varepsilon) \tag{3-56}$$

这 7 个物理量的因次分别为

$$\begin{aligned} [p] &= MT^{-2}L^{-1} & [\varepsilon] &= L \\ [d] &= L & [\rho] &= ML^{-3} \\ [l] &= L & [\mu] &= MT^{-1}L^{-1} \\ [u] &= LT^{-1} \end{aligned} \tag{3-57}$$

其中共有 $M$、$T$、$L$ 个基本因次。根据 $\pi$ 定理,因次为一的数群有 $N=4$ 个。将式(3-56)写成下列幂函数形式

$$\Delta p_f = Kd^a l^b u^c \rho^d \mu^e \varepsilon^f \tag{3-58}$$

式中的常数 $K$ 和指数 $a$、$b$、$c$…等待决定。将式(3-57)代入上式得

$$MT^{-2}L^{-1} = L^a L^b (LT^{-1})^c (ML^{-3})^d (MT^{-1}L^{-1})^e L^f$$

故

$$MT^{-2}L^{-1} = M^{d+e} L^{a+b+c-3d-e+f} T^{-c-e}$$

根据因次的一致性原则,得

对于 $M$ $\quad d+e=1$

对于　　$La \quad b+c-3d-e+f=-1$

对于　　$T \quad -c-e=-2$

上面三个方程式无法解出 6 个未知数，可设 $b$、$e$、$f$ 为已知，求解 $a$、$c$、$d$ 得

$$a=-b-e-f$$

$$c=2-e$$

$$d=1-e$$

将结果代入式(3－58)得

$$\Delta p_f = K_d^{-b-e-f} l^b u^{2-e} \rho^{1-e} \mu^e \varepsilon^f$$

把指数相同的物理量合并，求得下列四个因次为一的数群之间的关系式

$$\frac{\Delta p_f}{\rho u^2} = K\left(\frac{l}{d}\right)^b \left(\frac{du\rho}{\mu}\right)^{-e} \left(\frac{\varepsilon}{d}\right)^f \tag{3-59}$$

式中 $\frac{du\rho}{\mu}$ 称为雷诺准数 $R_e$；$\Delta p_f/\rho u^2$ 称为欧拉(Euler)准数，用 $Eu$ 表示。

根据实验得知，$\Delta p_f$ 与 $l$ 成正比，所以 $b=1$。则上式可写成

$$\frac{\Delta p_f}{\rho} = 2K\varphi\left(Re, \frac{\varepsilon}{d}\right)\left(\frac{l}{d}\right)\left(\frac{u^2}{2}\right)$$

或

$$h_f = \frac{\Delta p_f}{\rho} = \varphi\left(Re, \frac{\varepsilon}{d}\right)\left(\frac{l}{d}\right)\left(\frac{u^2}{2}\right)$$

上式与式(3－53a)比较可知，对于湍流有

$$\lambda = \varphi\left(Re, \frac{\varepsilon}{d}\right) \tag{3-60}$$

由此可知，用上述因次分析法，将式(3－56)所表示的 7 个物理量之间的函数关系变成三个因次为一的数群之间的函数关系式(3－59)。$\lambda$ 与 $Re$ 及 $\varepsilon/d$ 的函数关系，需由实验确定。在摩擦系数已知的情况下，可采用式(3－53a)计算流体做湍流流动时的阻力损失。

由前面分析可知对于复杂的涉及很多个变量的工程问题，可以运用因次分析方法和其他手段变换为若干个无因次数群(其数目远少于原来自变量的数目)的关系，既可显著地减少实验工作量，而所得结果又具有广泛的应用性。

但是，因次分析方法不能代替原始的变量数目的分析。如果一开始就没

有列入重要的物理量,或列入了无关的物理量,将得不出正确结论。此外,因次分析方法也不能代替实验,如本例的 $\lambda - Re$ 关系的具体形式只能由实验来确定。

因次分析的另一个重要意义是给出了若干个数群,而这些数群不仅仅是若干个独立的物理量按无固次方式的组合便于整理实验数据,而且还往往具有其物理意义。

式(3 – 59)中的$\frac{l}{d}$及$\frac{\varepsilon}{d}$是与直管尺寸有关的比值,反映其几何特性。

雷诺准数 $Re = \frac{du\rho}{\mu}$表示惯性力与粘性力(剪切力)之比,并反映流体的湍动程度。

惯性力 $F'$ 可表示为

$$F' = m\alpha \equiv \rho l^3 \frac{l}{t^2} \equiv \rho l^2 u^2$$

式中 $l$ 为表示几何特征的长度,$l^2$ 表示面积,$l^3$ 表示体积;"$\equiv$"表示因次相等,其余符号同前。

剪切力 F 可表示为

$$F = A\mu \frac{d\mu}{dy} \equiv l^2 \mu \frac{u}{l} \equiv \mu l u$$

惯性力与剪切力之比为

$$\frac{F'}{F} \frac{\rho l^2 u^2}{\mu l u} = \frac{\rho l u}{\mu}$$

它就是无因次数群 $Re$。流体在圆形直管内流动,特征长度取为管直径 $d$,因此 $Re$ 写作$\frac{du\rho}{\mu}$。欧拉准数 $E_u = \frac{\Delta p_f}{\rho u^2}$则表征压力与惯性力之比。$\Delta p_f$ 机即流体流动中单位表面积上的摩擦阻力损失,如果用 $l^2$ 表示全部摩擦表面积,则摩擦力为 $\Delta p_f l^2$,它与惯性力相比为

$$\frac{\Delta p_f l^2}{\rho l^2 u^2} = \frac{\Delta p_f}{\rho u^2} = Eu$$

(二)湍流时的摩擦系数

按照(3 – 60)式函数关系将湍流的实验数据关联,得到不同形式的 $\lambda$ 关

系式，以下择要列出比较常见的几种。这些经验式的形式虽有差别，但在各自的适用范围内，计算结果都与实际很接近。

1.光滑管

(1)柏拉修斯(Blasius)式：

$$\lambda = \frac{0.316}{Re^{0.25}} \tag{3-61}$$

其适用范围为 $Re = 5 \times 10^3 \sim 10^5$。(2)顾毓珍等公式：

$$\lambda = 0.0056 + \frac{0.500}{Re^{0.32}} \tag{3-62}$$

其适用范围为 $Re = 3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^6$。

(3)尼库拉则(Nikuradse)与卡门(Karman)公式：

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = 2\log Re\sqrt{\lambda} - 0.8 \tag{3-63}$$

此式可用于更广的湍流范围，但式两边都含待求的 $\lambda$，计算较为不便。

2.粗糙管

(1)顾毓珍等公式：

$$\lambda = 0.01227 + \frac{0.7543}{Re^{0.38}}$$

适用范围为 $Re = 3 \times 10^3 \sim 3 \times 10^6$。此式所指的粗糙管为内径 50 ~ 200mm 的新钢铁管。

(2)柯尔布鲁克(Col ebrook)公式：

$$\frac{1}{\sqrt{\lambda}} = 1.14 - 0.8685\ln\left(\frac{\varepsilon}{d} + \frac{9.34}{Re\sqrt{\lambda}}\right) \tag{3-65}$$

此式适用于湍流区直至完全湍流区。

除以上公式外，近年来还有一些新的研究成果(经验公式)报导，可由相关资料查得。

(三)摩擦因数图

为了计算方便，可将摩擦因数 $\lambda$ 对 $Re$ 及 $\varepsilon/d$ 的关系曲线标绘在双对数坐标上，如图 3-29 所示。此图称为莫狄(Moody)摩擦因数图，由莫狄对新商品管道的实测得出。图中左上角的直线即为代表层流时的 $\lambda$ 与 $Re$ 的关系。

图上依雷诺准数 $Re$ 范围可分为以下四个区域。

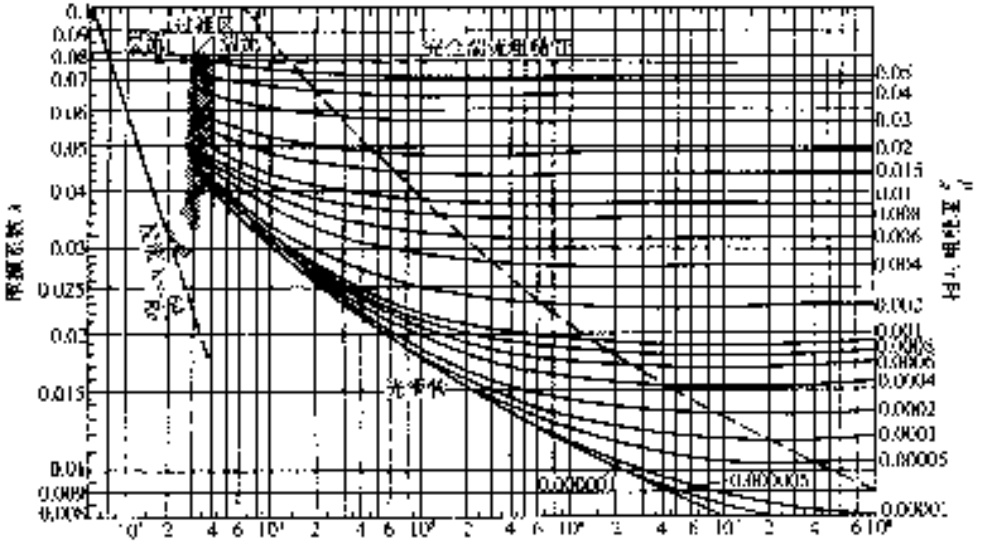


图 3－29　摩擦因数 λ 与雷诺数及相对粗糙度的关系

(1)层流区($R \leqslant 2000$),$\lambda = 64/Re$,λ 与 $Re$ 为直线关系,而与 $\varepsilon/d$ 村无关。$h_f$ 与 $u$ 的一次方成正比。

(2)过渡区($2000 < Re < 4000$),流动类型不稳定,为安全计,按湍流计算 λ。

(3)湍流区($Re$)$\geqslant 4000$ 及虚线以下的区域),λ 与 $Re$ 和 $\varepsilon/d$ 均有关。在这个区域内对于不同的 $\varepsilon/d$ 用标绘出一系列曲线,其中最下面的一条曲线为流体通过光滑管的摩擦系数 λ 与 $Re$ 的关系曲线。

(4)完全湍流区(在图中虚线以上的区域),对于一定的 $\varepsilon/d$ 值 λ 与 $Re$ 的关系趋近于水平线,可看做 λ 与 $Re$ 无关,而为定值。$Re$ 一定时,$\lambda$ 值随 $\varepsilon/d$ 增大而增大。$\varepsilon/d$ 愈大,达到完全湍流区的 $Re$ 值愈低。在一定的管路中,$l/d$ 与 $\varepsilon/d$ 均为定值,因而在此区域内 λ 也为定值,由式(3－53b)可知 $H_f$ 与 $u^2$ 成正比,所以此区域又称为阻力平方区。

(四)粗糙度的影响

由前分析可知,流体在管内做湍流流动时,管壁粗糙度对阻力损失有影响。管壁粗糙面凸出部分的平均高度,称为绝对粗糙度,以 ε 表示。绝对粗糙度 ε 与管内径 $d$ 之比值 $\varepsilon/d$,称为相对粗糙度。莫狄摩擦因数图中用 $\varepsilon/d$

作参变数，表 3－1 列出某些工业管道的绝对粗糙度。注意：由于腐蚀、结垢等原因，管壁粗糙度会发生很大变化，而表中所列数值都是对新管而言，若管壁受到严重腐蚀，其粗糙度可增大 10 倍之多。

表 3－1　某些新管材壁面的粗糙度

| | 管材类别 | 粗糙度 ε/mm | | 管材类别 | 粗糙度 ε/mm |
|---|---|---|---|---|---|
| 金属管 | 无缝黄铜管、铜管及铅管 | 001～0.05 | 非金属管 | 干净玻璃管 | 0.0015～0.01 |
| | 钢管、锻铁管 | 0.046 | | 橡皮软管 | 0.01～0.03 |
| | 新的无缝钢管、镀锌铁管 | 0.1～0.2 | | 木管道 | 0.25～1.25 |
| | 新的铸铁管 | 0.3 | | 陶土排水管 | 0.45～6.0 |
| | 具有轻度腐蚀的无缝钢管 | 0.2～0.3 | | 很整平的水泥管 | 0.3 |
| | 具有显著腐蚀的无缝钢管 | 0.5 以上 | | 石棉水泥管 | 0.03～0.8 |
| | 旧的铸铁管 | 0.85 以上 | | | |
| | 铆　　钢 | 0.9～9 | | | |

当流体作层流流动时，流体层平行于管道轴线，流体的流动速度比较缓慢，对管壁凸出部分没有什么碰撞作用，所以，在层流时的流体阻力或摩擦因数与管壁粗糙度无关。即不论管壁粗糙程度如何，$\lambda$ 只与 $Re$ 有关，与光滑管内的层流情况一致。

当流体作湍流流动时，如果层流底层的厚度 $\delta_L$ 大于壁面的绝对粗糙度 $\varepsilon$ 时，如图 3－30(a)，管壁粗糙度对流体阻力或摩擦因数的影响与层流时相近，这种情况的管子，称为水力光滑管。随着 $Re$ 数的增加，湍流主体区域扩大，使层流底层的厚度 $\delta_L$ 减薄。当管壁的绝对粗糙度 $\varepsilon$ 大于层流底层厚度 $\delta_L$ 时如图 3－30(b)，管壁粗糙面部分地暴露在层流底层之外的湍流区域。流体质点冲过凸起处时发生碰撞，并加剧质点间的碰撞，其阻力损失与流体的动能成正比，即与流速 $u$ 的平方成正比。显然，$\varepsilon/d$ 估愈大或 $Re$ 愈大，则管壁粗糙面伸入层流底层以外的部分将愈多，$\lambda$ 便愈大。到一定程度，质点碰撞产生的惯性阻力损失(与 $u^2$ 正比)占压倒地位，而内摩擦产生的粘性阻力损失(与 $u$ 正比)相对可以忽略，此时就进入了阻力平方区。

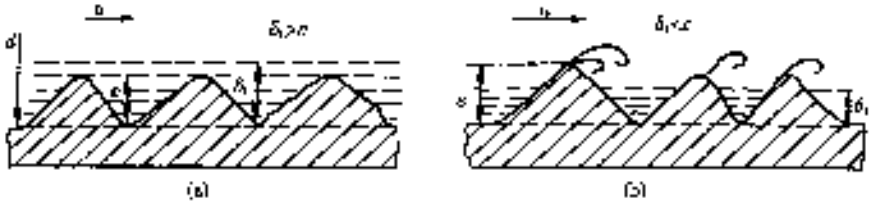


图 3－30　流体流过管壁面的情况理体制

**例 3－12　分别计算下列情况下，流体流过长 100m 的直管的压力损失、每 kg 流体的机械能损失与压头损失。**

**(1)20℃的硫酸(比重为 1.83，粘度为 23cP)在直径 50mm 的钢管内流动，流速 0.4m/s；**

**(2)20℃的水在直径 68mm 的有缝钢管内流动，流速 2.0m/s。**

**解　(1)20℃的硫酸的物性参数及已知条件为**

$$\rho = 1.83 \times 1000 = 1830\text{kg/m}^3$$

$$\mu = 23 \times 0.001 = 0.023\text{N·s/m}^2\ (\text{或 Pa·s})$$

$$d = 0.05\text{m}$$

$$l = 100\text{m}$$

$$u = 0.4\text{m/s}$$

**则**

$$Re = \frac{dup}{\mu} = \frac{(0.05)(0.4)(1830)}{0.023} = 1590 < 2000$$

**流型为层流，从图 3－29 代表层流的线上可读出：**

$$\lambda = 0.04$$

**采用式(3－55)计算：**

$$\lambda = \frac{64}{Re} = \frac{64}{1590} = 0.0402$$

**压力损失**

$$\Delta p_f = \lambda \frac{l}{d}\frac{\rho u^2}{2} = (0.04)\left(\frac{100}{0.05}\right)\frac{(1830)(0.4)^2}{2} = 11700\text{Pa}$$

**每 kg 流体的机械能损失**

$$h_1 = \frac{\Delta p_f}{\rho} = \frac{11700}{1830} = 6.4\text{J/kg}$$

压头损失　　$$H_f = \frac{\Delta p_f}{\rho g} = \frac{6.4}{9.81} = 0.652\text{m}$$

(2)20℃时水的物性参数及已知条件为

$$\rho = 1000\text{kg/m}^3$$

$$\mu = 1\text{cP} = 0.001\text{N}\cdot\text{s/m}^2$$

$$d = 0.068\text{m}$$

$$l = 100\text{m}$$

$$u = 2.0\text{m/s}$$

则　$Re = du\rho/\mu = (0.068)(2.0)(1000)/0.001 = 136000 > 4000$

流型为湍流,求 λ 还要知道 ε/d。查表 3－1,取钢管的粗糙度 $\varepsilon = 0.2\text{mm}$

$$\varepsilon/d = 0.2/68 = 0.00294$$

从图 3－29 上读出,$Re = 136000$ 及 $\varepsilon/d = 0.00294$ 时,$\lambda = 0.027$

$$\Delta p_f = \lambda \frac{l}{d}\frac{\rho u^2}{2} = (0.027)\left(\frac{100}{0.068}\right)\frac{(1000)(2.0)^2}{2} = 79400\text{Pa}$$

$$h_f = \frac{\Delta p_f}{\rho} = \frac{79400}{1000} = 79.4\text{J/kg}$$

$$H_f = \frac{\Delta p_f}{\rho g} = \frac{79.4}{9.81} = 8.1\text{m}$$

例 3－13　10℃的水流过一根水平钢管,管长 300m,要求达到的流量为 500L/min,有 6m 的压头可供克服流动的摩擦损失,试求管径。

解　10℃水的物理性质,

$$\rho = 1000\text{kg/m}^3$$

$$\mu = 1.31\text{cP} = 0.00131\text{Ns/m}^2$$

压头损失　　$H_f = 6\text{m}$

体积流量

$$q_v = 500/(1000 \times 60) = 8.333 \times 10^{-3}\text{m}^3/\text{s}$$

以 $d$ 表示管径,则流速

$$\mu = \frac{8.333 \times 10^{-3}}{\pi d^2/4} = \frac{0.01061}{d^2} \qquad \text{(a)}$$

代人范宁公式

$$H=\lambda\frac{l}{d}\frac{u^2}{2g}=\lambda\left(\frac{300}{d}\right)\left(\frac{0.01061}{d^2}\right)^2\frac{1}{(2)(9.81)}$$

$$d^5=2.869\times10^{-4}\lambda \qquad (b)$$

若知 $\lambda$ 便可算出 $d$，因 $\lambda$ 与雷诺数及相对粗糙度有关，这二者又和 $d$ 有关，故式(b)要与式(a)结合，以试差法求解。在试差中以先设 $\lambda$ 为佳，因它比 $u$ 或 $d$ 的变化小，范围也窄。

湍流时 $\lambda$ 值多在 $0.02\sim0.03$，设 $\lambda=0.02$. 代入式(b)中算出

$$d=0.0895\text{m}$$

检验所设之 $\lambda$

钢管取 $\varepsilon=0.2\text{mm}$，$\varepsilon/d=0.2/89.5=0.0022$

由 $\varepsilon/d$ 则及 $Re$ 可查出 $\lambda=0.026$。此 $\lambda$ 值比原设值要大，将此 $\lambda$ 值迭代到式(b)中重算 $d$，得 $d=0.0943\text{m}$。

用此 $d$ 值按前面的方法重算 $\lambda$，可知与第二次假设之值很接近，表明第二次求出的 $d$ 值已基本正确. 而钢管的尺寸有一定规格，实际采用的内径一般不应小于算出的 $d$ 值。查附录表知宜选用公称直径为 100mm 的无缝钢管，其实际外径为 108mm，现压力不大，选壁厚为 4mm。此规格表示成 $\phi108\text{mm}\times4\text{mm}$。

## 四、非圆形直管内的流动阻力损失

工业生产中经常会遇到非圆形的管道，如有些气体输送管是矩形的，有的流体在内外两管之间的环隙内流过。对于这些非圆形管内的流体流动，必须找到一个与直径 $d$ 相当的量，才能按前述的圆管公式计算 $Re$ 和 $\Delta p_f$。为此引进了当量直径的概念，用来表示某一非圆形管相当于直径为多少的圆管。

对于内径为 $d$，长度为 $l$ 的圆管，当液体充满全管流过时，截面积为 $\pi d^2/4$，而被液体润湿的周边尺寸为 $\pi d$。它们存在下列关系：

$$d=4\times\text{液体流过的截面积/液体湿润的周边}$$

对于截面不为圆形的任何管道，可以类比而得当量直径的定义：

$$\text{当量直径 } d_e=4\times\text{液体流过的截面积/液体润湿的周边} \qquad (3-66)$$

对矩形截面管道，若其长与宽分别为 $a$ 与 $b$，则

$$d_e = \frac{4ab}{2(a+b)} = \frac{2ab}{a+b}$$

对环形截面管道，若外管内径为 $d_1$，内管外径为 $d_2$，则

$$d_2 = \frac{4\pi(d_1^2 - d_2^2)/4}{\pi(d_1 + d_2)} = d_1 - d_2$$

研究结果表明，当量直径用于计算湍流时阻力损失比较可靠，且矩形管截面的长、宽之比不超过 3∶1，管截面为环形时可靠性更差。对层流时阻力损失计算的可靠性较差，当不得不采用时，应对式(3－55)作一些修正，例如截面为正方形的管采用当量直径计算 $\lambda$ 时，式(3－55)中的系数 64 应改为 57，环形截面则将系数改为 96。

**例 3－14**　有一换热管由 44 根外径为 30mm 的平行光滑管组成，换热器外壳的内径为 303 mm。有 $300m^3/h$ 空气在管外水行流过，其平均温度为 30℃（$\rho = 1.165kg/m^3$，$\mu = 186 \times 10^{-4}CP$），换热器长，4m。试估算空气通过时的压力降。

**解**

$$\rho = 1.165kg/m^3$$

$$\mu = 186 \times 10^{-4}/1000 = 1.86 \times 10^{-5}N \cdot /m^2$$

$$l = 4m$$

$$q_v = 3000/3600 = 0.833m^3/s$$

流道截面积 $= \frac{\pi}{4}(0.303^2 - 44 \times 0.03^2) = 0.0410m^2$

润湿周边 $= 44 \times 0.03\pi + 0.303\pi = 5.10m$

当量直径 $d_e = \frac{4 \times 0.0410}{5.10} = 0.0322m$

流速 $u = \frac{q_v}{A} = \frac{0.833}{0.0410} = 20.3m/s$

$$Re = \frac{d_e u \rho}{\mu} = \frac{0.0322 \times 20.3 \times 1.165}{1.86 \times 10^{-5}} = 40900$$

从图 3－29 先滑管的曲线上读出此 $Re$ 值之下，$\lambda = 0.022$。由式(3－53)得

$$\Delta p_f = 0.022 \times \left(\frac{4}{0.0322}\right)\left(\frac{1.165 \times 20.3^2}{2}\right) = 656Pa$$

## 五、局部阻力损失

在流体输送的系统中，除等径直管外，还有各种阀门和弯头、三通等管件。流体在流过这些阀门和管件时，流速大小与流动方向都发生变化，产生涡流，湍动程度增大，使阻力损失显著增加。这种由于阀门和管件等对流体流动产生的阻力损失，统称为局部阻力损失。

局部阻力损失的计算主要有以下两种方法：

(一)阻力系数法

可参照范宁公式将局部阻力损失表示为动能的倍数，即

$$\Delta p_f = \zeta \frac{\rho u^2}{2} \tag{3-67}$$

$$h_f = \zeta \frac{u^2}{2} \tag{3-67a}$$

$$H_f = \zeta \frac{u^2}{2g} \tag{3-67b}$$

上式是将 $h_f$ 看做与动能 $u^2/2$ 成正比关系，管中流体流速 $u$ 增大时，管件或阀门的局部阻力损失也随着增大。$\zeta$ 称为局部阻力系数，其值由实验测定。常用阀门和管件的 $\zeta$ 值列于表 3-2 中。

对图 3-31 所示的流体在管截面突然扩大和突然缩小处的流动情况，$\zeta$ 值可分别用下列公式计算。



图 3-31　局部阻力

(a)突然扩大；(b)突然缩小

突然扩大时

$$\zeta = \left(1 - \frac{A_1}{A_2}\right)^2 \tag{3-68}$$

突然缩小时

$$\zeta = 0.5\left(1 - \frac{A_2}{A_1}\right) \tag{3-69}$$

在计算突然扩大或突然缩小的局部阻力损失时，式(3-67)、(3-67a)、

(3－67h)中的流速 $u$ 均为小管中的流速。由式(3－68)与(3－69)可知,当 $A_1 = A_2$ 时,$\zeta = 0$,即对等径直管无局部阻力损失。

当流体从管道流入截面较大的容器或从管道排放到大气中.即管道出口处,有 $A_1/A_2 \approx 0$,由式(3－68)可知 $\zeta = 1$。流体自容器进入管的人口,是自很大的截面突然缩小到很小的截面,相当于 $A_2/A_1 \approx 0$。此时,由式(3－69)可知 $\zeta = 0.5$。

(二)当量长度法

此法是将流体流过管件和阀门等所产生的局部阻力损失,折合成流体流过长度为 $l_e$ 的直管的阻力损失。$l_e$ 称为管件、阀门的当量长度,其数值由实验测定。局部阻力损失可用下式计算。

$$\Delta p_f = \lambda \frac{l_e}{d}\frac{\rho u^2}{2} \tag{3－70}$$

$$h_f = \lambda \frac{l_e}{d}\frac{u^2}{2} \tag{3－70a}$$

$$H_f = \lambda \frac{l_e}{d}\frac{u^2}{2g} \tag{3－70b}$$

$l_e$ 的实验结常常用 $l_e/d$ 值表示,某些管件和阀门的 $l_e/d$ 值见表 3－2。

表 3－2　管件和阀门的局部阻力系数与当量长度值(用于湍流)

| 名　称 | 阻力系数 $\zeta$ | 当量长度与管径之比 $l_e/d$ | 名　称 | 阻力系数 $\zeta$ | 当量长度与管径之比 $l_e/d$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 弯头,45° | 0.35 | 17 | 闸阀 | | |
| 弯头,90° | 0.75 | 35 | 全开 | 0.17 | 9 |
| 三通 | 1 | 50 | 半开 | 4.5 | 225 |
| 回弯头 | 1.5 | 75 | 截止阀 | | |
| 管接头 | 0.04 | 2 | 全开 | 6.0 | 300 |
| 活接头 | 0.04 | 2 | 半开 | 9.5 | 475 |
| 止逆阀 | 角阀,全开 | 21 | 100 | | |
| 球式 | 70 | 3500 | 水表,盘式 | 7 | 350 |
| 摇板式 | 21 | 100 | | | |

### 六、流体在管内流动的总阻力损失计算

对于含有管件和阀门的管路系统来说，其总阻力损失应为直管的阻力损失与局部阻力损失之和，计算式可用以下形式表示：

$$h_1 = \left(\lambda \frac{l}{d} + \sum\zeta\right)\frac{u^2}{2} = \lambda\left(\frac{l + \sum l_e}{d}\right)\frac{u^2}{2} \qquad (3-71)$$

或

$$H_1 = \left(\lambda \frac{l}{d} + \sum\zeta\right)\frac{u^2}{2g} = \lambda\left(\frac{l + \sum l_e}{d}\right)\frac{u^2}{2g} \qquad (3-71a)$$

## 第五节　管路计算

工业生产中的管路可分为简单管路和复杂管路（包括管网）两类。管路计算所使用的基本关系有连续性方程、柏努利方程及各种阻力损失算式。

管路设计中，管径一般根据生产任务要求流量的大小而决定。对于给定的流量，选定的流速越大，则管径越细，因而节省了管材用量即管路设备费。但另一方面，根据阻力计算方程可知：流速增大，流体阻力也随之增大，因而动力消耗费即操作费提高。因此，设计管路时，需要同时考虑这两个互相矛盾的经济因素，以选择适宜的流速或确定经济合理的管径，使操作费与设备费之和最小，如图 3－32 所示。通常，根据工业生产上积累的经验，选择流速时要考虑流体的性质。粘度及密度较大的流体（如油类等），流速应低些；含有固体悬浮物的液体，为了防止固体颗粒沉积堵塞管路，流速不宜太低；密度很小的气体，流速可以大些；容易获得压力的气体（如饱和水蒸气）流速可以更高些；对于真空管路所选择的流速必须保证压力降低于允许值。某些流体常用的流速范围如下（表 3－3）。

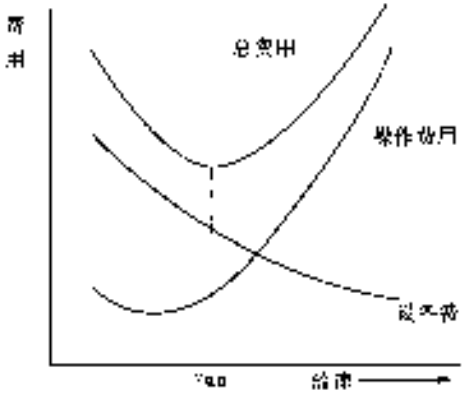


图 3－32　管径优化

表 3－3　某些流体在管道中的常用流速范围理

| 流体的种类及状况 | 常用流速范围，m/s |
|---|---|
| 自来水（$3\times10^5$ Pa 左右） | 1～1.5 |
| 水及低粘度液体（$10^5$～$10^6$ Pa） | 1.5～3.0 |
| 粘度较大的液体 | 0.5～1.0 |
| 工业供水（$8\times10^5$ Pa 以下） | 1.5～3.0 |
| 锅炉供水（$8\times10^5$ Pa 以下） | ＞3.0 |
| 饱和蒸汽（$3\times10^5$ Pa 以下） | 20～40 |
| 过热蒸汽 | 30～50 |
| 蛇管、螺旋管内的冷却水 | ＜1.0 |
| 低压空气 | 8～15 |
| 高压空气 | 15～25 |
| 一般空气（常压） | 10～20 |
| 易燃、易爆的低压气体（如乙炔等） | ＜8 |
| 真空操作下气体 | ＜10 |
| 饱和水蒸气（$8\times10^5$ Pa 以下） | 40～60 |
| 鼓风机吸入管 | 10～15 |
| 鼓风机排出管 | 15～20 |
| 离心泵吸入管（水一类液体） | 1.5～20 |
| 离心泵排出管（水一类液体） | 2.5～3.0 |
| 往复泵吸入管（水一类液体） | 0.75～1.0 |
| 往复泵排出管（水一类液体） | 1.0～2.0 |
| 液体自流（冷凝水等） | 0.5 |

## 一、简单管路

简单管路没有分支或汇合，其特点是：

(1)通过各管段的质量流量不变，对不可压缩流体则体积流量也不变(指稳定流动)。

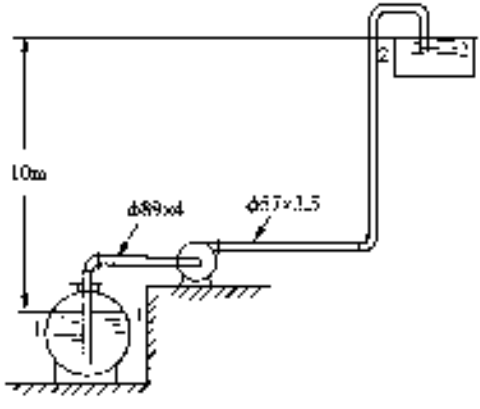
(2)整个管路的阻力损失为各段损失之和。

常见的实际问题是：

(1)已知管径、管长(包括所有管件的当量长度)和流量，求输送所需总压头或输送机械的功率。

(2)已知输送系统可提供的总压头，求已定管路的输送量或输送一定流量的管径。

例 3－15　如图 3－15 所示，用泵将 20℃的苯从地面以下的贮罐送到高位槽，流量为 300 [L/min]。输送管出口比贮罐液面高 10m。泵吸入管用 $\phi$89mm × 4mm。无缝钢管，直管长度为 15m，并有一底阀(可大致按摇板式止逆阀求其当量长度)，一个 90°弯头；泵排出管用 $\phi$57mm × 3.5mm 无缝钢管，直管长 50m，并有一个闸阀、一个标准阀、3 个 90°弯头和两个三通。阀门都按全开考虑。试求泵的轴功率，设泵的效率 $\eta$ 为 70%。




例 3－15　附图

解　如图 3－15，在贮罐液面与高位槽液面之间列机械能衡算式。进出口截面都为大气压，$\Delta p = 0$，取贮罐液面为基准面，$\Delta z = z_2 - z_1 = 10\text{m}$，流速 $u_1 = 0$，$u_2$ 则与排出管内的流速相等，故 $\Delta u^2 = u_2^2$ 时。将式(3－31)中的 $H_f$ 改

写为$\sum H_f$，以表示管路的总压头损失，此式可简化为：

$$\Delta z + u_2^2/2g = H_e - \sum H_f$$

算出管路的流速和总压头损失$\sum H_f$，便可得所需的有效压头 $H_e$。泵进、出口的管径不同，故管路要分两段计算。

(1) $\phi 89\text{mm} \times 4\text{mm}$ 吸入管路的损失：

$$d_1 = 89 - 2 \times 4 = 81\text{mm} = 0.081\text{m}$$

$$l_1 = 15\text{m}, \varepsilon = 0.2\text{mm}$$

管件、阀门的当量长度(查表 3 - 2)：

| | |
|---|---|
| 摇板式止逆阀 | $0.081 \times 100 = 8.1$ |
| 90℃弯头 | $0.081 \times 35 = 2.8$ |
| | $\sum l_e = 10.9\text{m}$ |

流速

$$u_1 = \frac{300/(1000 \times 60)}{\pi(0.081)^2/4} = 0.97\text{m/s}$$

速度头

$$\frac{u_1^2}{2g} = \frac{(0.97)^2}{2 \times 9.81} = 0.048\text{m}$$

20℃苯的物性：$\rho = 879\text{kg/m}^3$，$u = 0.74\text{cP} = 0.00074\text{N}\cdot\text{s/m}^2$

$$Re = \frac{d_1 u_1 \rho}{\mu} = \frac{0.081 \times 0.97 \times 897}{0.00074} = 93000$$

又

$$\varepsilon/d = 0.2/81 = 0.0025$$

查图 3 - 29：$\lambda_1 = 0.027$

$$(H_f)_1 = \left[(\zeta_f)_i + \lambda_1\left(\frac{l + \sum l_e}{d}\right)_1\right]\left(\frac{u_1^2}{2g}\right)$$

$$= \left[0.5 + 0.027 \times \left(\frac{15 + 10.9}{0.081}\right)\right] \times 0.048$$

$$= 0.44\text{m}$$

(2) $\phi 57\text{mm} \times 3.5\text{mm}$ 排出管的损失：

$$d_2 = 57 - 2 \times 3.5 = 50\text{mm} = 0.05\text{m}$$

$$l_2 = 50\text{m}, \varepsilon = 0.2\text{mm}$$

管件、阀门的当量长度：

闸阀(全开) $0.05\times9=0.45$　　90°弯头 3 个 $0.05\times35\times3=5.25$

标准阀(全开) $0.05\times300=15.0$　　三通 2 个 $0.05\times50\times2=5.0$

$$\sum l_e=25.70\text{m}\qquad u_2=0.97(81/50)^2=2.55\text{m/s}$$

$$\frac{u_2^2}{2g}=\frac{(2.55)^2}{2\times9.81}=0.33\text{m}$$

$$Re_2=\frac{d_2u_2\rho}{\mu}=\frac{0.05\times2.55\times879}{0.00074}=151000$$

$$\varepsilon/d_2=0.2/50=0.004\qquad\lambda=0.029$$

$$(H_f)_2=0.029\times\left(\frac{50+25.7}{0.05}\right)\times0.33=14.5\text{m}$$

(3)全管路所需的压头和泵的功率：

所需总压头　　$H_e=\Delta z+\frac{u_2^2}{2g}+(H_f)_1+(H_f)_2=10+0.33+0.44+14.5=25.3\text{m}$

质量流量　　$q_m=\frac{300\times879}{1000\times60}=4.395\text{kg/s}$

有效功率

$$P_e=q_mh_e=q_mH_eg=4.395\times25.3\times9.81=1090\text{J/s}=1.09\text{kw}$$

泵轴功率　　$P=P_e/\eta=1.09/0.7=1.56\text{kw}$

**例 3－16　在风机出口后的输气管壁上开一测压孔，用 U 型管测得该处静压力为 186mm$H_2O$。测压孔以后的管路包括 80m 直管及 4 个 90°弯头。管出口与设备相通，设备内的表压为 120mm$H_2O$。输气管为铁管，内径 500mm。所输送的空气温度为 25℃，试估计其体积流量。**

**解　本题为已知风机压头求气体流速，在流速未知时无法先算出雷诺数以求摩擦因数及阻力损失，故要用试差法。**

空气的平均压力 = (186 + 120)/2 = 154mm　$H_2O$(表压)

1 atm 及 0℃时空气的密度为 1.293kg/m$^3$，故 154mm $H_2O$(表压)及 25℃时空气的密度为：

$$\rho=1.293\times\left(1+\frac{154}{10330}\right)\left(\frac{273}{273+25}\right)=1.202\text{kg/m}^3$$

25℃时空气的粘度：$\mu = 0.0184\text{cP} = 1.84 \times 10^{-5}\text{Pa}\cdot\text{s}$

在测压口处(截面 1)与管出口处(截面 2)列机械能衡算式：

$$z_1 + \frac{p_1}{\rho g} + \frac{u_1^2}{2g} + H_e = z_2 + \frac{p_2}{2g} + \frac{u_2^2}{2g} + \sum H_f$$

式中，$z_1 \approx z_2$(输气管道中，一般情况下 $\Delta z$ 可忽略)

$$H_e = 0, u_2 = 0$$

$$p_1 = 186\text{mm } H_2O = 1825\text{Pa}$$

$$p_2 = 120 \text{ mm}H_2O = 1177 \text{ Pa}$$

管路：

$$d = 0.5\text{m}, l = 80 \text{ m}$$

$$l_e = 4 \times 35 \times 0.5 = 70\text{m}(90°\text{弯头 } l_e/d = 35)$$

$$H_f = \lambda\left(\frac{l + l_e}{d}\right)\frac{u_1^2}{2g} = \lambda\left(\frac{80 + 70}{0.5}\right)\frac{u_1^2}{2g} = 300\lambda\frac{u_1^2}{2g}$$

$(H_f)_o = \zeta u_1^2/2g = u_1^2/2g(\because \zeta = 1)$

$\sum H_f = H_f + (H_f)_o = (300\lambda + 1)u_1^2/2g$

将已知值代入机械能衡算式：

$$\frac{1825}{1.202g} + \frac{u_1^2}{2g} + 0 = \frac{1177}{1.202g} + 0 + (300\lambda + 1)\frac{u_1^2}{2g}$$

化简得：$\lambda u_1^2 = 3.59$

设 $\lambda = 0.02$，代入上式，解出 $u_1 = 13.4\text{m/s}$

复核：
$$Re = \frac{du_1\rho}{\mu} = \frac{0.5 \times 13.4 \times 1.202}{1.84 \times 10^{-5}} = 438000$$

$$\varepsilon/d = 0.5/500 = 0.001$$

从图 3－29 中查得：$\lambda = 0.0205$

与所设的 $\lambda$ 值相差甚微，可认为所求得的 $u_1 = 13.4\text{m/s}$ 已够准确，据此计算体积流量：

$$q_v = (\pi/4)(0.5)^2(13.4) = 2.63\text{m}^3/\text{s}$$

## 二、复杂管路

典型的复杂管路有分支管路、汇合管路和并联管路，分别如图 3－33

(a)、(b)、(c)所示。

这类管路的特点是：

(1)总管流量等于各支管流量之和。

(2)对任一支管而言，分支前及汇合后的总压头皆相等，据此可建立支管间的机械能衡算式，从而定出各支管的流量分配。

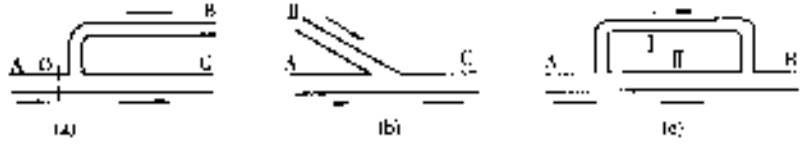


图 3－33　分支管路(a)、汇合管路(b)和并联管路(c)

例如，对于图 3－33(a)的分支管路，可列出：

$$(q_v = (q_v)_B + (q_v)_c \tag{3-72}$$

$$H_o = H_B + (\sum H_f)_{OB} = H_C + (\sum H_f)_{OC} \tag{3-73}$$

式中，$(q_v)_O$、$(q_v)_B$、$(q_V)_C$ 代表截面 O、B、C 处的流量，$H_O$、$H_B$、$H_C$ 代表相应位置上的总压头，$(\sum H_f)_{OB}$、$(\sum H_f)_{OC}$ 分别代表截面 O 至出口 B 或 C 的总压头损失。

对于图 3－37(c)的并联管路，式(3－73)可简化为：

$$(\sum H_f)_{A\,I\,B} = (\sum H_f)_{A\,II\,B} \tag{3-74}$$

应当指出，流体在分流或汇合的过程中，除因流速大小与方向的突变导致附加的机械能损失外，还会因流股之间的动量交换而引起机械能的转移，通常都把这种转移所引起的机械能变化归并在管内的局部阻力中，所以当流体流过三通时，若因机械能转移而使总压头增大，则其阻力系数就会出现负值。

复杂管路的常见问题是：

(1)已知管路布置和输送任务，求输送所需的总压头或功率；

(2)已知管路布置和提供的压头，求流量的分配，或已知流量分配求管径的大小。

例 3－20 设图 3－33(a)中的总管与两支管的内径与总长度(包括分支处的当量长度)如下：

| 管路 | $d$(mm) | $l+l_e$(m) |
|---|---|---|
| 总管 AO | 100 | 10 |
| 支管 OB | 100 | 20 |
| 支管 OC | 50 | 30 |

各管均为光滑管，管内输送 20℃的空气，B、C 两段都通到大气。总管内的体积流量为 $600m^3/h$，求各支管内的流量。

解　20℃空气的物性：

$$\rho = 1.205kg/m^3 \qquad \mu = 0.018\ cP = 1.8\times10^{-5}N\cdot S/m^2$$

设支管 OB 内的流速为 $u_1$，OC 内的流速 $u_2$，则由式(3－72)

$$\frac{600}{3600} = \frac{\pi}{4}(0.1)^2\mu_1 + \frac{\pi}{4}(0.05)^2 u_2$$

化简得

$$u_1 = 21.2 = 0.25u_2 \tag{a}$$

因 B、C 两出口处的 $p$ 相等，$\Delta z = 0$，故式(3－73)简化为：

$$u_1^2/2g + (\sum H_f)_1 = u_2^2/2g + (\sum H_f)_2$$

即

$$\frac{u_1^2}{2g} + \lambda_1\frac{(l+l)_1}{d_1}\frac{u_1^2}{2g} = \frac{u_2^2}{2g} + \lambda_2\frac{(l+l)_2}{d_2}\frac{u_2^2}{2g}$$

$$u_1^2(1+\lambda_1\times20/0.1) = u_2^2(1+\lambda_2\times30/0.05)$$

$$u_1^2(1+200\lambda_1) = u_2^2(1+600\lambda_2) \tag{b}$$

式(a)代入(b)：

$$(21.2-0.25u_2)^2(1+200\lambda_1) = u_2^2(1+600\lambda_2) \tag{c}$$

设 $\lambda_1 = \lambda_2 = 0.02$，从上式可解出：

$$u_2 = 11.4m/s$$

将此 $u_2$ 值代入式(a)又可得出：

$$u_1 = 18.4m/s$$

校核所设的 $\lambda_1$ 与 $\lambda_2$ 正确性：

$$\frac{d_1u_1\rho}{\mu} = \frac{0.1\times18.4\times1.205}{1.8\times10^{-5}} = 123000$$

从图 3－29 上光滑管的线上查得 $\lambda_1 = 0.017$

$$\frac{d_2u_2\rho}{\mu} = \frac{0.05\times11.4\times1.205}{1.8\times10^{-5}} = 382000$$

从同一曲线上读出 $\lambda_2 = 0.022$

此二 $\lambda$ 值与所设相差较大，故将新算出的两 $\lambda$ 值重新代入式(c)，并与式(a)联立而解出：

$$u_2 = 10.4\text{m/s}$$

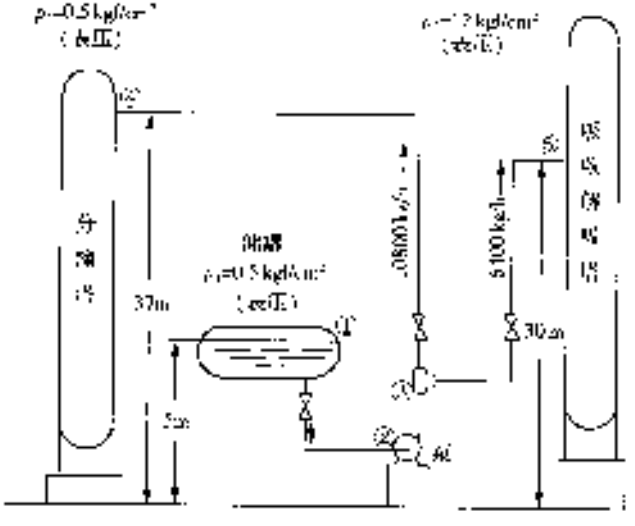
$$u_1 = 18.6\text{m/s}$$

第二次试算所求得的两个 $u$ 值与第一次试算的差别并不大，故没有进行第三次试算的必要，可按第二次求得的流速计算两省内的流量：

支管 OB $\quad \frac{\pi}{4} \times (0.1)^2 \times 18.6 \times 3600 = 526\text{m}^3/\text{h}$

支管 OC $\frac{\pi}{4} \times (0.05)^2 \times 10.4 \times 3600 = 74\text{m}^3/\text{h}$

例 3－18　贮罐内有 40℃的粗汽油(比重 0.71)，液面维持恒定，用泵抽出，流经三通后分成两路。一路送到分馏塔顶部，最大流量为 10800kg/h，另一路送到吸收解吸塔中部，最大流量为 6400kg/h。有关部位的高度及压力见附图。



例 3－18　附图

已估计出：管路的压头损失自①至③为 2m 自③至④为 6m，自③至⑤为 5m。这都是假定各段管路上的阀全开，且流量达到规定的最大值时所算出的值。粗汽油在管内流动时的动压头很小，可以忽略。求泵所需功率，设泵

效率为 60%。

解　泵的功率要保证三通③处的总压头能够同时按所要求的流量将粗汽油分送到两个塔内，然而，粗汽油自③送到④与自③送到⑤所需的压头不见得相等、如果从③送到④所需的压头比从③送到⑤所需的小，可将三通处的压头维持在后者所需的数值上，这样粗汽油从③到⑤的流量便正好符合要求，但从③到④的流量便比要求的大。操作时可将③到④之间的调节阀关小，提高这一段管路的压头损失。关小到某一程度，其流量也就降到所要求的值，所以，应该按压头要求较大的一支管路确定三通处的压头值。为了进行比较、向两支管输送汽油所需的压头都应算出。计算中略去动压头。

粗汽油密度　　$\rho = 710\text{kg/m}^3$

截面④的总压头　　$H_4 = z_4 + \dfrac{p_4}{\rho g} = 37 + \dfrac{50 \times 10^3}{710 \times 9.81} = 37 + 7.2 = 44.2\text{m}$

截面⑤的总压头　　$H_5 = z_5 + \dfrac{p_5}{\rho g} = 30 + \dfrac{1.2 \times 10^6}{710 \times 9.81} = 30 + 172.3 = 202.3\text{m}$

要保证将粗汽油自③送到④达到规定的流量，三通处的总压头应为

$$H_3 = H_4 + (\sum H_f)_{3\to4} = 44.2 + 6 = 50.2\text{m}$$

要保证将粗汽油自③送到⑤达到所规定的流量、三通处的总压头应为

$$H_3 = H_5 + (\sum H_f)_{3\to5} = 202.3 + 5 = 207.3\text{m}$$

比较后得知，必须保证 $H_3 = 207.3\text{m}$。自容器内液面①至三通③列机械能衡算式，即可求出所需的外加压头 $H_e$ 或单位机械能 $h_e$。

$$z_1 + \frac{u_1^2}{2g} + \frac{p_1}{\rho g} + H_e = H_3 + (\sum H_f)_{1\to3}$$

解出 $H_e = 207.3 + 2 - 5 - 7.2 = 197.1\text{m}$。而 $h_e = H_e g = 197.1 \times 9.81 = 1934\text{J/kg}$

通过泵的质量流量

$$q_m = (10800 + 6400)/3600 = 4.78\text{kg/s}$$

泵的输出功率

$$p_e = h_e q_m = 1934 \times 4.78 = 9240\text{J/s} = 9.24\text{kW}$$

泵的输入功率　　$P = 9.24/0.6 = 15.4\text{kW}$

## 三、可压缩流体的管路计算

在气体输送系统中，若管路较长，则因阻力损失而产生的压力降占初始压力的比例较大，当流动系统两截面间的绝对压力变化大于原来绝对压力的20%，即$|(p_1-p_2)/p_1|>20\%$时，则该气体要按可压缩流体处理。此时气体密度$\rho$的变化已不容忽略，机械能衡算式中要考虑气体的动能变化和膨胀功。即

$$gz_1+u_1^2/2+\int_{p_2}^{p_1}\mathrm{d}p/\rho=gz_2+u_2^2/2 \tag{3-75}$$

式中

$$\int_{p_2}^{p_1}dP/\rho$$

一项通常根据等温、绝热或多变等不同过程，根据流体的$p-V-T$关系来积分。

下面介绍一种简化计算法。

气体的动能变化和膨胀功与摩擦损失相比常可忽略，同时气体输送中高度变化的影响亦可忽略。于是管路两端的压力降$(p_1-p_2)$可以认为与压力损失$\Delta P_f$相等，而且，对等径简单管路，$\Delta p_f$仍可按式(3-53)计算，只是式中的密度应取为两端的算术平均值$\rho_m$，平均流速$u_m$则从连续性方程$G=u_1\rho_1=u_2\rho_2=u_m\rho_m$计算。式中的质量流速$G$为一常数，下标1、2代表上、下游截面。于是得：

$$p_1-p_2=\lambda\frac{l}{d}\frac{\rho_m u_m^2}{2} \tag{3-76}$$

通常$p_1$、$p_2$之一为已知，需求另一压力。此时为避免试差计算，可将上式改写成

$$p_1-p_2=\lambda\frac{l}{d}\frac{G^2}{2\rho_m} \tag{3-77}$$

应用理想气体定律，有

$$\rho_1 = \frac{\mathrm{M}p_1}{RT_1}, \rho_2 = \frac{Mp_2}{RT_2}$$

输送中的温度变化通常很小，可取 $T_1 = T_2 = T$，于是

$$\rho_m = (\rho_1 + \rho_2)/2 = M(p_1 + p_2)/2\mathrm{RT} \tag{3-78}$$

代入式(3-77)中，最后可化成

$$p_1^2 - p_2^2 = \lambda(RT/M)(l/d)G^2 \tag{3-79}$$

**例 3-19**　天然气(可视为甲烷)用内径 500mm 的钢管输送到 22km 远处，输送量 50000Nm³/h，管入口处加压到 0.52MPa，求出口压力。管壁粗糙度取 0.1mm，温度为 25℃。

**解**　甲烷的分子量 $M = 16$，在输送管内的质量流速为

$$G = \frac{5000 \times 16}{3600 \times 22.4 \times \pi(0.5)^2/4} = 50.5\mathrm{kg/(m^2 \cdot s)}$$

25℃下甲烷的粘度 $\mu = 0.0116\mathrm{cP} = 1.16 \times 10^{-5}\mathrm{N \cdot s/m^2}$

$$Re = \frac{du_m\rho_m}{\mu} = \frac{dG}{\mu} = \frac{0.5 \times 50.5}{1.16 \times 10^{-5}} = 2.18 \times 10^4$$

$$\varepsilon/d = 0.1/500 = 0.0002$$

由图 3-29 读出　　$\lambda = 0.014$

代入式(3-79)：

$$p_2^2 = p_1^2 - \lambda(RT/M)(l/d)G^2$$

$$= (52 \times 10^4)^2 - (0.014)(8314)(298)(22000)(50.5)^2/(16 \times 0.5)$$

$$= 2.72 \times 10^{10}$$

$$p_2 = 1.65 \times 10^5\mathrm{N/m_2}$$

# 第六节　流速和流量测定

化工生产过程中要经常对各种操作参数进行测量，并加以调节、控制，流体的流量是其中的重要参数之一。

测量流量的仪器种类很多，下面仅介绍根据流体力学原理而制作的两类。

## 一、变压头的流量计

### (一)测速管

测速管又称皮托管(pitot tube)，如图 3－34 所示。它由两根同心圆管组成，在管道中与流动方向平行安置。内管前端敞开，朝着迎面而来的被测流体。外管前端封闭，但管侧壁在距前端一定距离处开有几个小孔，流体在小孔旁流过。内、外管另一端都露在管道外边，各与压差计的一个接口相连。

流体以流速 $\mu$ 趋近测速管的前端，因内管中原已充满被测流体，故流体到达管口 A 处即被遏止住，速度 $u$ 降至零，于是速度头(动压头)在 $A$ 处转变为静压头，所以作用于 $A$ 点处的除了原压力 $p$ 以外，还有与管内流体该点速度 $u_r$ 相应的动能 $\rho u_r^2/2$，即

$$p_A = p + \rho u_1^2/2 \tag{a}$$

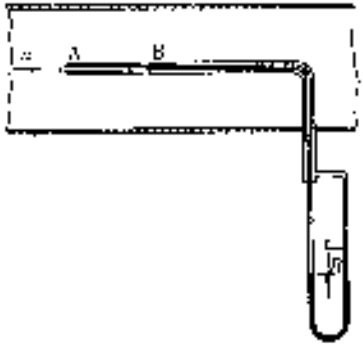



图 3－34　测速管

$$p_A = p + \rho u_r^2/2 \tag{a}$$

式中　$p_A$——A 点的压力，Pa；

$\rho$——流体的密度，$kg/m^3$；

$u_r$——A 点速度，m/s。

上式中 $p_A$ 即为从内管传递到 U 形管压差计一侧的压力。当流体沿外管侧壁上的小孔流过时，其速度没有改变，故通过侧壁小孔从外管传递到 U

形管另一侧的压力与 B 点处流体的静压力相等，即

$$p_B = p \tag{b}$$

若 U 形管中指示液的密度为 $\rho'$，读数为 $R$，则

$$p_A - p_B = Rg(\rho' - \rho) \tag{c}$$

将(a)、(b)式代入(c)式，各项除以 $\rho g$，整理可得

$$u_r = \sqrt{\frac{2Rg(\rho' - \rho)}{\rho}} \tag{3-80}$$

应当注意，式(3-80)中的 $u_r$ 不是管道截面上的平均流速，而是其点速度，即利用测速管能测定管道截面上的速度分布。对于圆管内流动，由测得的速度分布按截面积积分可得流体的体积流量，据此可计算平均流速。若将毕托管口置于管道中心处，测出最大流速 $u_{max}$，可利用圆管中流体流动的速度分布图 3-22，查得 $u/u_{max}$ 值后，可以求得平均流速。

为了保证测速管安装在速度分布的稳定段，测量点上、下游的直管长度最好大于 50 倍的管径，至少也应大于 8～12 倍的管径。为了尽量减少仪表本身对流动干扰，毕托管的外径应不大于管道内径 $d$ 的 1/50。

按标准设计，精密加工，并在管道内正确安装的皮托管，据其所得读数用式(3-80)算出的流速，与实际数值的误差一般可在 1%以内。

皮托管的优点是阻力小，适于测量大直径气体管道内的流速，缺点是不能直接测出平均速度，且压差读数小，常要放大才读得准确。

(二)孔板流量计

在管内垂直于流动方向插入一片中央开有圆孔的板，如图 3-35 所示，即构成孔板流量计。

板上的孔口经精致加工，其侧边与管轴成 45°角，称为锐孔。

流体流到孔口时，流股截面收缩，通过孔口后，流股还继续收缩，至一定距离(约等于管径的 1/3 至 2/3 倍)达到最小，然后才转而逐渐扩大到充满整个管截面。流股截面最小处，即速度最大处，亦称为缩脉。孔板前后动能的变化必引起静压能的变化。图 3-35 中示出孔板前后各处截面上静压变化的情况，显然，流量愈大，静压的变化幅度亦愈大。因此，测出孔板上、下游两个固定位置之间的压力变化大小，便可计量出流量的大小。流体在孔板前后

的压力变化，除了由于流速改变所引起的部分外，还有一部分是由于孔板的阻力所造成。因此，流体经孔板其静压力突然下降以后，再过一定距离，即流速已恢复到孔板以前之值（约在孔板以后 5 倍管径处）；其压力也不能复原，而产生了所谓永久压力降。

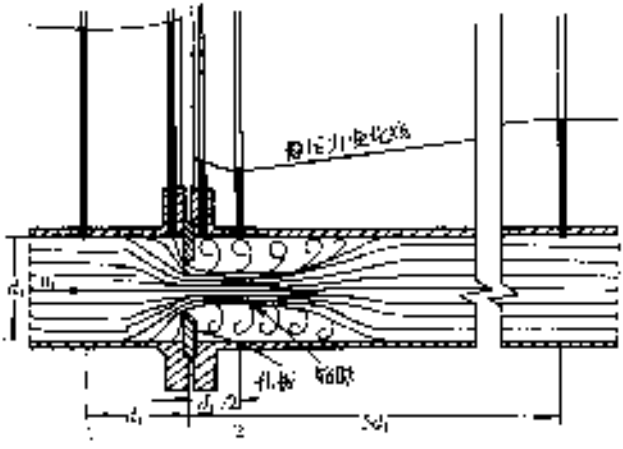


图 3－35　孔板流量计及孔板前后的压力变化

取压口一个在孔板之前，一个在孔板之后，具体位置随设计所根据的规范而定。下列两种取压方法比较常用：①角接法，取压口在安置孔板的前后两片法兰上，其位置尽量靠近孔板；②径接法，上游取压口在距孔板 1 倍管直径处，下游取压口在距孔板 1/2 倍管直径处。上述两种取压法所得的压差读数差别不大，尤其是在 $d_0/d_1$ 较小（例如小于 1/2）时，可视为基本上相等。

管内流速与孔板前后压力变化的关系，可用机械能衡算导出。对图 3－35 的 1、2 两截面列衡算式，暂略去损耗项，可得：

$$\frac{p_1}{\rho}+\frac{u_1^2}{2}=\frac{p_2}{\rho}+\frac{u_2^2}{2} \tag{3-81}$$

截面 1 在孔板上游未受孔板影响之处，流股的截面积 $A_1$，与管截面积相等，流速 $u_1$ 即为管内流速。截面 2 相当于缩脉处，流股截面积为 $A_2$，流速为 $u_2$。

令流体流经孔口（面积为 $A_0$）时的流速为 $u_0$，根据不可压缩流体的连续性方程得：

$$A_1u_1=A_2u_2=A_0u_0 \tag{3-82}$$

将式(3－82)代入(3－81)，整理后得：

$$\frac{p_1 - p_2}{\rho} = \frac{u_2^2}{2}\left[1 - \left(\frac{A_2}{A_1}\right)^2\right]$$

$$u_2 = \sqrt{\frac{1}{1 - (A_2/A_1)^2}}\sqrt{\frac{2(p_1 - p_2)}{\rho}} \tag{3-83}$$

式(3－83)是流速与压差之间的理论公式。由于缩脉处 $A_2$、$u_2$ 未知，实用中以孔口处的 $A_0$、$u_0$ 代替，同时考虑到两测压口并不一定在截面 1 与 2 处，且流体流经孔口有压力损失，故式(3－83)要加一校正系数，称为排出系数 $C_D$，于是得：

$$u_0 = C_D\sqrt{\frac{1}{1 - (A_0/A_1)^2}}\sqrt{\frac{2(p_1 - p_2)}{\rho}} \tag{3-84}$$

式中 $C_D$ 取决于截面比 $A_0/A_1$，管内雷诺数 $Re_1$，取压位置，孔口的形状及加工精度等，将它与 $\sqrt{\dfrac{1}{1 - (A_0 - A_1)^2}}$ 合并：

$$C_0 = C_D\sqrt{1 - (A_0 - A_1)^2}$$

并将压力差 $(p_1 - p_2)$ 用压头差 $H_0$ 表示：

$$(p_1 - p_2)/\rho = gH_0$$

得

$$u_0 = C_0\sqrt{2gH_0} \quad \text{m/s} \tag{3-85}$$

体积流量：

$$q_v = C_0 A_0\sqrt{2gH_0} \quad \text{m}^3/\text{s} \tag{3-86}$$

质量流量：

$$q_m = q_v\rho = C_0 A_0\sqrt{2(p_1 - p_2)\rho} \quad \text{kg/s} \tag{3-87}$$

式中 $C_0$ 称为孔板的流量系数，简称孔流系数，需由实验确定。对于按标准规格及精度制作的孔板，角接法取压(称标准孔板)，$C_0$ 为 $A_0/A_1$ 及 $Re_1$ 所决定，如图 3－36 所示。图中示出 $Re_1$ 超过某界限值之后，$C_0$ 不再随 $Re_1$ 而变，成为常数，于是流量与 $\sqrt{H_0}$ 了或差压计读数的平方根成正比。显然，在孔板的设计和使用中，希望 $Re_1$ 大于界限值。

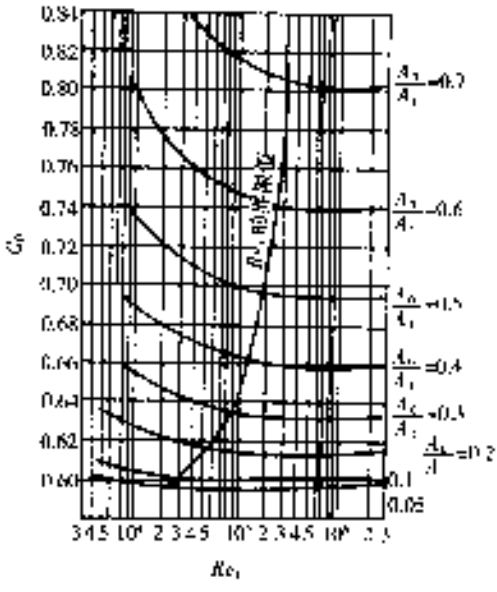


图 3－36　孔流系数 $C_0$ 与 $Re_1$ 及 $A_0/A_1$ 的关系

注意孔板应在保持清洁并不受腐蚀情况下使用，此时误差仅为 1% ~ 2%。其安装位置的上下游要各有一段等径直管作为稳定段，其长度上游至少应为 $10d_1$，下游 $5d_1$。

孔板构造简单，制造与安装都方便，其主要缺点是阻力损失大，即在下游速度复原后，静压仍比 $p_1$ 小很多，这种压力损失也称为永久压力降，以 $\Delta p_{f,0}$ 表示，可用下列经验式估计：

$$\Delta p_{f,0} = [1 - (d_0/d_1)^2](p_1 - p_2) \tag{3-88}$$

由式可见，当 $d_0/d_1$ 愈小及 $(p_1 - p_2)$ 愈大时，$\Delta p_{f,0}$ 也愈大。

设计中决定孔口的直径时，既要考虑到孔板在规定流量之下的压力降便于准确读数（不能太小），又要考虑它所造成的永久压力降是否为管路上游的压力所允许，若上游压力不足，则规定的流量便无法达到。应当注意，管路上装了孔板之后，由于阻力增大，流体的最大通过能力往往下降颇多。

（三）文丘里流量计

孔板压力损失大，为克服此缺点，可令流体的流速通过渐缩渐扩的锥管而改变，此种短管称为文丘里（Venturi）管，如图 3－37 所示。以文丘里管代替孔板就得到文丘里流量计。流体在文丘里管内的流动过程与孔板类似。

文丘里管的上游取压口在直管与渐缩段的交界处稍前；下游取压日在渐缩段稍后，即直径最小的喉部在上述两处沿管周开几个小孔，再用圆环包围，使几个小孔传出的压力均衡起来之后引到压差计上。此种结构称为测压环。

文丘里管的渐缩渐扩结构使流体流速改变时不生成旋涡（避免了边界层分离），故阻力小，永久压力降仅占压差读数（$p_1 - p_2$）的 10% 左右。流速的计算亦可采用武（3 – 84），其 $C_0$ 中排出系数 $C_D$ 可取为 0.98（直径 50 ~ 200mm 的管）或 0.99（直径 200mm 以上的管）。

由于阻力损失小，相同压差读数下文丘里管的流量比孔板大，它对测量含有固体颗粒的液体也较孔板合用。文丘里管的缺点是加工较难、精度要求高，因而造价高，安装时需占去一定管长位置。

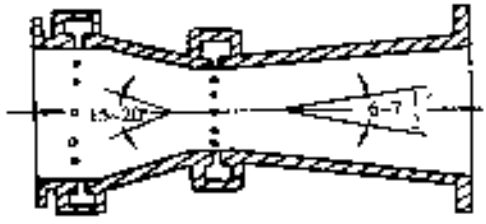


图 3 – 37　文丘里管

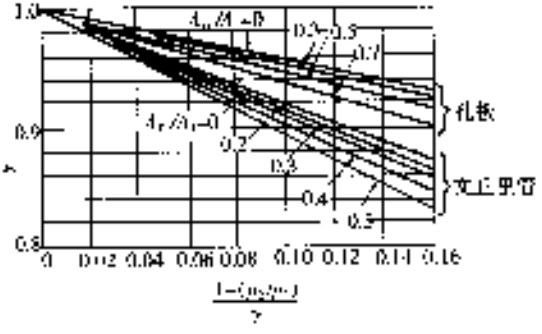



图 3 – 38　孔板与文丘里管的膨胀系数 $Y$

（四）可压缩流体流量的测量

气体的流量用孔板或文丘里管测量时，若密度变化较大，应按可压缩流体考虑。于是，计算质量流量的式（3 – 87）应作如下校正；

$$q_m = YC_0 A_0 \sqrt{2(p_1 - p_2)\rho_1} \qquad (3-89)$$

式中　$\rho_1$ ——气体在上游压力、温度之下的密度，kg/m³；

$Y$——膨胀因数，孔板或文丘里管的 $Y$ 值可根据 $p_2/p_1$，$A_0/A_1$ 与 $\gamma$（定压比热与定容比热之比）查图（3－38）求得。

由图 3－38 可见，当 $p_2/p_1$ 接近于 1 时，即孔板或文丘里管读数（$p_1$ 与 $p_2$ 之差）与 $p_1$ 相比甚小时，$Y$ 值趋近于 1。

## 二、变截面的流量计（转子流量计）

孔板或文丘里流量计的收缩口面积是固定的，流量的大小由流体通过收缩口的压力降来指示。另一类流量计中，流体通过时的压力降是固定的，而收缩口的面积却随流量变化，此种流量计的典型代表为转子流量计。转子流量计系由一根垂直安装在流体管路上的锥形玻璃管，其截面积自下而上稍微扩大，并在管内装有一个金属（或其他材料）制的浮子而构成。浮子平时沉在管下端，有流体自下而上流动时，它即被推起而悬浮在管内的流体中，随流量大小不同，浮子将悬浮在不同位置上（图 3－39）。浮子顶部边沿一般刻有斜槽，操作时可发生旋转，故又称转子。浮子之所以能停在锥形管内某一位置上，是因为作用在浮子上的各力达到了平衡。悬浮于流体中的浮子受到重力与浮力的作用，重力与浮力之差为净重力，其值恒定，作用方向向下。流体以一定的体积流量自下而上通过浮子与管壁之间的环隙时，由于流速增大及克服该处的局部阻力，而在浮子上下两侧产生一定的压力差，下侧压力较大，将浮子推向上，故总压力的作用方向向上。若浮子整个截面上所受的总压力与作用于浮子的净重力大小相等，浮子便停在某位置上。若流量增大，则流体通过环隙前后的速度变化及压力差增大，平衡受到破坏，浮子升高。由于管截面积往上渐增，故环隙面积变大，浮子达到一个新位置后，流体通过时所造成的压力差恢复原值，与浮子所受净重力重新达到平衡。于是根据浮子位置的高低，可以测出流量的大小。

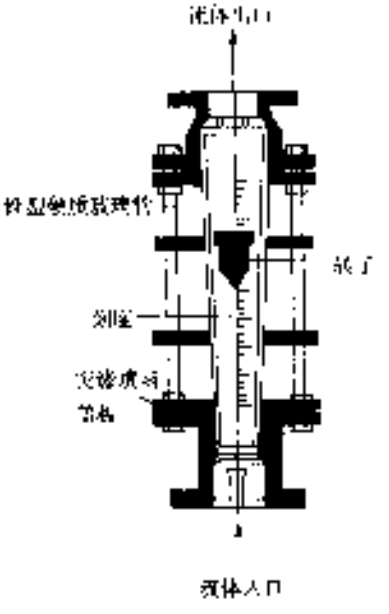



图 3－39　转子流量计

转子流量计可以视为收缩口面积变化的孔板，浮子下方与上方的压力差，相当于孔板前后的压力差，故前面按孔板导出的公式，稍加改变，即可用于转子流量计。

向下作用于浮子的净重力 $=(\rho_f-\rho)V_{fg}$

向上作用于浮子的总压力 $=(p_1-p_2)A_f$

式中　$V_f$、$A_f$——浮子的体积与截面积（截面最大处）；

$\rho_f$、$\rho$——浮子与流体的密度；

$p_1$ $p_2$——浮子下方与上方的流体静压力。

由上述两力的平衡得到

$$p_1-p_2=(\rho_f-\rho)V_{fg}/A_f \tag{3-90}$$

将上式代入孔板公式，并改用 $C_R$ 表示转子流量计的排出系数，将面积比写成 $A_2/A_1$，则得通过环隙的流体流速为：

$$u_2=C_R\sqrt{\frac{1}{1-(A_2/A_1)^2}}\sqrt{\frac{2g(\rho_f-\rho)V_f}{\rho A_f}} \tag{3-91}$$

环隙面积 $A_2$ 比管截面积 $A_1$ 小得多，$\sqrt{1-(A_2/A_1)^2}$ 可取为 1，式(3-91)简化成：

$$u_2=C_R\sqrt{\frac{2g(\rho_f-\rho)V_f}{\rho A_f}} \tag{3-91a}$$

体积流量为：

$$q_v=u_2A_2=C_RA_2\sqrt{\frac{2g(\rho_f-\rho)V_f}{\rho A_f}} \tag{3-92}$$

排出系数 $C_R$ 的值主要取决于浮子的构形，也与流体通过环隙流动的雷诺数有关。对于如图 3-39 中所示的浮子构形，当此雷诺数达到 10000 以后，$C_R$ 值便恒定地等于 0.98。

式(3-92)表明流量与环隙截面积 $A_2$ 有关，在圆锥形筒与浮子的尺寸固定时，此 $A_2$ 决定于浮子在简内的位置，故转子流量计一般都以转子的位置来指示流量，而将刻度标于玻璃管壁上。

转子流量计的优点是压力损失小，可测的流量范围宽，流量计前后无须

保留稳定段，但流体只能垂直地向上流动；其缺点是耐压不高，一般只宜用于0.5MPa以内。

**例3-20** 按20℃水（比重1.00）标定的转子流量计，用于测量20℃的苯（比重0.879），转子材料为不锈钢（比重7.90），问读出的体积流量应如何校正？

**解** 按式（3-92），对于一定的转子，$V_f$ 与 $A_f$ 一定，读数相同时，$A_2$ 值固定，故知：

$$q_v = K\sqrt{(\rho_f - \rho)/\rho}$$

令 $\rho$ 为水的密度，$\rho'$ 为苯的密度，若测量苯时在转子上读出的体积流量为 $q_v$，而实际的体积流量为 $q_v^*$，则应有下列关系存在：

$$\frac{q_v^*}{q_v} = \sqrt{\frac{(\rho_f - \rho')\rho}{(\rho_f - \rho)\rho'}} = \sqrt{\frac{(7.90-0.879)(1.00)}{(7.90-1.00)(0.879)}} = 1.076$$

故应将读数乘以1.076。

# 第七节 非牛顿型流体的流动

## 一、非牛顿型流体的特性

服从牛顿粘性定律规律的流体称为牛顿流体，即流动的流体内部的剪应力与该处的速度梯度成正比（式3-32）。而化工、医药、轻工等工业中遇到的高分子熔体和溶液、表面活性剂溶液、石油、食品以及含微细颗粒较多的悬浮体、分散体、乳浊液等流体，它们在层流流动时并不服从牛顿粘性定律，这些流体统称非牛顿流体。非牛顿流体的流动行为对管道输送、化工设备的设计和操作条件的选择以及产品的质量控制等有着密切关系。

### （一）稳定流动时的粘度

在稳定剪切流动时，非牛顿流体所受剪应力 $\tau$ 与产生的变形率或称剪切率（即速度梯度）$du/dy$ 之间存在复杂的函数关系。图3-40表示几种常见

的情况。

仿照牛顿流体那样，可以将非牛顿流体的粘度定义为剪应力 $\tau$ 与速度梯度 $\mathrm{d}u/\mathrm{d}y$ 的比值，即

$$\mu = \frac{\tau}{\mathrm{d}u/\mathrm{d}y} = f\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}\right) \tag{3-93}$$

非牛顿流体的粘度 $u$ 不再为一常数而与 $\mathrm{d}u/\mathrm{d}y$ 有关。图 3－41 是黄原胶的水溶液粘度随速度梯度的变化关系。在速度梯度很低的范围内，粘度为一常数，其值相对较大；而后随速度梯度增大，粘度下降，此称为剪切稀化现象，或称为假塑性。当速度梯度很大时，粘度又趋于一常数，其值较低。由该图可知，在不同的速度梯度范围内粘度的差异可达百倍以上。因此，非牛顿流体的粘度一般不能从手册中找见。

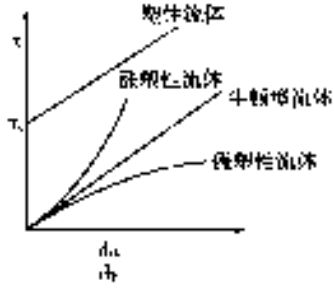


图 3－40　几种常见非牛顿流体

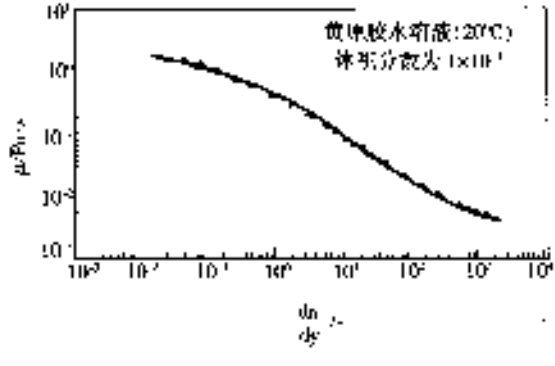


图 3－41　黄原胶水溶液在 20℃时的粘度

多数非牛顿流体表现为剪切稀化的假塑性行为，但少数浓悬浮体（如淀粉水浆）在某一速度梯度范围内表现出剪切增稠的涨塑性，即粘度随剪切率

增大而升高。

含固体量较多的悬浮体常表现出塑性的力学特征，即只有当施加的剪应力大于某一临界值之后才开始流动，此临界值称为屈服应力。流动发生后，通常具有剪切稀化性质，也可能在某一速度梯度范围内有剪切增稠现象。

(二)依时性

不少非牛顿流体受力产生的 $du/dy$ 还与剪应力 $\tau$ 的作用时间有关。随 $\tau$ 作用时间的延续，$du/dy$ 增大，粘度变小。当一定的剪应力 $\tau$ 所作用的时间足够长后，粘度达到定态的平衡值。这一行为称为触变性。圆珠笔油、涂料等都人为制成具有触变性，以达到涂写方便，静时不流的目的。反之，粘度随剪切力作用时间延长而增大的行为则称为震凝性。

(三)粘弹性

许多流体不但有粘性，而且常表现出明显的弹性。蛋白等天然及合成高分子液体都是具有粘弹性。图 3－42 表述了流体的三种弹性行为。微弱的弹性往往不为人所注意，但它仍是构成某些特殊流动现象(如减阻)的重要原因。

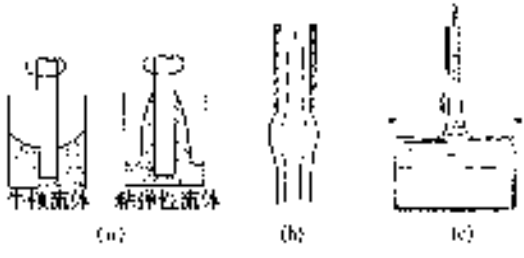



图 3－42　流体弹性的表现

(a)爬杆效应；(b)挤出胀大；(c)无管虹吸

一种流体在不同条件下可表现出上述一种或多种不同的流动行为。这里强调的是流体可能表现的性质，而不是将流体归属于哪一种类型。图 3－40 及图 3－41 表示剪应力或粘度与速度梯度(剪切率)的关系曲线通常称流变曲线，它可以用专门的仪器(流变仪)测得。

## 二、非牛顿流体在管内流动时的阻力损失

工程上常在有关的速度梯度(剪切率)范围内，使用较简单的数学方程以

近似表达流体中剪应力与速度梯度(剪切率)之间的关系。对剪切稀化的假塑性流体,常用如下的乘方规律表示:

$$\tau = K\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}\right)^n \tag{3-94}$$

式中 $K$ 为稠度系数,单位是 $\mathrm{Pa\cdot s^n}$;$n$ 为流性指数,无因次。对假塑性流体 $n<1$,牛顿流体 $n=1$。上式同样可以表示涨塑性行为,此时 $n>1$。服从式(3-94)的流体简称为乘方规律流体。

对于具有屈服应力的塑性行为,在最简单情况下可用下式表示:

$$\tau = \tau_y + K\left(\frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}y}\right) \tag{3-95}$$

式中 $\tau_y$ 为屈服应力;系数 $K$ 有时称为宾汉(Bingham)粘度,$\mathrm{Pa\cdot s}$。服从式(3-95)的流体称为宾汉流体。

(一)乘方规津流体在管内层流流动时的阻力损失

此处仅讨论符合于乘方规律的非牛顿型流体。

对于牛顿型流体,层流时的摩擦损失可用哈根一泊谡叶公式表示:

$$\Delta p_\mathrm{f} = 32\mu lu/d^2$$

式中的 $\mu$ 为粘度,$u$ 为速度,$l$ 与 $d$ 为管的长度与直径。此式又可改写为:

$$\frac{\Delta p_\mathrm{f}}{4l/d} = \mu\left(\frac{8u}{d}\right) \tag{3-96}$$

将式(3-96)与(3-52)相比较,可知 $\Delta p_\mathrm{f}/(4l/d)$ 即为作用于管壁上的剪应力 $\tau_\mathrm{w}$,而 $8u/d$ 则称为流动特性。牛顿型流体的 $\mu$ 值固定,根据式(3-96)可知,在直角坐标上标绘管壁上的剪应力与流动特性的关系,可得一直线,其斜率等于 $\mu$。

对于非牛顿型流体,上述二者的关系将为一曲线而符合于下式:

$$\frac{\Delta p_\mathrm{f}}{4l/d} = K'\left(\frac{8u}{d}\right)^{n'} \tag{3-97}$$

上式中 K′称为管内流动的稠度系数,其 SI 位为 $\mathrm{Pa\cdot s^n}$,$n'$为一无因次指数。流体一定,则 $K'$ 与 $n'$ 随流动特性之值而变。$n'$为乘方规律的指数。令 $\mu_a$ 代表性质符合上述关系式的非牛顿型流体的表观粘度,则可类比式(3-

96)写出：

$$\frac{\Delta p_f}{4l/d} = \mu_\alpha \left(\frac{8u}{d}\right) \tag{3-98}$$

将式(3-97)除以式(3-98)，可整理出：

$$\mu_\alpha = = K' \left(\frac{8u}{d}\right)^{n'-1} \tag{3-99}$$

对于符合乘方规律的非牛顿型流体，$K'$与 $n'$之值可在一定范围的流动特性($8u/d$)数值之内维持不变。这种情况下，式(3-99)中的 $n'$便与式(3-94)中的 $n$ 相等，而 $K'$与 $K$ 的关系则为：

$$K' = K\left(\frac{3n+1}{4n}\right) \tag{3-100}$$

利用式(3-99)，可将符合乘方规律的非牛顿型流体在管内流动时的雷诺数表示成：

$$Re = \frac{du\rho}{\mu_\alpha} \frac{du\rho}{K'(8u/d)^{n'-1}}$$

即

$$Re = \frac{d^{n'} u^{2-n'} \rho}{8^{n'-1} K'} \tag{3-101}$$

已知 $Re$ 则可用下式求出层流下的摩擦因数：

$$\lambda = 64/Re$$

再用范宁公式求出其压力损失：

$$\Delta p_f = \lambda \frac{l}{d} \frac{\rho u^2}{2}$$

亦可按式(3-99)算出表观粘度然后代入式(3-98)中以求 $\Delta p_f$。

(二)乘方规律流体在管内湍流流动时的阻力损失

对牛顿型流体，层流终结于 $Re = 2000$ 附近。对于服从乘方规律的非牛顿型流体，层流终结时的 $Re$ 值，随指数 $n$ 值之减小而增大，如图 3-43 所示(图中各湍流曲线与层流线的交点，在 $n$ 值较小时，其 $Re$ 值亦较大)。根据 $n$ 值与 $Re$ 值可在图 3-43 上定出摩擦因数 $\lambda$，代入范宁公式即可求出 $\Delta p_f$。使用图 3-43 时应注意图上所标绘的是范宁因数 $f$ 与 $Re$ 的关系，因 $\lambda = 4f$，故读出的纵坐标值乘以 4 之后才得 $\lambda$。又此图只适用于光滑管，可用于不同相对粗糙度的曲线图尚未提出。

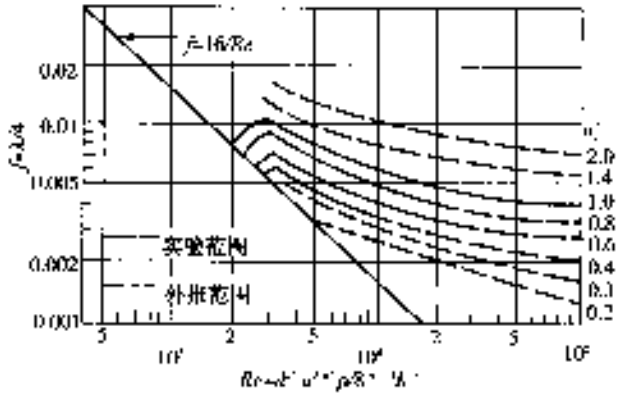



图 3 – 43　光滑管内乘方规律非牛顿
流体的范宁因数与雷诺数的关系

计算乘方规律流体流动时的摩擦因数 $\lambda$ 也可采用下式

$$\lambda = \alpha / Re^{b} \tag{3-102}$$

此式实即图 3 – 43 上各湍流曲线的近似表达式，其形式与用于牛顿型流体的柏拉修斯公式完全一样。式中的常数 $a$ 与 $b$ 随 $n$ 值而定，如表 3 – 4 所列。

表 3 – 4　式(3 – 102)中的常数值

| $n$ | 0.2 | 0.3 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 | 1.4 | 2.0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a$ | 0.258 | 0.274 | 0.285 | 0.296 | 0.304 | 0.312 | 0.322 | 0.330 |
| $b$ | 0.349 | 0.325 | 0.307 | 0.281 | 0.263 | 0.250 | 0.231 | 0.213 |

研究发现，在水或有机液中加入微量高分子物而成为稀溶液时，可以明显降低它在湍流流动时的阻力，此称为减阻现象。这一现象已被广泛地应用于原油输送、农林灌溉、航海、消防等各个领域。图 3 – 44 是典型的一例。质量分数为 $5 \times 10^{-6}$ 的聚氧化乙烯水溶液在 $Re = 10^{5}$ 时的减阻效果达小 40%。

减阻效果常与管径、高分子物的种类、浓度等因素有关，且当 $Re$ 超过某一临界值后才有明显效果。当溶液流经泵、阀门时遭受高剪切后，由于高分子链的断裂，减阻效果下降。

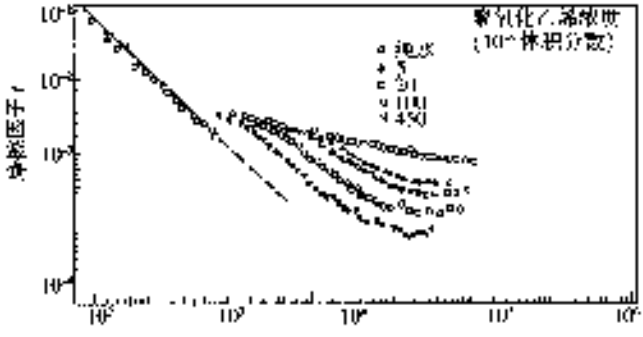


**图** 3 – 44　**聚氧化乙烯水溶液的范宁摩擦因子**

# 第四章　吸　收

## 第一节　概　述

### 一、概述

**(一)吸收及其在化学工业中的应用**

在化学工业中,常需将混合气体进行分离,其目的大致有以下几个:

1.气体的提纯及有害组分的除去

例如合成氨工业的变换气中 $CO_2$ 的脱除及合成原料气中 CO 的除去等。

2.有用组分的回收

例如用洗油从焦炉气中回收粗苯(包括苯、甲苯、二甲苯等)及其蒸气等。

3.制取液体产品

例如制酸工业中从含 HCl、$NO_x$(氧化氮)$SO_3$ 的混合气体制取盐酸、硝酸,硫酸等。

4.废气治理

许多工业排放的废气中含有害组分如,$H_2S$,$SO_2$,汞蒸气、$NO_x$(主要是 NO 和 $NO_2$)等,对人体和环境都十分有害,排入大气前,应严格清除。

在实际过程中往往兼有上述两种或两种以上的目的。

气体混合物分离最常用的方法之一,使混合气体与所选择的液体充分接触,混合气中某一组分溶于液体中,而其余组分不溶或难溶于液体,从而实现混合气体中某组分的分离。这个过程称为吸收。显然,吸收的内在依据是混

合气体中各组分在同种液体中的溶解度的不同。吸收过程中,混合气体中溶于液体的组分称为溶质,其余不溶组分称为惰性组分;所用的液体称为吸收剂。溶质从气相溶解到吸收剂,发生了物质从一个相(气相)向另一个相(液相)的转移。这种物质在相间的转移过程称为质量传递过程,简称传质。化工生产中,属于传质的单元操作过程还有许多如蒸馏、干燥、浸渍、萃取、吸附、结晶、离子交换、膜分离等等。

必须指出,吸收不是分离气体混合物的唯一方法,除此之外还可用较传统的吸附、深度冷冻等方法,也可采用较新型的膜分离方法等等。不过选择时,应从技术、经济等多方面权衡考虑。一般而言,吸收适合于混合气处理量大而分离要求不很高的场合。

吸收时,溶质与吸收剂不发生明显的化学反应,称为物理吸收。例如洗油吸收粗苯等。若溶质与吸收剂发生显著的化学反应,则称为化学吸收。例如用碱液吸收 $CO_2$ 等。由于化学吸收消耗了液相中的溶质,使吸收剂有更大的吸收能力。同时化学反应自身的选择性有助于吸收操作选择性的提高。不过化学反应将使吸收剂的再生变得困难。

吸收过程中,若混合气体中只有一种组分溶解于吸收剂,则称为单组分吸收;若有两种或两种以上组分溶解于吸收剂,则称为多组分吸收。气体吸收时,要放出溶解热,若存在化学反应,还会放出反应热,这些热量较小,而吸收剂用量较大时,体系的温度不会发生明显变化,这类吸收称为等温吸收。反之,称为非等温吸收。

单组分等温物理吸收是其他各类吸收的基础,故下面将着重介绍单组分等温物理吸收。

(二)工业吸收的流程与吸收剂

以工业上回收焦炉气中粗苯为例,说明吸收操作流程,如图 4 – 1 所示。焦炉气在常温下由吸收塔底进入,塔内装有瓷环等填充物,吸收剂 – 洗油从塔顶淋入。焦炉气与洗油在吸收塔内逆流接触过程中,焦炉气中粗苯蒸气溶解于洗油中,从吸收塔顶排出的焦炉气苯含量降到规定值。而溶有较多粗苯蒸气的洗油(称富油)由吸收塔底排出。为取出富油中的苯并使洗油能够循环使用,在另一个称为解吸塔的设备中对富油进行与吸收相反的操作——解

吸。先把富油加热至约 170℃后从解吸塔顶淋下，塔底通入过热水蒸气。洗油中的苯在高温下释放并被水蒸气带走，一道进入冷凝分层器并得到粗苯液体。而脱除粗苯的洗油（称贫油）经冷却后送入吸收塔循环使用。这一过程也称吸收剂的再生。

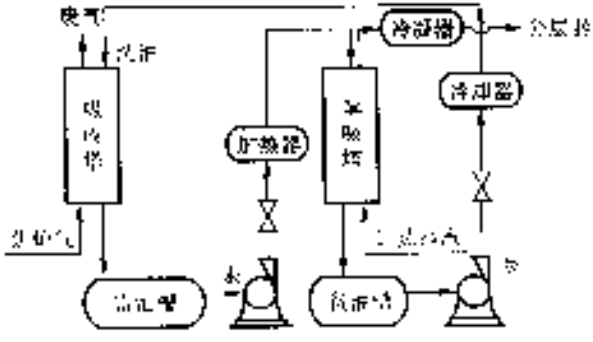



图 4－1　吸收与解吸流程图

应当指出的是，当吸收是为了制取液体产品时，就不需要解吸。

气液传质设备内，气液两相大多呈逆流接触，因为当两相进、出口浓度相同的情况下，逆流时的平均推动力大于并流，且利用气液相的密度差，有利于两相分离。但逆流时，上升气体对下降的液体将产生较大的曳力，因而限制了塔内允许的气液相流量。

从吸收的原理可知，吸收剂的性能好坏直接影响到吸收操作的分离效果及经济性。因此对吸收剂的选择提出如下几点要求：

1.要求混合气中溶质的溶解度大

这样在相同操作条件，处理一定量混合气所需的溶剂数量减少，平衡时气体中溶质残余浓度也可降低，溶解速率增大。吸收，解吸的设备尺寸和能耗也会减少。

2.要求混合气中除溶质外的其他组分的溶解度要小吸收剂具有较高的选择性。这样才能使混合气中溶质实现有效分离。

3.吸收剂不易挥发

吸收剂的蒸气压低，蒸发损失少，同时可减小在气体中混入吸收剂的蒸气。

4.吸收剂的粘度低等

吸收剂的粘度低且无腐蚀性，无毒，不易燃，不发泡，来源广泛，价格低廉，易于再生等。

实际上能同时满足上述要求的理想吸收剂很难找到屈此，对可供选用的吸收剂应作综合评价后合理地选取。

对于吸收操作主要是解决如下工程问题：

(1)吸收或解吸的限度及吸收剂或解吸剂在完成一定的分离要求时所需用量问题；

(2)完成一定的分离任务，所需吸收塔及解吸塔的尺寸大小问题；

(3)用一定的设备去分离特定的混合气体所能达到的分离结果问题等。

解决这些问题的方法，根据所用传质设备的类型不同，而相差较大。

吸收分离程度，常用吸收率来表示：

$$\text{吸收率 } \eta = \frac{\text{吸收除去的溶质 A 的质量}}{\text{入塔混合气中溶质 A 的质量}} \times 100\%$$

对于低浓度(例如 $y_1 < 10\%$)，在吸收过程中混合气的摩尔流量变化不大，故吸收率有

$$\eta \approx \frac{y_1 - y_2}{y_1} \times 100\% \tag{4-1}$$

式中：$y_1$，$y_2$ 为入塔和出塔混合气中溶质 A 的摩尔分数。

气液传质设备主要可分为两大类，逐级接触式和连续接触式。例如图 4-2(a)所示的板式吸收塔中，吸收剂自塔顶而入逐板向下流动，并在塔板上保持一层液体；气体由塔底送入，自下而上通过各层塔板并与塔板上液体接触，使其中部分溶质被溶解，气液两相通过一层塔板，它们的浓度均产生一次阶跃式的变化。故有时把板式塔称为阶跃式气液传质设备。

图 4-2(b)所示的填料塔中，塔内填充有诸如瓷环之类称为填料的物体。液体自塔顶引入，沿填料表面散布下流，在填料表面形成大面积的液膜；气体自塔底送入，经填料的空隙上升，与填料表面的液膜连续接触使气相溶质不断溶解，气相中济质的浓度连续下降，与此同时液体的浓度连续增大。故连续接触式气液传质设备又称为微分接触式传质设备。本章仅介绍填料塔的有关设计与计算。

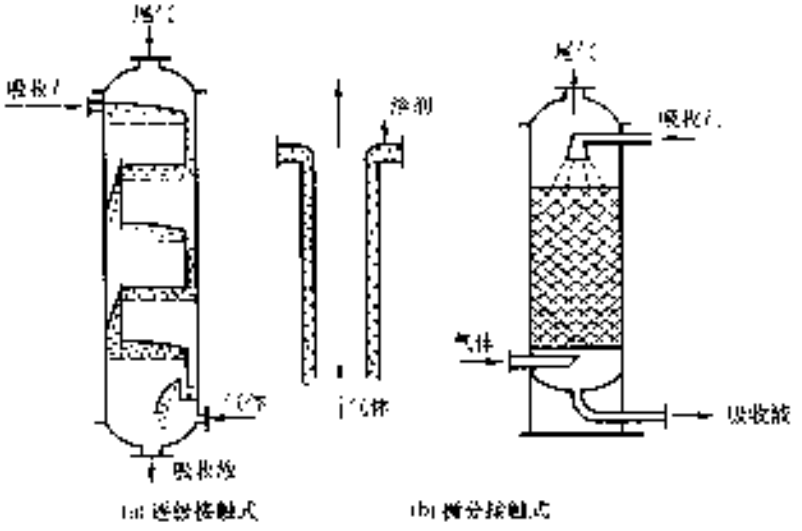


图 4－2　两类气液传质设备

# 第二节　吸收中的气液相平衡

## 一、气体在液体中的溶解度

### (一)溶解度及相平衡

当温度,压力一定时,气相溶质在一定量吸收剂中的溶解过程,起初由于吸收剂中含溶质很少或不含,则气相溶质以较快速度溶解到吸收剂中,随着吸收剂中溶质含量的增大,溶质在其蒸气压作用下,从液相挥发进入气相的速度也会增大。因此,当吸收剂中溶质的浓度达到某一值时,溶解的速度和挥发的速度达到平衡。吸收剂中溶质的浓度将保持不变。这时溶解达到平衡的浓度,称为平衡溶解度,简称溶解度。显然它是一定条件下,溶质在吸收剂中的饱和浓度,也是可能达到的最大浓度。因此,它是吸收的限度。

对于单组分物理吸收体系,其溶解度的决定因素可用相律进行分析:该吸收系统独立组分数为 3,(溶质、惰性组分和吸收剂),平衡时相数为 2,根据

相律,系统的自由度数 $F$ 为

$$F = 3 - 2 + 2 = 3$$

即在温度 $t$,总压 $p$ 和气、液相组成共四个变量中,有三个自变量,另一个是它们的函数。用函数形式可表达成

$$c_A^* = f(t, p, p_A) \qquad (4-2a)$$

当温度,总压一定时,溶解度仅是气相组成的函数,式(4-2a)简化成

$$c_A^* = f(p_A) \qquad (6-2b)$$

由于气液相平衡的机理尚不明确,气液相平衡关系一般由实验测定。实验研究表明,总压在几个大气压的范围内,它对平衡的影响可以忽略,而温度对溶解度影响显著。测定结果可用图表形式也可用公式表示。图 4-3 表示四种气体在 20℃下与其水溶液的平衡关系。

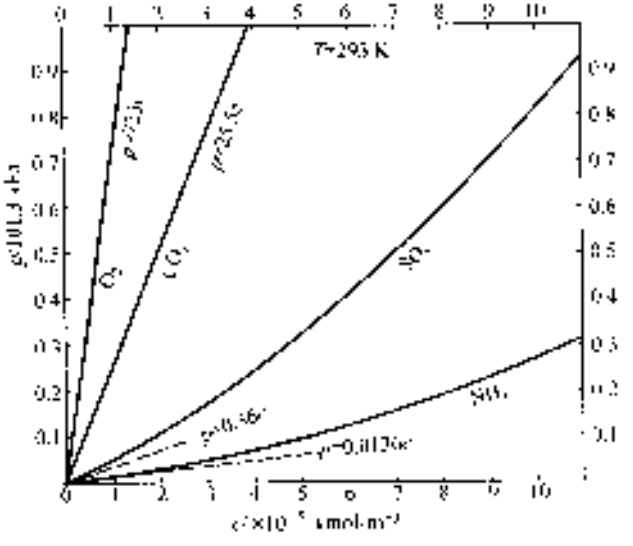



图 4-3 几种气体在水中的溶解度曲线

1.当温度和溶质分压相同时

不同气体在同种吸收剂中的溶解度相差很大。溶解度大的称为易溶气体如 $NH_3$ 等;溶解度很小的称为难溶气体如 $CO_2$,$O_2$ 属等;介于两者之间的 $SO_2$ 等称为溶解度适中的气体。

2.对于稀溶液

平衡关系式(4-2)可用过原点的直线表示,即气液两相的浓度成正比。

$$c_A^* = Hp_A \tag{4-3}$$

这一关系称为亨利(Henry)定律。式中比例系数 $H$,称为溶解度系数,其单位为 $kmol \cdot m^{-3}(kPa)^{-1}$。$H$ 值愈大,则相同分压下的溶解度愈大。在稀溶液范围内,$H$ 是温度的函数,当温度上升,$H$ 减小。若已知液相的浓度,求与其成平衡的气相分压,则式(4-3)改写为

$$p_A^* = \frac{c_A}{H} \tag{4-4}$$

当气液相组成用其他形式表示时,亨利定律还可用以下形式表示:由式(4-4)得

$$p_A^* = \frac{c}{H}\left(\frac{c_A}{c}\right) = \frac{c}{H}x_A$$

令

$$E = \frac{c}{H} \tag{4-5}$$

式中:$c$ 为溶液的物质的量浓度,$kmol \cdot m^{-3}$;$x^A$ 为液相中溶质 A 的摩尔分数;

由上式得到

$$P_A^* = Ex_A \tag{4-6}$$

此式表明:溶质在液面上方的平衡分压与液相中溶质的摩尔分数成正比。式中 $E$ 称为亨利系数,其单位与压强相同,其值与温度和物系有关:当温度上升时 $E$ 值增大,溶解度下降;不同的物系,即吸收剂或溶质不同时,$E$ 值也相差较大,常见气体稀水溶液的 $E$ 值见本书末附录。

对于单组分吸收,气液两相组成的溶质下标 A 常忽略。

若式(4-6)两边除以总压 $p$,则

$$\frac{p^*}{p} = \frac{E}{p}x \tag{4-7}$$

令

$$m = \frac{E}{p} \tag{4-8}$$

并由道尔顿(Dalton)分压定律

$$y^* = \frac{p^*}{p}$$,得

$$y^* = mx \tag{4-9}$$

式中：$m$ 称为相平衡常数，量纲为一的量，$m$ 值随总压增大而减小，随温度上升而增大。式(4－9)是用量纲为一的形式表达的亨利定律，在以后的计算中应用最多。

对于单组分吸收过程中，气相溶质量减小，液相中所含溶质量增加，即气相总量、液相总量是变化的，但惰性组分量和纯吸收剂量是不变的，故常用它们分别作为气相和液相物料衡算的基准，引出液相、气相物质的量比的定义：

液相物质的量比 $$X=\frac{\text{液相中溶质的物质的量}}{\text{液相中纯溶剂的物质的量}}$$

气相物质的量比 $$Y=\frac{\text{气相中溶质的物质的量}}{\text{气相中惰性组分的物质的量}}$$

根据定义，摩尔分数与物质的量比的关系为

$$x=\frac{X}{1+X},\ y=\frac{Y}{1+Y} \tag{4-10}$$

把式(4－10)代入式(4－9)并整理得

$$Y^{*}=\frac{mX}{1+(1-m)X} \tag{4-12}$$

对于稀溶液，$X$ 很小时，式(4－11)可简化成

$$Y^{*}=mX \tag{4-12}$$

可见，对于稀溶液平衡时的气液相物质的量比之间的关系也可近似用一条直线表示。

对于稀溶液有 $$\rho_{L}\approx\rho_{s},\ M_{L}\approx M_{s}$$

式中：$\rho_{L}$，$M_{L}$ 分别是溶液的密度和平均相对分子质量；$\rho_{s}$，$M_{s}$ 分别是纯溶剂的密度和相对分子质量。

稀溶液的摩尔浓度 $$c=\frac{\rho_{L}}{M_{L}}\approx\frac{\rho_{s}}{M_{s}} \tag{4-13}$$

把式(4－13)代入式(4－5)式得

$$E=\frac{\rho_{s}}{HM_{s}} \tag{4-14}$$

【例 4－1】 实验测得在总压为 101.3kPa，温度 20℃时，100g 水中含氨 1g，液面上氨的分压为 08kPa，若此溶液可视为稀溶液，试求此条件下的溶解度系数，亨利系数和平衡常数。

**解** 液相中氨的摩尔分数

$$x=\frac{\frac{1\text{g}}{17\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}}{\frac{1\text{g}}{17\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}+\frac{100\text{g}}{18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}}=\frac{17\times18\text{mol}}{17(18+1700)\text{mol}}=1.047\times10^{-2}$$

平衡时气相中氨的摩尔分数

$$y^{*}=\frac{0.8\text{kPa}}{101.3\text{kPa}}=7.9\times10^{-3}$$

平衡常数　$m=\dfrac{y^{*}}{x}=\dfrac{7.9\times10^{-3}}{1.047\times10^{-2}}=0.754$

亨利系数　$E=mp=0.754\times101.3\text{kPa}=76.4\text{kPa}$

溶解度系数　$H=\dfrac{\rho_{\text{s}}}{EM_{\text{s}}}=\dfrac{1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}{76.4\text{kPa}\times18\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}}=0.727\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot(\text{kPa})^{-1}$

**(二)相平衡在吸收中的作用**

1.指出了吸收的限度

一定的操作条件下,将组成为 $y_1$ 的混合气体从吸收塔底送入,吸收剂从吸收塔顶淋下与气体逆流接触发生吸收。出塔气体的摩尔分数 $y_2$ 和液体的摩尔分数 $x_1$ 将随吸收剂用量和塔内气液两相接触状况而变。当接触状况一定,吸收剂用量减小时,出塔的气、液两相的摩尔分数均增大。若吸剂用量增大,出塔的气、液两相浓度均减小;当吸收剂用量一定,而气液两相在塔内接触充分,接触时间愈长,一定范围内出塔的气相的摩尔分数减小,液相的摩尔分数增大。反之,出塔的气相的摩尔分数增大,液相的摩尔分数减小。不管出塔的气相的摩尔分数怎样减小,出塔的液相的摩尔分数怎样增大,它们都有一个限度。根据相平衡理论有

出塔的气相的摩尔分数　$y_2\leqslant y_2^{*}=mx_2$

式中:$x_2$ 为入塔的液相溶质摩尔分数。

出塔的液相的摩尔分数　$x_1\leqslant x_1^{*}=\dfrac{y_1}{m}$

式中:$y_1$ 为入塔气相溶质摩尔分数。

上两式表明,受相平衡限制,出塔的气相的摩尔分数不低于与入塔吸剂的溶质浓度成平衡的气相的摩尔分数。出塔的液相的摩尔分数不超过与入

塔气相的溶质浓度成平衡的液相的摩尔分数。

2.指明传质方向

设在 101.3kPa 和 20℃下稀氨水的相平衡方程为 $y^* = 0.94x$。在此条件下,使含氨的摩尔分数为 10% 的混合气与含氨的摩尔分数为 5% 的稀氨水接触,则发生吸收还是解吸呢?因实际气相的摩尔分数 $y = 0.10$ 大于与其成平衡的气相的摩尔分数 $y^* = 0.94 \times 0.05 = 0.047$,所以当上述两相接触时,发生吸收。当然也可以用液相的摩尔分数进行判断。与气相成平衡的液相的摩尔分数 $x^* = \frac{0.10}{0.94} = 0.106$ 大于实际的液相的摩尔分数 0.05,故两相接触时发生吸收。

3.计算传质推动力

由平衡理论可知,只有不平衡的两相相互接触才会发生吸收或解吸,而且实际浓度与平衡的浓度相差愈大,吸收或解吸的速率愈快。当实际的摩尔分数等于平衡的摩尔分数时,吸收过程停止,速率为零。可见实际的摩尔分数与平衡的摩尔分数之差代表过程的推动力。若相互接触的气液相实际的摩尔分数为 $y$ 和 $x$ 时,则传质过程传动力为

$$(y - y^*) = (y - mx) \tag{4-15}$$

$$(x^* - x) = \left(\frac{y}{m} - x\right) \tag{4-16}$$

当$(y - y^*)$或$(x^* - x)$大于零,发生吸收;若小于零,则发生解吸;若等于零,过程停止。

解决了吸收过程的静力学后,下面将讨论吸收过程的另一个重要问题——吸收速度。

## 第三节　吸收速度

吸收是一种典型传质过程,其传质过程包括以下三个步骤。

⑴溶质从气相主体转移到两相界面,即气相内的物质传递;

⑵溶质在相界面溶解，由气相进入液相，即界面溶解过程；

⑶溶质自界面向液相主体转移，即液相内的物质传递。

可见物质在相内的转移构成了吸收过程的主要部分。物质在单相内转移方式有方子扩散和涡流扩散两种，下面将分别讨论这两种方式。

## 一、分子扩散

### （一）费克（Fick）定律与等分子扩散

#### 1. 分子扩散速率—费克（Fick）定律

当流体内存在某组分的浓度差时，因分子运动使组分从高浓度处向低浓度处传递，这种现象称为分了扩散。分子扩散除了需要内在的因素—相内浓度差外，还需要一个外部环境即流体处于静止状态或作平行于相界面的层流流动。此条件下，流体内不存在流体质点的碰撞与混合，只有分子运动，分子扩散是高浓度处的分子运动与低浓度处分子运动不均衡的宏观结果。因此分子扩散速率与组分在扩散方向的浓度梯度$\frac{\partial_c}{\partial_n}$成正比。对于由 A，B 两组分组成的混合物，A 组分在 $z$ 方向的一维稳定分子扩散速率可表达成

$$j_A = -D_{AB}\frac{dc_A}{d_z} \tag{4-17}$$

式中：$j$ 为单位时间 A 组分通过单位面积的物质的量，单位（$kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$），称为分子扩散速率；$\frac{dc_A}{dz}$为 A 组分在扩散方向 $z$ 上的浓度梯度，$kmol \cdot m^{-4}$；$D_{AB}$为组分 A 在组分 B 中的扩散系数，$m^2 \cdot s^{-1}$。

式（4－17）称为费克（Fick）定律，其形式与牛顿粘性定律和傅里叶热传导方程相类似。

#### 2. 等分于扩散

在二元混合物中，若各处的总浓度相等，则有

$$c_A + c_B = c（常数）$$

两边对 $z$ 求导得：

$$\frac{dc_A}{dz} + \frac{dc_B}{dz} = 0 \quad 或 \quad \frac{dc_A}{dz} = -\frac{dc_B}{dz} \tag{4-18}$$

可见,在双组分混合物中,组分 A,B 存在数值相等,但方向相反的浓度梯度,故 A,B 组分同时存在相反方向的分子扩散。而且要维持混合物中各处总浓度相等,A、B 组分两个相反方向的分子扩散速率必相等,即

$$j_A = -j_B \tag{4-19}$$

其中

$$j_B = -D_{BA}\frac{dc_B}{dz} \tag{4-20}$$

式中:$D_{AB}$为组分 B 在组分 A 中的扩散系数,$m^2 \cdot S^{-1}$。

把式(4-17)和式(4-20)代入式(4-19)得

$$D_{AB}\frac{dc_A}{d_z} = -D_{BA}\frac{dc_B}{dz}$$

把式(4-18)代入上式,比较得

$$D_{AB} = D_{BA}$$

即在同一物系中,组分 A 在 B 中的扩散系数等于组分 B 在 A 中的扩散系数。以后扩散系数将略去下标而采用同一符号 D 表示。

对于二组分理想混合气体:

$$c_A = \frac{p_A}{RT} \quad 和 \quad \frac{dc_A}{dz} = \frac{1}{RT}\frac{dp_A}{dz}$$

代入式(4-17)得到

$$j_A = -\frac{D}{RT}\frac{dp_A}{dz} \tag{4-21}$$

式中:$\frac{dp_A}{dz}$为组分 A 在 $z$ 方向上的浓度梯度,$Pa.m^{-1}$;$R$ 为摩尔气体常数;$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$;$T$ 为气体热力学温度,K。

同理对于组分 B 也有

$$j_B = -\frac{D}{RT}\frac{dp_B}{dz} \tag{4-22}$$

式中:$\frac{dp_B}{dz}$为组分 B 在 $z$ 方向上的浓度梯度,$Pa \cdot m^{-1}$。

若在温度均匀的混合物中,某截面 $z_1$ 处,组分 A 的分压为 $p_{A,1}$,在截面 $z_2$ 处,组分 A 的分压为 $p_{A,2}$对式(4-21)积分,得一维稳定分子扩散速率

$$j_A = -\frac{D}{RT}\frac{p_{A,2} - p_{A,1}}{z_2 - z_1} \tag{4-23}$$

令

$$z = z_2 - z_1$$

则上式写成

$$j_A = \frac{D}{RTz}(p_{A,1} - p_{A,2}) = \frac{p_{A,1} - p_{A,2}}{\frac{RTz}{D}} \tag{4-24}$$

这是组分 A 的等分子扩散速率。对于等分子扩散过程，分子扩散是组分实现转移的惟一途径，故在浓度梯度的任一法平面 $PQ$ 上的传质速率等于分子扩散速率，如图 4-4 所示，即

$$N_A = j_A = \frac{D}{RTz}(p_{A,1} - p_{A,2}) \tag{4-25}$$

式中：$N_A$ 为组分 A 的传质速率，$kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$。

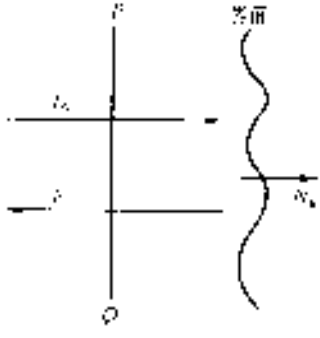


图 4-4　等分子扩散传质示意图

从式(4-25)可见，等分子扩散的传质推动力为($p_{A,1} - p_{A,2}$)，传质阻力 $\frac{RTz}{D}$ 组分 A 的分压 $p_A$ 随扩散距离 $z$ 成线性变化。

上述等分子扩散的前提是，界面要不断地并以 $j_B$ 的速度提供组分 B。实际上这在吸收过程中是不可能的，因为界面处不存在惰性组分的来源。因此吸收时，气、液界面处发生的分子扩散是单向分子扩散。

(二)单向扩散

如图 4-5 所示，在吸收过程中，当混合气与吸收剂接触时，在界面处，组分 A 溶解，而惰性组分 B 不溶解，并积累形成一层气膜。组分 A 的浓度低，

而组分 B 的浓度则高于主体中组分 B 的浓度，在浓度梯度的驱动下，组分 A 由主体向界面扩散。而组分 B 则由界面向主体扩散，如图 4－5 表示。由于组分 A 在界面处溶解，同时组分 B 又由界面向主体扩散，都将使界面处气体总压降低，由此气相主体与界面之间产生微小压差。这一压差必促进主体混合气向界面流动，此流动称为总体（主体）流动。总体流动促使混合气中组分 A 和组分 B 同时流向界面。在稳定条件下，气膜中的浓度分布保持不变，故总体流动所携带的组分 B 的速率正好等于组分 B 的反向扩散速率。这也是组分 B 反向扩散持续存在的原因。

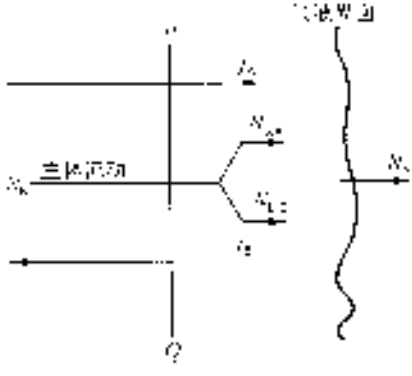


图 4－5　单向分子扩散与主体流动示意图

根据上述分析并结合图 4－5，在界面与任一截面 $PQ$ 之间作物料衡算得

$$N_A = j_A + N_{b,A} \tag{4-26}$$

$$N_B = j_B + N_{b,B} \tag{4-27}$$

式中：$N_A$，$N_B$ 为组分 A，B 的传质速率，$kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$；$N_{b,A}$ 为主体流动携带组分 A 的速率，kmol(A)$\cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$；$N_{b,B}$ 为主体流动携带组分 B 的速率，kmol(B)$\cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$。

仅分子扩散而言有　　$j_A = -j_B$　　(4－28a)

在稳定状态下　　$N_B = j_B + N_{b,B} = 0$

则　　$j_B = -N_{b,B}$　　(4－28b)

将上两式代入式(4－26)得

$$N_A = N_{b,B} + N_{b,A} = N_b \tag{4-20}$$

即总体流动速率等于组分 A 的传质速率。

设混合气的总压为 $p$，组分 A 的分压为 $p_A$，组分 B 的分压为 $p_B = p - p_A$，

则
$$N_{b,A} = N_b \frac{p_A}{p}, \quad N_{b,B} = N_b \frac{p_B}{p}$$

将上两式代入式(4 – 29)并结合式(4 – 28a)和式(4 – 28b)整理得到

$$N_A = N_{b,B}\left(1 + \frac{N_{b,A}}{N_{b,S}}\right) = j_A\left(1 + \frac{p_A}{p_B}\right)$$

可见，由于存在总体流动，溶质 A 的传质速率大于溶质 A 的分子扩散速率。

把式(4 – 21)代入上式得到

$$N_A = -\frac{D}{RT}\left(1 + \frac{p_A}{p_B}\right)\frac{dp_A}{dz} \tag{4-30}$$

将式(4 – 30)分离变量积分得到

$$N_A = \frac{Dp}{RT(z_2 - z_1)}\ln\frac{p - p_{A,2}}{p - p_{A,1}} = \frac{Dp}{RTz}\ln\frac{p_{B,2}}{p_{B,1}} \tag{4-31}$$

式中：$z = (z_2 - z_1)$为组分 A 的迁移距离，m。

这就是组分 A 单向扩散时传质速率计算公式。此式表明，在稳定状况下，单向扩散时，组分 A 的分压随扩散距离 $z$ 成对数关系，这与等分子扩散是不同的。为了更直观地表明单向扩散的传质推动力，取单向扩散的初、终截面处组分 B 的分压 $p_{B,1}$，$p_{B,2}$的对数平均值 $p_{B,m}$即

$$p_{B,m} = \frac{p_{B,2} - p_{B,1}}{\ln\dfrac{p_{B,2}}{p_{B,1}}} = \frac{p_{A,1} - p_{A,2}}{\ln\dfrac{p - p_{A,2}}{p - p_{A,1}}}$$

式(4 – 31)变成

$$N_A = \frac{D}{RTz}\frac{p}{p_{B,m}}(p_{A,1} - p_{A,2}) \tag{4-32}$$

与式(4 – 24)比较，可见单向扩散的传质速率比等分子扩散时多了一个大于 1 的因子$\dfrac{p}{p_{B,m}}$，该因子称为漂流因数。这是总体流动对增大溶质 A 传递速率的贡献。不过当混合物中溶质浓度很低时，漂流因数近似于 1，总体流动的作用可以忽略。

同理，液相中的单向扩散传质速率：

$$N_A = \frac{D_L}{z}\left(\frac{c}{c_{B,m}}\right)(c_{A,1} - c_{A,2}) \tag{4-33}$$

式中：$c_{B,m} = \dfrac{c_{B,2} - c_{B,1}}{\ln \dfrac{c_{B,2}}{c_{B,1}}}$ 为液相中纯溶剂在单向扩散初、终截面处物质的量浓度 $c_{B,1}$，$c_{B,2}$ 的对数平均值；$c$ 为溶液总浓度，$mol \cdot m^{-3}$；$\left(\dfrac{c}{c_{B,m}}\right)$ 为液相漂流因数，量纲为一；$D_L$ 为液相扩散系数，$m^2 \cdot s_{-1}$。

【例 6-2】 在 20℃，总压 100kPa 下，用水吸收空气中的氨。气相中含氮的摩尔分数为 20%，由于水中氨的浓度很低，其平衡分压近似为零。若氨在气相中的扩散阻力相当于 2mm 厚的滞流气膜，扩散系数 $D = 2.28 \times 10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$，求吸收的传质速率；若气相中含氨的摩尔分数为 2.0%，传质速率又为多少？

解：这是单向扩散传质过程。

$$p_{B,1} = p - p_{A,1} = 100kPa - 0.2 \times 100kPa = 80kPa$$

$$p_{B,2} = p - p_{A,2} = 100kPa - 0 = 100kPa$$

$$p_{B,m} = \frac{100kPa - 80kPa}{\ln \dfrac{100kPa}{80kPa}} = 89.6kPa$$

由式(4-32)得

$$N_A = \frac{2.28 \times 10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}}{293K \times 8.314kJ \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1} \times 0.002m}\left(\frac{100kPa}{89.6kPa}\right) \times (20kPa - 0)$$

$$= 1.045 \times 10^{-4} kmol \cdot s^{-1} \cdot m2$$

若空气中含氮的摩尔分数为 0.02 时

$$p_{B,1} = p - p_{A,1} = 100kPa - 100kPa \times 0.02 = 98kPa$$

$$p_{B,2} \approx p = 100kPa$$

$$p_{B,m} = \frac{100kPa - 98kPa}{\ln \dfrac{100kPa}{98kPa}} = 99kPa$$

漂流因数 $$\frac{p}{p_{B,m}} = \frac{100kPa}{99kPa} \approx 1.0$$

**传质速率**

$$N_A = \frac{2.28\times10^{-5}\,m^2\cdot s^{-1}}{293K\times8.314kJ\cdot kmol^{-1}\cdot K^{-1}\times0.002m}(2.0kPa-0)$$
$$= 9.36\times10^{-6}\,kmol\cdot m^{-2}\cdot S^{-1}$$

## 二、分子扩散系数

费克(Fick)定律中的扩散系数 $D$ 在数值上等于单位浓度梯度下的扩散速率,它反映了某组分在另一组分中扩散的难易,是物质的一种传递属性,其大小受温度影响较大,它与压强和混合物中组分浓度有关。同一组分在不同的混合物中其扩散系数也不相同。扩散系数,一般要通过实验测定。常见物质的扩散系数可在手册中查到,有时也用经验公式进行估算。

### (一)气体中的扩散系数

A 分子在气体介质 B 中的扩散速率与 A 分子的运动速度和 A 分子与 B 分子的碰撞频率等有关。若将气体分子视作性质相同的弹性小球,并只考虑是分子热运动引起小球之间的无规则碰撞,由此经分子运动理论和实验修正,获得如下气体扩散系数的计算半经验式:

$$D = \frac{1.00\times10^{-7}\,T^{1.75}\left(\frac{1}{M_A}+\frac{1}{M_B}\right)^{0.5}}{\frac{p}{1.01325X10^5\,Pa}\left[\left(\sum\upsilon_{MA}\right)^{\frac{1}{3}}+\left(\sum\upsilon_{MA}\right)^{\frac{1}{3}}\right]^2} \qquad (4-34)$$

式中:$D$ 为 A,B 二元气体的扩散系数,$m^2\cdot S^{-1}$;$M_A$,$M_B$ 为组分 A,B 的摩尔质量,$g\cdot mol^{-1}$;$p$ 为气相总压,Pa;$T$ 为热力学温度,K;$\sum\upsilon_{MA}$,$\sum\upsilon_{MB}$ 为组分 A,B 的分于扩散体积,$cm^3\cdot mol^{-1}$。

一般有机化合物的分子扩散体积是按化学分子式由表 4-1 中列出的原子体积相加得到(已列分子扩散体积应以后者为准)。

表 4-1　原子扩散体积 $\nu_U$ 与分子扩散体积 $\sum\nu$

1.原子扩散体积 $\upsilon_U$(单位:$cm^3\cdot mol^{-1}$)(已列出分子扩散体积的,以后者为准)

| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 16.5 | (Cl) | 19.5 |
| H | 1.98 | (S) | 17.0 |
| 0 | 5.48 | 每个芳环或杂环 | 20.2 |
| (N) | 5.69 | | |

2.分子扩散体积$\sum_{vM}$(单位:$cm^3 \cdot mol^{-1}$)

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 7.07 | Ar | 16.7 | $H_2O$ | 12.7 |
| He | 2.88 | Kr | 22.8 | $NH_3$ | 14.9 |
| $O_2$ | 16.6 | CO | 18.9 | $(Cl_2)$ | 37.7 |
| $N_2$ | 17.9 | $CO_2$ | 26.9 | $(Br_2)$ | 67.2 |
| 空气 | 20.1 | $N_2O$ | 35.9 | $(SO_2)$ | 41.1 |

空气可视为单一的物质考虑 带有( )的由少量数据得到。

式(4-34)的误差一般不超过 10%。当气相的热力学温度由 $T_1$ 变到 $T_2$,总压由 $p_1$ 变到 $p_2$ 时,扩散系数的变化由式(4-34)得

$$\frac{D_2}{D_1}=\left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1.75}\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \tag{4-35}$$

可见,温度上升,总压下降,都将使扩散系数增大。表 4-2 列出总压为 $1.01325\times10^5$ Pa 下,某些气体或蒸气在空气中的扩散系数值。

表 4-2 $1.01325\times10^5$ Pa 下气体或蒸气的扩散系数

| 物质 | $\frac{T}{K}$ | 扩散系数 $cm^2 \cdot s^{-1}$ | 物质 | $\frac{T}{K}$ | 扩散系数 $cm^2 \cdot s^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 空气-氨 | 237 | 0.198 | 空气-水 | 298 | 0.260 |
| 空气-苯 | 298 | 0.0962 | 氢-氨 | 293 | 0.849 |
| 空气-二氧化碳 | 273 | 0.136 | 氢-氧 | 273 | 0.697 |
| 空气-二硫化碳 | 273 | 0.0883 | 氮-氨 | 293 | 0.241 |
| 空气-氯 | 273 | 0.124 | 氮-乙烯 | 298 | 0.163 |
| 空气-乙醇 | 298 | 0.132 | 氮-氢 | 288 | 0.743 |
| 空气-乙醚 | 293 | 0.0896 | 氮-氧 | 273 | 0.181 |
| 空气-甲醇 | 298 | 0.162 | 氧-氨 | 293 | 0.253 |
| 空气-汞 | 614 | 0.473 | 氧-苯 | 293 | 0.0939 |
| 空气-氧 | 273 | 0.175 | 氧-乙烯 | 293 | 0.182 |
| 空气-二氧化硫 | 273 | 0.122 | | | |

（二）液体中的扩散系数

由于液体中分子的密度比气体大得多，所以组分在液体中的扩散系数较在气体中小得多。液体的扩散系数的数量级约 $10^{-5}\,cm^2\cdot s^{-1}$，是气体扩散系数约$\frac{1}{10^5}$。但是液体中的浓度比气体中大得多，所以气体中的扩散速率约为液体中的 100 倍。另外，液体中组分的浓度对扩散系数有较大的影响。一般手册中所载的数据均为稀溶液中的扩散系数。

液体的扩散理论及实验均不及气体完善，运用经验式估算时应慎重。当扩散组分为低相对分子质量的非电解质时，其在稀溶液中的扩散系数可用下式估算：

$$D_{AB}=\frac{7.4\times10^{-8}(\alpha M_B)^{0.5}T}{\mu\omega_{A,M}^{0.6}} \tag{4-36}$$

式中：$D_{AB}$为溶质 A 在溶剂 B 中的扩散系数，$cm^2\cdot S^{-1}$；$M_B$ 为溶剂 B 的摩尔质量，$g\cdot mol^{-1}$；$T$ 为溶液的热力学温度，$K$；$\upsilon_{A,M}$为溶质 A 在正常沸点下的分子体积，$cm^3\cdot mol^{-1}$，可由正常沸点下纯液体的密度计算得到，也可用表 4－3 所列的原子体积相加得到；$\mu$ 为液体的粘度，mPa·s；$\alpha$ 为溶剂的缔合因子。

某些溶剂的 $\alpha$ 值为：

水：$\alpha=2.6$；甲醇：$\alpha=1.9$；乙醇：$\alpha=1.5$

苯、醚等不缔合溶剂：$\alpha=1.0$。

式(4－36)的平均偏差：对水溶液为 10% ～ 15%；对于非水溶液约为 25%。

建议应用的温度范围为 278～313K，分子体积 $\upsilon_{A,M}<500cm^3\cdot mol^{-1}$。表 4－3，表 4－4 为一些原子体积，分子体积和某些常见物质在水溶液中的扩散系数。

表 4－3　原子体积和分子体积

1.原子体积(单位：$cm^3 \cdot mol^{-1}$)(已列分子体积的,以后者为准)

| | | | |
|---|---|---|---|
| O(在甲酯、甲醚中) | 9.1 | C | 14.8 |
| (在乙酯、乙醚中) | 9.9 | H | 3.7 |
| (在多碳酯、醚中) | 11.0 | F | 8.7 |
| [在酸类(－OH)中] | 12.0 | Ce | 24.6 |
| (与 S,O,N 相连) | 8.3 | Br | 27 |
| (其他情况) | 7.4 | I | 37 |
| N[在伯胺($-NH_2$)中] | 10.5 | S | 25.6 |
| [(在仲胺(－NH)中] | 12.0 | 苯环 | －15 |
| (其他) | 15.6 | 萘环 | －30 |

2.分子体积(单位：$cm^3\ m \cdot mol^{-1}$)

| | | | |
|---|---|---|---|
| $H_2$ | 14.3 | $H_2S$ | 32.9 |
| $O_2$ | 25.6 | COS | 51.5 |
| $N_2$ | 31.2 | NO | 23.6 |
| 空气 | 29.9 | $N_2O$ | 36.4 |
| $NH_3$ | 25.8 | $Cl_2$ | 48.4 |
| CO | 30.7 | $Br_2$ | 53.2 |
| $CO_2$ | 34.0 | $I_2$ | 71.5 |
| $SO_2$ | 44.8 | | |

表 4－4　水溶液中的扩散系数 $D_{AB}$

| 物系 A－B | $\frac{T}{K}$ | 溶质 A 的浓度 $kmol \cdot m^{-3}$ | $\frac{D_{AN}}{\times 10^5\ cm^2 \cdot s^{-1}}$ | 物系 A－B | $\frac{T}{K}$ | 溶质 A 的浓度 $kmol \cdot m^{-3}$ | $\frac{D_{AN}}{\times 10^5\ cm^2 \cdot s^{-1}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 氯－水 | 289 | 0.12 | 1.26 | 氯化氢－水 | 273 | 9 | 21.7 |
| 氨－水 | 278 | 3.5 | 1.24 | | 273 | 2 | 1.8 |
| | 288 | 1.0 | 1.77 | 乙醇－水 | 283 | 3.75 | 0.50 |
| $CO_2$－水 | 283 | 0 | 1.46 | | 283 | 0.05 | 0.83 |
| | 293 | 0 | 1.77 | $CO_2$－乙醇 | 290 | 0 | 3.2 |

**【例 4－3】试估计 20℃,$1.01325 \times 10^2$ kPa 下乙醇蒸气在空气中的扩散系数。**

**解：式(4－34)中的有关参数值为**

$M_A = 12g \cdot mol^{-1}2 + 1g \cdot mol^{-1} \times 6 + 16g \cdot mol^{-1} \times 1 = 46g \cdot mol^{-1}$，$M_B = 29g \cdot$

$mol^{-1}\sum_{\upsilon A,M}=16.5cm^3\cdot mol^{-1}\times 2+1.98cm^3\cdot mol^{-1}\times 6+5.48cm^3\cdot mol^{-1}\times 1=50.36cm^3\cdot mol^{-1}$，$\sum_{\upsilon B,M}=20.1cm^3\cdot mol^{-1}$

**代入式(4－34)得**

$$D=\frac{1.00\times10^{-7}\times(293K)^{1.75}\left(\frac{1}{46g\cdot rnol^{-1}}+\frac{1}{29g\cdot mol^{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}}{1\dfrac{1.01325\times10^2kPa}{1.01325\times10^2kPa/atm}\times[(50.36cm^3\cdot mol^{-1})^{\frac{1}{3}}+(20.1cm^3\cdot mol^{-1})^{\frac{1}{3}}]^2}$$

$$=1.20\times10^{-5}m^2\cdot s^{-1}$$

## 三、涡流扩散与对流传质

在实际的生产设备中，流体常呈湍流流动，此时主要凭借流体质点的脉动与混合，将组分从高浓度处携带到低浓度处，实现组分的传递。这一现象称为涡流扩散。由于流体质点是大量分子的微团，故在浓度梯度方向上质点脉动与混合所产生的物质扩散将比分子扩散快得多。涡流或脉动现象很复杂，所以它所导致的物质扩散也要比分子扩散复杂得多。为讨论分析方便，将借用费克(Fick)定律的形式来表示涡流扩散速率。即

$$j_{A,E}=-D_E\frac{dc_A}{dz} \tag{4-37}$$

式中：$D_E$ 为涡流扩散系数，$m^2\cdot s^{-1}$。

涡流扩散系数 $D_E$ 不是物质的属性，它与湍流程度有关，且随位置而异，因此它与分子扩散系数有本质的区别。

湍流流体中进行涡流扩散的同时，也存在分子扩散，只是在不同的区域中，两种扩散所起的作用不同而已。在湍流区，涡流扩散远大于分子扩散；在层流底层中，涡流扩散不存在；在介于湍流区与层流底层之间的过渡区中，涡流扩散与分子扩散都占有相当的地位。因此有

$$j_{A,T}=-(D+D_E)\frac{dc_A}{dz} \tag{4-38}$$

由此可见流动流体与相界面之间的传质是湍流主体的涡流扩散与界面附近分子扩散的总的结果。这种传质称为对流传质。由于 $D_E$ 的变化规律很复杂，还不能从理论上预测，故不可能对式(4－38)积分，求出传质速率。

对于这样一类复杂的问题，采用类似于对流传热的处理方法，把总传质阻力当量厚度为 $\delta_e$ 的滞流膜的分子扩散阻力，如图 4－6 所示，将湍流时组分在横截面上浓度分布曲线 $ABC$ 近似用折线 $AD$ 表示，折线的交点 $D$ 到界面的距离，即为 $\delta_e$。$\delta_e$ 称为当量膜厚，这样，就将对流传质作为通过距离 $\delta_e$ 的分子扩散来计算。此模型称为有效膜模型，若分别将它用于气相、液相得到对流传质速率：

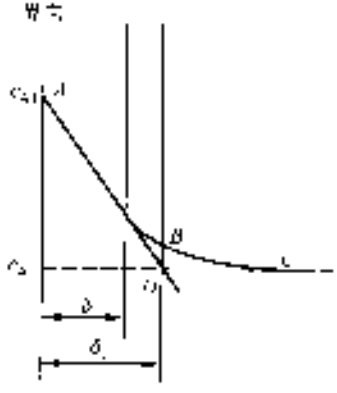


图 4－6　传质有效模型

气相
$$N_A = \frac{D_g}{RT\delta_{e,g}} \times \frac{p}{p_{B,m}}(p_{A,g} - p_{A,i}) \tag{4-39}$$

液相
$$N_A = \frac{D_l}{\delta_{e,l}} \times \frac{c}{c_{B,m}}(c_{A,i} - c_{A,l}) \tag{4-40}$$

式中：$\delta_{e,g}$，$\delta_{e,l}$ 分别代表有效气膜厚度和有效液膜厚度，m；$p_{A,g}$，$p_{A,i}$ 分别代表气相主体和界面处组分 A 的分压，Pa；$c_{A,i}$，$c_{A,l}$ 分别代表界面和液相主体中组分 A 的物质的量浓度，$mol \cdot m^{-3}$。

显然，若流体主体湍动愈激烈，则当量膜厚度愈薄，传质阻力愈小。

当量膜厚 $\delta_e$ 不能由理论计算获得，也难以直接测定，因此，常用对流传质系数来包含当量膜厚及其他影响因素。即

令
$$k_g = \frac{D_g}{RT\delta_{e,g}} \times \frac{p}{p_{B,m}} \tag{4-41}$$

$$k_l = \frac{D_l}{\delta_{e,l}} \times \frac{c}{c_{B,m}} \tag{4-42}$$

若忽略表示组分 A 的下标，则对流传质速率式(4－39)和式(4－40)可写

成

气相　　$$N_A = k_g(p_g - p_i) \tag{4-43}$$

液相　　$$N_A = k_l(c_i - c_l) \tag{4-44}$$

式中：$k_g$ 为气相对流传质系数，$kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$；$k_l$ 为液相对流传质系数，$m \cdot s^{-1}$；$(p_g - p_i)$ 是气相主体与界面处溶质 A 的分压差，它表示溶质组分扩散通过有效气膜的推动力，Pa；$(c_i - c_l)$ 是溶质在界面处和液相主体的浓度差，是溶质组分扩散通过有效液膜的推动力。

用式(4-43)或式(4-44)表示的对流传质速率不仅明确了对流传质的推动力，而且对对流传质系数的物理本质有一定的反映。

对流传质系数，一般由实验测定。实验结果常用量纲为一的数关联式表达。大量实验表明，与传质过程有关的量纲为一的数主要有：

1. 舍伍德(Sherwcod)数——$Sh = \dfrac{kd}{D}$

式中：$D$ 为扩散系数，$m^2 \cdot s^{-1}$；$d$ 为传质设备的定性尺寸，m；$k$ 为待求的对流传质系数，$kmol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$($m \cdot s^{-1}$)。

$Sh$ 数包含了待求的对流传质系数 $k$，它与对流传热中 $Nu$ 数相似。

2. 雷诺(Reynolds)数——$Re = \dfrac{du\rho}{\mu}$

式中：$u$ 为流体在传质设备中的流速，$m \cdot s^{-1}$；$\mu$ 为流体的粘度，$Pa \cdot s$；$\rho$ 为流体的密度，$kg \cdot m^{-3}$。

$Re$ 反映了流动状态对对流传质的影响，与对流传热中 $Re$ 数相仿。

3. 施密特(Schmidt)数——$Sc = \dfrac{\mu}{\rho D}$

它反映了系统的物性对对流传质的影响，与对流传热中的普朗特数 $Pr$ 相似。用量纲为一的数为变量的函数形式表示为

$$Sh = f(Re, Sc)$$

当气相或液相在降膜式吸收器内作湍流流动，$Re > 2100$，$Sc = 0.6 \sim 3000$ 时，得到下面的实验结果：

$$Sh = 0.023 Re^{0.83} Sc^{0.33} \tag{4-45}$$

式中的定性尺寸取管径 $d$。

随着物系的物性变化,设备和构件的几何形状,尺寸的不同以及流体流动状态不同,对流表面传质系数也将不同,因此计算对流表面传质系数的经验公式比较多,可参阅有关书籍。在选用时一定要注意它的适用对象、范围。

对于对流传质过程,不少研究者提出了多种假想传质模型,以求从理论上揭示对流表面传质系数的物理本质。其中较具有代表性的传质模型为以下三个:

1.有效膜模型

这个模型前面我们已经讨论过,其要点是:在相界面两侧分别存在一个层流气膜和液膜,溶质以定态分子扩散先后通过这两层膜;在相界面处,气液相成平衡,不存在传质阻力,全部传质阻力集中在两层滞流膜中。由此,导出了气相,液相对流表面传质系数表达式(4-43)和式(4-44),此两式表明:对流表面传质系数与扩散系数 $D$ 一次方成正比,这点与实验结果偏差较大。产生这个偏差主要原因是对于自由相界面的两相传质,当流体流速较高时,界面及界面附近都不可能保持稳定。

2.溶质渗透模型

针对有效膜模型的不足,1935 年希格比(Higbie)提出溶质渗透模型,其主要论点是:液相主体的涡流经湍动到达到界面,在界面处停留一短暂固定的时间 $t_e$,然后被后续涡流取代而返回液相主体;涡流在界面处停留时,与气相接触并发生不稳定的分子扩散。根据上述假设,经数学运算得到对流表面传质系数的理论公式为:

$$k_1 = 2\sqrt{\frac{D}{\pi t_e}} \tag{4-46}$$

式中:$t_e$ 为溶质渗透时间,s。

该式表明,$k_1$ 与扩散系数的 $D$ 的 0.5 次方成正比,与实验结果较为接近。因此该模型比有效膜模型更符合实际情况。

3.表面更新模型。

1951 年丹克沃滋(Danckwerts)在溶质渗透模型的基础上进行修正,他认为涡流在界面的停留时不是一个固定值,而是一个随机分布函数,与表面的更新频率 $S$ 有关。在表面更新快的场所,停留时间短;表面更新慢处的涡流停留时间长;死角处,停留时间趋于无穷大。由此假设,经数学描述求解得

$$k_l \propto \sqrt{DS} \tag{4-47}$$

此式表明，$k_l$ 与扩散系数 D 的 0.5 次方成正比，与实验情况较为接近。

对于传质理论研究，有人提出一些其他模型，虽有所进展，但无新的突破，故不作一一介绍。

就上述三种传质模型而言，溶质渗透模型和表面更新模型较符合实际情况，但它们比较抽象，复杂。而有效膜模型虽然与实际情况偏差较大，但比较形象、简单，故仍常用有效膜模型描述相间的对流传质过程。

## 四、吸收速率方程式

根据有效膜模型，对于稳定的吸收过程其吸收速率可用式(4-43)和式(4-44)表示：

气相

$$N_A = k_g(p_g - p_i)\frac{p_g - P_i}{\frac{1}{k_g}} \tag{4-48a}$$

液相

$$N_A = k_l(c_i - c_l) = \frac{c_i - c_l}{\frac{1}{k_l}} \tag{4-48b}$$

稳定的条件下，气相和液相对流传质速率相等。用上两式计算吸收速率需要知道界面浓度 $p_i$ 和 $c_i$，而界面浓度是不易准确测定的。为实用方便，希望避开界面浓度，直接用易测定的气液两相主体浓度来计算吸收速率。

在稀溶液范围内根据有效膜模型，界面处有 $c_i = Hp_i$

用 $\frac{1}{H}$ 同乘式(4-48b)右边的分子、分母并根据等比定律有

$$N_A = \frac{p_g - p_i}{\frac{1}{k_g}} = \frac{\frac{c_i}{H} - \frac{c_l}{H}}{\frac{1}{Hk_l}} = \frac{p_i - p_l^*}{\frac{1}{Hk_l}} = \frac{p_g - p_l^*}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{Hk_l}} \tag{4-48c}$$

式中：$p_l^* = \frac{c_l}{H}$ 是与液相主体浓度 $c_l$ 成平衡的气相浓度；$(p_g - p_l^*)$ 是以气相分压差表示溶质 A 通过气膜和液膜总的吸收推动力；与此对应的是总的吸收阻力，它是气膜阻力 $\frac{1}{k_g}$ 和液膜阻力 $\frac{1}{Hk_l}$ 之和。

令
$$\frac{1}{K_G}=\frac{1}{k_g}+\frac{1}{Hk_l} \tag{4-49}$$

式中：$K_G$ 称为气相总传质系数，从(4-49)式可见，其单位与 $k_g$ 相同，即 $kmol\cdot m^{-2}\cdot s^{-1}\cdot Pa^{-1}$。因此，式(4-48)可写成

$$N_A=Kg(p_g-p_l^*) \tag{4-50}$$

同理，若用 $H$ 同时乘式(4-43a)右边的分子、分母，经整理得

$$N_A=\frac{Hp_g-Hp_i}{\frac{H}{k_g}}=\frac{c_l^*-c_i}{\frac{H}{k_g}}$$

根据等比定律，由式(4-44b)和上式得到

$$N_A=\frac{c_l^*-c_l}{\frac{H}{k_g}+\frac{1}{k_l}} \tag{4-51}$$

式中：$c_l^*=Hp_g$ 是与气相主体浓度 $p_g$ 成平衡的液相浓度；$(c_l^*-c_l)$ 是以液相浓度差表示的溶质 A 通过气膜和液膜的总的吸收推动力。与此对应的式中分母是吸收总阻力，它为液膜阻力 $\frac{1}{k_l}$ 和气膜阻力 $\frac{H}{k_g}$ 之和。

令
$$\frac{1}{K_L}=\frac{H}{k_g}+\frac{1}{k_l} \tag{4-52}$$

式中：$K_L$ 称为液相总传质的系数，其单位与 $k_l$ 相同，$m\cdot S^{-1}$。

这样(4-51)式可写成

$$N_A=K_L(c_l^*-c_l) \tag{4-53}$$

对比式(4-49)和式(4-52)有

$$K_G=HK_L \tag{4-54}$$

可见不同相组成表示的推动力所对应的总传质系数可以借助相平衡关系进行换算。

在吸收设备中，不同的截面处，气液浓度 $p_g$，$c_l$ 不同，因此在整个设备中，即使 $k_g$，$k_l$，$H$ 基本不变，但用上述各公式计算的吸收速率都是局部的吸收速率。

吸收速率方程中的传质系数将随气液相浓度表示方法的不同而有所不同。

由式(4－43)得

$$N_A = k_g P\left(\frac{p_g}{p} - \frac{p_i}{p}\right) = k_y(y_g - y_i) \tag{4-55}$$

式中：$k_y = pk_g$ 为以气相溶质 A 摩尔分数差($y_g - y_i$)为推动力的气相对流表面传质系数，kmol·($m^{-2}$·$s^{-1}$·$\Delta y^{-1}$)。

由式(4－44)得

$$N_A = k_1 c\left(\frac{c_i}{c} - \frac{c_1}{c}\right) = k_x(x_i - x_1) \tag{4-56}$$

式中：$k_x = ck_1$ 为以液相溶质 A 摩尔分数差($x_i - x_1$)为推动力的液相对流表面传质系数，kmol·($m^{-2}$·$s^{-1}$·$\Delta x^{-1}$)。

根据有效膜模型，有 $yi = mx_i$，采用类似式(4－50)和式(4－53)的处理方法，消去界面浓度，可得

$$N_A = K_y(y_g - y_1^*) \tag{4-57}$$

式中：$y_g$ 为气相主体中溶质 A 的摩尔分数；$y_1^* = mx_x$ 为与液相主体中溶质摩尔分数成平衡的气相溶质摩尔分数；($y_g - y_1^*$)为气相溶质 A 的摩尔分数差表示的总吸收推动力。

而

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \tag{4-58}$$

上式表示用气相摩尔分数差表示总吸收推动力时，气膜和液膜的总的吸收阻力，且 $K_y$ 的单位与 $k_y$ 相同。

同理有

$$N_A = K_x(x_g^* - x_1) \tag{4-59}$$

式中：$x_g^* = \frac{y_g}{m}$ 是与气相主体中溶质 A 摩尔分数 $y_A$ 成平衡的液相摩尔分数；$x_1$ 为液相中溶质 A 的摩尔分数；($x_1^* - x^1$)为液相溶质 A 的摩尔分数差表示的总吸收推动力。

而

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{mk_y} + \frac{1}{k_x} \tag{4-60}$$

该式表示总吸收推动力用液相摩尔分数差表示时，气膜和液膜的总的吸收阻力，且 $K_x$ 的单位与 $k_x$ 相同。

比较式(4－58)和式(4－60)有

$$K_x = mK_y \tag{4-61}$$

从以上讨论可知:用不同的相组成来表示推动力,就有不同的传质系数;同时总推动力一定伴随总的阻力,分推动力伴随的是分阻力;各相的传质系数之间可通过相平衡定律进行换算。

气膜阻力$\frac{1}{k_y}$与液相阻力$\frac{1}{k_x}$相对大小,对界面浓度 $y_i$ 或 $x_i$ 的有直接影响。由式(4－55)和式(4－56)相除得

$$\frac{y_g - y_i}{x_1 - x_i} = -\frac{k_x}{k_y} \tag{4-62}$$

上式在 $x-y$ 坐标系中是一条斜率为 $-\frac{k_x}{k_y}$的直线,$(x_i, y_i)$是该直线上的一个点。因此,设备某截面上的气液界面浓度$(x_i, y_i)$可用下述方法求得:在 $x-y$ 坐标上画出平衡线 $OE$,如图 4－7 所示,然后根据该截面上实际的气液浓度。$x_1, y_g$ 在图上确定出点 $\alpha(x_1, y_g)$,然后过点 $\alpha$ 作斜率为 $-\frac{k_x}{k_y}$的直线 $\alpha b$ 并与平衡线相交 $b$ 点,$b$ 点对应的坐标即为所求的界面浓度$(x_i, y_i)$除作图外,可直接由方程式(4－62)与相平衡方程联解求得$(x_i, y_i)$。

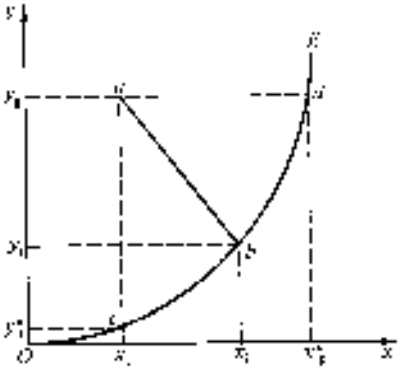


图 4－7　气液浓度的图解

从图 4－7 可见,由 $\alpha$ 点到平衡线的垂直距离 $\alpha c$ 是气相摩尔分数差表示的总推动$(y_g - y_1^*)$;$\alpha$ 点到平衡线的水平距离 $\alpha d$ 是液相摩尔分数差表示的总推动力$(x_g^* - x_1)$。

平衡常数 $m$ 的大小和$\frac{1}{k_y}\frac{1}{k_x}$的大小对比，直接影响到总吸收阻力的分布。

由式(4－58)可知：

若$\frac{1}{k_y}\gg\frac{m}{k_x}$时，

$$\frac{1}{K_y}\approx\frac{1}{k_y}\quad\text{或}\quad K_y\approx k_y \tag{4-63}$$

此时的气膜阻力等于总吸收阻力，称为气膜控制。如用水吸收易溶组分 $NH_3$，HCl(气体)等。显然其成立的条件是：$k_x\gg k_y$，这在图 4－8 中是一根很陡的直线 $ab$，同时平衡常数 $m$ 很小，平衡线 $OE$ 平坦。从图 4－8 可见，气膜控制时，$(y_g-y_1^*)\approx(y_g-y_i)$即气膜传质推动力约等于总传质推动力。这是由于稳态下，$N_A$ 为常数，气相阻力接近总阻力，其推动力也接近总推动力。

相反，若$\frac{1}{mk_y}\ll\frac{1}{k_x}$，由式(4－60)知：

$$\frac{1}{K_x}\approx\frac{1}{k_x}\quad\text{或}\quad K_x\approx k_x \tag{4-64}$$

即液膜阻力接近总阻力，称为液膜控制。如用水吸收难溶组分 $CO_2$，$O_2$ 等。其成立的条件是：$k_y\gg k_x$，如图 4－9 中直线 $ab$ 较平坦，同时平衡常数 $m$ 很大，是难溶气体，其相平衡线 $OE$ 较陡。此时$(x_g^*-x_1)\approx(x_i-x_i)$即液膜推动力接近总推动力。

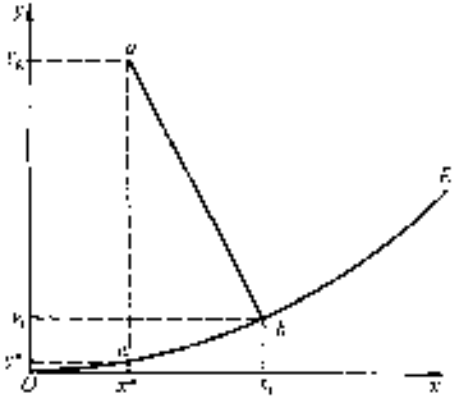


图 4－8　气膜阻力控制

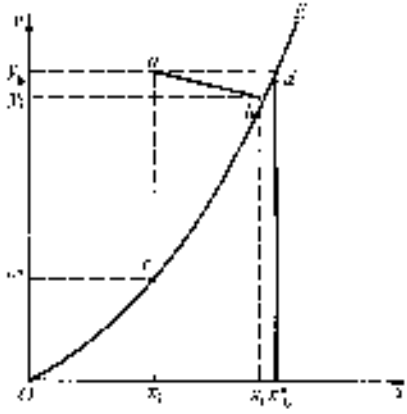


图 4－9　液膜阻力控制

对于溶解度适中的气体如用水吸收 $SO_2$ 时，若 $k_y$ 和 $k_x$ 相差不大且 $m$ 大小适中，此时，气膜阻力，液膜阻力对总阻力都有显著影响，分析计算时都应同时考虑。

掌握吸收过程的阻力分布，对指导强化吸收过程有积极的意义。若过程为气膜控制，就应设法提高气相的湍动，降低气膜阻力，才会使整个吸收过程明显加快；而加大液相湍动，则几乎不能加快吸收过程。若过程为液膜控制，则应加大液相湍动，减小液膜阻力，或采用化学吸收，才能显著加快整个吸收过程。

【例 4－4】20℃，$1.01325\times10^{2}\text{kPa}$ 下，吸收塔的某截面上含氨的摩尔分数为 0.06 混合气与浓度为 $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 的氨水相遇，若已知气相对流表面传质系数 $k_g=4.9346\times10^{-6}\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{S}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$，液相表面对流传质系数 $k_1=1.5\times10^{-4}\text{m}\cdot\text{S}^{-1}$，平衡关系满足亨利定律 $y^{*}=0.754x$，试求：

①以摩尔分数差表示的总推动力，总传质系数和传质速率；

②气、液两相传质阻力的相对大小。

解：(1)以摩尔分数差表示的总推动力：

$$x_g^{*}=\frac{y_g}{m}=\frac{0.06}{0.754}=0.0796$$

$$x_1=\frac{1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}}{1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}+\dfrac{1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}{18\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}}}\approx0.018$$

$$y_1^* = mx_1 = 0.754 \times 0.018 = 0.0136$$

**气相总传质推动力**

$$(y_g - y_1^*) = (0\cdot06 - 0\cdot0136) = 0\cdot0464$$

**液相总传质推动力**$(x_g^* - x_1^*) = (0\cdot0796 - 0\cdot018) = 0\cdot0616$

**表面传质系数的换算**

$$k_y = pk_g = 1.01325 \times 10^2\,\text{kPa} \times 4.9346 \times 10^{-6}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}$$
$$= 5.0 \times 10^{-4}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$k_x = ck_1 = \left(\frac{1000\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}}{18\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}} + 1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\right) \times 1.5 \times 10^{-4} = 83.3 \times 10^{-4}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$$

**总传质系数**

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}} = \frac{1}{\frac{1}{5.0 \times 10^{-4}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}} + \frac{1}{83.3 \times 10^{-4}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}}}$$
$$= 4.78 \times 10^{-4}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$$

**传质速率**

$$N_A = K_y(y_g - y_1^*) = 4.78 \times 10^{-4}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1} \times 0.0464 = 2.22 \times 10^{-5}$$
$\text{kmolm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$

**同理也可用液相进行计算**

**根据式**(4 – 61)**得**

$$K_x = mK_y = 0.754 \times 4.78 \times 10^{-4}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1} = 3.6 \times 10^{-4}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$$

**传质速率** $N_A = K_x(x_g^* - x_1) = 3.6 \times 10^{-4}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1} \times 0.0616$
$$= 2.22 \times 10^{-5}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$$

**(2)气液两相传质阻力的相对大小**

$$\frac{\frac{1}{k_y}}{\frac{m}{k_x}} = \frac{k_x}{mk_y} = \frac{83.3 \times 10^{-4}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}}{0.754 \times 5.0 \times 10^{-4}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}} = 22.1$$

$$\frac{\frac{1}{k_y}}{\frac{1}{K_y}} = \frac{K_y}{k_y} = \frac{4.78 \times 10^{-4}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}}{5.0 \times 10^{-4}\,\text{kmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}} = 0.956 = 95.6\%$$

即气膜阻力远远大于液膜阻力，是总阻力的 95.6%，为气膜控制。

# 第四节　吸收(或解吸)塔的计算

吸收与解吸是传质方向相反的两个过程，两者所用的设备类型大多相同，其计算的方法原则上相同。故本节将以吸收塔为主讨论其有关的设计计算。其内容就是应用前面已讨论的相平衡理论，传质速率和物料衡算，以解决第一节提出的吸收过程的工程设计问题。

## 一、物料衡算——操作线方程

吸收塔内气液两相逆流接触时发生传质，沿塔高气液两相的浓度都在不断的变化，如图 4－10 所示。但它们的变化都应遵循物质守恒定律，故通过物料衡算就可以找到它们的变化规律。

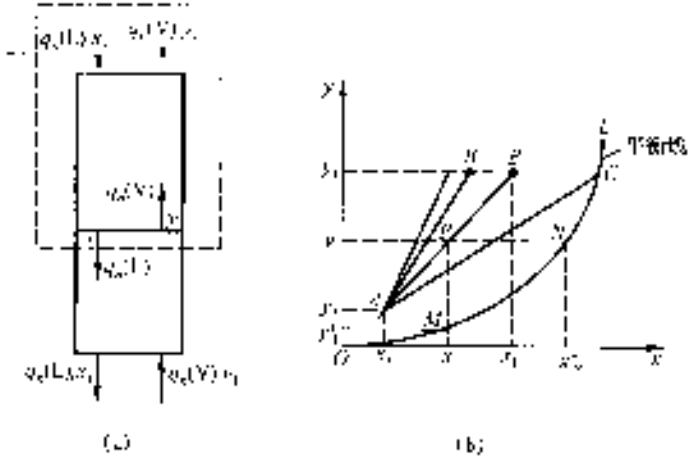


图 4－10　全塔物料衡算与操作线示意图

设稳定条件下，入塔的二元混合气的摩尔流量为 $q_{n,1}$(V)(kmol·s$^{-1}$)，其摩尔分数为 $y_1$，出塔的混合气的摩尔流量为 $q_{n,2}$(V)(kmol·s$^{-1}$)，其摩尔分数为 $y_2$；入塔、出塔的液相的摩尔流量为 $q_{n,1}$(L)，$q_{n,2}$(L)(kmol·s$^{-1}$)，摩尔分数为 $x_2$，$x_1$，塔内任一截面上气液相的摩尔分数为 $y$，$x$。在吸收塔内由于气液

两相间发生传质，气液相的流量都会有所变化，当混合气中溶质浓度较低（一般当摩尔分数 $y<10\%$ 时），气液两相的摩尔流量的变化可以忽略，可近似认为

$$q_{n,1}(\mathrm{V})=q_{n,2}(\mathrm{V})=q_n(\mathrm{V}),\ q_{n,1}(\mathrm{L})=q_{n,2}(\mathrm{L})=q_n(\mathrm{L})$$

由塔内任一截面与塔顶之间作物料衡算为

$$q_n(\mathrm{V})(y-y_2)=q_n(\mathrm{L})(x-x_2)$$

或

$$y=\frac{q_n(\mathrm{L})}{q_n(\mathrm{V})}(x-x_2)+y_2 \tag{4-65a}$$

若作全塔物料衡算，

$$\frac{q_n(\mathrm{L})}{q_n(\mathrm{V})}=\frac{y_1-y_2}{x_1-x_2} \tag{4-65b}$$

上两式在 $x-y$ 图上为一条直线，如图 4-10(b) 中 $AB$ 直线，称为吸收操作线。其斜率为 $\left[\frac{q_n(\mathrm{L})}{q_n(\mathrm{V})}\right]$ 称为吸收操作的液气比。该直线两端点坐标就是吸收塔塔顶和塔底的气液相组成 $A(x_2,y_2)$ 和 $B(x_1,y_1)$。而直线上任意一点 $P$ 的坐标 $(x,y)$ 表示塔内某截面的气液相组成。吸收时，气相实际浓度大于成平衡的浓度，故吸收操作线在平衡线的上方。正如前面讨论过的，操作线上任意一点 $P$ 到平衡线的距离 $PM$ 或 $PN$，分别表示某截面以气相组成表示的吸收总推动力 $(y-y_1^*)$ 和液相组成表示的吸收总推动力 $(x_g^*-x)$。吸收塔内操作推动力的变化与操作线和平衡线有关。

当平衡线不变，且 $q_n(\mathrm{V})$，$y_1$，$y_2$ 和 $x_2$ 也保持不变时，若改变吸收剂的用量，操作线与平衡线的距离将产生变化并引起一系列技术和经济的优化问题。

若吸收剂用量增大，操作线 $AB$ 移至 $AB_1$，操作线与平衡线的距离增大，液相出口浓度 $x_1$ 减小，吸收过程的平均推动力增大，吸收速率增大，完成一定吸收任务所需的塔高降低，但吸收液的用量大，输送费用增加，吸收剂的再生费用增加。

若吸收剂用量减少，则出现与上述相反的结果，当吸收剂小到使吸收操作线与平衡线相交于 $C$ 点时，塔底气液两相达到平衡，即推动力等于零，若要达到规定的分离要求，所需的塔高为无穷大，或者说，在有限塔高内，将无

法完成吸收任务，这时的液气比为最小液气比，记为 $\left[\frac{q_n(\mathrm{L})}{q_n(\mathrm{V})}\right]_{\min}$，对应的吸收剂用量为最小吸收剂用量 $[q_n(\mathrm{L})]_{\min}$，由直线 $AC$ 的斜率，可得最小液气比：

$$\left[\frac{q_n(\mathrm{L})}{q_n(\mathrm{V})}\right]_{\min}=\frac{y_1-y_2}{x_1^*-x_2} \tag{4-66}$$

式中：$x_1^*=\frac{y_1}{m}$。

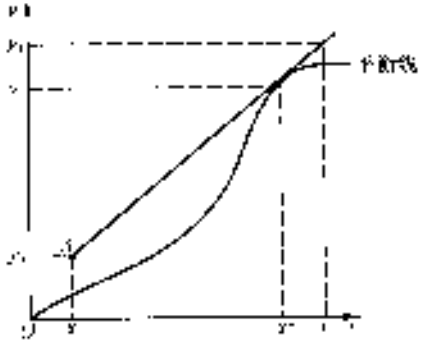


图 4-11　最大液气比作图

用式(4-66)计算最小液气比，对于图 4-11 所示向下凹平衡线是不适用的，此时应过塔顶的操作点 $A(x_2,y_2)$ 作平衡线具有最大斜率的切线，该切线的斜率即为 $\left[\frac{q_n(\mathrm{L})}{q_n(\mathrm{V})}\right]_{\min}$。

由上述讨论知，液气比大，有利有弊；液气比小也有利有弊，且受到技术上的限制，因此，实际采用的液气比应该综合考虑了技术上的可行性和经济的合理性后，作出选择，一般取

$$\left[\frac{q_n(\mathrm{L})}{q_n(\mathrm{V})}\right]=(1.1\sim2.0)\left[\frac{q_n(\mathrm{L})}{q_n(\mathrm{V})}\right]_{\min} \tag{4-67}$$

## 二、填料高度的计算

填料塔是连续接触式设备，塔内填料层高度应保证其中有足够的气液相有效接触面积以满足分离要求的需要，在塔内气液相沿塔高连续变化，各塔

截面处传质推动力，吸收速率都是不同的，下面采用微积分方法进行数学处理。

对填料层进行物料衡算

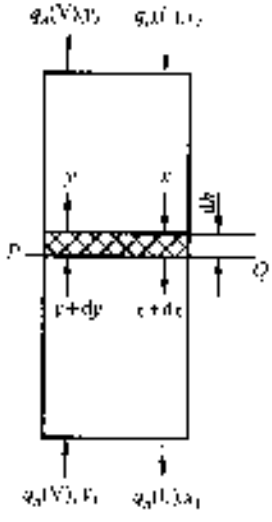


图 4－12　微分填料层物料衡算

设为低浓度吸收，如图 4－12 所示，在任一塔截面 $P-Q$ 上，取一微元填料层高度 $\mathrm{d}h$，塔截面积为 $S$，塔内气液两相摩尔流量分别为 $q_n(\mathrm{V})$，$q_n(\mathrm{L})$，$P-Q$ 截面上的气液两相摩尔分数分别为 $y$，$x$；单位体积填料能提供的有效接触面积为 $a\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{m}^{-3}$，对微分段填料层进行物料衡算得

$$q_n(\mathrm{V})\,\mathrm{d}y = q_n(\mathrm{L})\,\mathrm{d}x = N_\mathrm{A}\,\mathrm{d}A \tag{4-68}$$

式中：$\mathrm{d}A$ 是微分填料层 $\mathrm{d}h$ 具有的有效接触面积，它与填料层高度的关系是

$$\mathrm{d}A = aS\,\mathrm{d}h \tag{4-69}$$

将式(4－57)和式(4－59)代入式(4－68)得

$$q_n(\mathrm{V})\,\mathrm{d}y = K_y(y-y^*)\,aS\,\mathrm{d}h \tag{4-70}$$

$$q_n(\mathrm{L})\,\mathrm{d}x = K_x(x^*-x)\,aS\,\mathrm{d}h \tag{4-71}$$

低浓度吸收时，$q_n(\mathrm{V})$，$q_n(\mathrm{L})$，$K_y$，$K_x$ 基本不变，$a$，$S$ 为定值，对上两式分别沿塔高积分得

$$h = \int_0^h \mathrm{d}h = \frac{q_n(V)}{K_y a S}\int_{y_2}^{y_1}\frac{\mathrm{d}y}{y - y^*} \tag{4-72}$$

$$h = \int_0^h \mathrm{d}h = \frac{q_n(L)}{K_x a S}\int_{x_2}^{x_1}\frac{\mathrm{d}x}{x^* - x} \tag{4-73}$$

这就是设计完成一定分离任务所需要填料层高度的计算公式。

式中：$a$ 与填料的比表面积 $a_t$ 不同，实际操作时，单位体积填料的有效接触面积 $a$ 与操作条件，气液两相的流量，系统的物性，流动的状态以及填料的几何特性和材质等因素有关，不易准确测定，因此常把 $K_y$ 与 $a$（或 $K_x$ 与 $a$）的乘积 $K_y a$ 或 $K_x a$ 视作一个整体，称为体积传质系数，它们的单位为 kmol·（$m^{-3}\cdot s^{-1}\Delta y^{-1}$）或 kmol·（$m^{-3}\cdot s^{-1}\cdot\Delta x^{-1}$。

为了把式（4-72）和式（4-73）用两因子乘积表示。

令

$$N_{OG} = \int_{y_2}^{y_1}\frac{\mathrm{d}y}{y - y^*} \tag{4-74}$$

$$H_{OG} = \frac{q_n(V)}{K_y a S} \tag{4-75}$$

式中：$N_{OG}$ 为气相总传质单元数，量纲为一的量；$H_{OG}$ 为气相总传质单元高度，m。

类似令

$$N_{OL} = \int_{x_2}^{x_1}\frac{\mathrm{d}x}{x^* - x} \tag{4-76}$$

$$H_{OL} = \frac{q_n(L)}{K_x a S} \tag{4-77}$$

式中：$N_{OL}$ 为液相总传质单元数，量纲为一的量；$H$ OL为液相总传质单元高度，m。这样式（4-72）和式（4-73）可写成

$$h = N_{OG} H_{OG} \tag{4-78}$$

$$h = N_{OL} H_{OL} \tag{4-79}$$

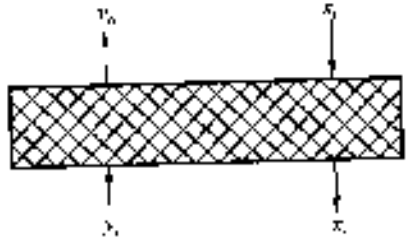


图 4-13　传质单元高度示意图

从式(4-78)或式(4-79)看到,当总传质单元数为 1 时,传质单元高度就等于填料层高度,此时的填料层高度为一个传质单元高度。若填料层有 $N_{OG}$ 或 $N_{OL}$ 个传质单元数时,填料层高度就等于 $N_{OG}$ 或 $N_{OL}$ 个单元高度 $H_{OG}$ 或 $H_{OL}$ 的叠加,这类似于一幢楼房高度是楼层层数与每层高度的乘积一样。

怎样才是一个传质单元呢?设想有一层填料,进、出这层填料的气相的摩尔分数为 $y_i$,$y_o$,该填料层的平均推动力为 $(y-y^*)_m$ 正好等于气相经过该填料层的摩尔分数变化量 $(y_i - y_o)$,(参见图 4-13)即

$$(y - y_O) = (y - y^*)_m$$

将式(4-74)用于该层填料,得

$$N_{OG} = \int_{y_o}^{y_1} \frac{dy}{y - y^*} = \int_{y_o}^{y_1} \frac{dy}{(y - y^*)_m} = \frac{y_i - y_o}{(y - y^*)_m} = 1$$

单元数为 1,此时填料层高度正好是一个传质单元高度。

用武(4-78)和式(4-79)的形式表示填料层高度,只是变量的分离和组合,并无本质变化,但具有一定的优点:$H_{OG}$ 或 $H_{OL}$ 与设备的型式,操作条件有关,其大小是吸收设备效能高低的反映,通常 $K_y\alpha$(或 $K_x\alpha$)随 $q_n$(V),[或 $q_n$(L)]的变化比较明显,而 $H_{OG}$(或 $H_{OL}$)随 $q_n$(V),[或 $q_n$(L)]的变化较小;总传质单元数与相平衡及分离要求有关,与设备的类型和操作条件无关,若分离要求愈高,而推动力愈小,则所需的传质单元数愈多,表明分离难度愈大或

吸收剂性能欠佳。

总传质单元数 $N_{GO}$ 或 $N_{OL}$ 的计算方法与相平衡有关，根据平衡线是否是直线，而有不同的求法。

(一)相平衡线为直线

1.对数平均推动力法

在低浓度吸收范围内，操作线，相平衡线均为直线时，两直线之间的距离 $\Delta y = y - y^*$ 和 $\Delta x = x^* - x$ 分别与 $y$ 和 $x$ 成线性关系，这些直线的斜率可分别用直线的两端点坐标表示，即

$$\frac{d\Delta y}{dy} = \frac{(y - y^*)_1 - (y - y^*)_2}{y_1 - y_2} = \frac{\Delta y_1 - \Delta y_2}{y_1 - y_2} \tag{4-80a}$$

$$\frac{d\Delta x}{dx} = \frac{(x^* - x)_1 - (x^* - x)_2}{x_1 - x_2} = \frac{\Delta x_1 - \Delta x_2}{x_1 - x_2} \tag{4-80b}$$

将上两式代入式(4-74)和式(4-78)，得

$$N_{OG} = \int_{\Delta}^{\Delta y_1} y_2 \frac{y_1 - y_2}{\Delta y_1 - \Delta y_2} \frac{d\Delta y}{\Delta y} = \frac{y_1 - y_2}{\dfrac{\Delta y_1 - \Delta y_2}{\ln \dfrac{\Delta y_1}{\Delta y_2}}} = \frac{y_1 - y_2}{\Delta y_m} \tag{4-81}$$

式中：$\Delta y_m = \dfrac{\Delta y_1 - \Delta y_2}{\ln \dfrac{\Delta y_1}{\Delta y_2}}$ 是塔底气相推动力 $\Delta y_1 = (y - y^*)_1$ 与塔底气相推动力 $\Delta y_2 = (y - y^*)_2$ 的对数平均值，称为气相(对数)平均推动力。

同理

$$N_{OL} \int_{\Delta}^{\Delta} x_1 \frac{x_1 - x_2}{\Delta x_1 - \Delta x_2} \frac{d\Delta x}{\Delta x} = \frac{x_1 - x_2}{\dfrac{\Delta x_1 - \Delta x_2}{\ln \dfrac{\Delta x_1}{\Delta x_2}}} = \frac{x_1 - x_2}{\Delta x_m} \tag{4-82}$$

式中：$\Delta x_m = \dfrac{\Delta x_1 - x_2}{\ln \dfrac{\Delta x_1}{\Delta x_2}}$ 是塔底液相推动力 $\Delta x_1 = (x^* - x)_1$ 与塔顶液相推

动力 $\Delta x_2 = (x^* - x)_2$ 的对数平均值，称为液相（对数）平均推动力。

上述推导虽然是针对逆流接触的情况，但对于气液两相并流接触时，式（4－81）和式（4－82）仍然可用，只是此时塔顶，塔底的推动力与逆流时不同而已。

2.脱吸因数法

由操作线方程式（4－65a）得

$$x = \left[\frac{q_n(\mathrm{V})}{q_n(\mathrm{L})}\right](y - y_2) + x_2$$

将上式代入亨利定律，得

$$y^* = mx = m\left[\frac{q_m(\mathrm{V})}{q_m(\mathrm{L})}(y - y_2) + x_2\right] = S(y - y_2) + mx_2 \qquad (4-83)$$

式中：$S = \dfrac{mq_n(\mathrm{V})}{q_n(\mathrm{L})}$ 是平衡线的斜率 $m$ 与操作线的斜率 $\left[\dfrac{q_n(\mathrm{L})}{q_n(\mathrm{V})}\right]$ 之比，称为脱吸因数，是量纲为一的量。

将式（4－83）代入式（4－74），得到

$$N_{\mathrm{OG}} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{\mathrm{d}y}{y - y^*} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{\mathrm{d}y}{(1 - S)_y + (Sy_2 - mx_2)}$$

$$= \frac{1}{1 - S'}\ln\left[(1 - S')\frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} + S'\right] \qquad (4-84)$$

由上式可见，气相总传质单元数 $N_{\mathrm{OG}}$ 由脱吸因数 $S$ 和分离要求 $\dfrac{y - mx_2}{y_2 - mx_2}$ 所决定。把 $S'$ 作为参数，$\dfrac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2}$ 作为横坐标作图得到图 4－14，从图中可见：当 $S'$ 一定，$\dfrac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2}$ 增大；即分离要求提高，则 $N_{\mathrm{OG}}$ 增大，若 $H_{\mathrm{OG}}$ 保持不变下，所需填料层高度增大；当 $\dfrac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2}$ 一定，$S'$ 减小，则 $N_{\mathrm{OG}}$ 减小，若 $H_{\mathrm{OG}}$ 不变，所需填料层高度减小。但 $S'$ 减小，若 $m$ 不变，则 $\dfrac{q_n(\mathrm{L})}{q_n(\mathrm{V})}$ 增大，即吸收剂用量增大，吸收剂的再生费用也相应增加。对设备费和操作费综合考虑后，实际操作的

$S'$值一般取 0.7 左右。

同理,可以导出液相总传质单元数与吸收因数的关系为

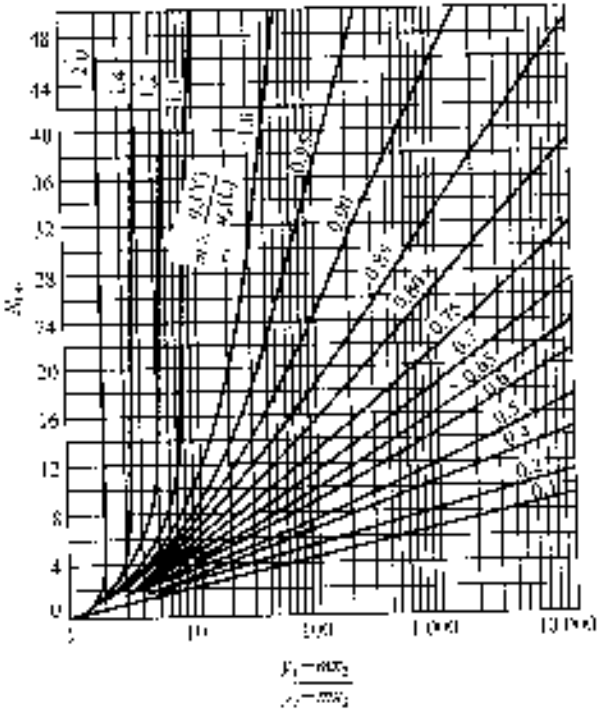


图 6-14　传质单元数曲线

$$N_{OL}=\frac{1}{1-A}\ln\left[(1-A)\frac{y_1-mx_2}{y_1-mx_1}+A\right] \tag{4-85}$$

式中:$A=\frac{1}{S'}=\frac{q_m(\mathrm{L})}{mq_m(\mathrm{V})}$称为吸收因数,是量纲为一的量。显然图 4-14 也适合上式,只是把图中的 $S'$ 换成 $A$,$\frac{y_1-mx_2}{y_2-mx_2}$换成$\frac{y_1-mx_2}{y_1-mx_1}$,就可查图得到 $N_{OL}$。

与平均推动力法相比,脱吸因数法在求解吸收操作结果时更方便,因为此时,已知塔的填料高度 $h$ 和塔截面积 $S$,操作液气比$\frac{q_n(\mathrm{L})}{q_n(\mathrm{V})}$,平衡常数 $m$,入塔气液相浓度 $y_1$,$x_2$ 和 $K_y\alpha$(或 $K_x\alpha$)求出塔的气液相浓度 $y_2$,$x_1$。由于 $y_2$,$x_1$ 未知,无法直接求出对数平均推动力,而需要试差计算,但采用脱吸因

数法就可以避免试差，由已知填料层高度 $h$、塔截面积 $S$ 和 $K_y a$（或 $K_x a$）求出 $N_{OG}$ 或 $N_{OL}$，由 $\left[\dfrac{q_n(\mathrm{L})}{q_n(\mathrm{V})}\right]$ 和 $m$，求脱吸因数 $S'$ 值，就可以计算或查图 4－14 得到 $\dfrac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2}$ 或 $\dfrac{y_1 - mx_2}{y_1 - mx_1}$ 的值，由此得到 $y_2$，$x_1$ 的大小。

值得一提是，当 $S' = 1$ 时，不能用式（4－75）直接计算 $N_{OG}$，此时平衡线与操作线平行，任一塔截面上的推动力相等，即 $\Delta y_1 = \Delta y_2 = \Delta y = \Delta y_m$。

（二）相平衡线为非直线

当平衡线为曲线时，上述的对数平均推动力法和脱吸因数法都不适用，而采用下列近似方法计算。

图解积分法

当平衡线为曲线时，平衡线各点处的斜率 $m$ 不是常数，故总传质系数不再是常数，但可取全塔的平均值 $(K_y a)_m$ 作为常数处理，所以填料层高度仍可用式（4－72）表示为：

$$h = \frac{q_n(V)}{(K_y a)_m S'} \int_{y_2}^{y_1} \frac{\mathrm{d}y}{y - y^*} \tag{4-86}$$

式中 积分 $N_{OG} = \int_{y_2}^{y_1} \dfrac{\mathrm{d}y}{y - y^*}$ 中的 $(y - y^*)$ 可由操作线和实际平衡线之间的距离作图得到，如图 4－15（a）所示。然后由图解积分求出上述积分值，即图 4－15（b）的阴影面积。

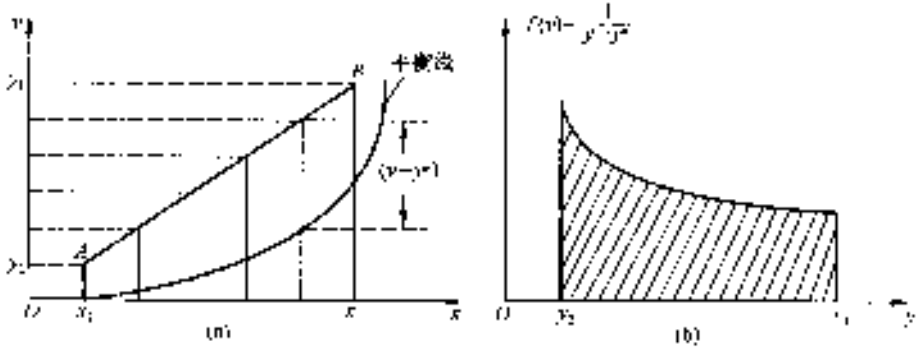


图 4－15　平衡线为曲线时 $N_{OG}$ 的计算

该积分也可采用辛卜生（Simpson）近似积分法计算，在图 4－15（a）的 $y_1$

与 $y_2$ 之间作偶数等分并计算每个 $y$ 值对应的 $f(y)=\frac{1}{y-y^*}$ 值，然后用辛卜牛公式计算得到

$$N_{OG}\int_{y_2}^{y_1} f(y)\,dy = \frac{l}{3}(f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + 2f_4 + \cdots + 2f_{n-2} + 4f_{n-1} + f_n)$$

式中 步长 $l=\frac{y_1-y_2}{n}$，$n$ 为任意偶数，$n$ 值愈大，上述积分愈精确。

式(4－86)中的积分也可用近似梯级法简便作图求得，具体内容可参见有关书籍。

【例 4－5】在填料塔内用清水吸收空气中含丙酮蒸气，丙酮初含量摩尔分数为 003，丙酮的吸收率为 99%，混合气入塔流量为 $0.004\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}$，塔径为 0.5m，操作压强 $P$ 为 $1.01325\times10^2\text{kPa}$，温度 293K。此条件下平衡关系 $y^*=1.75x$，体积总吸收系数 $K_ya$－$0.016\text{kmol}\cdot(\text{m}^3\cdot\text{s}\cdot\Delta y)^{-1}$，若出塔水溶液中丙酮浓度为饱和浓度的 70%时，求所需用水量和填料层高度。

解：$y_1=0.03$，属于低浓度的吸收

$$y_2=y_1(1-\eta)=0.03(1-0.99)=0.0003$$

$$x_1=0.7x_1^*=0.7\times\frac{y_1}{m}=0.7\times\frac{0.03}{1.75}=0.012,\ x_2=0$$

水的用量

$$q_n(\text{L})=\frac{q_n(\text{V})(y_1-y_2)}{x_1-x_2}$$

$$=\frac{0.004\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}(0.03-0.0003)}{0.012}$$

$$=9.9\times10^{-3}\text{kmol}\cdot\text{s}^{-1}$$

塔截面积 $S=\frac{\pi}{4}D^2=\frac{\pi}{4}\times(0.5\text{m})^2=0.1964\text{m}^2$

(1)对数平均推动力法

$$\Delta y_1=y_1-y_1^*=0.03-1.75\times00.12=0.009$$

$$\Delta y_2=y_2-y_2^*=0.0003-0=0.0003$$

$$\Delta y_m = \frac{\Delta y_1 - \Delta y_2}{\ln \dfrac{\Delta y_1}{\Delta y_2}} = \frac{0.009 - 0.0003}{\ln \dfrac{0.009}{0.0003}} = 0.0026$$

**由式(4－81)和式(4－72),填料层高度为**

$$h = \frac{q_n(\mathrm{V})}{K_y a S'} \frac{y_1 - y_2}{\Delta y_m} = \frac{00.004\mathrm{kmol \cdot s^{-1}} \times 0.99 \times 0.03}{0.016\mathrm{kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1} \cdot \Delta y^{-1}} \times 0.1964\mathrm{m^2} \times 0.0026} = 14.5\mathrm{m}$$

**(2)脱吸因数法　脱吸因数**

$$S' = \frac{q_n(\mathrm{V})\, m}{q_n(\mathrm{L})} = \frac{0.004\mathrm{kmol \cdot s^{-1}} \times 1.75}{9.9 \times 10^{-3}\mathrm{kmol \cdot s^{-1}}} = 0.71$$

**气相总传质单元数**

$$N_{OG} = \frac{1}{1 - 0.71} \ln\left[ (1 - 0.71) \frac{0.03 - 0}{0.0003 - 0} + 0.71 \right] = 11.69$$

**气相总传质单元高度**

$$H_{OG} = \frac{q_n(\mathrm{V})}{K_y a s'} = \frac{0.004\mathrm{kmol \cdot s^{-1}}}{00.016\mathrm{kmol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1} \cdot \Delta y^{-1}} \times 0.1964\mathrm{m^2}} = 1.272\mathrm{m}$$

**所需填料层高度**

$$h = N_{OG} H_{OG} = 11.69 \times 1.272\mathrm{m} = 14.6\mathrm{m}$$

**【例 4－6】　某填料塔在 101.3kPa293℃下用清水吸收空气中少量的氨,当操作液气比为 2.0 时,氨的吸收率可达 98%,已知物系在此条件下的平衡关系为 $y^* = 0.754x$,吸收过程为气膜控制,总传质系数 $K_y\alpha \propto [q_n(\mathrm{V})]^{0.8}$。当混合气流量增加 20%,而其他条件不变,试求:**

**①氨的吸收率如何变化?**

**②单位时间内氨的吸收量增加多少?**

**③吸收塔的平均推动力有何变化?**

**解　因含氨量少,可作为低浓度吸收**

$$y_2 = y_1(1 - \eta) = 0.02y_1$$

$$x_1 = x_2 + \frac{q_n(\mathrm{V})}{q_n(\mathrm{L})}(y_1 - y_2 =)0 + \frac{1}{2.0} \times 0.98y_1 = 0.49y_1$$

$$\Delta y_1 = y_1 - y_1^* = y_1 - 0.754 \times 0.49y_1 = 0.6305y_1$$

$$\Delta y_2 = y_2 - y_2^* = 0.02y_1$$

$$\Delta y_m = \frac{\Delta y_1 - \Delta y_2}{\ln \frac{\Delta y_1}{\Delta y_2}} = \frac{(0.6305 - 0.02)\, y_1}{\ln \frac{0.6305 y_1}{0.02 y_1}} = 0.177 y_1$$

$$N_{OG} = \frac{y_1 - y_2}{\Delta y_m} = \frac{0.98 y_1}{0.177 y_1} = 5.54$$

**气流量增大后，填料高度不变，但传质单元高度和传质单元数发生了变化。**

$$H_{OG} = \frac{q_m(V)}{K_y \alpha S}, \quad H'_{OG} = \frac{q'_m(V)}{K'_y a S'}$$

$$\frac{H'_{OG}}{H_{OG}} = \left(\frac{q'_n(V)}{q_n(V)}\right)\left(\frac{K_y a}{Kya}\right) = \left(\frac{q'_n(V)}{q(V)}\right)\left(\frac{q_n(V)}{q'_n(V)}\right)^{0.8} = \left(\frac{q'_n(V)}{q_n(V)}\right)^{0.2} = 1.2^{0.2}$$

**因为**

$$N_{OG} H_{OG} = N'_{OG} H'_{OG}$$

$$N'_{OG} = N_{OG} \frac{H_{OG}}{H'_{OG}} = 5.54 \times \frac{1}{1.2^{0.2}} = 5.34$$

**脱吸因数**

$$S' = \frac{q'_n(V)\, m}{q_n(L)} = 1.2 \frac{q_n(V)\, m}{q_n(L)} = \frac{1.2 \times 0.754}{2.0} = 0.452$$

**(1)气流量增大后，出塔的气液相浓度，$y'_2$，$x'_1$ 及吸收率 $\eta$ 由以下计算得到**

$$N'_{OG} = \frac{1}{1 - S'} \ln\left[(1 - S')\frac{y_1 - x_2}{y'_2 - x_2} + S'\right]$$

$$5.34 = \frac{1}{1 - 0.452} \ln\left[(1 - 0.452)\frac{y1 - 0}{y'_2 - 0} + 0.452\right]$$

**解得**

$$\frac{y_1}{y'_2} = 33.2 \quad y'_2 = 0.03 y_1$$

**吸收率**

$$\eta = \frac{y_1 - y'_2}{y_1} = \left(1 - \frac{y'_2}{y_1}\right) = 0.97 = 97.0\%$$

**(2)单位时间氨吸收量的增加量**

$$\frac{q'_n(V)(y_1 - y'_2)}{q_n(L)(y_1 - y_2)} = \frac{1.2 \times 0.97 y_1}{0.98 y_1} = 1.188$$

**(3)平均推动力的变化**

$$x'_1 = \frac{q'_n(\mathrm{V})(y_1 - y'_2)}{q_n(\mathrm{L})} = \frac{1.2(y_1 - y'_2)}{2} = \frac{1.2 \times 0.97 y_1}{2} = 0.582 y_1$$

$$\Delta y'_1 = y_1 - mx_1 = y_1 - 0.754 \times 0.582 y_1 = 0.561 y_1$$

$$\Delta y'_2 = y'_2 - mx_2 = y'_2 - 0 = 0.003 y_1$$

$$\Delta y'_{\mathrm{m}} = \frac{0.561 y_1 - 0.03 y_1}{\ln \dfrac{0.561 y_1}{0.03 y_1}} = 0.181 y_1$$

$$\frac{\Delta y'_{\mathrm{m}}}{\Delta y_{\mathrm{m}}} = \frac{0.181 y_1}{0.177 y_1} = 1.024$$

## 三、解吸

为了回收被溶解的溶质或使吸收剂循环使用，需要对吸收后的溶液进行解吸，正因为它与吸收过程相反，所以凡是不利于吸收的措施将会有利于解吸，如升温，系统降压和通入惰性组分气体（一般是过热水蒸气）等等。在解吸中，液相浓度 $x$ 大于与气相浓度 $y$ 成平衡的浓度 $x^*$，其解吸的液相推动力为（$x - x_*$），或者说气相浓度 $y$ 小于与液相浓度 $x$ 成平衡的浓度 $y^*$，其气相推动力是（$y^* - y$），所以在 $x - y$ 图中，解吸操作线位于平衡线 $OE$ 下方，如图 4 – 16 所示。

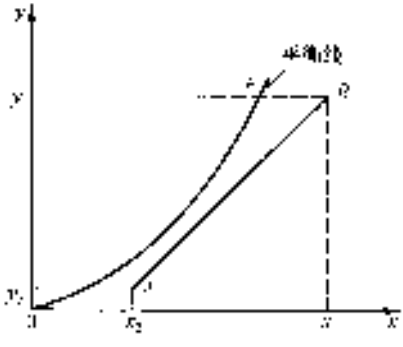


图 4 – 16　解吸操作线

实际生产中，最常用的解吸方法是用另一股与溶液不互溶的惰性组分气流在解吸塔内与溶液逆流接触使溶解的溶质从溶液中释放出来并被带走，这股解吸气流量为 $q_n$（V）可根据解吸的溶液流量 $q_n$（L）和初始浓度 $x_1$ 反及解

吸后溶液的出塔浓度 $x_2$ 来确定，入塔气流的初始摩尔分数 $y_2$ 一般也是预先知道的，所以由塔顶与塔底之间作物料衡算得

$$\frac{q_n(\mathrm{V})}{q_n(\mathrm{L})} = \frac{x_1 - x_2}{y_1 - y_2} \tag{4-87}$$

可见，当其他条件不变，$q_n(\mathrm{V})$ 减小时，$y_1$ 增大，当 $q_n(V)$ 减小到使出口气相浓度 $y_1$ 达到与 $x_1$ 成平衡时，解吸达到平衡，这时的气液比称为最小气液比，记为

$$\left[\frac{q_n(\mathrm{V})}{q_n(\mathrm{L})}\right]_{\min} = \frac{x_1 - x_2}{y_1^* - y_2} \tag{4-88}$$

实际操作的气液比应比最小气液比大些。

完成一定解吸任务所需填料高度计算同样可用武(4-72)或式(4-73)及相关公式求解。

## 四、高浓度气体吸收

当混合气入塔浓度较高(一般摩尔分数 $y > 10\%$)时，塔中被吸收的溶质量较多，而出现下面一些特点，使上面所讨论的简化处理不再适用。

### (一)高浓度吸收的特点

1. 气、液流量沿塔高变化明显

物料衡算时应采用惰性组分的气体流量 $q_{n,\mathrm{B}}(\mathrm{V})$ 和纯溶剂流量 $q_{n,\mathrm{S}}(\mathrm{L})$，显然

$$q_{n,\mathrm{B}}(\mathrm{V}) = q_n(\mathrm{V})(1-y)，q_{n,\mathrm{S}}(\mathrm{L}) = q_n(\mathrm{L})(1-x) \tag{4-89}$$

2. 温度沿塔高有明显变化

由于被吸收的溶质量较多，放出较大的溶解热使两相温度升高，这时相平衡发生了变化。但温度升高将减小液体粘度、增大扩散系数，从而增大对流传质系数，但为简化计算和安全考虑此项影响可忽略。

3. $k_y a$ 和 $k_x a$

塔内气液流量的明显变化将影响对流表面传质系数 $k_y a$ 和 $k_x a$，同时沿塔高各截面的漂流因数 $\frac{p}{p_{\mathrm{B,m}}} = \frac{1}{(1-y)_{\mathrm{m}}}$ 变化较大，由式(4-39)知，这也将对

$k_y a$ 产生影响。

同理，液相漂流因数沿塔高变化也将对 $k_x a$ 产生影响，不过液相漂流因数 $\frac{c}{c_{B,m}} = \frac{1}{(1-x)_m}$ 较小，它所产生的影响一般可忽略。

**(二)高浓度气体吸收过程计算**

1.传质速率方程

由高浓度吸收的特点已知 $k_y a$ 和 $k_x$ 不是常数，平衡线的斜率 $m$ 也沿塔高变化，因此 $K_y a$ 和 $K_x a$ 比对流表面传质系数 $k_y a$ 和 $k_x a$ 更难确定。为减少困难，在高浓度吸收中，常用与浓度无关的对流表面传质系数 $k'_y a$ 和 $k'_x a$ 来表达传质速率方程即

$$N_A = k_y (y - y_i) = \frac{D_p}{RT\delta_{e,g}} \frac{p}{p_{B,m}} (y - y_i)$$

令 $k'_y \frac{D_p}{RT\delta_{e,g}}$ 是等分子扩散时的气相对流表面传质系数，与溶质浓度无关。

上式写成

$$N_A = k'_y \frac{1}{(1-y)_m} (y - y_i) \tag{4-90}$$

同理，对液相有

$$N_A = k_x \frac{1}{(1-x)_m} (x_i - x) \tag{4-91}$$

式中：$k'_x = \frac{Dc}{\delta_{e,l}}$ 是等分子扩散时液相对流传质系数，与溶质浓度无关。

2.物料衡算

取高度为 $\mathrm{d}h$ 的微元填料层做物料衡算

$$\mathrm{d}[q_n(\mathrm{V})\, y] = \mathrm{d}[q_n(\mathrm{L})\, x] = N_A a S \mathrm{d}h$$

将式(4-90)代入式(4-91)得

$$\mathrm{d}h = \frac{(1-y)_m \mathrm{d}[q_n(\mathrm{V})\, y]}{k'_y a S (y - y_i)} \tag{4-92}$$

式中：$(1-y)_m$ 为任一塔截面处主体与界面惰性组分摩尔分数的平均

值。

$$d[q_n(V)y] = d\left[\frac{q_{n,B}(V)y}{1-y}\right] = q_{n,B}(V)\frac{dy}{(1-y)^2} = \frac{q_n(V)}{1-y}dy$$

将上式代入式(4－92)积分得

$$h = \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y)_m q_n(V)dy}{k_y aS(1-y)(y-y_i)} \tag{4-93}$$

式中：$\frac{q_n(V)}{k_y aS}$沿塔高变化不大，可取塔顶与塔底的平均值作为常数移到积分外。

令

$$H_G = \frac{q_n(V)}{k_y aS} \tag{4-94}$$

$$N_G = \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y)_m}{(1-y)(y-y_i)}dy \tag{4-95}$$

将式(4－93)写成

$$h = N_G H_G \tag{4-96}$$

式中：$H_G$ 为气相传质单元高度，m；$N_G$ 为气相传质单元数，量纲为一。

为了便于对式(4－95)积分，$(1-y)_m$ 采用算术平均值，即

$$(1-y)_m \frac{1}{2}[(1-y)+(1-y_i)] = (1-y)+\frac{1}{2}(y-y_i)$$

将上式代入式(4－95)积分得

$$N_G = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y-y_i} + \frac{1}{2}\ln\frac{1-y_2}{1-y_1} \tag{4-97}$$

式中 右端第一项是洛质的低摩尔分数的气体吸收时的传质单元数，第二项是溶质的摩尔分数较高时，漂流因数产生的影响。

式(4－97)积分时,需要知道界面摩尔分数 $y_i$ 沿塔高变化,从前面讨论已知确定界面摩尔分数必须知道相平衡线或方程,高摩尔分数的吸收时,由于温度沿塔高变化较大,所以其相平衡曲线是非等温平衡线,并可用下面的近似方法作出非等温相平衡线。

将吸收塔按液相摩尔分数的变化范围分成若干小段,如图 4－17 所示,每段摩尔分数变化量为 $\Delta x$,设微分溶解热为 $\phi$,溶液平均摩尔定压热容为 $C_{p,m,i}$,且吸收过程中的热损失,溶剂气化带走的热量以及气相与液相间的对流表面传热均忽略不计,则对第 $n$ 小段作热量衡算有

$$\phi(x_{n+1}-x_n)=C_{p,m,i}(T_{n+1}-T_n)$$

或

$$T_{n+1}=T_n+\frac{\phi}{C_{p,m,i}}(x_{n+1}-x_n) \tag{4-98}$$

式中:$T_n$,$T_{n+1}$分别为进入和离开第 $n$ 段液相的热力学温度,K。

微分溶解热 $\phi$ 是摩尔分数 $x$ 的函数,为简便计算,可取 $x_n$ 与 $x_{n+1}$ 之间的平均值。

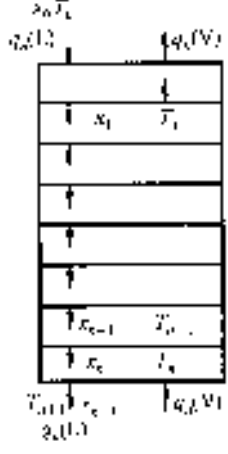


图 4－17　分段热量衡算

一般塔顶的液相摩尔分数 $x_0$ 和热力学温度 $T_0$ 已知,取定 $\Delta x$ 后,就可以由式(4－98)逐段算出液相摩尔分数为 $x_n$ 时所对应的热力学温度 $T_n$,得到液相摩尔分数 $x$ 与热力学温度 $T$ 的对应关系。然后根据每组 $x$,$T$ 值,从手册中找到与之对应的平衡气相摩尔分数 $y^*$,有了 $T-x-y^*$ 三者的对应数

据,就可得到塔内两相的实际平衡线 $OE$。也可根据已知不同温度下的溶解度曲线中 $T-x$ 值找到对应的 $y^*$ 值点,然后连接这些点,得到实际平衡线,如图 4-18 中 $OE$ 曲线。

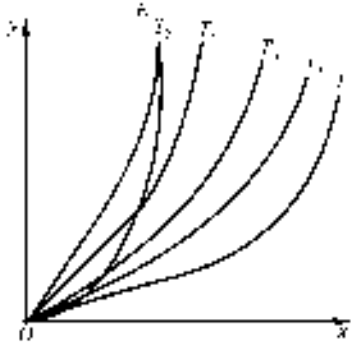


图 4-18　非等温平衡线作法

# 第一章　化工过程及过程参数

化工计算主要是应用守恒定律来研究化工过程的物料衡算和能量衡算问题。在进行计算时，必须熟悉有关化工过程的一些术语及基础知识。例如，对合成氨或环氧乙烷生产过程作物料衡算和能量衡算，则首先需要了解有关合成氨或环氧乙烷生产的基本原理、生产方法和工艺流程，然后，才能以示意图的形式表示出整个化工过程的主要设备及全部进、出物流，并选定所需温度、压力或物料组成等条件，再逐一进行计算。由此可见，必须具有化工过程方面的基础知识，才能进行物料和能量衡算。

本章将简要介绍化工过程、化工工艺流程、化工过程开发及化工过程基本参数——温度、压力、流量、化学组成等基本概念。

## 第一节　化工过程

所谓化工过程，是指由原料经化学处理和物理处理加工成化学产品或中间产品的生产过程。它包括许多工序，每个工序又由若干个或若干组设备（如反应器、蒸馏塔、吸收塔、干燥塔、分离器、换热器及输送设备等等）组合而成。物料通过各设备时，完成某种化学或物理处理，最终成为合格的产品。

在不同的生产过程中，有一些具有共性的物理操作，它们不改变物料的化学性质，只改变物料的物理性质，这类操作被称为单元操作，如流体输送、传热、蒸馏、干燥、蒸发、结晶、萃取、吸收、吸附、过滤及破碎等操作。化工过程中还包括一些改变物料的化学性质的反应过程，如氢与氮合成氨反应、乙

烯氧化成环氧乙烷反应等等。所以,化工过程就是由反应过程和若干个单元操作组合而成的一个系统。

化工过程中的各种设备所进行的主要操作可归纳为下列几类:(1)化学反应;(2)分离或提纯;(3)改变温度;(4)改变压力;(5)混合等。各类操作的作用简述如下。

(一)化学反应

化学反应是整个化工过程的核心。一种化学反应是否能在工业上付诸实现取决于许多因素,如平衡收率(即反应系统达到平衡状态时,加入的原料转化为产品的数量)、反应速度、控制或减少副反应的可能性等。适当调节温度或压力可提高平衡收率。有些反应平衡收率虽高,但由于反应速度太慢,实际上不能实现,如常压低温合成氨,就不可能实现。采用催化剂可提高反应速度,所选的催化剂应能加速主反应和抑制副反应。可见,实现一种化学反应,需要选定适宜的温度、压力条件、研究出性能良好的催化剂以及设计出合适的反应器等等,这是开发一个新的化工过程最重要也是最困难的部分。

(二)分离或提纯

化工生产中的分离过程就是将两种或两种以上组分的混合物分成纯的或比较纯的组分。由于生产中的化学反应过程常常存在副反应、反应不完全或使用溶剂等方面原因,使原料经反应后得到的产物往往不是一种纯的产物,而是几种组分的混合物,必须经分离或提纯后,才能成为较纯的产品。例如,石油化学工业中,轻油裂解制烯烃,裂解产物须经加压低温分离,才能得到纯的乙烯和丙烯等产物。合成氨生产中,氢和氮原料气合成后,须经冷却,从没有完全反应的原料气中分离出产品液态氨。

分离过程通常只是一种物理过程,不发生化学反应。它是利用物质在相变化过程中某些物理性质(如沸点、熔点、溶解度等)的差异来进行的。如蒸馏是基于不同组分挥发度或沸点的不同 结晶是基于熔点或溶解度的不同;溶剂萃取是基于一种物质在两种互不相溶的液体中溶解度的不同等。

分离过程所处理的物料通常同时存在两相,气体与液体、固体与液体、气体与固体或两种不互溶的液体,这是由于两相密度差异大,本身容易分离,而单相不同组分的分离是较困难的。例如,分离等量的苯和甲醇混合物,如果全部是液体,就难以分离,必须先使这些组分进入不同相,然后把两相分离。

为了做到这一点，通常有以下几种方法：

(1)将混合液加热，把蒸出的蒸气分离再冷凝(蒸馏操作)。苯和甲醇蒸发到一定程度，由于甲醇易挥发，蒸气中甲醇量相对较高，剩下的液相中苯含量较高，重复此操作，可使两组分完全分离。

(2)将混合液冷却，然后把形成的结晶过滤(结晶操作)。由于苯在5.5℃凝固，甲醇在－97℃凝固。所以，在正确的操作条件下，可以得到差不多纯的苯晶体。

(3)在混合液中加入一种溶剂。如水，它能与甲醇互溶，但不溶解苯。经充分搅拌后，再把两相分离(萃取操作)。由于水与甲醇互溶，因此形成水(与甲醇)及苯(与甲醇)两相，就很容易地将其分离。

(三)改变温度

化学反应速度和收率、物质的相态变化(如蒸气的冷凝、液体的气化或凝固、固体的熔化等)以及物质的其他物理性质变化(如粘度、溶解度、表面张力等)等均与温度有密切的关系，改变温度可调节以上各性质达到所需的要求。

温度的改变，一般是通过换热器完成的。热量从热的流体转移到冷的流体，冷、热两种流体是用易导热的材料隔开的。传递的热量决定于两流体间的温度差、传热介质面积、接触时间和两流体间的相对流速等。

物质的加热都要消耗能量。所以，回收热量使热量充分利用，是化工厂提高经济效益的一个重要措施。例如，要将原料加热到反应温度则需要热量。而反应器排出的是热的产物，此部分热量可回收利用，这就可以把原料先与热的反应产物进行换热，回收部分热量，然后再将其加热到反应温度。

(四)改变压力

化学反应的反应物或生成物中如有气体时，改变压力对平衡收率有影响。例如，合成氨反应 $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$，压力增高，氨的平衡产率就增加。除此之外物质的相态变化，如蒸气冷凝或液体气化等与压力亦有密切关系。当用泵或压缩机输送流体时，压力用于克服设备和管线中的阻力。

(五)混合

混合是与分离相反的一个过程。在化工生产中，常常需要将两种或两种以上物质混合在一起。通常，混合不消耗能量，只有为了加速混合使用搅拌

器时，才消耗少量能量。

除上述操作外，某些化工设备还进行其他一些操作，如破碎、除尘等等。

化工过程中的每一个设备进行上述一种或几种操作。设计化工过程，就是设计以上一系列操作，将其适当地、合理地组合起来，以改变原料的化学和物理性质，使之能够生产合格的产品。把完成这些操作的设备串连组合起来，就成为一个化工过程。

通常，发现一种新的化学反应使之实施于生产或开发一个新的化工过程，从技术角度来考察，它主要决定于下述三类因素：

(1)化学工艺因素——反应体系本性、温度、压力、组成、催化剂等操作条件以及体系的反应速度、转化率、循环比等。

(2)化学工程因素——体系的物性、相态、热性质、传递性质、传热传质方式、物料(流体及固体)输送、反应技术、分离技术等。

(3)机械设备、仪表及控制手段——设备材料、制造、贮运、安装、维修、检测、备品备件、正常操作及事故处理等。

应该指出，在决定化工过程时，上述诸因素是密切相关的，其中不少因素还是互相矛盾和制约的。需要对过程进行分析实行最优化，其中包括很多单个过程的最优化，最后使过程的总费用为最低。

但是，决定一个具体的化工过程，除考虑其技术上的可行性外，还必须符合国家的政治、经济政策方针。诸如资源、环境、能源、劳动保护、工业布局等因素，并使之获得最佳的经济效益。

## 第二节　化工工艺流程

化工过程常用流程图来表示。所谓流程图，就是把生产过程中物料经过的设备按其形状画出示意图，并画出各设备之间的主要物料管线及其流向。简化的流程图可以用方框来表示设备或设备组，称方框流程图。在工艺流程设计中，还有其他类型的流程图，如表明物料量的物料流程图、以装置为单元的装置流程图、以管线为主的管线流程图以及带测量仪表控制点的流程图

等。

在化学工业中，不同化工过程的差别很大，难于找到一个具有代表性的化工过程。下面仅简要介绍几种工艺流程，旨在说明化工过程的特点以及绘制工艺流程图的方法，以利于本课程的学习。

## 一、石油炼制工艺流程

石油炼制工业是化学工业中规模最大和最有影响的工业之一。随着石油化学工业的发展，石油炼制工业与石油化学工业的关系愈来愈密切，还出现了炼油工业与石油化学工业的联合企业，规模日益增大。目前，规模大的炼油厂，原油处理量可达 1000 万吨/年。

石油经炼制后，可以得到众多不同用途的产品或中间产品。这些产品或中间产品大致可分成以下几类：

(1)燃料——气体燃料、液态烃、汽油、煤油、柴油、燃料油等。

(2)润滑油、脂——工业润滑油、动力润滑油、其他润滑油、润滑脂等。

(3)化工原料——炼厂气、液态烃、石脑油、轻质油、重质油、渣油、芳烃、萘、石蜡、十二烷烃等。

(4)其他——工业汽油、芳烃萃余油、凡士林、地板蜡、沥青、石油焦、炭黑等。

石油炼制工艺流程，可根据原油的性质、对产品品种和质量的要求、厂的规模以及技术条件等因素进行规划、设计。所以，不同的炼油厂其工艺流程不尽相同。

根据炼油厂生产的主要产品，可将其划分成以下三种类型：

(1)燃料型炼油厂——主要生产汽油、喷气燃料、灯油、轻柴油、重柴油和锅炉燃料及燃料气等。

(2)燃料－润滑油型炼油厂——除生产各种燃料油外，还生产各种润滑油。

(3)燃料－化工型炼油厂——以生产燃料油和化工产品为主。

近年来，为了解决石油化工原料的不足，出现了化工型炼油厂。这类厂的特点是少产或或不产燃料和润滑油，将原油加工所得的半成品都用作石油化工的原料。

图 1－1 所示为燃料－化工型炼油厂的工艺流程简图。图中只画出从原料到产品所经过的主要炼油工艺装置。每个方框表示一种工艺装置

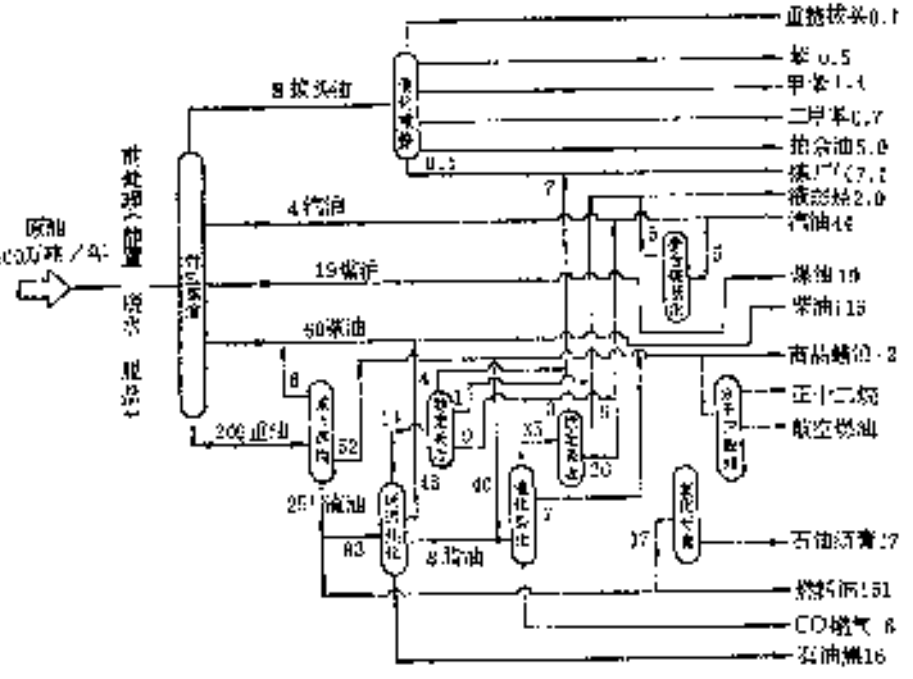



图 1－1　燃料－化工型炼油厂工艺流程简图

由图 1－1 可以看出，燃料－化工型炼油厂的炼制过程，是将原油先经过常减压蒸馏，分出其中轻质组分，然后将余下的重质组分进行催化裂化、延迟焦化、催化重整及叠合烷基化等装置，使其转化为轻组分。这部分轻组分一些用作燃料油，一些作制取烯烃及芳烃的化工原料。现将流程中的几个步骤简要介绍于下：

常减压蒸馏——原油经前处理后进常压蒸馏塔，利用沸点的不同分馏成拔头油、汽油、煤油、柴油及重油等馏分。重油再经减压蒸馏提馏出部分柴油，并分割成蜡油和渣油。

催化重整——常压蒸馏所得的拔头油等轻馏分，在铂催化剂存在下经多种反应，将烃类分子的结构重新调整为苯、甲苯、二甲苯和乙苯等芳烃系产品及抽余油（是一种优质溶剂）等，或者制成富含芳烃的高辛烷值汽油。

延迟焦化——减压蒸馏所得的渣油加热到较高温度后，在“焦炭塔”中发

生深度热裂化反应，可得到焦化气、汽油、轻柴油、重柴油（蜡油）及石油焦炭等产物。

催化裂化——减压蒸馏和延迟焦化中产生的蜡油，经过热的催化剂作用，可以使它们裂解，生成高辛烷值的汽油和一部分柴油；同时产生大量富含碳三、碳四的催化裂化气，它是“液态烃”的主要来源。

稳定和吸收——延迟焦化产生的气体，包括液态烃和干气（低于碳三的烃）两部分，通过汽油的吸收和介吸作用可将两部分分开。此外，在催化裂化和延迟焦化中生产的汽油内，溶解有部分气体和液态烃。在汽油的贮运过程中，这些成分易挥发而造成汽油质量的不稳定。需要通过加热脱气，使汽油“稳定”。此过程也在稳定和吸收装置中进行。

叠合和烷基化——在一定压力下，以磷酸等作催化剂，可使两个以上较小的烯烃分子结合成较大的烯烃分子。液态烃通过叠合过程以及分馏后，可得到“叠合汽油”（是一种高辛烷值的优质汽油）。如果用粗丙烯或碳三馏分作原料，可叠合成四聚丙烯（正十二烯）。它是洗涤剂十二烷基苯磺酸钠（洗衣粉）的原料。碳四馏分叠合，则可得到异辛烯，经加氢后成为异辛烷（高级汽油）。

烃类分子中的氢原子被“烷基化剂”中的烷基所取代，称为“烷基化”或“烃化”。液态烃中含有的异丁烷和异丁烯（烷基化剂），在一定的温度和催化剂存在下，发生烷基化反应，即生成“工业异辛烷”，是一种高级汽油。

分子筛脱蜡——常压蒸馏中得到的煤油馏分中，含有一部分“蜡”，主要成分是正十二烷。用 5A 分子筛作吸附剂脱蜡，得到低凝固点的航空煤油。提取的“蜡”即正十二烷，可作洗涤剂的原料。

氧化沥青——渣油除作延迟焦化的原料外，还可通过氧化沥青装置生产石油沥青。

## 二、乙烯空气氧化制环氧乙烷工艺流程

环氧乙烷是重要的石油化工产品。由环氧乙烷可制得许多重要的工业用品。例如，环氧乙烷与水反应可生成乙二醇，用于防冻剂、聚酯类合成纤维等；与烷基苯酚反应可制得非离子型表面活性剂；与乙醇反应可生成各种甘醇类、醚类；与氨反应生成乙醇胺等。所以，目前环氧乙烷的生产量正逐年增

长,其中消耗量最大的是生产乙二醇。

乙烯直接氧化法是工业上生产环氧乙烷的主要方法。该法是用乙烯和空气(或氧)为原料,通过银催化剂直接进行气相氧化制环氧乙烷,其工艺流程如图 1 – 2。

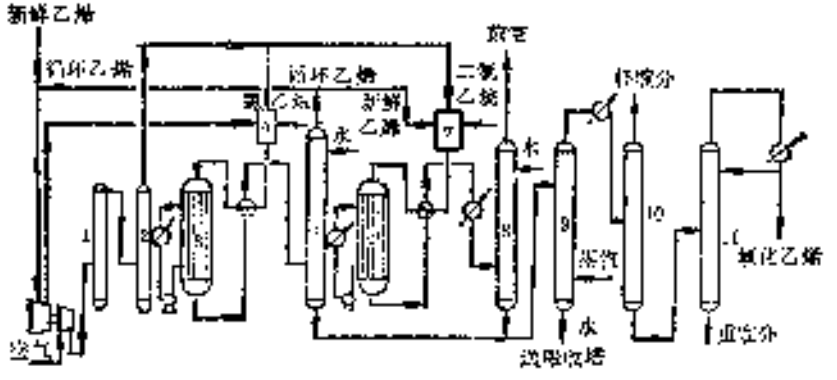



图 1 – 2　乙烯空气氧化制环氧乙烷工艺流程示意图

1 – 碱洗塔;2 – 水洗塔;3 – 第一反应器;4 – 第一混合器; 5 – 第一吸收塔;
6 – 第二反应器;7 – 第二混合器; 8 – 第二吸收塔; 9 – 解吸塔;10 – 轻组分分离塔; 11 – 精馏塔

空气经压缩机加压后,再经减洗塔 1 和水洗塔 2 进行净化,然后进第一混合器 4 与新鲜乙烯和来自第一吸收塔的循环乙烯混合。混合气中乙烯的浓度控制在 3 ~ 3.5%。原料气与反应器出来的反应气体进行换热后,进入内装银催化剂的第一反应器 3 中。在 260 ~ 280℃温度及压力 10 ~ 12 大气压下进行氧化反应,反应式如下:

主反应　$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[260 \sim 280℃]{Ag} (CH_2)_2O + Q$(热量)

主要的副反应　$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O + Q$

$$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CH_3CHO + Q$$

乙烯的转化率约 30%,选择性(即乙烯转化成环氧乙烷的摩尔数占乙烯反应掉的总摩尔数之百分比)约 70%。反应气经多次换热、冷却后,进第一吸收塔 5,用冷水吸收其中的环氧乙烷,同时有部分 $CO_2$ 被吸收下来。吸收液减压后送至解吸塔 9。未被吸收的气体称循环气,返回混合器与新鲜原料混合后,再去反应器中进行反应。

自第二混合器 7 出来的混合气经预热后，送入第二反应器 6，同样在银催化剂存在下进行氧化反应。第二反应器中乙烯转化率约 60%，选择性约 60%。反应气体经第二吸收塔 8 吸收，吸收液减压后与第一吸收塔来的吸收液一起送至解吸塔 9。未被吸收的气体一部分循环返回混合器；另一部分排出，以防止系统中惰性气体（氮、氩等）的积累。

吸收液自解吸塔 9 顶部往下流动，塔底用间接蒸汽加热，下部溶液蒸发的蒸汽上升，使吸收液中的环氧乙烷及 $CO_2$ 解吸。$CO_2$ 自塔顶部排出。环氧乙烷从侧线出料，经冷凝冷却后送至轻组分分离塔 10，除去醛、醇等轻组分，再经精馏塔 10 提纯精制，从塔顶得到纯度大于 99%的环氧乙烷产品。

从以上两例化工工艺流程可以看出，工艺流程图能简明、扼要的表明化工产品的生产工序，看来一目了然。从工艺流程图可以初步了解生产方法、生产过程以及各主要物料的来龙去脉。在解物料和能量衡算题时，也需要用图来表示各设备之间的物料关系。因此，学会用流程图来表达化工过程，对工程技术人员是一项基本训练。

## 第三节　化工过程开发

化工过程开发是指一个化学反应从实验室过渡到第一套生产装置的全部过程。

化工过程开发，首先是决定于化学反应的可能性、转化率及反应速度是否具有工业价值，产物分离的难易程度以及机械、设备、材料是否可行。当然，最终取决于是否有经济效益。

化工过程开发的第一步就是要设计一个流程图。由于化学反应或产物的分离可用不同的方法来完成，因此，设计流程时，必须选择一个安全、可靠、经济效益高的最佳方案。下面将以合成氨为例对此作一简单说明。

### 一、氨合成的工艺流程

合成氨生产的原料气是氢、氮（由 $NH_3$ 知化学计量比为 3∶1）混合气。但

是,在通常条件下,氢、氮反应合成氨的速度很慢,因此实际上没有工业意义,只是在 20 世纪初,哈柏(Haber)发现了铁催化剂,波施(Bosch)解决了高压合成设备工业化问题,才为合成氨奠定了工业基础。

(一)化学反应

就开发一个新产品而言,首先需要确定其化学反应工业化的可能性,探索其最主要的工艺条件。十九世纪末期,物理化学在质量作用、化学平衡和化学动力学等方面研究的进展,为合成氨建立了理论基础。已经知道,氨合成是一个可逆放热反应。

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + Q$$

增加压力和降低温度将有助于提高氨平衡转化率,见表 1 - 1。其中压力对平衡转化率起主要影响。

表 1 - 1　平衡状态下氨的百分含量

| 温度 | 不同压力(atm)下气体混合物中氨的含量% | | | | 温度 | 不同压力(atm)下气体混合物中氨的含量% | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ℃ | latm | 30atm | 100atm | 200atm | ℃ | 1atm | 30atm | 100atm | 200atm |
| 200 | 15.3 | 67.6 | 80.8 | 85.8 | 700 | 0.0223 | 0.66 | 2.14 | 4.11 |
| 300 | 2.18 | 31.8 | 52.1 | 62.8 | 800 | 0.0117 | 0.35 | 1.15 | 2.24 |
| 400 | 0.44 | 10.7 | 25.1 | 36.3 | 900 | 0.0069 | 0.21 | 0.68 | 1.34 |
| 500 | 0.129 | 3.62 | 10.4 | 17.6 | 1000 | 0.0044 | 0.13 | 0.44 | 0.87 |
| 600 | 0.049 | 1.43 | 4.47 | 8.25 | | | | | |

氢和氮在通常条件下反应的速度非常缓慢,要将它加快到在生产上可实现的速度,就需用催化剂和提高温度。但是,升高温度会降低合成反应的平衡转化率,同时高温促使催化剂活性迅速下降,还促使氢和氮对合成塔内件的腐蚀。所以,最终选择的温度必须保证得到必要的转化率,并且有足够高的反应速度。

当合成压力、气体组成、催化活性等条件一定时,就有一个最适宜的反应温度。在此温度下,反应速度达到最大值。一般在合成压力为 150 ~ 300 大气压,反应温度在 500℃左右时,反应速度最大。

提高压力对氨合成的平衡和反应速度都是有利的,也有利于氨的分离以及减少循环气的压缩功。但压力提高,原料气所需压缩功显著增加。因此,亦可找出一个适宜的压力。目前,由于考虑压缩机制造、维修等因素,一般选

用压力约在 150～300 大气压左右。

根据上述合成反应路线，第一步的示意图如图 1－3。



图 1－3　氨合成过程示意图

(二)产品的分离

氢和氨是按化学计量比 3∶1 进合成反应器的。在催化剂作用下，压力维持在 150～300 大气压下，温度大约在 500℃左右进行反应。反应是放热的，约 54.4kJ/mol $NH_3$。氢和氮一次通过合成反应器，大约只有 20%左右的原料气转化为氨。所以，必须将反应器出来的产物进行分离。分出氨产品，把余下的氢与氮混合气循环，再与新鲜原料气混合后进行反应。

氨与氢、氮气体的分离方法大致有两种：(1)水吸收法；(2)冷凝法。前法是用水吸收混合气中的氨，由于高压下氨在水中溶解度大，因而氨的分离比较完全。缺点是分离后的氢、氮混合气中有少量水蒸气，必须除去后才能循环使用，不然会影响催化剂活性。此法得到的产品是浓氨水。若需液氨产品，则必须将浓氨水蒸馏。冷凝法是将反应后的混合气体冷却。根据其沸点差别，氨冷凝成液氨，很容易从氢、氮混合气中分离出来。

新鲜原料气中含有少量惰性气体。在合成过程中，仅有小部分惰性气体溶解于液氨产品中，大部分仍留在循环气中，因此必须排放一部分循环气，以免惰性气体在循环气中积累，使浓度过高而引起不良影响。

表示产品氨分离以及未反应氢、氮气体循环的流程简图如图 1－4。

(三)工艺流程

图 1－4 是表示氨合成、分离及氢。氮循环的流程简图。有关换热与分离的设备都未表示出来。根据前面的分析，氨合成的基本工艺步骤应包括以下几步：(1)气体的压缩；(2)气体的预热和合成；(3)氨的分离；(4)未反应氢、氮气体的循环；(5)惰性气体的排放。

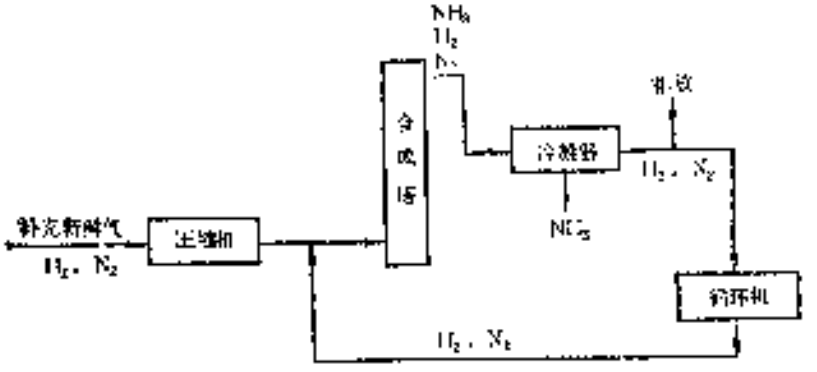



图 1－4　氨合成－分离及氢.氮循环的流程简图

最终得到的流程图，如图 1－5。

由压缩机来的氢、氮混合气与由循环压缩机 7 来的循环气在滤油器 1 中混合，并除去其中的油气等杂质后，经冷凝塔 2 及氨冷器 3，依次把原料气中的氨进一步冷凝和分离，然后进合成塔 4 进行合成。从合成塔出来的气体，进水冷器 5。此时气体中大部分氨液化，在氨分离器 6 中分离。剩下的气体进循环压缩机后返回滤油器 1 继续使用。

## 二、原料路线及氢、氮气精制流程

合成氨原料气的制造费用约占总成本的 60～75%。其中氮源来自空气，氢源则除了制氢的原料中含氢外，主要来自水。制氢原料是碳氢化合物，其氢碳比（$H_2/C$）为重要指标。以甲烷为主的天然气，氢碳比为 2∶1，所以 1 摩尔甲烷与水蒸气转化，生成 4 摩尔氢。而对煤、焦原料，氢碳比在 0.4 以下，1 摩尔碳与水蒸气反应，只生成约 2 摩尔氢。另外，以煤、焦为原料，在设备投资、气体除尘净化、热利用、煤渣处理等方面都有缺点。由此可见，天然气是最理想的原料。用天然气生产的合成氨，目前约占全世界合成氨产量的 80%。今后制氨原料仍将以天然气为主，但是一些煤储量丰富的国家，仍然大量用煤为原料。

### （一）化学反应

用天然气等不同碳氢化合物为原料，以水、氧或空气作氧化剂，进行高温气化制合成气。其反应式如下：

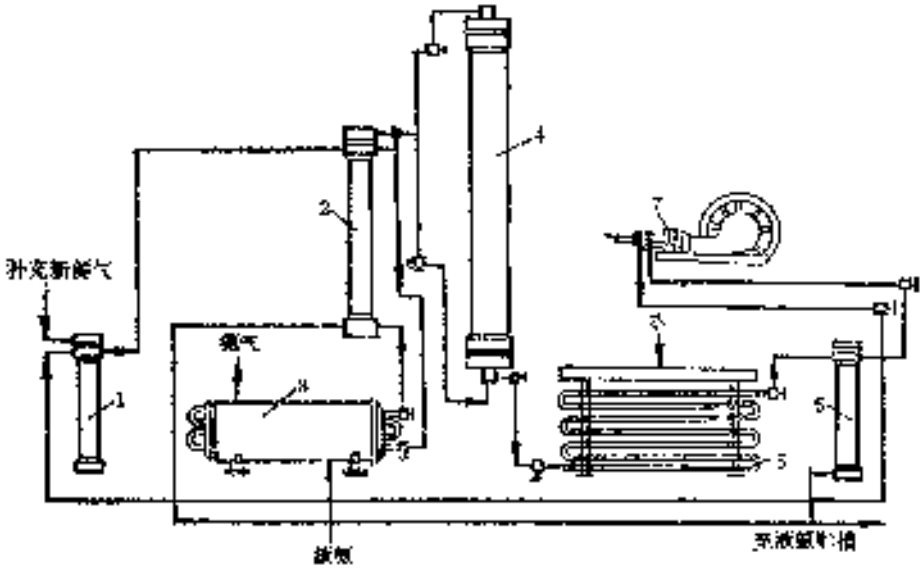


图 1－5　氨合成工艺流程图

1－滤油器；2－冷凝塔；3－氨冷器；4－氨合成塔；
5－水冷器；6－氨分离器；7－循环压缩机

(1)天然气应用二段转化

一段转化器中,将大部分甲烷与水蒸气转化。

$$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$$

二段转化器中添加空气,将余下的甲烷进行部分氧化,并从配入的空气中获得氮源。

$$2CH_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO + 4H_2O$$

(2)渣油或煤的部分氧化

$$C_nH_m + \frac{n}{2}O_2 \longrightarrow nCO + \frac{m}{2}H_2$$

$$C_nH_m + nH_2O \longrightarrow nCO + \left(\frac{m}{2} + n\right)H_2$$

渣油或煤经部分氧化后,主要产物是一氧化碳和氢。而燃烧的最终产物二氧化碳和水蒸气数量极少。

(3)焦碳的氧化反应

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO$$

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

碳氢化合物原料经气化后生成的大量 CO，经变换反应再生成氢。

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

气体中大量的 $CO_2$ 可用高压水洗或碱洗、低温甲醇洗涤法除去。

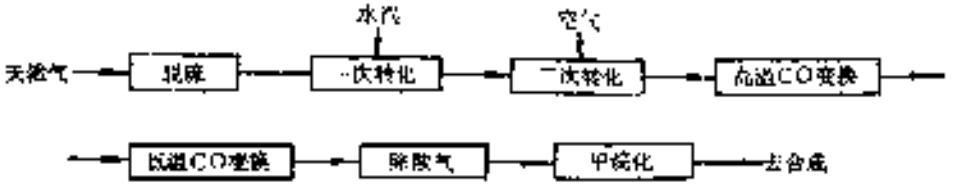
气体中 $H_2S$ 的脱除，对气体原料来说可在氧化制氢以前进行；对固体或液体原料，则在以后与 $CO_2$ 同时除去或单独清除。

由于氨合成催化剂对杂质中毒敏感，总杂质含量不大于 10～50ppm，因而必须除去残余的 CO、$CO_2$、$H_2O$、$O_2$ 等微量杂质。例如，用甲烷化、氮洗、铜洗等工艺来净化原料气。

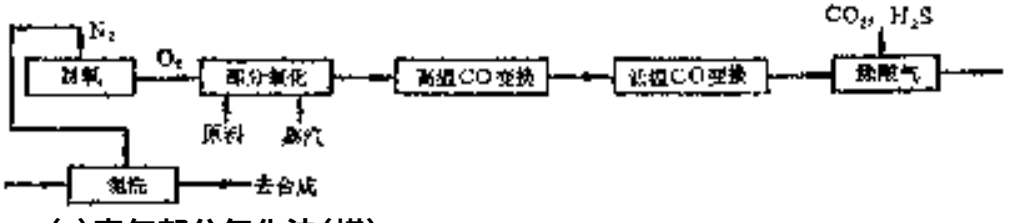
(二)工艺流程

归纳上述几点，合成氨原料气的生产应分为转化或部分氧化、CO 变换、$CO_2$ 脱除、残余碳氧化物的清除等几个步骤。根据不同原料可以组合成下面三种合成氨原料气的生产流程。

(1)蒸汽转化法(天然气或石脑油)




(2)氧气部分氧化法(渣油或煤)




(3)空气部分氧化法(煤)




以上三种方法中，蒸汽转化法的优点是设备投资少，流程简单，成本及公用工程费用低。部分氧化法的优点是对原料适应性强，煤、油、气均能用，气

化炉结构简单，操作容易，使用催化剂种类少，缺点是设备投资高，约为蒸汽转化法的 120－140%，氧耗大，原料、燃料、公用工程费用高。煤空气部分氧化法，设备投资为天然气的 175%，操作管理费用均高。

总之，开发一个化工过程要考虑很多因数。设计的流程图可以有不同方案。最终选择的方案应该在投资、操作费用、生产的安全、可靠性以及经济效益等各方面均是最佳方案。

## 第四节　过程参数

在化工生产过程中，能影响过程运行和状态的物理量，如温度、压力、流量及物料的百分组成或浓度等，在指定条件下它的数值恒定，条件改变其数值也随之变化，这些物理量称为过程参数。这些参数也常作为控制生产过程的主要指标。

进行化工计算时，上述参数是基本数据，可以直接测定。对一些不易直接测定的参数，可找出与容易测定的参数之间的关系，通过计算求得，有时也可以根据经验数据选定。

本节将对温度、压力、流量及物料的百分组成或浓度等参数的基本概念及计算方法作一简要介绍。

### 一、温度

温度是表示物体冷热程度的物理量。它表示物体内分子热运动的剧烈程度。温度的高低仅取决于该物体内部的热运动状态。

为了定量地表示物体的温度，制定了计量温度的标准，简称温标，即对温度的零点和测量温度的基本单位或分度方法作了规定。常用的温标有以下四种：

#### (一)摄氏温标

以水的正常冰点定为 0℃，水的正常沸点定为 100℃，其间均分为 100 等分，它的单位为摄氏度(℃)。这是常用的一种温标，在 SI 制中，摄氏度作为

具有专门名称的导出单位使用。

(二)华氏温标

以一种冰一盐混合物的温度定为 0°F,以健康人的血液温度定为 96°F,而水的正常冰点定为 32°F,水的正常沸点定为 212°F,中间分为 180 等分,其单位为华氏度(°F)。这是使用英制单位的国家常用的温标。

(三)开氏温标

以理想气体定律与热力学第二定律为基础,规定分子运动停止(即没有热能存在)时的温度为最低理论温度或绝对零度。指定水的三相点为 273.16°k。在摄氏温标上,水的三相点为 0.01℃,因而水的正常冰点为 273.15°K,水的正常沸点为 373.15°K,两者之差为 100°K。所以,开氏温标温差 1 度与摄氏温标相同。其单位为开尔文度(°K)。

开氏温标是热力学温标,是一种理想的温标,已被采纳为国际统一的基本温标。在 SI 制中,它是基本物理量,其单位用开尔文(K)表示。必须注意此处不带度的符号。

(四)兰金温标

与开氏温标类似,也是以最低理论温度为零度的一种绝对温标。其单位为兰金度(°R)。

它的温度差值与华氏温标相同。其零度为 -459.58°F,取整数为 -46°F。所以 0°F 即 460°R。

摄氏温标与华氏温标的零点,是由发明者任意选定的,不是指物质真正的零度。所以,这两种温标为相对温标。而开氏温标与兰金温标,则以物质最低可能温度为零点,所以为绝对温标。

四种温标之间的关系可用图 1-6 表示。

它们之间的关系,可用下式进行换算:

$$T_F = 1.8T_c + 32 \tag{1-1}$$

$$T_K = T_C + 273.15 \tag{1-2}$$

$$T_R = T_F + 459.67 \tag{1-3}$$

$$T_R = 1.8T_K \tag{1-4}$$

式中 $T_C$、$T_F$、$T_K$ 及 $T_R$ 为摄氏、华氏、开氏及兰金温标的温度。

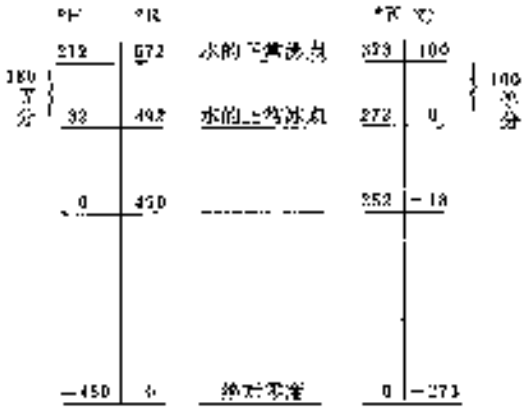



图 1－6　四种温标之间的关系

摄氏或开氏温差 1 度相当于华氏或兰金温差 1.8 度，它们之间的换算系数为：

$$\frac{1.8\Delta°F}{1\Delta℃},\frac{1.8\Delta°R}{1\Delta K},\frac{1\Delta°F}{1\Delta°R},\frac{1\Delta℃}{1\Delta K} \tag{1-5}$$

式中 $\Delta$ 符号表示温度差。

例 1－1　求 20°F 至 100°F 的温度差值，用℃表示。

(1)先换算成℃，再求其温度差。

(2)直接计算以℃表示的温度差。

解：

(1)根据(1－1)式

$$T_C = \frac{T_F - 32}{1.8}$$

$$\therefore \qquad T_1 = 20°F = \frac{20-32}{1.8} = -6.6℃$$

$$T_2 = 100°F = \frac{100-32}{1.8} = 37.8℃$$

$$\Delta T = T_2 - T_1 = 37.8 - (-6.6) = 44.4℃$$

(2)根据(1－5)式

$$\Delta T_{(℃)} = \frac{\Delta T_{(°F)} \mid 1℃}{\mid 1.8°F} = \frac{(100-20)°F \mid 1℃}{\mid 1.8°F} = 44.4℃$$

例 1－2　$CO_2$ 之热容为 $C_p = 0.204 + 6.06 \times 10^{-5} T$ 式中 $C_p$ 单位为 Btu/

lbm·°F，$T$ 的单位为°F。

试计算：(1)将上式换算成 $C_p$ 以 kJ/kg·℃表示，$T$ 以℃表示。

(2)求 $T = 140°F$ 时，$CO_2$ 之 $C_p$ 为多少 kJ/kg·℃。

解：

(1)设 $C'_p$ 为以 kJ/kg·℃表示的热容，$T'$是以℃表示的温度。

先将式中 $T_{(°F)}$ 变换成 $T_{(℃)}$，则上式成为

$$C_p = 0.204 + 6.06 \times 10^{-5}[1.8T' + 32]$$

$$= 0.206 + 1.09 \times 10^{-4} T' \quad \text{Btu/lbm·°F}$$

再将 $C_p$(Btu/lbm·°F)换算成 $C'_p$(kJ/kg·℃)，上式成为

$$C'_p = [0.206 + 1.09 \times 10^{-4} T'] \frac{\text{Btu}}{\text{lbm·°F}} \left| \frac{1.055\text{kJ}}{1\text{Btu}} \right| \frac{1\quad \text{lbm}}{0.4536\text{kg}} \left| \frac{1.8°\text{F}}{1℃} \right.$$

$$= 0.862 + 4.56 \times 10^{-4} T' \text{kJ/kg·℃}$$

(2) $T = 140°F$ 时，将温度换算成℃，再代入 $C'_p$ 式中

$$T' = \frac{140 - 32}{1.8} = 60℃$$

$$C'_p = 0.862 + 4.56 \times 10^{-4}(60) = 0.889\text{kJ/kg·℃}$$

## 二、压力

通常所说的压力就是物理学中的压强，它的定义是垂直作用于单位面积上的力。

压力的单位，在 SI 制中用牛顿/米$^2$(N/m$^2$)，称帕斯卡(Pa)。此外，目前常用的单位还有 标准大气压(atm)、毫米汞柱(mmHg)、毫米水柱($mmH_2O$)、公斤/厘米$^2$(kgf/cm$^2$)以及工程大气压(at)等。英制中常用的压力单位是磅力/英寸$^2$(绝压)(Psia)或磅力/英寸$^2$(表压)(Psig)。

以上几种压力单位之间的关系为：

1 标准大气压 = 760 毫米汞柱 = 10336 毫米水柱

= 101.3 千帕

= 14.7 磅/英寸$^2$

1 工程大气压 = 1 公斤/厘米$^2$

= 10 米水柱

= 735.6 毫米汞柱

= 98 千帕

各单位之间的换算系数见附录三。

在压力测量中，常有以下几种表示压力的方法：

1. 绝对压力——流体的真实压力。

2. 大气压力——围绕我们周围的大气所具有的压力。

3. 表压——工业上所用压力表的指示值，是绝对压力与大气压力之差。所以绝对压力 = 表压 + 大气压力

4. 真空度——当被测压力低于大气压时，大气压力与绝对压力之差为真空度。即真空度 = 大气压 – 绝对压力

绝对压力、表压、真空度之间的关系可用图 1 – 7 表示。

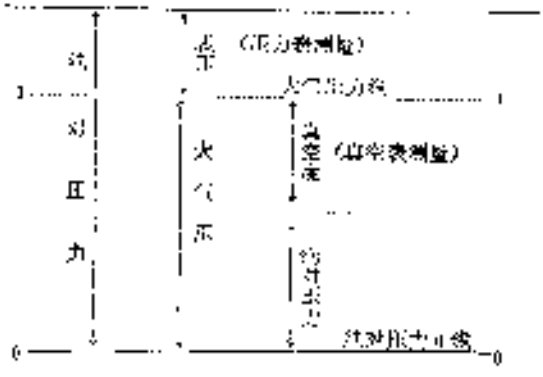


图 1 – 7　绝对压力、表压与真空度关系

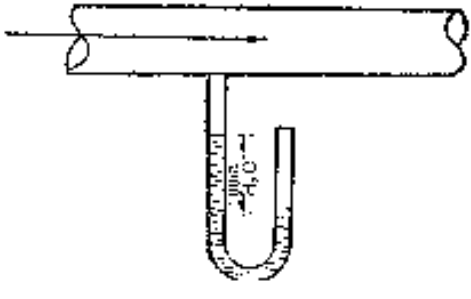


图 1 – 8　例 1 – 3 附图

例 1 – 3　空气在 100 毫米水柱的负压下流经一管道。已知当日的大气

压为730毫米汞柱，该空气的绝压为多少毫米汞柱？若液柱压力计内流体改用油，其密度为800千克/米$^3$，则液柱差变为多少？

解：

(1)空气的真空度 $= \dfrac{100\text{mmH}_2\text{O}}{10336\text{mmH}_2\text{O}} \mid 760\text{mmHg} = 7.35\text{mmHg}$

空气的绝压 = 大气压 − 真空度

$= 730 - 7.35 = 722.6\text{mmHg}$

(2)若液柱压力计改用油，则其浓柱差按下式计算

$$p = \rho_1 g h_1 = \rho_2 g h_2 \qquad \text{或} \qquad \frac{h_1}{h_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1}$$

式中 $p$——压力； $\rho$——液体密度； $g$——重力加速度； $h$——液柱高度。

所以，$h_2 = \dfrac{\rho_1}{\rho_2} \cdot h_1 = \dfrac{1000}{800} \times 100 = 125\text{mm}$ 油柱

## 三、流量

单位时间内流过管道某一截面的流体量，称流量。流体的流量可以用体积流量(米$^3$/秒)或质量流量(千克/秒)来表示。

体积流量 $V$(米$^3$/秒)与质量流量 $m_s$(千克/秒)之间的关系，可根据流体的密度 $\rho$(千克/米$^3$)按下式进行换算：

$$m_s = \rho V_s \tag{1-6}$$

由于流体的密度随温度、压力而变化，所以当用体积流量表示时，必须注明流体的温度与压力。对于气体，其体积流量通常以标准米$^3$/时表示，即指气体在0℃、760mmHg下的体积流量。对于液体，密度受温度、压力变化的影响较小，通常当温度变化不大时，可以忽略不计，当需要精确计算时，常规定15℃时的流量为标准。

但是，流体的质量流量不受温度、压力的影响，所以，计算时有时用质量流量较方便。

流体在单位时间内流过的距离为流速(米/秒)。所以，流体的体积流量除以管截面积的值，即流速。

$$u = \frac{V_s}{A} \tag{1-7}$$

式中　$u$——流速，米/秒；　$A$——管子截面积，米$^2$。

由于温度、压力对流体的体积流量有影响，也影响其流速。因此，计算时也常使用质量流速，即

$$G = \frac{m_s}{A} = \frac{\rho V_s}{A} = u \cdot \rho \tag{1-8}$$

式中　$G$——质量流速，千克/米$^2$·秒。

## 四、物料的百分组成

### (一)摩尔与分子量

摩尔是物质量的单位，它表示一定数目的粒子，如原子、分子、离子等。例如 1 摩尔任何物质表示含有阿佛加德罗数目 $6.023 \times 10^{23}$ 个分子。SI 中摩尔的定义为

$$\text{摩尔(mol)} = \frac{\text{以克表示物质的质量}}{\text{分子量}}$$

如果上式物质的质量单位用千克(或公斤)或磅，就成为千克摩尔(简称千摩尔)(或公斤摩尔)或磅摩尔，它们所含的分子数目应为 1000 或 453.6 乘以 $6.023 \times 10^{23}$。1000 和 453.6 是千克(或公斤)或磅换算成克的系数。所以，同样物质 1 摩尔和 1 磅摩尔所含的质量和分子数目是不同的。

例 1-4　2 千克 $NaHCO_3$ (M = 84)中含多少(1)摩尔 $NaHCO_3$；(2)磅摩尔 $NaHCO_3$；

(3) $NaHCO_3$ 分子数；(4)摩尔 Na；(5) O 原子数。

解：

基准为　$2kgNaHCO_3$

(1) $2 \times 1000gNaHCO_3 \times \frac{1molNaHCO_3}{84gNaHCO_3} = 23.8mol \quad NaHCO_3$

(2) $23.8mol \quad NaHCO_3 \times \frac{11b-mol}{453.6mol} = 0.05251b-mol\ NaHCO_3$

(3) $23.8mol\ NaHCO_3\ \frac{6.023 \times 10^{23}\text{分子}}{1mol} = 1.43 \times 10^{25}\text{分子}\ NaHCO_3$

(4) $23.8\text{mol } NaHCO_3 \times \frac{1\text{mol Na}}{1\text{mol } NaHCO_3} = 23.8\text{molNa}$

(5) $23.8\text{mol } NaHCO_3 \times \frac{3\text{mol O}}{1\text{mol } NaHCO_3} \times \frac{6.023 \times 10^{23}\text{原子}}{1\text{mol}} 4.30 \times 10^{25}\text{原子 O}$

**(二)质量百分数、体积百分数与摩尔百分数**

混合物中 $i$ 组分的质量分数、体积分数和摩尔分数,其定义如下:

$$\text{质量数} = \frac{i\text{ 组分的质量}}{\text{混合物的总质量}}$$

$$\text{体积分数} = \frac{i\text{ 组分的体积}}{\text{混合物的总体积}}$$

$$\text{摩尔分数} = \frac{i\text{ 组分的摩尔数}}{\text{混合物的总摩尔数}}$$

以上各数值用百分数表示,即乘以 100%,就成为相应的质量百分数、体积百分数和摩尔百分数。

在工程制中,常用重量百分数而不用质量百分数,但两者数值相同。

以上表示组成的方法,对混合物或溶液常用质量百分数或摩尔百分数。对气体混合物,一般常用体积百分数。对理想气体混合物,摩尔百分数实际上就等于体积百分数,但此关系只适用于理想气体,不适用于真实气体、液体和固体。

质量百分数、体积百分数与摩尔百分数之间的换算见下例。

**例 1-5** 有一乙醇与水的混合物,其组成为 40%(质量%)$H_2O$ 与 60% $C_2H_5OH$,水的密度是 1000kg/m$^3$,乙醇的密度是 800kg/m$^3$,求此混合物各组分的摩尔百分数与体积百分数及每 1 米$^3$ 的千摩尔数。

**解:**

计算基准为 100kg 溶液

(1)摩尔百分数

| | kg | 分子量 | kmol | mol% |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 40 | 18 | $40/18 = 2.22$ | $(2.22/3.52) \times 100\% = 63.1$ |
| $C_2H_5OH$ | $\frac{60}{100}$ | 46 | $60/46 = \frac{1.30}{3.52}$ | $(1.30/3.52) \times 100\% = \frac{36.9}{100.0}$ |

(2)体积百分数

| | kg | 密度(kg/m³) | 体积 m³ | 体积% |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 40 | 1000 | $40/1000=0.040$ | $(0.040/0.115)\times100=34.8$ |
| $C_2H_5OH$ | $\frac{60}{100}$ | 800 | $60/800=\frac{0.075}{0.115}$ | $(0.075/0.115)\times100=\frac{65.2}{100.0}$ |

(3)每米³ 的千摩尔数

$$\frac{3.52}{0.115}=30.6\text{kmol/m}^3$$

例 1－6　有一天然气组成如下：

$CH_4$　83.5%(体积百分数)，$C_2H_6$　12.5%，$N_2$　4.0%。

计算：(1)摩尔百分数，(2)质量百分数，(3)平均分子量，(4)标准状况下的密度。

解：

(1)气体混合物在常温常压下假定为理想气体，摩尔百分数等于体积百分数，所以，以上组成也是摩尔百分组成。

(2)质量百分数

计算基准为　100kmol 气体

| | kmol | 分子量 | kg | 质量% |
|---|---|---|---|---|
| $CH_4$ | 83.5 | 16 | $83.5\times16=1336$ | $(1336/1823)\times100=73.3$ |
| $C_2H_6$ | 12.5 | 30 | $12.5\times30=375$ | $(375/1823)\times100=20.6$ |
| $N_2$ | $\frac{4.0}{100.0}$ | 28 | $4.0\times2.8=\frac{112}{1823}$ | $(112/1823)\times100=\frac{6.1}{100.0}$ |

(3)平均分子量

$$\frac{1823}{100}=18.23$$

(4)标准状况下的密度

$$\rho = \frac{1823}{100 \times 22.4} = 0.8138\text{kg/m}^3$$

(三)干基与湿基

通常表示燃料、烟道气(燃料经燃烧后生成的气体)或尾气等组成常分干基准(简称干基)和湿基准(简称湿基)两种。所谓‘干基”,即不包括水蒸汽在内求得的组成含量,而湿基是包括水蒸汽在内的组成含量。气体组分分析仪计算的结果,一般常用干基表示。

干基与湿基之间的换算见下例。

例 1-7

(1)湿基→干基换算

烟道气含 $N_2$ 65%(mol%),$CO_2$ 12%,CO 2.5%,$O_2$ 8.5%及 $H_2O$ 12%,计算该气体的干基组成。

解:

基准为 100mol 湿气体

65 mol $N_2$

12 mol $CO_2$

2.5 mol CO

8.5 mol $O_2$

88 mol 干气

$$\therefore \quad N_2 = \frac{65}{88} = 0.739\text{mol/mol 干气} = 73.9\%$$

$$CO_2 = \frac{12}{18} = 0.136\text{mol/mol 干气} = 13.6\%$$

$$CO = \frac{2.5}{88} = 0.28\text{mol/mol 干气} = 2.8\%$$

$$O_2 = \frac{8.5}{88} = 0.09\text{mol/mol 干气} = 9.7\%$$

(2)干基→湿基换算

烟道气组成(干基)$N_2$ 70%(mol%),$CO_2$ 14%,CO 6%,$O_2$ 10%。烟道气中含 $H_2O$ 8%。求温基组成。

解：

基准为　100mol 湿气体

干气体　100 - 8 = 92mol/100mol 湿气体

$$\therefore N_2 = 70\% \times 92\% = 64.4\%\text{(湿基)}$$

$$CO_2 = 14\% \times 92\% = 12.88\%$$

$$CO = 6\% \times 92\% = 5.52\%$$

$$O_2 = 10\% \times 92\% = 9.2\%$$

$$H_2O = 8\%$$

(四)浓度

浓度，一般是指溶液中溶质所占的量。其表示方法除了用质量百分数或摩尔百分数外，还常用下列几种方法表示：

(1)质量浓度　单位体积溶液中，溶质所占的质量。单位为千克(给质)/米$^3$(溶液)，或克/升。

(2)体积摩尔浓度　单位体积溶液中所含溶质的摩尔数。单位为摩尔(溶质)/升(溶液)，或千摩尔(溶质)/米$^3$(溶液)。有时简称摩尔浓度。

(3)质量摩尔浓度　每千克溶剂中所含溶质之摩尔数。即摩尔(溶质)/千克(溶剂)。

(4)百万分数(ppm)通常用来表示微量杂质的浓度，它是英文“Parts per million”三个词的词头字母连写。即表示每一百万分溶液中所含杂质的量。通常 PPm 用于液体和固体时，是指质量分数，而用于气体时，则指摩尔分数。

其他尚有比质量分数(千克(溶质)/千克(溶剂))、比摩尔分数(摩尔(溶质)/摩尔(溶剂))等表示方法。

例 1 - 8　用质量浓度、体积摩尔浓度、质量摩尔浓度表示例 1 - 5 中乙醇的浓度。

解：

例 1 - 5 中，以 100kg60%(质量%)乙醇水溶液为基准，求得其总体积为 0.115 米$^3$，其中含乙醇 60kg，即$\frac{60}{46} = 1.3$kmol。根据其计算应为：

(1)质量浓度

$$\frac{60}{0.115} = 522\text{kg/m}^3$$

**(2)体积摩尔浓度**

$$\frac{1.30 \times 1000}{0.115 \times 1000} = 11.3\text{mol/1}$$

**(3)质量摩尔浓度**

$$\frac{1.30 \times 1000}{40} = 32.5\text{mol/kg}$$ **溶剂**

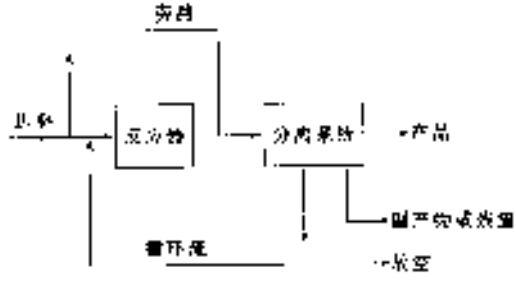
# 第二章　物料衡算

一个完整的物料衡算是进行工艺设计的基础，尤其在开发新的工艺流程中，完整的物料衡算常可帮助查找出丢失物料的去向（如对于有些催化反应的物料衡算，常可藉以查找出有无微量积碳的副反应等），因此，在工艺设计中应尽量做到进出物料的平衡。

## 第一节　物料衡算的基本方法

### 一、物料衡算进行的步骤

（1）画出物料衡算方框图。例如对某反应系统，可画出物料衡算方框图如下：




（2）写出化学反应方程式（包括主反应和副反应）。

（3）写明年产量，年工作日或每昼夜生产能力，产率，产品纯度等要求。

（4）选定计算基准。

（5）收集计算需要的数据。

（6）进行物料衡算。

（7）将物料衡算结果列成物料平衡表，画出物料平衡图。

## 二、物料衡算式

物料衡算的基础是质量守恒定律。根据质量守恒定律可以写出 进入系统的物料质量 = 输出系统的物料质量 + 系统内积累的物料质量对连续生产过程,系统内无物料的积累,上式变为:

进入系统的物料质量 = 输出系统的物料质量

对包含有化学反应的过程,由于反应过程中分子的物质的量可能会发生变化,进入系统的总分子的物质的量不一定等于系统输出的总分子的物质的量。但以原子的物质的量衡算时,上式仍恒等。对物理过程,用总质量恒等和总分子物质的量恒等来计算都是可以的。

## 三、物料衡算的基准

衡算的基准选择很重要,基准选得适当可使计算简化。对一个系统,究竟采用什么作基准要看具体情况,不宜硬性规定,但可作如下建议。

(1)已知进料组成时,若进料组成用质量百分率表示,则用 100kg 或 100g 进料为基准,若进料组成用摩尔百分率表示,则用 100mol 或 100kmol 进料作基准。

(2)已知出料组成时,若出料组成用质量百分率表示,则用 100kg 或 100g 出料为基准,若出料组成用摩尔百分率表示,则用 100mol 或 100kmol 出料作基准。

(3)以 1t 产品为基准。

(4)以 1mol 某反应物为基准。

例 2-1　丙烷充分燃烧时要使空气过量 25%,燃烧反应方程式为:

$$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

试计算得到 100 摩尔燃烧产物(又称为烟道气)需要加入的空气的摩尔量。

解:

解法 1——以 1mol 入口丙烷为计算基准

根据反应方程式,1mol 丙烷需要 5mol 的氧气与之反应,因氧气过量

25%，故需要加入的空气量为

$$\frac{1.25\times5}{0.21}=29.76\text{mol}$$，其中 $O_2$ 6.25mol，$N_2$ 23.51mol

烟道气中各组分的量：

$C_3H_8$　0 mol　　$N_2$　23.51mol

$CO_2$　$3\times1=3$ mol　　$O_2$　$6.25-5=1.25$ mol

$H_2O$　$4\times1=4$ mol

因此，以 1mol 入口丙烷为基准的物料衡算结果列于例 2－1 表 1。

例 2－1 表 1

| 入　方 | | | 出　方 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 组分 | mol | g | 组分 | mol | g |
| $C_3H_8$ | 1 | 44 | $C_3H_8$ | 0 | 0 |
| $O_2$ | 6.25 | 200 | $O_2$ | 1.25 | 40 |
| $N_2$ | 23.51 | 658.3 | $N_2$ | 23.51 | 658.3 |
| $CO_2$ | 0 | 0 | $CO_2$ | 3 | 132 |
| $H_2O$ | 0 | 0 | $H_2O$ | 4 | 72 |
| 合计 | 30.76 | 902.3 | 合计 | 31.76 | 902.3 |

从计算结果可以看出，当空气加入量为 29.76mol 时，可产生烟道气 31.76mol，所以，每产生 100mol 烟道气需加入的空气量为

$$\frac{100\times29.76}{31.76}=93.7\text{mol}$$

解法Ⅱ——以 1mol 入口空气为计算基准

因空气过 25%，参加反应的 $O_2$ 的摩尔量应为 $1\times0.21/1.25$，所以，$C_3H_8$ 的摩尔量为

$$\frac{1\times0.21}{1.25}\times\frac{1}{5}=0.0336\text{mol}$$

烟道气中各组分的量：

$N_2$　$1\times0.79=0.79$mol　　$CO_2$　$3\times0.0336=0.101$ mol

$O_2$　$1\times0.21-0.0336\times5=0.042$ mol　　$H_2O$　$4\times0.0336=0.1344$mol

以 1mol 入口空气为基准的物料衡算结果列于例 2－1 表 2。

例 2－1 表 2

| 入方 | | | 出方 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 组分 | mol | g | 组分 | mol | g |
| $C_3H_8$ | 0.0336 | 1.478 | $C_3H_8$ | 0 | 0 |
| $O_2$ | 0.21 | 6.72 | $O_2$ | 0.042 | 1.344 |
| $N_2$ | 0.79 | 22.12 | $N_2$ | 0.79 | 22.12 |
| $CO_2$ | 0 | 0 | $CO_2$ | 0.101 | 4.444 |
| $H_2O$ | 0 | 0 | $H_2O$ | 0.1344 | 2.419 |
| 合计 | 1.0336 | 30.32 | 合计 | 1.0674 | 30.32 |

从计算结果知，每产生 1.0674mol 的烟道气需加入 1mol 空气，所以产生 100mol 烟道气需要加入的空气量是

$$\frac{1}{1.0674}\times 100 = 93.7\text{mol}$$

解法Ⅰ和解法Ⅱ虽然采用了不同的计算基准，但计算得到的产生 100mol 烟道气所需要加入的空气量都是 93.7mol，可见计算结果与采用的计算基准无关，因此，可按便于计算的原则选择计算基准。

在进行设备和管道设计时，需要以 h 或 min、s 为基准的物料量，其单位为 kg/h，kmol/h，kg/s，kmol/s……等，这时，要把用其他基准表示的物料衡算结果换算为以 h 或以 min、s 为基准的值，换算方法见例 2－2。

例 2－2　某尿素工厂的生产能力为 6 万 t 尿素/a，年操作日 300d，尿素的氨耗为 0.6t 氨/t 尿素，生产过程的氨损失按 5% 考虑，已知以 1t 氨为基准的某股气体的组成和量如例 2－2 表 1 所示。

例 2－2 表 1

| 组分 | $CO_2$ | CO | $H_2$ | $N_2$ | $CH_4$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| %(mol) | 28.56 | 1.20 | 52.61 | 17.05 | 0.575 | 100 |
| kmol | 54.30 | 2.29 | 100.04 | 32.43 | 1.093 | 190.99 |

列出该股气体的组成和流量表。

解 小时产氨量为

$$\frac{60000\times 10.6\times 1.05}{300\times 24} = 5.25\text{t/h}$$

以 1t 氨为基准的各组分的 kmol 量乘以 5.25 所得结果即为流量(以 kmol/h 为单位)。

气体的流量和组成如例 2－2 表 2 所示。

例 2－2 表 2

| 组分 | $CO_2$ | CO | $H_2$ | $N_2$ | $CH_4$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| %(mol) | 28.56 | 1.20 | 52.61 | 17.05 | 0.575 | 100 |
| kmol/h | 285.1 | 12.02 | 525.2 | 170.2 | 5.74 | 998.3 |

# 第二节　物料计算中用到的基本量

## 一、流体的流量和流速

化工生产大部分是连续操作,工程设计中最常遇到的是流动系统,因而流体的流量和流速是一个基本的设计参数。

(1)体积流量　单位时间内流经管道或设备的流体的体积称为体积流量,其单位为 $m^3/h$,$m^3/min$ 或 $m^3/s$ 等。

(2)流体的线速度　流体每单位时间在流动的方向上所流经的距离称为线速度,单位常用 m/s 表示。工程上,一般把流体的体积流量除以截面积所得的商表示流体通过该截面的线速度。

$$u = \frac{Q}{A}$$

式中　$u$——线速度,m/s;

$Q$——体积流量,$m^3/s$;

$A$——横截面积,$m^2$

(3)质量流量　单位时间流经管道或设备的流体的质量称为质量流量,其单位为 kg/h、kg/min 或 kg/s 等。

(4)质量流速　单位时间流过管道或设备的单位横截面积的流体的质量

称为质量流速，质量流速计算公式为

$$G = \frac{W}{A}$$

式中 $G$——质量流速；

$W$——质量流量；

$A$——横截面积。

质量流速的单位为 kg/(m²·h)，kg/(m²·min)或 kg/(m²·s)等。

(5)摩尔流量 单位时间流经管道或设备的流体的物质的量(mol 或 kmol)称为摩尔流量，用 $F$ 表示，其单位为 kmol/h，kmol/min 或 kmol/s 等。

(6)质量流量、体积流量和线速度之间的关系 质量流量，体积流量和线速度三者之间的关系，可用下式表示：

$$W = Q\rho = \mu A\rho$$

式中 $\rho$——流体的密度。

## 二、摩尔分数和质量分数

(1)摩尔分数 混合物中某组分的物质的量与混合物的物质的量之比称为该组分的摩尔分数。液体混合物中 $i$ 组分的摩尔分数一般用 $x_i$ 表示，而气体混合物中 $i$ 组分的摩尔分数用 $y_i$ 表示，即

$$y_i = \frac{n_i}{n_t} \quad \text{或} \quad x_i = \frac{n_i}{n_t}$$

式中 $n_i$——$i$ 组分的物质的量，mol；

$n_t$——混合物的物质的量，mol。

对于流动物系，摩尔分数为：

$$y_i = \frac{F_i}{F_t} \quad \text{或} \quad x_i = \frac{F_i}{F_t}$$

式中 $F_i$——$i$ 组分的摩尔流量；

$F_t$——混合物的总摩尔流量。

对于混合气体，$i$ 组分的摩尔分数和体积分数相等。

(2)质量分数 混合物中，某组分的质量与混合物质量之比为该组分的质量分数，用 $w_i$ 表示。

$$w_i = \frac{i\text{ 组分的质量}}{\text{混合物的质量}}$$

对流动物系则有：

$$w_i = \frac{i\text{ 组分的质量流量}}{\text{混合物的质量流量}} = \frac{W_i}{W_t}$$

和

$$w_i = \frac{i\text{ 组分的质量流速}}{\text{混合物的质量流速}} = \frac{G_i}{G_t}$$

(3)质量分数和摩尔分数的相互换算　质量分数和摩尔分数可以相互换算，前提条件是已知混合物中各组分的相对分子质量。

例 2－3　一混合物中苯和甲苯的质量分数分别为 0.4 和 0.6，求苯和甲苯的摩尔分数(分别用 $x_1$ 和 $x_2$ 表示)。

解 苯和甲苯的相对分子质量分别为：$M_1 = 78$，$M_2 = 92$

$$x_1 = \frac{\frac{40}{78}}{\frac{40}{78} + \frac{60}{92}} = 0.44$$

$$x_2 = \frac{\frac{60}{92}}{\frac{40}{78} + \frac{60}{92}} = 0.56 \quad \text{或} \quad x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0.44 = 0.56$$

例 2－4　乙醇和水的混合物中，乙醇和水的摩尔分数为 0.5，求乙醇和水的质量分数(分别用 $w_1$ 和 $w_2$ 表示)。

解 乙醇和水的相对分子质量分别为：$M_1 = 46$，$M_2 = 18$

$$w_1 = \frac{0.5 \times 46}{0.5 \times 46 + 0.5 \times 18} = 0.7188$$

$$w_2 = \frac{0.5 \times 18}{0.5 \times 46 + 0.5 \times 18} = 0.2812 \quad \text{或} \quad w_2 = 1 - w_1 = 1 - 0.7188 = 0.2812$$

## 三、混合物的平均分子量

$$\overline{M} = \sum_{i=1}^{n} M_i x_i$$

式中　$x_i$ ——$i$ 组分的摩尔分数；

$M_i$——$i$ 组分的相对分子质量；

$\overline{M}$——混合物的平均分子量。

**例 2－5** 混合物中乙醇和水的质量分数分别为 0.6 和 0.4，求此混合物的平均分子量。

**解** 以下标 1 和 2 分别表示乙醇和水

$$M_1 = 46, M_2 = 18$$

$$x_1 = \frac{\frac{60}{46}}{\frac{60}{46} + \frac{40}{18}} = 0.3699$$

$$x_2 = 1 - 0.3699 = 0.6301$$

则 $\overline{M} = 0.3699 \times 46 + 0.6301 \times 18 = 28.36$

**例 2－6** 混合物中乙醇和水的摩尔分数分别为 0.6 和 0.4，求混合物的平均分子量。

**解** 乙醇的相对分子质量为 46，水的相对分子质量为 18。

$$\overline{M} = 0.6 \times 46 + 0.4 \times 18 = 34.8$$

## 四、气体的体积

(1)一般压力、温度下气体的体积 工程计算中，一般来说，操作压力在 1MPa 以下，可按理想气体对待，服从理想气体状态方程式：

$$pV = nRT \quad \text{或} \quad pV = \frac{m}{M}RT$$

对混合气体则为 $$pV = \frac{m}{\overline{M}}RT$$

式中 $m$——气体的质量；

$M$——气体的相对分子质量；

$\overline{M}$——气体的平均分子量；

$n$——气体的物质的量，mol；

$p$——气体的压力；

$V$——气体的体积；

$T$——气体的温度(热力学温度)；

$R$——通用气体常数。

通用气体常数 $R$ 的具体数值因单位而异，常用的几个 $R$ 值是：

$$R = 8.314 \times 10^3 \ \frac{\text{Pa}\cdot\text{m}^3}{\text{kmol}\cdot\text{K}} = 8.314 \times 10^{-3} \frac{\text{MPa}\cdot\text{m}^3}{\text{kmol}\cdot\text{K}} = 8.314 \times 10^6 \ \frac{\text{Pa}\cdot\text{cm}^3}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

$$= 8.314 \ \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

对于流动系统，理想气体状态方程式可写成：

$$pQ = FRT \tag{2-1}$$

式中　$Q$——体积流量；

$F$——摩尔流量；

$p$——压力；

$T$——热力学温度；

$R$——通用气体常数。

在标准状况(0℃，0.1MPa)下，1kmol 气体的体积为 22.4m³，根据这一关系，一般压力、温度下的气体体积也可用下式计算：

$$V = 22.4n \times \frac{273 + t}{273} \times \frac{0.1013}{p} \tag{2-2a}$$

$$Q = 22.4F \times \frac{273 + t}{273} \times \frac{0.1013}{p} \tag{2-2b}$$

式中　$t$——温度，℃；

$p$——压力，MPa；

$n$——气体的物质的量，kmol；

$V$——气体的体积，$\text{m}^3$；

$Q$——气体的体积流量，$\text{m}^3/\text{s}$，$\text{m}^3/\text{min}$ 或 $\text{m}^3/\text{h}$ 等；

$F$——气体的摩尔流量，kmol/s，kmol/min 或 kmol/h 等。

例 2-7　一个由乙烯和苯合成乙苯的装置，需要用 500kg/h 乙烯气体。现拟设计一个乙烯气柜，其贮存量为该装置 1.5h 的用量，气柜中的乙烯温度为 30℃，压力为 0.142MPa，求该气柜的体积。

解：

需贮存的乙烯量为 $1.5 \times 500 = 750\text{kg}$

乙烯的相对分子质量为 28

气相的体积为

$$V=\frac{\frac{750}{28}\times 8.314\times 10^{-3}(273+30)}{0.142}=475.2\mathrm{m}^3$$

也可以用(2－2a)式计算：

$$V=22.4\times\frac{750}{28}\times\frac{273+30}{273}\times\frac{0.1013}{0.142}=475.2\mathrm{m}^3$$

(2)高压下的气体体积　操作压力在 1MPa(10atm)以上时，在工程计算中应按真实气体对待。在各种计算方法中，以压缩因子法为最方便，即用压缩因子作为一个校正系数，来校正理想气体状态方程式，用来计算真实气体的体积，其数学形式为：

$$pV=ZnRT \qquad \text{和} \qquad pQ=ZFRT$$

式中　$Z$——压缩因子。

$Z$ 是对比压力 $p_r$、对比温度 $T_r$ 的函数，$Z$ 的值可由 $T_r\cdot p_r$ 查压缩因子图得到，图 2－1 是普遍化压缩因子图。

对比压力和对比温度的定义式为

$$p_r=\frac{p}{p_c},\ T_r=\frac{T}{T_c}$$

式中　$p_r$——对比压力；

$p_c$——临界压力；

$T_r$——对比温度；

$T_c$——临界温度。

对氢、氦、氖三种气体，按下面的式子计算 $p_r$ 和 $T_r$ 所求得的 $Z$ 值更符合实际情况：

$$p_r=\frac{p}{p_c+8},\ T_r=\frac{T}{T_c+8}$$

式中　$p$ 和 $p_c$ 用 atm[①] 作单位。

① 1atm = 101325Pa

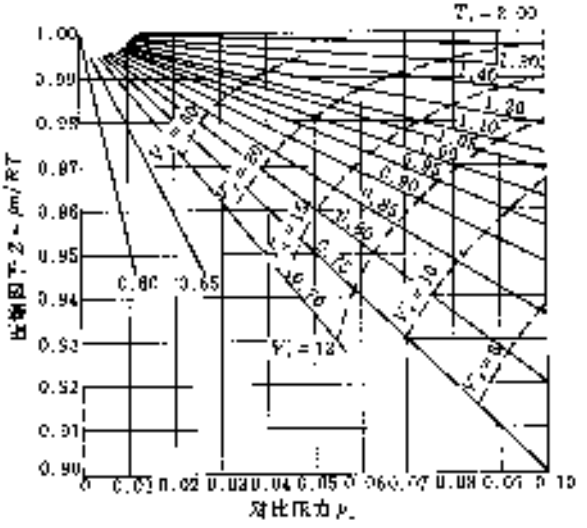



**图 2 – 1a　气体压缩因子图**

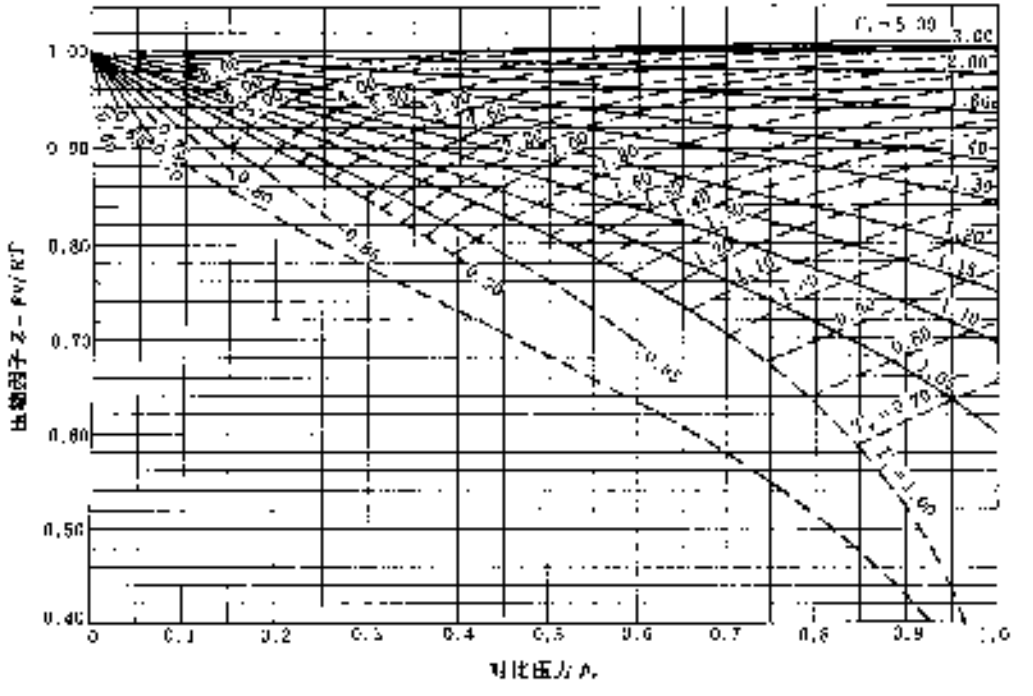



**图 2 – 1b　气体压缩因子图**

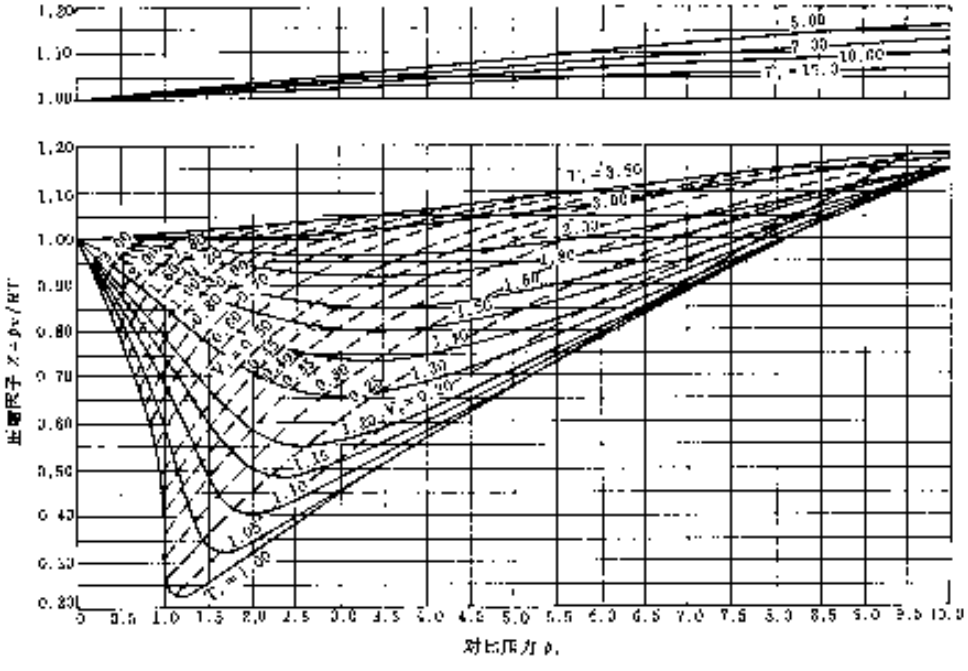



图 2－1c　气体压缩因子图

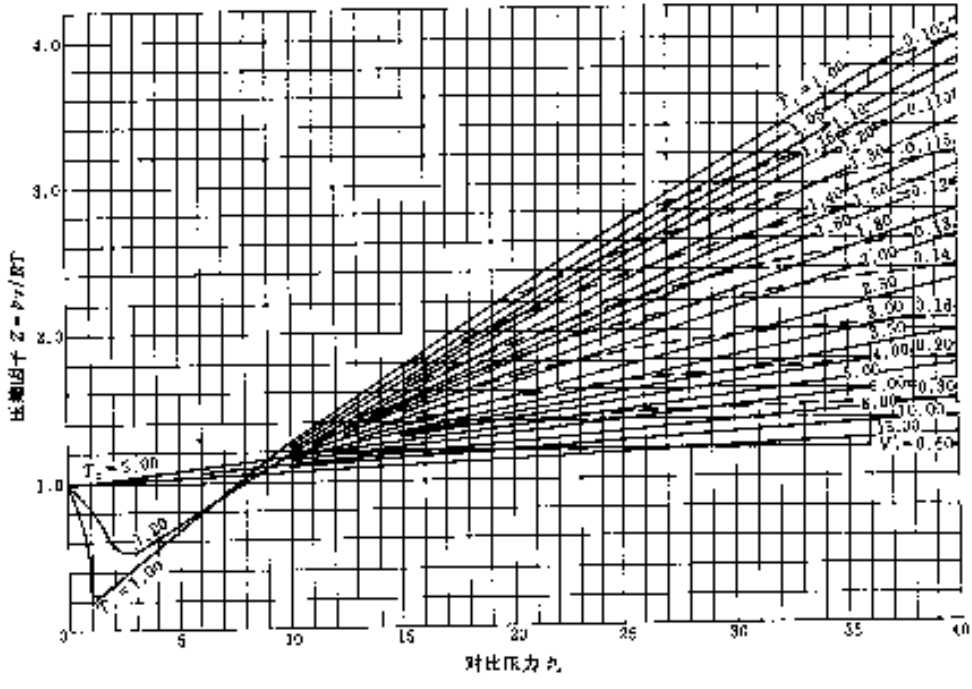



图 2－1d　气体压缩因子图

**例 2－8　试求** $t=300℃$ **和** $p=20.265\text{MPa}$ **(200atm)时,3kmol 甲醇气体的体积。**

**解 查得甲醇的临界温度** $t_c=239.4℃$**,临界压力** $p_c=8.096\text{MPa}$**,300℃及 20.265MPa 时甲醇的对比温度和对比压力为**

$$T_r=\frac{273+300}{273+239.4}=1.118$$

$$p_r=\frac{20.265}{8.096}=2.5$$

**从压缩因子图查得** $Z=0.45$**,因此**

$$V=\frac{ZnRT}{p}=\frac{0.45\times3\times8.314\times10^{-3}(300+273)}{20.265}=0.317\text{m}^3$$

**(3)真实气体混合物的体积　真实气体混合物的体积仍用压缩因子法计算,压缩因子的值可用混合气体的对比压力和对比温度由普遍化压缩因子图查出,混合气体的对比压力和对比温度的定义是**

$$p_r=p/p'_c,\ T_r=T/T'_c$$

**式中** $p'_c$**——混合气体的假临界压力;**

$T_c'$**——混合气体的假临界温度。**

$p_c'$**和** $T'_c$ **由各组分的临界压力和临界温度按摩尔分数加权平均得到,即**

$$p'_c=x_1p_{c1}+x_2p_{c2}+\cdots x_np_{cn}=\sum x_ip_{ci}$$

$$T'_c=x_1T_{c1}+x_2T_{c2}+\cdots x_nT_{cn}=\sum x_iT_{ci}$$

**式中** $x_i$**——各组分的摩尔分数。**

**例 2－9　甲烷和氢的混合气体的流量为 50kmol/s,混合气体中甲烷的摩尔分数为 0.7,氢气的摩尔分数为 0.3,在 －94℃、3.45MPa 条件下,此股流体的体积流量是多少?**

**解:**

**混合气体中,甲烷的临界温度为 －82.62℃(190.52K),临界压力为 4.596MPa(45.36atm),氢的临界温度为 －239.9℃(33.3K),临界压力为 1.297MPa(12.80atm)。**

**先计算混合气体的假临界参数,但需注意,对氢来说,因有** $p_r=p/(p_c+$

8)[$p$ 和 $p_c$ 用 atm[①] 为单位]和 $T_r = T/(T_c + 8)$的关系,所以假临界参数计算公式中,氢的临界参数都加 8,因此,

$$p'_c \sum x_i p_{ci} = 0.70 \times 45.36 + 0.3(12.8 + 8) = 38.0 \text{ atm} = 3.85\text{MPa}$$

$$T'_c = \sum x_i T_{ci} = 0.70 \times 190.52 + 0.3(33.3 + 8) = 145.9\text{K}$$

$$p_r = \frac{3.45}{3.85} = 0.896$$

$$T_r = \frac{273 - 94}{145.9} = 1.23$$

从压缩因子图查得 $Z = 0.835$。

已知 $F = 50\text{kmol/s}$,因此混合气体的体积流量为

$$Q = \frac{ZFRT}{p} = \frac{0.835 \times 50 \times 8.314 \times 10^{-3}(273 - 94)}{3.45} = 18\text{m}^3/\text{s}$$

(4)标准状况下的体积　在标准状况下,1kmol 的任何气体的体积都是 22.4m³,这就是说,1kmol 的气体与标准状况下的 22.4m³ 的气体是等同的。在工程计算中,常常用标准状况下的体积来表示气体的量,以符号 m³(STP)表示,也用 m³(STP)/h 或 m³(STP)/s……来表示气体的流量。例如,气体流量 22.4m³(STP)/h 即表示气体的摩尔流量为 1kmol/h,若气体的分子量为 18,则又表示气体的质量流量是 18kg/h。这种表示方法为人们带来了许多方便。因为工业生产并不都在标准状况(即 0℃、0.1013MPa)下进行,而是在各自不同的温度、压力下进行的,如果用体积或体积流量来表示,还要考虑到温度、压力对气体体积的影响,换句话说就是:已知气体体积流量还需要注明此体积流量是在什么温度和压力下的值才能确定气体的摩尔流量和质量流量,但如果使用标准状况下的体积 m³(STP)表示气体的体积,或者用 m³(STP)/h、m³(STP)/s 表示气体的流量就省去了这些麻烦。

以下标'0'表示标准状态,下标'1'表示工作状态,按理想气体状态方程,有如下关系:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{p_1 V_1}{T_1} \quad \text{或} \quad \frac{p_0 Q_0}{T_0} = \frac{p_1 Q_1}{T_1}$$

① 1atm = 101325Pa

用上述公式可进行 $m^3$(STP)和 $m^3$,或 $m^3$(STP)/h 和 $m^3$/h 等的互换算,式中 $V_0$ 的数值即为 $m^3$(STP),$Q_0$ 表示 $m^3$(STP)/h 流过的气体的标准状况下的体积。

**例 2-10**　温度 30℃、压力 0.2MPa 的一股气体,其体积流量为 $50m^3$/h,试求这股气体的摩尔流量,若气体的平均分子量为 40,求气体的质量流量。

**解** 先把体积流量 $m^3$/h 换算为 $m^3$(STP)/h。

已知
$$p_0 = 0.1013\text{MPa}, T_0 = 273\text{K},$$
$$p_1 = 0.2\text{MPa}, T_1 = 273 + 30 = 303\text{K}, Q_1 = 50\text{m}^3/\text{h},$$
$$\therefore \quad Q_0 = Q_1 \times \frac{T_0}{T_1} \times \frac{p_1}{p_0} = 50 \times \frac{273}{303} \times \frac{0.2}{0.1013} = 89\text{m}^3(\text{STP})/\text{h}$$

因此,气体的摩尔流量为
$$F = \frac{89}{22.4} = 3.97\text{kmol/h}$$

气体的质量流量为
$$W = 3.97 \times 40 = 158.8\text{kg/h}$$

**例 2-11**　温度 35℃、压力 0.45MPa 的一股气体,其流量为 800kmol/h,求此股气体的体积流量。

**解** 按(2-2b)式,此股气体在 35℃、0.45MPa 条件下的体积流量为
$$Q_1 = 22.4\text{F} \times \frac{273 + t}{273} \times \frac{0.1013}{p} = 22.4 \times 800 \times \frac{273 + 35}{273} \times \frac{0.1013}{0.45} = 4551\text{m}^3/\text{h}$$

## 五、气体的密度

由于气体的体积受压力和温度的影响很大,因而气体密度受压力和温度的影响也很大。

(1)一般压力、温度下气体的密度　在工程计算中,压力在 1MPa(10atm)以下时可按理想气体对待,$n$kmol 气体的质量为($nM$)kg,其体积为$\left(22.4n \times \frac{273 + t}{273} \times \frac{0.1013}{p}\right)m^3$,将上述气体的质量除以其体积,则得到一般压力、温度下气体的密度计算公式如下:

$$\rho_g = \frac{M}{22.4 \times \frac{273 + t}{273} \times \frac{0.1013}{p}} \tag{2-3}$$

式中 $\rho_g$——气体的密度，$kg/m^3$；

$t$——温度，℃；

$p$——压力，MPa；

$M$——气体的相对分子质量，kg/kmol 或 g/mol。

也可以用下面的方法推导气体的密度计算公式：$n$kmol 气体的质量为 $(nM)$kg，其体积为 $nRT/p$ $m^3$，根据密度的定义得

$$\rho_g = \frac{Mp}{RT} \tag{2-4}$$

计算一般压力、温度下的混合气体的密度时，只需把(2-3)式和(2-4)式中的分子量 $M$ 用混合气体平均分子量 $\overline{M}$ 代替即可，混合气体密度的计算公式见式(2-5)和式(2-6)。

$$\rho_{g,mix} = \frac{\overline{M}}{22.4 \times \frac{273+t}{273} \times \frac{0.1013}{p}} \tag{2-5}$$

$$\rho_{g,mix} = \frac{\overline{M}p}{RT} \tag{2-6}$$

式中 $\rho_{g,mix}$——混合气体密度，$kg/m^3$；

$R$——通用气体常数，$\frac{MPa \cdot m^3}{kmol \cdot K}$；

$T$——温度，K；

$t$——温度，℃；

$p$——压力，MPa；

$\overline{M}$——混合气体平均相对分子质量，kg/kmol。

(2)高压下的气体密度　当操作压力大于 1MPa 时，工程计算中用(2-7)式计算气体的密度：

$$\rho_g = \frac{Mp}{ZRT} \tag{2-7}$$

(3)高压下混合气体的密度　计算高压下(压力大于 1MPa)的混合气体的密度时需把式(2-7)中的分子量 $M$ 用混合气体的平均分子量 $\overline{M}$ 代替，压缩因子 $Z$ 用混合气体压缩因子 $Z_{mix}$ 代替，$Z_{mix}$ 的值按高压下混合气体压缩因子的求法计算得到(见 4.2.4)。高压下混合气体的密度计算公式为

$$\rho_g = \frac{\overline{M}p}{Z_{混} RT} \tag{2-8}$$

## 六、液体的密度

在一般压力下，液体的密度随压力的变化不大，但随温度的变化较显著。在一般手册和有关书籍中，常根据实验结果列出液体的密度与温度变化的数据表，或绘出相应的图线，也可以把密度和温度的实验数据整理成公式，下面就是公式的一种：

$$\rho_1 = \rho_0 + at + \beta t^2 + \gamma t^3$$

式中　$\rho_1$——液体的密度；

$\alpha$、$\beta$、$\gamma$——常数。

一般来说，最容易得到的液体密度数据是常压、常温下的值，因为常压、常温下的液体密度容易测到或查到，因此，需要有一个方法，从常压、常温下的液体密度推算其他压力、温度下的液体密度，此时，最简便的方法是使用对应状态原理，不过不是使用压缩因子，而是使用对比密度。对比密度的定义是

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_c}$$

式中　$\rho_r$——对比密度；

$\rho_c$——临界密度；

$\rho$——某压力、温度下的液体密度。

因临界密度 $\rho_c$ 不随温度、压力条件而变，所以对同一物质有：

$$\rho_2/\rho_1 = \rho_{r2}/\rho_{r1} \tag{2-9}$$

式中 $\rho_1$、$\rho_{r1}$ 分别为 $T_1$、$P_1$ 下液体的密度和对比密度；$\rho_2$、$\rho_{r2}$ 分别为 $T_2$、$P_2$ 条件下液体的密度和对比密度 根据对应状态原理，有下列关系：

$$k = \rho_r Z_c^{0.77} = \rho_r \left(\frac{\rho_c RT_c}{p_c M}\right)^{0.77}$$

从上式可以看出，$K$ 是与 $\rho_r$ 成正比的数值，即

$$\rho_{r2}/\rho_{r1} = K_2/K_1$$

结合(2-9)式可得

$$\rho_2/\rho_1 = K_2/K_1$$

上式中 $K$ 的数值可以根据对比压力和对比温度从图 2－2 查出，因此，可以由一个已知的液体密度 $\rho_1$ 推算其他压力、温度下的液体密度 $\rho_2$。

例 2－12　已知液体乙醇在常压及 20℃下的密度为 0.7893g/cm$^3$，求乙醇在 12.2MPa 和 120℃下的密度。

解：查得乙醇的临界温度为 240.8℃，临界压力为 6.148MPa，在常压 20℃下的对比压力和对比温度为

$$p_{r1} = \frac{0.1013}{6.148} = 0.0165$$

$$T_{r1} = \frac{273 + 20}{273 + 240.8} = 0.57$$

从图 2－2 查得　$K_1 = 1.02$

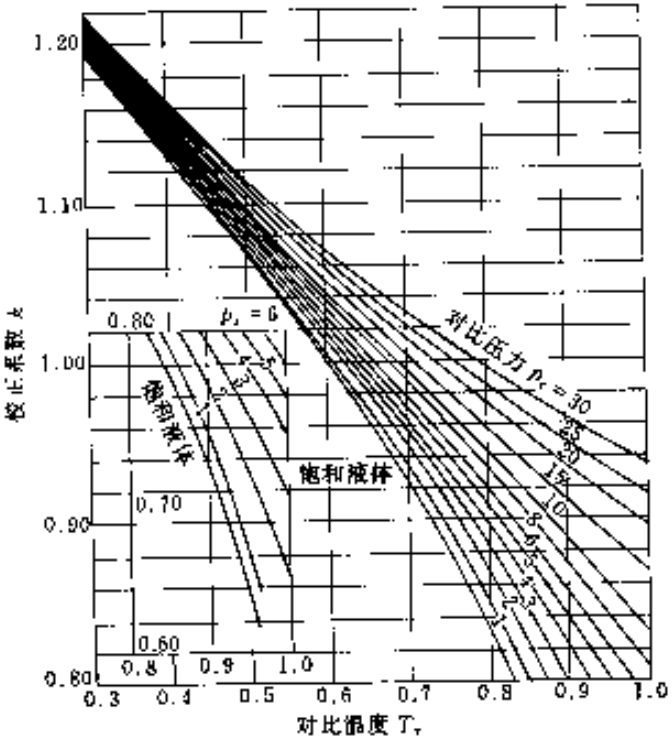



图 2－2　对比温度和对比压力对液体密度的影响

在 120℃、12.2MPa 下的对比压力和对比温度为

$$p_{r2}=\frac{12.2}{6.148}=1.984$$

$$T_{r2}=\frac{273+120}{273+240.8}=0.765$$

由图 2－2 查得　$K_2=0.90$

$$\therefore\quad \rho_2=\rho_1\frac{K_2}{K_1}=0.7893\times\frac{0.90}{1.02}=0.705\text{g/cm}^3$$

工业上经常遇到各种液体混合物，它们的密度除了与温度、压力有关外，还与混合物的组成有关。某些液体混合物如甲醇、乙醇、甲醛、乙酸、硫酸、氨、碳酸铵等的水溶液，它们的组成与密度的关系已通过实验测得，并用图或表的方式表示出来，在有关的手册中不难查到，但更多的液体混合物还缺乏这类实验数据，因此，在工程计算中，当缺乏实验数据时，在一定情况下常根据混合液中各液体组分的纯态密度和混合液的组成进行粗略估算。

两种体积分别为 $V_1$ 和 $V_2$ 的液体混合，混合后的总体积严格地说不等于$(V_1+V_2)$，所以用体积加和法计算混合液总体积会有误差，但是，一般情况下，误差并不大，因此，在缺乏实际数据时，常可使用体积加和法进行估算。设液体混合物由 1 和 2 两个组分组成，组分 1 的质量分数为 $w_1$，组分 2 的质量分数为 $w_2$，在某温度、压力下混合物的密度用 $\rho$ 表示，同样条件下纯液体 1 和 2 的密度分别用 $\rho_1$ 和 $\rho_2$ 表示。密度是单位体积物质的质量，那么，密度的倒数 $1/\rho$ 就是单位质量的物质所具有的体积了，若取上述混合液体 1kg，其中有 $w_1$kg 纯液体 1，$w_2$kg 纯液体 2，$w_1$kg 纯液体 1 的体积为 $w_1/\rho_1$，$w_2$kg 纯液体 2 的体积为 $w_2/\rho_2$，而 1kg 混合液体的体积是 $1/\rho$，按照体积加和近似规则得

$$\frac{1}{\rho}=\frac{w_1}{\rho_1}+\frac{w_2}{\rho_2}$$

对多组分液体混合物，用同样的道理可推导出

$$\frac{1}{\rho}=\sum\frac{w_i}{\rho_i}\qquad(2-10)$$

式(2－10)就是求算液体混合物密度的公式。

例 2－13　常压、19℃下液体乙醇的密度为 0.795g/cm$^3$，水的密度为 0.9982g/cm$^3$，估算质量分数为 30% 的乙醇水溶液在常压、19℃的密度。

解：分别用 1 和 2 作为乙醇和水的下标。已知数据如下：

$$w_1 = 0.3, w_2 = 0.7, \rho_1 = 0.795\text{g/cm}^3, \rho_2 = 0.9982\text{g/cm}^3$$

代入(2－10)式可求出常压、19℃下 30%的乙醇水溶液密度为：

$$\rho = \left(\frac{0.3}{0.795} + \frac{0.7}{0.9982}\right)^{-1} = 0.9271\text{g/cm}^3$$

## 七、物质的饱和蒸汽压

(1)饱和蒸汽压　对某一液体，在一定的温度下都有相应的蒸发一凝结的平衡状态和相应的蒸汽压力，这个压力称为该液体在该温度下的饱和蒸汽压。

一般来说，影响纯液体饱和蒸汽压的唯一因素是温度。随着温度的升高，液体的饱和蒸汽压增大。

对不同的物质，在同一温度下其饱和蒸汽压不同，见表 2－1。表中的数据都是通过实验测定的。同一温度下，液体的饱和蒸汽压愈大，表示它的蒸发能力愈强，液体的饱和蒸汽压是表示液体挥发能力大小的一个属性。例如从表 2－1 的数据可以知道，这几种液体的挥发能力次序是氯仿 > 乙醇 > 水 > 氯苯。

表 2－1　一些活体的饱和蒸汽压数据

| 温度/℃ | 饱和蒸汽压/kPa | | | | 温度/℃ | 饱和蒸汽压/kPa | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 水 | 乙醇 | 氯苯 | 氯仿 | | 水 | 乙醇 | 氯苯 | 氯仿 |
| 0 | 0.6105 | 1.627 | — | — | 60 | 19.92 | 47.02 | 8.738 | 98.61 |
| 20 | 2.333 | 5.853 | 1.68 | 21.28 | 80 | 47.34 | 108.3 | 19.30 | — |
| 40 | 7.373 | 18.04 | 3.466 | 48.85 | 100 | 101.3 | — | 39.03 | — |

纯液体的饱和蒸汽压仅是温度的函数，与液体表面及此表面的运动情况无关，但在容器中液体表面大，或剧烈搅动使表面增大，都可以使蒸发更快地达到饱和(即达到蒸发一凝结的动态平衡)。

上面所讲是密闭容器的情况，对于化工生产中的连续操作，由于有出口物流，蒸气分子可以不断地从出口逃逸，单位时间内有可能使凝结的 mol 量比蒸发的 mol 量少，这样的蒸气与该液体接触时，尚有容纳这种液体物质的蒸气分子的能力，因此是不饱和蒸汽，设计上，用一个饱和度的概念来描述这

种情况。在这种情况下，气相中该液体的蒸气分压等于该液体在该温度下的饱和蒸汽压乘以饱和度，饱和度是一个小于 1 的数值。

**例 2－14**　空气从填料塔底部进入，从塔顶排出，塔顶用 130℃的热水自上而下喷淋，从塔顶排出的温度为 125℃的空气中含有大量水蒸气，若饱和度为 95%，求塔顶排出的湿空气中，水蒸气的分压是多少？

**解**：从饱和水蒸气的物理参数表中查得，125℃下的饱和水蒸气压为 233.9kPa，由于是流动系统，空气未被水蒸气饱和，所以出塔湿空气中，水蒸气的分压为

$$p_{H_2O} = 0.95 \times 233.9 = 222.2\text{kPa}$$

(2)饱和蒸汽压与温度的关系式　液体的饱和蒸汽压与温度的关系式可以表示成下面两种方程式：

$$\lg p^\circ = A - B/T \qquad (2-11)$$

$$\lg p^\circ = A - B/(t + C) \qquad (2-12)$$

式中　$A$、$B$、$C$——常数，因物质而异，可查手册得到；

$p^\circ$——饱和蒸汽压，mmHg[①]。；

$T$——温度，K；

$t$——温度，℃。

(2－11)式给出的 $\lg p^\circ$ 与 $1/T$ 是直线关系，形式简单但准确度稍差，(2－12)式准确度尚好，适用于手算和计算机运算，因此(2－12)式在工程计算中更为常用。

饱和蒸汽压数据在增湿过程的物料衡算中的使用见 4.3.3 节。例 2－15 中所讲是使用饱和蒸汽压数据确定蒸馏塔塔顶冷凝器的冷凝温度(在规定的操作压力下)。

**例 2－15**　某塔真空蒸馏苯乙烯，塔顶冷凝器的操作压力为 $3.333 \times 10^{-3}$ MPa，塔顶蒸气几乎全部为苯乙烯，故可按苯乙烯计算。问：

a. 冷凝温度是多少？

b. 塔顶冷凝器选用何种冷却剂？

① 1mmHg = 133.322Pa

c.如果把冷凝器的操作压力降低到原来的一半，即 $1.666\times10^{-3}$MPa，求冷凝温度并选择塔顶冷凝器的冷却剂。

解：

a.从有关手册查得苯乙烯的饱和蒸汽压公式为

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

式中各常数的值为

$$A = 7.2788, B = 1649.6, C = 230.0$$

公式中的 $p^\circ$是饱和蒸汽压，单位是 mmHg①。把 $A$、$B$、$C$ 的值代入上面的式子得到

$$\lg p^\circ = 7.2788 - \frac{1649.6}{t + 230.0}$$

已知冷凝压力为 $3.333\times10^{-3}$MPa，即 25mmHg，将 $p^\circ = 25$mmHg 代入苯乙烯的饱和蒸汽压公式得

$$1g25 = 7.2788 - \frac{1649.6}{t + 230.0}$$

解得 $t = 50.5$℃，因此塔顶冷凝器的冷凝温度为 50.5℃。

b.因冷凝器的冷凝温度为 50.5℃，所以应使用厂区循环水作为塔顶冷凝器的冷却剂。

c.因 $p^\circ = 1.667\times10^{-3}$MPa = 12.5mmHg，所以

$$\lg 12.5 = 7.2788 - \frac{1649.6}{t + 230.0}$$

解得 $t = 36.84$℃

在此操作压力下，冷凝温度为 36.84℃。若建厂地区在南方，夏季生产中，用循环水作为冷却剂可能难以保证冷凝所要求的温度。在这种情况下，采用深井水作为塔顶冷凝器的冷却剂更为稳妥可靠。

## 八、溶液上方蒸气中各组分的分压

(1)理想溶液　由化学结构非常相似，相对分子质量又相近的组分所形

① 1mmHg = 133.322Pa

成的溶液，一般可以视为理想溶液，例如苯－甲苯、甲醇－乙醇、乙烯－乙烷、丙烯－丙烷、正氯丁烷－正溴丁烷、酚－对甲酚、水－乙二醇、正庚烷－正己烷等。

对理想溶液，在某温度下溶液上方的蒸气中任一组分的分压等于此纯组分在该温度下的饱和蒸汽压乘以该组分在溶液中的摩尔分数，即

$$p_i = p_i^\circ x_i \tag{2-13}$$

(2－13)式就是拉乌尔定律。

在设计中，常常遇到蒸馏系统的物料计算和操作条件确定。如果蒸馏系统属于理想溶液，或可视为理想溶液(即与理想溶液的偏差不大)，在计算时可以使用拉乌尔定律的关系，下面举例说明。

**例 2－16**　苯－甲苯二组分精馏塔的操作压力为 99.5kPa，塔釜温度为 107℃，试计算釜液组成。

**解**：查得 5.53～190℃温度范围内苯的饱和蒸汽压数据如下：

$\lg p^\circ = A + \dfrac{B}{t + C}$，式中 $p^\circ$的单位是 mmHg[①]。各常数的值为

$$A = 6.9121,\ B = 1214.645,\ C = 221.205$$

$$\therefore \quad \lg p^\circ = 6.9121 - \frac{1214.645}{t + 221.205}$$

甲苯在－30～200℃温度范围内的饱和蒸汽压数据如下：

$\lg p^\circ = A - \dfrac{B}{t + C}$，式中 $p^\circ$的单位是 mmHg[②]。各常数的值为

$$A = 6.95508,\ B = 1345.087,\ C = 219.516$$

$$\therefore \quad \lg p^\circ = 6.95508 - \frac{1345.087}{t + 219.516}$$

分别用下标 A 和 B 代表甲苯和苯。107℃下，苯的饱和蒸汽压：

$$\lg p_B^\circ = 6.9121 - \frac{1214.645}{107 + 221.205}$$

解得

$$P_B^\circ = 1626.4\text{mmHg} = 216.8\text{kPa}$$

① 1mmHg = 133.322Pa

② 1mmHg = 133.322Pa

107℃下甲苯的饱和蒸汽压：

$$\lg p^{\circ}_{A} = 6.95508 - \frac{1345.087}{107 + 219.516}$$

解得

$$p^{\circ}_{A} = 684.8\text{mmHg} = 91.3\text{kPa}$$

苯和甲苯所组成的溶液为理想溶液，服从拉乌尔定律。根据拉乌尔定律有：

$$p_B = p_B^{\circ} x_B$$

$$p_A = p_A^{\circ} x_A = p_A^{\circ}(1 - x_B)$$

$p_A$ 和 $p_B$ 是塔釜上方气相空间中苯和甲苯的蒸气分压，因是二组元溶液，$p_A$ 和 $p_B$ 之和应等于塔的操作压力 $p$，即，

$$p_A^{\circ}(1 - x_B) + p_B^{\circ} x_B = p$$

已知 $p = 99.5\text{kPa}$，代入有关数据得

$$91.3(1 - x_B) + 216.8 x_B = 99.5$$

解得

$$x_B = 0.0653$$

$$\therefore \quad x_A = 1 - x_B = 1 - 0.0653 = 0.9347$$

(2)非理想溶液　不符合拉乌尔定律的溶液称为非理想溶液，非理想溶液上方各组分的分压 $p_i$ 与其在液相中的摩尔分率 $x_i$ 间的关系表示为：

$$p_i = r_i p_i^{\circ} x_i \qquad (2-14)$$

(2－14)式只是在拉乌尔定律的基础上引入了一个校正系数 $r_i$，此系数称为活度系数，

$$r_i = \frac{a_i}{x_i} \qquad (2-15)$$

式中　$a_i$——活度；

$r_i$——活度系数。

对理想溶液，$r_i = 1$，因而 $a_i = x_i$。

显然，引入活度系数 $r_i$ 和活度 $a_i$ 后，可以使非理想溶液气液平衡的计算仍沿用理想溶液所使用的简单关系式——拉乌尔定律，而把一切与理想溶液的偏差均归于活度系数之中，这样，在非理想溶液的计算中，主要的问题是如何求出活度系数 $r_i$。

已有不少关联活度系数与浓度的定量关系式，范拉尔方程则是比较简单而应用较广的关系式，不同的物系，体现在范拉尔方程式中就是常数的值不相同。对于偏离理想溶液较大的系统，应用威尔逊方程式比应用范拉尔方程式的结果要好。威尔逊方程比范拉尔方程式复杂，因此多在用计算机运算时被采用。范拉尔方程式和威尔逊方程式以及有关系数的值，可参阅有关资料。

## 九、转化率、收率和选择性

(1)转化率　一个化学反应进行的程度常用转化率来表示，所谓转化率是指某一反应物转化的百分数，其定义为：

$$x = \frac{\text{某一反应物的转化量}}{\text{该反应物的起始量}} \tag{2-16}$$

由转化率的定义式知，转化率是针对反应物而言的。如果反应物不只一种，又不按反应计量系数来配比，在这种情况下，根据不同反应物计算所得的转化率数值可能不同，但它们反映的是同一客观事实。虽然用哪种反应物来计算转化率都可以，然而还存在按哪一个反应物计算更为方便和获得更多有用信息的问题。工业反应过程所用的原料中，各反应物组分之间的比例往往是不符合化学计量关系的，通常选择不过量的反应物计算转化率，因为如果使用过量的那个反应物来计算转化率，转化率绝不可能达到 100%，即使不过量的那个反应物已全部转化，以过量的那个反应物计算的转化率也会小于 100%。这样在计算上不方便。因此要用不过量的那个反应物来计算转化率。被用来计算转化率的组分称为关键组分。按关键组分(即不过量组分)计算的转化率，其最大值为 100%。这里需要指出，如果原料中各反应物间的比例符合化学计量关系，则无论按哪一种反应物来计算转化率，其数值都是相同的。

通常关键组分是反应物中价值最高的组分，其他反应物相对来说价值是较低的，同时也是过量的。因此，关键组分转化率的高低直接影响反应过程的经济效果，对反应过程的评价提供更直观的信息。

计算转化率还有一个起始状态的选择问题，即定义式(2-16)右边的分母起始量的选择。对于连续反应器，一般以反应器进口处原料的状态作为起

始状态;而间歇反应器则以反应开始时的状态为起始状态。当数个反应器串联使用时,往往以进入第一个反应器的原料组成作为计算基准,这样作有利于计算和比较。

例 2-17　合成聚氯乙烯所用的单体氯乙烯,多是由乙炔和氯化氢以氯化汞为催化剂合成得到,反应式如下:

$$C_2H_2 + HCl \longrightarrow CH_2{=\!=}CHCl$$

由于乙炔价格高于氯化氢,通常使用的原料混合气中氯化氢是过量的,设其过量 10%。若反应器出口气体中氯乙烯含量为 90%(mol),试计算乙炔的转化率。

解:氯化氢与乙炔的化学计量系数比为 1,但由于氯化氢过量 10%,因此原料气中乙炔与氯化氢的摩尔比为 1∶1.1。当进入反应器的乙炔为 1mol 时,设反应 $3x$ mol,则

| | 反应器进口 | 反应器出口 |
|---|---|---|
| $C_2H_2$ | 1 | 1 − x |
| HCl | 1.1 | 1.1 − x |
| $CH_2{=\!=}CHCl$ | 0 | $x$ |
| 合计 | 2.1 | $2.1 - x$ |

题给反应器出口气体中氯乙烯含量为 90%,故

$$\frac{x}{2.1 - x} = 0.9$$

解得

$$x = 0.9947\text{mol}$$

由于系以 $1\text{mol}C_2H_2$ 为计算基准,所以乙炔转化率为

$$x_{C_2H_2} = \frac{0.9947}{1} = 0.9947 \text{ 或 } 99.47\%$$

(2)收率和选择性　对于一个复杂反应系统,由于同时进行多个反应,只用转化率是不能全面描述这个复杂反应的,例如在银催化剂上进行的乙烯环氧化反应,它由两个反应组成,一个是乙烯氧化生成环氧乙烷,另一个是乙烯

氧化生成 $CO_2$，反应式如下：

$$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2C\!-\!CH_2 \quad (O)$$

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

乙烯的转化率只说明两个反应总的结果，而不能说明有多少转化成环氧乙烷，又有多少转化成二氧化碳。所以需要再增加一个反应变量，比如说环氧乙烷的收率，才能对该反应系统作完整的描述和进行反应物料组成的计算。

收率的定义如(2－17)式所示，式中 $Y$ 表示收率。

$$Y = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分量}}{\text{关键组分的起始量}} \tag{2-17}$$

对比(2－16)和(2－17)两式不难看出，对于单一反应，转化率和收率数值上相等，但是，反应系统中进行的反应不只一个时，情况就不是这样。例如，在银催化剂上进行乙烯环氧化反应，乙烯既可转化为环氧乙烷，也可转化成二氧化碳，乙烯的转化率自然不会等于环氧乙烷的收率，也不会等于二氧化碳的收率。

在评价复杂反应时，除了采用转化率和收率外，还可应用反应选择性这一概念，其定义如(2－18)式所示，式中 $S$ 表示选择性。

$$S = \frac{\text{生成目的产物所消耗的关键组分量}}{\text{已转化的关键组分量}} \tag{2-18}$$

由于复杂反应中副反应的存在，转化了的反应物不可能全都变为目的产物，因此由(2－18)式可知选择性恒小于 1。反应选择性说明了主副反应进行程度的相对大小。结合(2－16)、(2－17)和(2－18)三式可得到转化率、收率和选择性三者的关系：

$$Y = SX \tag{2-19}$$

例 2－18　苯乙烯烷基化反应制取乙苯的反应如下：

$$C_6H_6 + C_2H_4 \longrightarrow C_6H_5C_2H_5$$

$$C_6H_6 + 2C_2H_4 \longrightarrow C_6H_4(C_2H_5)_2$$

反应器的原料苯和乙烯的摩尔比为 1∶0.6，若反应器出口混合液的流量为 250kg/s，混合液的组成列于例 2－18 表 1。

假定苯不循环,求

a.原料乙烯和苯的进料流量;

b.乙烯的转化率;

c.乙苯的收率;

d.反应的选择性。

解 以乙烯为关键组分。

例 2-18 表 1

| 单位 | 苯 | 乙苯 | 二乙苯 | 合计 |
|---|---|---|---|---|
| %(wt) | 44 | 40 | 16 | 100 |

乙烯、苯、乙苯、二乙苯的相对分子质量分别为 28、78、106 和 134。

a.原料苯的进料量和原料乙烯的进料量

反应器出口混合液中含有:

苯 $250 \times 0.44 = 110\text{kg/s}$

乙苯 $250 \times 0.40 = 100\text{kg/s}$

二乙苯 $250 \times 0.16 = 40\text{kg/s}$

转化为乙苯的苯量 $= \frac{100}{106}\text{kmol/s}$

转化为二乙苯的苯量 $= \frac{40}{134}\text{kmol/s}$

$\therefore$ 苯的进料量 $= \frac{110}{78} + \frac{100}{106} + \frac{40}{134} = 2.653\ \text{kmol/s} = 205\text{kg/s}$

乙烯的进料量 $= 0.6 \times 2.652 = 1.591\text{kmol/s} = 44.55\text{kg/s}$

b.乙烯的转化率

乙烯的转化量 = 转化为乙苯的乙烯量 + 转化为二乙苯的乙烯量

$$= \frac{100}{106} + 2 \times \frac{40}{134} = 1.54\text{kmol/h}$$

$\therefore$ 乙烯的转化率为

$$X = \frac{\text{转化的乙烯}}{\text{加入反应器的乙烯}} = \frac{1.54}{1.591} = 0.968 \text{ 或 } 96.8\%$$

c.乙苯的收率　乙苯的收率为

$$Y=\frac{\text{转化为乙苯的乙烯}}{\text{加入反应器的乙烯}}=\frac{\frac{100}{106}}{1.591}=0.59\ \text{或}\ 59\%$$

d.反应的选择性　反应的选择性为

$$S=\frac{Y}{X}=\frac{0.59}{0.968}=0.61\ \text{或}\ 61\%$$

## 十、汽液平衡常数

当一个液体与其蒸气达到相平衡时，液相中组分 $i$ 的摩尔分数为 $x_i$，气相中组分 $i$ 的摩尔分数为 $y_i$，$y_i$ 与 $x_i$ 之比称为组分 $i$ 的汽波平衡常数 $K_i$，即

$$K_i=\frac{y_i}{x_i}$$

有四类不同的汽液平衡情况，其汽液平衡常数的求法是不相同的，分述如下。

(1)完全理想系　气相是理想气体混合物，液相是理想溶液，由这样的气液两相所组成的体系称为完全理想系。严格地说，这种体系是没有的。但在低压下的组分分子结构十分相似的溶液，例如低压下的异构物混合物和低压下同系物的混合物就接近于这种体系。工业实际物系如低压下的苯－甲苯、苯－甲苯－邻二甲苯、轻烃混合物、3－氯丙烯－1,2 二氯丙烷－1,3－二氯丙烯、甲醇－乙醇、乙烯－乙烷、丙烯－丙烷、正己烷－正庚烷、1,1－二氯乙烷－1,1,2－三氯乙烷等。都可按完全理想系处理。

因气相为理想气体混合物，依道尔顿分压定律，对组分 $i$ 有

$$p_i=y_ip$$

又因液相为理想溶液，服从拉乌尔定律，对组分 $i$ 有

$$p_i=p_i^{\circ}x_i$$

汽液两相达平衡时，$y_ip=p^{\circ}_ix_i$

$$\therefore\quad y_i=\frac{p_i^{\circ}}{p}x_i \tag{2-20}$$

而根据气液平衡的定义有

$$y_i = K_i x_i \tag{2-21}$$

对比(2-20)和(2-21)两式得

$$K_i = \frac{p_i^{\circ}}{p} \tag{2-22}$$

以上各式中

$p_i$——混合物中任一组分 $i$ 在气相中的平衡分压；

$p$——系统总压；

$p_i^{\circ}$——纯组分 $i$ 的饱和蒸汽压；

$K_i$——组分 $i$ 的汽液平衡常数。

由式(2-22)可知，完全理想系中任一组分 $i$ 的汽液平衡常数只与总压及该组分的饱和蒸汽压有关，而组分的饱和蒸汽压又直接由温度所决定，故汽液平衡常数只与总压和温度有关。

**例 2-19** 求常压、100℃下苯和甲苯的液体混合物中，苯和甲苯的汽液平衡常数。

**解** 低压下，苯-甲苯液体混合物属完全理想系，因此

$$K_i = \frac{p_t^{\circ}}{p}$$

查得 100℃下苯和甲苯的饱和蒸汽压分别为 179.2kPa 和 76.13kPa，因此，苯和甲苯的汽液平衡常数分别为

$$K_{\text{苯}} = \frac{179.2}{101.3} = 1.769$$

$$K_{\text{甲苯}} = \frac{76.13}{101.3} = 0.7515$$

(2)理想系　气相不是理想气体混合物而液相是理想溶液，由这样的气液两相所组成的体系称为理想系，中压(低于 1.5～2.0MPa)的理想溶液(轻烃混合物、异构体混合物、同系物混合物)属于此类。

因气相不能视为理想气体，用逸度 $f$ 代替压力，即用 $f^{\circ}_{i,1}$ 代替拉乌尔定律中的饱和蒸汽压 $p^{\circ}_i$，用 $f^{\circ}_{i,g}$ 代替分压定律中的总压，经推导得到

$$K_i = \frac{f^{\circ}_{i,1}}{f^{\circ}_{i,g}} \tag{2-23}$$

式中　$f^{\circ}_{i,1}$——纯液体在温度 $T$，总压 $P$ 时的逸度；

$f^{\circ}_{i,g}$——纯气体在温度 $T$，总压 $P$ 时的逸度。

a.求 $f^{\circ}_{i,g}$　先根据 $p_r = p/p_c$ 和 $T_r = T/T_c$ 求出对比压力 $p_r$ 和对比温度 $T_r$，然后从图 2－3(普遍化逸度系数图)读出相应的逸度系数 $v_i$，由 $f^{\circ}_{i,g} = v_i p$ 便可以求出 $f^{\circ}_{i,g}$ 的值。

b.求 $f^{\circ}_{i,1}$　先根据系统的温度 $T$ 确定纯组分 $i$ 在该温度下的饱和蒸汽压 $p^{\circ}_i$，然后按 $p_r = p^{\circ}_i/p_c$ 和 $T_r = T/T_c$ 求出对比压力 $p_r$ 和对比温度 $T_r$，由图 2－3 读出相应的逸度系数 $v_i$ 便可由 $f^{\circ}_{i,1} = v_i p^{\circ}_i$ 求出 $f^{\circ}_{i,1}$ 的值。

如果操作总压 $p$ 与饱和蒸汽压 $p^{\circ}_i$ 的值相差不大，用上面的方法求得的纯液体的逸度 $f^{\circ}_{i,1}$ 是可用的，但当 $p$ 和 $p^{\circ}_i$ 相差较大时，用上面的方法求出的 $f^{\circ}_{i,1}$ 的值应乘以一个校正系数 $1^{V_1(p-p^{\circ}_i)/RT}$，$V_1$ 为组分 $i$ 的液相摩尔体积。

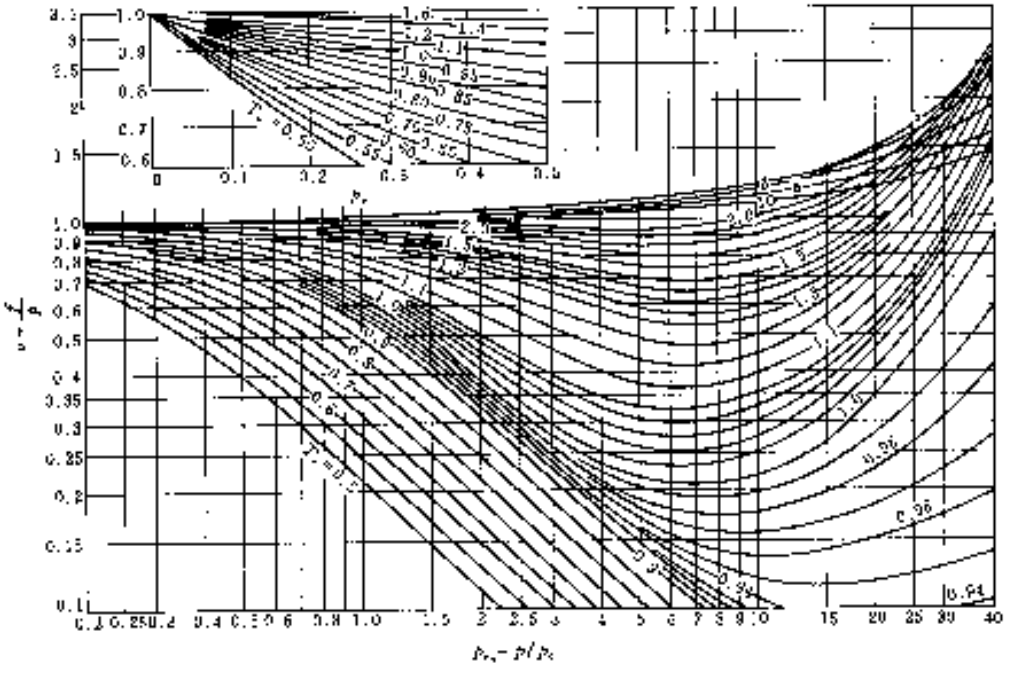


图 2－3　普遍化遗度系数图

c.求汽液平衡常数 $K_i$　用式(2－23)便可求出 $K_i$ 的值。

(3)其他情况　一种情况是气相为理想气体混合物而液相为非理想溶液,在低压下的许多非烃类体系如水与醇、醛、酮等所组成的体系属于此类;另一种情况是非理想系,即气液两相都是非理想溶液,在高压下的轻烃类混合物及其他化学结构不相似的物质所组成的体系均属之,此类体系最普遍,气液平衡关系亦最复杂。以上所说的两种情况的汽液平衡常数的求法,读者可参阅有关书籍,此处从略。但值得一提的是对石油化工行业很有实用价值的轻烃混合物的汽液平衡常数,已提出了多种计算方法,现已有若干烃类的 $p-T-K$ 列线图,可直接从列线图上查出不同温度、不同压力下烯烃和烷烃的汽液平衡常数 $K$ 值。

例 2-20　乙烷-乙烯精馏塔的操作压力为 2.128MPa,塔中某截面的温度为 -18℃,求此温度、压力条件下乙烷和乙烯的汽液平衡常数。已知 -18℃乙烯的饱和蒸汽压 $p^\circ=2.663\text{MPa}$,乙烷的饱和蒸汽压 $p^\circ=1.489\text{MPa}$。

解:乙烷-乙烯的液相混合物为理想溶液,但操作压力并不低,气相不能视为理想气体,属于理想系的情况,用式(2-23)求汽液平衡常数。

用下标 1 和 2 分别代表乙烯和乙烷。

(1)求纯气体逸度 $f^\circ_{i,\text{g}}$

查得乙烯的临界常数　$T_{\text{c}1}=282.4\text{K}$,$p_{\text{c}1}=5.039\text{MPa}$

乙烷的临界常数　$T_{\text{c}2}=305.4\text{K}$,$p_{\text{c}2}=4.872\text{MPa}$

乙烯的对比温度和对比压力为

$$T_{\text{r}1}=\frac{T_1}{T_{\text{c}1}}=\frac{273-18}{282.4}=0.903,\quad p_{\text{r}1}=\frac{p_1}{p_{\text{c}1}}=\frac{2.128}{5.039}=0.42$$

由图 2-3 查得乙烯的逸度系数 $v_1=0.8$,因此

$$f^\circ_{1,\text{g}}=v_1p=0.8\times2.128=1.702\text{MPa}$$

乙烷的对比温度和对比压力为

$$T_{\text{r}2}=\frac{T_2}{T_{\text{c}2}}=\frac{273-18}{305.4}=0.835,\quad p_{\text{r}2}=\frac{p_2}{p_{\text{c}2}}=\frac{2.128}{4.872}=0.437$$

由图 2-3 查得乙烷的逸度系数 $v_2=0.75$,因此

$$f^\circ_{2,\text{g}}=v_2p=0.75\times2.128=1.596\text{MPa}$$

(2)求纯液体逸度 $f^\circ_{i,1}$　-18℃下,乙烯和乙烷的饱和蒸汽压与总压相

差不大。

－18℃乙烯的饱和蒸汽压 $p^{\circ}_1 = 2.663\text{MPa}$，其对比温度和对比压力为

$$T_{r1} = \frac{T_1}{T_{c1}} = \frac{273 - 18}{282.4} = 0.903，p_{r1} = \frac{p^{\circ}_1}{p_{c1}} = \frac{2.663}{5.039} = 0.528$$

由图 2－3 查得　$v_1 = 0.75$，因此

$$f^{\circ}_{1,l} = v_1 p^{\circ}_1 = 0.75 \times 2.663 = 1.997\text{MPa}$$

－18℃下乙烷的饱和蒸汽压为 $p^{\circ}_2 = 1.489\text{MPa}$，其对比温度和对比压力分别为

$$T_{r2} = \frac{T_2}{T_{c2}} = \frac{273 - 18}{305.4} = 0.835，p_{r2} = \frac{p^{\circ}_2}{p_{c2}} = \frac{1.489}{4.872} = 0.306$$

查得　$v_2 = 0.81$，因此，

$$f^{\circ}_{2,l} = v_2 p^{\circ}_2 = 0.81 \times 1.489 = 1.206\text{MPa}$$

(3)求该温度、压力下乙烯和乙烷的汽液平衡常数

乙烯的汽液平衡常数

$$K_1 = \frac{f^{\circ}_{1,l}}{f^{\circ}_{1,g}} = \frac{1.997}{1.702} = 1.173$$

乙烷的汽波平衡常数

$$K_2 = \frac{f^{\circ}_{2,l}}{f^{\circ}_{2,g}} = \frac{1.206}{1.596} = 0.756$$

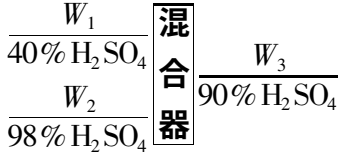
# 第三节　物理过程的物料衡算

## 一、混合

这种情况指若干股物料在同一容器内混合为一股而流出。

例 2－21　将含有质量分数(下同)40%的硫酸与 98%的浓硫酸混合成为 90%的硫酸，要求 90%的硫酸流量为 1000kg/h。各溶液的另一组分为水，试完成其物料衡算。

**解** 衡算基准为小时。以 $W$ 表示各股物流的质量流量。




**混合器总质量平衡**

$$W_1 + W_2 = W_3$$

**混合器水平衡**

$$0.6W_1 + 0.02W_2 = 0.1W_3$$

**用** $W_3 = 1000\text{kg/h}$ **代入上面两方程得：**

$$W_1 + W_2 = 1000$$

$$0.6W_1 + 0.02W_2 = 0.1 \times 1000$$

**解得**

$$W_1 = 138\text{kg/h}$$

$$W_2 = 862\text{kg/h}$$

**可列出物料平衡表如例** 2 – 21 **表** 1 **所示。**

**例** 2 – 21 **表** 1

| 流股 | 1 | | 2 | | 3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 组分 | 40% $H_2SO_4$ | | 98% $H_2SO_4$ | | 90% $H_2SO_4$ | |
| | kg/h | %(wt) | kg/h | %(wt) | kg/h | %(wt) |
| $H_2SO_4$ | 55.2 | 40 | 844.8 | 98 | 900 | 90 |
| $H_2O$ | 82.8 | 60 | 17.2 | 2 | 100 | 10 |
| 合计 | 138.0 | 100 | 862.0 | 100 | 1000 | 100 |

## 二、连续蒸馏

**连续蒸馏塔物料衡算的目的是找出塔顶产品、塔底产品的流量和组成与原料液的流量和组成之间的关系，若塔的分离任务已定，则已知进料组成和流量可求出塔顶和塔底产品的流量和组成。**

**对图** 2 – 4 **的蒸馏塔作全塔总质量衡算得**

$$F = D + W$$

**作全塔各组分的质量衡算得**

$$F_{x_{Fi}} = D_{x_{Di}} + W_{x_{Wi}}$$

以上两个式子是蒸馏塔物料衡算基本关系式。

式中　$F$——进塔原料流量，kmol/h；

$D$——塔顶产品流量，kmol/h；

$W$——塔底产品流量，kmol/h；

$x_{Fi}$——进料中各组分的摩尔分数；

$x_{Di}$——塔顶产品中各组分的摩尔分数；

$x_{Wi}$——塔底产品中各组分的摩尔分数。

**例 2－22**　连续常压蒸馏塔进料为含苯质量分数（下同）38%（wt）和甲苯62%的混合溶液，要求馏出液中能回收原料中 97% 的苯，釜残液中含苯不高于 2%，进料流量为 20000kg/h，求馏出液和釜残液的流量和组成。

**解**　苯的相对分子质量为 78，甲苯的相对分子质量为 92。

以下标 B 代表苯。

进料中苯的摩尔分数　$$x_{FB}=\frac{\frac{38}{78}}{\frac{38}{78}+\frac{62}{92}}=0.4196$$

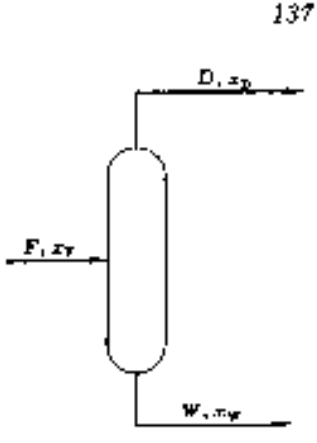



图 2－4　连续蒸馏塔的物料衡算

釜残液中苯的摩尔分数

$$x_{WB}=\frac{\frac{2}{78}}{\frac{2}{78}+\frac{98}{92}}=0.02351$$

**进料液平均相对分子质量** $\overline{M}=0.4196\times78+(1-0.4196)\times92=86.13$

**进塔原料的摩尔流量** $F=\frac{20000}{86.13}=232.2\text{kmol/h}$

**依题意,馏出液中能回收原料中** 97% **的苯,所以**

$$D_{x_{DB}}=97.43\times0.97=94.51\text{kmol/h}$$

**作全塔苯的质量衡算得** $F_{x_{FB}}=D_{x_{DB}}+W_{x_{WB}}$

**作全塔总质量行算得** $F=W+D$

**将已知数据代入上述质量衡算方程得**

$$232.2\times0.4196=94.51+0.02351W \quad (A)$$

$$232.2=W+D \quad (B)$$

**由**(A)**式得** $W=124.2\text{kmol/h}$

**由**(B)**式得** $D=108\text{kmol/h}$

$\therefore$ $x_{DB}=\frac{94.51}{D}=\frac{94.51}{108}=0.8752$

**蒸馏塔物料平衡列于例** 2-22 **表** 1。

**例** 2-22 **表** 1

| 组分 \ 流股 | 塔进料 | | | | 塔顶馏出物 | | | | 釜残液 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | kg/h | %(wt) | kmol/h | %(mol) | kg/h | %(wt) | kmol/h | %(mol) | kg/h | %(wt) | kmol/h | %(mol) |
| 苯 | 7600 | 38 | 97.43 | 41.96 | 7372.6 | 85.60 | 94.52 | 87.52 | 227.8 | 2.0 | 2.92 | 2.35 |
| 甲苯 | 12400 | 62 | 134.8 | 58.04 | 1240.2 | 14.40 | 13.48 | 12.48 | 11159.4 | 98.0 | 121.3 | 97.65 |
| 合计 | 20000 | 100 | 232.2 | 100 | 8612.8 | 100 | 108 | 100 | 11387.2 | 100 | 124.2 | 100 |

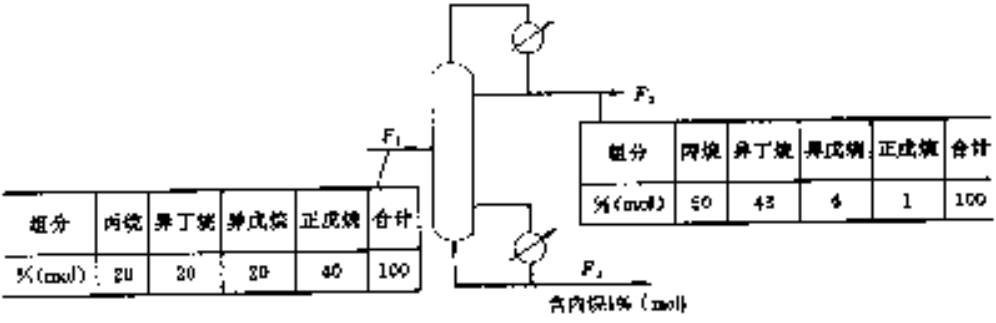
**例** 2-23　**有一精馏塔,其进料组成和塔顶馏出物组成如例** 2-23 **附图所示。**

**图中** $F_1$、$F_2$、$F_3$ **分别表示进料、塔顶馏出物和塔釜排出液的摩尔流量。塔釜排出液含丙烷** 1%(mol),**试完成该精馏塔的物料衡算。**

**解**:**计算基准取** 100kmol/h **进料,即** $F_1=100\text{kmol/h}$。

**作丙烷平衡得**

$$0.5F_2 + 0.01F_3 = 0.2 \times 100$$




例 2－23 附图

**作总质量平衡得**　　$F_2 + F_3 = 100$

**解得**　$F_2 = 38.8\text{kmol/h}$，$F_3 = 61.2\text{kmol/h}$，**因此，塔顶馏出物各组分的流量为：**

**丙烷**　　$38.8 \times 0.5 = 19.40\text{kmol/h}$

**异丁烷**　　$38.8 \times 0.43 = 16.684\text{kmol/h}$

**异戊烷**　　$38.8 \times 0.06 = 2.33\text{kmol/h}$

**正戊烷**　　$38.8 \times 0.01 = 0.388\text{kmol/h}$

**塔釜排出液中各组分的流量为：**

**丙烷**　　$100 \times 0.2 - 19.40 = 0.6\text{kmol/h}$

**异丁烷**　　$100 \times 0.2 - 16.684 = 3.316\text{kmol/h}$

**异戊烷**　　$100 \times 0.2 = 2.33 = 17.67\text{kmol/h}$

**正戊烷**　　$100 \times 0.4 - 0.388 = 39.61\text{kmol/h}$

**因此得到例 2－23 表 1 的物料平衡表(以 100kmol/h 进料为基准)。**

例 2－23 表 1

| 流股 | 1 | | 2 | | 3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 组分 | 进　料 | | 塔顶馏出物 | | 塔釜排出液 | |
| | kmol/h | %(mol) | kmol/h | %(mol) | kmol/h | %(mol) |

| 流股 | 1 | | 2 | | 3 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 丙烷 | 20 | 20 | 19.40 | 50 | 0.6 | 1 |
| 异丁烷 | 20 | 20 | 16.68 | 43 | 3.316 | 5.4 |
| 异戊烷 | 20 | 20 | 2.33 | 6 | 17.67 | 28.87 |
| 正戊烷 | 40 | 40 | 0.388 | 1 | 39.61 | 64.72 |
| 合计 | 100 | 100 | 38.80 | 100 | 61.2 | 100 |

**例 2－24　氯丙烯精馏塔的进料流量和组成如例 2－24 表 1 所示。**

**例 2－24 表 1**

| 组　　分 | kg/h | %(wt) | kmol/h | %(mol) |
|---|---|---|---|---|
| 2－氯丙烯 | 0.42 | 0.0055 | 0.0055 | 0.006 |
| 2－氯丙烷 | 76.83 | 0.995 | 0.98 | 1.025 |
| 3－氯丙烯 | 6408 | 83.31 | 83.78 | 87.65 |
| 1,2－二氯丙烷 | 401 | 5.21 | 3.55 | 3.72 |
| 1,3－二氯丙烯 | 805 | 10.48 | 7.25 | 7.60 |
| 合计 | 7691.2 | 100 | 95.56 | 100 |

**要求塔顶产品中 3－氯丙烯质量分数(下同)≥98%，釜液中 3－氯丙烯≤1%，试估计塔顶产品的质量流量和塔釜排出液的质量流量。**

**解：计算基准：小时。**

**用 $W_1$、$W_2$、$W_3$ 分别表示塔进料、塔顶产品、塔釜排出液的质量流量，单位为 kg/h。作 3－氯丙烯的质量平衡得**

$$0.98W_2 + 0.01W_3 = 6408$$

**作总质量平衡得**

$$W_2 + W_3 = 7691.2$$

**解得**

$$W_2 = 6527\text{kg/h}$$

$$W_3 = 1164.4\text{kg/h}$$

**由计算结果知，塔顶产品的质量流量为 6527kg/h，塔釜产品的质量流量为 1164.4kg/h。**

## 三、增湿

在化工生产中，有时需要在原料气中配入蒸汽，例如，合成氨厂的一氧化碳变换工段，用蒸汽使原料气中的一氧化碳转化，反应如下：

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

蒸汽是反应物之一，蒸汽过量可使反应的平衡向右移动，从而提高一氧化碳的平衡转化率，工业上一般采用一个经济的 $H_2O/CO$ 比例。又如，丙烯氨氧化法生产丙烯腈的反应为

$$C_3H_6 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CH_2{=\!=}CHCN + 3H_2O$$

合成丙烯睛的工艺生产条件中，要求原料气中 $C_3H_6 : NH_3 : H_2O = 1 : 1.1 : 3$，可见原料气中含有大量的蒸汽。在这里，蒸汽并非反应物，而是起稀释原料和移去反应热（利用蒸汽热容大的性质）的作用，大量蒸汽的存在使这个强放热反应得以安全地进行。

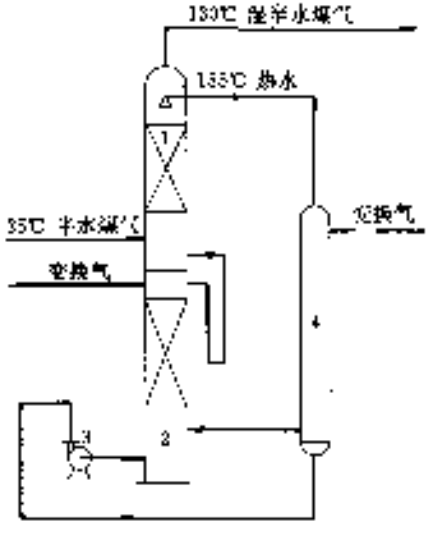



图 2－5　CO 变换工段中与饱和塔有关的局部流程示意图

1－饱和塔；2－热水塔；3－热水循环泵；4－水加热器

需要在原料气中配入一定量蒸汽的工业过程，一般都是使原料气先通过

一个饱和塔(板式塔或填料塔),气体与热水在塔内逆向接触,进行传质和传热,经过热交换和质交换后,从塔顶排出的原料气几乎被蒸汽所饱和(一般来说,能达到90%到95%的饱和度)。塔出口的原料气中含有的蒸汽量取决于塔出口气体的温度以及塔的操作压力,若塔出口气体中蒸汽含量仍未能达到生产工艺条件的水、气比要求,生产上采取直接向塔出口湿气体中添加蒸汽的办法来补足所缺的那部分蒸汽量。

下面通过一个实例来说明增湿过程的物料衡算。

例2-25　图4.5是合成氨厂CO变换工段中与饱和塔有关的局部流程。

35℃的半水煤气从塔底进入饱和塔1,在塔内与自上而下的热水逆流接触,塔顶得到130℃的湿半水煤气送往后面的设备。热水循环流程:135℃的热水从饱和塔塔顶喷淋而下,在塔的填料层内与半水煤气进行热量、质量交换后,热水温度下降,温度降低后的出塔热水通过液封管进入热水塔2顶部向塔内喷淋,热水在塔内与来自水加热器4管间的变换气进行传质、传热,从塔底排出的热水温度升高,再流经水加热器4的管内,被管外的高温变换气加热至135℃后,送往饱和塔1塔顶,如此不断循环。

出口气体被蒸汽饱和的饱和度为95%,进饱和塔的半水煤气流量(以1t氨为基准)和干基组成如例2-25表1所示。

例2-25表1

| 组分 | $H_2$ | CO | $CO_2$ | $O_2$ | $N_2$ | $CH_4$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| kmol | 62.01 | 40.66 | 22.69 | 0.618 | 32.53 | 1.865 | 160.375 |
| %(mol) | 38.67 | 25.35 | 14.15 | 0.385 | 2.028 | 1.163 | 100 |

进入饱和塔的热水为22t,塔的操作压力为740.4kPa(7.skgf/cm$^2$)。试作饱和塔的物料衡算。

解:

(1)　入塔气体的流量和组成　题目所给为入塔气的干基组成,即不包括其中所含的蒸汽的组成,此组成不等于入塔气的真正组成,因为入塔气在前面的工段中被蒸汽饱和,所以入塔气含有相应量的蒸汽。查得35℃下,水的饱和蒸汽压为 $P^{\circ}_{H_2O}=5.622\text{kPa}$,已知总压这 $p=740.4\text{kPa}$,设入塔气中含

有 $x$kmol 蒸汽，根据分压定律则

$$\frac{P^{\circ}_{H_2O}}{p}=\frac{5.622}{740.4}=y_{H_2O}=\frac{x}{160.375+x}$$

解得　　$x=1.227$kmol

由此得到进塔气的流量和组成列于例 2－25 表 2。

例 2－25 表 2

| 组分 | $H_2$ | CO | $CO_2$ | $O_2$ | $N_2$ | $CH_4$ | $H_2O$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| kmol | 62.01 | 40.66 | 22.69 | 0.618 | 32.53 | 1.865 | 1.227 | 161.6 |
| %(mol) | 38.37 | 25.10 | 14.05 | 0.382 | 20.13 | 1.154 | 0.759 | 100 |

(2)　塔顶出口气体的流量和组成　查得 130℃水的饱和蒸汽压 $P^{\circ}_{H_2O}=270.1$kPa，饱和度 95%，设出口气体中有 $y$ kmol 的蒸汽。根据分压定律则

$$\frac{0.95P^{\circ}_{H_2O}}{p}=\frac{0.95\times 270.1}{740.4}=y_{H_2O}=\frac{y}{160.375+y}$$

解得　　$y=86.83$kmol

由此得到塔出口气体的流量和组成列于例 2－25 表 3。

例 2－25 表 3

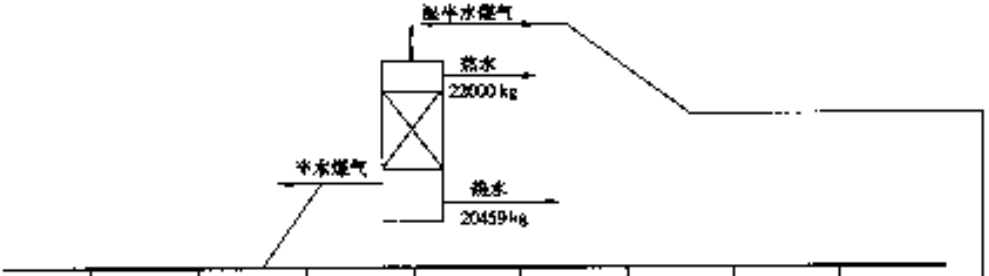
| 组分 | $H_2$ | CO | $CO_2$ | $O_2$ | $N_2$ | $CH_4$ | $H_2O$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| kmol | 62.o1 | 40.66 | 22.69 | 0.618 | 32.53 | 1.865 | 86.83 | 247.3 |
| %(mol) | 25.08 | 16.45 | 9.178 | 0.25 | 13.16 | 0.6 | 35.12 | 100 |

(3)　出塔水流量

在塔内蒸发的水量 $=86.83-1.227=85.6$kmol $=1541$kg

∴　　出塔水流量为 $22000-1541=20459$kg

(4)饱和塔物料平衡图(以 1t 氨为基准)




| 组分 | $H_2$ | CO | $CO_2$ | $O_2$ | $N_2$ | $CH_4$ | $H_2O$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| kmol | 62.01 | 40.66 | 22.69 | 0.418 | 52.53 | 1.866 | 1.227 | 181.6 |
| %(mol) | 34.37 | 25.10 | 14.05 | 0.342 | 30.13 | 1.154 | 0.759 | 100 |

| 组分 | $H_2$ | CO | $CO_2$ | $O_2$ | $N_2$ | $CH_4$ | $H_2O$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| kmol | 62.01 | 40.66 | 22.69 | 0.418 | 52.53 | 1.863 | 84.83 | 347.3 |
| %(mol) | 25.08 | 16.45 | 9.178 | 0.25 | 15.16 | 0.40 | 34.12 | 100 |

**例 2－25 附图　饱和塔物料平衡图**

**例 2－26　空气通过一充有填料的塔，从塔顶喷淋大量热水，空气与热水逆向接触后自塔顶排出，出塔空气中含有大量水蒸气，其饱和度为 90%。**

**(1)　如要求出塔空气中水蒸气与空气的摩尔比为 1∶2，塔压为常压，求塔顶出口气体的温度。**

**(2)　同(1)，但出塔空气中水蒸气与空气的质量比为 1∶2。**

**(3)　同(1)，但塔压为 0.152MPa(1.5atm)。**

**解：从饱和水蒸气表中查出不同温度下水的饱和蒸汽压如下：**

| t/℃ | 74 | 75 | 76 | 77 | 78 | 79 | 80 | 81 | 82 | 83 | 84 | 85 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p^\circ_{H_2O}$/kPa | 36.95 | 38.54 | 40.18 | 41.88 | 43.63 | 45.46 | 47.34 | 49.29 | 51.32 | 53.41 | 55.57 | 57.81 |

**(1)出塔气中水蒸气与空气的摩尔比为 1∶2 时，水蒸气的摩尔分数为**

$$y_{H_2O} = \frac{1}{1+2} = 0.3333$$

**根据分压定律，**

$$y_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p} = \frac{0.9p^\circ_{H_2O}}{p}$$

**已知**

$$p = 101.3\text{kPa}$$

$$\therefore \qquad 0.3333 = \frac{0.9p^{\circ}_{H_2O}}{101.3}$$

解得　　$p^{\circ}_{H_2O} = 37.52\text{kPa}$

从表上可查出相应的温度为 74.4℃，故塔顶出口气体温度应控制略高于 74.4℃。

(2)　出塔气中水蒸气与空气的重量比为 1∶2 时，水蒸气在出塔气中的摩尔分数为

$$y_{H_2O} = \frac{\frac{33.33}{18}}{\frac{66.67}{28.8} + \frac{333.33}{18}} = 0.4444$$

式中 28.8 是空气的相对分子质量，18 是水的相对分子质量。

根据分压定律，　　$y_{H_2O} = 0.4444 = \frac{0.9p^{\circ}_{H_2O}}{101.3}$

解得　　$p^{\circ}_{H_2O} = 50.02\text{kPa}$

查表可知应控制塔顶出口气体温度略高于 81.3℃。

(3)　当出塔气中水蒸气与空气的摩尔比为 1∶2，但塔压为 0.152MPa 时，

$$p = 0.152\text{MPa} = 152\text{kPa}$$

$$y_{H_2O} = 0.3333 = \frac{0.9p^{\circ}_{H_2O}}{p} = \frac{0.9p^{\circ}_{H_2O}}{152}$$

解得　　$p^{\circ}_{H_2O} = 56.3\text{kPa}$

查表可知应控制塔顶出口气体温度略高于 84.3C。

## 四、气体混合物的部分冷凝

部分冷凝过程在化工生产中并不少见。把气体混合物冷却到某一温度，使相对易冷凝的组分(即沸点高的组分，亦称重组分)在冷凝器中冷凝下来，而不易冷凝的组分成为不凝气而使混合物得到分离。在此过程中，冷凝是按相平衡规律进行的，因此不凝气中也会带有少量重组分，而凝液中也不可避免地含有少量轻组分，按照生产上对纯度的要求，选择适当的冷凝压力和冷

凝温度即可达到分离的目的。

部分冷凝器常常是蒸馏塔的塔顶冷凝器，一个比较典型的工业实例是裂解气（由石油烃类裂解得到）深冷分离流程的脱甲烷塔的塔顶冷凝器。脱甲烷塔是一个精馏塔，此塔的任务是使 $CH_4 - H_2$ 与比它重的组分分离，从塔顶得到 $CH_4 - H_2$ 馏分，塔底得除 $CH_4 - H_2$ 以外的组分。该塔塔压为 3.4MPa，塔顶出口气体在塔顶冷凝器中被冷却到 -96℃，塔顶冷凝器是一个部分冷凝器（又称为分凝器），凝液回流返回精馏塔，而不凝气就是塔顶馏分，不凝气主要是甲烷和氢气，故称为 $CH_4 - H_2$ 馏分。

在合成氨生产过程中，使反应产物 $NH_3$ 与未反应的原料 $N_2$、$H_2$ 气分离也是采用部分冷凝的办法，相对于 $N_2$ 和 $H_2$ 来说，$NH_3$ 是容易冷凝的组分。氨合成塔出口气体是 $NH_3$、$N_2$、$H_2$、$CH_4$ 和 Ar 的混合物，其中含 $NH_3$ 13% ~ 16%（mol），其余大部分是 $N_2$ 和 $H_2$ 气，压力为 32MPa 的混合气体先经水冷器冷却至常温，部分 $NH_3$ 冷凝为液滴，在其后的氨分离器中分离下来，氨分离器出口气体含 $NH_3$ 9.5%（mol），然后再在氨冷器中冷却至 -10 ~ -18C，$NH_3$ 气进一步冷凝，经分离液态氨后，气体混合物中含氨降至 2.5%（mol）~ 3.5%（mol），此股以 $N_2$、$H_2$ 为主的混合气体再循环回合成塔中进行反应。

气体混合物的部分冷凝过程的物料关系如图 2 - 6 所示。

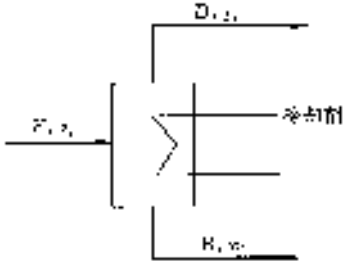



图 2 - 6　部分冷凝过程物料衡算

$F$——进料混合物的流量，kmol/h；

$D$——不凝气流量，kmol/h；

$B$——凝液流量，kmol/h；

$z_i$——进料气体混合物中 $i$ 组分的摩尔分数；

$y_i$——不凝气中 $i$ 组分的库尔分数；

$x_i$——凝液中 $i$ 组分的摩尔分数

在部分冷凝器内，如果气体和液体有足够的停留时间，就可以达到相平衡状态，每个组分在气相和液相中的分配由汽液平衡常数 $K$ 确定。汽液平衡常数的求法已在 4.2.10 中叙述，除了一般的求法以外，在下列特殊情况下汽液平衡常数 $K$ 值的计算还可以简化。

(1)　如果进料混合物中某一组分系处于临界温度以上的气体(即不可能冷凝为液体)，而且该组分在液相中的溶解度也很小，那么该组分在液相中的摩尔分数为零，即 $x=0$，汽液平衡常数 $K_i=\frac{y_i}{x_i}$ 的关系得知，$K_i=\infty$，$H_2$ 气与乙醇、$H_2$ 气与水构成的两相混合物，$H_2$ 的 $K$ 值就可视为∞。

(2)　如果进料混合物中某组分为一种不挥发性液体，则此组分的气相摩尔分数可视为零，即 $y_1=0$，因而 $K_i=0$。

(3)　如果液相是理想溶液和气相是理想气体，属于完全理想系，则 $K_i$；按式(2－22)计算：

$$K_i=\frac{p_i^{\circ}}{p}$$

下面导部分冷凝过程出口气体、出口液体的流量和组成的计算方法。

以 $l$ 表示液化率，即冷凝后的液体流量与进口气体混合物总流量之比，则有

$$l=\frac{B}{F}\quad \text{或}\ B=lF \tag{2-24}$$

作部分冷凝器总质量衡算得 $F=D+B$

$$\therefore\qquad D=F-B=F-lF=(1-l)F \tag{2-25}$$

作 $i$ 组分物料衡算得 $F_{z_i}=\mathrm{Dyi}+B_{x_i}$ (2－26)

式(1－24)、式(2－25)代入式(2－26)得 $z_i=(1-l)y_i+l_{x_i}$ (2－27)

将 $y_i=K_ix_i$ 代入(2－27)式，解出 $x_i$ 得

$$x_i=\frac{z_i}{K_i(1-K_i)l} \tag{2-28}$$

而

$$\sum x_i=1 \tag{2-29}$$

或将 $x_i = \frac{y_i}{K_i}$ 代入(2－27)式,解出得 $y_i$ 得

$$y_i = \frac{z_i K_i}{K_i(1-l)+l} \tag{2-30}$$

而

$$\sum y_i = 1 \tag{2-31}$$

求解 $l$ 时,用试差法,即假设一液化率 $l$,由式(2－28)求出各组分的 $x_i$ 值,看 $\sum_{x_i}$ 不是否等于 1,若 $\sum_{x_i} \neq 1$,另设 $l$ 值,直至 $\sum_{x_i} = 1$ 为止,此时,所设 $l$ 值和计算出来的液相中各组分的摩尔分数 $x_i$ 即为所求,再根据 $y_i = K_i x_i$ 的关系又可以求出不凝气中各组分的摩尔分数 $y_i$。若用式(2－30)和式(2－31)求解,也是用试差法。假设一个 $l$ 值,由式(2－30)求出各组分的 $y_i$ 值,看是否符合 $\sum_{y_i} = 1$ 的关系,若 $\sum_{y_i} \neq 1$,重新假设 $l$,直至 $\sum_{y_i} = 1$ 为止,此时的 $l$ 值和由此 $l$ 值计算得到的 $y_i$ 即为所求,$x_i$ 值仍用 $y_i = K_i x_i$ 的关系求出。

当液化率 $l$ 求出后,$B$ 和 $D$ 分别用式(2－24)和式(2－25)求出。

冷凝时从系统取出的热量 $Q_c$ 为

$$Q_c = \triangle H = FH_F - DH_D - BH_B \tag{2-32}$$

式中 $H$ 为焓;$\triangle H$ 为过程总焓变。

例 2－27 $N_2$、$H_2$、$NH_3$、Ar、$CH_4$ 的混合气体在 －33.3℃和 13.3MPa 压力下进入分凝器中进行部分冷凝,使混合气中较易冷凝的 $NH_3$ 冷凝为液态 $NH_3$ 排出系统而不凝气循环回反应器。

已知进入分凝器的混合气体组成和该条件下的汽液平衡常数列于例 2－27 表 1。

例 2－27 表 1

| 组 分 | 下 标 | 进分凝器的混合气体中各组分的摩尔分数 | 汽液平衡常数 $K_i$ (－33.3℃、13.3MPa) |
|---|---|---|---|
| $N_2$ | 1 | 0.22 | 66.67 |
| $H_2$ | 2 | 0.66 | 50.0 |
| $NH_3$ | 3 | 0.114 | 0.015 |
| Ar | 4 | 0.002 | 100.0 |
| $CH_4$ | 5 | 0.004 | 33.3 |

若进入分凝器的气体流量为 3500kmol/h，求凝液量和凝液组成以及不凝气的流量和组成。

解：设液化率 $l = 0.1027$，用式(2－30)求不凝气中各组分的摩尔分数：

$$y_1 = \frac{z_1 K_1}{K_1(1-l)+l} = \frac{0.22 \times 66.67}{66.67(1-0.1027)+0.1027} = 0.2448$$

$$y_2 = \frac{z_2 K_2}{K_2(1-l)+l} = \frac{0.66 \times 50}{50(1-0.1027)+0.1027} = 0.7339$$

$$y_3 = \frac{z_3 K_3}{K_3(1-l)+l} = \frac{0.114 \times 0.015}{0.015(1-0.1027)+0.1027} = 0.0147$$

$$y_4 = \frac{z_4 K_4}{K_4(1-l)+l} = \frac{0.002 \times 100}{100(1-0.1027)+0.1027} = 0.002226$$

$$y_5 = \frac{z_5 K_5}{K_5(1-l)+l} = \frac{0.004 \times 33.3}{33.3(1-0.1027)+0.1027} = 0.004443$$

把 $y_i$ 的值代入(2－31)式得

$$\sum y_i = y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5$$

$$= 0.2448 + 0.7339 + 0.0147 + 0.002226 + 0.004443 = 1$$

因此，所设 $l = 0.1027$ 正确，上述 $y_1$、$y_2$、$y_3$、$y_4$、$y_5$ 为所求。

凝液的流量　$B = lF = 0.1027 \times 3500 = 359.45\text{kmol/h}$。

不凝气的流量　$D = F - B = 3500 - 359.45 = 3140.55\text{kmod/h}$。

凝液的组成用汽液平衡关系式　$y_i = K_i x_i$ 求出，计算如下：

$$x_1 = \frac{y_1}{K_1} = \frac{0.2448}{66.67} = 0.00367$$

$$x_2 = \frac{y_2}{K_2} = \frac{0.7339}{50} = 0.01468$$

$$x_3 = \frac{y_3}{K_3} = \frac{0.0147}{0.015} = 0.98$$

$$x_4 = \frac{y_4}{K_4} = \frac{0.002226}{100} = 2.226 \times 10^{-5}$$

$$x_5 = \frac{y_5}{K_5} = \frac{0.004443}{33.3} = 1.334 \times 10^{-4}$$

例 2－28　尿素车间的解吸塔是一个精馏塔，塔压 441.3kPa(4.5kgf/

$cm^2$，绝压），122℃的塔顶出口气体进入塔顶冷凝器，不凝气出口温度 110℃，已知不凝气中含有 $NH_3$ 55.64kmol/h，$CO_2$ 7.761 kmol/h，求冷凝器入口气体和不凝气的流量和组成。

**解** 查氨和 $CO_2$ 的温－熵图可知，在 441.3kPa 压力下，110～122℃温度范围内，$NH_3$ 和 $CO_2$ 位于过热蒸气区，即在冷凝器中没有 $CO_2$ 和 $NH_3$ 冷凝，只有水蒸气可以冷凝。在冷凝器的操作条件下，$NH_3$ 和 $CO_2$ 在水中的溶解度也很小，可忽略不计，在计算中把凝液按纯水处理误差不大，又因操作压力属于低压范围，气相可视为理想气体，因此，物系是一个完全理想系，服从完全理想系的汽液平衡关系，即

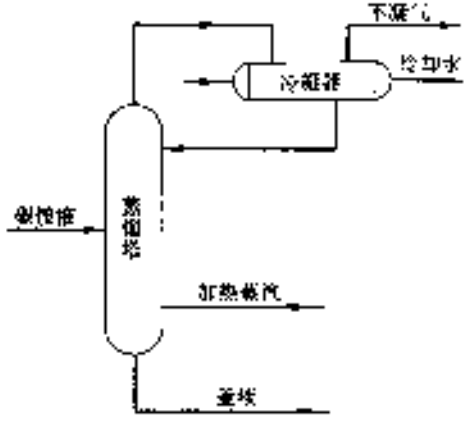
$$y_i = \frac{p_i^{\circ}}{p} x_i$$

按水写出汽液平衡方程即为

$$y_{H_2O} = \frac{p^{\circ}_{H_2O}}{p} x_{H_2O} = \frac{p^{\circ}_{H_2O}}{p} (\text{因 } x_{H_2O} = 1)$$

它就是分压定律表达式。

（1） 冷凝器入口气体的流量和组成　由于 $NH_3$ 和 $CO_2$ 在冷凝器中不冷凝，又不溶于凝液，因而冷凝器入口气体和出口气体中，$NH_3$ 和 $CO_2$ 的流量相同，均为 55.64kmol/h 和 7.761kmol/h。




例 2－28　附图

设冷凝器入口气体中含有水蒸气 $x$kmol/h，则

$$y_{H_2O}=\frac{x}{55.64+7.761+x}$$

而 $y_{H_2O}=\frac{p^{\circ}_{H_2O}}{p}$，所以

$$\frac{x}{55.64+7.761+x}=\frac{p^{\circ}_{H_2O}}{p}$$

122℃下水的饱和蒸汽压 $p^{\circ}_{H_2O}=212.4\text{kPa}$，$p=441.3\text{kPa}$，把数据代入上面的式子得

$$\frac{x}{55.64+7.761+x}=\frac{212.4}{441.3}$$

解得

$$x=58.84\text{kmol/h}$$

由此得到冷凝器入口气体流量和组成列于例 2－28 表 1。

例 2－28 表 1

| 组　分 | kmol/h | %(mol) | kg/h | %(wt) |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 58.84 | 48.14 | 1059 | 45.13 |
| $NH_3$ | 55.64 | 45.52 | 945.9 | 40.31 |
| $CO_2$ | 7.761 | 6.35 | 341.5 | 14.55 |
| 合计 | 122.24 | 100 | 2346.4 | 100 |

(2)　不凝气流量和组成

110℃时，$p^{\circ}_{H_2O}=143.2\text{kPa}$

设不凝气中含水蒸气 $y\text{kmol/h}$，则

$$\frac{y}{55.64+7.761+y}=\frac{143.2}{441.5}$$

解得

$$y=37\text{kmol/h}$$

由此得到不凝气流量和组成列于例 2－28 表 2。

在工程计算中，有时可以找到不凝气中某组分的含量与压力、温度关系的经验式，这样可使计算大大简化，如例 2－29 所述。

例 2-28 表 2

| 组 分 | kmol/h | %(mol) | kg/h | %(wt) |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 37 | 36.85 | 666 | 34.09 |
| $NH_3$ | 55.64 | 55.2 | 945.9 | 48.42 |
| $CO_2$ | 7.76 | 7.73 | 341.5 | 17.48 |
| 合计 | 100.4 | 100 | 1953.4 | 100 |

**例 2-29 高压下,液氨上方氮氢混合气的平衡氨含量可用下面的公式计算**

$$N_{NH_3}^{(4)} = N_{NH_3}^{(1)}, N_{aBC} + N_{NH_3}^{(2)} N_{Ar} + N_{NH_3}^{(3)} N_{CH_4}$$

**式中** $N_{NH_3}^{(4)}$ **——液氨上方混合气中** $NH_3$ **的摩尔分数;**

$N_{aBC}$、$N_{A}r$、$N_{CH_4}$ **——按氨分解基(亦称无氨基)计的(**$N_2 + H_2$**)、Ar、**$CH_4$ **在液氨上方混合气中的摩尔分数。**

$N_{NH_3}^{(1)}$、$N_{NH_3}^{(2)}$ **和** $N_{NH_3}^{(3)}$ **的计算公式如下:**

$$\lg N_{NH_3}^{(1)} = 2.35916 + \frac{6.56799}{\sqrt{10.2p}} - \frac{1168.1288}{(273 + t)}$$

$$\lg N_{NH_3}^{(2)} = 2.423025 + \frac{5.28048}{\sqrt{10.2p}} - \frac{1127.9013}{(273 + t)}$$

$$\lg N_{NH_3}^{(3)} = 2.58140 + \frac{3.39444}{\sqrt{10.2p}} - \frac{1094.7342}{(273 + t)}$$

**式中** $p$ **——操作压力(绝压),**MPa**;**

$t$ **——操作温度,**℃**。**

**氨分离器的操作压力为** 29.4MPa**(绝压),操作温度为** 0℃**,分离器出口气体中(**$Ar + CH_4$**)的摩尔分数为** 14%**,其中** Ar **和** $CH_4$ **的摩尔比为** 1∶3.55**,求氨分离器出口混合气体中** $NH_3$ **的摩尔分数。**

**解:用试差法求氨分离器出口混合气体中** $NH_3$ **的摩尔分数,设其为** 3.25%**,则氨分离器出口混合气体中各组分的无氨基摩尔分数分别为:**

$$N_{aBC} = \frac{100 - 14 - 3.25}{100 - 3.25} = 0.8553$$

$$N_{Ar}=\frac{14\times 1}{4.55(100-3.25)}=0.03180$$

$$N_{CH_4}=\frac{14\times 3.55}{4.55(100-3.25)}=0.1129$$

又，

$$\lg N_{NH_3}^{(1)}=2.35916+\frac{6.56799}{\sqrt{10.2\times 29.4}}-\frac{1168.1288}{(273+0)}=-1.54042=\bar{2}.45956$$

$$N_{NH_3}^{(1)}=0.02881$$

$$\lg N_{NH_3}^{(2)}=2.423025+\frac{5.28048}{\sqrt{10.2\times 29.4}}-\frac{1127.9013}{(273+0)}=-1.4036=2.5965$$

$$N_{NH_3}^{(2)}=0.39486$$

$$\lg N_{NH_3}^{(3)}=2.58140+\frac{3.39444}{\sqrt{10.2\times 29.4}}-\frac{1094.7342}{273+0)}=-1.2326=2.7674$$

$$N_{NH_3}^{(3)}=0.058533$$

$$\therefore N_{NH_3}^{(4)}=0.02881\times 0.8553+0.039486\times 0.03180+0.058533\times 0.1129$$

$$=0.03251=3.2505\%$$

计算得到的 $N_{NH_3}^{(4)}$ 与假设 $3.25\%$ 基本相符，因此氨分离器出口混合气中 $NH_3$ 的摩尔分数为 $3.25\%$。

## 五、液体混合物的部分气化

液体混合物的部分气化是气体混合物部分冷凝的道过程，其物料关系如图 2－7 所示。

用 $\upsilon$ 表示气化率，则有

$$\upsilon=\frac{D}{F}\text{或}\ D=\upsilon F \qquad (2-33)$$

总质量平衡　　$F=B+D$

$$\therefore \qquad B=F-D=F-\upsilon F=F(1-\upsilon) \qquad (2-34)$$

$i$ 组分质量平衡 $F_{izi}=Bx_i+Dy_i$ (2－35)

式(2－33)和式(2－34)代入式(2－35)得

$$F_i z_i=F(1-F_\upsilon)x_i+\upsilon F_{y_i}$$

化简之得

$$z_i = (1-\upsilon)x_i + \upsilon y_i \tag{2-36}$$

再把 $y_i = K_{ix_i}$ 代入(2-36)式,然后解出 $x_i$,

$$x_i = \frac{z_i}{\upsilon(K_i - 1) + 1} \tag{2-37}$$

而

$$\sum_{xi} = 1 \tag{2-38}$$

用式(2-37)和式(2-38)可试差求出 $\upsilon$ 以及气化的气体组成和未气化的液体组成。

用类似的办法亦可推导出式(2-39)和式(2-40):

$$y_i = \frac{z_i K_i}{\upsilon(K_i - 1) + 1} \tag{2-39}$$

$$\sum_{yi} = 1 \tag{2-40}$$

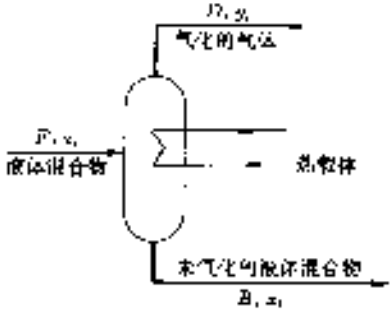



图 2-7 液体混合物部分气化的物料衡算

$F$——液体混合物的流量,kmol/h;

$D$——气化的气体混合物流量,kmol/h;

$B$——未气化的液体混合物流量,kmol/h;

$z_i$——进料混合物中 $i$ 组分的摩尔分数;

$y_i$——气化的气体混合物中 $i$ 组分的摩尔分数;

$x_i$,——未气化的液体混合物中土组分的摩尔分数

用式(2-39)和式(2-40)可试差求出 $\upsilon$、气化的气体组成和未气化的液相组成。

例 2-30 有一液体混合物,流量为 1000kmol/h,其组成和各组分在 0.1MPa、60℃的汽液平衡常数 $K$ 值如例 2-30 表 1 所示。

例 2－30　表 1

| 组　　分 | 正丁烷 | 正戊烷 | 正己烷 | 正庚烷 | 正辛烷 | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 下标 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
| $Z_i$/%(mol) | 5 | 17 | 65 | 10 | 3 | 100 |
| $K_i$ | 5.6 | 2.0 | 0.77 | 0.29 | 0.1 | |

求此条件下气化的气体组成和流量，以及未气化液体的组成和流量。

解 :设气化率 $\upsilon = 0.2$，按(2－37)式求未气化液体各组分的摩尔分数如下：

$$x_1 = \frac{z_1}{\upsilon(K_1 - 1) + 1} = \frac{0.05}{0.2(5.6 - 1) + 1} = 0.02604$$

$$x_2 = \frac{z_2}{\upsilon(K_2 - 1) + 1} = \frac{0.17}{0.2(2 - 1) + 1} = 0.1417$$

$$x_3 = \frac{z_3}{\upsilon(K_3 - 1) + 1} = \frac{0.65}{0.2(0.77 - 1) + 1} = 0.6813$$

$$x_4 = \frac{z_4}{\upsilon(K_4 - 1) + 1} = \frac{0.10}{0.2(0.29 - 1) + 1} = 0.1166$$

$$x_5 = \frac{z_5}{\upsilon(K_5 - 1) + 1} = \frac{0.03}{0.2(0.1 - 1) + 1} = 0.0366$$

把 $x_i$ 的值代入(2－38)式得

$$\sum x_i = 0.02604 + 0.1417 + 0.6813 + 0.1166 + 0.0366 = 1$$

因此，所设 $\upsilon = 0.2$ 正确，上述 $x_1$、$x_2$、$x_3$、$x_4$、$x_5$ 为所求。

气化气体的流量为

$$D = vF = 0.2 \times 1000 = 200\text{kmol/h}$$

未气化液体的流量为

$$1000 - 200 = 800\text{kmol/h}$$

气化气体中各组分的摩尔分数为

$$y_1 = K_{1x_1} = 5.6 \times 0.02604 = 0.1458$$

$$y_2 = K_{2x_2} = 2 \times 0.1417 = 0.2834$$

$$y_3 = K_{3x_3} = 0.77 \times 0.6813 = 0.5246$$

$$y_4 = K_{4x_4} = 0.29 \times 0.1166 = 0.03382$$

$$y_5 = K_{5x_5} = 0.1 \times 0.0366 = 0.00366$$

## 六、闪蒸

化工生产中的闪蒸操作和部分气化、部分冷凝都属于单级分离过程。单级分离是一种较为简单的分离操作，当混合物中各组分的沸点相差很大，或只要求使混合物粗分离的情况下，采用单级分离操作是比较合适的。

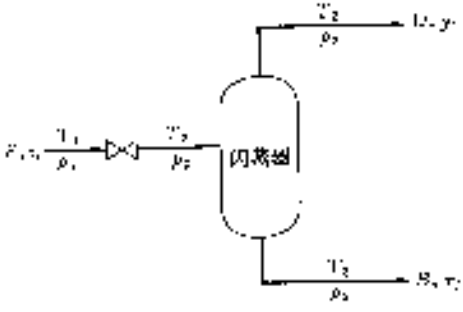



图 2－8　闪蒸过程的物料衡算

闪蒸过程与部分气化、部分冷凝的不同之处是：部分冷凝和部分气化过程与外界有热量交换(即需要取出或供给热量)，故过程的总焓变不为零。而闪蒸是液体于绝热情况下瞬间降压(可通过阀门完成此降压过程)，压力从 $p_1$ 降至 $p_2$，此时有一部分液体气化，另一部分残留为液体。由于闪蒸过程与外界无热量交换，所以它是一个等焓过程。气化吸收热量使料液降温，温度由节流前的 $T_1$ 骤然降至节流后的 $T_2$。闪蒸过程各参数的变化情况如图 2－8 所示。

闪蒸过程的物料平衡关系与 2－5 节所述液体混合物的部分气化是一样的，所以式(2－39)和式(2－40)适用于此体系。即，

$$y_i = \frac{z_i K_i}{\upsilon(K_i - 1) + 1} \qquad \text{和} \qquad \sum y_i = 1$$

闪蒸过程的热量衡算方程见式(2－41)。

$$\Delta H = FH_{\mathrm{f}} - BH_{\mathrm{B}} - DH_{\mathrm{D}} \tag{2－41}$$

由于闪蒸为等焓过程，所以焓变为零，即

$$\Delta H = 0 \qquad (2-42)$$

计算闪蒸过程所依据的方程式是式(2－39)、式(2－40)、式(2－41)和式(2－42),只有符合上述四个方程式的 $T_2$ 和 $p_2$,才是闪蒸后的状态。具体计算方法如下:已定下节流后的压力为 $p_2$,设节流后的温度为 $T_2$,由(2－39)式和(2－40)式可试差求出 $y_i$、$x_i$ 和 $\upsilon$(从而求出 $B$ 和 $D$),由 $T_2$、$p_2$、$x_i$、$y_i$ 的值可得到 $H_B$ 和 $H_D$,把 $F$、$H_f$、$B$、$H_B$、$D$、$H_D$ 的值代入(2－41)式,并用(2－42)式检验,看 $\Delta H$ 是否为零,符合 $\triangle H = 0$ 的 $T_2$、$p_2$ 即为所求。$T_2$、$p_2$ 确定后,与其对应的 $y_i$、$x_i$、$\upsilon$、$B$、$D$ 也就确定了。

从上面的叙述可以看出,闪蒸过程的计算和部分气化过程的计算不同的是,对部分气化过程,只需满足(2－39)式和(2－40)式就可以了。部分气化过程总焓变 $\triangle H$ 可直接根据(2－41)式计算出来。(2－41)式的 $\triangle H$ 即为部分气化过程需要吸收的热量;而闪蒸过程却还要求满足式(2－42)即过程总焓变为零。为了满足(2－42)式,需试差确定 $p_2$、$T_2$ 增多了一项试差过程,等于双重试差,这更增加了计算的复杂性。

前面已经提到过,闪蒸过程是一个等焓的平衡汽化过程。为了尽量接近或达到相平衡状态,在闪蒸器的设计上要保证物料在闪蒸器内有足够的停留时间、充分的蒸发面积和蒸发空间。闪蒸设备的尺寸和型式主要由上述要求来决定。设计上,立式闪蒸器中设置淋降板使蒸发面积增大是常常采用的方法。

闪蒸过程除用于粗分离外,还常用于气体的物理吸收流程的溶剂再生过程中。由于吸收过程常在加压下进行,吸收塔塔底流出的富含吸收质的溶剂(俗称富液),需要在减压下,使溶于溶剂中的气体解吸出来,而使溶剂得到再生。有些溶剂再生流程就是采用多次降压、闪蒸的办法,例如,工业上用丙烯碳酸酯吸收混合气中的 $CO_2$,吸收压力为 1.667MPa(17kgf/cm$^2$),也有2.648 MPa(27kgf/cm$^2$)的系统,吸收塔塔底富液经中间压力闪蒸、常压闪蒸、负压闪蒸和空气气提后,吸收剂丙烯碳酸酯中残余 $CO_2$ 可降低压 0.2m$^3$(STP)$CO_2$/m$^3$ 丙烯碳酸酯,成为贫液再送回吸收塔作为吸收剂。

## 七、物理吸收

在设计中,吸收塔的物料衡算常常是为了求出塔底液相中吸收质的含

量。一般情况下,需要处理的气体混合物量、气体混合物中吸收质的进塔含量、出塔含量、以及入塔吸收剂中吸收质的含量,均由过程本身的要求所规定。只有吸收剂的用量可以由设计者选择。一旦吸收剂的量确定,就可以通过物料衡算确定塔底液相吸收质的含量。

吸收塔的物料关系如图 2－9 所示。

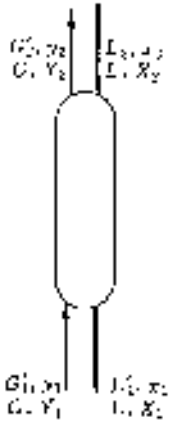


图 2－9 吸收塔物料衡算

$G$——单位时间通过吸收塔的惰性气体量,kmol/h;

$L$——单位时间通过吸收塔的吸收剂量,kmol/h;

$Y$——气相中吸收质与惰性气体的摩尔比,kmol 吸收质/kmol 惰性气;

$X$——液相中吸收质与吸收剂的摩尔比,kmol 吸收质/kmol 吸收剂;

$G'$——单位时间通过吸收塔的混合气体量,kmol/h;

$L'$——单位时间通过吸收塔的溶液量,kmol/h;

$y$——混合气中溶质的摩尔分数,kmol 溶质/kmol 混合气;

$x$——溶液中溶质的摩尔分数,kmol 溶质/kmol 溶液

在塔顶和塔底间作吸收质的物料衡算得

$$G(Y_1 - Y_2) = L(X_2 - X_1) \tag{2-43}$$

$$G'_1 y_1 - G'_2 y_2 = L'_1 x_1 - L'_1 x_1 \tag{2-44}$$

式(2－43)和式(2－44)中的 $G$(或 $G'_1$、$G'_2$)、$Y_1$ 和 $Y_2$(或 $y_1$ 和 $y_2$)、$X_2$(或 $x_2$。)常为过程本身的要求所确定,当吸收剂用量 $L$(或 $L'_2$)确定之后,用式(2－43)或式(2－44)就可以求出塔底排出的吸收液含量 $X_1$(或 $x_1$)。$X_1$(或 $x_1$)的值取决于吸收剂用量的大小。

在设计中,吸收剂的用量要考虑多方面的因素 $L$ 的值影响液相中吸收质的含量,对于溶解热较显著的吸收过程(即非等温吸收)、$L$ 的大小还会影响塔内的液体温度。含量和温度又决定了气相中吸收质的平衡含量,因而 $L$ 的大小影响到吸收推动力也就是塔的投资,显然,吸收剂的流量还影响到液体输送费用和再生操作费用。所以,在吸收塔的设计中,必须在满足工艺要求的情况下,对设备投资和操作费进行权衡,选择一个适当的液气比,以使总

费用最少。一般可取

$$\frac{L}{G}=(1.2\sim 2)\left(\frac{L}{G}\right)_{\min}$$

对填料塔来说，在确定了 $L/G$ 心以后，还必须校验所用的吸收剂量是否能保证足够的喷淋密度以使填料充分润湿，并确定是否要使吸收液部分循环以提高喷淋密度，或以板式塔代替填料塔。

$(L/G)_{\min}$ 称为最小液气比，可用下式计算：

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{\min}=\frac{L_{\min}}{G}=\frac{Y_1-Y_2}{X_1^*-X_2} \tag{2-45}$$

$X_1^*$ 是在与 $Y_1$ 平衡的液相中，吸收质与吸收剂的摩尔比，kmol 吸收质/kmol 吸收剂，若气、液含量都低，平衡关系又符合亨利定律，也可直接用下式计算最小液气比：

$$\left(\frac{L'}{G'}\right)_{\min}=\frac{L'_{\min}}{G'}=\frac{y_1-y_2}{y_1/K_1-x_2} \tag{2-46}$$

式中 $K$ 为汽液平衡常数。

**例 2-31**　有一环氧乙烷吸收培，采用经预冷到 7℃的新鲜水作吸收剂，操作压力 1.08MPa(11kgf/cm$^2$)，由于吸收时放热很少可视为等温吸收，在 1.08MPa 和 7℃时，汽液平衡常数 $K=0.53$，入塔气体总流量为 215kmol/h，其中环氧乙烷含量为 0.75%(摩尔分数)，要求环氧乙烷的回收率为 98%，后继解吸操作要求吸收塔得到的环氧乙烷溶液含量略大于 2%(质量分数)，已知操作条件下汽液平衡关系符合亨利定律，试确定吸收剂的用量。

**解**：入塔气体中环氧乙烷含量为

$$y_1=0.0075$$

因回收率为 98%，故出塔气体中环氧乙烷含量为

$$y_2=0.0075(1-0.98)=0.00015$$

新鲜水为吸收剂，因此

$$x_2=0$$

因气、液相环氧乙烷含量都低，平衡关系又符合亨利定律，所以可使用式(2-46)求最小气液比。

$$\frac{L'_{\min}}{G'}=\frac{y_1-y_2}{\frac{y_1}{K_1}-x_2}\quad\frac{0.0075-0.00015}{\frac{0.0075}{0.53}-0},=0.5194$$

**而** $G'_2=215-215\times0.0075\times0.98=213.42\text{kmol/h}$

$\therefore$ $(L'_2)_{\min}=0.5194\times213.42=110.9\text{kmol/h}$

**取** $L'_2=1.6(L'_2)_{\min}=1.6\times110.9=177.4\text{kmol/h}=3193\text{kg/h}$

**下面检验吸收剂用量是否能使塔底得到的环氧乙烷水溶液含量符合操作条件的要求(环氧乙烷水溶液中,环氧乙烷质量分数略大于 2%)。**

$$G'_l=215\text{kmol/h}$$

$$y_1=0.0075$$

$$G'_2y_2=215\times0.0075(1-0.98)=0.03225\text{kmol/h}$$

$$L'_1=177.4+215\times0.0075\times0.98=179\text{kmol/h}$$

**把有关数据代入式(2-44)得**

$$x_1=\frac{G'_1y_1-G'_2y_2-L'_2x_2}{L'_1}=\frac{215\times0.0075-0.03225-0}{179}=0.00883$$

**因此,塔出口溶液中环氧乙烷的质量分数为**

$$\frac{0.00883\times44}{0.00883\times44+(1-0.00883)\times18}=0.0213=2.13\%>2\%$$

**此值符合工艺操作条件的要求。**

**例 2-32 某矿石焙烧炉送出的气体冷却到 20℃后送入填料吸收塔,用水吸收其中的二氧化硫。操作压力为常压,炉气体积流量为 1500m³/h,$SO_2$ 的含量为 8.5%(摩尔分数),其余为惰性气体(可近似视为空气),吸收剂为不含 $SO_2$ 的水,流量为 2000kmol/h,若要求 $SO_2$ 的回收率为 90%,求塔底排出的液体含量。**

**解:**

$$Y_1=\frac{8.5}{100-8.5}=0.0929\quad\text{kmol }SO_2\text{/kmol 惰性气}$$

$$Y_2=\frac{8.5(1-0.90)}{100-8.5}=0.00929\quad\text{kmol }SO_2\text{/kmol 惰性气}$$

$$X_2 = 0$$

$$G = \frac{1500}{22.4} \times \frac{273}{273+20}(1-0.085) = 57.08\text{kmol/h}$$

$$L = 2000\text{kmol/h}$$

$\because$ $$G(Y_1 - Y_2) = L(X_1 - X_2)$$

$\therefore$ $$57.09(0.0929 - 0.00929) = 2000(X_1 - 0)$$

**解得** $$X_1 = 0.00239\text{kmol } SO_2/\text{kmol}$$

**例 2－33　合成氨厂用铜氨液吸收脱碳气中微量的 CO 和 $CO_2$，使出塔气体中 CO 的含量小于 15ml/$m^3$（即 15Ppm），脱碳气的组成如下：**

| 组　分 | $H_2$ | $N_2$ | CO | $CO_2$ | $(CH_4 + Ar)$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| %(mol) | 72.6 | 23.7 | 2.0 | 0.2 | 1.5 | 100 |

**脱碳气的消耗定额为 3070$m^3$(STP)/$t_{NH_3}$，某厂公称能力为 50000$t_{NH_3}$/a，生产过程中氨的损失率为 10%，要求 20%的设计裕量，年工作日 330 天，求：**

**(1)　入塔气体流量；**

**(2)　若吸收剂的吸收能力为 14.3$m^3$(STP)CO/$m^3$ 铜氨液，求铜氨液入塔流量。**

**解：**

**(1)　入塔气体流量为**

$$G' = \frac{50000 \times 1.1 \times 1.2}{330 \times 24} \times 3070 = 255580\text{m}^3\text{(STP)/h}$$

**(2)　铜氨液流量**

$$G = G'(1-0.02) = 25580(1-0.02) = 25068.4\text{m}^3\text{(STP)惰性气/h}$$

$$Y_1 = \frac{2.0}{100-2.0} = 0.0204 \quad \text{m}^3\text{(STP) CO/m}^3\text{(STP)惰性气}$$

$$Y_2 = \frac{1.5 \times 10^{-3}}{100 - 1.5 \times 10^{-3}} = 1.5 \times 10^{-5} \quad \text{m}^3\text{(STP)CO/m}^3\text{(STP)惰性气}$$

**需要吸收的 CO 量** $= G(Y_1 - Y_2) = 25068.4(0.0204 - 1.5 \times 10^{-5})$

$= 511\text{m}^3\text{(STP)/h}$

**铜氨液流量为**

$$L = \frac{511}{14.3} = 35.73\text{m}^3/\text{h}$$

## 八、提浓

在化学工业和医药、食品工业中，有些生产过程，例如硝酸铵，烧碱、硼砂、抗生素、制糖等，常常需要将稀溶液提浓。工业上提浓的办法常用蒸发器，使其中部分溶剂气化为蒸气并不断除去而得到浓溶液。被浓缩的溶液常常是水溶液，因而排出的是蒸汽。

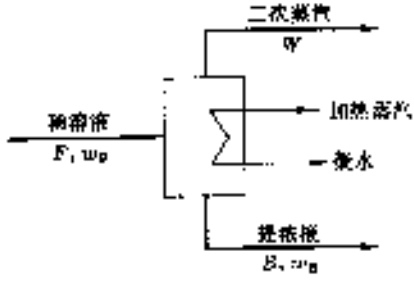



图 2－10　提浓过程的物料衡算

F——稀溶液进料量，kg/h；

$\omega_{WF}$——稀溶液中溶质含量，%（Wt）；

B——提浓液流量，kg/h；

$\omega_B$——提浓浓中溶质的含量，%（wt）；

$W$——蒸发的溶剂量，kg/h

提浓过程的物料衡算式的推导见图 2－10。

总质量平衡　$F = W + B$

溶质质量平衡　$Fw_F = Bw_B$

$\therefore$　$$W = F\left(1 - \frac{w_F}{w_B}\right)$$

或　$$\omega_B = \frac{F_{w_F}}{F - W} \qquad (2-47)$$

例 2－34　把 15000kg/h 的含量为 67%（质量分数，下同）的硝酸铵水溶液浓缩至 90%，求蒸发水的蒸汽量。

解.已知数据如下：

$$F = 15000\text{kg/h}$$

$$\omega_F = 67\%$$

$$\omega_B = 90\%$$

把已知数据代入式(4.47)得

$$W = 15000\left(1 - \frac{0.67}{0.90}\right) = 3833\text{kg/h}$$

## 九、脱水

工业上有时需要把物料中的水分脱除,以便得到含水量小的产品或比较干燥的气体以减小物料对设备的腐蚀,使用的设备是吸附器或干燥器。在脱水过程中,物料在进口和出口的含水量不同,但干物料的质量在设备的进、出口是不会改变的,因此,在物料计算中,采用干物料作为计算基准很方便。例2－35的计算过程就充分地说明了使用干基的方便之处。

例2－35　有一干燥设备,处理湿物料1500kg/h,经干燥后,物料的湿基含水量由35%减至5%(质量分数)。求:

(1)　干燥器中水的蒸发量;

(2)　干燥器出口物料流量;

(3)　干燥器出口物料中的含水量。

解 先将湿基含水量换算成干基含水量。设备进口物料的干基含水量用$x_1$表示则有

$$x_1 = \frac{0.35}{1 - 0.35} = 0.5385\text{kg 水/kg 干料}$$

设备出口物料干基含水量用$x_2$表示,则有

$$x_2 = \frac{0.05}{1 - 0.05} = 0.05263\text{kg 水/kg 干料}$$

干基流量为

$$1500(1 - 0.35) = 975\text{kg/h}$$

(1)　在干燥器中蒸发的水量为

$$975(0.5385 - 0.05263) = 473.8\text{kg/h}$$

(2)　干燥器出口物料流量为

$$1500 - 473.8 = 1026.2\text{kg/h}$$

(3) 干燥器出口物料中含水量为

$$1026.2 \times 0.05 = 51.31\text{k/h}$$

**例** 4.36 某车间需要干烃类混合气 $2000\text{m}^3\text{(STP)/h}$,其含水的质量分率要求小于 $5\mu\text{g/g}$,已知进吸附器的气体温度为 30℃,压力为 126kPa(1.2atm),相对湿度 80%,求吸附器的负荷和吸附器进口气体的流量。

**解** :设进口气体中含水量为 $x\text{m}^3\text{(STP)/h}$,则进口气体中水蒸气的摩尔分数为

$$\longrightarrow \frac{\text{干烃 } 2000\text{m}^3\text{(STP)/h}}{\text{水蒸气 } x\text{m}^3\text{(STP)/h}} \boxed{\text{吸附器}} \xrightarrow{\frac{\text{干烃 } 2000\text{m}^3\text{(STP)/h}}{\text{水蒸气质量分数 } 5\mu\text{g/g}}}$$

$$y_{H_2O}\frac{x}{200+x} \tag{A}$$

根据分压定律 $$y_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}}{p} = \frac{0.8p^{\circ}_{H_2O}}{p}$$

30℃时,饱和水蒸气压为 $p_{H_2O} = 4.242\text{kPa}$

$$\therefore \quad y_{H_2O} = \frac{0.8 \times 4.242}{126} \tag{B}$$

联立式(A)和式(B)得

$$\frac{x}{2000+x} = \frac{0.8 \times 4.242}{126}$$

解得 $$x = 55.36\text{m}^3\text{(STP)/h}$$

因此,吸附器的负荷为每小时脱除 $55.36\text{m}^3\text{(STP)/h}$ 的水蒸气,吸附器进口气体流量为 $2055.3\text{m}^3\text{(STP)/h}$。

## 第四节 用元素的原子平衡的方法作物料衡算

化学反应前后各元素的原子数是相等的。例如,烷类的裂解过程使碳原子数大的烃类裂解成为碳原子数小的烃(甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、丙烯、乙炔……等)的混合物,成分变化很大,但裂解前后的碳原子数是不变的,其依据

是物质不灭定律。反应前后各元素的原子数相等这一原理在物料衡算中常常被使用。

例 2－37　丙烷充分燃烧时要使空气过量 25%，燃烧反应方程式为：

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

求每 100mol 燃烧产物(烟道气)需要加入多少丙烷和空气。

解：在例 4.1 中，曾分别用 1mol 丙烷和 1mol 入口空气为基准对本题做过计算，在这里，使用原子平衡的方法，以 100mol 烟道气作基准进行物料衡算。

用 $N$ 表示烟道气中 $N_2$ 的物质的量，mol；

$P$ 表示烟道气中 $CO_2$ 的物质的量，mol；

$Q$ 表示烟道气中 $H_2O$ 的物质的量，mol；

$M$ 表示烟道气中 $O_2$ 的物质的量，mol；

$A$ 表示入口空气的物质的量，mol；

$B$ 表示入口丙烷的物质的量，mol。

作碳原子平衡得　$B = P/3$　(1)

作氢原子平衡得　$B = Q/4$　(2)

作氧原子平衡得　$0.21A = M + \frac{Q}{2} + P$　(3)

作 $N_2$ 平衡得　$0.79A = N$　(4)

按所设基准得　$N + M + P + Q = 100$　(5)

作 $O_2$ 平衡得　$0.21A \times \frac{0.25}{1.25} = M$　(6)

解上述方程组得

$$A = 93.76\text{mol}$$

$$B = 3.148\text{mol}$$

因此，100mol 烟道气需要加入空气 93.76mol，加入丙烷 3.148mol，此计算结果与例 2－1 相同。

例 2－38　作天然气一段转化炉的物料衡算。天然气的组成如下。

| 组分 | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ | $C_4H_{10}$ | $N_2$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| %(mol) | 97.8 | 0.5 | 0.2 | 0.1 | 1.4 | 100 |

原料混合气中，$H_2O$/天然气 = 2.5，气体转化率为 67%（以 $C_1$ 计），甲烷同系物完全分解，转化气中 CO 和 $CO_2$ 的比例在转化炉出口温度（700℃）下符合式

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

的平衡关系。

解：一段转化炉内所进行的天然气转化反应的主反应是：

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

还有一些副反应。一段转化炉出口混合气含有 $CO_2$、CO、$H_2$、$H_2O$、$CH_4$ 和 $N_2$ 等组分，在出口混合气中，上述组分的物质的量（mol）分别用 $a$，$b$，$c$，$(250-d)$，$e$ 和 $f$ 表示。

以 100mol 天然气进料为衡算基准。

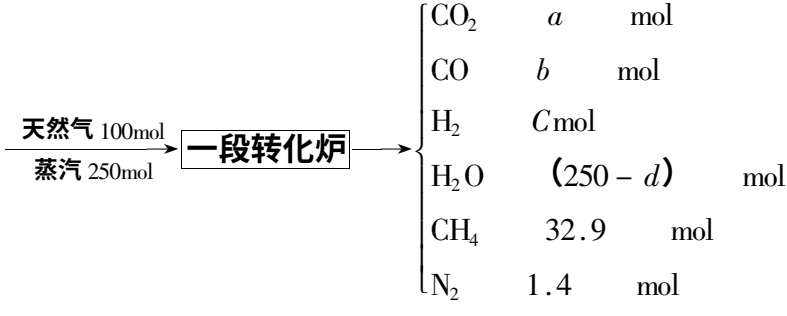
$e$ 为一段转化炉出口混合气中 $CH_4$ 的物质的量（mol），即未转化的 $CH_4$ 的物质的量（mol），因此，

$$e = (97.8 + 0.5 \times 2 + 0.2 \times 3 + 0.1 \times 4)(1 - 0.67) = 32.9\text{mol}$$

$N_2$ 是惰性的，反应前后的物质的量不变，因此

$$f = 1.4\text{mol}$$

因此，一段转化炉进、出口物料情况如下：




作碳原子平衡得

$$97.8 + 0.5 \times 2 + \ + 0.2 \times 3 + 0.1 \times 4 = a + b + 32.9$$

作氧原子平衡得

$$250 = b + 2a + (250 - d)$$

作氢原子平衡得

$$97.8 \times 4 + 0.5 \times 6 + 0.2 \times 8 + 0.1 \times 10 + 250 \times 2$$
$$= 2C + 2(250 - d) + 32.9 \times 4$$

化简上面各式得

$$a = 66.9 - b \tag{1}$$

$$a + 0.5b - 0.5d = 0 \tag{2}$$

$$c = d + 132.6 \tag{3}$$

又，根据 CO 和 $CO_2$ 的比例符合 $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ 的平衡关系可得

$$K = \frac{p_{co_2} p_{H2}}{p_{co} p_{H_2o}} = \frac{ac}{b(250 - d)} = 1.54 \tag{4}$$

（式中 1.54 是反应 $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ 在 700℃的平衡常数）

解上述方程组得

$$a = 33.1, b = 33.8, c = 232.6, d = 100$$

由计算结果可列出一段转化炉的物料平衡表如例 4.38 表 1 所示。

例　2－38　表　1

| 入　方 | | | 出　方 | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 组分 | mol | g | 组分 | mol | g |
| $CH_4$ | 97.8 | 1564.8 | $CH_4$ | 32.9 | 526.4 |
| $C_2H_6$ | 0.5 | 15 | $H_2$ | 232.6 | 465.2 |
| $C_3H_8$ | 0.2 | 8.8 | CO | 338 | 946.4 |
| $C_4H_{10}$ | 0.1 | 5.8 | $CO_2$ | 33.1 | 1456.4 |
| $N_2$ | 1.4 | 39.2 | $N_2$ | 1.4 | 39.2 |
| $H_2O$ | 250 | 4500 | $H_2O$ | 150 | 2700 |
| 合计 | 350 | 6133.6 | 合计 | 483.8 | 6133.6 |

多种反应同时发生的复杂反应过程例如煤的气化、烃类的热裂解等过程用原子平衡的方法作物料衡算将是很方便的。

# 第五节　直接使用反应计量方程式作物料衡算

**例** 2－39　**在鼓泡反应器中进行苯的氯化反应生产氯苯，主反应为**

$$C_6H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_6H_5Cl + HCl$$

**同时有副反应发生，生成二氯苯和三氯苯，反应如下：**

$$C_6H_6 + 2Cl_2 \longrightarrow C_6H_4Cl_2 + 2HCl$$

$$C_6H_6 + 3C1_2 \longrightarrow C_6H_3Cl_3 + 3HCl$$

**已知鼓泡反应器的产品中，主、副反应产物和未反应的苯的重量比为：**

**氯苯：二氯苯：三氯苯：苯** = 1∶0.08∶0.016∶2**，求**

（1）　**苯的转化率；**

（2）　**氯苯的收率；**

（3）　**反应的选择性；**

（4）　**反应生成的氯化氢总量；**

（5）　**反应消耗的氯气总量。**

**解　以** 100kg **产物氯苯为计算基准。**

**苯、氯苯、二氯苯、三氯苯的分子量分别为** 78，112.5，147 **和** 181.5。

**按照所取的计算基准，出口产品混合物中有苯** 200kg，**氯苯** 100kg，**二氯苯** 8kg，**三氯苯** 1.6kg，**需要加入反应器的苯**（100%）**的量计算如下：**

**生成氯苯消耗苯**　$\dfrac{100}{112.5} \times 78 = 69.33\text{kg}$

**生成二氯苯消耗苯**　$\dfrac{8}{147} \times 78 = 4.245\text{kg}$

**生成三氯苯消耗苯**　$\dfrac{1.6}{181.5} \times 78 = 0.688\text{kg}$

**未反应的苯** 200kg，**因此需要加入的苯的总量为**

$$69.33 + 4.245 + 0.688 + 200 = 274.3\text{kg}$$

（1）　**苯的转化率**

**苯的转化量** $= 69.33 + 4.245 + 0.688 = 74.3\text{kg}$

**苯的加入量** $= 274.3\text{kg}$

$\therefore$ **苯的转化率** $X$

$$X = \frac{74.3}{274.3} = 0.2709$$

(2)　**氯苯的收率** $Y$

$$Y = \frac{\text{转化为氯苯的苯量}}{\text{加入的苯量}} = \frac{69.33}{274.3} = 0.2528$$

(3)　**反应的选择性** $S$

$$S = \frac{Y}{X} = \frac{0.2528}{0.2709} = 0.933$$

(4)　**反应生成的氯化氢总量**

**生成氯苯时同时生成的氯化氢**　$\dfrac{100}{112.5} \times 36.5 = 32.4\text{kg}$

**生成二氯苯时同时生成的氯化氢**　$\dfrac{8}{147} \times 36.5 \times 2 = 3.97\text{kg}$

**生成三氯苯时同时生成的氯化氢**　$\dfrac{1.6}{181.5} \times 36.5 \times 3 = 0.966\text{kg}$

**因此,生成的氯化氢总量为**

$$32.4 + 3.97 + 0.966 = 37.35\text{kg}$$

(5)　**反应消耗的氯气总量**

**生成氯苯消耗氯气**　$\dfrac{100}{112.5} \times 71 = 63.11\text{kg}$

**生成二氯苯消耗氯气**　$\dfrac{8}{147} \times 71 \times 2 = 7.728\text{kg}$

**生成三氯苯消耗氢气**　$\dfrac{1.6}{181.5} \times 71 \times 3 = 1.878\text{kg}$

**因此,反应消耗的氯气总量为**

$$63.11 + 7.728 + 1.878 = 72.72\text{kg}$$

**例** 2－40　**氨厂** CO **变换工段的任务是把半水煤气中的** CO **转化为** $H_2$**,反应方程式如下:**

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

半水煤气中 CO 的摩尔分数为 30%，CO 转化反应器中 CO 转化 95%，半水煤气的消耗定额为 $3335m^3(STP)/t_{NH_3}$，$NH_3$ 的产量为 5t/h，求

(1) 转化后的气体(称为变换气)的总流量为多少 $m^3(STP)/h$？

(2) 变换气中，CO 和 $CO_2$ 各为多少 $m^3(STP)/h$？

解：

(1) 变换气总流量 从 CO 变换反应的计量方程可知，CO 变换反应是气相等摩尔反应，反应前后的总摩尔流量不变，变换气总摩尔流量等于半水煤气的总摩尔流量。按题给的生产能力和半水煤气的消耗定额可计算出变换气总流量(等于半水煤气总流量)为

$$5 \times 3335 = 16675m^3(STP)/h$$

(2) 变换气中 CO 的流量和 $CO_2$ 的流量

变换气中 CO 的流量为

$$(5 \times 3335 \times 0.3)(1 - 0.95) = 250.1m^3(STP)/h$$

从 CO 变换反应计量方程可知，每转化 1mol 的 CO 可生成 1mol 的 $CO_2$，因此，变换气中 $CO_2$ 的流量为

$$5 \times 3335 \times 0.3 \times 0.95 = 4752.4m^3(STP)/h$$

## 第六节 利用联系物作物料衡算

生产过程中常有不参加反应的物料，这种物料习惯上称为惰性物料。由于它的数量在反应器的进口、出口物料中没有变化，计算时可以利用它在设备进、出口的数量(质量或摩尔数)不变的关系列物料衡算方程。因此称这种惰性物料为联系物。

采用惰性组分为联系物作物料衡算是常常使用的一种方法，这样做可以使计算简化。有时在同一系统中可能有数个惰性组分，可联合采用以减少误差。但是要注意，当惰性物数量很少，且此组分分析的相对误差又很大时，则不宜选用此惰性组分作为联系物。

**例 2－41　某厂用空气氧化邻二甲苯生产苯酐。原料流量为 205kg/h 邻二甲苯，4500m³(STP)/h 空气。从反应的计量关系可知，生成 1mol 的苯酐需要反应掉 1mol 的邻二甲苯。经化验得到反应器出口气体的组成如下：**

| 组分 | 苯酐 | 顺酐 | 邻二甲苯 | $O_2$ | $N_2$ | 其他 | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %(mol) | 0.65 | 0.04 | 0.03 | 16.58 | 78 | 4.70 | 100 |

**试计算：**

**(1)　邻二甲苯的转化率，苯配的收率、反应的选择性；**

**(2)　苯酐的年产量(年工作日 330 天)。**

**解：因尾气中含有大量的 $N_2$，且 $N_2$ 为惰性组分(不参加反应)，所以选择 $N_2$ 作为物料衡算的联系物。**

**进入反应器的空气中含有 $N_2$**

$$\frac{4500}{22.4}\times 0.792 = 159.1\text{kmol/h}$$

**设反应器出口气体的总流量为 $x$kmol/h，则有**

$$0.78x = 159.1$$

**解得**

$$x = 204\text{kmol/h}$$

**因此，反应器出口气体中含有邻二甲苯：**

$$204\times 0.03\% = 0.06212\text{kmol/h} = (0.06212\times 106)\text{kg/h} = 6.5\text{kg/h}$$

**邻二甲苯的分子量是 106。**

**反应器出口气体中含有苯配**

$$204\times 0.65\% = 1.326\text{kmol/h}$$

**所以，**

**(1)　邻二甲苯转化率**

$$X = \frac{205-6.5}{205} = 0.9680$$

**苯酐的收率**

$$Y = \frac{1.326}{205/106} = 0.686$$

**反应的选择性**

$$S = \frac{Y}{X} = \frac{0.686}{0.968} = 0.71$$

(2) 苯酐的年产量

苯酐的分子量为 148

苯酐产量 $= 1.326 \times 24 \times 330 \times 148 = 1.554 \times 10^6 kg/a = 1554t/a$

例 2-42 用甲烷和氢的混合气完全燃烧来加热锅炉,反应方程式如下:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (1)$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O \quad (2)$$

烟道气的组成如下:

| 组分 | $N_2$ | $CO_2$ | $O_2$ | $H_2O$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|
| %(mol) | 72.19 | 8.12 | 2.44 | 17.25 | 100 |

计算:

(1) 燃料中甲烷与氢气的摩尔比;

(2) 空气与($CH_4 + H_2$)的摩尔比。

解 以 100mol 烟道气为计算基准。则烟道气中含有 $N_2$ 72.19mol,$CO_2$ 8.12mol,$O_2$ 2.44mol,$H_2O$ 17.25mol,进入燃烧室的空气含 $O_2$ 量可用 $N_2$ 作联系物求出:

$$72.19 \times \frac{21}{79} = 19.19mol$$

烟道气中所含 8.12mol$CO_2$ 是由 $CH_4$ 燃烧而来,从反应式(1)可知甲烷消耗 8.12mol 和甲烷燃烧的 $O_2$ 量为 $8.12 \times 2 = 16.24mol$,因此,$H_2$ 燃烧所消耗的 $O_2$ 量为

$$19.19 - 16.24 - 2.44 = 0.51mol$$

由反应方程式(2)知,燃料中氢的量为 $2 \times 0.51 = 1.02mol$。

把计算结果列表如下(以 100mol 烟道气为基准):

| 组分 | 入 | | 出 | 组分 | 入 | | 出 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 燃料/mol | 空气/mol | 烟道气/mol | | 燃料/mol | 空气/mol | 烟道气/mol |
| $H_2$ | 1.02 | 0 | 0 | $CO_2$ | 0 | 0 | 8.12 |
| $CH_4$ | 8.12 | 0 | 0 | $H_2O$ | 0 | 0 | 17.25 |
| $O_2$ | 0 | 19.19 | 2.44 | 合计 | 9.14 | 91.38 | 100 |
| $N_2$ | 0 | 72.19 | 72.19 | | | | |

因此,燃料中甲烷与 $H_2$ 的摩尔比为

$$\frac{8.12}{1.02}=7.96$$

空气与($CH_4+H_2$)的摩尔比为

$$\frac{91.38}{9.19}=9.94$$

例 2－43　天然气蒸汽转化法制造合成氨原料气的示意流程见图 4.11。

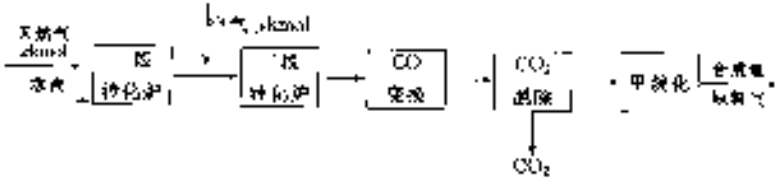


图 2－11　例 2－43 附图

转化炉内进行烃类蒸汽转化反应，以甲烷为例，烃类蒸汽转化的反应方程式为

$$CH_4+H_2O\rightleftharpoons CO+3H_2$$

天然气经一段转化炉转化后继续进入二段转化炉反应，在一段转化炉出口添加空气以配合合成氨原料气中所需的氮气，同时，一段转化气中的一部分氢气遇 $O_2$。燃烧供给系统热量。二段转化后再经一氧化碳变换工序使混合气中的 CO 大部分转化为 $CO_2$ 和 $H_2$，CO 转化为 $CO_2$ 和 $H_2$ 的反应方程式为 $CO+H_2O\rightleftharpoons CO_2+H_2$，变换后的气体进入脱除 $CO_2$ 工序脱除 $CO_2$，再经甲烷化工序除去残存的微量 CO 和 $CO_2$ 后作为合成氨合格原料气。

已知某厂天然气的组成为：

| 组分 | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ | $C_4H_{10}$(正) | $C_4H_{10}$(异) | $C_5H_{12}$(正) | $C_5H_{12}$(异) | $N_2$ | $CO_2$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| %(mol) | 83.20 | 10.00 | 5.16 | 0.69 | 0.50 | 0.06 | 0.05 | 0.33 | 0.01 | 100 |

要求合成氨原料气的组成为：

| 组分 | $H_2$ | $N_2$ | Ar | $CH_4$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|
| %(mol) | 73.97 | 24.64 | 0.31 | 1.08 | 100 |

计算天然气的用量和空气的用量。

解　以 100kmol 合成氨原料气为计算基准。

设天然气用量为 $x$kmol，添加空气量为 $y$kmol。

(1) 作系统 $N_2$ 平衡

以 $N_2$ 为联系物作衡算,作系统 $N_2$ 平衡得

$$0.0033x + 0.79y = 24.64 \quad (A)$$

(2) 作系统氢平衡

甲烷转化制 $H_2$ 的计量关系推导如下:

甲烷蒸汽转化反应过程

$$CH_2 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

CO 变换反应过程 $$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

总过程 $$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$$

用同样的方法可推导出烃类蒸汽转化制 $H_2$ 的计量关系通式为

$$C_nH_{2n+2} + 2nH_2O \rightleftharpoons nCO_2 + (3n+1)H_2$$

因此,100kmol 天然气可提供的理论 $H_2$,为

| 组分 | 烃量/kmol | 可提供的理论氢量/kmol | 组分 | 烃量/kmol | 可提供的理论氢量/kmol |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_4$ | 83.20 | $4 \times 83.20 = 372.80$ | $C_5H_{12}$(正) | 0.06 | $160 \times 0.60 = 96$ |
| $C_2H_6$ | 10.00 | $7 \times 10.00 = 70$ | $C_5H_{12}$(异) | 0.05 | $160 \times 0.50 = 80$ |
| $C_3H_8$ | 5.16 | $10 \times 5.16 = 51.60$ | $N_2$ | 0.33 | 0 |
| $C_4H_{10}$(正) | 0.69 | $13 \times 0.69 = 8.97$ | $CO_2$ | 0.01 | 0 |
| $C_4H_{10}$(异) | 0.50 | $13 \times 0.50 = 6.50$ | 合计 | 100 | 471.63 |

因此,$x$kmol 天然气进料可提供的理论 $H_2$ 为

$$\frac{471.63}{100}x \text{ kmol}$$

燃烧消耗的 $H_2$ 为

$$2 \times 0.21y \text{ kmol}$$

作系统 $H_2$ 平衡得

$$\frac{471.63}{100}x - 2 \times 0.21y = 73.97 + 2 \times 1.08 \quad (B)$$

式中$(2 \times 1.08)$是合成氨原料气中的 $CH_4$ 折合为 $H_2$ 的物质的量(mol)。

(A)式和(B)式联解得到

$$x = 18.92\text{kmol}$$

$$y = 31.1\text{1kmol}$$

因此，制造 100kmol 的合成氨原料气需加入天然气 18.92kmol，一段转化炉出口需添加 31.1 1kmol的空气。

## 第七节　复杂反应体系使用产物、副产物各自的收率数据作物料衡算

在有机化工生产中，除进行主反应外，常伴有若干副反应，生成若干副产物，副反应进行的快慢和多少不易测得，对于这种系统，比较方便的办法是到生产现场或在中间试验厂实测主产物和副产物各自的收率。此收率数据是对应于一定的生产条件（温度、压力、配料比、催化剂种类、空速或反应时间等）的，如果所设计的项目，它的生产条件与实测收率的生产条件相近，就可以使用生产现场或中间试验得到的收率来做物料衡算。

若某产物 $P$ 的收率已知，根据收率的定义式，便可求出一定产量下的加料量。例如有一连串反应，其计量关系为 $A \rightarrow P \rightarrow Q$，已知 $P$ 的摩尔收率 $Y_p = 0.8$，$P$ 的产量为 100kmol/h，根据收率的定义式有

$$Y_p = \frac{\text{转化为 } P \text{ 的 } A \text{ 的物质的量}}{\text{加料中 } A \text{ 的物质的量}} = \frac{\text{产物 } P \text{ 的物质的量}}{\text{加料中 } A \text{ 的物质的量}}$$

因而，$A$ 的加料量 $= \dfrac{P \text{ 的物质的量}}{Y_p} = \dfrac{100}{0.8} = 125\text{kmol/h}$

如果 $A$ 生成 $P$ 的反应不是 1mol$A$ 生成 1mol$P$，例如平行反应 $\begin{cases} A \rightarrow 2P \\ A \rightarrow Q \end{cases}$，已知 $P$ 的摩尔收率 $Y_p = 0.8$，$P$ 的产量 100kmol/h，根据收率的定义有

$$Y_p = \frac{\text{转化为 } P \text{ 的 } A \text{ 的物质的量}}{\text{加料中 } A \text{ 的物质的量}} = \frac{\frac{1}{2} \times \text{产物 } P \text{ 的物质的量}}{\text{加料中 } A \text{ 的物质的量}}$$

因此，$A$ 的加料量 $= \dfrac{\frac{1}{2} \times P \text{ 的物质的量}}{Y_p} = \dfrac{\frac{1}{2} \times 100}{0.8} = 62.5\text{kmol/h}$

如果反应为 $\begin{cases} A \rightarrow 2P \\ A \rightarrow Q \end{cases}$ 或者 $2A \rightarrow P \rightarrow Q$，$Y_p = 0.8$，$P$ 的产量为 100kmol/h，则有

$$Y_p = \frac{2 \times \text{产物 } P \text{ 的物质的量}}{\text{加料中 } A \text{ 的物质的量}}$$

因此，$A$ 的加料量 $\frac{2 \times P \text{ 的物质的量}}{Y_p} = \frac{2 \times 100}{0.8} = 250\text{kmol/h}$

同理，根据收率的定义式，如果已知某产物的收率和加料量，就可以求出某产物的产量来。

下面以丙烯氨氧化法生产丙烯腈的反应器的物料衡算为例，说明这种衡算方法。

例 2－44　丙烯氢氧化法合成丙烯腈的反应是：

$$C_3H_6 + NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CN + 3H_2O$$

除上述主反应外，尚有一系列副反应发生，生成乙腈、氢氰酸、丙烯醛等，其中主要副反应为

生成氢氰酸：

$$C_3H_6 + 3NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 3HCN + 6H_2O$$

生成乙腈：

$$C_3H_6 + \frac{3}{2}NH_3 + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow \frac{3}{2}CH_3{-}CN + 3H_2O$$

生成丙烯醛：

$$C_3H_6 + O_2 \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CHO + H_2O$$

生成二氧化碳：

$$C_3H_6 + \frac{9}{2}O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 3H_2O$$

试作年产 5000t 丙烯腈（公称能力）反应器的物料衡算。计算依据为：

（1）　年产 5300t 丙烯腈；

（2）　年操作日 300 天；

（3）　操作过程中丙烯腈损耗按 3% 计算；

（4）　丙烯原料组成：$C_3H_6$ 85%（mol）

$C_3H_8$ 15%(mol)

(5)　进反应器的原料配比(摩尔比)

$$C_3H_6 : NH_3 : O_2 : H_2O = 1 : 1.05 : 2.3 : 3$$

(6)　反应后的单程收率(%(mol))为

| | | | |
|---|---|---|---|
| 丙烯腈 | 60% | 丙烯醛 | 0.7% |
| 氢氰酸 | 6.5% | $CO_2$ | 12% |
| 乙腈 | 7% | | |

解:各有关物质的分子量为:丙烯 42,丙烯腈 53,氢氰酸 27,乙腈 41,丙烯醛 56,丙烷 44。

(1)　丙烯腈产量为

$$5300 \times 1.03 = 5459\text{t/a}$$

(2)　反应器进料量

a.丙烯

$$\text{丙烯腈产量} = \frac{5459 \times 1000}{300 \times 24} = 758\text{kg/h} = \frac{758}{53} = 14.3\text{kmol/h}$$

因此,丙烯投料量为

$$\frac{14.3}{0.6} = 23.83\text{kmol/h} = 23.83 \times 42 = 1000\text{kg/h}$$

b.氨

$$23.83 \times 1.05 = 25\text{kmol/h} = 25 \times 17 = 425\text{kg/h}$$

c.丙烷

$$\frac{23.83}{0.85} \times 0.15 = 4.205\text{kmol/h} = 4.205 \times 44 = 185\text{kg/h}$$

d.氧

$$23.83 \times 2.3 = 54.81\text{kmol/h} = 54.81 \times 32 = 1754\text{kg/h}$$

e.氮

$$\frac{54.1}{0.21} \times 0.79 = 206.2\text{kmol/h} = 206.2 \times 28 = 5773\text{kg/h}$$

f.水

$$23.83 \times 3 = 71.49\text{kmol/h} = 71.49 \times 18 = 1287\text{kg/h}$$

**(3) 副产物生成量**

a.**氢氰酸**

$$23.83 \times 0.065 \times 3 = 4.647\text{kmol/h} = 4.647 \times 27 = 125.5\text{kg/h}$$

b.**乙腈**

$$23.83 \times 0.07 \times \frac{3}{2} = 2.5\text{kmol/h} = 25 \times 41 = 102.5\text{ks/h}$$

c.**丙烯醛**

$$23.83 \times 0.007 = 0.1668\text{kmol/h} = 0.1668 \times 56 = 9.34\text{kg/h}$$

d.**二氧化碳**

$$23.83 \times 0.12 \times 3 = 8.58\text{kmol/h} = 8.58 \times 44 = 377.5\text{kg/h}$$

**(4) 反应器出口混合气的量**

a.**丙烯**

$$23.83 - \left(14.3 + \frac{1}{3} \times 4.647 + \frac{2}{3} \times 0.5 + 0.1668 + \frac{1}{3} \times 8.58\right) = 3.288\text{kmol/h}$$

$$= 23.288 \times 42 = 138\text{kg/h}$$

b.**氨**

$$25 - (14.3 + 4.647 + 2.5) = 3.553\text{kmol/h} = 3.553 \times 17 = 60.4\text{kg/h}$$

c.**氧**

$$54.8\text{l} - \left(\frac{3}{2} \times 14.3 + 4.647 + 2.5 + 0.1668 + \frac{9}{2} \times \frac{1}{3} \times 8.58\right) = 13.18\text{kmol/h}$$

$$= 13.18 \times 32 = 422\text{kg/h}$$

d.**水**

$$71.49 + (3 \times 14.3 + 2 \times 4.647 + 2 \times 2.5 + 0.1668 + 8.58) = 137.4\text{kmol/h}$$

$$= 137.4 \times 18 = 473\text{kg/h}$$

e.**氮** 206.2kmol/h = 5773kg/h

f.**丙烷** 4.205kmol/h = 185kg/h

g.**丙烯睛** 14.3kmol/h = 758kg/h

h.**氢氰酸** 4.647kmol/h = 125.5kg/h

i.**乙睛** 2.5kmol/h = 102.5kg/h

j.**丙烯醛** 0.1668kmol/h = 9.34kg/h

$k.CO_2$　　$8.58kmol/h = 377.5kg/h$

**由计算结果得到合成反应器物料平衡表如下：**

**反应器进口气体混合物**

| 组分 | 丙烯 | 氨 | 丙烷 | 氧 | 氟 | 水 | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| kg/h | 1000 | 425 | 185 | 1754 | 5773 | 1287 | 10424 |
| %(Wt) | 9.59 | 4.08 | 1.77 | 16.83 | 55.38 | 12.35 | 100 |
| kmol/h | 23.83 | 25 | 4.205 | 54.81 | 206.2 | 71.49 | 385.3 |
| %(mol) | 6.18 | 6.49 | 1.09 | 14.22 | 53.46 | 18.55 | 100 |

**反应器出口气体混合物**

| 组分 | 丙烯 | 氨 | 氧 | 水 | 氮 | 丙烷 | 丙烯腈 | 氢氨酸 | 乙腈 | 丙烯醛 | $CO_2$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| kg/h | 138 | 60.4 | 422 | 2473 | 5773 | 185 | 758 | 125.5 | 102.5 | 9.34 | 377.5 | 10424 |
| %(wt) | 1.32 | 0.58 | 4.05 | 23.73 | 55.38 | 1.77 | 7.27 | 1.2 | 0.98 | 0.09 | 3.62 | 100 |
| kmol/h | 3.288 | 3.553 | 13.18 | 137.4 | 206.2 | 4.205 | 14.3 | 4.647 | 2.5 | 0.1668 | 8.58 | 397.8 |
| %(mol) | 0.826 | 0.89 | 3.31 | 34.54 | 51.78 | 1.06 | 3.60 | 1.17 | 0.63 | 0.042 | 216 | 100 |

**例** 2－45　**乙烯氧化制环氧乙烷的反应器中进行如下反应：**

$$C_2H_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow C_2H_4O$$

$$C_2H_4 \rightarrow + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

**反应器进口混合气体的流量为** $45000m^3$(STP)/h**，组成如下：**

| 组分 | $C_2H_4$ | $N_2$ | $O_2$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|
| %(mol) | 3.5 | 82.0 | 14.5 | 100 |

**乙烯的转化率为** 32%**，反应选择性为** 69%**，求反应器出口气体的组成和流量。**

**解**　**环氧乙烷的收率** $= 0.32 \times 0.69 = 0.2208$

$CO_2$ **的收率** $= 0.32(1 - 0.69) = 0.0992$

**因此，反应器出口气体各组分的流量为**

**乙烯**　　$\frac{45000}{22.4} \times 0.035(1 - 0.32) = 47.81kmol/h$

**环氧乙烷**　　$\frac{45000}{22.4} \times 0.035 \times 0.2208 = 15.53kmol/h$

$CO_2$ $\frac{45000}{22.4} \times 0.035 \times 0.0992 \times 2 = 13.95\text{kmol/h}$

$H_2O$ $\frac{45000}{22.4} \times 0.035 \times 0.0992 \times 2 = 13.95\text{kmol/h}$

$N_2$ $\frac{45000}{22.4} \times 0.82 = 1647.3\text{kmol/h}$

$O_2$ $\frac{45000}{22.4} \times 0.145 - \left(\frac{1}{2} \times 15.53 + \frac{3}{2} \times 13.95\right) = 262.6\text{kmol/h}$

**反应器的物料平衡表如下：**

| 组分 | 进口气体 | | | | 出口气体 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | kmol/h | %(mol) | kg/h | %(wt) | kmol/h | %(mol) | kg/h | %(wt) |
| 乙烯 | 70.31 | 3.5 | 1968.7 | 3.429 | 47.81 | 2.458 | 1338.7 | 2.332 |
| 环氧乙烷 | 0 | 0 | 0 | 0 | 15.53 | 0.7753 | 683.1 | 1.19 |
| $CO_2$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 13.95 | 0.6966 | 613.8 | 1.07 |
| 水 | 0 | 0 | 0 | 0 | 13.95 | 0.6966 | 251.1 | 0.437 |
| 氮 | 1647.3 | 82.0 | 46124.4 | 80.336 | 1647.3 | 82.26 | 46124.5 | 80.34 |
| 氧 | 291.3 | 14.5 | 9321.6 | 16.24 | 262.6 | 13.11 | 8403.2 | 14.64 |
| 合计 | 2008.9 | 100 | 57414.6 | 100 | 2001.1 | 100 | 57414.6 | 100 |

# 第八节　带有物料循环的流程的物料衡算

**带有物料循环的流程可用图 2 – 12 表示。**



**图 2 – 12　带有物料循环的流程示意图**

对循环系统来说，有单程转化率、单程收率和总转化率、总收率之分，单程转化率和单程收率指物料通过反应器一次所达到的转化率和收率，而总转化率和总收率是指新鲜原料从进入系统（图中的虚线方框为系统边界）起到离开系统止所达到的转化率和收率，由于原料循环，新鲜原料在系统内经过反应器若干次，达到的转化率和收率当然比经过反应器一次达到的转化率和收率高，所以有下面的关系：

$$\text{总转化率} > \text{单程转化率}$$

和

$$\text{总收率} > \text{单程收率}$$

按照单程转化率和总转化率的定义，可写出有物料循环的流程的单程转化率和总转化率计算式如下：

$$\text{单程转化率} = \frac{\text{转化的关键组分 } A}{\text{反应器入口的关键组分 } A} = \frac{\text{转化的 } A}{(\text{FF} + \text{RC})\text{流股中的 } A} \tag{2-48}$$

$$\text{总转化率} = \frac{\text{转化的关键组分 } A}{\text{新鲜原料中的关键组分 } A} = \frac{\text{转化的 } A}{\text{FF 流股中的 } A} \tag{2-49}$$

比较上述两个式子，亦可明显看出总转化率 > 单程转化率。

连续操作是一个稳态过程，其积累项为零，若以图中虚线方框为界，列循环系统的物料平衡方程，则有如下关系：

新鲜原料流股的总质量 = 产品流股的总质量 + 排放流股的总质量

和新鲜原料流股的总物质的量 − 反应中总物质的量减小值

= 产品流股的总物质的量 + 排放流股的总物质的量

对惰性组分（即不参加反应的组分）有如下关系：

新鲜原料流股中惰性组分的质量（或物质的量）

= 产品流股中惰性组分的质量（或物质的量）+ 排放流股中惰性组分的质量（或物质的量）

对参加反应的组分，有如下关系：

新鲜原料流股中 $i$ 组分的质量（或物质的量）− 反应掉的 $i$ 组分质量（或物质的量）

= 产品流股中 $i$ 组分的质量（或物质的量）+ 排放流股中 $i$ 组分的质量（或物质的量）

作为循环系统的物料衡算的工业实例，下面给出氨合成系统的物料衡算。氨合成系统的示意流程见图 2－13，流程简述如下：

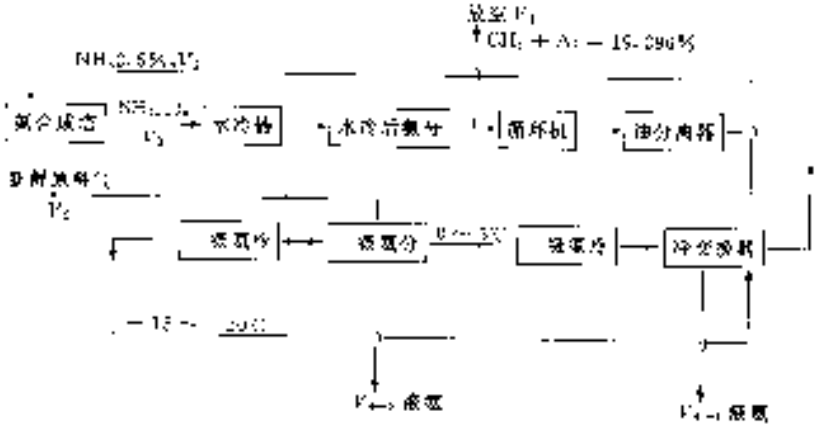


图 2－13　氨合成系统流程示意图

合成塔出口的混合气体经水冷器冷却后进入水冷后氨分离器，将油及少量液氨分离下来，然后经循环机、油分离器进入冷交换器和一级氨冷器，将气体冷却至 0～－5℃，冷却后的混合气体进入一级氨分离器，分离已冷凝下来的液态氨，在一级氨分离器内，混合气与精制的原料气（氮氢混合气）汇合，一同进入二级氨冷器进一步冷却到－15℃－20℃，混合气中又有一部分气氨冷凝。然后，混合气体进入冷交换器，在冷交换器下部空间把冷凝的氨分离出来后，其余气体流经冷交换器上部与从油分离器来的热气体换热，温度升高后返回合成塔，如此不断循环、液氨在第一氨分离器和第二氨分离器底部排出。为了排放惰性气体，在水冷后氨分离器气体出口处设置系统放空阀。

例 2－46　作氨的合成系统的物料密算。已知条件为：

（1）　新鲜原料气的组成如下

| 组分 | $H_2$ | $N_2$ | $CH_4$ | Ar | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|
| %（mol） | 73.279 | 24.558 | 1.420 | 0.263 | 100 |

（2）　氨合成塔入口气体中含氨 2.5%（摩尔分数，下同）；

（3）　氨合成塔出口气体中含氨 11%；

（4）　放空气体中（$CH_4$ + Ar）的含量为 19.296%；

（5）　忽略气体在液氨中的溶解；

(6)　因水冷后氨的冷凝量很小,近似地把塔出口气体中的氨含量与放空气中的氨含量视为相等。

解　取 $1000m^3$(STP)新鲜原料气为衡算基准。

(1)　放空气量 $V_1$ 及组成　作系统的惰性气平衡得

新鲜气带入的惰性气 = 放空气带出的惰性气

$$\therefore \quad V_o(0.01420+0.00293)=0.19296V_1$$

已知

$$V_o=1000m^3(\text{STP})$$

解得

$$V_1=\frac{1000(0.01420+0.00293)}{0.19296}=88.775m^3(\text{STP})$$

放空气组成的计算：

已知 $NH_3$、($CH_4$ + Ar)的摩尔分数分别为 11% 和 19.296%,以及 $N_2$ 与 $H_2$ 的摩尔比为 24.558∶73.729,因而($N_2$ + $H_2$)的摩尔分数为

$$1-(0.11+0.19296)=0.69704$$

$$H_2\text{ 的摩尔分数}=0.69704\times\frac{73.729}{24.558+73.729}=0.5227$$

$$N_2\text{ 的摩尔分数}=0.69704\times\frac{24.558}{24.558+73.729}=0.17426$$

$$CH_4\text{ 的摩尔分数}=0.19296\times\frac{1.42}{1.42+0.293}=0.1599$$

$$\text{Ar 的摩尔分数}=0.19296\times\frac{0.293}{1.42+0.293}=0.03302$$

由此得到放空气的组成为

| 组分 | $H_2$ | $N_2$ | $CH_3$ | $CH_4$ | Ar | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| %(mol) | 52.278 | 17.426 | 11 | 15.99 | 3.302 | 100 |

(2)　总产氨量 $V_4$　　从合成氨反应方程式 $N_2+3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ 可以看出,每反应生成 1 体积氨气,系统总体积减少(1 + 3 - 2)/2 = 1 体积。

作系统总平衡得

新鲜气体积 - 由于反应而减小的体积 =

放空气体积 + 冷凝为产品排出的气氨体积

因反应生成的气氨等于($V_4$ + 0.11$V_1$)$m^3$(STP),故由于反应而减小的体

积为$(V_4 + 0.11V_1) \times 1$,将其代入系统总平衡式得

$$V_0 - (V_4 + 0.11V_1) \times 1 = V_1 + V_4$$

而 $V_0 = 1000\text{m}^3(\text{STP})$, $V_1 = 88.775\text{m}^3(\text{STP})$

代入数据后解得 $V_4$ 的值为

$$V_4 = V_4 - 1 + V_{4-2} = 450.73\text{m}^3(\text{STP})$$

(3) 氨合成塔出口气量 $V_3$ 和入气量

∵反应减少的体积 $= V_2 - V_3$

$\therefore V_2 - V_3 = (V_4 + 0.11V_1) \times 1$ (A)

又,由系统的氨平衡有

合成反应生成的氨 = 系统排出的氨

而系统排出的氨 $= V_4 + 0.11V_1$,合成反应生成的氨 $= 0.11V_3 - 0.025V_2$,因此

$$0.11V_3 - 0.025V_2 = V_4 + 0.11V_1 \quad \text{(B)}$$

代入 $V_1$ 和 $V_4$ 的值后联解式(A)和式(B)得

$$V_2 = 6013.6\text{m}^3(\text{STP})$$

$$V_3 = 5553.024\text{m}^3(\text{STP})$$

(4) 氨合成塔入口气体组成 作系统 $H_2$ 平衡得:

合成塔进口含 $H_2$ - 塔出口合 $H_2$ = 新鲜气带入 $H^2$ - 放空气带出 $H_2$

$\therefore$ 塔进口含 $H_2$ = 新鲜气带入 $H_2$ - 放空气带出 $H_2$ + 塔出口合 $H_2$

$$= 0.73729V_o - 0.52278V_1 + 0.52278V_3$$

$$= 0.73729 \times 1000 - 0.52278 \times 88.775 + 0.52278 \times 5553.024$$

$$= 3593.89\text{m}^3(\text{STP})$$

作系统 $N_2$ 平衡得:

塔进口合 $N_2$ = 新鲜气带入 $N_2$ - 放空气带出 $N_2$ + 塔出口含 $N_2$

$$= 0.24558V_o - 0.17426V_1 + 0.17426V_3$$

$$= 0.24558 \times 1000 = 0.17426 \times 88.775 + 0.17426 \times 5553.024$$

$$= 1197.78\text{m}^3(\text{STP})$$

作塔进、出口 $CH_4$ 平衡得:

塔进口含 $CH_4$ = 塔出口含 $CH_4 = 0.15994V_3 = 0.15994 \times 5553.024 = 888.2\text{m}^3$

(STP)

作塔进、出口 Ar 平衡得：

塔进口含 Ar = 塔出口含 Ar = $0.03302V_3 = 0.03302 \times 5553.024 = 183.36\text{m}^3$ (STP)

作系统氨平衡得：

塔出口合氨 − 塔进口含氨 = 系统排出的氨 − 放空气带出的氨

∴　塔进口含氮 = 塔出口合氨 − 系统排出的氨 − 放空气带出的氨

$$= 0.11V_3 - V_4 - 0.11V_1$$

$$= 0.11 \times 0.5553.024 - 450.73 - 0.11 \times 88.775$$

$$= 150.337\text{m}^3\text{(STP)}$$

塔进口气体中各组分的量和摩尔分数如下；

| 组分 | $H_2$ | $N_2$ | $NH_3$ | $CH_4$ | Ar | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m^3$ (STP) | 3593.89 | 1197.78 | 150.337 | 888.2 | 183.36 | 6013.6 |
| % (mol) | 59.76 | 19.92 | 2.5 | 14.77 | 3.049 | 100 |

# 第九节　多步串联过程的物料衡算

对多步串联过程，一般是按生产过程的顺序从前向后依次计算，下面通过甲烷蒸汽转化制 $H_2$ 过程的物料衡算说明这种计算方法。甲烷蒸汽转化制 $H_2$ 过程的示意流程见图 2 − 14。

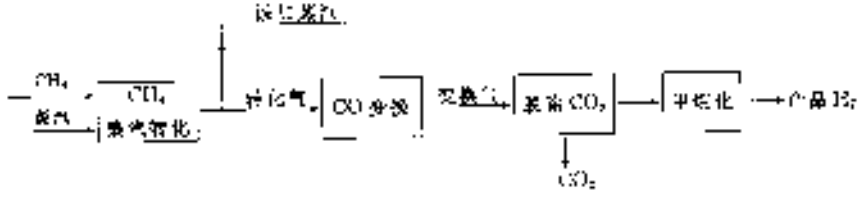


图 2 − 14　甲烷蒸汽转化制 $H_2$ 过程示意流程

整个流程由 $CH_4$ 蒸汽转化、CO 变换、脱除 $CO_2$ 和甲烷化各工序串联而成，各工序的简单情况介绍如下：

(1) $CH_4$ 蒸汽转化　主反应为

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$$

还有其他副反应，转化气是多种反应的平衡混合物，平衡混合物各组分间也互相反应，有两个独立方程式：

$$CO + H_2O \overset{K_{p_1}}{\rightleftharpoons} CO_2 + H_2$$

$$CO + 3H_2 \overset{K_{p_2}}{\rightleftharpoons} CH_4 + H_2O$$

转化气中各组分符合上述平衡关系。甲烷蒸汽转化过程在 500℃、0.507MPa 下进行，500℃下，$K_{p_1} = 1.202$，$K_{p_2} = 0.0158 atm^{-2}$①。

(2) CO 变换　CO 变换反应方程为 $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$，CO 转化率 95%，操作条件下 CO 变换的平衡常数为 9.03。

(3) 脱除 $CO_2$　脱除 $CO_2$ 工段用吸收剂脱除变换气中的 $CO_2$，$CO_2$ 脱除率按 100%考虑。

(4) 甲烷化　甲烷化反应脱除混合气体中微量 CO 的反应方程式为

$$CO + 3H_2 \longrightarrow H_2O + CH_4$$

CO 脱除率 100%。

甲烷蒸汽转化的原料配比为 $CH_4 : H_2O = 1 : 2.5$，下面作此多步串联过程的物料衡算，求制取 100mol $H_2$ 所需要加入的甲烷量和蒸汽的量。

(1)求生产 100mol $H_2$ 所需要的甲烷投料量

先求 1mol 甲烷进料所能得到的 $H_2$ 的物质的量(mol)，然后再换算为制取 100mol$H_2$ 所需的甲烷进料量。

现以 1mol 甲烷进料为基准，按生产过程从前向后依次计算。

a.甲烷的蒸汽转化

转化气中各组分的物质的量分别用下面的符号表示：

① 1atm = 101325Pa

| $CH_4$ | $H_2O$ | $CO_2$ | $H_2$ | CO |
|---|---|---|---|---|
| $x$ | $y$ | $a$ | $b$ | $c$ |

作 $H_2$ 平衡得　　$2.5\times1+1\times2=2x+y+b$

作碳原子平衡得　　$1=x+a+c$

作 $O_2$ 平衡得　　$2.5\times0.5=y\times0.5+a\times1+c\times0.5$

整理得到下面的方程组　　$b=4.5-2x-y$　　(A)

$$a=x-y+1.5 \qquad (B)$$

$$c=y-2X-0.5 \qquad (C)$$

转化气总物质的量(mol) $=x+y+a+b+c$，把(A)、(B)、(C)式代入并整理后得到转化气的总物质的量(mol)为$(5.5-2x)$。

由于转化气中各组分符合上面提到的平衡关系，因此有：

$$K_{p_1}=1.202=\frac{p_{CO_2}p_{H_2}O}{p_{CO}p_{H_y}}=\frac{\left(\frac{x-y+1.5}{5.5-2x}\right)p\times\left(\frac{4.5-2x-2}{5.5-2x}\right)p}{\left(\frac{y-2x-0.5}{5.5-2x}\right)p\times\left(\frac{y}{5.5-2x}\right)p}$$

$$=\frac{(x-y+1.5)(4.5-2x-y)}{y(y-2x-0.5)} \qquad (D)$$

$$K_{p_2}=0.0158=\frac{p_{CH_4}p_{H_2O}}{p_{CO}p_{H_2}^3}=\frac{\left(\frac{x}{5.5-2x}\right)p\times\left(\frac{y}{5.5-2x}\right)P}{\left(\frac{y-2x-0.5}{5.5-2x}\right)P\times\left(\frac{4.5-2x-y}{5.5-2x}\right)^3p^3}$$

$$=\frac{xy(5.5-2x)^2}{(y-2x-0\cdot5)(4.5-2x-y)^3p^2} \qquad (E)$$

已知 $p=0.507\text{MPa}=5\text{atm}$，把 $p=5\text{atm}$ 代入(E)式，并用试差法联解式(D)和式(E)得到 $x$ 和 $y$ 的值为

$$x=0.1435\text{mol} \qquad y=1.347\text{mol}$$

把 $x$ 和 $y$ 的值代入(A)、(B)、(C)式解得

$$a=0.2965\text{mol}$$

$$b=2.866\text{mol}$$

$$c=0.56\text{mol}$$

因此，以 $1\text{mol}CH_4$ 进料为基准的转化气量及其组成如下：

| 组分 | $H_2$ | $CO_2$ | CO | $H_2O$ | $CH_4$ | 合计 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| mol | 2.866 | 0.2965 | 0.56 | 1.347 | 0.1435 | |
| %(mol) | 55.4 | 5.85 | 10.5 | 25.7 | 2.74 | 100 |

b.CO 变换后　因 CO 变换率为 95%，对每 1mol$CH_4$ 进料，变换后的气体中含 $H_2$ 的物质的量为

$$2.866 + 0.56 \times 0.95 = 3.40\text{mol}$$

c.甲烷化后　甲烷化反应是消耗 $H_2$ 的，对 1mo　l$CH_4$ 进料，甲烷化过程所消耗的 $H_2$ 的物质的量为

$$0.56(1 - 0.95) \times 3 = 0.084\text{mol}$$

因此，1mol$CH_4$ 进料可制得的成品 $H_2$ 的量为

$$3.40 - 0.084 = 3.316\text{mol}$$

由此可求得生产 100mol$H_2$ 所需的 $CH_4$ 的进料量为

$$\frac{1}{3.316} \times 100 = 30.16\text{mol}$$

(2)　计算需添加的蒸汽量　添加的蒸汽的目的是增大反应物的含量，合在操作条件下 CO 的变换言之率能达到要求。现以平衡转化率为 95%计算需要添加的蒸汽量。实际上，反应器内所进行的反应是未达平衡的(如反应达到平衡状态则需要无限大的反应体积)，所，如果要求实际变换率为 95%，则平衡转化率必须大于 95%，因而实际添加的蒸汽量必须大于按平衡转化率为 95%计算出来的添加蒸汽量。

先计算 100mol CO 变换反应器进料需要添加的蒸汽量。

设添加蒸汽量为 $y$mol，若平衡转化率为 95%，则平衡时各组分的物质的量(mol)分别为

$H_2$　　$54 + 10.5 \times 0.95 = 65.4$

$CO_2$　　$5.85 + 10.5 \times 0.95 = 15.8$

CO　　$10.5 \times 0.05 = 0.53$

$CH_4$　　2.74

$H_2O$　　$25.7 + y - 10.5 \times 0.95 = 15.7 + y$

$$K_p = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} = \frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} = \frac{15.8 \times 65.4}{0.53(15.7 + y)} = 9.03$$

解得

$$y = 200\text{mol}$$

因此，100mol 变换反应器进料所需添加的蒸汽量为 200mol，需换算为生产 100mol $H_2$ 需添加的蒸汽量，下面进行换算。

前已算出，变换反应器进料中 CO 的摩尔分率为 10.5%，并且也算出，对每 lmol $CH_4$ 进料，进变换反应器的 CO 是 0.56mol，因此，对每 lmolC $H_4$ 进料，需添加的蒸汽量为

$$\frac{0.56}{0.105} \times \frac{200}{100} = 10.67\text{mol}$$

前面已算出，每生产 100mo l$H_2$ 的甲烷进料量为 30.16mol，因此，生产 100mol $H_2$ 需添加的蒸汽量为

$$10.67 \times 30.16 = 321.7\text{mol}$$

(3)　各段物料量(以生产 100mol$H_2$ 为基准)

a.进料

| | |
|---|---|
| $CH_4$ | 30.16mol |
| $H_2O$ | $30.16 \times 2.5 = 75.39\text{mol}$ |

b.$CH_4$ 蒸汽转化后

| | |
|---|---|
| $H_2$ | $2.866 \times 30.16 = 86.44\text{mol}$ |
| $CO_2$ | $0.2965 \times 30.16 = 8.942\text{mol}$ |
| CO | $0.56 \times 30.16 = 16.89\text{mol}$ |
| $H_2O$ | $1.347 \times 30.16 = 40.63\text{mol}$ |
| $CH_4$ | $0.1435 \times 30.16 = 4.328\text{mol}$ |

C.CO 变换后　CO 变换的物质的量为

$$0.56 \times 0.95 \times 30.16 = 16.05\text{mol}$$

因此，CO 变换后的气体中，各组分的物质的量为

| | |
|---|---|
| $H_2$ | $8644 + 16.0 = 102.49\text{mol}$ |
| $CO_2$ | $8.942 + 16.05 = 24.97\text{mol}$ |

| | |
|---|---|
| CO | 16.89 – 16.05 = 0.84mol |
| $H_2O$ | 40.63 + 321.7 – 16.05 = 346.28mol |

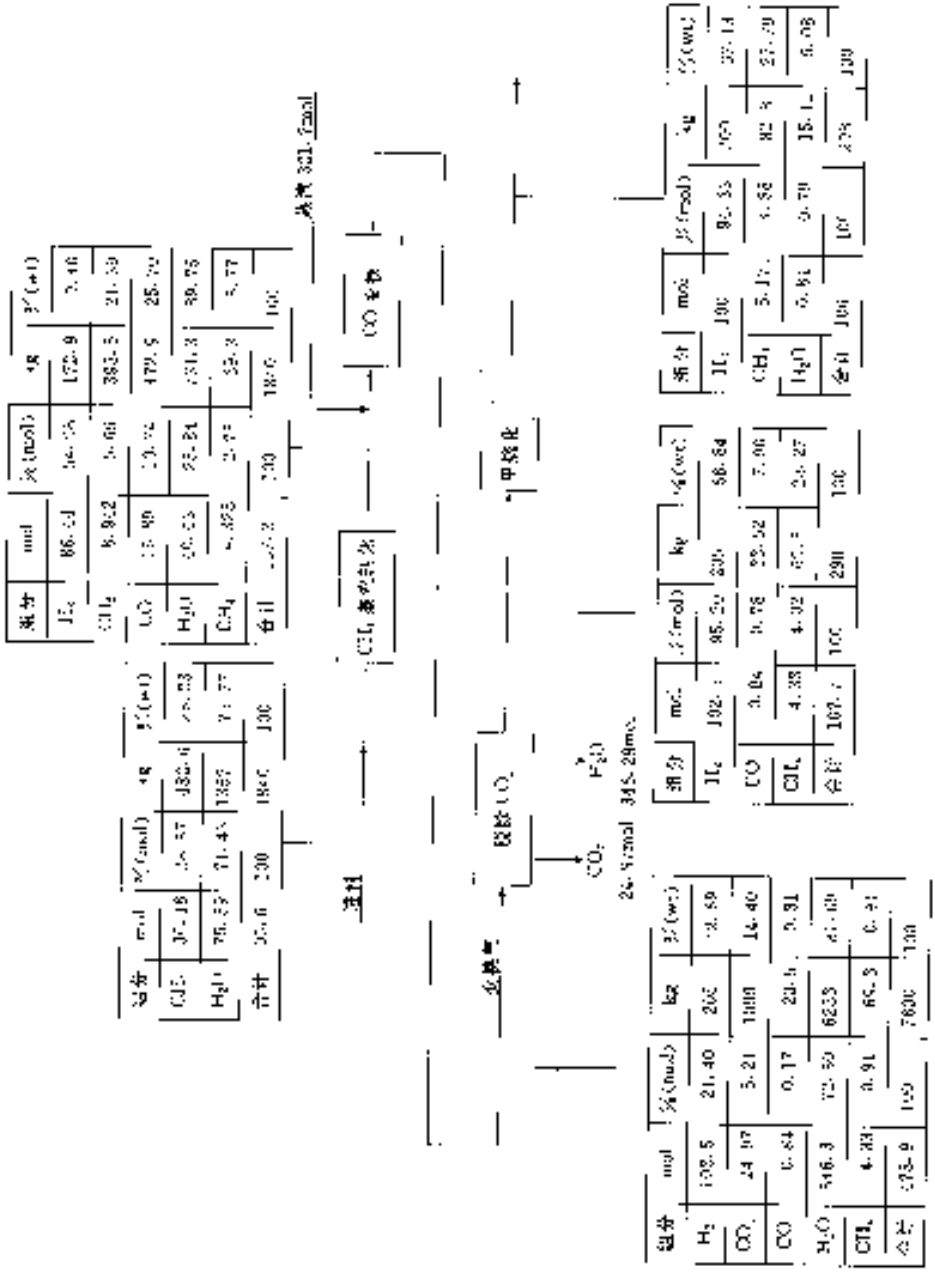


**图 2 – 15　物料平衡图**

$CH_4$　　4.328mol

d.**脱除 $CO_2$ 后的气体**

$H_2$　　102.49mol

CO　　0.84mol

$CH_4$　　4.328mol

e.**甲烷化后的气体**

$H_2$　　$102.49 - 3 \times 0.84 = 100$mol

$CH_4$　　$4.328 + 0.84 = 5.175$mol

$H_2O$　　0.84mol

**(4)　物料平衡图(见图 2 - 15)**

# 第三章　能量衡算

## 第一节　能量衡算概述

在化工生产中,能量的消耗是一项重要的技术经济指标,它是衡量工艺过程、设备设计、操作制度是否先进合理的主要指标之一。

能量衡算有两种类型的问题,一种是先对使用中的装置或设备,实际测定一些能量,通过衡算计算出另外一些难以直接测定的能量,由此作出能量方面的评价,即由装置或设备进出口物料的量和温度,以及其它各项能量,求出装置或设备的能量利用情况;另一类是在设计新装置或设备时,根据已知的或可设定的物料量求得未知的物料量或温度,和需要加入或移出的热量。

能量衡算的基础是物料衡算,只有在进行完备的物料衡算后才能作出能量衡算。

本章在讨论能量之前,先要讨论与能量衡算有关的一些量;确定和计算各种形式能量的方法,其中主要有热、功、焓和内能;讨论能量衡算如何用于实际问题;其中,反应过程的能量衡算是讨论的一个重要方面。

### 一、能量的形式

能量衡算也象物料衡算那样,要用到守恒的概念,也就是要计算进入的能量和离开的能量,因此就要分清不同的能量形式和表示的方法。

(一)动能($E_k$)

运动着的物体具有动能,其值为

$$E\mathrm{k} = \frac{mu^2}{2}$$

式中　$m$ 为物体的质量，$u$ 为物体的速度。

对于快速运动的体系，动能是重要的，但通常化工生产中流动速度不高的体系，动能有时可以忽略。如果物料进出体系时速度很高，如喷嘴、锐孔出来的喷射流，动能就很大。

（二）位能（$Ep$）

物体自某一基准面移高到一定距离，由于这种位移而具有的能量，称为位能，其值为

$$Ep = mgZ$$

式中　$Z$ 为离基准面的高度，$g$ 为重力加速度，$m$ 为物质的质量。

由于多数化学过程是在地表或接近地表进行的，所以不论体系本身还是进出物料都不会有很大的位能。

（三）内能（$U$）

内能是指物体除了宏观的动能和位能外所具有的能量。它是由于分子移动、振动、转动、分子间的引力和斥力作用而具有的能量。物质的内能是它的状态（温度、比容、压力、组成）函数，除非在指定的条件下，否则不能计算某个分子具有多少内能。

对于纯组分，内能可表示成与温度和比容间的函数关系：

$$U = U(T, V)$$

取全微分，得

$$dU = \left(\frac{\sigma U}{\sigma T}\right)_v \mathrm{d}T + \left(\frac{\sigma U}{\sigma V}\right)_r dV \tag{3-1}$$

其中$(\sigma U/\sigma T)_v$ 为恒容热容，以 $C_v$ 表示，在多数实际问题中$(\sigma U/\sigma V)_T$ 这一项是很小的，所以方程右面的第二项可以忽略，因此，内能可由下式计算：

$$\mathrm{U}_2 - \mathrm{U}_1 = \int_{T1}^{T2} \mathrm{C}_v dT \tag{3-2}$$

我们只能计算内能的差，或计算相对于某个参考态的内能，但无法计算内能的绝对值。

## 二、几个与能量衡算有关的重要物理量

### (一)热量($Q$)

温度不同的两物体相接触或靠近，热量从热(温度高)的物体向冷(温度低)的物体流动，这种由于温度差而引起交换的能量，称为热量。因此对于热量要明确两点，第一，热量是一种能量的形式，是传递过程中的能量形式，第二，一定要有温度差或温度梯度，才会有热量的传递。

### (二)功($W$)

功是力与位移的乘积。在化工中常见的有体积功(体系体积变化时，由于反抗外力作用而与环境交换的功)、流动功(物系在流动过程中为推动流体流动所需的功)以及旋转轴的机械功等。以环境向体系作功为正、反之为负。

功和热量都是能量传递的两种不同形式，它们不是物系的性质，因此不能说体系内或某物体有多少热量或功。

功和热量的单位在 SI 制中为焦耳，除此以外，公制中的卡或千卡、英制中的英热单位(Btu)还常有使用，应注意它们之间的换算关系。

### (三)焓($H$)

这是我们在能量衡算中经常遇到的一个变量，它的定义是：

$$H = U + PV$$

式中 $P$ 为压力，$V$ 为容积。对于纯物质，焓可表示成温度和压力的函数：

$$H = H(T, P)$$

对 $H$ 全微分：

$$dH = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_P \mathrm{d}T + \left(\frac{H}{\partial P}\right)_T \mathrm{d}P \qquad (3-3)$$

其中$(\partial H/\partial T)_P$ 为恒压热容，以 $C_P$ 表示，在多数实际场合，$(\partial H/\partial P)_T$ 很小，故上式右边第二项可忽略，因此焓差可表示成

$$\mathrm{H_2} - \mathrm{H_1} = \int_{T_1}^{T_2} \mathrm{C}_P dT \qquad (3-4)$$

对于高压过程，$(\partial H/\partial P)_T$ 不能忽略，应由实验数据确定其大小。对于理想气体，焓仅是温度的函数，而与压力、容积的变化无关。焓和内能一样，都是热力学函数中的状态函数，这种状态函数与过程的途径无关，只与所处的状态有关。这一点对于我们分析问题是极为重要的。例如，对于一些内部变化复杂的体系，如下图所示，

$$\frac{\text{进口物料}}{T_{进},V_{进},P_{进}}\rightarrow\boxed{\text{处于稳态的体系}}\frac{\text{出口物料}}{T_{出},V_{出},P_{出}}$$

进、出口物料的参数不相同，难以分析其变化的细节，因此，使用与途径无关的函数焓和内能就很有用处。热与功没有这种性质，它们的大小与途径有关。

既然焓是用来表达流动系统中能量的适当形式，因此为了解决问题方便，科技工作者编制了许多形式的焓值表，并提出估算相变热的方法，其中重要的有：

①水蒸气表　水蒸气在化工生产中最常遇到，有关它的性质参数已制成几种图表，称作水蒸气表，常用的有过热水蒸气表和饱和水蒸气表两种。我们从附录的过热水蒸气表可见，每一对温度和压力值便有一个比焓值 $h$，当改变温度或压力时，焓值连续变化。可见，焓值与温度和压力两个因素都有关系。在表中另外还有一个参数，即比容 $v$，这样总共有四个参数，即 $P$、$T$、$h$、$v$ 当 $P$、$T$ 确定后，另两个就只能有一个是可以指定的，另一个是随变的。比如某蒸汽的 $v=0.9243$，$h=742.5$，可查得相应的 $T=320℃$，$P=3.0\text{kg/cm}^2$。

在饱和水蒸气表中，可查得水汽化时的焓变 $\Delta h_{汽化}$（蒸汽的冷凝热 $\Delta h_{冷凝}=-\Delta h_{汽化}$）。

②气体焓值表　一些常用的气体，如空气和弗里昂的焓值也已有专门的数据表可查，表的意义与水蒸气表相同。附录中有一张空气的焓值表，基准温度为 298K，例如当 $T=500\text{K}$、$h=502.6\text{kJ/kg}$，可查得 $P=1.5\text{MPa}$，$v=0.1081\text{m}^3/\text{kg}$。

③相变焓　当物态有相交时，能量的变化通常是很显著的。当这种相变发生在定压条件或稳态流动过程，此时能量的变化也是一种焓变，称为相变

焓，或称为相变热。

在附录中有许多有机物及无机物的汽化热（焓）和熔化热（焓）的数据。

关于相变热的详细讨论可见本章有关相变热计算的内容。

（四）热容

热容是一定量的物质改变一定的温度所需要的热量，可以看作是温度差 $\triangle T$ 和引起温度变化的热量 $Q$ 之间的比例常数，即

$$Q = mC\triangle \mathrm{T} \tag{3-5}$$

式中 $C$ 为热容，$m$ 为物质的质量（或摩尔数），热容是温度的函数，故可将上式写成

$$dQ = mC(T)\,dT \tag{3-6}$$

经积分可得到通用的形式：

$$Q = m\int_{T_i}^{T_f} C(T)\,\mathrm{d}t \tag{3-7}$$

式中 $T_i$ 和 $T_f$ 为所包区间的初温和终温。

常用的有两种热容，即恒压热容和恒容热容，它们的定义分别是

$$C_p \equiv \left(\frac{\sigma Q}{\sigma T}\right)_P \tag{3-8}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\sigma T}\right)_v \tag{3-9}$$

在此热容用偏微分，是因为热容与压力、容积有关，对（3-8）、（3-9）两式积分，可知对恒压过程为：

$$Q = m\int_{T_i}^{T_f} C_p(T)\,\mathrm{d}T \tag{3-10}$$

对恒容过程为：

$$Q = m\int_{T_i}^{T_f} C_r(T)\,\mathrm{d}T$$

(3 – 11)

(3 – 10)、(3 – 11)两式是联系热量、热容和温度区间($T_f - T_i$)三者的基本方程。

通常热容是每千克或每摩尔为基准来表示的。

对于恒压过程,传给体系的热量等于体系的焓变,所以:

$$C_p = \left(\frac{\sigma Q}{\sigma T}\right)_p = \left(\frac{\sigma H}{\sigma T}\right)_p \tag{3-12}$$

积分得

$$\Delta H = m\int_{T_i}^{T_f} C_p \mathrm{d}T \tag{3-13}$$

如将该温度范围内的热容值看作常数,则:

$$\Delta H = mC_p\Delta T$$

关于热容值的具体计算方法见本章第三节的内容。

## 第二节　能量衡算的基本方法及步骤

根据能量守恒原理,能量衡算的基本方法可表示为:

输入的能量 – 输出的能量 = 积累的能量

(3 – 14)

由于物质具有各种形式的能量,因此作能量衡算时也应注意输入输出体系的各种能量,(3 – 14)式中各项指的都是‘总能量’,因为总能量中某部分能量并不总是守恒的,例如‘进热’往往不等于‘出热’。

### 一、总能量衡算

不同过程的总能量衡算分别讨论如下。

## (一)连续稳定流动过程的总能量衡算

图 5 – 1 表示物料的流动过程,它有一段粗细不同的流体输送管路,管路中流体作连续稳定的流动,管路上装有一台泵,泵对流体作功,加热器向流体供给热能。下面对该流动体系作能量衡算。

体系以进、出口管①、②点为基准面。由于体系为连续稳定流动,所以进、出物料量相等,即 $m_1 = m_2 = m$。

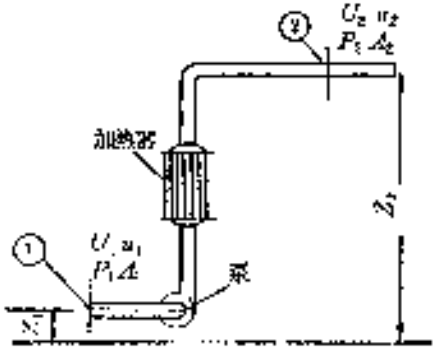



图 5 – 1　物料流动

体系输入和输出的能量有下列各项(以 1 千克物料为基准):

| | 输　入 | 输　出 | | 输　入 | 输　出 |
|---|---|---|---|---|---|
| 内　能 | $U_1$ | $U_2$ | 物料量 | $m_1 = 1$ | $m_2 = 1$ |
| 动　能 | $E_{K1} = \frac{u_1^2}{2}$ | $E_{K2} = \frac{u_2^2}{2}$ | 传给每千克流体的热量 | $Q$ | |
| 位　能 | $E_{p1} = gZ_1$ | $E_{p2} = gZ_2$ | 泵输给 1 千克流体的功 | $W$(环境向体系作功) | |
| 流动功(推动流作进出所需的功) | $P_1 V_1$ | $P_2 V_2$ | | | |

其中流动功为推动流体进出所需的功,$P_1$ 为基准面①处的压力,$V_1$ 为比容($m^3/kg$),$A^1$ 为①处截面积,1 千克流体推进的距离为

$$L_1 = \frac{V_1}{A_1} m$$

推动流体的作用力为 $P_1 A_1$,故所做的功为

$$\text{输入的流动功} = P_1 A_1 L_1 = P_1 A_1 \frac{V_1}{A_1} = P_1 V_1$$

对于连续稳定流动过程,体系积累的能量等于零,所以根据(3 – 14)式可

列出衡算式：

$$U_1 + \frac{u_1^2}{2} + gz_1 + P_1V_1 + Q + W = U_2 + \frac{u_2^2}{2} + gz_2 + P_2V_2 \qquad (3-15a)$$

式中 $U + PV$ 项就是焓，所以可写成

$$H_1 + \frac{u_1^2}{2} + gz_1 + Q + W = H_2 + \frac{u_2^2}{2} + gz_2 \qquad (3-15b)$$

令 $\Delta U = U_2 - U_1$，$\Delta H = H_2 - H_1$，$\Delta u^2 = u_2^2 - u_1^2$，$\Delta z = z_2 - z_1$，$\Delta(PV) = P_2V_2 - P_1V_2$

所以(3－15a)又可写成：

$$\Delta U + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z + \Delta(PV) = Q + W \qquad (3-15c)$$

$$\Delta H + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z = Q + W \qquad (3-15d)$$

或

$$\Delta H + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W \qquad (3-16)$$

式(3－16)是连续稳定流动过程的总能量衡算普遍式，是热力学第一定律应用于连续稳定流动过程能量衡算的具体形式。

如果流动过程中的物料不止一个。设 $i$ 组分的物料量为 $m_i$，如果无混合焓变，则(3－16)式中的各项应为

$$\Delta H = \sum(m_iH_i)_2 - \sum(m_iH_i)_1$$

$$\Delta E_K = \sum\left(\frac{m_iu_i^2}{2}\right)_2 - \sum\left(\frac{m_iu_i^2}{2}\right)_1$$

$$\Delta E_P = \sum(m_igz_i)_2 - \sum(m_igz_i)_1$$

$Q$ 应为传入体系的总热量；

$W$ 应为输入体系的总功。

以上(3－15)或(3－16)式在实际应用时，常常并不是各项能量都存在，因此可以得到相应的简化式。如

①对绝热过程($Q = 0$)，动能、位能差可忽略($\Delta E_K = 0$，$\Delta E_P = 0$)，则(3－16)式简化为

$$\Delta H = W \qquad (3-17)$$

即可采用焓差来计算环境向体系所作的功。

②对无作功的过程($W = 0$)，动能、位能差可忽略($\Delta E_k = 0$，$\Delta E_p = 0$)，则

(3－16)式变成

$$\Delta H = Q \tag{3-18}$$

此即后面要讨论的热量衡算式。

③无功、无热传递的过程($Q=0, W=0$),$\Delta E_K=0, \Delta E_P=0$,则(3－16)式为

$$\Delta H = 0 \tag{3-19}$$

(3－19)式也称焓平衡。

(二)间歇过程的总能量衡算

间歇过程(或封闭体系)中,体系与环境间没有物质交换,但有能量的交换。

间歇过程无流动功,即 $\Delta(PV)=0$,由(3－15c)式应有:

$$\Delta U + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta z = Q + W \tag{3-20a}$$

或

$$\Delta U + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W \tag{3-20b}$$

(3－20)式为间歇过程(或封闭体系)总能量衡算基本方程。

一般间歇操作,动能、位能差项等于零,即 $\Delta E_K=0, \Delta E_P=0$,所以上式又可简化为

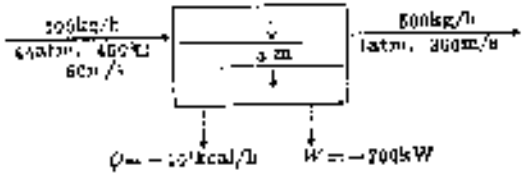
$$\Delta U = Q + W \tag{3-21}$$

此式即为热力学第一定律的数学式,此处 $W$ 的符号以环境向体系作功为正。

例 3－1　连续稳定体系的总能量衡算

每小时 500 千克蒸汽驱动涡轮。进涡轮的蒸汽为 44atm、450℃,线速度为 60m/s,蒸汽离开涡轮的部位在涡轮进口位置以下 5m,常压,速度为 360W/s。涡轮作轴功 700kw,涡轮的热损失估计为 $10^4$kcal/h,计算过程焓的变化(kJ/kg)。

解:



由(3－16)式

$$\Delta H = Q + W - \Delta E_K - \Delta E_P$$

$$m = 500/3600 = 0.139\text{kg/s}$$

$$\Delta E_K = \frac{m}{2}(u_2^2 - u_1^2)$$

$$= \frac{0.139}{2}(360^2 - 60^2) \times 10^{-3} = 8.76\text{kJ/s}$$

$$\Delta E_P = mg(z_2 - z_1) = 0.139 \times 9.81(-5)$$

$$= -6.82 \times 10^{-3}\text{kJ/s}$$

$$Q = -10^4\text{kcal/h}$$

$$= \frac{-10^4 \times 4.186}{3600} = -11.63\text{kJ/s}$$

$$W = -700\text{kJ/s}$$

所以，
$$\Delta H = -11.63 - 700 - 8.76 + 6.82 \times 10^{-3}$$

$$= -720\text{kJ/s}$$

$$\Delta H = m(H_2 - H_1)$$

$$H_2 - H_1 = \frac{\Delta H}{m}$$

$$= \frac{-720}{0.139} = -5180\text{kJ/kg}$$

## 二、热量衡算

### (一)热量衡算式

对于没有功的传递($W = 0$)，并且动能和位能差可以忽略不计的设备，如换热器，连续稳定流动过程的总能量衡算式(3－16)可简化成(3－18)式，即

$$Q = \Delta H = H_2 - H_1 \qquad (3-22)$$

或
$$Q = \Delta U = U_2 - U_1\text{(间歇过程)}$$

热量衡算就是计算在指定条件下进出物料的焓差，从而确定过程传递的热量。

(3－22)式是热量衡算的基本式。但在实际应用时，由于进出设备的物料不止一个，因此可改写成

$$\sum Q = \sum H_2 - \sum H_1 \tag{3-23}$$

或 $$\sum Q = \sum U_2 - \sum U_1$$

式中 $\sum Q$——过程换热量之和，常包括热损失一项；

$\sum H_2$，$\sum U_2$——离开设备的各物料焓或内能的总和；

$\sum H_1$，$\sum U_1$——进入设备的各物料焓或内能的总和。

热量衡算是总能量衡算式在计算过程热时的应用。

(二)热量衡算的基本方法及步骤

热量衡算有两种情况：一种是在设计时，根据给定的进出物料量及已知温度求另一股物料的未知物料量或温度，常用于计算换热设备的蒸汽用量或冷却水用量。另一种是在原有的装置上，对某个设备，利用实际测定(有时也要作一些相应的计算)的数据，计算出另一些不能或很难直接测定的热量或能量，由此对设备作出能量上的分析。如根据各股物料进出口量及温度，找出该设备的热利用和热损失情况。

热量衡算也需要确定基准，画出流程图，列出热量衡算表等。其基本步骤为：

①建立以单位时间为基准的物料流程图(或平衡表)。也可以 100mol 或 100kmol 原料为基准，但前者更常用。

②在物料流程框图上标明已知温度、压力、相态等条件，并查出或计算出每个物料组分的焓值，于图上注明。

③选定计算基准温度，这是人为选定的计算基准，即输入体系的热量和由体系输出的热量应该有同一的比较基准，可选 0℃(273K)、25℃(298K)或其它温度作为基准温度。由于手册、文献上查到的热力学数据大多是 298K 时的数据，故选 298K 为基准温度，计算比较方便。计算时相态的确定也是很重要的。

④根据(3－16)式列出热量衡算式，然后用数学方法求解未知值。

⑤当生产过程及物料组成较复杂时，可以列出热量衡算表。

例 3－2　两股不同温度的水用作锅炉进水，它们的流量及温度为

A：120kg/min，30℃

B：175kg/min，65℃

锅炉压力：17atm(绝压)

出口蒸汽通过内径为 6cm 的管子离开锅炉。如产生的蒸汽是锅炉压力下的饱和蒸汽，计算每分钟要供应锅炉多少千焦的热量。忽略进口的动能。

解：

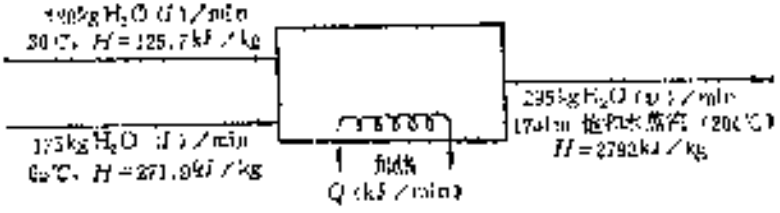



图 3－2　例 3－2 附图

1.作水的物料衡算，可知产生的蒸汽流量应为 295kg/min。

2.确定各流股的比焓，由水蒸气表查得 30℃、65℃液态水及 17 大气压时的饱和水蒸气的焓。查得的数据已填入流程图中。

3.写出能量衡算方程并求解，对于这样一个敞开体系来说

$$Q + W = \Delta H + \Delta E_K + E_P$$

由于没有运动的部件，$W = 0$ 由于没有高度上大的差别，$\Delta E_p = 0$，所以

$$\theta = \Delta H + \Delta E_K$$

下面来分别计算 $\Delta H$ 和 $\Delta E_K$：

先计算 $\Delta H$

$$\begin{aligned}\Delta H &= \sum(m_i H_i)_2 - \sum(m_i H_i)_1 \\ &= (295 \times 2793) - (120 \times 125.7 + 175 \times 271.9) \\ &= 7.61 \times 10^5 \text{kJ/min}\end{aligned}$$

再计算 $\Delta E_K$　　由水蒸气表查得 17 大气压饱和蒸汽比容为 0.1166$m^3$/kg，内径 6cm 管子的截面积为

$$A = \frac{\pi}{4}\left(\frac{6}{100}\right)^2 = 2.83 \times 10^{-3} \text{m}^2$$

蒸汽流速为

$$u = \frac{295 \times 0.1166}{60 \times 2.83 \times 10^{-3}} = 202\text{m/s}$$

由于进水的动能可以忽略，则

$$\Delta E_K \approx (E_K)_{蒸汽} = mu^2/2$$

$$\Delta E_K = \frac{1}{2}(295)(202)^2 = 6.02 \times 10^3 \text{kJ/min}$$

最后得

$$Q = \Delta H + \Delta E_K$$

$$= 7.61 \times 10^5 + 6.02 \times 10^3$$

$$= 7.67 \times 10^5 \text{kJ/min}$$

可见动能的变化只占过程所需总热量的0.8%。对于带有相变、化学反应或较大温度变化的过程，动能和位能的变化相对于焓变来说，常常是可以忽略的(至少在作估算时可以这样)。

当流股中含有多个组分时，如要计算 $\Delta H$，应分别确定每个组分的焓，并代入能量衡算式中。对于分子结构相似的气体混合物或液体混合物，可以认为混合物中各组分的焓与同温同压下纯物质的焓相等。

## 三、机械能衡算

在反应器、蒸馏塔、蒸发器、换热器等化工设备中，功、动能、位能的变化，较之传热量、内能和焓的变化，是可以忽略的。因此作这些设备的能量衡算时，总能量衡算式可以简成 $Q = \Delta U$(封闭体系)或 $Q = \Delta H$(敞开体系)。

但在另一类操作中，情况刚好相反，即传热量、内能的变化与动能变化、位能变化、功相比，却是次要的了。这些操作大多是流体流入流出贮罐、贮槽、工艺设备、输送设备、废料排放设备。或在这些设备之间流动。

我们主要讨论连续过程的能量衡算，且限于不可压缩流体，如果过程中含有气体，就要用到前面提到的完整的能量衡算式(3—15)各式，并且要计入可逆体积功

$$\int_{v_1}^{v_2} PdV。$$

根据连续稳定流动过程总能量衡算式(3－15c)，即

$$\Delta U + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta Z + \Delta(PV) = Q + W \qquad (3-15c)$$

当输送液体时，由于工程上将液体看成是不可压缩流体，即其比容不随输送过程中压力的变化而改变，即

$$V_{进} = V_{出} = V$$

若以密度 $\rho$ 的倒数表示比容：

$$V = \frac{1}{\rho}$$

则(3－15c)式可写成

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta Z + (\Delta U - Q) = W \qquad (3-24)$$

(3－15)式是以 1 千克物料为基准而建立的，其中的 $W$ 项是环境对体系所作的功，即 1 千克液体经过泵时，泵对液体所作的功。

在液体输送过程中，内能变化 $\Delta U$ 应等于过程中交换的热量($Q$)和由于摩擦作用使部分机械能变成的热能(以 $F$ 表示)之和，即

$$\Delta U = Q + F \qquad (3-25)$$

式中 $F$ 实际上是 1 千克液体在输送过程中因摩擦而损失的机械能转成的热能。

将(3－25)式代入(3－24)式，可得

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta Z + F = W \qquad (3-26)$$

(3－26)式称为 1 千克不可压缩流体流动时的机械能衡算式。

有关 $F$ 的计算方法，会在有关课程中讨论，本书不再讨论。

对于没有摩擦损失($F \approx 0$)和没有输送机械对液体作功($W = 0$)的过程，机械能量衡算式可简化成：

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta Z = 0 \qquad (3-27)$$

(3－27)式为理想液体的伯努利方程。即理想液体在稳定流动时，在管路的任意截面上，总能量保持不变，即

$$\frac{P}{\rho} + \frac{u^2}{2} + gZ = 常数$$

对于实际液体，要加上一项摩擦损失，才能保持常数，即

$$\frac{P}{\rho}+\frac{u^2}{2}+gZ+\text{摩擦损失}=\text{常数}$$

例 3－3　伯努利方程

水流经如图所示的管道，流率为 20l/min，如摩擦损失可略去，计算截面①处所需的压力。

解：

伯努利方程(3－27)中，除了待求的变量 $\Delta P$ 外均已知。$\Delta u^2$ 可由已知的流率和进、出口管道的直径算出。

$$u_1=\frac{V}{A}$$

$$=\frac{20}{1000\times 60\times\frac{\pi}{4}\left(\frac{0.5}{100}\right)^2}$$

$$=17\text{m/s}$$

$$u_2=\frac{20}{1000\times 60\times\frac{\pi}{4}\left(\frac{1}{100}\right)^2}=4.24\text{m/s}$$

由(3－27)式

$$\frac{\Delta P}{\rho}+\frac{u^2}{2}+g\Delta Z=0$$

$$\rho=1000\text{kg/m}^3,\Delta u^2=-271\text{m}^2/\text{s}^2,g=9.81\text{m/s}^2$$

$$\Delta Z=Z_2-Z_1=50\text{m}$$

$$P_2=1\text{atm}=1.013\times 10^5\text{N/M}^2$$

$$\therefore\frac{1.013\times 10^5-P_1}{1000}-\frac{271}{2}+9.81\times 50=0$$

$$P_1=4.56\times 10^5\text{N/m}^2=4.56\times 10^5\text{Pa}$$

应用机械能量衡算式常见的一类问题，是液体从容器排出或虹吸。正确选择基准面可使计算大为简化。将排液槽液面作为截面①，将受液槽液体出口处作为截面②是合适的。

例 3－4　虹吸管的机械能量衡算

**从贮槽虹吸汽油($\rho = 802\text{kg/m}^3$)，管线摩擦损失 $F = 2.38\text{J/kg}$，如果忽略过程中贮槽液面的变化，计算虹吸 251 汽油需要多少时间。假设截面①和②处均为 1 大气压。**

**解：**

**截面①：**$P_1 = 1\text{atm}$，$u_1 \approx 0$，$h = 0.8\text{m}$

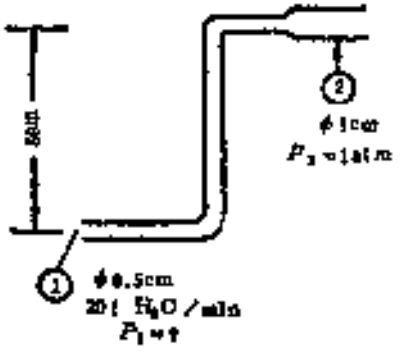



**图 3－3　例 3－3 附图**

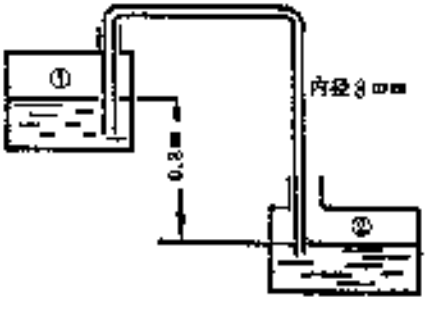



**图 3－4　例 3－4 附图**

**截面②：**$P_2 = 1\text{atm}$，$u_2 =$ **?** $h_2 = 0$

**由(3－26)式**

$$\frac{\Delta P}{\rho} + \frac{\Delta u^2}{2} + g\Delta Z + F = W$$

$$\Delta P = 0, \Delta Z = -0.8\text{m},$$

$$E' = 2.38\text{J/kg}, W = 0,$$

$$\text{则} \frac{u_2^2}{2} - 0.8 \times 9.81 + 2.38 = 0$$

$$u_2 = 3.3\text{m/s}$$

管内体积流率为

$$V = u \cdot A = 3.31 \times \frac{\pi}{4}\left(\frac{8}{1000}\right)^2 = 1.66 \times 10^{-4}\,\mathrm{m^3/s}$$

$$t = \frac{25}{1000 \times 1.66 \times 10^{-4}} = 151\mathrm{s} = 2.52\mathrm{min}$$

下面这个例子是用涡轮和发电机使水位差的位能转变成电能，由于涡轮旋转作功，所以在能量衡算式中要加入功这一项(符号为负)。

例 3－5　有输出功的机械能量衡算

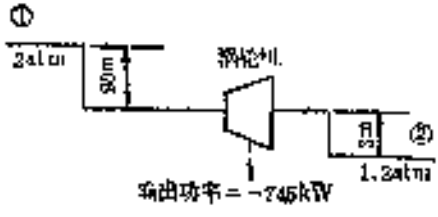



图 3－5　例 3－5 附图

水自高位水库沿管道流向低位处的涡轮，涡轮出口管径与进口的相同。高于涡轮 90m 处的压力为 2 大气压。低于涡轮 3m 处，压力为 1.2 大气压，若涡轮机作功为 745kW，问水流量应多少？

解：

因无摩擦损失数据，故设 $F = 0$，这个假设会给计算带来误差。由于①、②两处管径相等，水又被看作不可压缩的，故 $\Delta u^2 = 0$，式(3－26)变为

$$\frac{\Delta P}{\rho} + g\Delta Z = W$$

由题意　$g\Delta Z = 9.81 \times (-93) = -912.3\mathrm{J/kg}$(取②为基准面)

$$\Delta P = (1.2 - 2) \times 1.01325 \times 10^5$$

$$= -0.811 \times 10^5\,\mathrm{N/m^2}$$

$$\frac{\Delta P}{\rho} = \frac{-0.811 \times 10^5}{1000} = -81.1\mathrm{J/kg}$$

没水流量为 mkg/s，体系向环境作功应为负，每千克水流经涡轮机所作的功应为

$$W = -81.1 - 912.3 - = 993.4\mathrm{J/kg}$$

作功　$w = -745\mathrm{kw} = -7.45 \times 10^5\,\mathrm{J/s}$

水流量　　$m = \frac{w}{W} = \frac{-7.45 \times 10^5}{-993.4}$

$= 750\text{kg/s}$

## 第三节　无化学反应过程的能量衡算

无化学反应过程的能量衡算，一般应用于计算指定条件下进出过程物料的焓差，用来确定过程的热量。

在第二节，计算中需要的焓和内能均能查表得到，本节中要介绍如何通过计算求得。

为了计算一个过程的 $\triangle H$，可以用假想的、由始态到终态几个阶段来代替原过程，这些阶段的焓变应该是可以计算的，所需的数据也可以得到的。由于焓是状态函数，所以每一阶段的 $\triangle H$ 之和即为全过程的 $\triangle H$。

途径中各个阶段的类型，不外乎下面这 5 种：

①恒温时压力的变化；

②恒压时温度的变化；

③恒压恒温时相态的变化；

④两个或两个以上物质在恒温恒压时的混合和分离；

⑤恒温恒压时的化学反应过程。

举例来说，如要计算 $-5℃$、1atin 的冰转变成 $300℃$、5atm 水蒸气的 $\triangle H$。一种可能的途径示于图 3－6，这途径包括 6 个阶段。

比如在图 3－6 中，$\triangle H_1$、$\triangle H_3$、$\triangle H_5$、$\triangle H_6$ 为温度变化或压力变化过程的焓变，$\triangle H_2$、$\triangle H_4$ 为相变过程中的焓变。

图 3－6 中，整个过程的 $\triangle H$ 为

$$\triangle H = \sum_{i=1}^{6} \triangle H_1$$

下面我们来讨论各个过程的焓变或过程热的求取。

## 一、无相变的变温变压过程

化工过程中物料温度变化所需加入或取出的热量的计算，由热量衡算式应为

$$Q = \Delta U \text{（间歇过程或封闭过程）}$$

或

$$Q = \Delta H \text{（连续稳定流动过程）}$$

所以要计算加热或冷却过程的过程热，应先求温度变化过程的 $\Delta U$ 或 $\Delta H$。

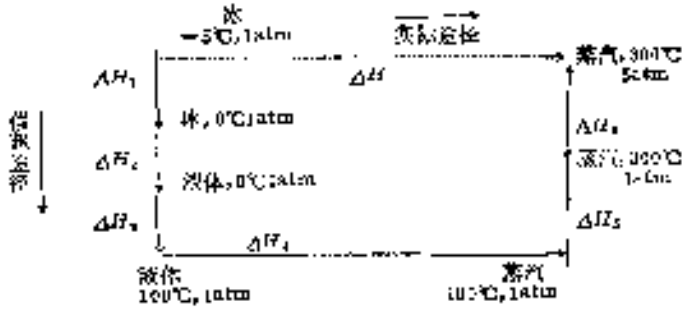



图 3－6　假想的过程变化途径

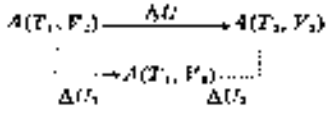
### （一）利用热容计算 $\Delta U$ 或 $\Delta H$

1. 恒容过程热 $Q_v$ 或 $\Delta U$ 的计算

$$Q_v = \Delta U = n\int_{T_1}^{T_2} C_v dT \qquad (3-28)$$

式中　$n$——物质的摩尔数；$C_v$——恒容摩尔热容；$T_2$、$T_1$——终温与始温。

若物系由初始态 $T_1$，$V_1$ 变为终态 $T_2$，$V_2$，可设计成以下假想的途径：




由于 $U$ 是状态函数，所以 $\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2$。对于理想气体、液体及固体，温度恒定时 $\Delta U_1 \approx 0$，$\Delta U_2$ 可由（3－28）式计算，所以温度从 $T_1$ 变到 $T_2$ 过程的 $\Delta U$ 应为

$$\Delta U = \mathrm{n}\int_{T_1}^{T_2} C_v dT \qquad (3-29)$$

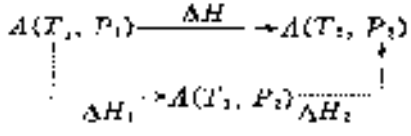
(3－29)式对理想气体是正确的，对固体或液体很接近，对真实气体只有在恒容时才符合。

2.恒压过程热 $Q_P$ 或 $\Delta H$ 的计算

$$Q_P = \Delta H = n\int_{T_1}^{T_2} C_v dT \tag{3-30}$$

式中　$C_p$ ——恒压摩尔热容。

若物料由初态 $T_1$，$P_1$ 变化为终态 $T_2$，$P_2$，可设计成以下假想的途径：




$\Delta H_1$ 为恒温、变压过程的焓差，对于理想气体 $\Delta H_1 \approx 0$（因为 $P_1 V_1 = P_2 V_2$）对于固体或液体 $\Delta H_1 (= \Delta U + \Delta PV) \approx V\Delta P$。

$\Delta H_2$ 为恒压过程的焓差，可按(3－30)式计算。

由西 $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$ 可以得出：

$$\Delta H = n\int_{T_1}^{T_2} C_v \mathrm{d}T \tag{3-31}$$

上式对理想气体是正确的，对真实气体则只有在压力不变时才符合。

或　　$$\Delta H = V\Delta P + n\int_{T_1}^{T_2} C_v \mathrm{d}T \tag{3-32}$$

上式对固体或液体也适用。

3.压力对焓的影响

压力变化对 $U$、$H$ 的影响，对于理想气体和真实气体来说是不同的。对理想气体，$U$ 和 $H$ 只是温度的函数，与压力无关，对固体或液体，在恒温变压时，$\Delta U \approx 0$，$\Delta H (= \Delta U + \Delta (PV)) \approx V\Delta P$。对于真实气体，在低压高温情况，接近理想气体，可忽略压力对焓的影响，其它情况下，可根据气体的焓校正图(见图 3－7)加以校正。

在图 3－7 中，$T_c$ 是纯组分的真临界温度。$H^\circ$是对比温度为 $T_r$ 的理想

气体的焓；$H^\circ - H$ 就是在相同温度下真实气体与理想气体的焓差，也可视作同样温度下高压气体与低压气体的焓差。

此留适用于一般真实气体（纯组分或混合气）焓的压力校正，使用比较方便，但由于只是两参数图（$P_r$、$T_r$），所以精确度不高，如要精确计算，可以用三参数法（$P_r$，$T_r$，$\omega$（偏心因子））。

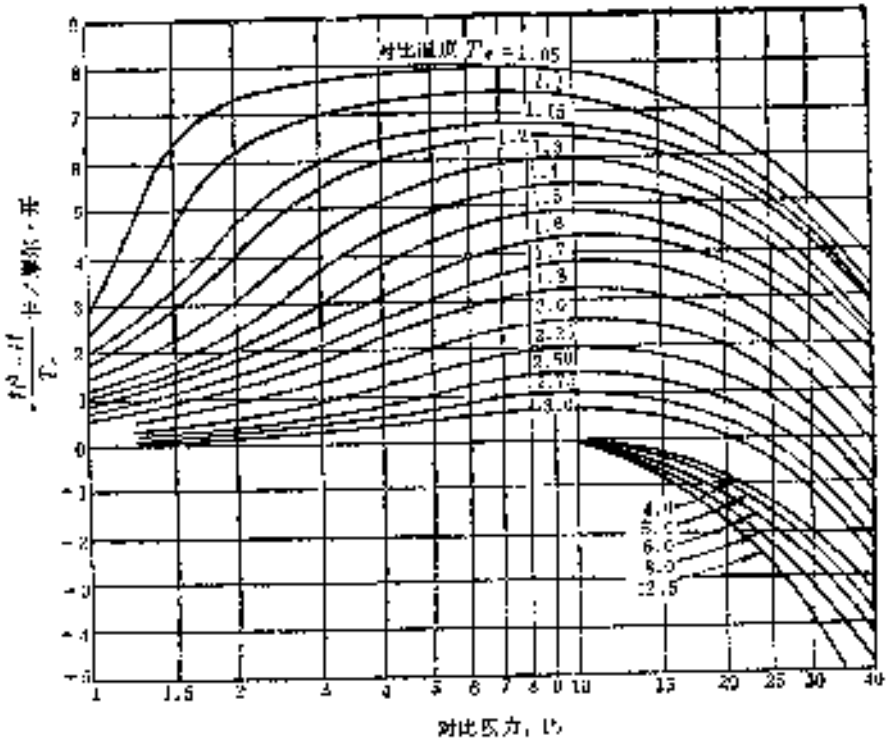



图 3－7　气体的焓校正图

如果计算物系从 $T_1$，$F$ 变到 $T_2$，$P_2$ 的 $\Delta H$，可设计成以下假想途径：

$$\begin{array}{ccc} A(T_1, P_1) & \xrightarrow{\Delta H} & A(T_2, P_2) \\ \vdots & & \uparrow \\ \Delta H_1 & & \Delta H_3 \\ A(T_1, P^\circ) & \xrightarrow{\Delta H_2} & A(T_2, P^\circ) \end{array}$$

其中 $\Delta H_1$ 是恒温、压力降压至符合理想气体的低压 $P^\circ$ 时的焓变，可用图 3－7 求得；$\Delta H_2$ 是恒压过程的焓变，可由（3－31）式计算，$\Delta H_3$ 为恒温、压力升高的过程的焓差，也可由图 3－7 求得，整个过程的 $\Delta H$ 为

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

**(二)单相体系的能量衡算**

由热量衡算式(3－22)、(3－23)可以看出,如果体系的进料和出料的每个组分的焓,可以直接从图表查得,则只需代入(3－22)、(3－23)式,即可求出过程的 $\Delta H$ 或 $\Delta U$,计算很方便。否则,要为每个组分选一参考态(温度、压力和相态),用已知的或估算的热容,计算过程温度下的焓,即可进行能量衡算。

参考态的选用虽是任意的,但为使计算方便,参考态应选得简单明了。如果组分有平均热容可用,就用平均热容的基准温度作为参考温度。也可选一个流股的温度作为参考温度,使过程中有一处的焓等于零。

除了最简单的过程(如只有一股进料和一股出料)以外,作能量衡算的一个好方法是列表计算,即列出所有的进出口物料的组分数量和焓,每个量算出以后,将它们的值填入表内,当所有的值都填入后,过程的 $\Delta H$ 即可由表内数据算出。

**例 3－6　气体预热器的能量衡算**

含 10%　$CH_4$ 和 90%空气(体积%)的流股,由 20℃加热到 300℃,如果气体的流率为 $2\times10^3$ l(标态)/min,求加热功率应为多少千瓦?

**解**:作题意图。

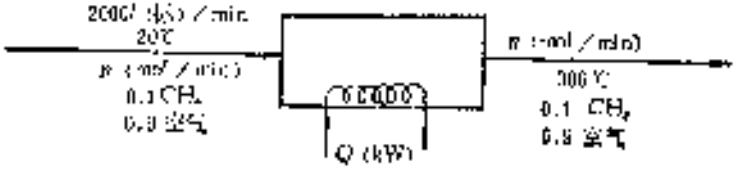



图 3－8　例 3－6 附图

基准:　$CH_4$(气)20℃,1atm(可使 $CH_4$ 的 $H_{选}=0$)

空气 25℃,1atm(因空气焓表的参考态是 25℃)

注意进口气流的流率用 l(标)/min 表示,并不意味着进口气体就处于标准温度和压力。

进料混合气的摩尔流率为:

$$n = 2000\times\frac{1}{22.4} = 89.3\text{mol/min}$$

我们可以先画一个进出口焓表，看看哪些是已经确定了的，哪些是未知的，需要加以计算。进出口焓表的形式如下：

参考态：$CH_4$（气态，20℃），空气，25℃

| 物质 | $n_{进}$ | $H_{进}$ | $n_{出}$ | $H_{出}$ |
|---|---|---|---|---|
| $CH_4$ | | 0 | | |
| 空气 | | | | |

（注：n 的单位：mol/min，H 的单位：J/mol）

表中除了一个零以外，其余 7 个均要计算得到，现分别计算如下：

$$n_{CH_4} = 89.3 \times 0.1 = 8.93\text{mol/min}$$

$$n_{空气} = 89.3 - 8.93 = 80.4\text{mol/min}$$

$$(H_{CH_4})_{出} = \int_{T1}^{T2} (C_p)_{CH_4}\, dT$$

$$= \int_{293}^{573} (19.88 + 5.02 \times 10^{-2} T + 1.27 \times 10^{-3} T^2 - 9.98 \times 10^{-9} T^3)\, dT$$

$$= 12090\text{J/mol}$$

由附录六查得（外推）空气 293K ~ 298K 的平均摩尔热病 $\overline{C_p} = 29.05\text{kJ/kmol·K}$，298 ~ 573K 的平均摩尔热容 $\overline{C_p} = 29.71\text{kJ/kmol·K}$

$$(H_{空气})_{进} = \overline{C_{p\,293K}}(293 - 298)$$

$$= 29.05(-5) = -145\text{J/mol}$$

$$(H_{空气})_{出} = \overline{C_{p\,573k}}(573 - 298)$$

$$29.71 \times 275 = 8170\text{J/mol}$$

将算得的结果填入进出口焓表如下：

参考态：$CH_4$（气态，20℃），空气（气态，25℃）

| 物质： | $n_{进}$ (mol/min) | $H_{进}$ (J/mol) | $n_{出}$ (mol/min) | $H_{出}$ (J/mol) |
|---|---|---|---|---|
| $CH_4$ | 8.93 | 0 | 8.93 | 12090 |
| 空气 | 80.4 | -145 | 80.4 | 8170 |

能量衡算 $Q = \Delta H = \sum(n_i H_i)_{出} - \sum(n_i H_i)_{进}$

$$= (8.93 \times 12090 + 80.4 \times 8170) - [(8.93 \times 0 + 80.4(-145))]$$

$$= 7.76 \times 10^5\,\text{J/min} = \frac{7.76 \times 10^5}{60 \times 1000}\text{kW}$$

$= 12.9\text{kW}$

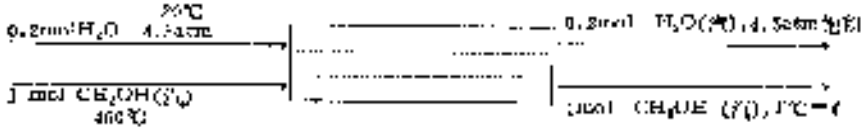
**以上计算未计入热损失项。**

**前面所谈到的能量衡算问题中，所有的进出口物料的温度和相态均已知，但达到规定条件所需的传热速率不知道。在以后的计算中，还会遇到这样一类问题，即加入的热量是已知的，但进口物料或出口物料的温度并不知道，这在下例中加以讨论。**

**例** 3－7　**废热锅炉的能量衡算**

**甲醇蒸气离合成设备时的温度为** 450℃，**经废热锅炉冷却。废热锅炉产生** 4.5atm **饱和蒸汽。已知进水温度** 20℃，**压力** 4.5atm。**进料水与甲醇的摩尔比为** 0.2。**假设锅炉是绝热操作，求甲醇的出口温度。**

**解：作题意图**



**基准：物料：** 1mol $CH_3OH$，0.2mol $H_2O$

**条件：** $H_2O$(液)0℃，$CH_3OH$(汽)450℃

**由附录五查得** $CH_3OH$(汽)**在** 450～300℃**的热容可按下式计算：**

$$C_p = 19.05 + 9.15 \times 10^{-2} T \quad \text{kJ/kmol·K}$$

**由水蒸气表查得** 20℃**时水(液)的焓：**

$$(H_{水})_{20℃} = 83.74\text{kJ/kg} = 1507\text{kJ/kmol}$$

4.5atm **饱和蒸气的焓：**

$$(H_{水汽})4.5\text{atm} = 2747.8\text{kJ/kg} = 49460\text{kJ/kmol}$$

**能量衡算：**$Q = \Delta H = 0$(**由于废热锅炉绝热操作**)

$$\therefore n_{水}(H_{出}\ H_{进})_{水} = n_{醇}(H_{出} - H_{进})_{醇}$$

$$(H_{水})_{进} = 1507\text{kJ/kmol}$$

$$(H_{水})_{出} = 49460\text{kJ/kmol}$$

$$(H_{醇})_{进} = 0(\text{基准})$$

$$(H_{醇})_{出} = \int_{793}^{T} (19.05 + 9.15 \times 10^{-2} T)\,\mathrm{d}T$$

$$= \left[19.05(T - 723) + \frac{9.15 \times 10^{-2}}{2}(T^2 - 723^2)\right] \text{kJ/km}ol$$

$$= 4.575 \times 10^{-2} T^2 + 19.05T - 37688 \text{kJ/kmol}$$

代入能量衡算式

$$0.2(49460 - 1507) + 1 \times (4.57 \times 10^{-2} T^2 + 19.05T - 37688) = 0$$

即 $4.575 \times 10^{-2} T^2 + 19.05T - 28097 = 0$

解得 $T_1 = 602\text{K} = 329℃$，$T_2 = -1019\text{K}$，显然只有 329℃ 才有意义，故 $CH_3OH$(汽)的出口温度应为 329℃。

## 二、相变过程的能量衡算

汽化和冷凝、熔化和凝固、升华和凝华这类相变过程往往伴有显著的内能和焓的变化，这种变化常成为过程热量的主体，不容忽视。这里主要介绍建立和解算这类过程能量衡算的方法。主要讨论液气间、固液间、因气间的相变热。

### (一)相变热

在恒定的温度和压力下，单位质量或摩尔的物质发生相的变化时的焓变称为相变热。例如 100℃、1atm 时液体水转变成水汽的焓变 $\Delta H$，等于 40.6kJ/mol，称为在该温度和压力下水的汽化潜热。

三种相变的相变热定义如下：

①汽化游热($\Delta H_v$) 当 $T$ 和 $P$ 不变，单位数量的液体汽化所需的热量。

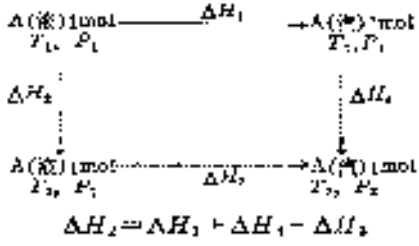
②熔化潜热($\Delta H_m$) 当 $T$ 和 $P$ 不变，单位数量的固体熔化所需的热量。

③升华潜热($\Delta H_s$) 当 $T$ 和 $P$ 不变，单位数量的固体气化所需的热量。

相变热随相变温度变化会有显著的不同，但随相变压力变化很微小。例如 25℃ 水，$P = 23.75\text{mmHg}$ 时汽化热为 2443.9J/g，$P = 760\text{m}$ mHg 时为 2445.2J/g，而水在 100℃、760mmHg 时的 $\Delta H$ 为 2253.7J/g。因此用图表查相变热时要注意温度一致，而压力即使有中等程度的变化也可不必考虑。

许多纯物质在正常沸点(或熔点)下的相变热数据，可在手册中查到，部分物质的相变热数据见附录五。如果查到的数据，其条件不符合要求时，可设计一定的计算途径来求算。例如，已知 $T_1$，$P_1$ 条件下某物质 1mol 的汽化

潜热为 $\Delta H_1$，可用下图所示的方法求得在 $T_2$，$P_2$ 条件下的汽化游热 $\Delta H_2$：



其中 $\Delta H_3$ 是液体的焓变，忽略压力对焓的影响：

$$\Delta H_3 = \int_{T_1}^{T_2} C_{p液}\,\mathrm{d}T$$

$\Delta H_4$ 是温度、压力变化时的气体焓变，如将蒸气看作理想气体，可忽略压力的影响，则：

$$\Delta H_4 = \int_{T_1}^{T_2} C_{p汽}\,\mathrm{d}T$$

$$\therefore \Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} C_{p汽}dT - C_{p液}\,\mathrm{d}T$$

或　　$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} (C_{p汽} - C_{p液})\,\mathrm{d}T$$

例 3－8　汽化与加热

每小时 100mol 液体正己烷，在 25℃、7 大气压下恒压汽化并加热至 300℃，忽略压力对焓的影响，计算每小时的供热量。

解：

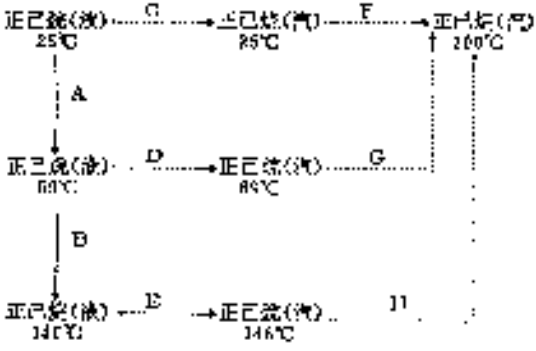
由题意，$W = \Delta E_K = \Delta E_P = 0$，所以能量衡算式变为：

$$Q = \Delta H$$

因此算出 $\Delta H$ 后便可得到所求的加热量。

由手册可查得正己烷在 7atm 时，沸点为 146℃，这 146℃就是实际发生汽化的温度。由本书附录五中查得正己烷在正常沸点(69℃)时为 $\Delta H_v = 28.90\mathrm{kJ/mol}$，因此要设计一条途径，使正己烷在 69℃由液体成为蒸气，而不是在实际汽化温度 146℃汽化。

下图表示从 25℃液态己烷成为 300℃己烷蒸气的几条可能的途径。




**如果已知** 146℃**时的** $\Delta H_v$**,可按** ABEH **途径(即实际过程)计算总** $\Delta H$。**如果已知** 25℃**时的** $\Delta H_v$**,可按** CF **途径计算,由于只有** 69℃**时的** $\Delta H_D$**,故应按** ADG **途径计算。**

**基准:**100mol **正己烷**/h

**过程的示意图:**

**正己烷(液)**25℃→**正己烷(液)**69℃→**正己烷(汽)**69℃→**正己烷(汽)**300℃**其中的** $\Delta H_A$ **和** $\Delta H_G$ **分别由附录查得的热容值和热容公式积分算得,** $\Delta H_v$ **是已知的汽化热。**

**液体正己烷的** $C_p = 215.6\text{kJ/kmol·K}$

$$C_{P汽} = 6.94 + 55.21 \times 10^{-2} T - 28.65 \times 10^{-5} T^2 + 57.68 \times 10^{-9} T^3 \text{kJ/kmol.K}$$

$$\Delta H_A = C_p (T_2 - T_1)$$

$$= 215.6(342 - 298) = 9.486\text{kJ/mol}$$

$$\Delta H_D = \Delta H_v(69℃) = 28.90\text{kJ/mol}$$

$$\Delta H_G = \int_{342}^{573} (6.94 + 55.21 \times 10^{-2} T - 28.65 \times 10^{-5} T^2 + 57.68 \times 10^{-9} T^3) \mathrm{d}T$$

$$= 47.1 k\text{J/mol}$$

**过程的总能量衡算**

$$Q = \Delta H = n(\Delta H)$$

$$= n(\Delta H_A + \Delta H_D + \Delta H_G)$$

$$= 100(9.48 + 28.90 + 47.1)$$

$$= 8550\text{kJ/h}$$

如果相变发生在间歇过程(或封闭体系),则把相变的 $\Delta U = \Delta H - \Delta PV$ 代入到能量衡算式中,对于熔化过程,只涉及液固相变,$\Delta PV$ 很小,可略去,则

$$\Delta U_m \approx \Delta H_m$$

对于汽化过程来说,汽相的 $PV$ 要比液体的 $PV$ 大几个数量级,且对理想气体来说 $\Delta PV \approx RT$,则

$$\Delta U_v \approx \Delta H_v - RT$$

例如当已知 556K 时氯化锌的熔化热为 $\Delta Hm = 5500\text{cal/mol}$,1000K 时的汽化热为 $\Delta H_v = 28710\text{cal/mol}$。要计算氯化锌的 $\Delta U_m$(556K)和 $\Delta U_v$(1000K)。

解:$\Delta U_m \approx 5500\text{caf/mol}$

$$\Delta U_v = \Delta H_V - RT$$

$$R = 2\text{cal/mol}\cdot\text{K}$$

$$\Delta U_V = 28710 - 2(1000) = 26710\text{caf/mol}$$

许多专著和手册介绍了确定汽化潜热、熔化潜热和升华潜热的方法,其中有我国的《化学工程手册》第一分册,Reid、Prausnitz、Sherwood 所著的《Properties of Gases and Liquids》,Perry,Chlton 等著《Chemical Engineers' Handbook》6th ed.1984。

用经验方程计算相变热,在手册中查不到现成的相变热数据时很有用,现将常用的几种方法介绍如下:

①特鲁顿(Trouton)法则

是计算标准汽化热(正常沸点时的 $\Delta H_V$)的简单方法,又称沸点法,其式子表示为:

$$\Delta H_V = \text{b}T_b \quad \text{kJ/mol} \tag{3-33}$$

式中 $T_b$——液体的正常沸点,K;b——常数。

对非极性液体　$\text{b} = 0.088$

水、低分子量醇　$\text{b} = 0.109$

此法计算的 $\Delta H_v$ 误差在 30% 以内。

②陈氏(Chen)方程

此方程由液体沸点、临界常数推算正常沸点时的汽化热。对于烃类及弱

极性化合物均适用，误差一般小于4%。

$$\Delta H_v = \frac{8.319T_b(3.978T_b/T_c - 3.938 + 1.555\ln P_c)}{1.07 - (T_b/T_c)} \text{ J/mol} \quad (3-34)$$

式中 $T_b$——正常沸点，K；$T_c$——临界温度，K；$P_c$——临界压力，atm。

该方程不适用于醇、酸等具有缔合性的化合物。对于一元醇和一元羧酸类的沸点汽化热，可用 Kistiakowsky 经验方程（式3-35）计算，平均误差在3.0%上下。但（3-35）式不适用于甲酸。

$$\Delta H_v = T_b(a + b\log T_b + cT_b/M + dT_b^2/M + eT_b^3/M) \text{ J/mol} \quad (3-35)$$

式中 $M$——分子量，g/mol。

a，b，c，d，e 为方程系数，其值见下表：

| | a | b | c | d | e |
|---|---|---|---|---|---|
| 一元醇 | 81.1737 | 13.0917 | -25.7861 | 0.14663 | $-2.13761\times10^{-4}$ |
| 一元酸类 | 20914.029 | -7873.487 | 602.7485 | -4.46129 | $7.02068\times10^{-3}$ |

③克劳修斯-克拉贝隆（Clausius-Clapeyron）方程

汽化热可由蒸气压数据用克劳修斯-克拉贝隆方程计算：

$$\ln P^* = -\frac{\Delta H_V}{RT} + B \quad (3-36)$$

如果在蒸气压数据覆盖的范围内，$\Delta H_V$ 可看作常数，则可将实验测得的几个温度下相应的饱和蒸气压数据，作 $\ln P^* \sim \frac{1}{T}$ 图，由直线斜率（$-\frac{\Delta H_V}{R}$）求出此温度范围内的平均摩尔汽化热。或根据两个温度下的饱和蒸气压来计算。

在很多情况下，汽化热随温度改变而显著变化，这时（3-36）式不能从。需用克拉贝隆方程：

$$\frac{dP^*}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T(V_g - V_1)} \quad (3-37)$$

式中（$dP^*/dT$）为蒸气压一温度曲线在温度 $T$ 处的斜率，$\Delta H_V$ 为汽化热，$V_g$、$V_l$ 分别为气体和液体在温度 $T$ 时的摩尔容积。低压和中压时，$V_g \gg V_l$，由理想气体定律将 $V_g$ 代入（3-37）式并略去 $V_l$ 即得

$$\frac{\mathrm{d}\ln P^*}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H_v}{RT^2} \tag{3-38}$$

温度 $T$ 时的汽化热即可用 $\ln P^* \sim T$ 图由蒸气压数据来计算，即曲线上某温度处的切线斜率，就是该温度的($\mathrm{d}\ln P^*/\mathrm{d}T$)，解(3－38)式求出面 $\Delta H_V$。

④沃森(Watson)公式

用于已知 $T_1$ 时的 $\Delta H_V$，估算另一温度 $T_2$ 时的 $\Delta H_V$，公式为

$$(\Delta H_V)_2=(\Delta H_V)_1\left(\frac{T_c-T_2}{T_c-T_1}\right)^{0.38} \tag{3-39}$$

式中　$T_c$ ——物质的临界温度。此式比较简单又相当准确，在离临界温度10℃以外平均误差为 1.8%。

⑤　标准熔化热的估算式用下列公式作粗略估算：

$$\Delta H_m(\mathrm{J/mol})\approx 9.2T_m(\text{用于金属元素})$$

$$\approx 25T_m(\text{用于无机化合物})$$

$$\approx 50T_m(\text{用于有机化合物})$$

式中　$T_m$ ——正常熔点。

例 3－9　汽化热的计算

甲醇的正常沸点为 337.9K，临界温度为 513.2K，计算甲醇在 200℃时的汽化热。

解：

(1)用特鲁顿法则求正常沸点下的 $\Delta H_V$：

$$\Delta H_v=bT_b$$

$$=0.109\times 337.9=36.8\mathrm{kJ/mol}$$

由附录五查得 $\Delta H_v=35.2\mathrm{kJ/mol}$

(2)用沃森式(3－39)，以特鲁顿法则算出的 36.8 代入，计算 200℃的汽化热：

$$(\Delta H_V)_{473\mathrm{K}}=36.8\left(\frac{513.2-473)^{0.38}}{513.2-337.9}\right)^{0.38}$$

$$=21.0\mathrm{kJ/mol}$$

实验测得的精确值为 19.8kJ/mol。

(二)有相变过程的能量衡算举例

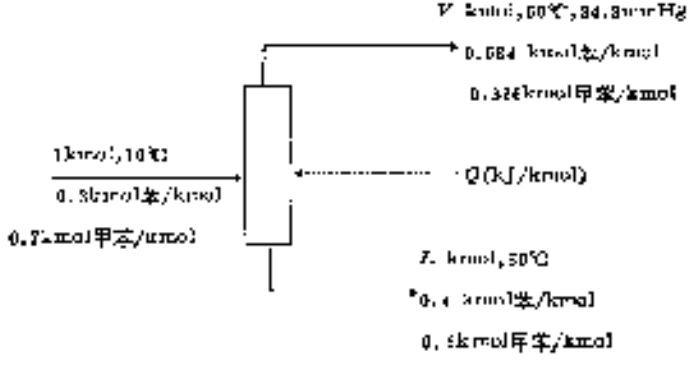
既然是相变过程,过程中的组分就有两相,作能量衡算时应选已知的温度和相态作为参考态,再算出其它流股相对于参考态的焓。

例 3－10　混合物的部分汽化

含苯 50mol%的苯、甲苯混合液,温度为 10℃,连续加入汽化室内,在汽化室内混合物被加热至 50℃,压力为 34.8mmHg。液相中含 40mol%苯,汽相中含 68.4mol%苯,问每 kmol 进料要多少热量?

解:

画示意图




解题的程序是先由物料衡算求 $V$ 和 $L$,然后由能量衡算求 $Q$。(忽略压力对焓的影响)

(1)物料衡算

基准:1kmol 进料混合物

总物料衡算　　$1 = V + L$

苯衡算　　$0.5 = 0.684V + 0.4L$

联解(1)、(2)得:　　$V = 0.352\text{kmol}$

$L = 0.648\text{kmol}$

(2)能量衡算

基准:苯(液)10℃,甲苯(液)10℃

忽略混合热(因是同系物),所以每个流股的总焓等于流股中各组分焓的和。各流股及其组分的焓的计算如下:

由手册可查得

$C_p$(苯,液) $= 62.55 + 23.4 \times 10^{-2} T$　　kJ/kmol.K

(此式附录中未给出,可用附录中的 $C_p = 133.1$kJ/kmol·K)

$C_p$(甲苯,液) $= 157$kJ/kmol·℃(0 ~ 50℃)

$= 165$kJ/kmol·℃(0 ~ 100℃)

$C_p$,(苯,汽) $= -36.21 + 48.46 \times 10^{-2} T - 31.56 \times 10^{-5} T^2$kJ/kmol·K

$C_p$(甲苯,汽) $= -34.40 + 55.92 \times 10^{-2} T - 34.45 \times 10^{-5} T^2$kJ/kmol.K

$\Delta H_v$(苯) $= 30760$kJ/kmol

$\Delta H_v$(甲苯) $= 33470$kJ/kmol

a.苯(液)50℃

$$\Delta H_a = \int_{283}^{323} C_p(\text{苯,液})\,dT = 5338 kJ/kmol$$

b.甲苯(液)50℃

$$\Delta H_b = C_p(\text{甲苯,液})(50 - 10) = 6280\text{kJ/kmol}$$

c.苯(汽)50℃

苯(液,10℃)⟶苯(液,80.26℃)⟶苯(汽,80.26℃)⟶苯(汽,50℃)

$$\Delta H_C = \int^{3} 53_2 53 C_p(\text{苯,液})\,d_T + \Delta H_v(\text{苯}) + \int_{253}^{323} C_p(\text{苯,汽})\,dT$$

$= 37600$kJ/kmol

d、甲苯(汽)50℃

甲苯(液,10℃)⟶甲苯(液,110.8℃)⟶甲苯(汽,110.8℃)⟶甲苯(汽,50℃)

$$\Delta Hd = C_p(\text{甲苯,液})(110.8 - 10) + \Delta H_v(\text{甲苯}) + \int_{384}^{323} C_p,(\text{甲苯,汽})\,dT$$

将以上计算结果填入进出口焓表:

参考态 :苯(液)10℃,甲苯(液)10℃

($n$ 的单位 – kmol,$H$ 的单位 – kJ/kmol)

| 物质 | $n^{进}$ | $H^{进}$ | $n^{出}$ | $H^{出}$ |
|---|---|---|---|---|
| 苯(液) | 0.5 | 0 | 0.259 | 5338 |
| 甲苯(液) | 0.5 | 0 | 0.389 | 6280 |
| 苯(汽) | | | 0.241 | 37600 |
| 甲苯(汽) | | | 0.111 | 42780 |

**总能量衡算**

$$Q = \Delta H = \sum n_{出} - \sum n_{进} H_{进}$$

$$= (0.259 \times 5338) + (0.389 \times 6280) + (0.241 \times 37600) + (0.111 \times 42780)$$

$$= 17630\text{kJ/kmol}$$

**(三)利用焓—温图作能量衡算**

**某些物质,经实验测定和计算,已把不同温度和压力下的焓值制作成图,其中焓 – 温图对能量衡算更为有用。**

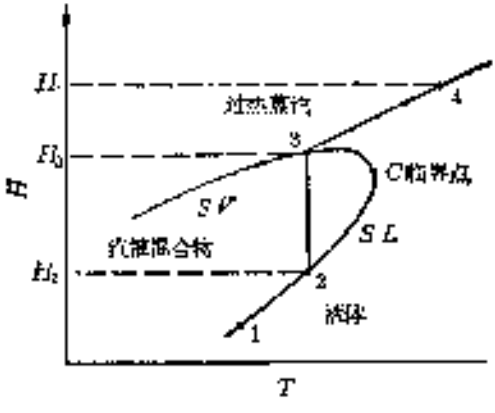



**图 3 – 9　H – T 图的一般形状**

**(图中 SL – 饱和液体线,SV – 饱和蒸气线)**

**焓 – 温图的形状见图 3 – 9 所示。图中有等压线和以临界点 C 为分界点的饱和蒸气线和饱和液体线。饱和液体线为过冷液体区和汽液混合区的分界线,饱和蒸气线为汽油混合物区和过热蒸气压的分界线。图中 1 – 2 – 3 – 4 为等压线,曲线 1 – 2 表示等压下温度对培的影响,由于压力对液体焓的影响很小,故曲线 1 – 2 在图上看起来与饱和液体线重合 ;线段 2 – 3 表示等压下汽化(根据相律,纯物质两相只有一个自由度,所以 2 – 3 线虽是平行于纵坐标的等温过程,也必然同时是等压过程),因此 $\Delta H = H_3 - H_2$ 也就是在此压力下的汽化热 ;曲线 3 – 4 表示等压下温度对气体焓的影响。**

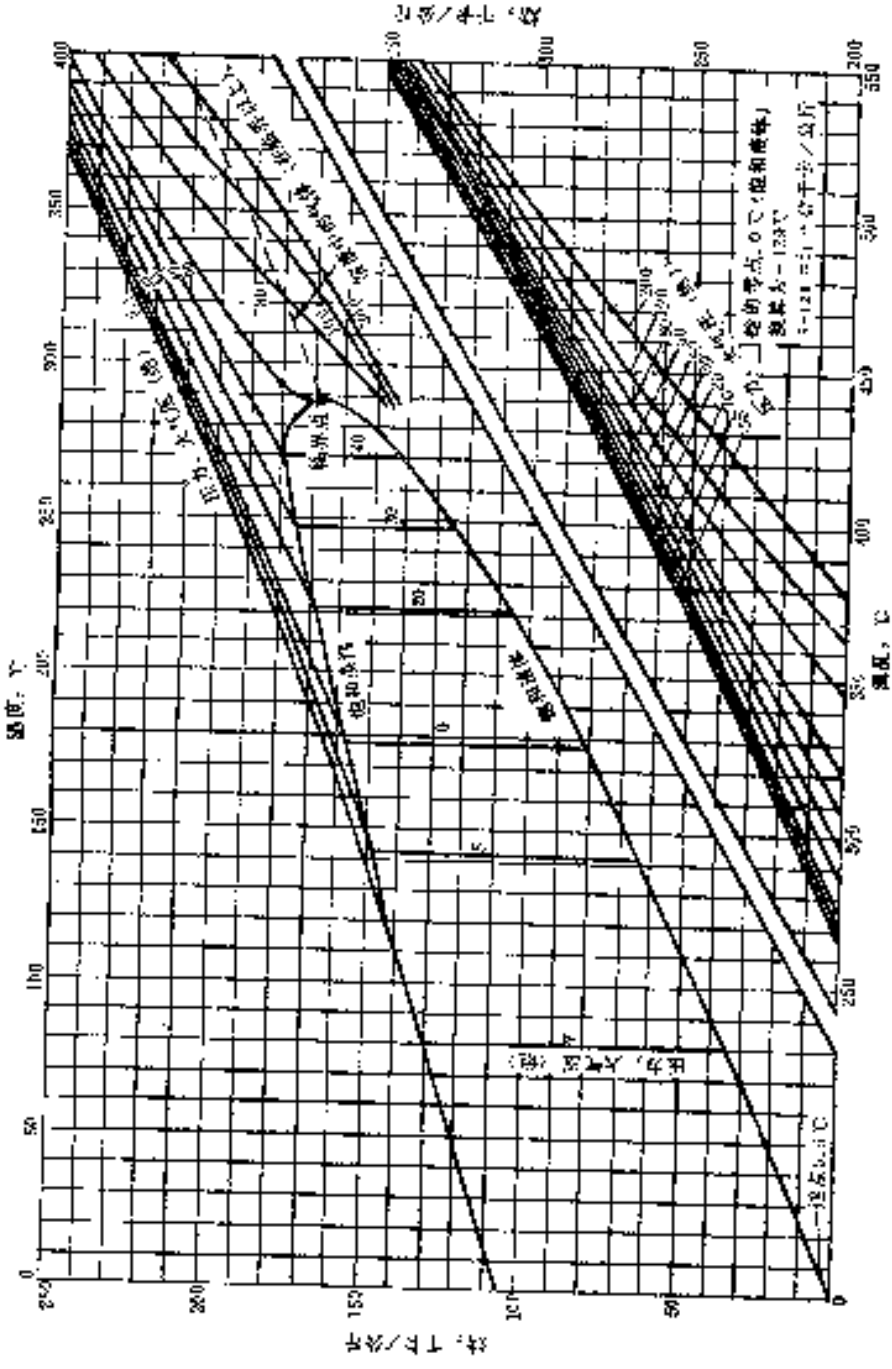


图 3-3-6　水的焓浓图

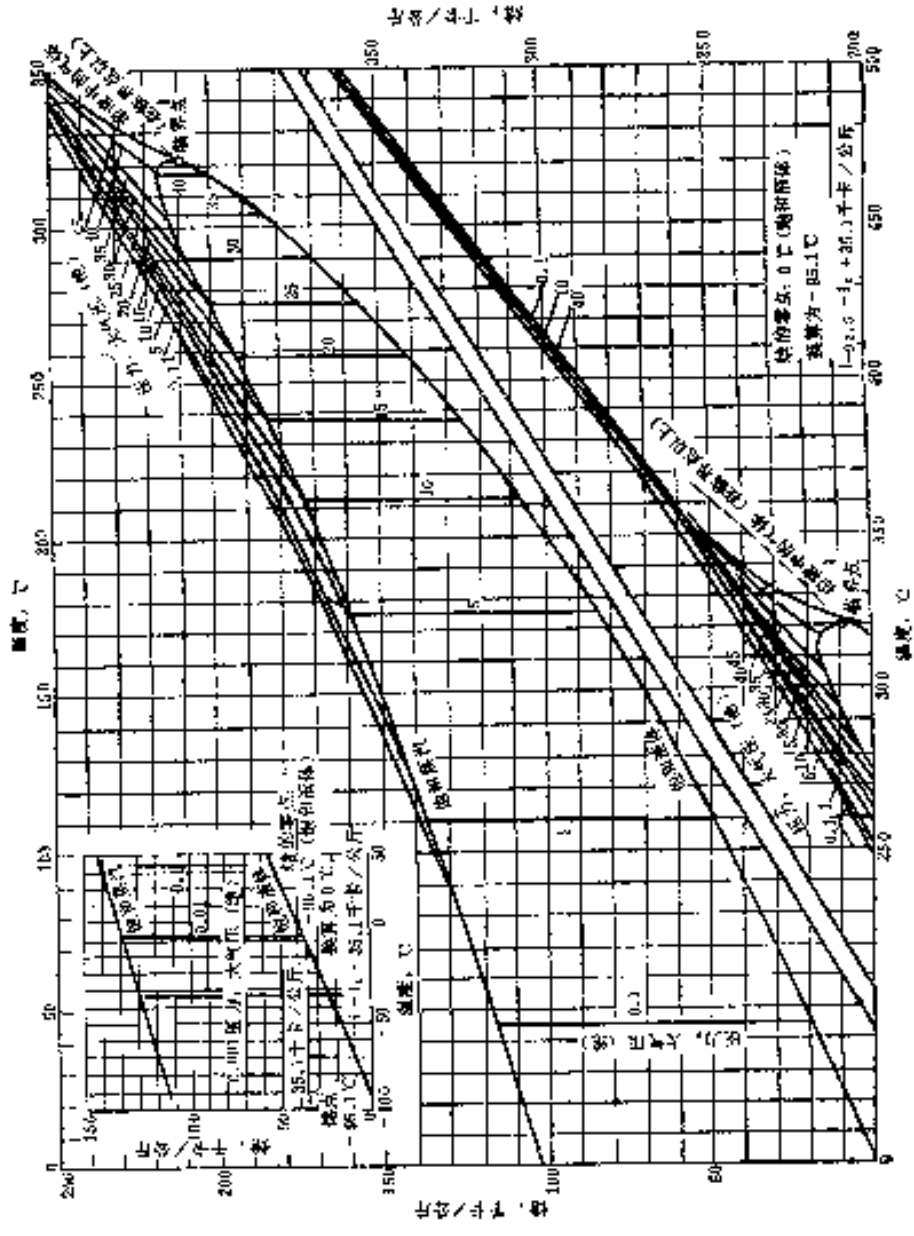


图 5-11 甲烷的焓温图

*H* – *T* 图多数用 – 129℃饱和液体的焓为零点,也有用 0℃或其它零点

的，如图 3－10 及图 3－11 分别为苯和甲苯的 H－T 图，其中部分图是以 0℃饱和液体为零点，但注明折算到 －129℃饱和液体为零点时的折算值。由于计算需要的是焓差值，即焓图上的一点（$T_1$，$P_1$）到另一点（$T_2$，$P_2$）的焓读数的差值，因此与基点的数值无关，但必须使两点读数的零点一致。

用 $H-T$ 图作能量衡算，使计算十分简便。但具有 H－T 图的物质还不够，使此法的普遍使用受到限制。

例 3－11　焓－温图的应用

试求 100 千克苯从 300℃、40atm 冷却到 80℃、1atm 的焓变。

解：

1.用苯的焓－温图求取

从图 3－10 苯的 H－T 图上查得

$$300℃40atm \qquad H_1 = 197kcal/kg$$

$$80℃,1atm \qquad H_2 = 131kcal/kg$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 131 - 197 = -66kcal/kg$$

100 千克苯的焓变为

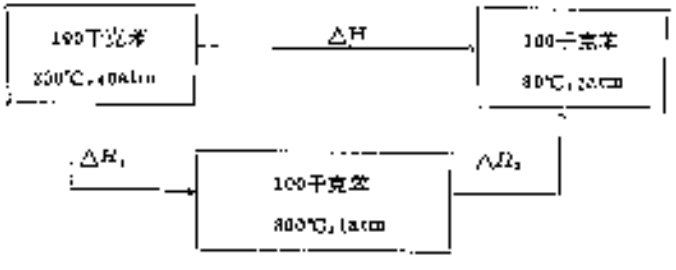
$$100(-66) = -6600kcal$$

$$= -27610kJ$$

2.用气体焓的压力校正图（图 3－7）求取

80℃，1atm 的气体可视为理想气体，焓与压力无关，因此题给过程可如下图以两步进行：

（1）$\Delta H_1$：由于压力为 40atm，所以要考虑压力对焓的影响。从附录查得苯的 $T_c = 288.95℃(562.1K)$，$P_c = 48.34atm$，则



$$T_r = \frac{300 + 273.2}{562.1} = 1.019$$

$$p_r = \frac{40}{48.34} = 0.829$$

由图 3－7 查得 $\frac{H^0 - H}{T_c} = 2.3 \times 4.184 \text{kJ/kmol·K}$

$$\Delta H_1 = H^0 - H = 2.3 \times 4.184 \times 562.1 = 5.410 \times 10^3 \text{kJ/kmol}$$

$$= 5.410 \text{kJ/mol}$$

(2) $\Delta H_2$：

由附录五查得

$C_p$(苯,汽) $= -36.21 + 48.46 \times 10^{-2} T - 31.56 \times 10^{-5} T^2 \text{kJ/kmol·K}$

$$\Delta H_2 = \int_{573}^{358} (-36.21 + 48.46 \times 10^{-2} T - 31.56 \times 10^{-5} T^2) dT$$

$$= -26.23 \text{kJ/mol}$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 5.41 - 26.23 = -20.82 \text{kJ/mol}$$

$$= -267 \text{kJ/kg}$$

100kg 苯的焓变

$$100(-267) = -26700 \text{kJ}$$

## 三、溶解与混合过程

固体、气体溶于液体，或两种液体混合，由于分子间的相互作用与它们在纯态时不同，伴随这些过程就会有能量的放出或吸收，因而造成纯组分与混合物之间内能和焓的差别，这两种过程的过程热分别称为溶解热或混合热。

对气体混合物，或结构相似的液体混合物，例如直链烃的混合物，可以忽略两种分子间的相互作用，而认为混合物的焓等于纯态时的焓。但是另外一些混合和溶解过程，就会有显著的焓变。本节讨论如何计算这种焓变并将其用于能量衡算中去。

### (一)溶解热和混合热

1mol 溶质(气体或固体)于恒压恒温下溶于 $n$mol 溶剂中，形成溶液时焓

的变化，称该浓度溶液的积分溶解热 $\Delta H_s(T,n)$。随着 $n$ 的增大、$\Delta H_s$ 趋于一极限值，称为无限稀释积分溶解热。混合热与溶解热具有相同的含意，只是指的两种液体混合过程的焓变。

溶解热的实验测定数据可以从《化学工程手册》第一分册或美国 Perry 手册的 3－147 页至 3－149 页上查到。HCl(气)和 NaOH(固)25℃时在水中的积分溶解热，以及 $H_2SO_4$(液)25℃与水的混合热数据示于表 3－1。

表 3－1　25℃时的积分溶解热和积分混合热

| $n(\frac{\text{mol } H_2O}{\text{mol 溶质}})$ | $(\Delta H_3)_{HCl气}$ kJ/molHCl | $(\Delta H_s)_{NaOH固}$ kJ/molNaOH | $(\Delta H_s)_{H_2SO_4}$ kJ/mol$H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|
| 0.5 | — | — | －15.73 |
| 1 | －26.22 | — | －28.07 |
| 1.5 | — | — | －36.90 |
| 2 | －48.82 | — | －41.92 |
| 3 | －56.85 | －28.87 | －48.99 |
| 4 | －61.20 | －34.43 | －54.06 |
| 5 | －64.05 | －37.74 | －58.03 |
| 10 | －69.49 | －42.51 | －67.03 |
| 20 | －71.78 | －42.84 | — |
| 25 | — | — | －72.03 |
| 30 | －72.59 | －42.72 | — |
| 40 | －73.00 | －42.59 | — |
| 50 | －73.26 | －42.51 | －73.34 |
| 100 | －73.85 | －42.34 | －73.97 |
| 200 | －74.20 | －42.26 | |
| 500 | －74.52 | －42.38 | －76.73 |
| 1000 | －74.63 | －42.47 | －78.57 |
| 2000 | －74.82 | －42.55 | — |
| 5000 | －74.93 | －42.68 | －84.43 |
| 10000 | －74.99 | －42.72 | －27.07 |
| 50000 | －75.08 | －42.30 | — |
| 100000 | －75.10 | — | －93.64 |
| 500000 | — | — | －95.31 |
| ∞ | －75.14 | －42.89 | －96.19 |

表 3－1 列出的积分溶解热，可直接用来计算 25℃溶液相对于该温度下

纯组分的焓。另外，也常选用25℃纯溶剂与一个指定的稀溶液作为基准，换算关系由下例说明。

例如有氯化氢水溶液，其 $n = 10\text{molH}_2\text{O/molHCl}$，由表3－1查得，该溶液以25℃纯 HCl（气）和 $H_2O$（液）为基准的焓 $\Delta H_s(n=10) = -69.49\text{kJ/mol HCl}$，求以25℃ $H_2O$（液）和极稀的 HCl 溶液（$n = 10^6\text{mol } H_2O\text{/mol HCl}$）为基准时，该溶液的焓。这个过程可以表示为：

$$\left\{\begin{matrix}\text{溶液 } 1\text{mol HCl}\\ 10^6\text{mol } H_2O\end{matrix}\right\} \xrightarrow{25℃} \left\{\begin{matrix}\text{溶液 } 1\text{molHCl}\\ 10\text{mol}H_2O\end{matrix}\right\} + (10^6 - 10)\text{mol}H_2O\text{（液）}$$

因以25℃ $H_2O$ 作基准，则（$10^6 - 10$）mol 水的 $H$ 等于零，因而所求的过程焓变为

$$\Delta H = \Delta H_s(n=10) - \Delta H_s(n=\infty)$$

式中　$\Delta H_s$ 前面已知为 $-69.49\text{kJ/molHCl}$。

$\Delta H_s(n=\infty)$ 由表3－1查得为 $-75.14\text{kJ/mol HCl}$

所以　$\Delta H = -69.49 + 75.14 = 5.65\text{kJ/mol HCl}$

总之，含有 $n\text{mol } H_2O\text{/mol}$ 溶质的溶液的焓为：

$$H\text{（以25℃纯溶质和溶剂为基准）} = \Delta H_s(n) - \Delta H_s(\infty) \quad (3-40)$$

$$H\text{（以25℃纯溶剂和无限稀释溶液为基准）} = \Delta H_s(n) - \Delta H_s(\infty) \quad (3-41)$$

（二）溶解与混合过程的能量衡算

当配制、浓缩、稀释一种溶液时，要作热量衡算，可以列一张进出口焓表，列表时将溶液看作是一种简单的物质，还应列出溶质的量或流率，焓的单位应是（能量）/（mol 溶质）。

如果过程物料中有纯溶质，宜选用25℃（或已知 $\Delta H_s$ 的其它温度）溶质和溶剂作为计算焓的基准 如果进出口物料是稀溶液，则选无限稀释的溶液和纯溶剂为基准比较好。

当要计算 $t \neq 25℃$ 时溶液的焓，可先按（3－40）或（3－41）式算出25℃时的焓，再加上25℃至 $t$℃的焓变，这个焓变可根据溶液的热容计算。

例3－12提供了这种计算的详细过程。

例3－12　水吸收 HCl 制造盐酸过程的溶解热

盐酸由气态 HCl 用水吸收而制得，如用100℃的 HCl（气）和25℃的 $H_2O$

(液),生产 40℃、20%(质量)HCl 水溶液 1000kg/h,问吸收设备应加入或排走多少热量?

解:

为了标明流程图中流股的情况,应先计算原料和产物溶液中各组分的摩尔数或摩尔流率。

已知进料速率为 1000kg/h 的 20%(质)HCl 水溶液。

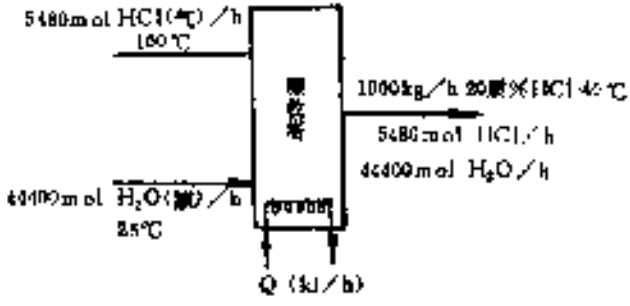
$$n_{HCl} = \left(\frac{1000kg}{h}\right)\left(\frac{0.2kgHCl}{kg}\right)\left(\frac{10^3 molHCl}{36.5kgHCl}\right)$$

$$= 548molHCl/h$$

$$n_{H_2O} = \left(\frac{1000kg}{h}\right)\left(\frac{0.8kgH_2O}{kg}\right)\left(\frac{10^3 molH_2O}{18.0kgH_2O}\right)$$

$$= 44400molH_2O/h$$

画流程示意图




基准:由于 25℃ HCl 的 $\Delta H_s$ 已知,又过程中有纯 HCl(气),所以选 25℃ 纯 HCl(气)和 $H_2O$(液)为基准。

$$H = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

$$= (-67.4 + 8.360)$$

$$= -59.04kJ/molHCl$$

将算得的结果填入进出口焓表:

参考态:HCl(气),$H_2O$(液)25℃

| 物　质 | $n_{进}$ | $H_{进}$ | $n_{出}$ | $H_{出}$ |
|---|---|---|---|---|
| HCl(气) | 5480 | 2.178 | | |
| $H_2O$(液) | 44400 | 0 | | |
| HCl(水溶液) | | | 5480 | -59.04 |

($n$ 的单位 - mol/h，$H$ 的单位 - kJ/mol)

能量衡算：

$$Q = \Delta H = \sum n_{出} H_{出} - \sum n_{进} H_{进}$$
$$= 5480(-59.04) - 5480(2.178)$$
$$= -3.35 \times 10^5 \text{kJ/h}$$

所以应该从吸收设备排出热量 335000kJ/h

大连理工大学开发的微型机化工物性数据库(MCEDB)，设有酸碱在水中积分溶解热的数学模型(参见附录二)。

$NH_3$、HCl、$H_2SO_4$、$HNO_3$ 四种溶质的积分溶解热的数学模型的通式如下：

$HS = -a(100 \cdot - S)/(100 \cdot - b \times S)$　　kceal/mol

$S$——溶液中溶质质量浓度，%

$HS$——积分溶解热　　kcal/mol

a，b——常数见下：

| Solute： | $NH_3$ | HCl | $H_2SO_4$ | $HNO_3$ |
|---|---|---|---|---|
| a | 8.29 | 17.87 | 17.86 | 8.974 |
| b | 0.8274 | 0.5736 | 0.6698 | 0.5034 |

# 第四节　化学反应过程的能量衡算

化学反应过程通常都伴随较大的热效应 - 吸收热量或放出热量。象邻二甲苯氧化制苯二甲醇、乙烯氧化制氧化乙烯这些主要的工业过程，就是放

热反应，乙苯脱氢制苯乙烯就是吸热反应。为了使反应温度得到控制，必须自反应体系排走热量或向反应体系供给热量，即反应器必须有供热或冷却用的换热设备，这种措施不但成为反应能否进行的关键，也与能量的合理利用有密切关系。

本节主要讨论反应热的计算方法，反应热可用生成热或燃烧热来计算，所以先要讨论燃烧热和生成热，及其用于反应热的计算，然后将反应热结合到能量衡算中去。

## 一、反应热及其表示

### (一)恒压反应热

在恒温恒压下，反应物按化学计量式完全反应，物料在反应前后的焓差被称为但压反应热或反应焓，以 $\triangle H_r$ 表示。根据热力学第一定律，若过程进行时只做膨胀功，则 $\triangle H_r$ 就是恒压热。即

$$Q_p = \triangle H_r$$

例如下面这个反应

$$CaC_2(\text{固}) + 2H_2O(\text{液}) \longrightarrow Ca(OH)_2(\text{固}) + C_2H_2(\text{气})$$

在 25℃，1atm，反应热 $\triangle H(25℃,1atm) = -125.4kJ$

$\triangle H_r$ 单位以 kJ 表示。但要注意，一定的 $\triangle H_r$ 值是对一定的反应式而言的。例如对反应 $2A + B \longrightarrow 3C$，$\triangle H = -50kJ$，这里指的意思是：如有 2molA 和 1molB 反应，生成 3molC，反应热就是 -50kJ。因而，如果 $\mu_A$ 是反应物或生成物 A 的化学计量系数，$n_A$ 为温度 $T_0$ 时所消耗的或生成的 A 的摩尔数，则化学反应的总焓差应为

$$\triangle H = \frac{\triangle H_r}{\mu_A} n_A \tag{3-42}$$

因此上面那个($2A + B \longrightarrow 3C$)反应，如果在 $T_0$ 温度下只有 1molA 起反应，则反应热为

$$\triangle H = \frac{-50}{2} \times 1 = -25kJ/mol$$

### (二)恒容反应热

在恒温恒容条件下，(例如在压热釜内的反应)反应物在温度 $T$ 时按化

学计量系数完全反应后内能的变化，为恒容反应热即恒容热。

$$Q_v = \Delta U_r(T)$$

如果 $\mu_i$ 是气态反应物或生成物 $i$ 的化学计量系数，且该气体符合理想气体定律，设液体和固体反应物与生成物的容积变化可忽略，则恒容反应热与恒压反应热的关系如下：

$$\Delta U_r(T) = \Delta H_r(T) - \Delta nRT \qquad (3-43)$$

式中　$\Delta n$——反应前后气体摩尔数之差，即

$$\Delta n = \sum \mu_i(\text{气态产物}) - \sum \mu_i(\text{气态反应物}) \qquad (3-44)$$

例如有反应：

$$C_6H_{14}(\text{液}) + \frac{19}{2}O_2(\text{气}) \longrightarrow 6CO(\text{气}) 7H_2O(\text{汽})$$

由(3-43)(3-44)式可得：

$$\Delta U_r(T) = \Delta H^r(T) - RT\left(6 + 7 - \frac{19}{2}\right)$$

$$= \Delta H^r(T) - \frac{7}{2}RT$$

如果反应中无气态反应物或生成物，则

$$\Delta U_r = \Delta H_r$$

例 5-13　乙烯氯化反应如下：

$$C_2H_4(\text{气}) + 2Cl_2(\text{气}) \longrightarrow C_2HCL_3(\text{液}) + H_2(\text{气}) + HCl(\text{气})$$

此反应的恒压反应热 $\Delta H_r(25℃) = -420.8\text{kJ/mol}$，计算此反应的 $\Delta U_r$。

解：

由(3-43)、(3-44)式得

$$\Delta n = \sum \mu i(\text{气态产物}) - \sum \mu i(\text{气态反应物})$$

$$= 2 - 3 = -1$$

$$\Delta U_r = \Delta H_r - RT(-1)$$

$$= -420.8 - \frac{8.314}{1000} \times 298(-1)$$

$$= -418.3\text{kJ/mol}$$

## 二、反应热的计算

反应热可以用实验方法测定，也可以用已有的实验数据进行计算。根据盖斯(Hess)定律，化学反应热只决定于物质的初态和终态，与过程的途径无关，反应热可用简单的热量加和法求取。

(1)由标准生成热 $\triangle H_f^o$ 计算标准反应热 $\triangle H_r^o$

在 1atm，25℃下，由稳定的单质生成 1mol 化合物的恒压反应热即为标准生成热，以 $\triangle H_f^o$ 表示。

许多物质的标准生成热可从化工手册中查到。本书附录五列出了常见物质的 $\triangle H_f^o$。

在标准态下(即 25℃，1atm)，处于稳定状态的单质，它们的 $\triangle H_f^o = 0$。例如 25℃、1atm 下的 $H_2$(气)、$O_2$(气)、C(石墨)的 $\triangle H_f^o$ 均等于零。物质的聚集状态不同，$\triangle H_f^o$ 的数据也不同，这一点在查取 $\triangle H_f^o$ 时要非常注意。

根据盖斯定律，标准反应热可用下式计算；

$$\triangle H_r^o = \sum_{\text{生成熟}} \mu i (\triangle H_f^o)_i - \sum_{\text{反应物}} \mu i (\triangle H_f^o)_i \qquad (3-45)$$

例 3-14　计算止戊烷(液)燃烧的标准反应热，设燃烧产物 $H_2O$ 是液态。

$$C_5H_{12}(\text{液}) + 8O_2(\text{氯}) \longrightarrow 5CO_2(\text{气}) + 6H_2O(\text{液})$$

解：

由附录五查得标准生成热的数据如下：

由(3-45)式得：

$$\triangle H_r^o = [5(-393.51) + 6(-285.84) - (-173.0)] = -3509\text{kJ/kmol}$$

| 物质 | $C_5H_{12}$(液) | $CO_2$(气)][$H_2O$(液) | |
|---|---|---|---|
| $\triangle H_f^o$kJ/kmol | -173.0 | -293.51 | -285.84 |

另外一个方法是先写出反应物和产物的生成反应，然后进行适当的加和，即可得到 $\triangle H_r^o$：

A. $5C(\text{固}) + 6H_2(\text{气}) \longrightarrow C_5H_{12}(\text{液})$　　$\triangle H_f^o = -173.0$

B. $C(\text{固}) + O_2(\text{气}) \longrightarrow CO_2(\text{气})$　　$\triangle H_f^o = -393.51$

C. $H_2$(气) + $\frac{1}{2}O_2$(气)⟶$H_2O$(液)　　$\Delta H_f^\circ = -285.84$

$-A + 5B + 6C$ 得：

$$C_5H_{12}(液) + 8O_2(气) \longrightarrow 5CO_2(气) + 6H_2O(液)$$

所以　$\Delta H_r^\circ = 5\Delta H_f^\circ(CO_2) + 6\Delta H_f^\circ(H_2O) - \Delta H_f^\circ(C_5H_{12})$

$= -3509kJ/kmol$

上式计算的形式与(3-45)式是一致的。

(2)由标准燃烧热 $\Delta H_c^\circ$ 计算标准反应热

物质的标准燃烧热 $\Delta H_c^\circ$ 是 25℃、1atm 下各种处于稳定状态的物质进行燃烧反应生成燃烧产物时的焓变。

特别应该注意的是燃烧产物组成与状态，本书规定的燃烧产物如下：

a. C 的燃烧产物是 $CO_2$(气)

b. H 的燃烧产物是 $H_2O$(液)

c. N 的燃烧产物是 $N_2$(气)

d. S 的燃烧产物是 $SO_2$(气)

e. Cl 的燃烧产物是 HCl(稀的水溶液)

一些常见物质的 $\Delta H_c^\circ$ 示于附录五，许多化工手册中也有 $\Delta H_c^\circ$ 数据可查。要注意的是 并不是每本书规定的燃烧产物都是相同的，例如有的规定 H 和 Cl 的燃烧产物分别是 $H_2O$(气)和 $Cl_2$(气)，所以查用表列数据时要整套使用。

应注意燃烧热指的是 1mol 化合物与正好足够的 $O_2$ 反应，生成指定的燃烧产物，例如正丁烷的燃烧反应为

$$C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 5H_2O$$

其它如　$CH_3 - CH_2 - SH + \frac{9}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O + SO_2$

含氯化合物有些特殊，如果化合物中没有足够的 H 与 Cl 形成 HCl，则要添加必要的 H 原子(一般均用 $H_2O$(液))作为反应物，例如下面第 3、4 个反应就属于这种情况：

$$CH_3Cl + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 + HCl(稀的水溶液) + H_2O(液)$$

$$CH_2Cl_2 + O_2 \longrightarrow CO_2 + 2HCl(\text{稀的水溶液})$$

$$CHCl_3(\text{液}) + \frac{1}{2}O_2 + H_2O(\text{液}) \longrightarrow CO_2 + 3HCl(\text{稀的水溶液})$$

$$\Delta H_c^\circ = -478.5\text{kJ/mol}$$

$$CCl_4 + 2H_2O(\text{液}) \longrightarrow CO_2 + 4HCl(\text{稀的水溶液})$$

$$\Delta H_c^\circ = -352.2\text{kJ/mol}$$

已经完全氧化的燃烧产物，如 $CO_2$、$SO_2$、$H_2O$(液)等，它们的 $\Delta H_c^\circ = 0$。

根据盖斯定律，标准反应热等于反应物燃烧热的和减去产物燃烧热的和，即

$$\Delta H_r^\circ = \sum_{\text{反应物}} \mu i(\Delta H_c^\circ)\ ; - \sum_{\text{产物}} \mu i(\Delta H_c^\circ)_i \qquad (3-46)$$

此式与用生成热计算 $\Delta H_r^\circ$ 的式子形式上相似，但此式是反应物之和减去产物之和。

例 3－15　由燃烧热计算反应热

计算乙烷脱氢的标准反应热

$$C_2H_6 - C_2H_4 + H_2$$

解：

由附录五　查得燃烧热数据如下：

| 物质 | $C_2H_6$ | $C_2H_4$ | H |
|---|---|---|---|
| $\Delta H_c^\circ$kJ/kmol | －1559.9 | －1411.0 | －285.84 |

由(3－46)式得

$$\Delta H_r^\circ = (-1559.9) - [(-1411.0) + (-285.84)]$$

$$= 136.9\text{kJ/kmol}$$

(3)由标准燃烧热 $\Delta H_c^\circ$ 计算标准生成热 $\Delta H_f^\circ$

当要用标准生成热计算标准反应热，而又缺某几个化合物的生成热数据，可以用标准燃烧热来计算生成热。

例 3－16　由燃烧热求生成热

现需知苯胺 $C_6H_5NH_2$ 的标准生成热，当查阅附录和别的手册时，没有查到它的 $\Delta H_f^\circ$，但却查到了 $\Delta H_c^\circ = -812\text{kcal/mol}$，应如何求 $\Delta H_f^\circ$？

解：

我们可以用几个燃烧反应式，综合成苯胺的生成反应式：

(a) $6CO_2 + \frac{7}{2}H_2O + \frac{1}{2}N_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + \frac{31}{4}O_2$

(b) $6C + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2$

(c) $\frac{7}{2}H_2 + \frac{7}{4}O_2 \longrightarrow \frac{7}{2}H_2O$

---

(d) $6C + \frac{1}{2}N_2 + \frac{7}{2}H_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2$

可以看出，苯胺的生成反应(d)是反应(a)～(c)的总和。因此

$$\Delta H_f^\circ(\text{苯胺}) = \Delta H_c^\circ(\text{苯胺}) + 6\Delta H_f^\circ(CO_2) + \frac{7}{2}\Delta H_f^\circ(H_2O)$$

由附录可以查得上式右边后面两项的生成热，所以

$$\Delta H_f^\circ(\text{苯胺}) = -(-812) + 6(-94.05) + \frac{7}{2}(-68.32)$$

$$= 8.58\text{kcal/mol}$$

$$= 35.89\text{kJ/mol}$$

例 3－17　由燃烧热求生成热

已知三氯甲烷的燃烧热 $\Delta H_c^\circ$ 为 $-509.6\text{kJ/mol}$

$$CHCl_3(\text{气}) + \frac{1}{2}O_2 + H_2O(\text{液}) \longrightarrow CO_2 + 3HCl(\text{稀的水溶液})$$

试计算 $CHCl_3$ 的标准生成热。

解：

根据反应式可知，为求 $\Delta H_f^\circ(CHCl_3)$，需查出 $CO_2$、$H_2O$(液)及 HCl(稀的水溶液)的生成热。

由附录五查得：

(a) $C + O_2(\text{气}) \longrightarrow CO_2(\text{气})$　　$\Delta H_f^\circ(CO_2) = -393.5\text{kJ/mol}$

(b) $\Delta H_f^\circ(H_2O,\text{液}) = -285.8\text{kJ/mol}$

(c) $\frac{1}{2}H_2(\text{气}) + \frac{1}{2}Cl_2(\text{气}) \longrightarrow HCl(\text{稀的水溶液})$

$$\Delta H_f^{\circ}(\mathrm{HCl},\text{稀的水溶液}) = -167.46\mathrm{kJ/mol}$$

(d) $\mathrm{CHCl_3}$(气) + $\frac{1}{2}\mathrm{O_2}$ + $\mathrm{H_2O}$(液)⟶ $\mathrm{CO_2}$ + 3HCl(稀的水溶液)

$$\Delta H_c^{\circ} = -509.6\mathrm{kJ/mol}$$

根据反应(d),由(3-42)式得

$\Delta H_c^{\circ}(\mathrm{CHCl_3}) = \Delta H_f^{\circ}(\mathrm{CO_2}) + 3\Delta H_f^{\circ}(\mathrm{HCl},\text{稀的水溶液}) - \Delta H_f^{\circ}(\mathrm{H_2O},\text{液}) - \Delta H_f^{\circ}(\mathrm{CHCl_3})$

所以　$\Delta H_f^{\circ}(\mathrm{CHCl_3}) = (-393.5) + 3(-167.46) - (-285.8) - (-509.6)$

$= -100.48(\mathrm{kJ/mol})$

即 $\mathrm{CHCl_3}$(气)的标准生成热为 -100.48kJ/mol。

## 三、化学反应过程的能量衡算

在第三节中,讨论了无化学反应的能量衡算问题,由于都是物理过程,所以只要计算进出口流股相对于参考态的焓,算出焓差

$$\Delta H = \sum_{\text{输出}} n_i H_i - \sum_{\text{输入}} n_i H_i$$

将 $\Delta H$ 代入能量衡算式即可。

当体系进行化学反应时,应将反应热列入能量衡算式中。

反应体系能量衡算的方法按计算焓时的基准区分,主要有两种,下面讨论这两种基准以及对应每种基准计算 $\Delta H$ 的方法。

### (一)基准的选取

**第一种基准** 如果已知标准反应热,则可选 298K,1atm 为反应物及产物的计算基准。对非反应物质另选适当的温度为基准(如反应器的进口温度,或平均热容表的参考温度)。

选好基准后,为了计算过程的焓变,可以画一张表,将进出口流股中组分的流率 $n_i$ 和焓 $H_i$ 填入表内,然后按下式计算过程的 $\Delta H$:

$$\Delta H = \frac{n_{AR}\Delta H_r^{\circ}}{\mu_A} + \sum_{\text{输出}} n_i H_i - \sum_{\text{输入}} n_i H_i \qquad (3-47)$$

式中　A——任意一种反应物或产物。

$n_{AR}$——过程中生成或消耗 A 的摩尔数(注意此数不一定是 A 在进料或

产物中的摩尔数)

$\mu_A$ ——A 的化学计量系数。$n_{AR}$和 $\mu A$ 均为正值。

如果过程中有多个反应,在(3 – 47)式中要有每一个反应的 $n_{AK}\Delta H_r^\circ/\mu_A$ 项。所以对于同时有多个反应的过程,这个基准不够简便。

例 3 – 18　氨氧化反应器的能量衡算

氨氧化反应式为:

$$4NH_3(气) + 5O_2(气) \longrightarrow 4NO(气) + 6H_2O(气)$$

此反应在 25℃、1atm 的反应热为 $\Delta H_r^\circ = -904.6kJ$。现有 25℃的 100mol$NH_3$/h 和 200 mol$O_2$/h 连续进入反应器,氨在反应器内全部反应,产物于 300℃呈气态离开反应器。如操作压力为 1 atm,计算反应器应输入或输出的热量。

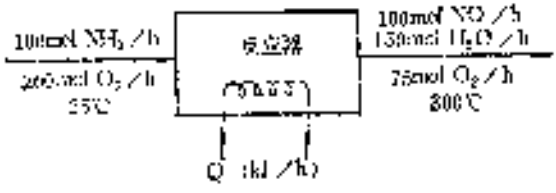



图 3 – 12　例 3 – 18 附图

解:

基准:题给的进料量

由物料衡算得到的各组分的流率示于流程图中。

算焓时的参考态:25℃ 1atm $NH_3$(气),$O_2$(气),NO(气),$H_2O$(气)。因此进口的两股物料的焓均为零,下面计算出口物料的焓:

NO:$C_p = 29.50 + 0.8188 \times 10^{-2} T - 0.2925 \times 10^{-5} T^2 + 0.3652 \times 10^{-9} T^3$

$O_2$:$H = nC^p(300 - 25)$

$= 75 \times 30.80 \times 275 = 635.25kJ/h$

由附录六查得 300℃时 $O_2$ 与 $H_2O$ 的 $\overline{C}\ C_p$ 值:

| | $O_2$ | $H_2O$ |
|---|---|---|
| $C_p$ J/mol.℃ | 30.80 | 34.80 |

NO:$H = n\int_{25}^{300} C_p \mathrm{d}T$

$$= 100\int_{25}^{300}(29.50 + 0.8188\times10^{-2}T - 0.2925\times10^{-5}T^2 + 0.3652\times10^{-9}T^3)\,dT$$

$$= 845.2\text{kJ/h}$$

$H_2O$(气)：　$H = n\overline{C}_p(300-25)$

$$= 150\times34.80\times275$$

$$= 1435.5\text{kJ/h}$$

将算出的焓值填入进出口焓表：

参考态：$NH_3$(气)，$O_2$(气)，NO(气)，$H_2O$(汽)，25℃，1atm

| 物料 | $n$ 进 | $H$ 进 | $n$ 出 | $H$ 出 | 物料 | $n$ 进 | $H$ 进 | $n$ 出 | $H$ 出 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_3$ | 100 | 0 | | | NO | | | 100 | 845.3 |
| $O_2$ | 200 | 0 | 75 | 635.25 | $H_2O$(汽) | | | 150 | 1435.5 |

($n$ 的单位 – mol/h，$H$ 的单位 – kJ/h)

因已知氨的消耗量为 100mol/h，(3 – 44)式中的

$$\frac{n_{AR}\Delta H_r^\circ}{\mu_A} = \frac{100\times(1-904.6)}{4} = -22615\text{kJ/h}$$

由此算出过程的 $\Delta H$ 为：

$$\Delta H = \Delta H_r^\circ + \sum_{\text{输出}} n_iH_i - \sum_{\text{输入}} n_iH_i$$

$$= -22615 + (635.25 + 845.3 + 1435.5) - 0$$

$$= -19700\text{kJ/h}$$

即为了维持产物温度为 300℃，应每小时从反应器移走 19700kJ 的热量。

如果一个过程的反应很复杂，难以写出平行反应的化学反应式，或难以确定一种原料参加下同反应的量的比例，就是说，对反应过程的详情不清楚，例如石油的催化裂解，反应如此之多，以致无法判别出每个单独的反应，更谈不上各反应间的比例关系，标准反应热也无法知道，因此用第一种基准来算这类问题就显得有困难。此时，可以用下面介绍的第二种基准。

第二种基准 以组成反应物及产物的元素，在 25℃，1atm 时的焓为零，非反应分子以任意适当的温度为基准，也要画一张填有所有流股组分 $n_i$ 和 $H_i$ 的表，只是在这张表中反应物或产物的 $H_i$ 是各物质 25℃的生成热与物质由 25℃变到它进口状态或出口状态所需显热和潜热之和。过程的总焓变即为

$$\Delta H = \sum_{\text{输出}} n_i H_i - \sum_{\text{输入}} n_i H_i \qquad (3-48)$$

所以第二种基准中的物质，是组成反应物和产物的、以自然形态存在的原子。

例 3－19　用第二种基准作能量衡算

甲烷在连续式反应器中用空气氧化生产甲醛，副反应是甲烷完全氧化生成 $CO_2$ 和 $H_2O$。

1. $CH_4$(气) + $O_2$ ⟶ HCHO(气) + $H_2O$(气)

2. $CH_4$(气) + $2O_2$ ⟶ $CO_2$ + $2H_2O$(气)

以 100mol 进反应器的甲烷为基准，物料流程图如下所示：

假定反应在足够低的压力下进行，气体便可看作理想气体。甲烷于 25℃进反应器，空气 100mol $CH_4$，25℃于 100℃进反应器，如要保持出口产物为 150℃，需从反应器取走多少热量？

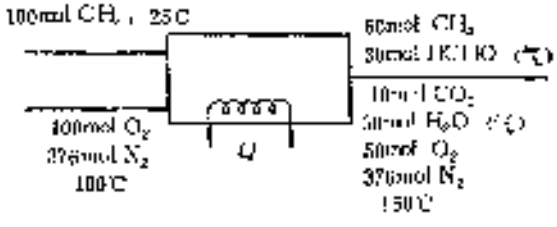



图 3－13　例 3－19 附图

解：

物料基准：100mol 进料中的 $CH_4$

因进出口流股中各组分量均已知，故可直接进行能量衡算。取生成各个反应物和产物的 25℃各种原子(即 C、$O_2$、$H_2$)为基准，非反应物质 $N_2$ 也取 25℃为基准(因 25℃是气体平均摩尔热容表的参考温度)。

现将各个焓值计算如下：

$O_2$(100℃)：　$H = \overline{C_p}$(100℃)〔100 − 25〕

由附录六查 $C_p$

$$(H_{o_2})_{进} = 2235\text{J/mol} = 2.235\text{kJ/mol}$$

$O_2$(150℃)：　$H = \overline{C_p}$(150℃)〔150 − 25〕

查附录六：$(Ho_2)_{出} = 3.758\text{kJ/mol}$

$N_2$(100℃)：　$H = C_p$(100℃)〔100 − 25〕

**查附录六：**$(H_{N_2})_{进} = 2.187\text{kJ/mol}$

$N_2$(150℃)：　$H = \overline{C}_p$(150℃)〔150 − 25〕

**查附录六：**$(H_{N_2})_{出} = 3.655\text{kJ/mol}$

$CH_4$(25℃)：　$CH_4$ **由元素在** 25℃**组成**

**因此**$(H_{CH_4})_{进} = (\Delta H_f^\circ)_{CH_4}$

**查附录五生成热：**$(H_{CH_4})_{进} = -74.85\text{kJ/mol}$

$CH_4$(150℃)：　$(H_{CH4})_{出} = (\Delta H_f^\circ)_{CH_4} + \int_{25}^{150} C_p(CH_4)\,dT$

$= -74.85 + 4.90$

$= -69.95\text{kJ/mol}$

HCHO(**气**,150℃)：　$H = (\Delta H_f^\circ)_{HCHO(g)} + \int_{25}^{150} C_p(HCHO)\,dT$

$= -115.90 + 1.14 = -114.74\text{kJ/mol}$

$Co_2$(150℃)：　$H = (\Delta H_f^\circ)_{co_2(g)} + \overline{C}_p$(150℃) × 125〕

**由附录五及六分别查** $\Delta H_f^\circ$ **及**$\overline{C}_p$

$(H_{co_2})_{出} = -393.5 + 4.94 = -388.4\text{kJ/mol}$

$H_2O$(150℃,**汽**)：　$H = (\Delta H_f^\circ)_{H_2O(汽)} + \overline{C}_p$(150℃) × 125〕

$= -241.83 + 4.27 = -237.56\text{kJ/mol}$

**将以上结果填入进出口焓表中**

**参考态：**25℃,C,$O_2$,$H_2$,$N_2$

($n$ **的单位** − mol,$H$ **的单位** − kJ/mol)

| | n**进** | H**进** | n**出** | H**出** | | n**进** | H**进** | n**出** | H**出** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $CH_4$ | 100 | −74.85 | 60 | −69.95 | HCHO | | | 30 | −114.74 |
| $O_2$ | 100 | 2.235 | 50 | 3.785 | $CO_2$ | | | 10 | −388.4 |
| $N_2$ | 376 | 2.187 | 376 | 3.655 | $H_2O$ | | | 50 | −237.56 |

**由**(3 − 48)**式计算** $\Delta H$：

$$\Delta H = \sum_{输出} n_i H_i - \sum_{输入} n_i H_i$$

$= -15400\text{kJ}$

表 3－2　例 3－18 的列表计算

| 物质 | $\Delta H_f^\ominus$ kJ/mol | 输入 $CH_4$ 25℃；$O_2$、$N_2$ 100℃ | | | | | 输出(皆为 150℃) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $n$ mol | $n\Delta H_f^\ominus$ kJ | $C_p$ kJ/mol.℃ | $n\overline{C_p}$ kJ/℃ | $n\overline{C_p}\Delta T$ kJ | $n$ mol | $n\Delta H_f^\ominus$ kJ | $\overline{C_p}$ kJ/mol.℃ | $n\overline{C_p}$ kJ/℃ | $n\overline{C_p}\Delta T$ kJ |
| $CH_4$ | －74.85 | 100 | －7485 | | | | 60 | －4491 | | | (294)* |
| $O_2$ | | 100 | | 0.0298 | 2.980 | 223.5 | 50 | | 0.03006 | 15.03 | 187.9 |
| $N_2$ | | 376 | | 0.02916 | 10.964 | 822.3 | 376 | | 0.02924 | 10.994 | 1347 |
| HCHO | －115.90 | | | | | | 30 | －3477 | | | (34.2) |
| $CO_2$ | －393.5 | | | | | | 10 | －3935 | 0.03952 | 0.395 | 49.4 |
| $H_2O$ | －241.83 | | | | | | 50 | －12091.5 | 0.0340 | 1.700 | 212.5 |
| 总输入 = －7488 + 223.5 + 822.3 = －6439.2kJ | | | | | | | 总输出 = －(4491　3477　3935　12091.5) + (294　187.9　1374　34.2　49.4　212.5) = －21842.5kJ | | | | |
| 总焓变 $= Q = -21842.5 - (-6439.2) = -15400$kJ | | | | | | | | | | | |

* 注：带括号的数字不是由平均热容计算的，而是用积分式 $n\int_{T_1}^{T_2} C_p\,dT$ 算得的。

能量衡算，不计动能变化，所以

$$Q = \Delta H = -15400\text{kJ}$$

本题的计算格式除了用上面这种进出口焓表以外，也可以用表 3－2 的形式列表计算，这种表把整个计算过程都表示出来了，简单明了，便于检查核对。

化工生产中有许多反应过程是连续进行的，即反应物连续加入反应器，产物连续离开反应器，例如气固相反应过程即是这样。反应过程的热效应通过换热设备与外界进行换热，这种反应过程称为带换热的反应过程。与此相对应，有的反应过程不与外界换热，称为绝热反应过程。以下结合第一、第二两种基准的选用，对这两种反应过程的能量衡算加以讨论。

(二)带换热的反应过程的能量衡算

这类反应过程借助与外界换热，使反应维持在合适的温度条件。在连续稳定的操作条件下，通过能量衡算，算出与外界交换的热量，为换热设备的设计提供依据。如果反应是吸热的，就要有蒸汽管道、热载体、锅炉或加热炉；相反的，如果反应是放热的(这种情况更为普遍)，就要有移热装置，如换热器、冷凝器等。

例 3－20　带换热的反应器

在反应器中进行乙醇脱氢生成乙醛的反应：

$$C_2H_5OH(气) \longrightarrow CH_3CHO(气) + H_2(气)$$

标准反应热为 $\Delta H_r^\circ = 68.95kJ$。原料含乙醇 90mol% 和乙醛 10mol%，进料温度 300℃，当加入反应器的热量为 5300kJ/100mol，产物出口温度为 265℃。计算反应器中乙醇的转化率。已知热容值为：

$$C_2H_5OH(气)：\ C_p = 0.110kJ/mol\cdot℃$$

$$CH_3CHO(气)：C_p = 0.080kJ/mol\cdot℃$$

$$H_2(气)：C_p = 0.029kJ/mol\cdot℃$$

并假定这些热容值都是常数。

解：

物料流程示意图：

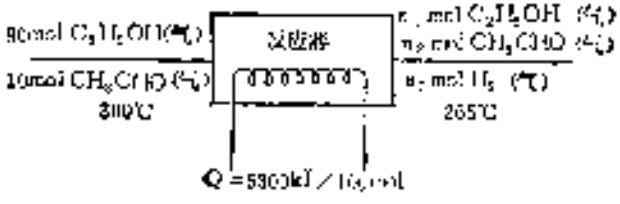



图 3－14　例 3－20 附图

基准：100mol 进料气体

现有三个未知量即 $n_1$、$n_2$、$n_3$，根据物料衡算的知识，此题只能列两个物料衡算式，另外要用一个能量衡算式，这是借助能量衡算来解决物料衡算的一个典型算例。由此可见，物料衡算和能量衡算是相互渗透的。

(1) C 元素衡算

$$90 \times 2 + 10 \times 2 = 2n_1 + 2n_2$$

整理得　　$n_1 + n_2 = 100$　　(1)

(2) H 元素衡算

$$90 \times 6 + 10 \times 4 = 6n_\times + 4n_2 + 2n_3$$

即　　$3n_1 + 2n_2 + n_3 = 290$　　(2)

(3) 能量衡算此题条件适宜采用第一种基准，即能量衡算的参考态为

25℃，$C_2H_5OH$(气)，$CH_3CHO$(气)，$H_2$(气)。焓值计算如下：

**输入的** $C_2H_5OH$：$H = 0.110(300 - 25) = 30.3\text{kJ/mol}$

**输入的** $CH_3CHO$：$H = 0.08 \times 275 = 22.0\text{kJ/mol}$

**输出的** $C_2H_5OH$：$H = 0.110(265 - 25) = 26.4\text{kJ/mol}$

**输出的** $CH_3CHO$：$H = 0.08 \times 240 = 19.2\text{kJ/mol}$

**输出的** $H_2$：$H = 0.029 \times 240 = 7.0\text{kJ/mol}$

$$Q = \Delta H = \frac{n_{H_2}\Delta H_r^{\circ}}{\mu_{H_2}} + \sum_{\text{输出}} n_i H_i + \sum_{\text{输入}} n_i H_i$$

$$5300 = \frac{n_3 \times 68.95}{1} + 26.4n_1 + 19.2n_2 + 7.0n_3 - 90 \times 30.3 - 10 \times 22.0$$

$$26.4n_1 + 19.2n_2 + 76n_3 = 8247 \qquad (3)$$

**联解(1)、(2)、(3)三式得：**

$$n_1 = 7.5\text{mol}$$

$$n_2 = 92.5\text{mol}$$

$$n_3 = 82.5\text{mol}$$

**乙醇的转化率为：**

$$x = \frac{(n_{\text{乙醇}})_{\text{进}} - (n_{\text{乙醇}})_{\text{出}}}{(n_{\text{乙醇}})_{\text{进}}} = \frac{90 - 0.75}{90} = 0.917$$

**例** 3－21　**带换热的反应器能量衡算**

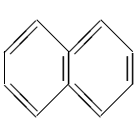
**萘用空气氧化制苯酐，萘是液体进料，温度为** 200℃**。空气进料温度为** 40℃**，如反应在** 400℃**进行，问需向反应器提供(或移去)多少热量？已知反应器的进料及出料的组成由物料衡算求得如下(忽略副反应)：**

**基准：**1mol **进料萘**

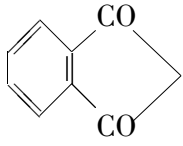
| | 输入 | | 输出 | | | 输入 | | 输出 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 组成% | mol | 组成% | mol | | 组成% | mol | 组成% | mol |
| 萘 | | 1.0 | | | 苯酐 | | | | 1.0 |
| $O_2$ | 21 | 10.5 | 12.6 | 6.0 | $CO_2$ | | | 4.3 | 2.0 |
| $N_2$ | 79 | 39.6 | 83.2 | 39.6 | $H_2O$ | | | | 2.0 |

**解：**

**反应方程式：**



（液）$+4\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow$



$O$（气）$+2CO_2+2H_2O$（气）

**由题意知，忽略副反应，所以可先查出各物料（注意相态）的生成热（或通过计算求得，从而计算反应热，再由第一种基准计算过程的** $\Delta H$。

| | 萘（液） | 苯酐（气） | $O_2$ | $N_2$ | $CO_2$ | $H_2O$ | （气） |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_f^o$kJ/mol | 87.3 | −383.0 | 0 | 0 | −394.0 | −2420 | |

$$\Delta H_r^o = \sum_{生成物}\mu_i \Delta H_r^o - \sum_{反应物}\mu_i \Delta H_f^o$$

$$= [(-383.0) + 2(-394) + 2(-242)] - 87.3$$

$$= -1742.3\text{kJ}$$

**各进出物料的** $n\overline{C_p}$**计算结果如下表**

| 物质 | 输入 | | | 输出 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $n$ mol | $\overline{C_p}$ kJ/mol·K | $n\overline{C_p}$ kJ/K | $n$ mol | $\overline{C_p}$ kJ/mol·K | $n\overline{C_p}$ kJ/K |
| 萘（液） | 1.0 | 0.2156 | 0.2156 | | | |
| $O_2$ | 10.5 | 0.02939 | 0.3086 | 6.0 | 0.03123 | 0.1874 |
| $N_2$ | 39.6 | 0.02913 | 1.1537 | 39.6 | 0.02985 | 1.1819 |
| 苯酐（气） | | | | 1.0 | 0.2292 | 0.2292 |
| $CO_2$ | | | | 2.0 | 0.04446 | 0.08892 |
| $H_2O$（气） | | | | 2.0 | 0.03549 | 0.07098 |
| $n\overline{C_p}$（萘） | | | 0.2156 | | | |
| $\sum n_i C_{pi}$ | | | 1.4623 | | | 1.7584 |

**基准：以** 25℃，1atm **为计算基准**

**输入焓：**

**萘：** $0.2156(200-25) = 37.73\text{kJ}$

**空气：** $1.4623(40-25) = 21.935\text{kJ}$

$$\sum = 59.665\text{kJ}$$

输出焓：

全部气体产物　　$1.7584(450-25)=747.32\text{kJ}$

总热量衡算(不计热损失)

$$\begin{aligned} Q &= \Delta H = \Delta H_r^{\circ} + \sum_{\text{输出}} H - \sum_{\text{输入}} H \\ &= -1742.3 + 747.32 - 59.665 \\ &= -1055\text{kJ} \end{aligned}$$

所以要保持反应器内温度在 450℃，则每进料 1mol 萘，反应器需排出热量 1055kJ。因有副反应，实际上移除热量比此值大。

(三)绝热反应器的能量衡算

绝热反应设备与外界没有热交换，此时

$$Q = \Delta H = 0，\text{即}$$

$$\sum H_{\text{输入},T_1,p} = \sum H_{\text{输出},T_2,p} \qquad (3-49)$$

由上式可知，绝热反应过程进出物料的总焓相等，但它们的温度并不相同。当化学反应是吸热反应时，即 $\Delta H_r^{\circ} > 0$，出料温度下降；当化学反应是放热反应时，即 $\Delta H_r^{\circ} < 0$，出料温度上升。常根据绝热反应过程的热量衡算，由已知进出料组成及进料条件，计算物料出口温度。

例 3-22　绝热反应器的能量衡算

乙醇脱氢生成乙醛

$$C_2H_5OH(\text{气}) \longrightarrow CH_3CHO(\text{气}) + H_2(\text{气})$$

$\Delta H_r^{\circ} = 68.95\text{kJ}$，反应在绝热反应器中进行。乙醇蒸气于 300℃进入反应器，转化率为 30%。用下列各热容值，计算产物的温度：

$C_2H_5OH$(气)：　　$C_p = 0.110\text{kJ/mol}\cdot℃$

$CH_3CHO$(气)：　　$C_p = 0.080\text{kJ/mol}\cdot℃$

$H_2$(气)：　　$C_p = 0.029\text{kJ/mol}\cdot℃$

设以上热容值在本题温度范围内不变。

解：

基准：100 mol 进料

由物料衡算得到的结果示于物料流程图上。




图 3 – 15　例 3 – 22 附图

根据这个题目的条件(只有一个反应,反应热已知),宜选第一种基准条件,即以 25℃反应物和产物作为参考态,而不选 25℃各种原子作为参考态。

参考态:25℃,$C_2H_5OH$(气),$CH_3CHO$(气),$H_2$(气)

($n$ 的单位 – mol,$H$ 的单位 – kJ/mol)

计算上式中各空格内的焓如下:

| 物质 | $n_{进}$ | $H_{进}$ | $n_{出}$ | $H_{出}$ |
|---|---|---|---|---|
| $C_2H_5OH$ | 100 | | 70 | |
| $CH_3CHO$ | | | 30 | |
| $H_2$ | | | 30 | |

$C_2H_5OH$(气,300℃):

$$H = \int_{25}^{300} C_p(C_2H_5OH,气)\,dT$$

$$= 0.110(300 - 25)$$

$$= 30.25\text{kJ/mol}$$

$$\sum_{输入} n_iH_i = 100 \times 30.25 = 3025\text{kJ}$$

计算 25℃反应焓

$$\frac{\Delta H_r^o}{\mu_A}n_A = \left(\frac{68.95\text{kJ}}{1\text{mol}CH_3CHO\text{生成}}\right)(30\text{mol } CH_3CHO\text{生成})$$

$$= 2069\text{kJ}$$

计算出口焓,在所有情况下,$C_p$ 不变故有:

$$H = H_i = C_{pi}(T_i - 25)$$

$C_2H_5OH$(气):$H(T) = 0.110(T - 25)\text{kJ/mol}$

$CH_3CHO$(气):$H(T) = 0.080(T - 25)\text{kJ/mol}$

$H_2$:$H(T) = 0.029(T - 25)\text{kJ/mol}$

$$\sum_{输出} niH_i = [(70)(0.110) + 30(0.080) + (30)(0.029)] \times (T - 25)$$

$$= (11.0T - 274)\text{kJ}$$

$$\Delta H = \frac{\Delta H_r^{\circ}}{\mu_A} n_A + \sum_{\text{输出}} niH_i - \sum_{\text{输入}} niH_i$$

$$2069 + (11.0T - 274) - 3025$$

$$= (11.0T - 1230)\text{kJ}$$

能量衡算，不计动能变化：

$$Q = \Delta H, \Delta H = 11.0T - 1230 = 0$$

$$\therefore T = 112℃$$

在本题中，由于假定所有的热容均为常数，计算很简单，能量衡算式就成为 $T$ 的线性方程。如果热容来用 $C_p = a + bT$ 的形式，得解二次方程，还不算太困难，但如果 $C_p(T)$ 是大于一阶的多项式，所得的非线性方程就得用试差法来算。

例 3－23　有吸热、放热反应的绝热反应器能量衡算

在金属银和钼催化剂存在下，由甲醇氧化或脱氢制甲醛，其副反应是甲醇的完全氧化（燃烧）反应使甲醇损失。反应式为

$$CH_3OH + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow HCHO + H_2O \qquad \Delta H_r^{\circ} < 0$$

$$CH_3OH + \longrightarrow HCHO + H_2O \qquad \Delta H_r^{\circ} > 0$$

$$CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H_r^{\circ} < 0$$

整个过程有吸热反应和放热反应，如果选择适当的甲醇/空气用量比，使吸热反应和放热反应的比例适当，就能控制反应温度。

现假设甲醇/空气 = 1/1.3（摩尔比），进料温度 600K，当反应产物中除去残余甲醇及将产物甲醛分离后，尾气的干基组成为：

| 组分 | $O_2$ | $N_2$ | $H_2$ | $CO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| mol% | 6.3 | 66.1 | 25.9 | 1.7 |

计算反应器出口产物的温度。

解：

以 $N_2$ 为联系物，按以上三个化学反应式作物料衡算。

基准：100mol 甲醇进料，物料衡算表如下：

| 物质 | 输　入 | | 输　出 | | 物质 | 输　入 | | 输　出 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 体积% | kmol | 体积% | kmol | | 体积% | kmol | 体积% | kmol |
| $CH_3OH$ | | 100 | | 30.02 | $H_2$ | | | | 40.24 |
| $O_2$ | 21 | 27.3 | | 9.79 | $CO_2$ | | | | 2.64 |
| $N_2$ | 79 | 102.7 | | 102.7 | $H_2O$ | | | | 32.38 |
| HCHO | | | | 67.34 | | | | | |

**能量衡算：**

**由于物料出口温度不知，而查取各物料的$\overline{C_p}$值时，又需根据物料的温度，因此，需用试差法计算。即先假设一个 $T_1$ 试算，按 $T_1$ 查出口物料的$\overline{C_p}$值，按能量衡算式求出 $T_2$，如 $T_2$ 与假设的 $T_1$ 相差甚远，再用 $T_2$ 作第二次试算，直至两者在一定误差范围内为止。**

**甲醇氧化反应为放热反应，在绝热情况下操作，出口物料温度必然大于进口温度 600K，故先设为 900K，由于是多个反应，故用第二种基准，即以 C、$H_2$、$N_2$、25℃、1atm 为基准，查得的数据见计算表。**

**1.设 $T_1 = 900\text{K}$，$\overline{C_p}$值见本题计算表第 8 列，得**

**输入焓** $= -20.13 \times 10^6 + 2.883 \times 10^6\text{kJ}$

**输出焓** $= -22.897 \times 10^6 + 11134(T_2 - 298)$

**输入焓 = 输出焓，解得：** $T_2 = 805.5\text{K}$

**2.设 $T_2 = 805.5\text{K}$，$\overline{C_p}$值见第 10 列，得**

**输入焓** $= -20.13 \times 10^6 + 2.883 \times 10^6$

**输入焓** $= -22.897 \times 10^6 + 10789(T_3 - 298)$

**输入焓 = 输出焓，解得：** $T_3 = 822\text{K}$

**此值与原设的 805.5K，误差在 2%以内，如要进一步减小误差，可借助电子计算机作迭代计算。**

# 第五节　能量衡算的计算机解题

在此之前我们所学习的都属于衡算的基本方法，过程的设备不多，物料流股也不多。而实际的化工过程要复杂得多，每个设备可以有多股输出入物料，多个设备又可联成线状或网状的组合，我们学过的方法虽也可以解算这类问题，即先画流程图，画出衡算体系，列出衡算式，求出未知量。但问题是当联立的衡算方程很多时，解方程的计算工作量很大，尤其是一些试差迭代计算，人工计算极费时间，出错的可能性很多，校验也很困难。

详细介绍计算机流程模拟的知识，不是本书所讨论的范围，但利用已经学过的计算机语言基础知识，根据衡算题的已知条件和所求的未知数是可以编制出可供上机计算的程序的。

这里举了一个借用计算机作能量衡算的例子，虽然不是一个很复杂的例子，但包括了从分析题意、画出框图、编制程序、得到计算结果这样一个完整的过程。

例子是热水器的能量衡算和热效率计算问题，与燃烧反应过程的物料衡算有关，所以在作能量衡算前，必须先作物料衡算。题中原始数据都是实际测定的，在编制计算机程序前，已将问题的理论部分、定义、计算依据、物性数据，详细地说明了。在源程序中已通过大量的注解语句（REM）加以说明，这里不再赘述。不同温度下物性数据通过插值子程序取得，这种子程序也可以根据线性插值的原理自行编制*。另一个子程序是打印子程序，它只适用于Apple Ⅱ类型的计算机，如用其它类型计算机，则需稍作修改。

源程序采用 BASIC 语言，使用 APPIP Ⅱ或国产紫金Ⅱ型计算机，在源程序编制前画出了框图。下面为解题的全过程。

例 3－24　有一种热水器，利用煤气与空气燃烧放出的热量，使 117.6kg/h、17.4℃的冷水加热成 75.1℃的热水，经测定煤气温度为 19.2℃，煤气的供量为 0.761$Nm^3$/h，空气温度 23℃。燃烧废气温度 116℃。煤气，空气和燃烧生成的高温湿度气的组成如下：

| | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ | $C_4H_{10}$ |
|---|---|---|---|---|
| 煤气 | 88.0% | 5.8% | 4.5% | 1.7% |
| | $N_2$ | $O_2$ | | |
| 空气 | 79% | 21% | | |
| | $N_2$ | $O_2$ | $CO_2$ | $H_2O$ |
| 湿废气 | 74.1% | 2.7% | 9.1% | 14.1% |

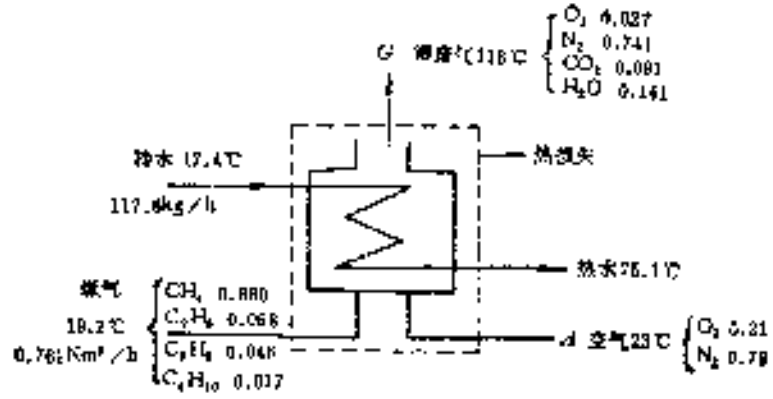
**设为完全燃烧，已知煤气的高发热量为 11，000Kcal/$Nm^3$（高发热量即为温废气中水呈液态水计的发热量），空气平均热容为 0.31kcal/$Nm^3$·℃，水的平均热容为 1.0kcal/kg·℃，几种温度下煤气和湿废气中各组分的热容值如下（单位：kcal/$Nm^3$·℃）**

| | | 0℃ | 100℃ | 200℃ | 300℃ |
|---|---|---|---|---|---|
| 煤气 | $CH_4$ | 0.370 | 0.396 | 0.423 | 0.453 |
| | $C_2H_6$ | 0.457 | 0.496 | 0.527 | 0.553 |
| | $C_3H_6$ | 0.707 | 0.802 | 0.898 | 0.993 |
| | $C_3H_6$ | 0.886 | 1.011 | 1.135 | 1.260 |
| 湿废气 | $N_2$ | 0.309 | 0.310 | 0.311 | 0.312 |
| | $O_2$ | 0.312 | 0.315 | 0.320 | 0.325 |
| | $CO_2$ | 0.387 | 0.412 | 0.432 | 0.450 |
| | $H_2O$ | 0.341 | 0.344 | 0.348 | 0.352 |

**试对热水器进行热量衡算，并计算热水器的热效率。**

**解：**

**先画出题意图，并用虚线表示衡算体系。**




## 一、作物料衡算，目的是求出空气量 A 和湿废气量 G

煤气中各组分的完全燃烧反应为

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

$$C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 5H_2O$$

通式为，$C_mH_n + \left(m + \frac{n}{4}\right)O_2 \longrightarrow mCO_2 + \frac{n}{2}H_2O$

①空气比 $M$ 的计算

空气比 $M$ 的定义为

$$M = A/A_0$$

式中 $A$ 为实际空气用量($Nm^3$)，$A_0$ 为理论空气用量($Nm^3$)。

因空气中氮不参加反应，煤气中无氮，所以空气比 $M$ 可用湿废气中的氮含量与理论空气中的氮含量之比表示：

$$M = \frac{0.79A}{0.79A_0} = \frac{\text{湿废气中氮的体积}}{\text{理论空气量中氮的体积}}$$

设湿废气体积为 $G$，其中 $N_2$ 的体积分数为 $x_N$，$O_2$ 的体积分数为 $x_0$，则湿废气中 $N_2$ 的体积为 $G_{x_N}$，过剩空气量($A - A_0$)中 $N_2$ 的体积为(0.79/0.21)$x_0 G$，则 $A_0$ 中的氮体积 $= G_{x_N} - \frac{0.79}{0.21}x_0 G$

$$\therefore M = \frac{x_N}{x_N - \frac{0.79}{0.21}x_0}$$

因此只要分析出湿废气中 $N_2$ 和 $O_2$ 的体积分数，即可求出空气比 $M$。

②理论空气量 $A_0$ 的计算

根据题中所给煤气组成，($1Nm^3$)煤气中各组分燃烧的需氧量和产物量如下所示：

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$$0.88 \quad 1.76 \quad 0.88 \quad 1.76$$

$$C_2H_6 + \frac{7}{2}O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$$

$$0.058 \quad 0.203 \quad 0.116 \quad 0.174$$

$$C_3H_8 + 5O_2 \longrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

$$0.045 \quad 0.225 \quad 0.135 \quad 0.18$$

$$C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 5H_2O$$

$$0.017 \quad 0.1105 \quad 0.068 \quad 0.085$$

综上可知：$1Nm^3$ 煤气完全燃烧所需的理论氧量为 $1.76 + 0.203 + 0.225 + 0.1105 = 2.2985Nm^3$

$$\therefore A_0 = \frac{2.2985}{0.21} = 10.95Nm^3$$

③实际空气用量 $A$

$$A = MA_0$$

④　理论湿废气量 $G_0$，即以理论空气量为准其燃烧所产生的湿废气量。由②可知：

$CO_2$ 量 $= 0.88 + 0.116 + 0.135 + 0.068 = 1.199Nm^3$

$H_2O$ 量 $= 1.76 + 0.174 + 0.18 + 0.085 = 2.199Nm^3$（程序中用 GH 表示）

$N_2$ 量 $= \frac{2.2985}{0.21} \times 0.79 = 8.647Nm^3$

$\therefore G_0 = 1.199 + 2.199 + 8.647 = 12.04Nm^3$

⑤　湿废气量 $G$ 的计算

$$G = G_0 + (M-1)A_0$$

## 二、热量衡算

取冷水温度 17.4℃为计算的基准温度，下表为输入输出的各项热量与代号

| 输　入 | 输　出 | 输　入 | 输　出 |
|---|---|---|---|
| 燃料燃烧热 $a$ | 热水里热 $e$ | 空气显热 $c$ | 废气潜热 $g$ |
| 燃料显热 $b$ | 废气显热 $f$ | 水的显热 $d$ | 辐射与其它热损失 $h$ |

有关计算的几点说明：

①燃料燃烧热

由于在计算热量输入项时，燃烧热是按蒸发热量计算的，所以在计算热量输出项时也要包含湿废气中水的蒸发潜热。

②煤气、空气、冷水、热水、废气的显效

显热 $Q = W\int_{t_0}^{t_1} C_p \mathrm{d}T$

当可查到平均热容时　　$Q = W\overline{C}_p(T_1 - T_0)$

对于空气、煤气、废气、因均为混合气，平均热容为　$C_p = \sum C_{pi}f_i$，其中 $f_i$ 为各组分的体积分数。

某温度范围内的 $C_{pi}$，由线性插值法得到。

③废气的潜热

必须考虑废气中水蒸汽的蒸发潜热，水的蒸发潜热为 590kcal/kg$H_2O$，换算成 1Nm$^3$ 水蒸气所含的潜热为(590kcal/kg $H_2O$)(18kg/kmol)/(22.4Nm$^3$/kmol) = 474kcal/Nm$^3$ $H_2O$，前已求出 1Nm$^3$ 煤气完全燃烧生成的理论水蒸气量为 2.199 ≈ 2.20Nm$^3$，所以废气的潜热应为(474kcal/Nm$^3$ $H_2O$) × (2.20Nm$^3$ $H_2O$/Nm$^3$ 煤气)。

④热损失(其中包括辐射及其它损失)

由输入项总和减去热水显热、废气显热、废气潜热后，即为热损失。

## 三、热效率 $\eta_t$(程序中用 ET 表示)

$$\eta_t = \frac{\text{有效热}}{\text{供给热}} \times 100\%$$

用各个热量项代号表示，则

$$\eta_t = \frac{e - d}{a + b + c + d} \times 100\%$$

根据以上计算过程，设计了用电子计算机计算的框图。

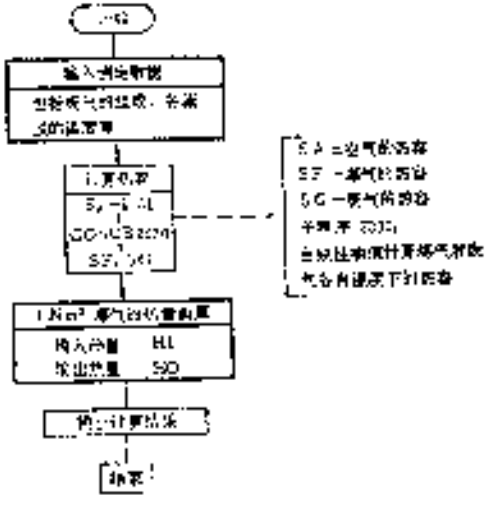


图 3－16　例 3－24 的框图

# 第一章　合成氨工业生产工艺设计

## 第一节　概　　述

氨(Ammonia),分子式 $NH_3$,是 1754 年由普里斯特利(Priestly)加热氯化坡和石灰石时发现的。1784 年,伯托利(C. L. Berthollet)确定氨是由氮和氢组成的。其后,人们便开始进行化学合成氨的研究。经过 100 多年的漫长岁月,终于在 1913 年实现了由氮和氢直接合成氨的工业化。这是由哈伯(Frite Haber)与伯希(Carl Bosch)一起开发的日产 30t 的工业化装置,在德国奥堡(Oppau)投入生产,采用高温高压和铁系催化剂工艺,这就是著名的 Haber－Bosch 法。因为保密和第一次世界大战(1914～1918 年)的关系,除了德国和 BASF 公司外,该技术并未被很好利用。战争期间,由美军根据美国情报机构得到的资料,在美国 Alabama 州 Sheffied 建立了一套 Haber 工艺装置,但由于氨合成催化剂资料不完整,装置无法开工。一次大战结束后,德国因战败而被迫公开合成氨技术。在此基础上陆续开发了不同压力的合成方法:低压法(100atm)、中压法(200～300atm)和高压法(850～1000atm)。到了 20 世纪 40 年代末 50 年代初,出现了以天然气和石脑油替代煤为原料的生产工艺,促进了新的造气和净化技术的发展。60 年代后,大型离心压缩机的发展使合成氨生产规模空前提高,出现了日产合成氨 1000t 以上的大型装置,使合成氨成本大幅下降,促进厂氨在化肥等众多领域的广泛使用。

合成氨生产主要包括以下三大步骤。

(1)造气——制备合成氨的原料气。原料氮气来源于空气。原料氢气则

主要来源于含氢和一氧化碳的合成气，因此主要以天然气、石脑油、重质油和煤(或焦炭)等为原料。

(2)净化——将原料气进行净化处理。从燃料化工得到的原料气中含有硫化物和碳的氧化物，这些物质对合成氨的催化剂有毒性作用，在氨合成前要经过净化脱除。净化包括脱硫、变换及脱碳等 3 个过程。各种原料生产合成氨原料气的典型过程如图 1－1 所示。

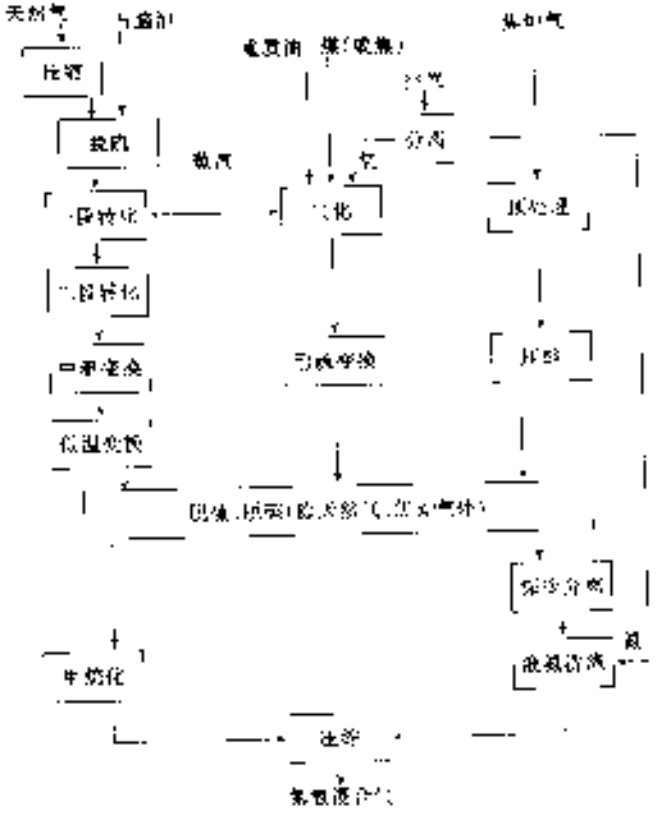


图 1－1　造气与净化典型流程示意图

(3)合成——将原料气化学合成为氨。净制的氢氮混合气经压缩后，在适宜的条件下催化反应生成氨。反应后将氨分出作为产品，未反应的氢氮气经过分离，再循环使用。

我国合成氨工业是从 60 年代以后不断发展起来的，兴建了中型规模(年产 5 万 t)装置和大批小型(年产 5 千至 3 万 t)氨厂。70 年代以后，引进国外合成氨先进技术，建立了年产 30 万 t 的大型氨厂，拥有以各种燃料为原料不

同流程的大、中、小型装置多座。进入 90 年代后，随着我国市场经济的不断发展，小型氨厂因生产成本高而逐渐改造扩大或被淘汰。

氨的主要用途是化学肥料。施用氮肥对促进农业增产有重要作用，而合成氨是各种氮肥的主要来源，95% 以上的商品氮肥由合成氨提供或制得。氨也是生产其他含氮化合物的基本原料，如由氨生产硝酸、硝酸盐、铵盐、氰化物、肼等无机物，生产三大合成材料（塑料、合成纤维、合成橡胶）、染料和中间体、医药、炸药等。

## 第二节　造　　气

合成氨原料氢气是由含碳燃料转化成合成气，再将合成气净化处理得到的。20 世纪 50 年代以前，主要以煤为原料生产合成气，之后便转向以含氢量较高的液化烃（石脑油）和气态烃（天然气）为主，但考虑到石油和天然气的资源问题，以煤为原料又逐渐引起重视。

无论是何种原料，其主要成分都可用不同碳氢比的 $C_mH_n$ 或元素碳表示。它们在高温条件下分别与水蒸气作用生成合成气——$H_2$ 和 CO：

$$C_mH_n + mH_2O \xlongequal{} mCO + \left(\frac{n}{2} + m\right)H_2$$

$$C + H_2O \xlongequal{} CO + H_2$$

这些反应都是吸热的，故要在高温下提供热量。造气方法根据不同热源对分为 3 种。

（1）蒸汽转化法：外部供热，适用于以轻质烃（天然气、石脑油）为原料。

（2）部分氧化法：在高温下利用氧或富氧空气进行制气，适用于以重质油为原料，其反应式为

$$C_mH_n + \frac{m}{2}O_2 \xlongequal{} mCO + \frac{n}{2}H_2$$

（3）内部蓄热法：分为吹风和制气两个阶段，是间歇操作。先把空气送入煤气发生炉内使燃料燃烧，为制气积蓄热量。

## 一、烃类蒸汽转化法

### (一)原料处理

烃类蒸汽转化法采用天然气及石脑油为原料。无然气主要含有甲烷。石脑油是炼油厂生产的较轻的烃类馏分,分为轻石脑油和重石脑油。轻石脑油馏程为 40 ~ 130℃,主要为 $C_5 \sim C_6$ 烃类,平均相对分子质量 88;重石脑油馏程为 130 ~ 220℃,主要为 $C_9$ 烃类,平均相对分子质量 133。这些原料中一般含有硫化物,为保证后续工艺中催化剂的活性,需要在造气前脱硫。脱硫方法有活性炭吸附法、一乙醇胺或碳酸钾等碱性溶剂吸收法和催化法。催化法以镍 – 钼或钴 – 钼催化剂先对原料作加氢处理,使有机硫化物变成硫化氢,再用氧化锌脱除。

### (二)一段转化

一段转化是把烃类原料通过与蒸汽反应生成 $H_2$ 和 CO。以甲烷蒸汽转化为例,主反应有:

$$CH_4 + H_2O \xlongequal{} CO + 3H_2 - 206.4kJ \cdot mol^{-1}$$

$$CO + H_2O \xlongequal{} CO_2 + H_2 + 41.2kJ \cdot mol^{-1}$$

这两个反应的平衡常数列于表 1 – 1。

表 1 – 1　甲烷蒸汽转化反应的平衡常数

| 平衡常数 | 550℃ | 600℃ | 700℃ | 800℃ | 900℃ | 1000℃ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $K_{p4}$ | $8.3 \times 10^{-4}$ | $5.4 \times 10^{-4}$ | 0.130 | 1.75 | 15.2 | 94.7 |
| $K_{p5}$ | 3.52 | 2.59 | 1.57 | 1.05 | 0.762 | 0.586 |

从热力学角度衡量,甲烷蒸汽转化反应应该尽可能在高温、高水碳比及低压条件下进行。但是,在相当高的温度下反应速度仍然很慢,必须用催化剂加快反应。在这里,镍是最有效的催化剂活性组分,含量为催化剂的 10% ~ 25%;助催化剂是 $Cr_2O_3$、$A1_2O_3$、$TiO_2$ 等,这些助催化剂的作用是抗烧结、抗积炭、改善催化剂的孔结构和选择性等;催化剂的载体常用 $Al_2O_3$ 或耐火材料类。

除了主反应外,蒸汽转化还有许多副反应发生,有时可能发生析炭反应:

$$2CO \xlongequal{} CO_2 + C + 165kJ \cdot mol^{-1}$$

$$CH_4 \xlongequal{} 2H_2 + C - 82.5kJ \cdot mol^{-1}$$

$$CO + H_2 \xlongequal{} C + H_2O + 123kJ \cdot mol^{-1}$$

析出的炭会覆盖催化剂的活性表面，阻塞孔道，使催化剂失活。调节蒸汽量可避免析炭发生。对碳数较多的烃类原料，应在低压下操作。

从一段转化炉出来的气体温度为 800～900℃。组成（体积分率）约为：$CH_4$ 10，CO 10，$CO^2$ 10，$H_2$ 69，$N_2$ 1。

（三）二段转化

一段转化气中仍含有较多的甲烷，为了完成甲烷的转化以生成 $H_2$、CO 和 $CO_2$ 以及提供氨合成所需要的 $N_2$，在二段转化炉内引入空气，发生下述反应：

$$2H_2 + O_2 \xlongequal{} 2H_2O - 483.99kJ \cdot mol^{-1}$$

$$2CO + O_2 \xlongequal{} 2CO_2 - 565.95kJ \cdot mol^{-1}$$

$$CH_4 + H_2O \xlongequal{} CO + 3H_2 - 206.4kJ \cdot mol^{-1}$$

首先是部分一段转化气与空气混合燃烧，温度可达到 1200℃，然后在镍催化剂的转化器下部继续进行甲烷的转化，由于甲烷转化为吸热反应，转化气温度逐渐下降，到转化炉出口处二段转化气温度为 900～1000℃，残余甲烷浓度降到 0.2%～0.5%，$H_2 : N_2 = 3$

（四）工艺流程

图 1－2 是日产 1000t 氨的凯洛格（Kellogg）法一、二段转化工艺流程图。在天然气中加入少量氢气，进入装有钴用催化剂的加氢反应器和装有氧化锌的脱硫罐脱除硫化氢及有机硫，使总硫量低于 $0.5 \times 10^{-6}$，配入水蒸气后于 400℃进入转化炉的对流段，预热到 500～520℃，自上而下进入各装有镍催化剂的转化管，在管内继续被管外燃烧气加热，发生转化反应。离开转化管底部的温度为 800～820℃，吸热后升到 850～860℃，再配入少量水蒸气，与 450℃的空气混合，在顶部燃烧区燃烧，升温到 1200℃左右，再通过催化剂床层继续反应并吸热，然后以 900～1000℃离开二段转化炉。

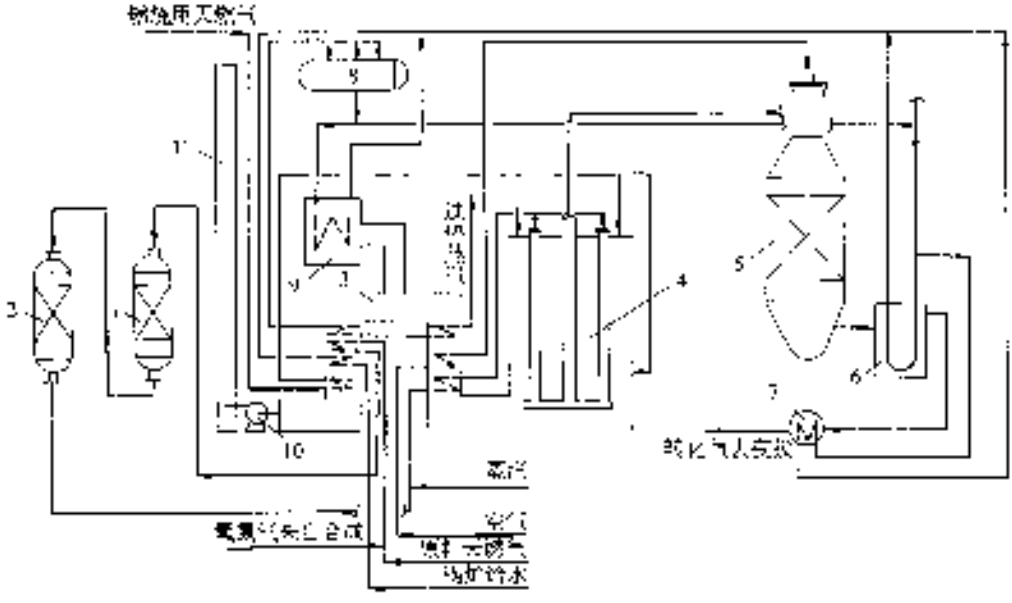


图 1－2　天然气蒸汽转化工艺流程(凯洛格法)

1－钴钼加氢反应器；2－氧化锌脱硫罐；3－对流段；4－辐射段(一段炉)；5－二段转化炉；6－第一废热锅炉；7－第二废热锅炉；8－汽包；9－辅助锅炉；10－排风机；11－烟囱

## (五)转化炉

一段转化炉是烃类蒸汽转化法制氨的关键设备之一,由包括有反应管与加热室的辐射段和回收热量的对流段两部分组成。反应管长期受高温、高压和气体腐蚀,需要采用耐热合金钢管,因此费用昂贵,整个转化炉的投资占合成氨厂总投资的 30%,而反应管则占转化炉的一半。

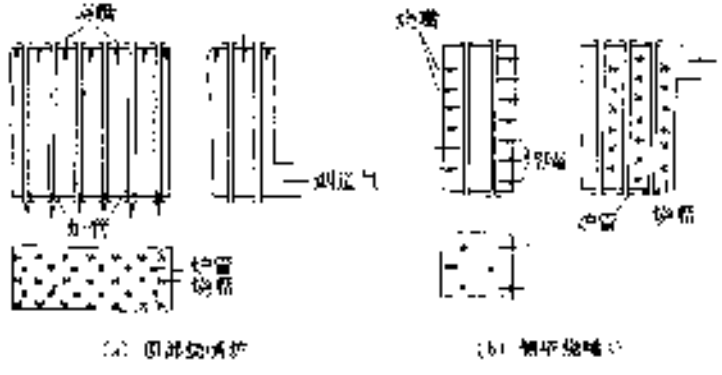


图 1－3　烧嘴炉示意图

转化炉分顶部烧嘴炉和侧壁烧嘴炉，如图 1－3 所示。顶部烧嘴炉外观呈方箱形，从辐射室顶部往下看，炉管与烧嘴交错排列，对流室内设置有回收热量的锅炉、预热器等。侧壁烧嘴炉是长条形，烧嘴水平布置在辐射室两侧炉壁上，对流室设有各种回收热量的预热器。图 1－4 是侧壁烧嘴炉的概貌。

二段转化炉是内衬耐火材料的耐压反应器，外形为立式圆筒，上部为燃烧区，下部为充填镍催化剂的转化段，如图 1－5 所示。

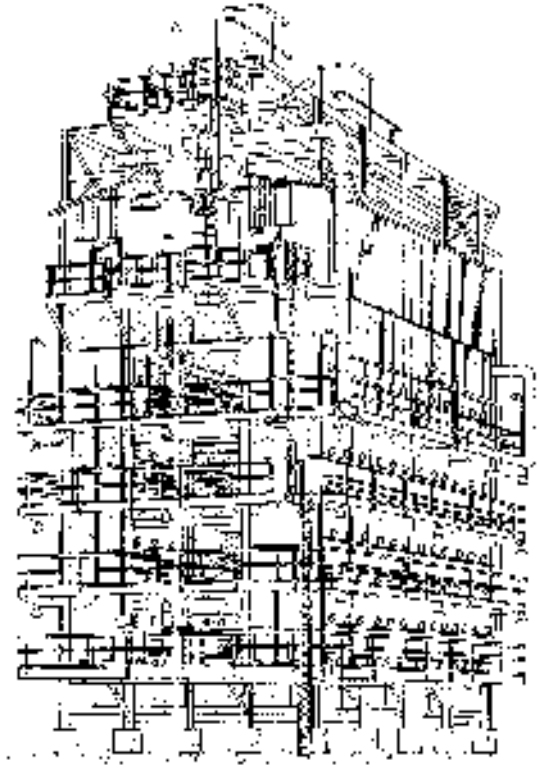


图 1－4　侧壁烧嘴转化炉概貌

## 二、煤气化法

20 世纪 40 年代以前，煤曾经是合成氨的主要原料，直到 50 年代后才被轻质烃取代。但是在我国，从 60 年代到 90 年代，全国共出现了 1000 多家以煤为原料的小型氨厂，它们分布在我国广大农村，为当地提供肥料（主要是碳酸氢铵）。进入 90 年代后，由于生产成本高、产品质量不稳定和环境污染等问题，这些小型氨厂纷纷被关停并转。尽管如此，煤气化法作为生产合成气

的一种基本方法反而越来越受到重视,这是因为地球上煤的储量远大于轻质烃类。可以预见,煤气化法在合成气制备中所占的比重将逐渐增加。

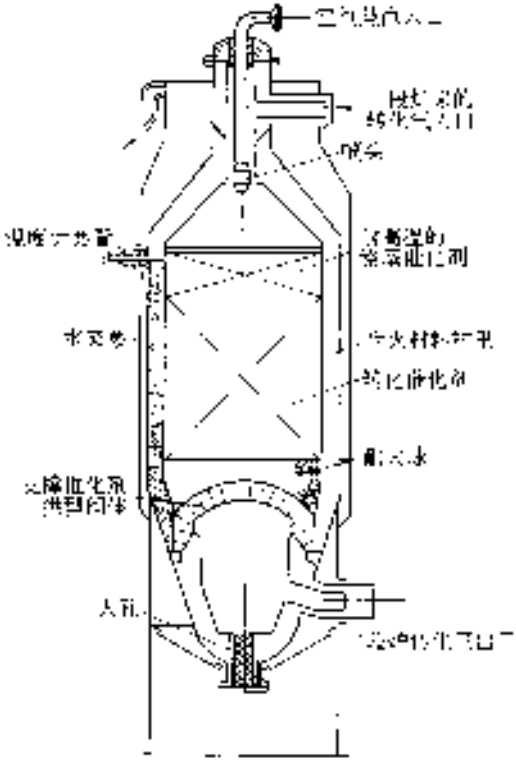


图 1-5　二段转化炉

煤气化就是用氧或含氧的气化剂对煤进行热加工,使碳转化为煤气的过程。根据气化剂和气化方法的不同,煤气可分为 4 种:

(1)空气煤气。以空气为气化剂制得,含 $N_2$、CO 和少量 $CO_2$。

(2)发生炉煤气。也称混合煤气,以空气(为主)和蒸汽混合进行气化制得。

(3)水煤气。以蒸汽为气化剂制得,含 CO、$H_2$ 和少量 $N_2$。

(4)半水煤气。将制得的空气煤气和水煤气按一定比例配合,当 $H_2 + CO$ 与 $N_2$ 之比接近于 3∶1 时,称为半水煤气。也可以用蒸汽掺合氧或富氧空气,将煤连续气化制得半水煤气,这是煤气化法的发展方向之一。

(一)气化反应

1.以空气为气化剂的气化反应

$$2C + O_2 \xlongequal{} 2CO + 237kJ \cdot mol^{-1}$$

$$C + O_2 \xlongequal{} CO_2 + 402kJ \cdot mol^{-1}$$

$$2CO + O_2 \xlongequal{} 2CO_2 + 567kJ \cdot mol^{-1}$$

$$CO^2 + C \xlongequal{} 2CO - 165kJ \cdot mol^{-1}$$

前 3 个反应是放热反应，有极大的平衡常数值，反应是不可逆的，只要有反应物存在，反应将进行到底。第四个反应的平衡常数值不大，是可逆吸热反应，高温有利于 CO 的生成。

2. 以蒸汽为气化剂的气化反应

$$C + 2H_2O \xlongequal{} CO_2 + 2H_2 - 80kJ \cdot mol^{-1}$$

$$C + H_2O \xlongequal{} CO + H_2 - 123kJ \cdot mol^{-1}$$

$$CO + H_2O \xlongequal{} CO_2 + H_2 + 42kJ \cdot mol^{-1}$$

$$CO_2 + C \xlongequal{} 2CO - 165kJ \cdot mol^{-1}$$

副反应：

$$C + 2H_2 \xlongequal{} CH_4 + 83kJ \cdot mol^{-1}$$

第二个反应是主要反应，根据热力学原理，要制得含大量 CO 和 $H_2$ 的水煤气，应采用高温而不宜采用过高的压力。

（二）气化方法与工艺流程

1. 间歇式气化法

下面以半水煤气制备过程说明间歇法。工业上间歇式气化过程在固定床煤气发生炉内进行，如图 1－6 所示，块状燃料由顶部间歇加入，气化剂从底部进入后通过燃料层进行气化反应，灰渣落入灰箱后排出炉外。燃料层大致可分为几个区域。最上部燃料与煤气接触，水分蒸发，这一区域称为干燥区。燃料下移继续受热，释放出烃类蒸气，而燃料本身逐渐焦化，这一区域称为干馏区。再向下燃料温度升至 700～1100℃，燃料与气化剂进行反应，这一区域称为气化区。当气化剂为空气时，在气化区下部主要进行碳的燃烧反应，称为氧化层；其上部主要进行碳与 $CO_2$ 的反应，称为还原层。当以水蒸气为气化剂时，在气化区进行碳－水蒸气反应，不再区分氧化层与还原层。燃料层往下是灰渣区，灰渣区一方面可预热从底部进入的气化剂，又可保护炉底不致过热而变形。

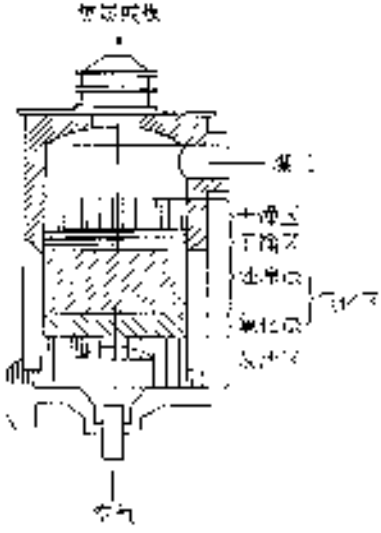


图 1－6　煤气发生炉中
燃料层的分区

间歇式气化时，自上一次开始送入空气至下一次再送入空气止，称为一个工作循环。每个工作循环时间约为 3～4min，依次包括 5 个阶段，具体如下：

(1)吹风阶段。由煤气发生炉底部送入空气，以提高燃料层温度，此时的吹风气放空。

(2)一次上吹制气阶段。蒸汽由炉底送入，经灰渣区预热，进入气化区发生气化反应。由于水蒸气温度较低，加上气化反应大量吸热，使气化区底部受到强烈冷却，温度显著下降，而燃料层上部却因煤气通过，温度上升，造成煤气带走的显热损失增加。因而在蒸汽自下而上制气一段时间后，应改变气流方向，自上而下通过燃料层，煤气由炉底引出，工作循环进入第三阶段。

(3)下吹制气阶段。如上所述，水蒸气自上而下进行气化反应，使燃料层温度分布趋于均衡。

(4)二次上吹制气阶段。蒸汽下吹完毕，如果立即进行吹风，空气与下行的煤气在炉底相遇，势必引起爆炸，所以再进行第二次蒸汽上吹，把炉底的煤气排净，为吹入空气做准备。

(5)空气吹净阶段。短时间内吹入空气，但必须注意，尾气不可以排空，应将吹风气加以回收，作为半水煤气中氮的主要来源。因为吹风气通过发生

炉时混入了煤气，从烟囱排空放掉，不但造成损失，而且煤气排出烟囱时和空气接触，遇到火星有可能发生爆炸。

间歇式制气工作循环中各阶段气体的流向如图 1－7 所示。

间歇式制气的工艺流程中一般包括煤气发生炉，余热回收装置，煤气的除尘、降温及贮存设备。

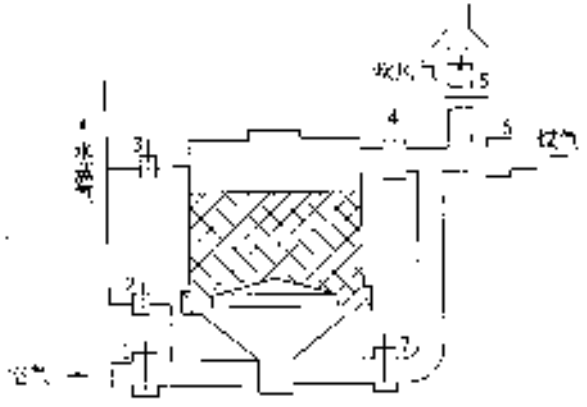


图 1－7　间歇式制半水煤气各阶段气体流向示意图

| 阶　段 | 阀门开闭状态 | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 吹　风 | ○ | × | × | ○ | ○ | × | × |
| 一次上吹 | × | ○ | × | ○ | × | ○ | × |
| 下　吹 | × | × | ○ | × | × | ○ | ○ |
| 二次上吹 | × | ○ | × | ○ | × | ○ | × |
| 空气吹净 | ○ | × | × | ○ | × | ○ | × |

○－阀门开启；×－阀门关闭。

图 1－8 为 UGI 型煤气发生炉的气化流程。固体燃料由加料机从炉顶间歇加入炉内。进行吹风时，空气经鼓风机自下而上通过燃料层，吹风气经燃烧室及废热锅炉回收热量后由烟囱放空。燃烧室中加入二次空气，将吹风气中的可燃性气体燃烧，使室内的蓄热砖格子升温。蒸汽上吹制气时，煤气经燃烧室及废热锅炉回收余热后，再经洗气箱及洗涤塔进入气柜。下吹制气时，蒸汽从燃烧室顶部进入，经预热后自上而下流经燃料层，由于煤气温度较

低,直接由洗气箱经洗涤塔进入气柜。二次上吹时,气体流向与上吹相同。空气吹净时,气体经燃烧室、废热锅炉、洗气箱、洗涤塔后进入气柜,此时燃烧室不必加入二次空气。燃料气化后,灰渣经旋转炉算由刮刀带入灰箱,定期排出炉外。

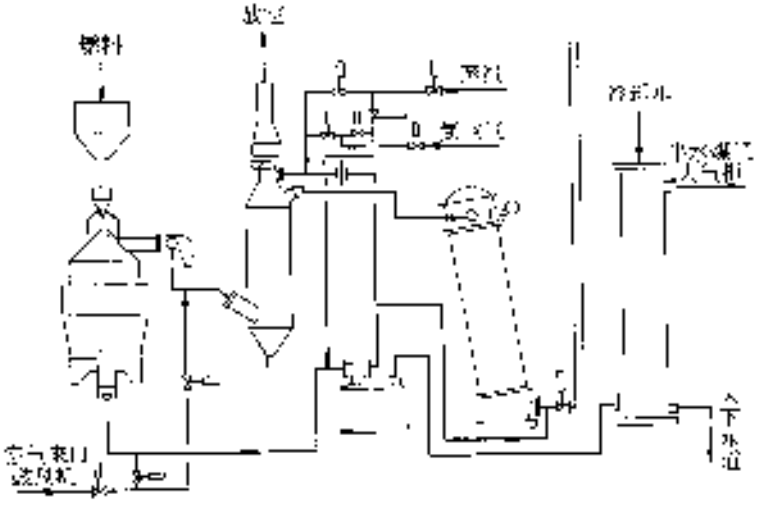


图 1－8　固定床煤气发生炉(UGI 型)制半水煤气的工艺流程

2.其他气化方法

间歇式生产半水煤气的方法虽然应用广泛,但存在不少缺点。例如,由于吹风阶段需通过大量空气,吹风末期燃料层温度又很高,因而对燃料的粒度、热稳定性特别是灰熔点要求较高。又如,气化过程中大约有 1/3 的时间用于吹风和倒换阀门,有效制气时间少,气化强度较低。此外,需要经常维持气化区的适当位置,加上阀门启闭频繁,部件容易损坏,因而操作与管理比较繁杂。

采用其他气化方法可以部分地克服上述缺点。

(1)常压连续气化法

用氧(或富氧空气)和蒸汽为气化剂,在间歇式设备基础上作适当改造,便可实现连续气化。其工艺流程较间歇式简单,取消了自动控制机、燃烧室及部分阀门,气化强度和效率均有提高。但缺点是制得的半水煤气中氢含量较低而 CO 和 $CO_2$ 含量较高,使后续变换和净化等工序的负荷增大,此外还需要制氧设备。

(2)加压连续气化法

用氧和蒸汽为气化剂,其典型方法为鲁奇(Lurgi)法,我国以半无烟煤为原料的 30 万 t 合成氨厂即采用鲁奇加压连续气化法,所用加压气化炉——鲁奇炉如图 1 – 9 所示。

煤从气化炉顶加入,在炉中形成厚煤层,煤层随下部煤烧尽而往下移动。蒸汽和氧的混合气从底部入炉,使煤燃烧和气化。炉的操作压力为 3MPa。制得的煤气基本不含氮,经变换后再配氮而成合成气。

鲁奇法有以下优点:

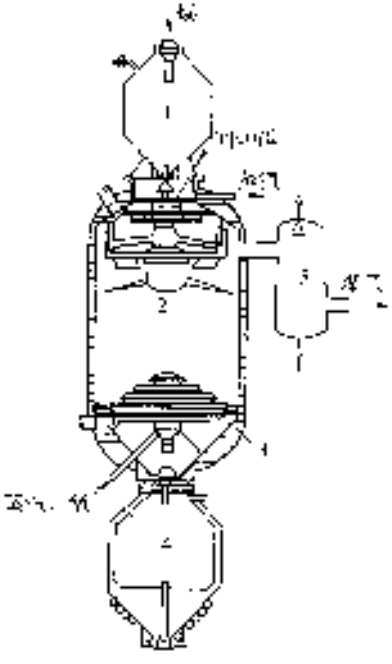


图 1 – 9　鲁奇炉结构示意图

1 – 煤箱;2 – 分布器;3 – 水夹套;

4 – 灰箱;5 – 洗涤器

①生产能力大。比间歇式约大 1 倍,因为节省了吹风和切换阀门的时间,提高了有效制气时间 加压还提高了气化强度。

②气化效率高。以焦炭为原料时,气化效率由间歇式的 50% ~ 60% 提高到 80% ~ 84%,因为气化层具有稳定的温度,减少了间歇操作时随吹风损失的热量。

③操作管理较简单。取消了复杂的切换控制系统和部分附设设备,装置紧凑,易于机械化,并且可以减少压缩动力。

④对煤的适用范围更广。可以使用多种煤,如无烟煤、烟煤、褐煤等。

加压气化也有其缺点:设备较复杂;因为加压下蒸汽分解率低,故耗用大量蒸汽;制得的煤气中含有 8% ~ 10% 的甲烷,需增设甲烷转化或脱除装置,使流程变得复杂;对煤的粒度仍有要求,粉煤不能使用。

(3)流化床粉煤气化法

有沸腾床造气和气流床造气两种。沸腾床发展较早且比较成熟的是温克勒(Winkler)炉,处理 0.1 ~ 1 mm 的小粒煤,常用蒸汽 – 富氧空气为气化剂。气流床主要炉型是科柏斯 – 托切克(Koppers – Totzek)炉,简称 K – T 炉,处理 0.1mm 的细煤粉,煤种适用范围广,常用蒸汽 – 氧作气化剂,随后再配氮。K – T 炉也可用液态烃或气态烃为原料制取合成气,故有万能炉之称。其基本结构见图 1 – 10。

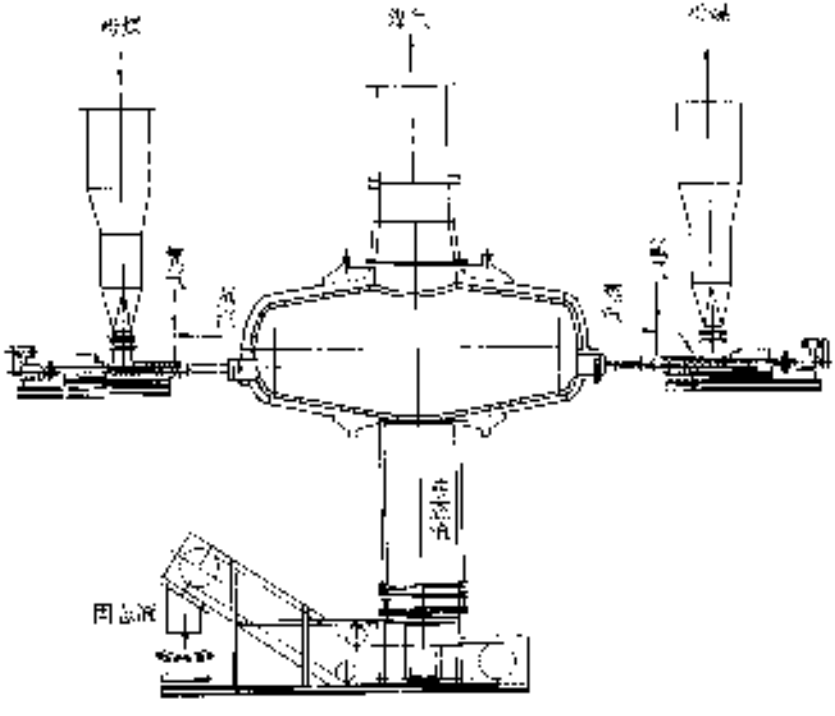


图 1 – 10　K – T 炉结构示意图

流化床炉的生产能力大，煤气质量好且稳定，适用于多种煤。缺点是：磨煤粉的设备庞大，能耗大；要高效除尘设备；投资大。

## 三、重油部分氧化法

重油是石油加工到350℃以上所得的馏分，若将重油继续减压蒸馏到520℃以上所得馏分称为渣油。重油、渣油以及各种深加工所得残渣油习惯上都称为“重油”，它是以烷烃、环烷烃和芳香烃为主的混合物。大致上，重油中含碳85o～87%，含氢11%～13%，并含少量由氧、氮、硫和碳生成的化合物。

在高温下利用氧气或富氧空气与重油进行反应，一部分重油与氧气完全燃烧生成$CO_2$，同时放出大量热量；另一部分重油与$CO_2$、水蒸气作用生成CO和$H_2$，反应是吸热的，所需热量由完全燃烧旦应放出的热提供。反应方程式如下：

$$C_mH_n + \frac{m}{2}O_2 \xlongequal{} mCO + \frac{n}{2}H_2 + Q$$

$$C_mH_n + mH_2O \xlongequal{} mCO + \left(\frac{n}{2} + m\right)H_2 - Q$$

$$CO + H_2O \xlongequal{} CO_2 + H_2 + Q$$

反应条件：1200～1370℃，3.2～8.37MPa，不用催化剂。每吨原料耗蒸汽约400～500kg。水蒸气起气化剂作用，同时可以缓冲炉温及抑制析炭。

重油气化工艺流程主要由气化、热能回收和炭黑清除等部分组成。通常接热能回收方式分为直接回收热能的急冷流程和间接回收热能的废热锅炉流程。急冷流程是使反应后气体与热水接触，水迅速蒸发进入气相而气体快速冷却，使煤气中水蒸气含量接近于当时温度下的饱和湿含量，在随后的变换过程中只要添加少量蒸汽即可满足变换反应所需的蒸汽比，该法适用于含硫量低的重油。废热锅炉流程是使高温煤气通过废热锅炉，副产高压蒸汽供动力和工艺使用，该法的热利用率较高，但装置复杂。

图1－11示出了一种重油部分氧化制合成气流程——德士古(Texaco)工艺，这是以重油为原料的大型氨厂常用的一种急冷流程。重油与蒸汽经预热后，与氧气一起送入转化炉。由于在高温下重油因热分解而生成炭，所以转

换炉出口的合成气先由废热锅炉回收热量，然后经两段水洗除去炭黑，再由二乙醇胺和氧化锌脱除 $CO_2$、$H_2S$、COS，制得合格合成气。水洗下来的炭黑用石脑油萃取，加重油汽提，然后返回进料。

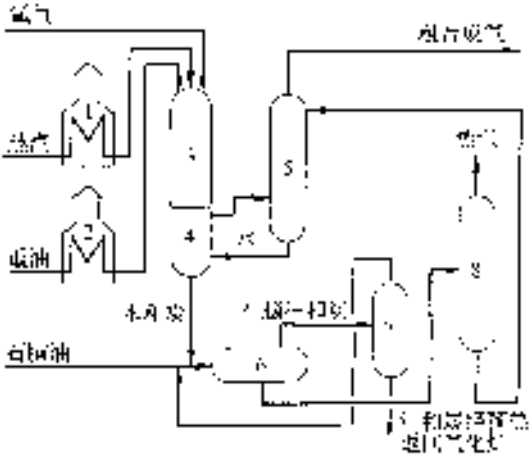


图 1－11　重油部分氧化制合成气流程(德士古)

1，2－加热器；3－气化炉反应室；4－气化炉急冷室；5－水洗涤塔；6－分离塔；7－油分离器；8－汽提塔

# 第三节　净　　化

无论用哪种造气方法制得的原料气，送去合成氨前都要经过净化，除去其中的有害杂质，将 CO 变成有用的 $H_2$，并调节到要求的氢氮比，以符合合成要求。这些净化过程包括脱硫、CO 变换、$CO_2$ 脱除和少量 CO 脱除。

## 一、脱硫

原料气中的硫化物主要是 $H_2S$，此外还有 $CS_2$、COS(硫氧化碳)、RSH(硫醇)和 $C_4H_4S$(噻吩)等有机硫。因硫化物不仅使变换催化剂和合成氨催化剂中毒，而且还造成设备和管道的腐蚀，因此合成氨生产对原料气的硫含量有

严格要求。

脱硫方法据统计不下四五十种，按脱硫剂的物理形态可分为于法和湿法两大类，常用的一些方法如表 1－2 所示。

表 1－2　脱硫方法分类

| 分类 | 无　机　硫 | 有　机　硫 |
| --- | --- | --- |
| 干法 | 吸附法：活性炭、分子筛法；<br>接触反应法：氧化铁、氧化锌、氧化锰法 | 吸附法：活性炭、分子筛法；<br>接触反应法：氧化锌法等；<br>转化法：钴钼加氢法（脱硫预处理） |
| 湿法 | 化学吸收法：氨水催化、ADA、乙醇胺法；<br>物理吸收法：低温甲醇洗涤法等；<br>物理化学吸收法：环丁砜法等 | 冷氢氧化钠吸收法（脱硫醇）；<br>热氢氧化钠吸收法（脱硫氧化碳） |

实际中应根据原料气的含硫量和工艺要求的净化程度来选择适当的脱硫方法。

（一）干法脱硫

1. 氧化锌法

以氧化锌为脱硫剂的干法脱硫是近代合成氨厂广泛采用的精细脱硫法，除噻吩外，脱除硫化氢和各种有机硫的能力极强，可将硫含量降到 $0.1\times10^{-6}$ 以下。其脱硫反应如下：

$$ZnO + H_2S \xlongequal{} ZnS + H_2O\text{（主反应）}$$

$$ZnO + C_2H_5SH \xlongequal{} ZnS + C_2H_5OH$$

$$ZnO + C_2H_5SH \xlongequal{} ZnS + C_2H_4 + H_2O$$

有氢存在时，有些有机硫先转化成硫化氢，再被氧化锌吸收，反应为：

$$COS + H_2 \xlongequal{} H_2S + CO$$

$$CS_2 + 4H_2 \xlongequal{} 2H_2S + CH_4$$

氧化锌脱硫的主反应接近于不可逆，脱硫可相当完全。工业脱硫的温度在 200～450℃，脱无机硫控制在 200℃左右，脱有机硫则在 350～450℃。氧化锌的硫容量一般为 0.15～0.20kg·kg$^{-1}$，最高可达 0.30。氧化锌脱硫后出口气体含硫量小于 $1\times10^{-6}$。使用过的氧化锌不能再生，因此一般只用于脱微量硫。

2.钴钼加氢法

采用烃类蒸汽转化法造气时,要先对天然气或石脑油作预脱硫处理,采取的脱硫方法是钴钼加氢转化－氧化锌脱硫法。在钴钼催化剂作用下,原料中的有机硫化物与氢反应转换为无机硫——硫化氢,再用氧化锌吸收。该法脱有机硫十分有效,可使总硫脱除到 $0.02\times10^{-6}$。同时也能使烯烃加氢转化为烷烃,从而减少后续工序析炭的可能性。

钴钼催化剂是以氧化铝为载体,由氧化钴和氧化钼组成,经硫化后才有活性。

(二)湿法脱硫

干法既能脱无机硫,又能脱有机硫,而且可脱至极精细的程度。但是各种干法的共同缺点是:脱硫剂或者不能再生(如 ZnO),或者再生非常困难;只能周期性操作,设备庞大,因此不适用于脱除大量无机硫。

用来脱除大量无机硫时,湿法有着明显优点:脱硫剂是液体,输送方便;脱硫剂可以再生,并可从中回收硫磺,构成一个连续的循环系统。

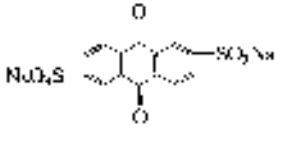
1.物理吸收法

用吸收剂(溶剂)选择性地溶解原料气中的硫化氢,吸收液在压强降低时释放出硫化氢,吸收剂可循环使用。常用的吸收剂有甲醇、碳酸丙烯酯、聚乙二醇二甲醚等。

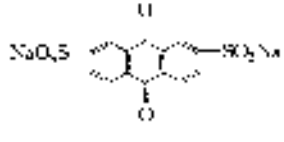
2.化学吸收法

(1)ADA 法

蒽醌二磺酸钠法也称为 ADA 法。ADA 是蒽醌二磺酸(anthraquinone disulphonic acid)的英文缩写。蒽醌二磺酸钠的结构式如下:



2,6 蒽醌二磺酸钠



2,7 蒽醌二磺酸钠

ADA 法以碳酸钠作脱硫剂,2,6－蒽醌二磺酸钠或 2,7－蒽醌二磺酸钠作为催化剂,还加有偏钒酸钠(氧的载体)、酒石酸钾钠(稳定剂)、三氯化铁(促进剂)和乙二胺四乙酸(EDTA,螯合剂)。脱硫过程的主要反应如下。

①稀碱液吸收硫化氢生成硫氢化物

$$Na_2CO_3 + H_2S \xlongequal{} NaHS + NaHCO_3$$

②硫氢化物与偏钒酸钠反应生成元素硫

$$2NaHS + 4NaVO_3 + H_2O \xlongequal{} Na_2V_4O_9 + 4NaOH + 2S$$

③氧化态 ADA 反复氧化焦性偏钒酸钠

$$Na_2V_4O_9 + 2ADA(\text{氧化态}) + 2NaOH + H_2O \xlongequal{} 4NaVO_3 + 2ADA(\text{还原态})$$

④还原态 ADA 被空气中的氧所氧化，恢复氧化态

$$2ADA(\text{还原态}) + O_2 \xlongequal{} 2ADA(\text{氧化态}) + 2H_2O$$

脱硫工艺流程如图 1－12 所示，反应①～③在吸收塔中进行。反应④在再生塔内发生，ADA(氧化态)和 ADA(还原态)如下：

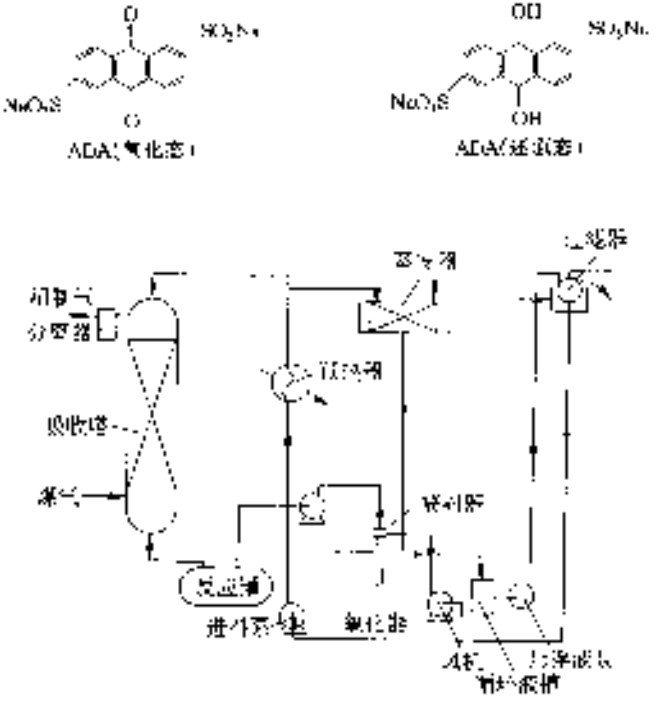


图 1－12　常压 ADA 脱硫工艺流程

(2)氨水催化法

氨水催化法脱硫的基本原理与 ADA 法相似，也是一种氧化法，只不过碱性物质由 $Na_2CO_3$ 改为氨，而催化剂由 ADA 改为对苯二酚。对苯二酚在碱性溶液中被空气中的氧氧化为苯醌，硫化氢被氨转化为硫氢化按，硫氢化铵被苯酮氧化成单质疏。图 1－13 是氨水催化脱硫的流程图。脱硫塔可用木塔

填料塔、湍球塔或喷射塔。吸收后富含硫化氢的溶液(富液)送往再生塔,富液与再生用的空气逆流接触,废气排空,再生溶液(贫液)送往脱硫塔。氧化生成的硫沫漂浮于液面,溢流出来,经过滤后送入熔硫釜,通蒸汽熔炼成工业硫磺。

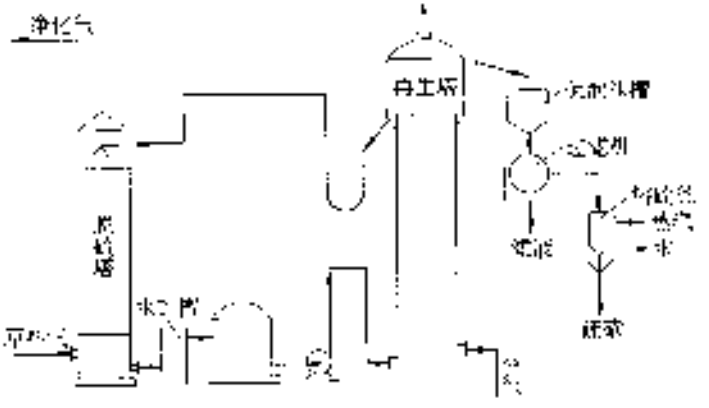


图 1－13　氨水催化脱硫流程

(3)有机胺法

有机胺法是以一乙醇胺(MEA)或甲基二乙醇胺(MDEA)的水溶液为吸收剂吸收硫化氢,于再生塔中将硫化氢解吸出来,送到硫磺回收系统而副产硫磺。此法用于天然气脱硫。

## 二、CO 变换

原料气中的 CO 一般分两次除去。大部分先通过 CO 变换反应变成易于清除的 $CO_2$,少量残余的 CO 再通过其他净化法脱除,变换过程同时制得氢:

$$CO + H_2O \xlongequal{} CO_2 + H_2 + 41.9kJ \cdot mol^{-1}$$

变换反应是可逆放热的,降低温度和增大蒸汽比有利于反应的进行。工业上,该反应是在催化剂作用下进行的,根据使用的催化剂和温度的不同,变换反应分为中温变换(也称为高温变换)和低温变换。

(一)中温变换

中温变换在 400 ~ 550℃ 下,采用铁铬系催化剂,催化剂的主组分是 $Fe_2O_3$,助催化剂是 $Cr_2O_3$ 及 $K_2O$、MgO、$Al_2O_3$ 等。使用前用 $H_2$ 或 CO 将 $Fe_2O_3$

还原为 $Fe_3O_4$。经中温变换可将原料气中的 CO 含量降到 3%左右。

中温变换以前都在常压下进行,随着技术进步,现在都采用加压操作。加压的优点有:催化剂活性更高,反应速率更快;设备体积较小;可节约压缩动力。

(二)低温变换

理论上 CO 变换可以直接通过低温变换而得到较高的转化率。实际上由于低温变换催化剂对毒物和热很敏感,工业上总是把低温变换放在中温变换之后,作为更精细的变换手段。经低温变换可将原料气中的 CO 含量降到 0.2%～0.4%左右。

低温变换采用铜锌铝催化剂,成分为 $CuO-ZnO-Al_2O_3$。使用前用 $H_2$ 将 CuO 还原为金属铜。铜基催化剂对毒物和热十分敏感,有毒物质主要是硫化物、氯化物和冷凝水,必须严格控制这些物质的含量。还必须严格控制温度,因为高温下铜极易烧结,使催化剂永久失活。

(三)工艺流程

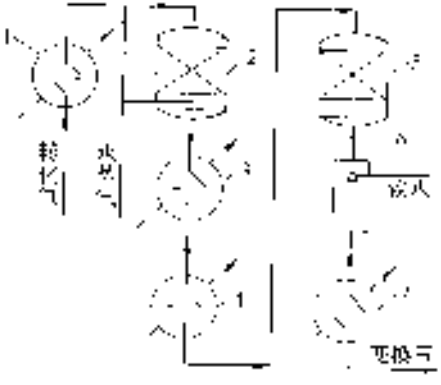


图 1－14　CO 中变－低变串联流程

1,3－废热锅炉;2－中变炉;4－预热炉;
5－低变炉;6－饱和器;7－贫液再沸器

图 1－14 是中变－低变串联工艺流程图,原料气经废热锅炉降温,在压力 3.0MPa (30atm)、温度 370℃下进入中变炉,反应后温度为 425～440℃,气体中 CO 含量为 3%左右,再经过中变废热锅炉,冷却到 330℃。由于气体温度尚高,一般用来加热其他工艺气体(如甲烷化炉进气),冷至 220℃后进入

低变炉。从低变炉出来的变换气中残余 CO 降至 0.3% ~ 0.5%。为了提高余热回收率,在变换气中喷入少量水,使其达到饱和状态,这样,在余热换热器中水蒸气即行冷凝,使传热系数增大。

以固体燃料制得的原料气 CO 含量较高,需采用多段中变流程。

## 三、$CO_2$ 的脱除

经变换后的原料气含有大量的 $CO_2$ [16% ~ 30%,相当于 1.2 ~ 1.4t·(t氨)$^{-1}$]。$CO_2$ 不仅会使合成氨催化剂中毒,而且稀释了原料气,降低了氢氮分压;在后续工序中会生成碳酸氢按结晶,堵塞管道和设备;$CO_2$ 本身是制尿素、纯碱、干冰、碳酸氢铵等产品的原料。因此,原料气中的 $CO_2$ 既要脱除又要回收。

习惯上把脱除 $CO_2$ 的过程称为"脱碳"。脱碳方法很多,工业上常用的是吸收法,概括起来有物理吸收法、化学吸收法和物理 - 化学吸收法。

### (一)物理吸收法

最早采用加压水洗法。$CO_2$ 在水中的溶解度较氢和氮大得多,且溶解度随压力的增加而迅速增加,因此采用加压水洗,再经减压将水再生,同时回收 $CO_2$。此方法简单,但用水量大,电耗大,再生设备庞大,氢氮损失较多,回收的 $CO_2$ 纯度不高。因此被淘汰。

下面介绍几种重要的物理吸收法,它们具有净化度高、能耗低、回收 $CO_2$ 纯度高等优点,而且还可脱硫,是工业上广泛采用的脱碳方法。

#### 1.低温甲醇洗涤法

甲醇是选择性吸收原料气中 $CO_2$、$H_2S$、COS 等极性气体的良好溶剂。图 1 - 15 是低温甲醇洗涤法吸收 $CO_2$ 的一种工艺流程。

经预冷到 - 20℃的原料气进入吸收塔底部,与自上而下的 - 75℃甲醇溶液逆流接触,大量 $CO_2$ 在此被吸收。由于 $CO_2$ 溶解时放热,塔底排出的甲醇溶液(富液)温度升高到 - 20℃,送入再生塔,$CO_2$ 在此解吸,解吸时 $CO_2$ 吸热使甲醇溶液(贫液)温度降到 - 75℃,用泵重新送到吸收塔中部循环使用。为了进一步提高原料气的净化度,在吸收塔上部用纯的甲醇溶剂继续洗涤,洗后的富液从吸收塔中部的取出口取出,送入蒸馏塔再生,再生好的几乎不含

$CO_2$ 的甲醇溶液(贫液)经冷却送入吸收塔顶部,如此循环使用。

2.碳酸丙烯酯法

碳酸丙烯酯的溶解性能与甲醇类似。图 1－16 是其吸收过程的典型工艺流程。温度约 55℃的原料气由吸收塔底部加入,在吸收塔内于 2.7MPa(27atm)下用 35℃的碳酸丙烯酯进行吸收,出塔净化气中含 $CO_2$ 约 1%,富液由塔下引出,经三级膨胀后回收 $CO_2$,贫液则循环使用。

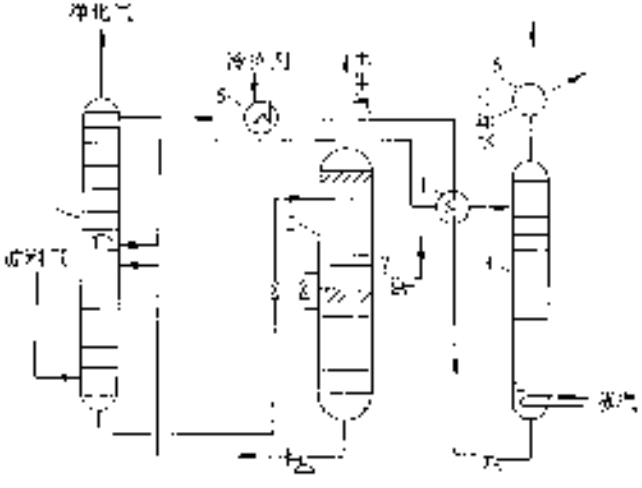



图 1－15　低温甲醇洗涤法吸收 $CO_2$ 工艺流程

1－吸收塔;2－再生塔;3－蒸馏塔;4－换热器;5－冷却器;6－水冷器;7－真空泵

(二)化学吸收法

脱碳的化学吸收法很多,如用氨水、有机胺类、碳酸盐水溶液等。

1.氨水法

氨水吸收 $CO_2$ 是一个古老的方法,国内广泛采用的是碳酸氢铵新工艺。用氨水溶液在常温下吸收 $CO_2$,可使 $CO_2$ 含量达到 0.2%以下,既脱了碳,同时又生成了碳酸氢按。其主要反应为:

$$2NH_3 + H_2O + CO_2 \xlongequal{} (NH_4)_2CO_3$$

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \xlongequal{} 2NH_4HCO_3$$

2.热钾碱法

热钾碱法是利用热的碳酸钾溶液(90～110℃)在加压下吸收 $CO_2$,生成碳酸氢钾,再在减压下解吸 $CO_2$,重新生成碳酸钾,因而可以循环使用。采用

钾盐是因为钾盐比钠盐有大得多的溶解度。热钾碱法是目前工业上用得最多的脱碳方法。

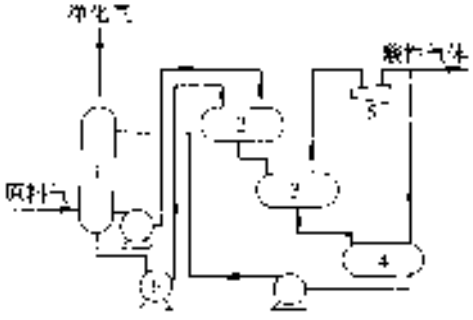


图 1－16　碳酸丙烯酯吸收 $CO_2$ 流程

1－吸收塔；2,3,4－膨胀器；

5－膨胀叶轮机；6－水力透平

采用热法的优点是：吸收与再生温度基本相同，使生产流程简化；提高了碳酸钾浓度，增加了吸收能力；吸收反应速度更快。

为了加快 $CO_2$ 的吸收和解吸速度，在溶液中加入活化剂，如三氧化二砷、硼酸或磷酸、有机胺类等物质。同时加入缓蚀剂，降低溶液对设备的腐蚀。目前应用最多的是以有机胺为活化剂、五氧化二钒为缓蚀剂的有机胺催化热钾碱法。常用的有机胺有：氨基乙酸（甘氨酸，$NH_2CH_2COOH$）和二乙醇胺[DEA，$NH(CH_2CH_2OH_2]$]等。氨基乙酸法在我国引进的某些 30 万吨氨厂中采用。其反应可概括为：

$$R_2NH + CO_2 \rightleftharpoons R_2NCOOH$$

$$R_2NCOOH + K_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons R_2NH + 2KHCO_3$$

热钾碱法主要用于大厂。各种热钾碱法的流程大同小异。图 1－17 是以天然气为原料的合成氨厂中脱碳的工艺流程。

含 $CO_2$ 18%左右的变换气于 2.7MPa(27atm)、127℃下进入吸收塔底部，在塔内分别用 11℃的半贫液和 70℃左右的贫液洗涤。出塔的净化气约 70℃，$CO_2$ 含量低于 0.1%，经脱除液滴后进入甲烷化系统。富液由吸收塔底引出，经水力透平减压膨胀（以便回收能量），入再生塔顶，在再生塔内放出

$CO_2$。半贫液(约 110℃)由再生塔中部引出,送入吸收塔中部。贫液(约 120℃)由再生塔底部引出,经冷却到 70℃后,送入吸收塔顶。

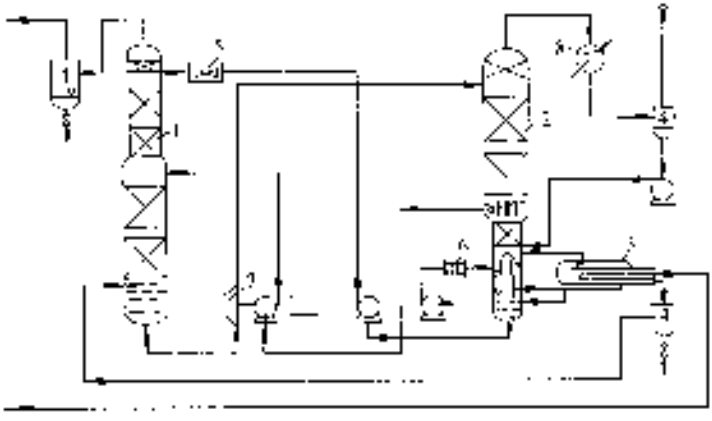


图 1－17　热钾碱法脱 $CO_2$ 流程

1－吸收塔;2－再生塔;3－再沸器;4－分离器;5－冷却器;
6－过滤器;7－水力透平;8－冷凝器

## 四、少量 CO 的脱除

经变换和脱碳后的原料气中仍含少量残余 CO 和 $CO_2$,为了防止它们毒害合成催化剂,规定其总量不得多于 $10 \times 10^{-6}$。因此还必须进行最后的净化。脱除原料中少量 CO 的方法有铜氨液洗涤、甲烷化、液氮洗涤等。

### (一)铜氨液吸收法

铜氨液吸收法是最早的一种方法。在高压和低温下,用钢盐的氨溶液吸收 CO 生成新的络合物,然后在减压和加热下再生。以醋酸铜氨液为例,其吸收 CO 的反应为:

$$Cu(NH_3)_2Ac + CO + NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_3CO]Ac$$

这是一个络合的化学吸收过程,放热。除吸收 CO 外,由于有游离氨存在,故可同时吸收 $CO_2$:

$$NH_3 \cdot H_2O + CO_2 \rightleftharpoons NH_4HCO_3$$

铜氨液法适用于 CO 含量较高的转化气,我国以无烟煤或焦炭为原料的氨厂多采用此流程。

### (二)甲烷化法

甲烷化脱 CO 是使 CO 加氢生成甲烷,实质是甲烷蒸汽转化反应的逆反应:

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O + 206.4kJ \cdot mol^{-1}$$

在脱 CO 的同时,也进行 $CO_2$ 加氢反应:

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CN_4 + 2H_2O + 165kJ \cdot mol^{-1}$$

甲烷化反应通常在加压及镍催化剂作用下,在 230 ~ 320℃温度范围内进行。由于反应为强放热,原料气中 CO 和 $H_2$ 含量的波动会引起炉温大幅度变化,而镍催化剂不能承受高温,所以应适当控制以免催化剂超温。甲烷化的流程较为简单,适用于低变后 CO 少的情况。

### (三)液氮洗涤法

利用液氮能溶解 CO 和甲烷等气体的性质,在深度冷冻(1.8 ~ 2.5MPa 和 -190℃左右)的条件下将原料气中残余 CO 和甲烷等除去。此法的气体净化程度高,但需要空分装置,适用于重油富氧部分氧化或粉煤富氧气化流程。也适用于与低温甲醇洗涤法组成联合流程。

## 第四节 氨 的 合 成

### 一、氨合成的基本原理

### (一)氨合成反应的化学平衡

氨合成反应是简单反应,产物只有氨一种:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 46.2kJ \cdot mol^{-1}$$

此反应是可逆、放热、体积缩小的反应。加压和低温有利于反应向生成氨的方向移动。反应的平衡常数为:

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}^{0.5} p_{H_2}^{1.5}}$$

工业上氨的合成是在加压条件下进行的，通常采用 12 ~ 30MPa 或更高的压力。在高压下，氮、氢、氨的性质与理想气体有很大差别。因此，$K_p$ 不仅与温度有关，而且与压力有关。此时应当用逸度代替分压，平衡常数表示为：

$$K_f = \frac{f_{NH_3}}{f_{N_2}^{0.5} f_{H_2}^{1.5}}$$

式中　$f$——平衡物系中各组分的逸度；

$K_f$——以逸度表示的平衡常数，$MPa^{-1}$。

$K_f$ 只是温度的函数，随着温度升高而降低，与压强无关。

对于实际气体，分压 $p$ 与逸度 $f$ 的关系为：

$$f = \gamma P$$

由此可推得：

$$K_f = K_\gamma K_p$$

式中　$K_\gamma = \gamma_{NH_3} / (\gamma_{N_2}^{0.5} \gamma_{H_2}^{1.5})$

$K_\gamma$ 是由实际气体的活度系数 $\gamma$ 表示的平衡常数的校正值，由此可得各温度和压力下氨合成的 $K_\gamma$ 值。

已知 $K_f$ 和 $K_\gamma$ 后，即可计算 $K_p$，计算结果如表 1 - 3 所示。在压力高至 60MPa 以前的计算值与实验值基本相符，而当压力高至 100MPa 时误差较大。

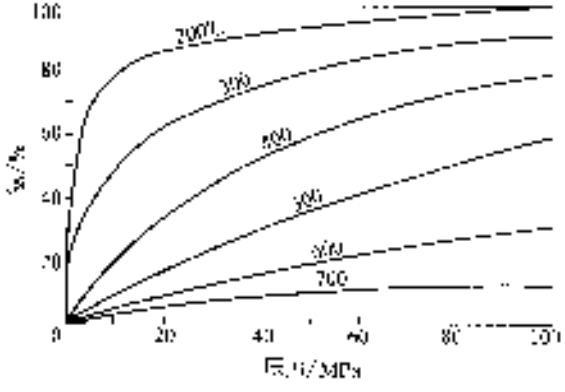


图 1 - 18　氨合成的平衡氨含量（氢氮比 = 3）

已知 $K_p$ 值，就可以求得不同压力不同温度下平衡体系中氨的含量。如图 1 - 18 所示。温度对平衡氨含量有显著影响，当压力一定时，温度下降，氨

含量增加。压力也有影响,当温度一定时,压力增加,氨含量增大。由此看来低温和高压是有利的。但是在低温下反应速度降低,达到平衡需要的时间较长。工业上为了有较快的反应速度,必须在催化剂的起燃温度(400～425℃)以上进行反应;为了有较高的平衡氨含量,必须在高压下进行氨的合成。

表 1－3　氨合成的平衡常数 $K_p$ 与温度和压力的关系/$MPa^{-1}$

| 温　度 | 0.1MPa | 10MPa | 15MPa | 20MPa | 30MPa | 40MPa |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 350℃ | 0.260 | 0.298 | 0.329 | 0.353 | 0.424 | 0.514 |
| 400℃ | 0.125 | 0.138 | 0.147 | 0.158 | 0.182 | 0.212 |
| 450℃ | 0.0641 | 0.0713 | 0.0749 | 0.0790 | 0.0884 | 0.0996 |
| 500℃ | 0.0366 | 0.0399 | 0.0416 | 0.0430 | 0.0475 | 0.0523 |
| 550℃ | 0.0213 | 0.0239 | 0.0247 | 0.0256 | 0.0276 | 0.0299 |

### (二)氨合成反应速度和反应历程

氨合成反应是一个气固多相催化反应,影响其反应速度的因素有催化剂、接触时间、温度、压力、气体组成等。

1.催化剂

氨合成采用铁催化剂(又称铁触媒),一般是将天然磁铁矿经过精选后,添加一定量的促进剂,在电炉中以熔融法炼制,冷却后成为固溶体,再经粉碎并筛分成一定大小的不规则颗粒。其活性组分为金属铁,并添加其他组分作为助催化剂,其组成为:$Al_2O_3$ 2%～4%,$K_2O$ 0.5%～0.8%,CaO + MgO 3%～4%,FeO 29%～35%,$Fe_2O_3$ 55%～65%。

在未还原前氧化铁对氨合成反应没有活性,为此开工操作时需用氢将它还原成金属铁。还原条件对催化剂活性有很大影响。以往,其还原和活化是在催化剂填放到氨合成塔以后通氮氢气严格控制条件下进行的,需要 1 周时间。为了节省时间,采用预还原催化剂方法,即催化剂在制备过程中已被还原,填入塔中后只要再还原 30～40h 就可使用。

催化剂的各组分中,$Al_2O_3$ 和 MgO 是结构型助剂,起骨架作用,增大比表面积,防止铁微晶长大或烧结;$K_2O$ 和 CaO 是电子型助剂,使铁更易把电子传给氮,有利于氮的吸附和活化;各组分之间还有相互协调和促进作用。

对铁催化剂有害的毒物中，硫、磷、氯、砷化合物牢固地吸附在活性位(铁)上形成化合物，造成活性中心的永久性中毒(不可逆)，要求在净化过程充分清除。氧、CO、水、NO 等使催化剂暂时中毒，在及时处理后活性可以恢复。

2.氨合成反应历程

氨合成是气固相催化反应，经历‘扩散—吸附—反应—脱附—扩散’的历程，具体如下：

(1)外扩散。氢和氮从气相主体扩散到催化剂外表面。

(2)内扩散。氢和氮从催化剂外表面沿着催化剂的内孔道向内表面扩散。

(3)吸附。氢和氮或其中一种组分在内表面上吸附，特别是氮的吸附对反应有重要作用。吸附的分于被活化。

(4)反应。活化的氮与吸附的氢或气态分子氢相互作用，逐步生成亚胺(—NH)、酰胺($—NH_2$)和氨($NH_3$)。

(5)脱附。生成的氨从催化剂内表面脱附。

(6)内扩散。脱附的氨沿着催化剂内孔道向外表面扩散。

(7)外扩散。氨从催化剂外表面向气相主体扩散，完成全部反应历程。

3.氨合成反应动力学

上述多步历程中，外扩散和内扩散是物理过程。吸附、反应和脱附是化学动力学过程，其中氮的吸附是控制步骤，依此得到氨合成动力学方程为：

$$\gamma = \frac{\mathrm{d}p_{NH_3}}{\mathrm{d}t} = k_1 p_{N_2}\left[\frac{p_{H_2}^3}{p_{NH_3}^2}\right]^a - k_2\left[\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}\right]^{1-a}$$

式中　$\gamma$——氨会成反应的总速率(为合成反应与分解反应速率之差)，mol(氨)·[m(催化剂)]$^{-3}$·h$^{-1}$；

$k_1$——氨合成反应的速率常数，MPa$^{-15}$·h$^{-1}$；

$k_2$——氨分解反应的速率常数，MPa$^{-0.5}$·h$^{-1}$；

$p$——各气体组分的分压，MPa；

$a$——常数，视催化剂性质及反应条件而异，由实验确定。

对一般工业铁催化剂，a 可取 0.5，于是上式变为：

$$\gamma = k_1 p_{N_2} \cdot \frac{p_{H_2}^{1.5}}{p_{NH_3}} - k_2 \cdot \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1.5}}$$

反应达到平衡时反应速度为零,可得:

$$K_p^2 = k_1 / k_2$$

所以

$$\gamma = k_1 \left[ \frac{p_{N_2} p_{H_2}^{1.5}}{p_{NH_3}} - \frac{1}{K_p^2} \cdot \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1.5}} \right]$$

正反应的活化能约 $58.6 \sim 75.4 kJ \cdot mol^{-1}$,逆反应活化能约 $168 \sim 193 kJ \cdot mol^{-1}$。从以上关系大致可得出如下结论:

(1)增大后、压,可以提高正反应速度,降低逆反应速度,同时平衡常数 $K_p$ 也增加,有利于反应进行。

(2)提高温度,$k_1$ 增大,但 $K_p$ 下降,所以温度有一最佳值,在此值总反应速度最大。

(3)离平衡甚远时,速率方程不再适用,特别当 $p_{NH_3} = 0$ 时,由速率方程得 $\gamma = \infty$,这显然是不合理的。远离平衡时的动力学方程为:

$$r = k p_{N_2}^{1-a} p_{H_2}^{a}$$

(4)氮的吸附和活化是控制步骤,这在速率方程的氮分压的指数上已有反映。虽然从平衡研究结果,氢氮比 = 3 为最佳,但从动力学研究结果表明,氮分压的提高有利于提高反应速度,最终提高了收率,所以实际生产上维持氢氮比为 2.8 ~ 2.9 左右。

4.各种因素对平衡与速率的影响

各种因素对平衡与速率的影响见表 1 – 4。

表 1－4　各种因素对氨合成反应平衡与速率的影响

| 化学平衡 | | 反应速率 | |
|---|---|---|---|
| 性质 | 结果 | 性质 | 结果 |
| 1. 没有副反应的简单反应<br>2. 可逆反应<br>3. 放热反应<br>4. 体积缩小，$K_p$ 因加压而提高<br>5. 气态反应<br>6. 平衡常数值不大<br>7 放热（与 $p$，$T$ 有关） | 处理方法简单<br>影响因素多，物化参数对转化率影响大，改变条件有利于提高转化率<br>低温有利<br>加压有利<br>转化率与气体组成有关，惰气应少，氢氮比应为 3<br>循环操作<br>用有效去热法，回收热量 | 1. 活化能大（氮惰性）<br>2. 催化反应<br>3. 低温速率常数小<br>4. 反应速率受压力影响<br>5. 距平衡远，速率快，内扩散有影响，催化剂易中毒<br>6. 反应气含氨，影响速率<br>7. 氮吸附为控制阶段 | 用对氮活性吸附的催化剂<br>有一定活性温度范围<br>应有一定的适宜温度<br>加压有利<br>用较大空速，用小颗粒催化剂，气体应净制<br>加强分氨<br>氮分压稍高有利 |

## 二、氨合成的工艺与设备

以天然气、石脑油、煤、重油等为原料，经过造气制得合成气，再经净化制得合格的合成氨原料气。以石脑油原料制氨为例，各工序的气体组成如表 1－5 所示。

表 1－5　石脑油原料制气中各工序出口的气体组成/%

| 气体 | 一段转化 | 二段转化 | 中温变换 | 低温变换 | $CO_2$ 吸收 | 甲烷化 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ | 62.4 | 52.2 | 57.3 | 58.0 | 74.5 | 74.3 |
| $N_2$ | — | 21.6 | 19.5 | 19.2 | 24.6 | 24.8 |
| CO | 11.1 | 14.0 | 2.2 | 0.1 | 0.2 | 合计 $10\times10^{-6}$ 以下 |
| $CO_2$ | 15.7 | 11.4 | 20.4 | 22.1 | 0.03 | |
| Ar | — | 0.3 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.3 |
| $CH_4$ | 10.8 | 0.5 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.6 |

(一)氨合成工艺流程

工业合成氨有多种流程,但都包括以下基本过程:

(1)净制的氢氮混合气由压缩机压缩到合成所需的压强;

(2)原料气最终净化;

(3)净化的原料气升温并合成;

(4)出口气体经冷却冷冻系统分出氨,剩下的氢氮混合气用循环压缩机升压后重新导往合成;

(5)弛放部分循环气以维持气体中惰性气体含量在规定值以下。

图 1-19 是一种中型氨厂的合成流程。新鲜气与循环气均由往复压缩机加压,设置水冷器与氨冷器两次分离产品液氨,合成反应热仅用于预热进塔气体。如图所示,合成塔出口气体经水冷至常温,其中部分氨被冷凝并在第一氨分离器中分出。为降低惰性气体含量,循环气在氨分离后部分放空(弛放),大部分循环气进循环压缩机,补充压力后进滤油器,新鲜原料气也在此补入。而后气体进冷凝器的上部换热器,与分离掉氨后的低温循环气换热降温,再于氨冷器中冷却到 0~8℃,使气体中绝大部分氨冷凝下来。除去氨的低温循环气经冷凝器换热到 10~30℃,进氨合成塔,完成循环过程。

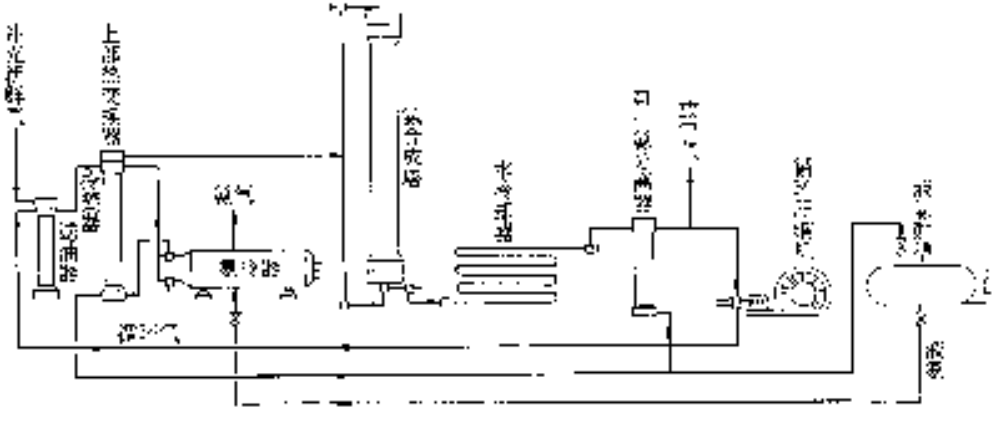


图 1-19 中型氨厂的合成流程

大型氨厂流程采用汽轮机驱动的带循环段的离心式压缩机,气体中不含油雾,可以直接送入合成塔,合成反应热除预热进塔气体外还用于加热锅炉

给水，热量回收较好。凯洛格（Kellogg）流程和托普索（Topsφe）流程是两种代表性流程。

1988 年英国 ICI 公司开发了一种新的合成氨工艺流程——LCA 流程，将整个生产流程分为核心单元和辅助单元两部分。其中核心单元是生产合成氨所必须的基本步骤，是标准的、可重复设计的单元，它和建厂的条件关系不大 辅助单元是生产中的蒸汽及动力系统、冷冻系统、CO 回收系统和通用的公共工程系统，可根据现场条件设计。LCA 流程设计合理，投资省，设汁与施工时间短，总能耗降为 19.26GJ·[t(氨)]$^{-1}$，经济效益显著，是新一代的合成氨技术。

（二）氨合成塔

合成塔是氨合成过程的关键设备，是一种结构复杂的化学反应器。为防止高压、高温下氢气对钢材的腐蚀，合成塔由耐高温的内件和耐高压的外筒、封头组成。内件外面设有保温层，进入合成塔的气体先经过内件与外筒之间的环隙，从而避免外筒温度过高。这样，外筒主要承受高压，但不承受高温，可用普通低合金钢或优质低碳钢制成。内件虽然在高温下操作，但承受的压差不大（1 ~ 2MPa），可用耐热镍铬合金制作。内件由催化剂筐和换热器组成。换热器主要有冷管式和冷激式两种。

1.冷管式合成塔

此类合成塔是在催化剂床层中设置换热管（冷管），管外是催化剂层，管内流动的是合成用的原料气，原料气吸收催化剂层中的反应热，使催化剂层维持在要求的温度，而原料本身则被预热。冷管有多种形式，比较常用的是并流三套管式和并流单管式。

并流三套管合成塔是并流双套管合成塔的改进，除催化剂筐的换热套管略有不同外，其他结构基本相同。如图 1 - 20 所示，塔内分成上下两个区域，上部是催化剂筐，下部是换热器。原料气分两路进入，主路从塔的上端进入，沿外筒与内筒之间的缝隙向下流动，之后进入换热器的壳程，与走管程的反应后气体换热，原料气被预热至约 350℃，进入分气盒，分布到催化剂筐内的各个换热套管内。并流三套管如图 1 - 21 所示。在套管内，气体依次通过内冷管、外冷管、中心管，出中心管后再自上而下通过催化剂床层，在此发生氨合成反应。之后出催化剂筐，进入换热器管程，降温后流出合成塔。

2.冷激式合成塔

大型氨厂都采用冷激式合成塔。这类合成塔内的催化剂床层分成若干段,在段与段之间通入未预热的氢氮混合气用以直接冷却床层。按床层内气体流向,分为轴向冷激式和径向冷激式。

图 1－22(a)为凯洛格四层轴向冷激式合成塔简图。原料气从下部进入合成塔,先通过外筒与内筒间的缝隙向上流动以冷却筒体,到达上端后折返向下,通过换热器的管程与走壳程的反应后气体换热,被预热到 400℃左右,进入第一段催化剂床层,发生合成反应并升高温度。离开第一床层后用冷激气(冷的原料气)降温,再进入第二段催化剂床层。如此依次向下,经四段催化剂层反应后,气体经中心管向上进入换热器,与原料气换热后从顶部离开合成塔。

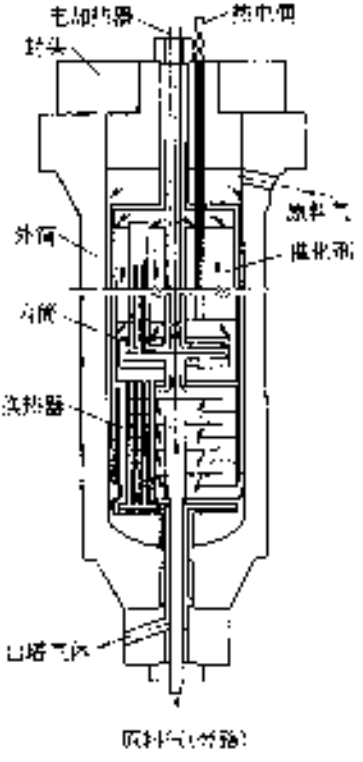



图 1－20　并流多套管式氨合成塔

径向塔是后来出现的塔型,如图 1－22(b)所示。气流速度比轴向塔低,压降较小,因此空速可以提高,催化剂的生产强度提高,所以塔径可以减小。

随着生产规模的扩大,自 20 世纪 60 年代中期以来开始采用卧式氨合成塔,它不需要高大厂房框架和大型起重安装设备,对基础没有特殊要求,而且压降小,特别适合大型氨厂。

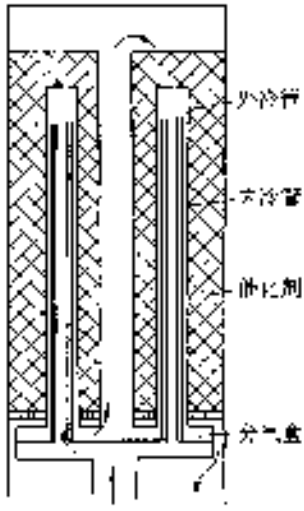


图 1 – 21　并流三套管示意图

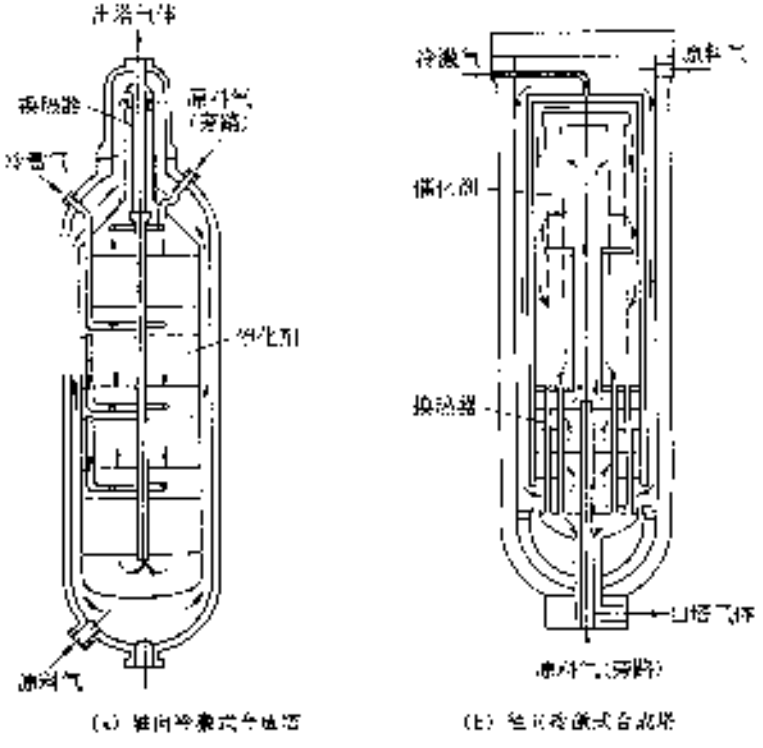


图 1 – 22　多床层冷激式氨合成塔

# 第二章　硫酸生产工艺设计

## 第一节　概　　述

### 一、硫酸的性质和用途

#### (一)物理性质

纯硫酸是一种无色透明的油状液体,故有"矾油"之称。在 10.5℃时凝固成晶体。市售浓硫酸相对密度为 1.84～1.86 g/ml。浓度 98%的硫酸沸点为 330℃。

工业上的硫酸,是指三氧化硫与水以任意比例溶合的溶液。如果三氧化硫与水的摩尔比小于 1,则形成硫酸水溶液;若其摩尔比等于 1,则是 100%的纯硫酸;若其摩尔比大于 1,称之为发烟硫酸。换言之,凡溶有游离三氧化硫的纯硫酸都叫发烟硫酸。

发烟硫酸浓度通常有三种表示方法:

①以含有游离的三氧化硫质量百分比表示;

②以酸中所含的三氧化硫总量百分比表示;

③以硫酸的质量百分比表示。

三者之关系,可由下列换算实例一目了然。

例如,20%的发烟硫酸(以上述第 1 种形式表示的浓度),换算成总的三氧化硫质量百分比(以 $A(SO_3)$ 表示):

$$A(SO_3)=\left[(100-20)\times\frac{80}{98}+20\right]\div 100=85.3\%$$

如果换算成硫酸质量百分比浓度，则

$$[H_2SO_4] = \left[(100-20) + 20 \times \frac{80}{98}\right] \div 100 = 104.5\%$$

至今，工厂习惯将 20% 发烟硫酸称之为 105 酸，即为此理。

工业硫酸及发烟硫酸的产品规格参见表 2－1。

1.结晶温度

硫酸水溶液或发烟硫酸，能形成六种结晶状态的化合物，这些结晶化合物所对应的结晶温度差别甚大，如表 2－2 所示。

表 2－1　硫酸的组成

| 名　称 | $H_2SO_4$ %(质量) | $SO_3/H_2O$ 分于数比 | 组成，%(质量) | |
|---|---|---|---|---|
| | | | $SO_3$，% | $H_2O$% |
| 92%硫　酸 | 92.00 | 0.680 | 75.10 | 24.90 |
| 98%硫　酸 | 98.00 | 0.903 | 80.00 | 20.00 |
| 无水硫酸 | 100.00 | 1.000 | 81.63 | 18.37 |
| 20%发烟硫酸 | 104.50 | 1.300 | 85.30 | 14.70 |
| 65%发烟硫酸 | 114.62 | 3.290 | 93.57 | 6.43 |

表 2－2　硫酸的六种结晶状态化合物

| 分　子　式 | $H_2SO_4$，% | $SO_{3(总)}$，% | $SO_{3(游)}$，% | 结晶温度/℃ |
|---|---|---|---|---|
| $SO_3 \cdot 5H_2O$ 或 $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ | 57.6 | 46.9 | — | －24.4 |
| $SO_3 \cdot 4H_2O$ 或 $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ | 73.2 | 59.8 | — | －39.6 |
| $SO_3 \cdot 2H_2O$ 或 $H_2SO_4 \cdot H_2O$ | 84.5 | 69.0 | — | ＋8.1 |
| $SO_3 \cdot H_2O$ 或 $H_2SO_4$ | 100.0 | 81.6 | 0 | 10.45 |
| $2SO_3 \cdot H_2O$ 或 $H_2SO_3 \cdot SO_3$ | 110.1 | 89.9 | 44.95 | 35.85 |
| $3SO_3 \cdot H_2O$ 或 $H_2SO_4 \cdot 2SO_3$ | 113.9 | 93.0 | 62.0 | 1.2 |

我国南北方气候尤其是冬夏季相差很大，硫酸生产须根据当地冬夏的气候条件，正确选择适宜的浓度。我国北方硫酸厂冬季生产浓度为 92% 的硫酸，夏季可生产 98% 的硫酸，以防止硫酸因结晶堵塞生产设备及运输设备的事故发生。

2.相对密度

硫酸水溶液的密度，随着硫酸浓度的增加而增大，于 98.3% 时密度达最

大值,然后逐渐减小;发烟硫酸的密度,随其中三氧化硫含量的增加而增加,如图 2－1 所示。

3.沸点及蒸汽压

一般来讲,硫酸水溶液的沸点,随着硫酸浓度的增加而增加,但存在一个恒沸点,此时硫酸的含量为 98.3%,恒沸点温度为 336℃。由此可知,稀硫酸浓缩不可能获得 100%硫酸。图 2－2 显示,恒沸点右侧,随着酸浓度连续增加,它所对应的三氧化硫分压上升,而沸点反而下降。

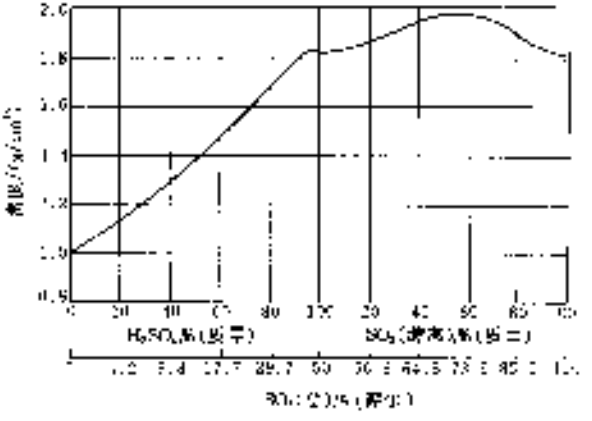


图 2－1　$SO_3$ 水溶液在 40℃时的密度变化

值得注意的是,浓硫酸的平衡水蒸气压很低,甚至远远低于同一温度下的饱和水蒸气压。依据这一特性,浓硫酸(浓度为 90%以上)可广泛用作干燥剂,用来干燥那些不与它反应的各种气体。

4.粘度

与一般流体的性质相似,无论是硫酸还是发烟硫酸,其粘度随着浓度的增加而增加,随着温度的升高而降低,如图 2－3 所示。

(二)主要化学性质

硫酸是活泼的无机酸,可与许多物质发生化学反应。

1.硫酸与金属及金属氧化物反应,生成该金属硫酸盐,例如:

$$Zn + H_2SO_4(\text{稀}) = ZnSO_4 + H_2 \qquad (2-1)$$

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O \qquad (2-2)$$

$$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \qquad (2-3)$$

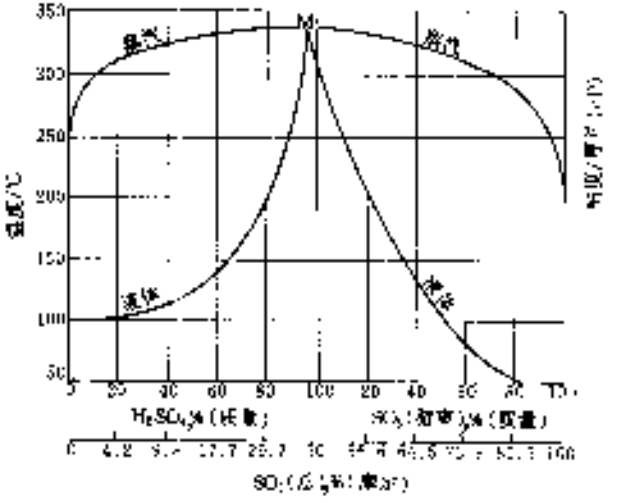


图 2－2　$H_3O-SO_3$ 系的沸点

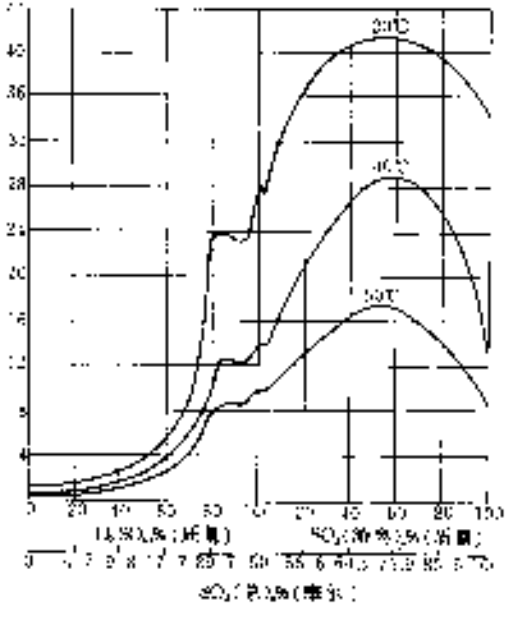


图 2－3　硫酸和发烟硫酸的粘度

$ZnSO_4$ 可用于制造锌钡白等，$Al_2(SO_4)_3$ 作胶凝剂广泛用于水处理，$CuSO_4$ 在农业上是波尔多液的主要原料，用于防治果林害虫。

2. 硫酸与氨及其水溶液反应，生成硫酸铵。

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 \quad (2-4)$$

根据此反应,可净化焦炉气中的氨制成化肥。

3.硫酸与其它酸类盐反应,生成较弱和较易挥发的酸。例如磷酸及过磷酸钙的生产;

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4 \quad (2-5)$$

$$2Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_2SO_4 + 3H_2O = 3[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O] + 7CaSO_4 + 2HF \quad (2-6)$$

4.硫酸与水的强烈反应

浓硫酸与水有很强的结合力,能夺取木材、布、纸张甚至动植物组织有机体中的水分,使有机体烧焦(碳化)。例如,人体组织中含有大量的水分,遇到浓硫酸时,就会发生严重的灼伤。糖是碳水化合物,遇到浓硫酸发生碳化反应,夺去这类物质里与水分子组成相当的氢和氧,而留下游离的碳。

5.在有机合成工业中,硫酸常用作磺化剂,以$-SO_2OH$基团取代有机化合物的氢原子,从而发生磺化反应。苯用硫酸磺化则为一典型的例子:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 = C_6H_5SO_3H + H_2O \quad (2-7)$$

(三)硫酸的用途

硫酸素有'工业之母'之称,在国民经济各部门有着广泛用途,诸如,石油精制,金属材料的酸洗,铜、铝、锌等有色金属的提炼,纺织品的漂白、印染,毛皮的鞣制,淀粉的生产,除草剂、炸药等的制造都需要大量的硫酸。尤其是现代尖端科学技术领域,从铀矿中提取纯铀。作为火箭高能燃料的氧化剂,耐高温轻质钛合金和高温涂料的制造等,都离不开硫酸或发烟硫酸。

就化学工业本身而言,如化学肥料和酸类的制造,各种无机盐的生产,多种工业气体的干燥等都要使用很多硫酸;在有机化工领域,染料中间体、塑料、药品、橡胶、人造纤维、合成洗涤剂、蓄电池等的生产也都要以硫酸做原料。据统计,化学工业本身使用的硫酸量为最大,占总产量的70%~80%,其中,化学肥料所用量占1/3~2/3。

由此可知,硫酸在国民经济中占有十分重要的地位。

## 二、硫酸的生产方法

硫酸的工业生产,基本上有两种方法,即亚硝基法和接触法。亚硝基法

中又可分为铅室法和塔式法。铅室法始于 18 世纪，因其设备庞大，生产强度低，如今已被淘汰。塔式法是在铅室法基础上发展起来的。

铅室法生产硫酸的化学反应为

$$SO_2 + NO_2 = SO_3 + NO \tag{2-8}$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2 \tag{2-9}$$

$$SO_3 + nH_2O = H_2SO_4 + (n-1)H_2O \tag{2-10}$$

$$NO_2 + NO = N_2O_3 \tag{2-11}$$

$$SO_2 + N_2O_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2NO \tag{2-12}$$

塔式法是将上述基本上属于气相的反应，利用较小的塔设备并喷淋硫酸，从而转入反应速度较快的液相中进行，以提高生产能力，反应式为：

$$NO + OZ = NO_2$$

$$NO + NO_2 = N_2O_3$$

$$2NO_2 + H_2SO_4 = HNO_3 + HNSO_5 \tag{2-13}$$

$$N_2O_3 + H_2SO_4 = 2HNSO_5 + H_2O \tag{2-14}$$

$$HNSO_5 \xlongequal{\Delta} H_2SO_4 + NO \tag{2-15}$$

无论是铅室法还是塔式法，虽然在历史上起过重要作用，但终因存在不足较多，诸如酸浓度低，酸中杂质多，生产中耗用大量的硝酸或亚硝酸盐等。所以，塔式法已全部被接触法所取代。

接触法的基本原理是在催化剂存在下，以空气中的氧氧化二氧化硫，其生产过程分三步：

1. 从含硫原料制造二氧化硫气体，如：

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2 \tag{2-16}$$

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2 \tag{2-17}$$

2. 将 $SO_2$ 氧化为三氧化硫

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xlongequal{V_2O_5} SO_3 \tag{2-18}$$

该反应若无催化剂很难进行，工业上借助于 $V_2O_5$ 催化剂，在一定温度下可大大提高反应速度。接触法则因此得名。

3. 三氧化硫与水结合生成硫酸

$$nSO_3 + H_2O = H_2SO_4 + (n-1)SO_3 \qquad (2-19)$$

接触法不仅可制得任意浓度的硫酸，而且可制得无水二氧化硫及不同浓度的发烟酸。该法操作简单、稳定，热能利用率高，因此，在硫酸工业中占有重要地位。

## 三、生产硫酸的原料

目前，世界各国生产硫酸的原料主要有硫铁矿、硫磺及其他含硫原料。

### (一)硫铁矿

硫铁矿是当前硫酸生产最主要的原料，其主要成分是 $FeS_2$，理论含硫量53.45%，含铁46.55%。实际上，根据不同的矿产区，硫铁矿还可能含有铜、锌、铅、锑、钴等有色金属。一般富矿含硫 30% ~ 48%，贫矿含硫在 25% 以下。

硫铁矿按二硫化铁的晶形结构不同可分为①黄硫铁矿，属立方晶系，密度 4.95 ~ 5.00g/cm³；②白硫铁矿，属斜方晶系，密度 4.55g/cm³；③磁硫铁矿，构造较为复杂，其分子式一般可用 $Fe_nS_{n+1}$ ($n \geqslant 5$) 表示，其中以 $Fe_7S_8$ 最为普遍，密度 4.58 ~ 4.70g/cm³，具有磁性。

硫铁矿按其来源不同又可分为普通硫铁矿、浮选硫铁矿和含煤硫铁矿。

### (二)硫磺

硫磺在常温下为固体，结晶形的硫有多种分子变形体。最稳定的为八原子硫 $S_8$，通常有 α、β、γ 三种同素异形体。α 为正交晶系，在 95.35℃ 下较稳定，95.4C 开始转变为 β、γ 型硫。

目前，硫磺是国外制酸的主要原料，国外的硫磺大部分由石油化工回收而得。硫磺一般杂质含量少，只要在焙烧前略经除杂纯化，制成的炉气无需复杂的精制过程，经降温至 420℃ 后便可进入转化系统。与以硫铁矿为原料的制酸流程相比，节省投资费用，也可避免硫铁矿焙烧所产生的难以处理的矿渣及矿渣环境污染问题。

### (三)硫酸盐

自然界存在的硫酸盐，以石膏贮量最为丰富，天然存在的石膏有三种，即无水石膏，雪花石膏和纤维石膏。尤其是无水石膏，许多国家都贮量甚丰。

我国天然石膏资源也十分丰富，分布极广，若将其综合利用，使硫酸厂与水泥厂联合生产，对发展我国硫酸和水泥工业具有重要意义。

(四)冶炼气

几乎所有金属冶炼工业都产生含有二氧化硫的尾气，这也是目前世界上制造硫酸的重要资源。回收尾气制酸，这对保护生态环境意义重大。我国政府对此项工程也十分重视。但是由冶炼气制酸要求尾气中二氧化硫含量不得低于 5% ~7%。

### 四、当代硫酸工业的特点

世界硫酸工业的发展，主要表现在扩大生产规模，采用先进技术，节约能源，提高劳动生产率和消除环境污染等方面。60 年代，采用了两转两吸新技术，使二氧化硫总转化率提高到 99.8% 以上；为强化生产，提高了进入转化器二氧化硫浓度；采用提高余热利用效率及将传统的柱状催化剂改为环形催化剂，改进设备结构及减小系统阻力等措施；开发了硫酸尾气治理工艺，使排入大气的二氧化硫含量降至 $1 \times 10^{-4}$(体积分数)或 $5 \times 10^{-5}$(体积分数)以下；在生产规模和设备上采用大型化，从而降低了成本，取得了显著的经济效益。

## 第二节　二氧化硫炉气的制造及净化

### 一、硫铁矿的焙烧

(一)焙烧反应

硫铁矿的焙烧，主要是矿石中的二硫化铁与空气中的氧反应，生成二氧化硫炉气，这一反应，通常需要在 600℃以上的温度进行。焙烧反应分两步进行

1.二硫化铁受热分解为一硫化铁和硫磺

$$2FeS_2 \xlongequal{} 2FeS + S_2 \quad \Delta H^\circ_{298} = 295.68kJ \qquad (2-20)$$

该反应为吸热反应，温度越高，对硫铁矿的热分解越有利。事实上，从硫磺的平衡蒸汽压数据也能看出这一点（如表 2－3）。

表 2－3　硫磺平衡蒸汽压与温度的关系

| 温度/℃ | 580 | 600 | 620 | 650 | 680 | 700 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 压力/Pa | 166.67 | 733.33 | 2879.9 | 15133 | 66799 | 261331 |

硫铁矿释放出硫磺后，开始形成多孔形的一硫化铁。

2.生成的单体硫及一硫化铁与氧反应

$$S_2 + 2O_2 \xlongequal{} 2SO_2 \qquad \Delta H^\circ_{298} = -724.07\ kJ \qquad (2-21)$$

$$4F65 + 7O \xlongequal{} 2Fe_2O_3 + 4SO_2 \qquad \Delta H^\circ_{298} = -2453.3\ kJ \qquad (4-22)$$

$$3FeS + 5O_3 \xlongequal{} Fe_3O_4 + 3SO_2 \quad \Delta H^\circ_{298} = -1723.79\ kJ \qquad (2-23)$$

综合（2－20）～（2－23）式，得到硫铁矿焙烧总反应式：

$$4FeS_2 + 11O_2 \xlongequal{} 8SO_2 + 2Fe_2O_3 \quad \Delta H^\circ_{298} = 3310.08\ kJ$$

$$3FeS_2 + 8O_2 \xlongequal{} 6SO_2 + Fe_3O_4 \quad \Delta H^\circ_{298} = -2366.28\ kJ \qquad (2-24)$$

应当指出的是，硫铁矿焙烧时，着火点与矿石种类、粒度及矿石中易燃的含量等因素有关。为了保证硫铁矿焙烧完全，工业上应控制焙烧温度在 600℃以上。

（二）焙烧反应动力学

硫铁矿的焙烧是非均相反应过程。反应在两相的接触表面上进行，整个反应过程由一系列反应步骤所组成。

首先是 $FeS_2$ 的分解；氧向硫铁矿表面扩散；氧与一硫化铁反应；生成的二氧化硫由表面向气流主体扩散。此外，在表面上还存在着硫磺蒸汽向外扩散及氧和硫的反应等。

从前面焙烧反应的分析可知，氧和硫铁矿之间的化学反应，大致可分为二硫化铁分解和一硫化铁氧化两步。氧和 FeS 之间的反应在矿料颗粒外表面及整个颗粒内部进行。当矿粒外表面一硫化铁与氧反应后，由于生成了氧化铁，因此，当氧要与颗粒内部的一硫化铁继续反应时，必须通过颗粒表面的氧化铁层。对于内部生成的二氧化硫来讲，也必须通过氧化铁层后扩散出来。不难想象，随着焙烧反应的进行，氧化铁层越厚，氧和二氧化硫通过该层

的阻力也越大。

焙烧反应动力学重点讨论过程速率。它与过程的扩散阻力及化学反应速率有关。确定焙烧过程究竟是动力学控制，还是扩散控制，只能通过实验来完成。具体讲，就是要考察操作温度、反应时间及颗粒大小等因素对过程的影响。

1. 反应速率

图 2－4 显示了二硫化铁及一硫化铁在空气中的氧化速率与 $FeS_2$ 在氮气中的分解速率。由图可见，$FeS_2$ 的分解速度大于 FeS 的氧化速度，由此可得出，FeS 氧化反应是整个反应过程的控制步骤。

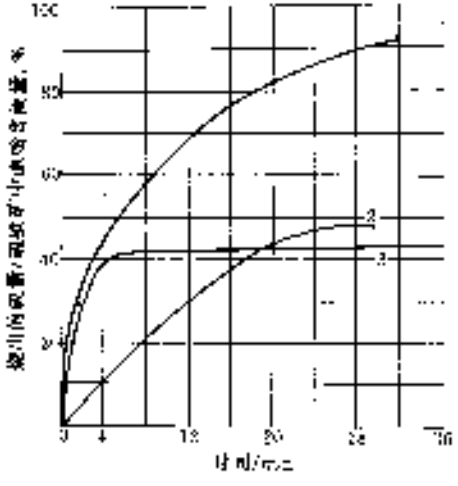


图 2－4　脱硫速度的舟皿试验结果

1－$FeS_2$ 在空气中燃烧；2－FeS 在空气中燃烧；3－$FeS_2$ 在氮气中加热

2. 温度

二硫化铁的分解速度随温度的升高而迅速加快，如图 2－5，其反应活化能约为 126　kJ/mol。所以 $FeS_2$ 的分解速度必须在较高温度下才有较大提高，属动力学控制。而一硫化铁氧化反应活化能为 13 kJ/mol，尽管该反应速度随温度的增加而增加，但增加并不显著，见图 2－6，因此属扩散控制。要提高 FeS 的氧化速度，就需要增加气固相际接触面积，为此，需减小矿石粒度。

随着温度的升高,化学反应速度的增长远远超过扩散速率的增长,因此在高温时,硫铁矿焙烧会转为扩散控制。实践证明,提高氧的浓度会加快焙烧过程的总速率。因此,氧是影响扩散速率的主要因素。但是用富氧空气焙烧硫铁矿并不经济,通常只用空气焙烧即可。

综上所述,提高硫铁矿焙烧速率的途径在于提高焙烧温度;减小矿石粒度,增强气固两相间的相互运动,提高入炉空气中的氧含量等。

(三)硫铁矿焙烧过程的物料及热量衡算

硫铁矿的焙烧反应,生成的二氧化硫及其他气体(过量氧气、氮气及水蒸气)统称为炉气;铁和氧反应生成的氧化铁等称之为炉渣。当然炉渣中尚包括由其他可燃物生成的氧化物及不可燃烧物如石头等。硫铁矿焙烧时,炉气组成、空气用量、矿渣组成及产率、反应热效应等可以根据化学反应式来衡算。

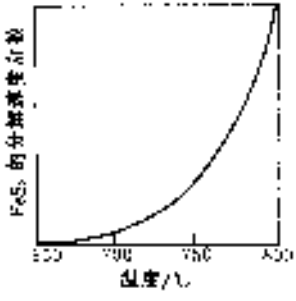


图 2-5　硫铁矿分解速度与温度的关系

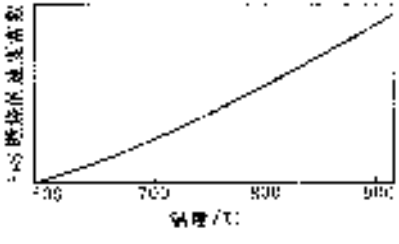


图 2-6　一硫化铁燃烧速度与温度的关系

1.炉气组成

工业上一般都采用空气来焙烧硫铁矿。现设:$m$ 代表参加反应的氧分子数与反应生成的二氧化硫分子数之比;$n$ 表示空气或其他含氧气体中的氧

含量%(体积分数)；$c(O_2)$、$c(SO_2)$、$c(SO_3)$分别表示炉气中 $O_2$、$SO_2$、$SO_3$ 的含量%(体积分数)。

计算是以干矿石为基准，若无 $SO_3$ 生成时，对于生成 100 体积的干炉气，显然，需要的空气(或其他含氧气体)量为：

$$100 - c(SO_2) + mc(SO_2)$$

相应地，所加入空气(或其他含氧气体)中的氧量为：

$$\frac{n}{100}[1000 - c(SO_2) + mc(SO_2)] = \frac{n}{100}[100 + (m-1)c(SO_2)]$$

由此可知，炉气中反应剩余的氧含量应为：

$$c(O_2) = \frac{n}{100}[100 + (m-1)c(SO_2) - + mc(SO_2)] = n + \left[\frac{n(m-1)}{100} - m\right]c(SO_2) \tag{2-25}$$

如果炉气中有 $SO_3$ 存在时，炉气中的氧含量为：

$$c(O_2) = n + \left[\frac{n(m-1)}{100} - m\right]c(SO_2) - \left[m' - \frac{n(m'-1)}{100}\right]c(SO_3) \tag{4-26}$$

式中，$m'$为参加反应的 $O_2$ 分子数与生成的 $SO_3$ 分子数之比，显然，

$$m' = m + 0.5 \tag{2-27}$$

必须强调，当采用不同原料焙烧制取 $SO_2$ 炉气时，化学反应方程式不同，因而相应的 $m$ 及 $m'$值也不同。若以空气为焙烧介质，对于式(2-17)

则：
$$m = \frac{11}{8} = 1.375$$

$$c(O_2) = 21 - 1.296c(SO_2) \tag{2-28}$$

假如炉气中没有剩余的氧，按公式当取 $c(O_2) = 0$ 时，便可求得炉气中 $SO_2$ 的最大浓度，$c(SO_2)_{max} = 16.2\%$

实际生产中，为了使硫铁矿燃烧完全，必须使氧量过剩。工业上将实际的空气量与理论空气量之比称为空气过剩系数。如果不考虑三氧化硫生成，如前所述，实际空气量：

$$100 - c(SO_2) + mc(SO_2)$$

理论空气量为：

$$m \cdot c(SO_2) \cdot \frac{100}{n}$$

因此，空气过剩系数 $a$ 为：

$$a = \frac{n}{m \cdot c(SO_2)} + \frac{n(m-1)}{100m} \qquad (2-29)$$

2.烧渣量的计算

硫铁矿焙烧过程中，$FeS_2$ 几乎全部分解为 FeS，焙烧过程产生的烧渣主要有三部分组成，即反应生成的氧化铁、矿石中不可燃烧物及未完全燃烧的硫化铁。

假设焙烧反应按式(2-17)进行，矿渣中未烧去的硫以 FeS 的形式存在。

在 100kg 硫铁矿中含 $FeS_2$：

$$p = \frac{120}{64} = 1.875p \text{ kg}$$

式中 $p$——干矿中的硫含量，%。

在 100 kg 的矿渣中含 FeS：

$$q \cdot \frac{88}{32} = 2.75q \qquad (\text{kg})$$

式中 $q$——矿渣中的硫含量，%。

如果用 $x$ 表示矿渣产率，则由 100kg 硫铁矿所得到的矿渣中，含 $2.75q \cdot x$ kgFeS，这相当于$3.75q \cdot x$ kg $FeS_2$，其余部分等于 $1.875p - 3.75q \cdot x$ kg，并以 $Fe_2O_3$ 的形式转入炉渣中，$Fe_2O_3$ 的质量为 $1.25p - 2.5q \cdot x$ kg，因此，由 100kg 干硫铁矿可得到

| | |
|---|---|
| FeS | $2.75q \cdot x$ |
| $Fe_2O_3$ | $1.25p - 2.5q \cdot x$ |
| 脉石等 | $100 - 1 \cdot 875p$ |

所以，矿渣总量等于上述三项之和：

$$100x = 100 - 0.625p + 0.25q \cdot x$$

矿渣产率等于：

$$x = \frac{100 - 0.625p}{100 - 0.25q} \qquad (\text{kg 矿渣/kg 矿石}) \qquad (2-30)$$

3.硫铁矿中硫的烧出率

以 100kg 干矿为基准，则原矿总含硫量 $p$kg，产渣量 $x$kg，渣中含硫 $x \cdot q$kg，则硫的烧出率应为

$$\eta_{烧} = \frac{p - x \cdot q}{p} \times 100\% \tag{4-31}$$

式中　$\eta_{烧}$——硫的烧出率，质量%；

一般工业生产中硫的烧出率 $\eta_{烧} > 98\%$

4.炉气的体积及燃烧所需空气量

炉气体积和燃烧用空气量，可根据炉气中 $SO_2$ 含量及硫铁矿中被烧出的硫量来计算。

焙烧每 1000kg 任意含硫原料制得炉气体积为

$$V_{炉气} = \frac{1000 \times \eta_{烧} \times 22.4 \times 100}{100 \times 32 \times c(SO_2)} = \frac{700\eta_{烧}}{c(SO_2)} \quad Nm^2/1000kg\ 矿石 \tag{2-32}$$

由此可推导出，每焙烧 1000 kg 含硫原料所需空气体积

$$V_{空气} = V_{炉气} \cdot \frac{100 - c(SO_2) + mc(SO_2)}{100} \left[\frac{700}{c(SO_2)} + 7(m-1)\right]\eta_{烧} \quad Nm^3/1000kg\ 矿石 \tag{2-33}$$

若按生产 1000 kg 硫酸为基准，所需的炉气及空气体积为

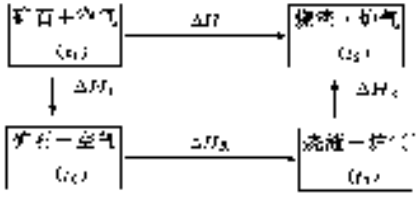
$$V_{炉气(酸)} = \frac{1000}{98} \times 22.4 \times \frac{100}{\eta_{总}} \cdot \frac{1}{c(SO_2)} = \frac{22860}{\eta_{总} \cdot c(SO_2)} \quad Nm^3/1000kg\ 酸 \tag{2-34}$$

$$V_{空气(酸)} = \frac{22860}{\eta_{总} \cdot c(SO_2)} \left[\frac{100 + (m-1)c(SO_2)}{100}\right] Nm^3/1000kg\ 酸 \tag{4-35}$$

式中　$\eta_{总} = \eta_{烧} \cdot \eta_{净化} \cdot \eta_{转化}\eta_{吸收}$

5.焙烧过程的热衡算

硫铁矿焙烧反应的热衡算，是在物料衡算基础上，依据盖斯(Guiss)定律，按下述步骤进行



式中 $t_1$——矿石及空气入炉时的温度，℃；

$t_2$——烧渣及炉气出炉时的温度，℃；

$t_0$——热衡算基准温度，℃。

由盖斯定律知，$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_R$

(1)$\Delta H_1$ 的计算

对于干矿石与空气从温度 $t_1$ 变化到 $t_0$，仅有显热变化；但物料除干矿石、干空气外，还需考虑矿石中的水分及空气中的水分。若将空气作为一个整体，则有四种物料，这一步骤热效应为：

$$\Delta H_1 = \sum_{i=1}^{4} mi\,\bar{c}_{pi}(t_0 - t_1) \qquad (2-36)$$

式中 $m_i$——分别代表干矿石、干空气、矿中水及空气中水的物料量，kg；

$\bar{c}_{pi}$——上述四种物料在 $t_0 \sim t_1$ 温度范围内的平均热容，kJ/(kg·℃)。

(2)$\Delta H_R$ 的计算

在基准温度 $t_0$ 下，$\Delta H_R$ 应该等于该温度下的反应热减去矿石及空气中水分在该温度下的汽化潜热。

$$\Delta H_R = m_{矿} \cdot \Delta H^{\circ}_{t_0} - m_{水} \cdot \Delta H^{\circ}_{r} \qquad (2-37)$$

式中 $m_{矿}$——矿石中 $FeS_2$ 量，kg；

$\Delta H^{\circ}_{t_0}$——矿中每千克 $FeS_2$ 在 $t_0$ 温度下反应的热熔，kJ/kg $FeS_2$；

$m_{水}$——矿石中及空气中所含水分之和，kg；

$\Delta H^{\circ}_{r}$——每千克水在 $t_0$ 温度下等压汽化的潜热，kJ/kg。

应该注意，按热力学定义，$\Delta H^{\circ}_{t_0} < 0$；$\Delta H^{\circ}_{r} > 0$。

(3)$\triangle H_2$ 的计算

对于炉气及烧渣而言，包括 $N_2$，$O_2$，$SO_2$，$SO_2$，$H_2O$，矿渣，矿尘六个组分，与(1)相类似：

$$\triangle H_2 = \sum_{i=1}^{6} m'_i \bar{C}'_{pi}(t_2 - t_0) \tag{2-38}$$

式中　$m'_i$——为上述六组分的物料量，kg；

$\bar{C}'_{pi}$——为上述六组分的平均等压热容，kJ/kg·℃。

(4)$\triangle H$ 的计算

对于硫铁矿焙烧有以下两种情况：

当过程为绝热时，$\triangle H = 0$；

当过程为非绝热时，需考虑器壁散热，假定焙烧炉器壁散热为热量总收入的 $\eta_{散}\%$，则

$$\triangle H = \eta\% \cdot (\triangle H_1 + \triangle H_R) \tag{2-39}$$

## 二、原料预处理及沸腾焙烧

### (一)原料预处理

直接由矿山开采的硫铁矿一般呈大小不一的块状，在送往焙烧工序之前，必须将矿石进行粉碎、分级筛选粒度和配矿等处理；尾砂虽然不需破碎，因其含水量高，冬季贮藏易结块，故对尾砂需进行干燥脱水处理。

1.硫铁矿的破碎

送入沸腾炉焙烧的硫铁矿，一般粒度不得超过 4～5mm，因此，硫铁矿破碎通常需要经过粗碎和细碎两道工序。粗碎使用颚式破碎机，细碎用辊式压碎机或反击式破碎机。对于因水分而结块的尾矿需用鼠笼式破碎机。

2.配矿

硫铁矿往往因产地不同，成分相差较大。在生产中为了稳定操作。保证炉气成份均一，符合制酸工艺要求。焙烧时宜用混合均匀、含硫成份稳定的矿料。通常用铲车或行车将贫矿和富矿按比例抓取、翻堆混合，以保证入炉混矿含硫量符合工艺规定的要求。也使低品位矿料得到充分利用。

3.脱水

块矿含水一般低于 5%，而尾砂含水量较多，高达 15%～18%。沸腾炉

干法加料要求湿度(含水)在6%以内,水量过多,会影响炉子的正常操作。因此需将湿矿进行脱水。一般采用自然干燥,大型工厂采用滚筒干燥机进行烘干。

(二)沸腾焙烧

硫铁矿的沸腾焙烧,是流态化技术在硫酸制造工业的具体应用。流体通过一定粒度的颗粒床层,随着流体流速的不同,床层会呈现固定床、流化床及流体输送三种状态,这些内容已在化工原理课程有详尽的讨论,此不赘述。需要强调的是,硫铁矿焙烧,需要保持矿粒在炉中处于流化床状态。这取决于硫铁矿颗粒平均直径大小、矿料的物理性能及与之相适应的气流速度。对沸腾焙烧来讲,必须保持气流速度在临界速度与吹出速度之间。对于不均匀粒径的硫铁矿,通常取床层内粒子的平均粒径来计算临界流态化速度和吹出速度。

采用沸腾焙烧与常规焙烧相比,具有以下优点:

①操作连续,便于自动控制;

②固体颗粒较小,气固相间的传热和传质面积大;

③固体颗粒在气流中剧烈运动,使得固体表面边界层受到不断地破坏和更新,从而使化学反应速度、传热和传质效率大为提高。

(三)沸腾炉结构

沸腾炉炉体为钢壳,内衬保温砖再衬耐火砖。为防止冷凝酸腐蚀,钢壳外面有保温层,如图2-7所示。炉子上部为扩大段,中部为炉膛,下部为空气分布室。分布板上安装许多风帽。空气由鼓风机引入风室,经风帽均匀分布向炉膛喷出。炉膛下部有加料室,矿料由此进入炉膛空间。为避免因温度过高导致炉料熔结,通常在炉膛或炉壁周围安装水箱或冷却器以带走热量,保护炉体。炉后设有废热锅炉,用于产生蒸汽。

目前世界上容积最大的硫铁矿沸腾炉建于1982年,其炉床面积达123$m^2$,容积2800$m^3$,设计能力为日产千吨硫酸。我国日产100t硫酸的沸腾炉沸腾区直径为2.5m,分布板上风帽近400个,风帽风口开孔率约为沸腾区炉截面积的1%~1.5%,操作气速为1.5~3m/s,风帽小孔处气速达15~50m/s,气体在沸腾炉内的停留时间为10 s左右。

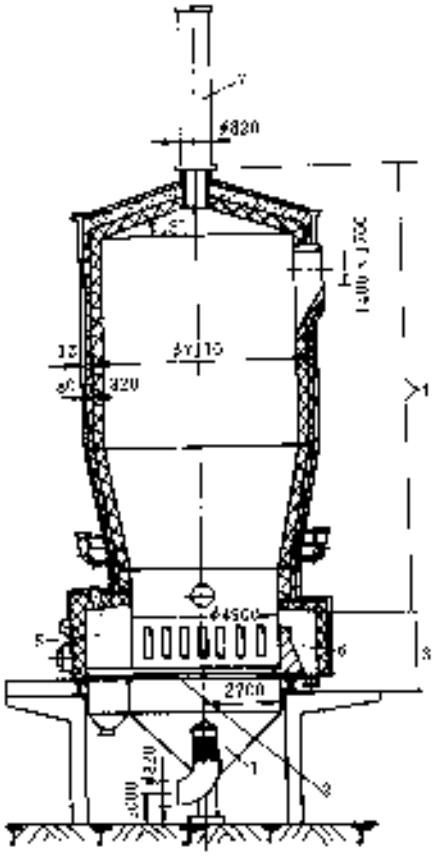



图 2－7　沸腾焙烧炉

1－壳体；2－空气室；3－空气分布板；4－空气分布帽；5－出渣口

**(四)沸腾炉焙烧的工艺条件**

为了提高硫的烧出率，一般控制操作炉温在 850～950℃，炉底压力 9～12 kPa，炉气中 $SO_2$ 含量为 14%。这三项指标是相互联系的。其中炉温对稳定生产尤为重要。为了保持炉温稳定，必须要稳定空气加入量、矿石组成及投矿量。同时采用增减炉内冷却元件数量来控制炉床温度。

## 三、炉气的净化及干燥

**(一)炉气的净气**

硫铁矿焙烧得到的炉气除含有二氧化硫外，还含有三氧化硫、水分、三氧

化二砷、二氧化硒、氟化氢及矿尘等。炉气中的矿尘不仅会堵塞设备与管道，而且会造成后工序催化剂失活。砷和硒则是催化剂的毒物 炉气中的水分及三氧化硫极易形成酸雾，不仅对设备产生严重腐蚀，而且很难被吸收除去。因此，在炉气送去转化之前，必须先对炉气进行净化，应达到下述净化指标。

砷…… $<1\ mg/Nm^3$　　水分…… $<0.1\ g/Nm^3$

酸雾…… $<0.03\ g/Nm^3$　　尘……痕迹

1.矿尘的清除

工业上对炉气矿尘的清除，依尘粒大小，可相应采取不同的净化方法。对于尘粒较大的（$10\mu m$ 以上）可采用自由沉降室或旋风分离器等机械除尘设备 对于尘粒较小的（$0.1\sim10\mu m$）可采用电除尘器 对于更小颗粒的矿尘（$<0.05\mu m$）可采用液相洗涤法。

2.砷和硒的清除

砷和硒在焙烧过程中分别形成 $As_2O_3$ 和 $SeO_2$，它们在气体中的饱和含量随着温度降低而迅速下降。如表 2－4 所示。

表 2－4　不同温度下 $As_2O_3$ 和 $SeO_2$ 在气体中饱和时的含量

| 温度/℃ | $As_2O_3$ 含量 $g/Nm^3$ | $SeO_2$ 含量 $g/Nm^3$ | 温度/C | $AS_2O_3$ 含量 $g/Nm^3$ | $SeO_2$ 含量 $g/Nm^3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 50 | $1.6\times10^{-5}$ | $4.4\times10^{-5}$ | 150 | 0.28 | 0.53 |
| 70 | $3.1\times10^{-4}$ | $8.8\times10^{-4}$ | 200 | 7.90 | 13 |
| 100 | $4.2\times10^{-3}$ | $1.0\times10^{-3}$ | 250 | 124 | 175 |
| 125 | $3.7\times10^{-2}$ | $8.2\times10^{-2}$ | | | |

由表看出，当炉气温度降至 50℃时，气体中的砷和硒的氧化物已降至净化所规定的指标以下。采用湿法净化工艺，用水或稀硫酸洗涤炉气，在 50℃以下可达到较好的净化效果。砷、硒氧化物一部分被洗涤液带走，其余部分呈固体微粒悬浮于气相中，形成酸雾中心。

3.酸雾的清除

为了有效地去除酸雾，首先要明白酸雾形成的原理。

（1）酸雾的形成　由于采用硫酸溶液或水洗涤炉气，洗涤液中有相当数量的水蒸气进入气相，使炉气中的水蒸气含量增加。当水蒸气与炉气中的三

氧化硫接触时，则可生成硫酸蒸气。

$$SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 \tag{2-40}$$

反应达到平衡时，平衡常数为：

$$K_p = \frac{p(SO_3) \cdot p(H_2O)}{p(H_2SO_4)} \tag{2-41}$$

式中　$p(SO_3)$、$p(H_2O)$、$p(H_2SO_4)$——$SO_3$ 蒸气、水蒸气、$H_2SO_4$ 蒸气的分压。

不同温度下的 $K_p$ 值见表 2-5。

表 2-5　不同温度下 $SO_3$ 与水蒸气反应的 $K_p$ 值

| 温度/℃ | 100 | 200 | 300 | 400 |
|---|---|---|---|---|
| $K_p$ | $5.88 \times 10^{-4}$ | 0.528 | 45.43 | $1.043 \times 10^3$ |

由表可知，温度越高，平衡常数越大，说明气相中硫酸蒸气分压减小。反之，温度越低平衡常数越小，气相中硫酸的蒸气分压越大。因此，如果将含有三氧化硫和水蒸气的气体混合物温度缓慢降低，则会首先生成硫酸蒸气，然后冷凝成液体。

被洗涤的炉气中硫酸的蒸气分压，与同一温度下所接触的硫酸液面上饱和蒸汽压之比称为过饱和度，即

$$S = \frac{p(H_2SO_4)}{p_{饱}} \tag{2-42}$$

式中　$p_{饱}$——在同一温度下，洗涤酸液面上的饱和蒸汽压；

$P(H_2SO_4)$——同一温度下，炉气中硫酸蒸气分压；

$S$——过饱和度。

当过饱和度等于或大于过饱和度的临界值时：　　$S > S_{临}$

硫酸蒸气就会在气相中冷凝，形成在气相中悬浮的微小液滴，称之为酸雾。硫酸蒸气的临界过饱和度，与蒸汽本身的特性、温度以及气相中是否存在冷凝中心有关。温度越高，临界过饱和度数值越小；当气相中原来就存在悬浮粒子时，它们会形成酸雾的凝聚中心降低过饱和度。

实践证明，气体的冷却速度越快，蒸汽的过饱和度越高，越易达到临界值而形成酸雾。为防止酸雾形成，必须控制一定的冷却速度，使整个过程硫酸

蒸气的过饱和度低于临界值。当用水洗涤炉气时,由于炉气温度迅速降低,形成酸雾也是不可避免的。

(2)酸雾的清除　通常是在电除雾器中完成。电除雾器的除雾效率与雾粒直径成正比,为提高电除雾效率,一般采用逐级增大粒径、逐级分离的方法。一是逐级降低洗涤酸浓度,从而使气体被增湿,酸雾吸收水分而增大粒径。二是气体被逐级冷却,使酸雾也被冷却,同时气体中的水分在酸雾表面冷凝而增大粒径。此外增加电除雾器的段数,降低气体在电除雾器中的流速,也能达到提高除雾效率之目的。

(二)炉气净化工艺流程

以硫铁矿制酸的炉气净化主要分为水洗流程、酸洗流程及热酸洗流程三种。

1.水洗流程

水洗净化是将炉气经初步冷却和旋风除尘后,用大量水喷淋,洗涤掉炉气中的有害杂质,再经干燥送去转化。

我国大多数中小型硫酸厂采用我国自行开发的水洗流程,诸如‘文一泡一文’”;“文—泡—电’等。

在水洗流程中,文丘里起着很重要的作用。当炉气在文丘里收缩管端以极高流速(50～100m/s)喷出时,在喉管引入的水被雾化成细小的滴沫,增加了与炉气的接触表面,从而达到冷却、除尘、洗涤之目的。泡沫塔的作用是使炉气进一步增湿,同时增大酸雾粒径,便于第二文丘里或电除雾器清除酸雾。图 2－8 为‘二文一器一电’典型水洗流程示意图。

水洗流程的优点是设备简单,投资省,除尘、降温、除砷、除氟效率高,生产技术易于掌握。其缺点是污水排放量大,生产每吨酸污水排放达 10～15 t。由于污水中含有大量矿尘、砷及氟等有害杂质且酸性较强,对环境造成严重危害,近年来较少使用。

2.酸洗流程

酸洗流程是用稀硫酸洗涤炉气,除去其中的矿尘和有害杂质,降低炉气温度。大中型硫酸厂多采用酸洗流程。酸洗流程通常设置两级洗净系统,每级自成循环。第一级的功能为原料气的净化和绝热增湿,常用设备有空塔、文丘里洗涤器。第二级的功能是除热、除湿及原料气的进一步净化,常用设

备有空塔、填料塔、静电除雾器。采用稀酸直接洗涤、冷却原料气，再以稀酸冷却器间接换热，移去酸中热量。图 2－9 为典型酸洗净化流程示意图。

酸洗流程一般可用水作为原始洗涤液，洗涤液在系统中不断循环，吸收原料气中的三氧化硫而成为硫酸。此法污酸量小，便于处理或利用，应用日益广泛。

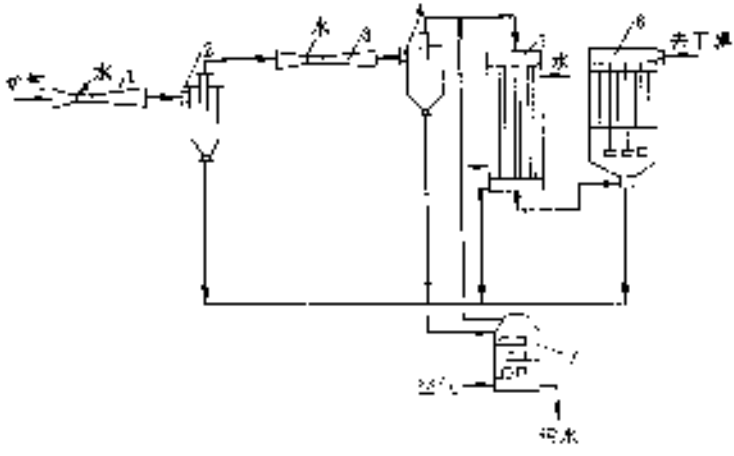


图 2－8　二文一器一电水洗流程示意图

1－第一文氏管；　2,4－旋风分离器；　3－第二文氏管；

5－间接冷却器；　6－电除雾器；　7－脱吸塔

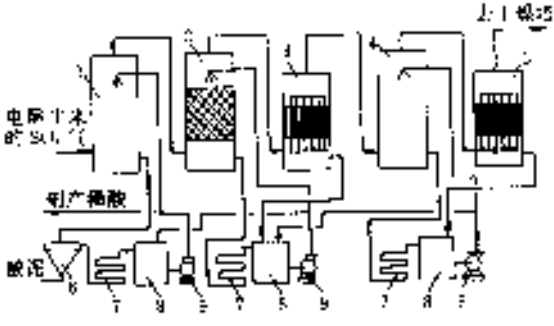


图 2－9　三塔两电酸洗流程

1－第一洗涤器；　2－第二洗涤塔；　3－第一段电除雾器；

4－增湿塔；　5－第二段电除雾器；　6－沉淀槽；　7－冷却器；

8－循环槽；　9－循环酸泵

### (三)炉气的干燥

炉气经洗涤降温和除雾后，虽已除去砷、硒、氟和酸雾，但炉气被水蒸气

所饱和。这些水蒸气如果进入二氧化硫转化器，会与三氧化硫再次形成酸雾，且会造成对钒催化剂的破坏。因此，炉气在进入转化工序前务必进行严格的干燥，使炉气中水蒸气含量小于 0.1 g/m³（炉气）。

1.干燥原理

浓硫酸具有强烈的吸水性，故常用来作干燥剂。在同一温度下，硫酸的浓度越高，其液面上水蒸气的平衡分压越小。当炉气中的水蒸气分压大于硫酸液面上的水蒸气分压时，炉气即被干燥。不同浓度和温度的硫酸，其液面上的水蒸气分压，如图 2－10 所示。

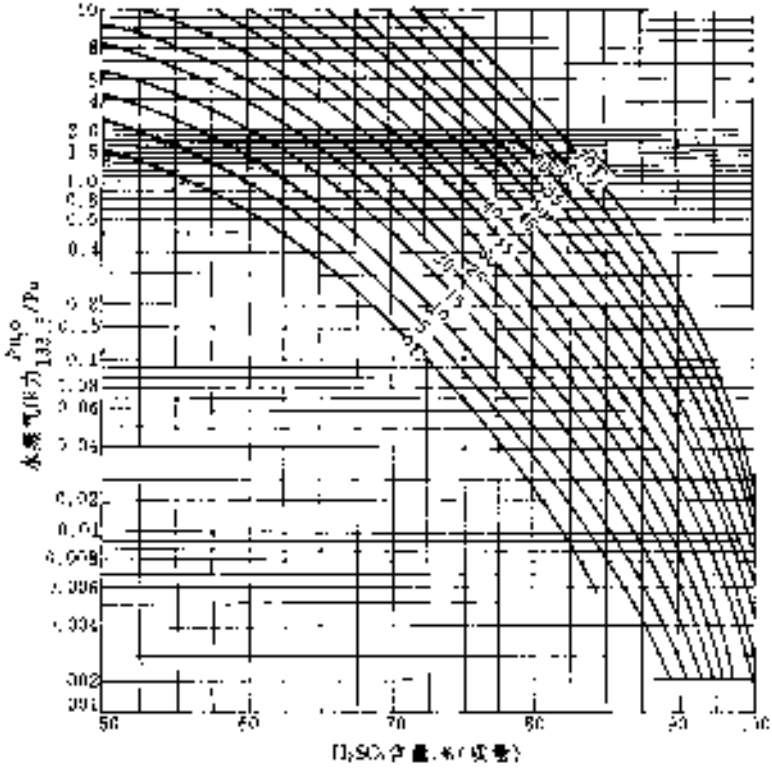


图 2－10　$H_2SO_4$ 溶液上的水蒸汽分压

2.工艺条件的选择

(1)喷淋酸浓度　由干燥原理及图 2－10 知，喷淋酸浓度越大，硫酸液面上水蒸气分压越小，干燥效果亦越好。以 98.3%硫酸液面上水蒸气分压为最低。当浓度超过 98.3%时，硫酸液面上有三氧化硫存在，可与炉气中水蒸

气生成酸雾。在工业上既要考虑酸的吸水能力，又要考虑尽量避免酸雾的形成，通常采用浓度为 93% ~ 95% 的硫酸作为干燥酸。

(2)喷淋酸的温度　喷淋酸温度高，可减少炉气中二氧化硫的溶解损失，但同时增加了酸雾生成量，降低了干燥效率，加剧对设备管道的腐蚀。综合考虑上述因素，实际生产中，进塔酸温度一般在 20 ~ 40℃，夏季不超过 45℃。

(3)气体温度　进入干燥塔的气体温度，越低越好。温度越低，气体带入塔内的水分就越少，干燥效率就越高。一般气体温度控制在 30℃，夏季不应超过 37℃。

(4)喷淋密度　干燥过程中，喷淋酸在吸收炉气中水分时会放出大量的热。若喷淋酸太少，会导致酸浓度显著降低，温度显著升高，从而使干燥效率下降，并且会加速酸雾形成。喷淋酸量若过大，会增加流体阻力及动力消耗。因此，喷淋密度一般采用 $10 \sim 15 m^3/m^2 \cdot h$，这样可以保证塔内酸的温度和浓度的变化控制在 0.2% ~ 0.5% 之间。

# 第三节　二氧化硫的催化氧化

## 一、二氧化硫催化氧化的基本原理

二氧化硫氧化为二氧化硫，只有在催化剂存在下才能有效地进行。要从理论上认识氧化反应的规律，需要从化学平衡、反应动力学等方面综合考虑。

### (一)二氧化硫氧化反应的化学平衡

二氧化硫氧化为二氧化硫的反应，是一个可逆、放热及体积缩小的反应。

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3 \quad \Delta H^\circ_{298} = -96.25 kJ/mol \tag{2-18}$$

其平衡常数可表示为：

$$K_p = \frac{p^\cdot(SO_3)}{p^*(SO_2)\,p^{*-0.5}(O_2)} \tag{2-43}$$

式中　$p^*(SO_2)$，$p^*(O_2)$，$p^*(SO_3)$——分别为 $SO_2$、$O_2$ 及 $SO_3$ 的平衡分

压。

在 400～700℃范围内，平衡常数与温度的关系可用下式表示：

$$\lg K_p = \frac{4905.5}{T} - 4.6455 \tag{2-44}$$

平衡常数 $K_p$ 随着温度降低而增大。平衡转化率则反映在某一温度下，反应可以进行的极限程度。

$$x_T = \frac{p^*(SO_3)}{p^*(SO_2) + p^*(SO_3)} \tag{2-45}$$

式中 $x_T$——反应的平衡转化率。

由此不难得出：

$$x = \frac{K_p}{K_p + \dfrac{1}{\sqrt{p^*(O_2)}}} \tag{2-46}$$

若以 $a$，$b$ 分别表示混合气体中 $SO_2$，$O_2$ 的初始体积或摩尔含量，$p$ 表示系统总压力(MPa)。当 100 体积的混合气反应达平衡时，被氧化的 $SO_2$ 体积为 $ax_T$，所消耗的氧体积为 $0.5ax_T$；$O_2$ 的剩余体积 $b - 0.25ax_T$，平衡时气体混合物的总体积为 $100 - 0.5ax_T$，故氧的平衡分压可表示为：

$$p^*(O_2) = \frac{b - 0.5ax_T}{100 - 0.5ax_T} \cdot p \tag{2-47}$$

将式(2-47)代入式(2-46)得

$$x_T = \frac{K_p}{K_p + \sqrt{\dfrac{100 - 0.5ax_T}{(b - 0.5ax_T) \cdot p}}} \tag{2-48}$$

式(2-48)是关于 $x_T$ 的隐含数，可由试差法求解。表 2-6 列出了常压下不同温度及气体组成时 $x_T$ 的计算结果。

表 2－6　用空气焙烧普通硫铁矿时，$x_T$ 与温度的关系

| $t$/℃ | $a=7$<br>$b=11$ | $a=7.5$<br>$b=10.5$ | $a=8$<br>$b=9$ | $a=9$<br>$b=8.1$ | $a=10$<br>$b=6.7$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 400 | 0.992 | 0.991 | 0.990 | 0.988 | 0.984 |
| 410 | 0.990 | 0.989 | 0.988 | 0.985 | 0.980 |
| 420 | 0.987 | 0.986 | 0.984 | 0.982 | 0.974 |
| 430 | 0.983 | 0.983 | 0.980 | 0.977 | 0.968 |
| 440 | 0.979 | 0.978 | 0.975 | 0.971 | 0.961 |
| 450 | 0.975 | 0.973 | 0.969 | 0.964 | 0.952 |
| 460 | 0.969 | 0.976 | 0.963 | 0.957 | 0.942 |
| 470 | 0.962 | 0.960 | 0.954 | 0.947 | 0.930 |
| 480 | 0.954 | 0.952 | 0.945 | 0.937 | 0.917 |
| 490 | 0.944 | 0.942 | 0.934 | 0.924 | 0.902 |
| 500 | 0.934 | 0.931 | 0 .921 | 910 | 0.886 |
| 510 | 0.921 | 0.918 | 0.907 | 0.895 | 0.868 |
| 520 | 0.907 | 0.903 | 0.891 | 0.877 | 0.848 |
| 530 | 0.891 | 0.887 | 0.874 | 0.858 | 0.826 |
| 540 | 0.874 | 0.869 | 0.854 | 0.837 | 0.807 |
| 550 | 0.855 | 0.849 | 0.833 | 0.815 | 0.779 |
| 560 | 0.834 | 0.828 | 0.810 | 0.790 | 0.754 |

需强调：常压下平衡转化率已较高，通常达 95% ~ 98%，在工业生产中无需采用高压。

（二）二氧化硫氧化反应动力学

二氧化硫在催化剂表面上和氧进行的氧化反应由以下几个步骤组成：(1)氧分子从气相扩散到催化剂表面；(2)氧分子被催化剂表面吸附；(3)分子键断裂，形成活化态氧；(4)二氧化硫被催化剂表面吸附；(5)催化剂表面吸附态的二氧化硫与氧原子进行电子重排，形成三氧化硫；(6)三氧化硫气体从催化剂表面脱附并扩散入气相主体。

上述步骤中，以(2)氧的吸附为最慢，因此，它是整个催化氧化过程的控制步骤。

国际上众多学者对二氧化硫在饥催化剂上氧化反应动力学进行过系统研究，但由于所用钒催化剂的结构、特性及实验条件不同，因而各自所得的动力学方程也颇不相同。至今比较认可的当属 Γ.K.波列斯科夫方程：

$$R = -\frac{dc(SO_3)}{d\tau} = k \cdot C(SO_2) \cdot \left(\frac{c(SO_2) - c(SO_2)}{c(SO_3)}\right)^{0.8} \qquad (2-49)$$

式中 $R$——化学反应速度，$kmol/(m^3(cat)\cdot s)$；

$k$——反应速度常数；

$c(O_2)$，$c(SO_2)$，$c(SO_3)$——分别为气体混合物中 $O_2$，$SO_2$，$SO_3$ 的浓度，$kmol/m^3$；

$c^*(SO_2)$——在反应温度下，混合气中 $SO_2$ 平衡浓度，$kmol/m^3$。

如果将 $SO_2$，$O_2$ 的起始浓度 $a$，$b$ 及转化率 $x$ 代入式(2-49)，整理得：

$$\frac{dx}{d\tau} = \left(\frac{273}{273+t}\right)\left(\frac{k'}{a}\right)\left(\frac{x_T - x}{x}\right)^{0.8}\left(b - \frac{1}{2}ax\right) \qquad (2-50)$$

积分得：

$$\tau_0 = \frac{a}{k'}\int_0^x \left[\left(\frac{x}{x_T - x}\right)^{0.8} \cdot \left(\frac{273+t}{273}\right)\left(\frac{1}{b - \frac{1}{2}ax}\right)\right]dx \qquad (2-51)$$

式(2-51)不能直接积分，必须由图解积分或数值积分来计算出不同温度、不同气体组成及不同转化率下需要的接触时间，由此求得达到某一转化率时所需的催化剂体积。

由式(2-51)不难看出，随着 $k'$的增加，$\tau_0$ 相应减小，即反应速度常数的提高意味着反应时间的缩短；$SO_2$ 浓度增加，则混合气中 $O_2$ 含量相应降低，$\tau_0$ 值增大，也就是说需要更多的钒触媒；当 $x \to x_T$ 时，$V_R \to \infty$，说明越是接近平衡，氧化反应越难进行。

国内学者向德辉考虑到逆反应速度的影响，提出了二氧化硫在钒催化剂上进行氧化反应的本征动力学模型。

$$\gamma = k\left(b - \frac{1}{2ax}\right)\left(\frac{1-x}{1-0.2x}\right)\left[1 - \frac{x^2}{K_p^2(1-x)^2}\left(b - \frac{1}{2ax}\right)\right] \qquad (2-52)$$

## 二、二氧化硫氧化用催化剂

二氧化硫氧化反应所用催化剂，主要用铂、氧化铁及钒三种。铂催化剂

活性高，但价格昂贵，且易中毒。氧化铁催化剂价廉易得，在640℃以上高温时才具活性，转化率仅有50%左右，难以令人满意。相比之下，钒催化剂无论其活性、热稳定性还是机械强度都比较理想，而且价格适宜。因而现今在工业上已获得广泛使用。

钒催化剂是以五氧化二钒为主要活性成分，以碱金属盐类（硫酸盐）作助催化剂，以硅胶、硅藻土、硅酸盐作载体。其主要化学成分一般为：$V_2O_5$ 5% ~ 9%，$K_2O$ 9% ~ 13%，$Na_2O$ 1% ~ 5%，$SO_3$ 10% ~ 20%，$SiO_2$ 50% ~ 70%，并含有少量的 $Fe_2O_3$，$Al_2O_3$，CaO，MgO 等。产品一般为圆柱形，直径 4 ~ 10mm，长 6 ~ 15mm。

引起钒催化剂中毒的主要毒物有砷、氟、酸雾及矿尘等。除了矿尘属覆盖催化剂表面降低钒催化剂活性外，其他三种毒物都是以化学中毒形式。例如砷与 $V_2O_5$ 能形成一种挥发性化合物，而使钒催化剂活性降低或丧失。

表 2 - 7 和表 2 - 8 分别列出了国内外有代表性的钒催化剂的主要性能。

表 2 - 7　SI 系钒催化剂的主要物理化学性质

| 项　目 | 型　号 | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | S101 | S102 | S105 | S106 | S107 | S101 - 2 | S107 - 2 |
| 颗粒尺寸 mm | $\phi$5 × (10 ~ 15) 圆柱形 | $\phi$5/$\phi$2 × (1 ~ 15) 环　形 | $\phi$5 × (1 ~ 15) 圆柱形 | 环形 | $\phi$5 × (10 ~ 15) 圆柱形 | $\phi$4 ~ $\phi$8 × 球　形 | $\phi$4 ~ $\phi$8 球　形 |
| 堆密度 kg/L | 0.50 ~ 0.60 | 0.45 ~ 0.55 | 0.50 ~ 0.60 | 0.50 ~ 0.60 | 0.50 ~ 0.60 | 0.40 ~ 0.50 | 未　测 |
| 孔隙率，% | 0.50 ~ 0.60 | 0.50 ~ 0.60 | 0.50 ~ 0.60 | 0.50 ~ 0.60 | 0.50 ~ 0.60 | 0.50 ~ 0.60 | 未　测 |
| 机械强度 | > 15kgf/cm$^2$ | > 2kgf/颗 | > 15kgf/cm$^2$ | | > 15kgf/cm$^2$ | > 7kgf/颗 | > 4kgf/颗 |
| 燃起温度 ℃ | 390 ~ 400 | 390 ~ 400 | 365 ~ 375 | | 365 ~ 375 | 390 ~ 400 | 365 ~ 375 |
| $V_2O_5$，%<br>$K_2SO_4$，%<br>$Na_2SO_4$，% | 70 ~ 80<br>17 ~ 20 | 7.0 ~ 8.0<br>17 ~ 20 | 7.0 ~ 8.5<br>17 ~ 25<br>6 ~ 10 | 7.0 ~ 8.5<br>17 ~ 20 | 5.5 ~ 6.5<br>14 ~ 16<br>5 ~ 6 | 7.0 ~ 8.0<br>17 ~ 20 | 5.5 ~ 6.5<br>14 ~ 16<br>5 ~ 6 |

注：1kgf/cm$^2$ = 0.98MPa。

## 表 2－8　国外 $SO_2$ 氧化催化剂品种及主要性能

| 国别 | 品　种 | 形　状 | 燃起温度 ℃ | 堆比重 kg/L | 催化剂定额 1/t(酸)·d | 寿　命 | 备　注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 美国 | 孟山都－516 | 粒状，$\phi^{5}/_{16}'' \times {}^{7}/_{16}''$ | | | 165～205 | | 阻力较 210 型小 30%，筛用周期长 50% |
| | 孟山都－210 | 粒状 $\phi^{7}/_{32}'' \times \phi^{3}/_{8}''$ | | | | 有十七年以上记录 | 用于前两段，高温活性及抗毒性好(四段床层) |
| | 孟山都－11 | | | | | | 用于后面两段，低温活性好(四段床层) |
| | CCI－C116－1 | 球状 $\phi$4～8mm | 400～620 (使用温度) | 0.6±0.08 | | | 用于后面两段，低温活性好(四段床层) |
| | CCI－Cll6－2 | 球状 $\phi$4～8mm | 400～620 (使用温度) | | | | $V_2O_5$ 8.2±0.25% 用于前两段 |
| | 861 型 | 粒状，比普通催化剂大 2 倍 | 370 | | | >5 年 | |
| | Code40 | 片剂 ${}^{3}/_{16}'' \times {}^{3}/_{16}''$ | 316～349 | 0.768 | | >10 年 | |
| | 开米柯型 | 片剂 $\phi$8×4.8mm | 421～600 (使用温度) | 0.74 | | | |
| 前苏联 | БАВ | 粒状 | 400～600 (使用温度) | 0.6 | | | |
| | CBA | | | | | | 使用时不需预饱和 |
| | СВД | 环状 | 410 | 0.62 | | | 适于低浓度 $SO_2$ 转化 |
| | CBC | | | | | | 低温活性好 |
| | $NK_2$ | | | | | | 低温活性好 |
| | $NK_4$ | | | | | | 高温(>470℃)活性好 |
| 日本 | 日触－SS | 挤条，$\phi$4×9mm | | | | 10 年以上 | 低温型，最后一段用，$V_2O_5$ 8.5±0.2% |
| | 日触－S | 挤条 $\phi$5～10×7～12 | | | | 10 年以上 | 低温型，各段可用 $V_2O_5$ 7.5±0.2% |
| | 日触－H | 挤条 $\phi$6～10×8.5～12 | 700 | | | 10 年以上 | 高温型第一段用 $V_2O_5$ 6.2±0.2% |
| | 三菱化工机型 | | (使用温度) | | | 不详 | 20%(浓) $SO_2$ 转化用 |
| 英国 | ICI－33－2 | 片剂 $\phi$6×6 | 370～390 | 0.90 | 180 | 8～10 年 | 用于后半段 |
| | ICI－33－4 | 片剂 $\phi$6×6 | 390～395 | 0.80 | 180 | 8～10 年 | 用于后半段 |
| | ISC 型 | | 360 | 0.65 | | | |

对于钒催化剂，在某温度范围内有两个反应速度常数和相应的活化能数值，这是有别于其他催化剂的一个特点。在用阿累尼乌斯方程表示的反应速度常数与温度的关系曲线图中，出现一折点 $Z$（如图 2－11）。之所以出现这种折点 $Z$，是因为在低温下，析出了无活性的四价钒，从而使催化剂的低温活性降低。值得注意的是，折点 $Z$ 不是固定不变的，而是与气体组成及催化剂中 $K_2O/V_2O_5$ 比值有关，随着 $K_2O/V_2O_5$ 的比值及转化率的提高，折点 $Z$ 向着低温方向移动。

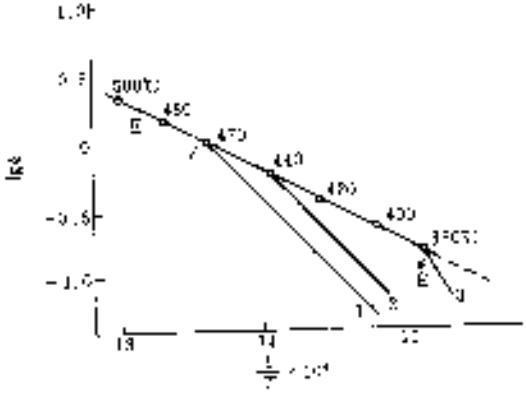


图 2－11　钒催化剂的 $k$ 与反应温度的关系

$1-x<0.60$；$2-x=0.75$；$3-x=0.95$

在设计反应器时，会遇到在某一温度下，如何选取反应速度常数的问题。一般来讲，对反应初期的过程，因为反应从低温到高温，且转化率较低，此时可选取较低的反应速度常数值。反之，若转化率从较高开始，则必须选取较高的反应速度常数值。

## 三、二氧化硫催化氧化工艺条件的选择

通过上面的热力学和动力学分析，将进一步讨论二氧化硫催化氧化最优化的工艺条件。

### （一）最佳温度

如前已述，二氧化硫氧化是一个可逆放热反应。显然，温度降低对化学平衡是有利的。但从动力学角度看，要提高反应速度，就必须适当提高反应温度。因此，温度对平衡和动力学两者的影响是互为矛盾的，存在一个最佳

反应温度。在该温度下,对于一定的炉气组成和欲要达到的某瞬时转化率,其反应速度为最大。

若反应体系炉气的组成、压力及催化剂等一定,反应速度仅是温度和转化率的函数。如果过程为动力学控制,用函数求极值的方法即可得到最佳温度的计算公式:

$$T_m = \frac{T_e}{1 + \frac{RT_e}{E_2 - E_1}\ln\frac{E_2}{E_1}} \tag{2-53}$$

式中 $T_m$——最佳温度,K;

$T_e$——平衡温度,K;

$E_1$,$E_2$——分别为正、逆反应的活化能,J/mol;

$R$——气体常数,8.314 J/mol·K。

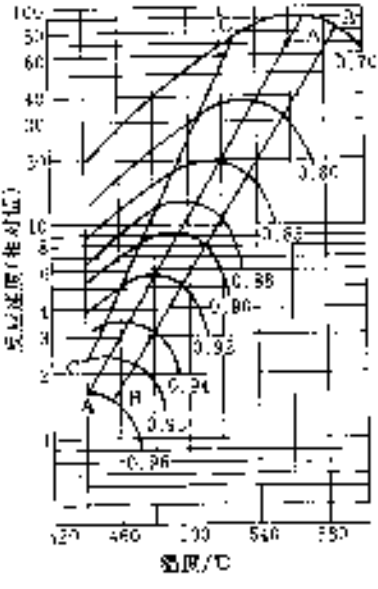



图 4-12 反应速率与温度的关系

图 2-12 表示在相应的转化率下,反应温度与反应速度的关系。图中 A-A 线为最佳温度连线,B-B 和 C-C 线则是反应速度相当于最大反应速度 0.9 倍的各点连线。由图 2-13 可以看出,转化率越高,最佳温度越低,在相同温度下,转化率越高则反应速度越小。参见图 2-12。

值得注意，最佳温度与平衡温度关系式(2－53)是依照反应为动力学控制导出的。当催化剂颗粒较大，内扩散影响不可忽略，此时宏观动力学模型很复杂，应根据催化剂内表面利用率来作修正。

此外，如果最佳温度的计算值超出了催化剂的活性温度范围，必须以催化剂的活性温度来确定操作温度。换句话说，最佳温度只有在催化剂的活性温度范围内，才具有工业实际意义。

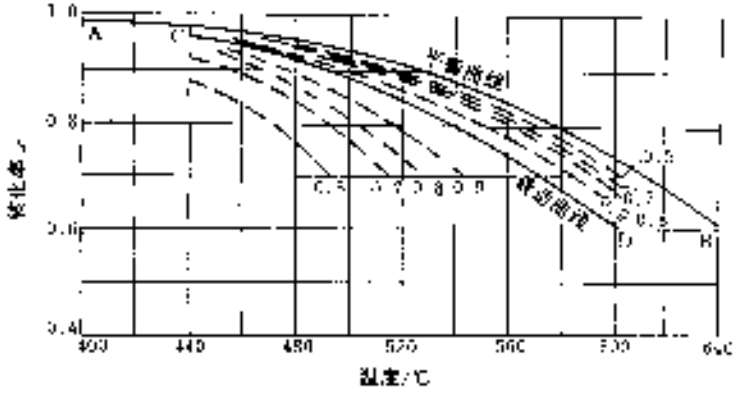



图 2－13　温度与转化率的关系

(二)二氧化硫最适宜浓度的确定

二氧化硫最适宜浓度的确定，首先应在保证产量和最大经济效益前提下作考虑。硫酸产量决定于其心脏设备——送风机的能力。一般硫酸厂为了节省电力，都是采用送风量大而风压低的罗茨机或离心式送风机。众所周知，硫酸厂系统阻力的 70%是集中在转化器的触媒层。显然，若炉气中二氧化硫浓度过低，势必会影响硫酸产量。若采用较浓的二氧化硫炉气，对增产虽然有好处，但又必须增加催化剂装填量才能保证达到工艺规定的转化率。这样也将导致触媒层阻力增大。由此可见，二氧化硫最适宜浓度在很大程度上取决于触媒层的阻力。实践证明，炉气中 $SO_2$ 浓度在 7%左右，其综合经济效益是最佳的。参见图 2－14。

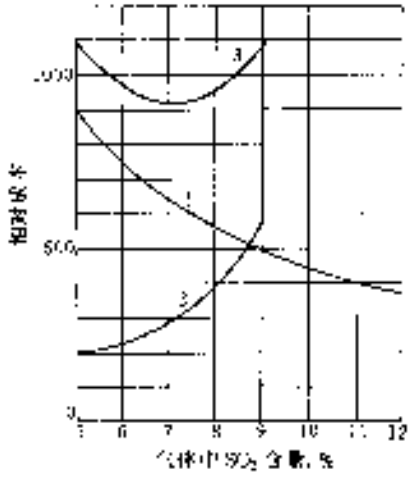


图 2－14　$SO_2$ 浓度对生产成本的影响

1－设备折旧费与二氧化硫原始浓度的关系；

2－最终转化率为 97.5%时，催化剂用量与二氧化硫原始浓度的关系；　3－系统生产总费用与二氧化硫原始浓度的关系

若采用两转两吸工艺，二氧化硫浓度在原来基础上可提高 1%～2%。

(三)最终转化率选择

最终转化率，也是硫酸生产的主要指标。提高最终转化率，不仅可降低尾气中 $SO_2$ 含量，减少环境污染；而且可提高硫的利用率。但与此同时会导致催化剂用量和流体阻力的增加。因此，最终转化率的确定也同样存在最优化问题。

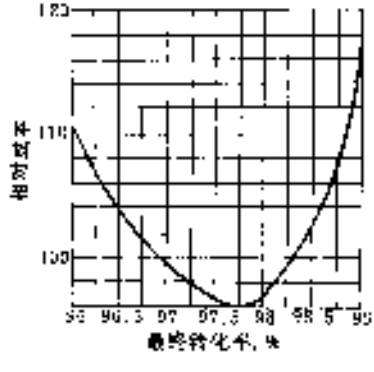


图 2－15　最终转化率对成本的影响

最终转化率与采用的工艺、设备及操作条件密切相关。对于“一转一吸”流程，在尾气不回收的情况下，最终转化率与成本关系见图 2－15。

由图可见，当最终转化率为 97.5%～98%时，硫酸的生产成本最低。对于有 $SO_2$ 回收装置，最终转化率可取得低些。如果采用“两转两吸”工艺，最终转化率可达到 99.5%。

## 四、工艺流程及主要设备

工业生产中，为了使转化器中二氧化硫氧化过程尽可能遵循最佳温度曲线进行，以获得最佳经济效益，必须及时地从反应系统中移走反应热。为此，二氧化硫转化多为分段进行，在每段间采用不同的冷却形式。

### （一）绝热操作方程式

对于反应器的绝热操作，操作温度与转化率的关系可由催化床的热量衡算确定。

$$T = T_0 + \lambda\ (x - x_0) \qquad (2-54)$$

式中　$T_0$，$T$——气体混合物在催化床入口及某截面处的温度，K；

$x_0$，$x$——催化床入口及某截面处的 $SO_2$ 转化率，%；

$\lambda$——绝热温升，K。

一般情况下，$\lambda$ 为常数，其数值随原料气中 $SO_2$ 的原始含量（$a$）而变化。对于用空气焙烧硫铁矿得到的混合气体，$\lambda$ 值随 $SO_2$ 的变化如表 2－9。

表 2－9　$\lambda$ 值与 $SO_2$ 原始含量 $a$ 的关系

| $a$% | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ | 116 | 144 | 171 | 199 | 225 | 252 | 279 | 302 | 324 |

### （二）中间冷却方式

为有效地移去多段转化器每一段产生的热量，在段间多采用间接换热和冷激式两种冷却方式。

1.间接换热

间接换热就是使反应前后的冷热气体在换热器中进行间接接触，达到使反应后气体冷却的目的。依换热器安装位置不同，又分为内部间接换热和外

部间接换热两种形式。参见图 2－16。

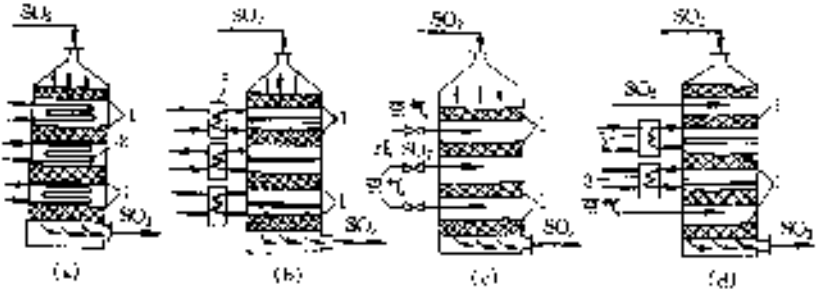


图 2－16　多段中间换热式转化器

(a)内部间接换热式；(b)外部间接换热式；
(c)冷激式；(d)部分冷激式催化剂床
层；2－内部换热器；3－外部换热器

内部间接换热式转化器，结构紧凑，系统阻力小，热损失少，但结构复杂，不利于检修。尤其不利于生产的大型化。而外部换热式转化器结构简单，虽然系统管线长，阻力及热损失都会增加，但易于大型化生产。目前在大中型硫酸厂得到广泛应用。

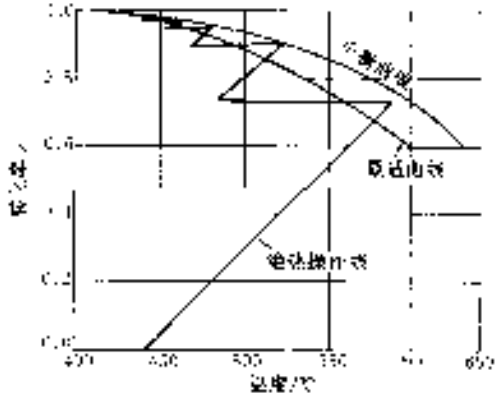


图 2－17　多段反应过程的 $t-x$ 图

多段间接换热式转化器中 $SO_2$ 氧化过程的温度($t$)与转化率($x$)的关系

如图 2 – 17。

在图 2 – 17 中，各段绝热操作线斜率 $\lambda$ 值相同，冷却线均为水平线。这是因为绝热操作线 $\lambda$ 值仅受 $SO_2$ 原始浓度的影响，且在冷却过程中，混合气体中 $SO_2$ 转化率不会发生变化。

对于多段间接换热器而言，各段始末温度和转化率的分配存在着优化问题，其目标是要使过程更接近最佳温度线，并且催化剂用量为最少。表 2 – 10 列出了四段中间换热转化器各段的最佳分配结果。

应该指出，尽管段数多，对提高二氧化硫转化率及使操作接近最佳温度线越有利，但段数越多，设备及操作更为复杂。因此，在实际生产中分段并非越多越好，通常采用 4 ~ 5 段。

表 2 – 10　四段中间间接换热式转化器各段最佳条件

| 段 | 项　目 | 气体组成（$a = \%SO_2$，$b = \%O_2$） | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $a = 6.0$<br>$b = 12.7$ | $a = 7.0$<br>$b = 11.3$ | $a = 7.5$<br>$b = 10.5$ | $a = 8.0$<br>$b = 9.8$ |
| Ⅰ | $x_e$ | 0.755 | 0.725 | 0.707 | 0.689 |
| | $T_i$ | 440 | 440 | 440 | 440 |
| | $T_e$ | 571 | 585 | 591 | 596 |
| | $\tau$ | 0.448 | 0.548 | 0.613 | 0.680 |
| Ⅱ | $x_e$ | 0.905 | 0.918 | 0.920 | 0.923 |
| | $T_i$ | 486 | 463 | 451 | 440 |
| | $T_e$ | 512 | 501 | 497 | 493 |
| | $\tau$ | 0.270 | 0.582 | 0.834 | 1.174 |
| Ⅲ | $x_e$ | 0.961 | 0.970 | 0.971 | 0.971 |
| | $T_i$ | 450 | 438 | 436 | 434 |
| | $T_e$ | 460 | 448 | 446 | 444 |
| | $\tau$ | 0.458 | 0.953 | 1.271 | 1.712 |
| Ⅳ | $x_e$ | 0.980 | 0.980 | 0.980 | 0.980 |
| | $T_i$ | 437 | 432 | 429 | 425 |
| | $T_e\tau$ | 439 | 434 | 434 | 427 |
| | | 0.714 | 0.976 | 1.418 | 2.134 |
| ∑ | $\tau$ | 1.890 | 3.059 | 4.136 | 5.700 |

注：$x_e$——转化率，分率；

$T_i$——起始温度，℃；

$T_e$——未见温度，℃；

$\tau$——接触时间，s。

2. 冷激式

所谓冷激,是指采用冷的气体与反应后的热气体直接混合,使反应物系温度降低。冷激所用的冷气体不同,又分为炉气冷激和空气冷激。

(1)炉气冷激　进入转化系统的新鲜炉气,一部分进入第一段催化床,其余的炉气作冷激用。图 2 – 18 系四段炉气冷激过程的 $t - x$ 图。

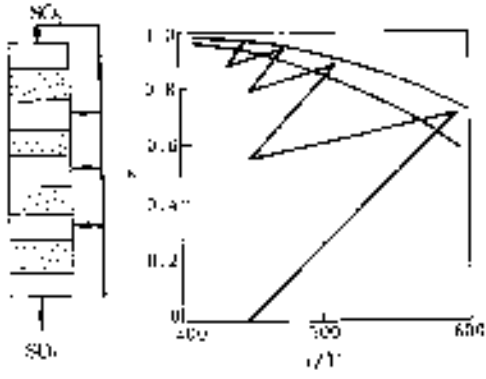


图 2 – 18　四段炉气冷激 $t - x$ 图

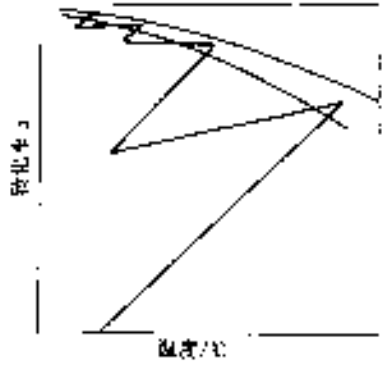


图 2 – 19　第一、第二段之间进行冷激
的四段中间换热式转化过程的 $t - x$ 图

与间接换热不同,冷却线不是水平线而是斜线。因为炉气被冷激后,所加入的部分新鲜炉气,使二氧化硫转化率有所下降。另外,炉气冷激与间接换热相比,要达到相同的转化率,催化剂用量要有所增加,且最终转化率越高,催化剂用量增加越多。综合两者特点,工业上一般采取部分冷激操作。图 2 – 19 为部分冷激过程的 $t - x$ 图。对于部分冷激,同样存在着段间最佳分配问题。表 2 – 11 列出了部分炉气冷激五段转化器各段最佳工艺条件。

表 2－11　部分炉气冷激式转化器各段最佳条件

| 段 | 项　目 | 气体组成($a=\%SO_2$, $b=\%O_2$) | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $a=6.0$<br>$b=12.7$ | $a=7.0$<br>$b=11.3$ | $a=7.5$<br>$b=10.5$ | $a=8.0$<br>$b=9.8$ |
| Ⅰ | $x_e$ | 0.661 | 0.655 | 0.662 | 0.641 |
| | $T_i$ | 440 | 440 | 440 | 440 |
| | $T_e$ | 554 | 57 1 | 581 | 585 |
| | $\tau_1$ | 0.376 | 0.472 | 0.538 | 0.587 |
| Ⅱ | $T_c$ | 269 | 237 | 40 | 206 |
| | $\beta$ | 0.780 | 0.717 | 0.797 | 0.664 |
| | $x_i$ | 0.516 | 0.469 | 0.528 | 0.426 |
| | $x_e$ | 0.834 | 0.827 | 0.844 | 0820 |
| | $T_i$ | 492 | 476 | 471 | 458 |
| | $T_e$ | 527 | 548 | 539 | 547 |
| | $\tau_2$ | 0.229 | 0.359 | 0.462 | 0.591 |
| Ⅲ | $x_e$ | 0.933 | 0.938 | 0.944 | 0.943 |
| | $T_i$ | 473 | 460 | 452 | 445 |
| | $T_e$ | 490 | 482 | 473 | 473 |
| | $\tau_3$ | 0.325 | 0.595 | 0.809 | 1.140 |
| Ⅳ | $x_e$ | 0.971 | 0.973 | 0.974 | 0.973 |
| | $T_i$ | 440 | 437 | 436 | 435 |
| | $T_e$ | 446 | 444 | 442 | 441 |
| | $\tau_4$ | 0.521 | 0.889 | 1.129 | 1.535 |
| Ⅴ | $x_e$ | 0.980 | 0.980 | 0.980 | 0.980 |
| | $T_i$ | 437 | 431 | 428 | 424 |
| | $T_e$ | 438 | 433 | 429 | 426 |
| | $\tau_5$ | 0.481 | 0.783 | 1.131 | 1.817 |
| $\beta\tau_1+\sum_2^5$ | $\tau_1$ | 1.849 | 2.964 | 3.960 | 5.473 |

注：　$T_c$——冷激炉气的温度，℃；

$\beta$——通过第一段催化床的气量占总气量的分率。

(2)空气冷激　是指在转化器段间补充预先经硫酸干燥塔干燥的空气，通过直接换热以降低反应气体的温度。进入转化器的新鲜混合气体全部进入第一段催化床，冷空气是外加的，其冷激量视需要而调节。图 2－20 为四段空气冷激过程的 $t-x$ 图。

由图 2－20 可见，添加冷空气不影响冷却过程中 $SO_2$ 转化率 $x$，冷却线仍呈水平线。但加入空气后，进入下段催化床气体混合物中的 $SO_2$ 浓度比上段原始 $SO_2$ 浓度降低，$O_2$ 含量有所增高。因此，每添加一次冷空气，过程的平衡曲线、最佳温度曲线及绝热操作线都会相应改变。

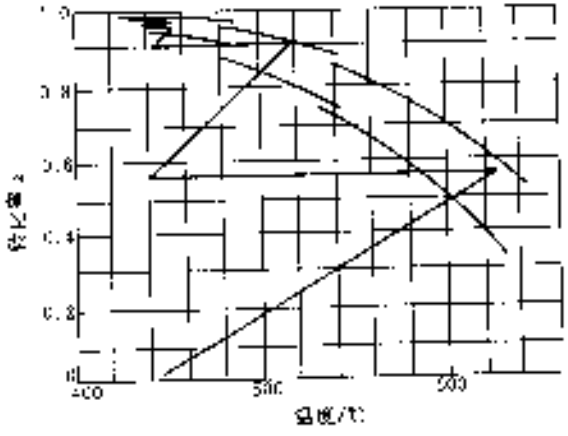


图 2－20　空气冷激式 $t-x$ 图

采用空气冷激，可达到更高的转化率。但空气冷激只有当进入转化器的气体不需预热且含有较高 $SO_2$ 时才适用。对于硫铁矿为原料的二氧化硫转化工艺，因新鲜原料气温度低，需预热，只能采用部分空气冷激。

(三)“两转两吸”流程

70 年代后，硫酸生产中“两转两吸”工艺发展很快，该工艺最终 $SO_2$ 转化率能达 99% 以上。

“两转两吸”的基本特点是，二氧化硫炉气在转化器中经过三段(或两段)转化后，送中间吸收塔吸收三氧化硫。由于在两次转化间增加了吸收工艺除去三氧化硫，有利于后续转化反应进行得更完全。图 2－21 为我国典型的(Ⅳ Ⅰ－Ⅲ Ⅱ)“两转两吸”工艺换热器组合。

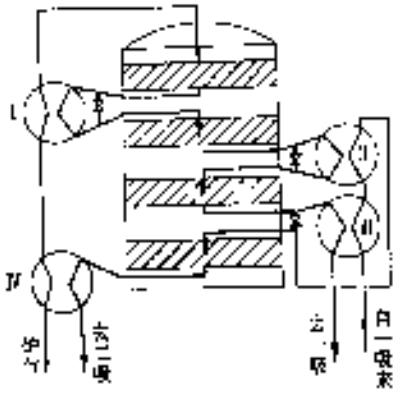


图 2－21　两转两吸换热器组合型式

（Ⅳ Ⅰ－Ⅲ Ⅱ）

“两转两吸”工艺段间换热器还可以有（Ⅲ Ⅱ－Ⅳ Ⅰ），（Ⅲ Ⅰ－Ⅳ Ⅱ）等组合。至于哪种组合最好，需要多方案技术经济评价。评价的标准是在保证最佳工艺条件前提下，总换热面积最小。

# 第四节　三氧化硫吸收及尾气处理

二氧化流经催化氧化后，转化气中约含 7% 的三氧化硫及 0.2% 的二氧化硫，其余为氧和氮气。用硫酸水溶液吸收转化气中的三氧化硫，可制得硫酸和发烟硫酸。在实际生产中，一般用大量的循环酸来吸收三氧化硫，目的是要将硫酸生成热引出系统。吸收酸的浓度在循环中不断增大，需要用稀酸或水稀释，与此同时不断取出产原硫酸。

## 一、三氧化硫吸收的工艺条件

### （一）吸收酸浓度

仅从化学反应来看，三氧化硫可用任意浓度的硫酸或水吸收，即对吸收酸浓度无严格要求。但对吸收操作来讲，为了使 $SO_3$ 能被吸收完全并尽可能

减少酸雾，要求吸收酸液面上的 $SO_3$ 与水蒸气分压要尽可能低。从图 2－10 知，任何温度下浓度为 98.3% 的硫酸液面上总蒸汽压为最小。因此吸收酸浓度选择 98.3% 比较合适。若吸收酸浓度太低，因水蒸气分压增高，易形成酸雾；但若吸收酸浓度太高，则液面上 $SO_3$ 分压较高，难以保证吸收率达到 99.9%。

工业生产中，三氧化硫吸收是与二氧化硫炉气干燥结合起来考虑的。一般吸收酸浓度取 98% 合乎生产实际。

(二)吸收酸温度

吸收酸温度对吸收率影响也较大。从吸收角度看，温度越高越不利于吸收操作。因为酸温度越高，吸收酸液面 $SO_3$ 和水蒸气分压也越高，易形成酸雾，导致吸收率下降，且易造成 $SO_3$ 损失。酸温升高的另一后果是对管道腐蚀性加剧。因此，综合考虑酸雾形成、吸收率及管路腐蚀等因素，工业生产中，控制吸收酸温度一般不高于 50℃，出塔酸温度不高于 70℃，进入吸收塔的气体温度一般不低于 120℃。如果炉气干燥程度较差，气体的温度还可适当提高。

## 二、系统水平衡与发烟硫酸产量

从干燥塔出来的硫酸，因吸收了炉气中的水分而被稀释，此酸被送往吸收塔，吸收三氧化硫制取硫酸。若系统内无外加水，则产品硫酸浓度为：

$$A(SO_3)=\frac{1}{1+W} \tag{2-55}$$

式中 $W$——系统吸收 1kg $SO_3$ 时随同炉气带入干燥塔的水量，kg。

$W$ 除了与炉气中的水汽含量有关外，还与其中 $SO_2$ 浓度及其转化率 $x$、$SO_3$ 吸收率 $\eta_{吸}$ 有关。

$$W=\frac{1}{80}\left(\frac{c(H_2O)}{c(SO_2)\,x\eta_{吸}}\right)\cdot 18=\frac{c(H_2O)}{4.44x\eta_{吸}\,c(SO_2)} \tag{2-56}$$

对于生产 20% 的发烟硫酸，$A(SO_3)=0.853$；由此计算的 $W=0.1723$kg。如果 $W>0.1723$，则难以制得 20% 的发烟硫酸。

对于湿法净化流程，炉气进干燥塔时，已被水蒸汽所饱和，所以 $c(H_2O)$

取决于干燥塔前炉气的温度及压力。图 2－22 为发烟硫酸产率与干燥塔前气体温度及其中 $SO_3$ 含量的关系。

由图 2－22 可以看出，当炉气 $SO_2$ 含量为 7%时，气体温度由 30℃提高到 33℃，发烟硫酸产率几乎降低 20%；此外，当炉气温度高于 43℃，系统下能生产发烟硫酸。

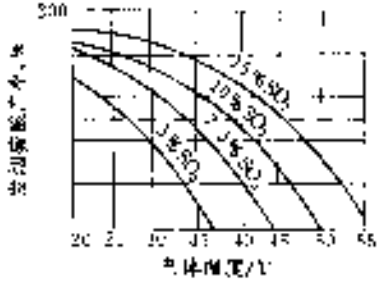


图 2－22　气相中 $SO_3$ 含量不同时，发烟硫酸产率与干燥塔入口气温的关系

## 三、三氧化硫吸收的工艺流程

图 2－23 为同时生产标准发烟硫酸和浓度为 98.3%硫酸的典型工艺流程。

转化气经三氧化硫冷却器冷却到 120℃左右，先经发烟硫酸吸收塔 1，后经浓硫酸吸收塔 2，再经尾气回收后放空。吸收塔 1 用 18.5%的发烟酸喷淋，吸收三氧化硫后，浓度和温度均升高。吸收塔 1 流出的发烟酸在贮槽 2－Ⅰ中与来自贮槽 4－Ⅱ的 98%硫酸混合，以保持发烟硫酸的浓度。经冷却器 7 冷却后，取出部分标准发烟酸产品，其余部分送入吸收塔 1 循环使用。吸收塔 2 用 98%硫酸喷淋，塔底排出酸浓度上升，酸温由 45℃上升为 60℃，在贮槽 4－Ⅱ中与来自干燥塔的 93%硫酸混合，以保持 98%浓度。经冷却后，一部分 98.3%的酸送入发烟硫酸贮槽 2－Ⅰ，另一部分送往干燥塔贮槽 2－Ⅲ，以保持干燥酸浓度。同时取出部分酸作为成品酸，大部分送入吸收塔 2 循环使用。

## 四、尾气的处理

经过吸收工序的尾气中，仍含有少量二氧化硫及部分三氧化硫，其含量视具体工艺不同而略有差别，一般在 0.3% 左右。对尾气中的二氧化硫及三氧化硫必须加以回收，以减少环境污染，降低硫酸生产的消耗定额。目前国内硫酸大部分采用氨—酸法处理尾气。

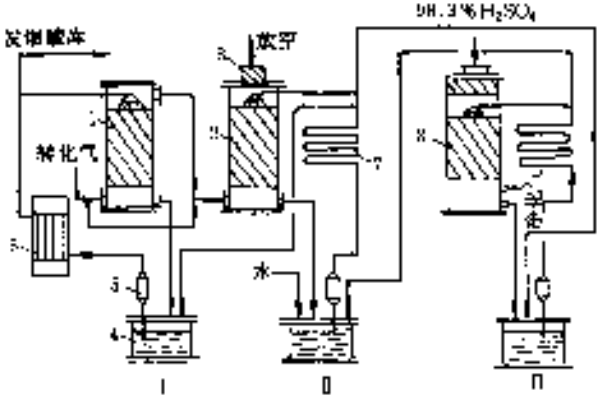



图 2－23　生产发烟硫酸时的干燥－吸收流程

1－发烟硫酸吸收塔；2－浓硫酸吸收塔；3－捕沫器；4－循环槽；5－泵；6、7－酸冷却器；8－干燥塔

### (一)氨－酸法的基本原理

氨－酸法是利用氨水吸收尾气中的 $SO_2$ 及 $SO_2$ 得到亚硫酸俊和硫酸氢铵溶液，其反应为：

$$SO_2 + 2NH_3 + H_2O = (NH_4)_2SO_3 \qquad (2-57)$$

$$SO_2 + (NH_4)_2SO_3 + H_2O = 2NH_4HSO_3 \qquad (2-58)$$

$$2(NH_4)_2SO_3 + SO_3 + H_2O = 2NH_4HSO_3 + (NH_4)_2SO_4 \qquad (2-59)$$

因为亚硫酸铵和亚硫酸氢铵溶液不稳定，易与尾气中剩余氧发生下列副反应：

$$2(NH_4)_2SO_3 + O_2 = 2(NH_4)_2SO_4 \qquad (2-60)$$

$$2NH_4HSO_3 + O_2 = 2NH_4HSO_4 \qquad (2-61)$$

上述反应均为放热反应。当循环吸收液中亚硫酸按达到一定浓度时，吸

收率降低，因此除不断引出部分溶液外，还应向循环塔内连续加入氨，以调整吸收液的成分，保持吸收液中$(NH_4)_2SO_3/(NH_4HSO_3)$浓度比例。

$$NH_3 + NH_4HSO_3 \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_3 \qquad (2-62)$$

欲得到较浓的$SO_2$气体，可将部分母液送至分解塔，加入93%的硫酸将溶液进行分解：

$$(NH_4)_2SO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4 + SO_2 + H_2O \qquad (2-63)$$

$$2NH_4HSO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O \qquad (2-64)$$

为提高分解率，一般使硫酸加入过量30%～50%，过量的硫酸再在中和塔内用氨中和。中和后的溶液呈微碱性母液。

分解出来的高浓度$SO_2$气体，用硫酸干燥后得到纯$SO_2$气体，工业上可单独加工成液体$SO_2$产品。

(二)工艺条件

影响尾气中二氧化硫吸收的主要因素是循环母液的碱度。增加碱度可提高二氧化硫的吸收率。但碱度过高，母液中氨分压过大，二氧化硫吸收率反而下降。因而影响吸收率。

一般工业生产中控制的工艺条件为：

1.循环母液碱度：

下塔：生产液体$SO_2$时，12～18滴度；

　　生产亚铵时，25～40滴度。

上塔：生产液体$SO_2$时，6～12滴度；

　　生产亚铵时，15～30滴度。

2.循环母液密度

下塔：生产液体$SO_2$时，1.18～1.21g/ml；

　　生产亚铵时，1.32～1.34 g/ml。

上塔：生产液体$SO_2$时，1.10～1.15 g/ml；

　　生产亚铵时，1.16～1.25g/ml。

3.尾气回收率

工业上要求尾气回收率不低于90%。

4.尾气排放$SO_2$浓度

经尾气处理后，$SO_2$ 浓度不高于 $3 \times 10^{-4}$（质量分数）。

（三）工艺流程

从吸收塔来的硫酸尾气，送入回收塔下部，经两段吸收后由塔顶引出，再经复喷复挡装置进一步吸收后经烟囱排空。

循环母液由母液循环泵分别送入上、下塔内，吸收尾气后的母液再分别由塔底回流入上、下塔循环槽。为保持循环槽内母液的密度和碱度，需不断地向循环槽内补充水和氨水，并向外输送母液，经中和、冷却、结晶后制得亚铵产品。工艺流程见图 2－24。

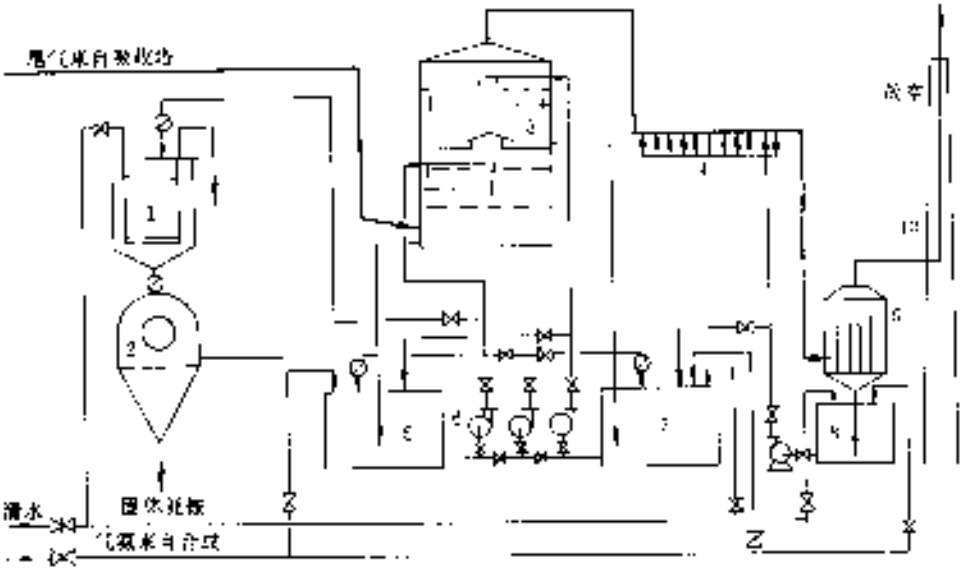


图 2－24　尾气吸收及亚铵工艺流程示意图

1－冷却结晶器；2－分离机；3－尾气吸收塔；4－复喷；5－下塔母液循环槽；6－母液循环泵；7－上塔母液循环槽；8－三级母液循环槽；9－复挡器；10－尾气烟囱

# 第三章　制碱工业生产工艺设计

## 第一节　概　　述

碱类是重要的化工产品，被广泛用于许多工业部门和日常生活。碱的品种很多，如纯碱、烧碱、纯碱（小苏打）、硫化碱、泡花碱、钾碱等 20 多种。其中产量最大、用途最广的是纯碱和烧碱。

### 一、纯碱的工业生产

纯碱即碳酸钠（$Na_2CO_3$）别名苏打、碱面、曹打灰。白色细粒结晶粉末，熔点 851℃，易溶于水。工业品纯度 99％左右，依颗粒大小、堆密度不同分为超轻质纯碱、轻质纯碱和重质纯碱。

人类使用碱已有几千年历史，最早是取自天然碱和草木灰。大规模工业生产始于 18 世纪末，1791 年法国人路布兰首先提出了人工制碱法，即路布兰法。以食盐、煤、硫酸及石灰石等为原料，经煅烧、浸取、浓缩、结晶等处理而得到纯碱，纯度约 95％。此法的问世，对化学工业的发展起了重要作用。但该法存在许多缺点 :硫酸耗量大、需要高温、腐蚀严重、纯度不高、生产不连续等，因而促使人们继续研究新的制碱方法。

1861 年，比利时人苏尔维（Solvay）提出了氨碱法。用食盐和石灰石为主要原料，以氨为媒介制造纯碱。氨碱法具有原料易得、价格低廉、生产连续、产品纯度高（98.5％以上）、能大规模工业生产等优点。所以自 1863 年投入生产后，到 1915 年全面取代路布兰法，并一直广泛采用至今。但此法存在两

个主要缺点：一是氯化钠的利用率低，约 1/4 的钠离子和全部的氯离子被废弃，氯化钠的总利用率不到 30%；二是每生产 1t 纯碱约产生 $10m^3$ 左右的废液，难以处理。为了解决这些问题，我国科学家侯德榜于 1942 年提出了联合制碱法（侯氏制碱法），并从 60 年代起在我国大量投入生产。联碱法是碱厂与合成氨厂的联合生产，即用合成氨厂副产的 $CO_2$ 与氯化钠中的钠结合制成碳酸钠，同时用氨厂生产的氨与氯化钠中的氯结合制成氯化铵。氯化铵是一种有用的氮肥，联碱法既生产了纯碱又生产了氮肥，一举两得。

我国第一个纯碱厂建于 1917 年，于 1924 年投产，是由侯德榜等人创建的。但在解放前，制碱业发展十分缓慢，到 1949 年产量只有 8 万多吨。解放后，纯碱生产得到迅速发展，产量增长情况见表 3－1。

表 3－1　解放后纯碱生产产量增长情况

| 年　份 | 1949 | 1950 | 1960 | 1970 | 1980 | 1989 | 2000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 产量/万 t | 8.8 | 16.0 | 81.5 | 108.0 | 160.6 | 303.0 | 808.0 |

我国纯碱产量居世界第 3，主要分布在东部沿海地区，全国 8 大企业中的 6 个分布在渤海湾和山东半岛，1992 年的产量为 293.69 万吨，占全国总产量的 65%。大连、天津、青岛、连云港等地都建有大型（60 万 t 级）纯碱厂。我国合成纯碱的生产技术路线，因地制宜形成氨碱法和联碱法并举发展的现状（氨碱法约占总碱量的 70%，联碱法占 30%）。纯碱产品质量有很大提高，优级品占 70%，质量接近国际先进水平。

## 二、烧碱的工业生产

烧碱（NaOH），也称苛性钠，工业品为白色不透明固体，常制成片、棒、粒状或熔融以铁桶装成整桶。烧碱的工业生产始于 1884 年的石灰苛化法，用石灰乳苛化纯碱溶液：

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \xlongequal{} 2NaOH + CaCO_3 \downarrow \qquad (3-1)$$

1888 年出现了电解食盐水生产烧碱和氯的方法，之后，电解法便占据了绝对的垄断地位。隔膜法、水银法和离子交换膜法是三种主要的电解方法，其中以隔膜法应用最普遍；水银法由于环境污染等问题，行将淘汰；离子交换膜法能耗最低，产品质量好，是当今氯碱生产最好的一种方法。

隔膜法制烧碱占我国总生产能力的90%，并以石墨阳极电解槽为主，近年来引进了大型离子交换膜法装置，如上海氯碱厂15万t离子交换膜法烧碱生产装置等。我国烧碱产量1980年约175万t，名列世界第5位；1988年为297.9万t，2000年达到520万t，位居世界第3位。

### 三、天然碱加工

天然碱是制碱的一种原料，其主要矿物为倍半碳酸钠（$Na_2CO_3 \cdot N_3HCO_3 \cdot 2H_2O$）或十水碱晶体（$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$），并伴生不同含量的NaCl和$Na_2SO_4$及其他杂质。在美国90%以上的纯碱是由天然碱加工而成。我国天然碱的开发尚处于起步阶段。我国天然碱资源丰富，主要分布在内蒙、吉林、黑龙江、青海和宁夏等地。其加工方法应视矿物的种类、成分等而定。一般有以下方法。

①碳化法——将天然碱用水溶解后，经澄清，把清液预热后通入$CO_2$进行碳化，再经过滤、干燥、煅烧，制得优质纯碱。

②直接蒸发法——当天然碱中含有$NaHCO_3$时，用烧碱中和后使95%$NaHCO_3$转变成$Na_2CO_3$，所得溶液经蒸发、离心分离得到一水碳酸钠，锻烧，得碳酸钠成品。

③氨法——将天然碱卤水精制后，经氨化、碳化，生成$NaHCO_3$，再经过滤分离、煅烧，制得纯碱。

## 第二节　氨碱法制纯碱

### 一、氨碱法生产工艺流程

图3－1是氨碱法生产工艺流程。将原盐溶解，除钙、镁后的饱和盐水进行吸氨，经碳化得到碳化液，过滤分离出重碱（$NaHCO_3$），重碱经格烧制得纯碱。过滤母液经蒸馏回收氨，供盐水吸氨用。石灰石经锻烧产生$CO_2$供经

吸氨的盐水进行碳化用。其反应式如下：

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \xlongequal{} NaHCO_3 \downarrow + NH_4Cl \qquad (3-2)$$

$$2NaHCO_3 \xlongequal{} Na_2CO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O \qquad (3-3)$$

氨碱法生产程序大致可分为以下步骤：①盐水的制备和精制；②盐水吸氨制氨盐水；③氨盐水碳酸化制重碱；④重碱的过滤及洗涤；⑤重碱饭烧制得纯碱成品及 $CO_2$；⑥母液中氨的蒸馏回收；⑦煅烧石灰石制得 $CO_2$ 和石灰；⑧石灰消化制石灰乳。

氨碱法制纯碱总工艺流程见图 3－2。

## 二、氨碱法的主要工序和设备

### (一)盐水的制备与精制

氨碱法生产所用盐水多由固体原盐(海盐，岩盐，井盐)溶解制得粗盐水。如用海盐制得的粗盐水，组成大致为：NaCl 300.4，$CaSO_4$ 4.81，$CaCl_2$ 0.8，$MgCl_2$ 0.35(单位 $kg \cdot m^{-3}$)。其中所含的钙镁盐，能与后续工序中的 $NH_3$ 及 $CO_2$ 形成沉淀或复盐，造成设备管道的结垢和堵塞，还会混于产品中影响质量。因此必须采取精制措施加以清除。

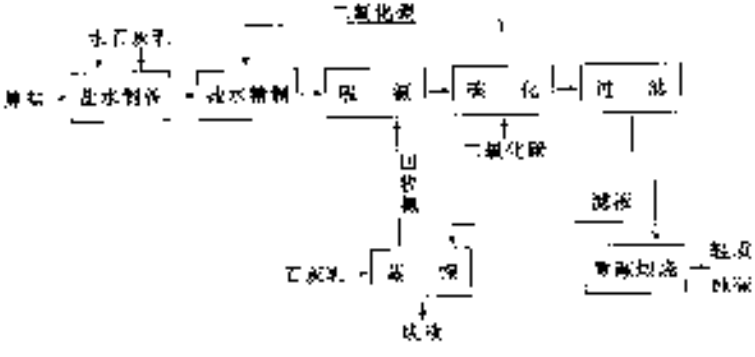


图 3－1　氨碱法生产工艺流程方框图

精制的原理是使 $Ca^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ 变成沉淀而除去。主要有石灰－碳酸化法(石灰－塔气法)和石灰－纯碱法两种方法。两法第一步都是往粗盐水中加石灰乳，使 $Mg^{2+}$ 变成 $Mg(OH)_2$ 沉淀：

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + Ca^{2+} \qquad (3-4)$$

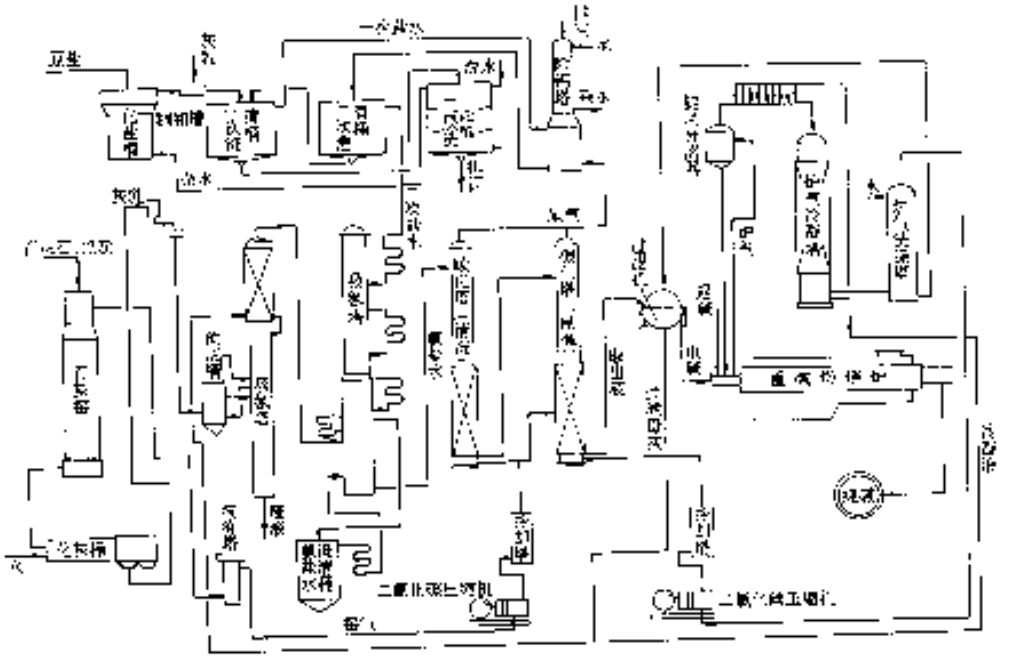


图 3－2　氯碱法制纯碱工艺总流程

除镁后的一次盐水送入除钙塔中部，由碳酸化塔塔顶来的含氨和 $CO_2$ 的尾气从塔底部进入除钙塔，气液逆流接触，发生下列反应：

$$Ca^{2+} + 2NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + 2NH_4^+ \qquad (3-5)$$

除钙后的盐水称为二次盐水，经澄清后送往下道工序。

若采用石灰－纯碱法，除镁后的一次盐水加入纯碱，使形成碳酸钙沉淀：

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + 2Na^+ \qquad (3-6)$$

**(二)盐水吸氨制氨盐水**

从反应(3－2)可知，由 NaCl 制 $Na_2CO_3$ 必须在盐水中引入 $CO_2$，由于 $CO_2$ 难溶于中性溶液而易溶于氨化溶液，故在通 $CO_2$ 之前先制成氨化盐水。氨化盐水用的氨气来源于蒸氨塔蒸出的氨，此外，过滤机、沉淀槽及碳酸化塔尾气中的氨也可回收利用。

吸氨时的主要反应为：

$$NH_3 + H_2O \xlongequal{} NH_4OH + 35.2kJ \qquad (3-7)$$

氨气中含有一些 $CO_2$，同时溶入溶液并起反应：

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O \xlongequal{} (NH_4)_2CO_3 + 95.2kJ \qquad (3-8)$$

盐水氨化是一个吸收氨的过程。氨的溶解使氯化钠的溶解度降低，而盐的存在又减少了氨在水中的溶解度，但 $CO_2$ 的存在对氨的溶解有利。

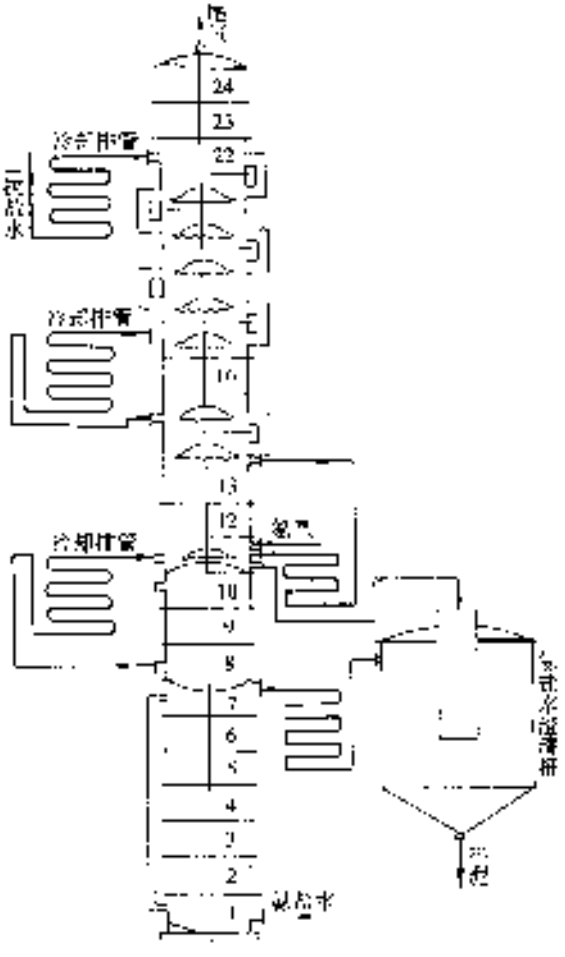



图 3－3　吸氨塔的结构及流程

吸氨过程放出大量热，如不进行冷却，使温度上升，会降低氨的溶解度，使吸氨不完全，严重时温度可达到 100℃以上，超过氨盐水的沸点，这显然不适宜吸氨操作。因此，吸氨过程的冷却是吸氨成败的关键。冷却得愈好，氨吸收得愈完全，设备利用率愈高。但考虑到精盐水中仍残余极少量的钙镁离子，它们在较高温度下易于沉淀，因此一般保持在 55～68℃下吸氨。此外，

若温度过低，也可能有氨的碳酸盐或复盐结晶析出，堵塞管道影响正常生产。

吸氨的主要设备是吸氨塔。如图 3－3 所示。它是一个多段铸铁单泡罩塔。精制盐水从塔顶进入，逐层下流；塔板上有单个菌形泡罩，气液逆流接触。吸氨是放热的，在塔的上段、中段和下段分别将吸氨的盐水引出，用淋水的冷却排管降温，再送回塔内进行吸收。氨气从塔的中下部引入，在引入的区域吸氨进行得最剧烈，约有 50% 的氨被吸收，需要强冷，因此将部分冷却的氨盐水循环，以提高吸收率。塔的顶部是洗涤段，用清水洗涤尾气以回收氨，所得的稀氨水用去化盐。

吸氨后的盐水送去澄清桶，使少量的固体沉淀物（主要是碳酸镁的复盐）沉淀下来，得到固体杂质含量不大于 $0.1kg \cdot m^{-3}$ 的氨盐水。

（三）氨盐水碳酸化制重碱

这是氨碱法制纯碱的核心工段。碳酸化就是往氨盐水中通入 $CO_2$，目的是为了制造重碱——碳酸氢钠结晶，将结晶进一步过滤、锻烧便可得到产品纯碱。故产品的质量和产量主要取决于此过程。

1.氨盐水碳酸化的反应机理

氨盐水的碳酸化发生复杂反应，总反应可概括为式（3－2），其反应机理包括以下步骤：

①氨基甲胺按的生成：

$$2NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons CO\begin{matrix}ONH_4\\NH_2\end{matrix} \qquad (3-9)$$

②氨基甲酸锭的水解：产生 $HCO_3^-$。在碱性较强的溶液中主要形成 $CO_3^{2-}$，在 pH 值为 8～10.5 时主要形成 $HCO_3^-$。水解是总反应的控制步骤。

$$H_2O + CO\begin{matrix}ONH_4\\NH_2\end{matrix} \rightleftharpoons CO\begin{matrix}ONH_4\\OH\end{matrix} + 2NH_3 \qquad (3-10)$$

③$NaHCO_3$ 的析出：当酸化度达到一定程度，$HCO_3^-$ 在溶液中积累，$HCO_3^-$ 与 $Na^+$ 的浓度乘积大于 $NaHCO_3$ 的溶度积时，则出现 $NaHCO_3$ 的结晶。

$$NH_4HCO_3 + NaCl \rightleftharpoons NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl \qquad (3-11)$$

2.碳酸化塔

碳酸化塔是氨碱法制纯碱工业中主要设备之一,如图 3－4 所示。其结构分两部分,上部为吸收段,下部为冷却段,有 10 个左右的冷却水箱,用以冷却碳酸化液以析出 $NaHCO_3$ 结晶。底部有晶浆取出日和浓 $CO_2$ 气(下段气)入口,冷却段中部有稀 $CO_2$(中段气)入口,塔顶有进液口(氨盐水入口)及尾气出口。

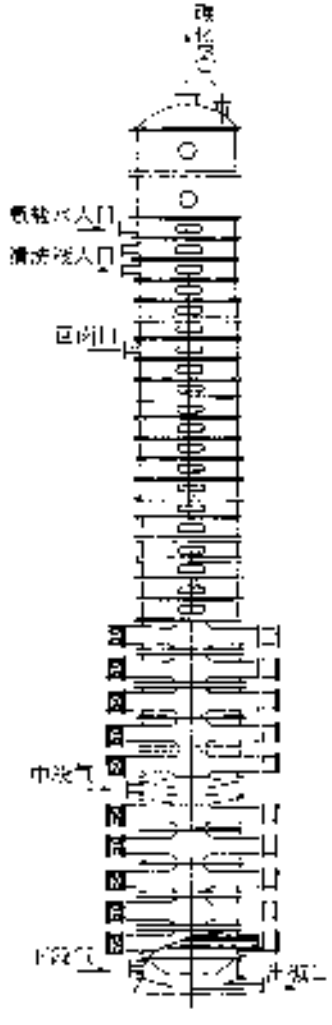


图 3－4　碳酸化塔

氨盐水从塔顶进入塔后开始吸收 $CO_2$,发生中和反应生成 $NH_4HCO_3$ 和

$(NH_4)_2CO_3$，并放出大量热，使塔温逐步升高（由约 30℃升到最高约 60℃）。再往下便有 $NaHCO_3$ 结晶析出，同时 $NH_4HCO_3$ 转化为 $NH_4Cl$。此时温度接近 60℃，须降温以便完成 $CO_2$ 的吸收。由于降温使 $NaHCO_3$ 过饱和度值达到最大，为了防止晶粒过细，应控制塔中部不超过 60℃。然后逐步降温，以便使 $NaHCO_3$ 较多地析出。

碳酸化塔总高 22～25m，塔径 2～3m。由于塔内有大量的结晶沉淀形成且下走，所以其塔板不同于蒸馏和吸收用的泡罩板（平的），而是中间向下倾斜呈漏斗状。塔内充满气、液、固混合物，使 $CO_2$ 有充分的机会与液体接触。

塔内 $NaHCO_3$ 结晶易生长在器壁上，影响传热和引起堵塞，故每隔一定时间必须清洗。为了不影响生产，碱厂将数个塔组合在一起，清洗某塔时，其余塔还可工作，如五塔一组，其中一塔清洗，其余四塔工作。

3.碳酸氢销析出的工艺条件分析

$NaHCO_3$ 的结晶沉降率决定了纯碱的产率。当温度一定时，其结晶率决定于：①氨盐水中 NaCl 与 $NH_3$ 的含量比；②被 $CO_2$ 饱和的氨盐水的稀释度，稀释度愈大（即含水量愈高）则 $NaHCO_3$ 愈易以溶解形式存在，结晶沉降率愈低；③氨盐水的 $CO_2$ 饱和度，饱和度愈接近于 $NH_4HCO_3$ 中 $CO_2$ 与 $NH_3$ 的比值（即 $CO_2/NH_3$ 等于 1），则 $NaHCO_3$ 从溶液中析出得愈多。实际上 $CO_2/NH_3$ 稍小于 1，因此，溶液中的 $NH_3$ 在吸收 $CO_2$ 后，除大部分形成 $NH_4HCO_3$ 外，尚有部分以 $(NH_4)_2CO_3$ 的形式存在。

$NaHCO_3$ 晶粒的大小在纯碱生产上具有重要的意义。要求以 0.1～0.2mm 为宜，过大易夹带母液和杂质，不易洗净；过细不利于过滤及煅烧。要在碳酸化塔底得到高质量的晶浆，应严格控制搭的冷却条件。$NaHCO_3$ 溶液易形成过饱和状态。根据结晶动力学理论，较高温度有利于过饱和溶液中晶体的成长，而不利于晶核的生成。快速冷却时，晶核生成速度大于晶体成长速度，得到的是大量的细小结晶；缓慢冷却时，晶体成长速度大于晶核生成速度，得到的是大粒结晶。塔的中部是 $NaHCO_3$ 开始析出的区域，因反应热使物系维持稍高温度（60℃左右），可使物系产生适量的晶核并逐步成长。随后在塔下部通水逐渐冷却，即使 $CO_2$ 能充分吸收，又使晶体逐步成长。若冷却

过快,得到的是细晶浆(又称浮碱),难以过滤分离。塔底温度控制在 25 ~ 30℃。

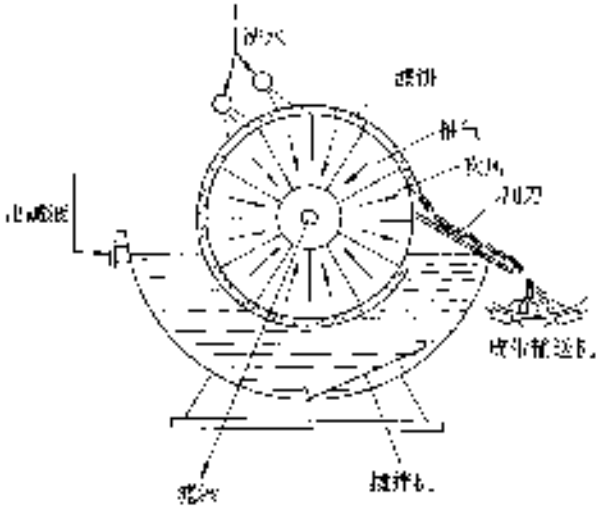


图 3 – 5　真空转筒过滤机示意图

(四)重碱的过滤及洗涤

自碳酸化塔出来的晶浆约含 45% ~ 50%(体积)的结晶,为了将结晶 $NaHCO_3$ 与母液分离必须过滤。常用真空转筒过滤机进行过滤和洗涤。如图 3 – 5 所示,其构造似一回转圆鼓,鼓的直径约 1 ~ 2m,长与鼓径相同,鼓的外表面是细格的箅板,板上用毛毡作滤布,鼓内部隔开成多个区域,分别联接轴。轴的外面有齿轮联接传动装置使转鼓旋转,轴的空心部分则分别联接减压系统和压缩空气系统。使用时转鼓不断旋转,鼓从浸入晶浆开始,依次经历抽吸、吸干、洗涤、挤压、再吸干、吹松、刮卸等过程,完成一个过滤周期。如此连续不断地得到 $NaHCO_3$ 滤饼。经空心轴抽出的滤液和吸出的气体,用分离器分离,母液送去蒸氨以回收氨;气体是吸入的空气,含少量氮和 $CO_2$,经洗涤塔水洗后,由真空泵排走。

过滤得到的滤饼组成约为:$NaHCO_3$　70% ~ 75%;$Na_2CO_3$　6% ~ 8%;$NH_4HCO_3$ 3.0% ~ 3.5%;NaCl　0.3% ~ 0.4%;$Na_2SO_4$　0.1%;$CaCO_3 + MgCO_3$ 少量;水分 14% ~ 18%。

过滤母液的组成约为($kg \cdot m^{-3}$):$NH_4Cl$　180 ~ 200;NaCl　70 ~ 80;

$NH_4HCO_3$　40～50；$NaHCO_3$　6～8 密度　1126～1127。

滤饼中 $Na_2CO_3$ 含量较高是由于过滤时 $CO_2$ 的散失造成的。而 $NaHCO_3$ 与 $NH_4HCO_3$ 之比约为 21∶1，这是在塔中二者形成固态溶液之故。NaCl 的含量只要洗涤彻底还可降低，但全无是不易的，洗涤次数过多会损失较多 $NaHCO_3$，从而影响产率。

**（五）重碱煅烧制得纯碱成品**

$NaHCO_3$ 煅烧是简单的分解反应，生成纯碱（$Na_2CO_3$）。

$$2NaHCO_3 \xlongequal{} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O - 128kJ \qquad (3-12)$$

反应是吸热的。生产上对银烧的要求是：成品中含盐少，不含未分解的 $NaHCO_3$，产生的炉气含 $CO_2$ 浓度高。根据研究结果，当煅烧温度为 101℃时，分解压力已达 101.33kPa（1atm），即可使 $NaHCO_3$ 完全分解。但实际上此温度下反应进行很慢。温度越高，反应越快。190℃下 0.5h 可完全分解。因此煅烧的出碱温度控制在 165～190℃。

由于滤饼中序在杂质，锻烧时会发生一些副反应，如 $NH_4HCO_3$、$(NH_4)_2CO_3$ 等分解成 $NH_3$、$CO_2$ 和水蒸气，使炉气中除了 $CO_2$ 外，还有少量 $NH_3$ 和水气。滤饼中残留的 $NH_4Cl$ 则与 $NaHCO_3$ 反应生成盐 NaCl，留在纯碱成品中，影响质量。可见重碱洗涤除氯是很重要的。

$$NH_4Cl + NaHCO_3 \xlongequal{} NH_3 + CO_2 + H_2O + NaCl \qquad (3-13)$$

煅烧时需要将一部分煅烧过的纯碱与湿 $NaHCO_3$ 混合，调节煅烧料的水分含量。当水分含量高时，会发生熔融粘壁和结块。这部分纯碱称为“返碱”。返碱量与滤饼含水量及炉的结构有关。由于返碱的加入，可使 $NaHCO_3$ 滤饼水分降到 6%～8%以下。

分解的设备是锻烧炉，主要有蒸汽锻烧炉和沸腾锻烧炉。图 3－6 所示的蒸汽煅烧炉是内热式回转炉，炉内有蒸汽加热管，返碱和重碱由螺旋输送器从炉头送入炉内，锻烧好的纯碱由炉尾的出碱螺旋输送器送出。分解出的炉气经水冷却并回收氨和碱尘后，送往碳酸化使用。

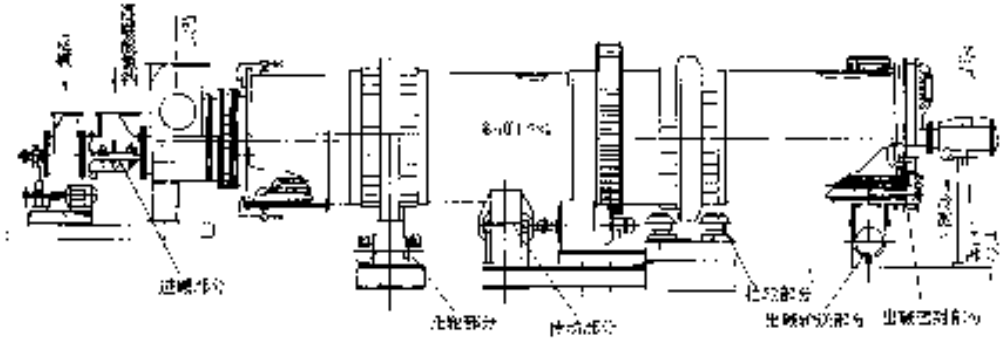


图 3－6　蒸汽烟烧炉

**(六)氨的蒸馏回收**

氨碱法中氨是循环利用的。生产 1t 纯碱,循环的氨量约 0.4～0.5t。氨的价格较贵,过程中应尽量减少氨的损失。氨的回收采用蒸馏法。分为母液蒸馏和淡液蒸馏。母液蒸馏是在母液中添加石灰乳,使其中的结合氨转变成游离氨并蒸出的过程。淡液蒸馏是把其他只含有游离氨的回收液直接加热蒸馏的过程。

1.母液蒸馏

每生产 1t 纯碱的过滤母液约 $6m^3$,母液中既有游离氨又有结合氨。加热母液时,游离氨受热从液相驱出,并发生复分解反应:

$$NH_4HCO_3 \xlongequal{} NH_3 + CO_2 + H_2O \qquad (3-14)$$

$$NaHCO_3 + NH_4Cl \xlongequal{} NH_3 + CO_2 + H_2O + NaCl \qquad (3-15)$$

$$Na_2CO_3 + 2NH_4Cl \xlongequal{} 2NH_3 + CO_2 + H_2O + 2NaCl \qquad (3-16)$$

加入石灰乳时,结合氨分解成游离氨并从液相驱出:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xlongequal{} 2NH_3 + H_2O + 2CaCl_2 \qquad (3-17)$$

母液蒸氨的主要设备是蒸氨塔,如图 3－7 所示,它包括母液预热段、加热段和石灰乳蒸馏段,总高达 40m。

母液预热器由 7～10 个卧式列管水箱组成,安放在塔顶部,管内走母液,管外走蒸馏出的热氨气。母液在预热器中与热氨气换热,温度从 25～30℃升高到 70℃后导入塔中部的加热段。热氨气从 80～90℃降到 65℃左右,进入冷凝器冷凝掉大部分水气后送往吸氨工序。

加热段是填料床，预热的母液进入后与自下而上的热气（水气 + 氨气）逆流接触，发生传热和传质，游离氨和 $CO_2$ 被蒸出，剩下的残液主要含氯化铵。

将残液引入预灰桶，在桶中与添加的石灰乳混合，再返回塔的石灰乳蒸馏段。由于有固体，此段塔采用铸铁单泡罩塔板，有 10 ~ 14 层塔板。结合氨与石灰乳反应分解成游离氨，被从塔底上升的蒸汽汽提而驱出，至此，母液中 99% 以上的氨已被蒸出。

石灰乳要求尽量浓（含氧化钙 180 滴度以上，1 滴度 = $0.025 mol \cdot L^{-1}$）以减少废液量。

废液量、废液的成分及其中各物质的相对浓度是氨碱厂总效率的反映。一般来说，废液量约为母液的 2 倍，计 $10 \sim 12 m^3 \cdot t^{-1}$（纯碱），包括（$m^3 \cdot t^{-1}$）：碳酸化母液 5.4 ~ 6.0，石灰乳 2 ~ 2.5，过滤洗水 0.6 ~ 1.0 和蒸汽凝液 2 ~ 2.5。废液的组成大致为（$kg \cdot m^{-3}$）：$CaCl_2$　95 ~ 115；NaCl　50 ~ 52；$CaCO_3$　6 ~ 15；$CaSO_4$　3 ~ 5；$Mg(OH)_2$　3 ~ 10；CaO 2 ~ 5；$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 等 2 ~ 6；$NH_3$　0.01 ~ 0.03，相对密度　1.10 ~ 1.13，总固体物　3% ~ 5%。

从废液中提取 NaCl 及 $CaCl_2$，由于费用大，经济价值不高，故至今还是大部分废弃入海或堆积其固渣为埝，此点亦是氨碱法制纯碱之弊端。

2. 淡液蒸馏

淡液是指洗涤水、冷凝液及其他含氮废水的总和。淡液中只含游离氨，淡液量比母液量少得多，约 $0.6 \sim 1 m^3 \cdot t^{-1}$（纯碱），且不含固体悬浮物，其蒸氨采用填料塔。

（七）石灰石煅烧与石灰乳制备

在盐水的精制及氨的回收中，都需要大量石灰乳。碳酸化又需要大量 $CO_2$。因而煅烧石灰石制取 $CO_2$ 和石灰，再由石灰消化制取石灰乳，是氨碱法制纯碱必需的辅助工序。

1. 石灰石的煅烧

石灰石含 85% ~ 95% 的 $CaCO_3$，其余为镁、铝、硅、铁的氧化物。石灰石的煅烧是简单分解反应，生成 $CO_2$ 和石灰：

$$CaCO_3 \xlongequal{} CaO + CO_2 - 182kJ \qquad (3-18)$$

反应平衡常数 $K_p = p_{CO_2}$，平衡压力 $p_{CO_2}$ 的值取决于温度，如图 3 - 8 所

示，分解分压 $p_{CO_2}$ 达到 101kPa 的理论分解温度为 895℃。实际上石灰窑的窑气中 $CO_2$ 含量只有 41% ~ 43%，故 850℃已可使 $CaCO_3$ 分解完全。

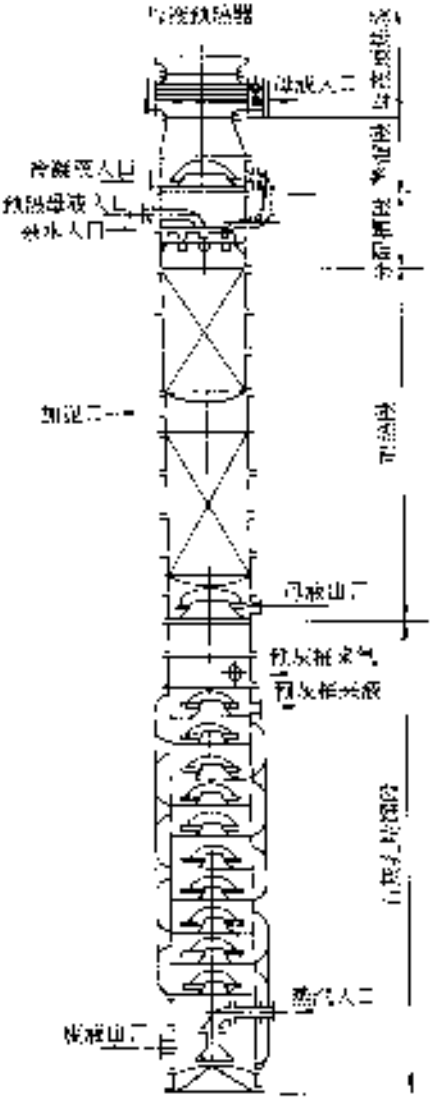


图 3 - 7　蒸氨塔

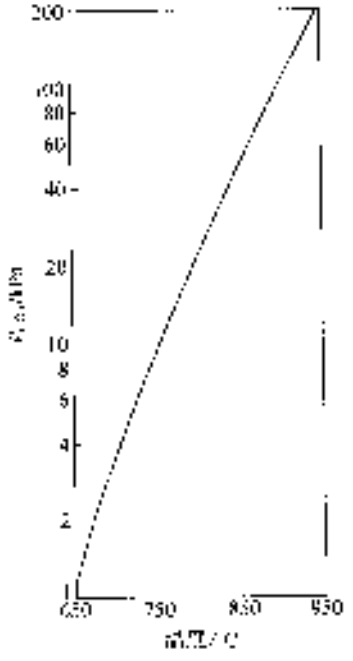



图 3－8　石灰石分解的 $CO_2$ 离解压

为了加快石灰石的分解速度，应该尽量提高煅烧温度和减小石灰石粒度。粒度越小，分解速度越快，煅烧所需时间越短。理论上银烧温度只要低于 CaO 的熔融温度 2580℃就可以，但是有杂质时，其熔点会大幅度降低。此外，煅烧温度也影响所得石灰的性质。温度合适时，从石灰石中驱出的 $CO_2$ 没有改变原来 $CaCO_3$ 的晶格，留有空位，形成活性石灰。这种石灰的反应性强，易于加水消化。当温度过高时，发生重结晶，形成坚密稳定的结构，尤其当形成大的晶粒后，石灰被烧结，成为过烧石灰或死烧石灰。根据石灰石原料的品质不同，煅烧温度应控制在 900～1300℃，纯度高的采用高温，纯度低的采用低温。

竖式石灰窑的结构如图 3－9 所示。窑身用普通砖或钢板制成，内砌耐火砖，两层之间填装绝热材料。自上而下分 3 个区域 预热区、煅烧区和冷却区。预热区的作用是利用从煅烧区上来的热窑气，将石灰石及燃料预热并干燥。在燃烧区，经预热后的混料在此煅烧，完成石灰石的分解反应。为避免过烧结瘤，该区温度最高不应超过 1350℃。冷却区的作用一是预热进窑的

空气，二是使热石灰冷却。至于配料比例、块度大小、风压风量及加料出料速度等，都是保证石灰窑正常运转的主要条件，应予以严格控制。

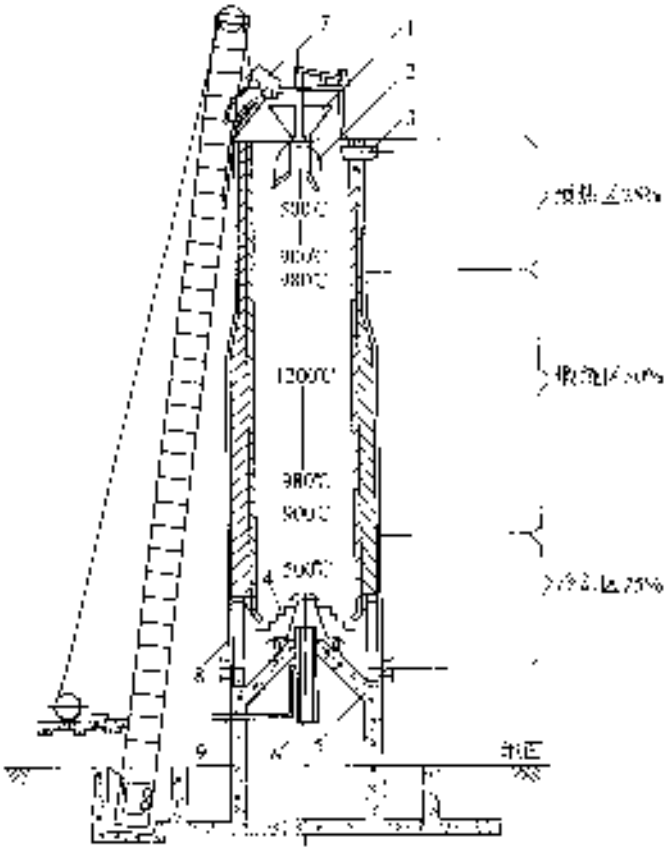


图 3－9　石灰窑简图

1－漏斗；2－分石器；3－出气口；4－出灰转盘；5－四周风道；
6－中央风道；7－吊石罐；8－出灰口；9－风压表接管

石灰石的煅烧分解是吸热反应，要维持高温需提供大量热能。采用的燃料是焦炭或无烟煤。燃料由斗车送往窑顶，经布料器均匀散入炉内。窑底鼓入空气，使燃料燃烧，为煅烧和分解提供热量。得到的窑气除石灰石分解生成的 $CO_2$ 外，还有燃料燃烧产生的烟气，窑气从窑顶部的出气口引出，经洗涤塔水洗后用去碳酸化。石灰从窑底经旋转的卸灰器刮落排出。

2.石灰的消化

石灰遇水发生水合反应称为消化：

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 64.9kJ \qquad (3-19)$$

消化时大量放热。因 $Ca(OH)_2$ 溶解度很小，生产中采用其悬浮液即石灰乳。石灰乳中悬浮粒子的分散度很重要，粒小易制得均匀稳定的石灰乳。影响其粒子大小的因素有石灰的纯度、水量、水温和搅拌强度，石灰过烧或含杂质过多会使石灰乳质量降低。水温高可加速消化并对乳液质量有利，一般采用 50～80℃。

## 第三节　联碱法制纯碱

联碱法与氯碱法的主要区别是在重碱过滤后母液（称为一次母液）的处理上。氯碱法是将母液送往蒸氨塔回收其中的氨，而废液直接排弃，因此造成氯化钠的利用率很低，同时产生大量废液污染环境。联碱法则是将一次母液中的氯化铵分离出来，剩余的二次母液再送入制碱系统循环利用。联碱法的过程中不产生大量废弃物，产品是纯碱和氯化铵。

与氨碱法相比，联碱法有以下优点：①原料利用率高，生产 1t 纯碱的同时，副产 1t 氯化铵，食盐利用率高达 95%；②不需要石灰石及焦炭，使产品成本大幅下降；③缩短了纯碱生产流程，建厂投资可省 1/4；④无大量废液和废渣排出。但联碱法也存在不足：设备腐蚀是一个主要问题，此外设备生产强度较低，氯化铵作为化肥在国外销售有限，所以在国外联碱法应用尚少。

### 一、联碱法的基本工序

联合制碱法的基本程序示于图 3－10。此法分为制碱和制铵两个过程，两个过程构成一个循环系统。向系统中连续加入原料（氨、氯化钠、二氧化碳和水），就能不断地生产出纯碱和氯化铵。

稍详细的工艺流程如图 3－11 所示。制按过程是将 MI（过滤出 $NaHCO_3$ 后的母液）在吸氨塔中吸收来自合成氨车间的氨，使 MI 中的碳酸氢盐转化为碳酸盐，从而在随后冷冻时不致有碳酸氢盐沉淀析出。吸氨后形成氨母液

AI，经过冷冻，部分 $NH_4Cl$ 析出。冷析后的母液（称为半母液）送往盐析结晶器，同时加入经过洗涤和研磨的食盐，在盐析作用下，半母液中的 $NH_4Cl$ 结晶析出。冷冻结晶器和盐析结晶器引出的 $NH_4Cl$ 浆液经增稠和离心分离，将滤饼甩干后送流化干燥，得 $NH_4Cl$ 成品。

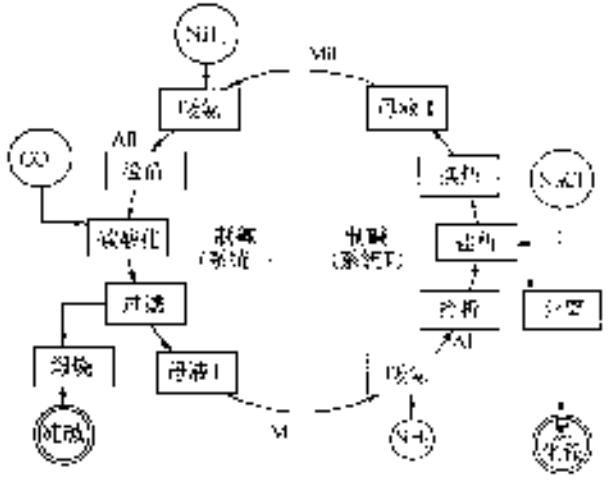


图 3－10　联合制碱程序

盐析结晶器溢流出的母液 MⅡ与 AⅠ换热升温后，送去大量吸氨，成 AⅡ，送往碳酸化塔，生成 $NaHCO_3$ 晶浆。晶浆用连续回转过滤机分离，结晶送去煅烧成纯碱，MⅠ则循环使用。

## 二、联碱法析铵的基本原理

联碱法的析铵过程是氨碱法所没有的。为了尽量使 $NH_4Cl$ 从母液中析出，采用了冷析和盐析并用的方法，利用不同温度下 NaCl 和 $NH_4Cl$ 的互溶关系，在适宜的条件下，使 $NH_4Cl$ 单独结晶析出。

从表 3－2$NH_4Cl$ 和 NaCl 在水中溶解度的数据不难发现，$NH_4Cl$ 的单独溶解度随温度改变很大，而 NaCl 的单独溶解度随温度变化不大。当溶液中两种盐共存时，由于同离子效应，其溶解度都较单独溶解度低。

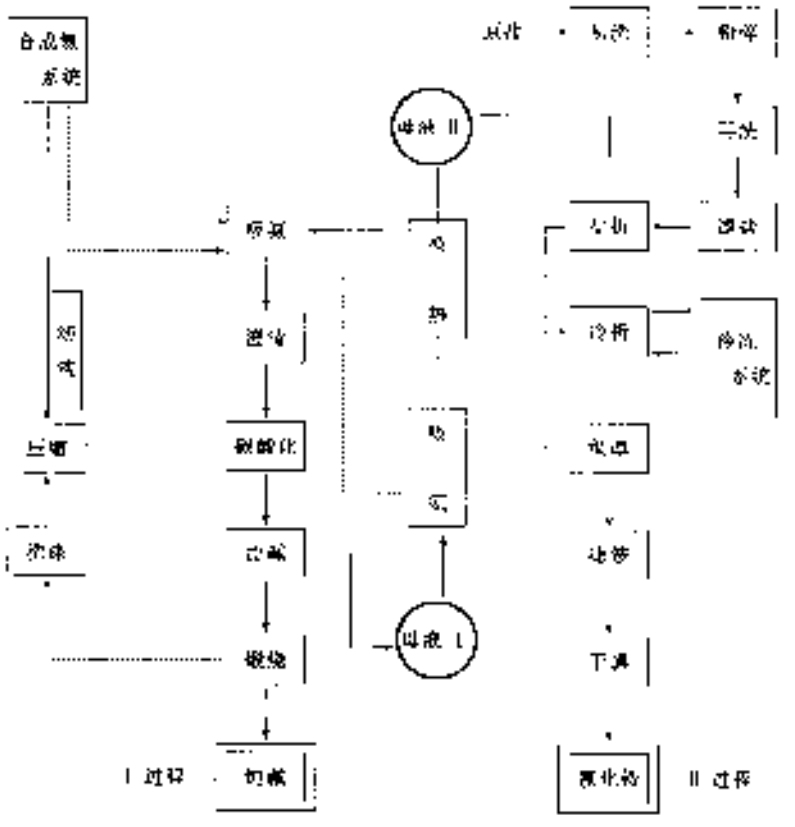


图 3－11　联合制碱生产流程

表 3－2　$NH_4Cl$ 和 NaCl 的溶解度/kg·(kg 水)$^{-1}$

| 温度/℃ | $NH_4Cl$ 的单独溶解度 | NaCl 的单独溶解度 | 两盐的共同溶液中 | |
|---|---|---|---|---|
| | | | $NH_4Cl$ 溶解度 | NaCl 溶解度 |
| 0 | 29.7 | 35.6 | 14.6 | 28.6 |
| 15 | 35.5 | 35.8 | 19.9 | 26.7 |
| 30 | 41.6 | 36.0 | 25.5 | 24.9 |
| 45 | 48.4 | 36.5 | 32.2 | 23.4 |

图 3－12 为 $NH_4Cl$ 结晶的操作原理图，$A_tC_t$ 为 $NH_4Cl$ 的饱和溶解度曲线，$B_tC_t$ 为 NaCl 的饱和溶解度曲线(下标 $t$ 为温度)。$OA_tC_tB_t$ 区域为不饱和区，其余为结晶区，其中 $A_tC_t$ 线右边为 $NH_4Cl$ 结晶区，$B_tC_t$ 线的上边为 NaCl 结晶区，$C_t$ 点的右上方为两种盐的共晶区。当物系处于结晶区时，则盐的晶

体与饱和溶液共存。

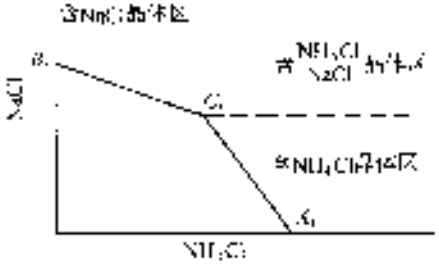


图 3－12　冷析结晶与盐析结晶

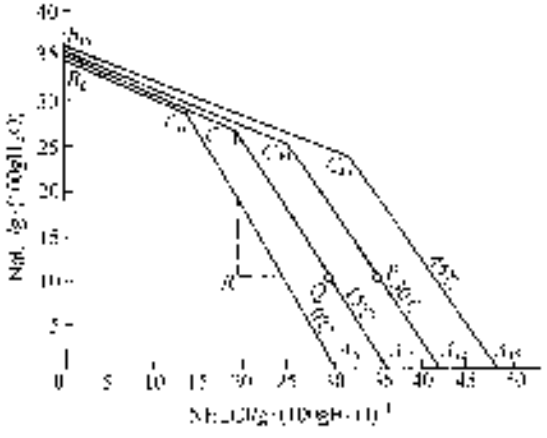


图 3－13　$NH_4Cl-NaCl-H_2O$ 三元系相图

图 3－13 为 $NH_4Cl-NaCl-H_2O$ 三元系溶解度相图。根据此图，可以选择结晶条件，将 $NH_4Cl$ 从溶液中单独结晶析出。例如图中 $P$ 点，位于 30℃等温线上。若将溶液冷却至 15℃，此时 NaCl 尚未达到饱和，故溶液中 NaCl 含量不变，溶液组成沿平行于横坐标左移到 15℃等温线上的 $Q$ 点，并析出 $NH_4Cl$。冷却的温度越低，析出的 $NH_4Cl$ 越多。从 $P$ 至 $Q$ 的过程即冷析结晶。冷析得到的 $NH_4Cl$ 量有限，为此还需要在母液中加入 NaCl 进行盐析结晶。如在 $Q$ 点的溶液中加入 NaCl 的晶体，使 NaCl 溶解并达到饱和，由于同离子效应，$NH_4Cl$ 的溶解度降低，溶液组成将沿 $QC_{15}$ 线向 $C_{15}$ 变化，直到 $C_{15}$ 点为止。盐折过程再有 $NH_4Cl$ 析出。因此，通过冷析和盐析，$NH_4Cl$ 析出的

总量相当于图中的 $PR$，而加入的 NaCl 相当于图中的 $C_{15}R$。

# 第四节　电解法制烧碱

电解制烧碱主要有隔膜法、水银法和离子交换膜法。

隔膜法是在电解槽的阳极与阴极间设置多孔性隔膜。隔膜不妨碍离子迁移，但能隔开阴极和阳极的电解产物。隔膜法电解所采用的阳极是石墨阳极或金属阳极，阴极材料为铁，隔膜常用石棉或石棉掺入含氟树脂的改性石棉隔膜。在阳极室引出氯，阴极室引出氢和含食盐的氢氧化钠溶液。

水银法包括电解和解汞两部分。电解室中没有隔膜，阳极用石墨或金属阳极，阴极则用汞。在阳极上析出氯，在阴极上 $Na^+$ 放电并与汞生成钠汞齐。将钠汞齐从电解室引入解汞室分解并与水生成 NaOH 和 $H_2$。生成的汞送回电解室循环利用。水银法中，电解室产生氯，解汞室产生氢和苛性钠溶液，溶液不含氯化钠。

离子交换膜法是选用具有选择性的离子交换膜来隔开阳极和阴极。离子交换膜是阳离子透过性的，只允许 $Na^+$ 和水透过交换膜向阴极迁移。所以离子交换膜法从阳极室得到氯，从阴极室得到氢和氢氧化钠溶液，NaOH 含量为 17% ~ 28%，基本上不含氯化钠。离子交换膜法兼有隔膜法和水银法的优点，没有污染问题，是第三代电解法。

## 一、电解制碱原理

NaCl 水溶液电解时，阴离子 $Cl^-$ 和 $OH^-$ 向阳极迁移，阳离子 $Na^+$ 和 $H^+$ 向阴极迁移。

通过控制适当的电解条件，可以实现在阳极上析出氯气，在阴极区得到 NaOH。

1. 法拉第定律

法拉第第一定律——电解质溶液通电时，电极上析出物质的量与通过电

解液的电量成正比。电量是电流 $I$ 与通电时间 $\tau$ 的乘积。

$$M = kQ = kI\tau \tag{3-20}$$

式中 $M$——电极上析出物的量，g；

$k$——比例系数；

$Q$——电量，C(库仑)；

$I$——电流，A；

$\tau$——时间，s。

法拉第第二定律——相同的电量通过不同的电解质时，电极上析出的物质的量与其化学当量成正比。换言之，析出 1 克当量的任何物质都消耗相同数量的电量，该电量称为法拉第常数 $F$，$F = 96500C$。

根据法拉第第二定律可以计算电解 NaCl 水溶解时，1C 的电量产生氯气和 NaOH 的理论产量分别为 0.367mg 和 0.414mg。由于有副反应等原因，实际产量总比理论产量低。实际产量与理论产量之比称为电流效率。现代氯碱生产的电流效率为 95% ~ 97%。

2.电极反应

NaCl 水溶液中，存在 $Na^+$、$H^+$、$Cl^-$、$OH^-$。直流电通过时，发生电极反应。

用石墨或金属阳极，阳极上析出氯：

$$2Cl^- - 2e \longrightarrow Cl_2 \tag{3-21}$$

阴极区生成烧碱：

$$Na^+ + OH^- \longrightarrow NaOH \tag{3-22}$$

用铁阴极时，阴极上析出氢气。用汞阴极时，阴极形成钠汞齐而不析出氢。电解总反应式为：

$$2NaCl + 2H_2O \longrightarrow Cl_2 + H_2 + 2NaOH \tag{3-23}$$

3.理论分解电压 $E$

电解时，要使指定的物质在电极上析出，必须外加电压。理论上，此电压只要等于或稍大于该物质的电极电位，即等于阳、阴极电极电位之差。

物质的电极电位可用能斯特公式或吉布斯一亥姆霍兹公式计算。依此可以求出电解食盐水的理论分解电压。

4.过电位 $E_S$

过电位是离子在电极上的实际放电电位与理论放电电位的差值。有气体析出的电极反应存在不同程度的过电位。由于过电位的存在，在电解食盐水时，阳极上析出 $Cl_2$ 而不是 $O_2$，因为 $Cl_2$ 的过电位比 $O_2$ 小（在石墨电极上）。

5.槽电压和电能效率

电解槽两电极上所加电压叫槽电压，用 $E_{槽}$ 表示：

$$E_{槽} = E + E_S + \Delta E_L + \Delta E_R \tag{3-24}$$

式中　$E$——理论分解电压；

$E_s$——过电位；

$\Delta E_L$——电流通过电解槽的电压降；

$\Delta E_R$——电流通过电极、导线、接点等的电位降。

理论分解电压与糟电压之比称为电压效率 $\eta_E$，即

$$\eta_E = \frac{E}{E_{槽}} \times 100\% \tag{3-25}$$

电能效率 $\eta$ 平为电压效率 $\eta_E$ 与电流效率 $\eta$ 的乘积：

$$\eta_E = \eta_E \cdot \eta_I \tag{3-25}$$

也可写成

$$\eta = \frac{\text{生产 } 1t \text{ 烧碱理论电能消耗}}{\text{生产 } 1t \text{ 烧碱实际电能消耗}} \tag{3-27}$$

隔膜法的电压效率在 60% 左右。

## 二、隔膜法电解

隔膜法电解过程包括盐水精制、电解、氯气及氢气干燥、稀碱液浓缩和固碱工序，工艺流程如图 3-14 所示。

食盐（含回收盐）在溶盐槽中连续溶化制得近饱和盐水，通过预热器加热到 70℃后送往精制槽，加入纯碱、烧碱和氯化钡，使 $Ca^{2+}$、$Mg^{2+}$ 和 $SO_4^{2-}$ 形成沉淀。在澄清槽中加入絮凝剂（如苛化淀粉、聚丙烯酰铵、羧甲基纤维素等）以加速悬浮物的沉淀。澄清的精盐水再经砂滤后，预热到 65～70℃，送入重饱和器，加入电解液蒸发时析出的精盐，使盐水浓度增至 315～325kg/$m^3$，用盐酸酸化至 pH = 3～5（以减少氯在阳极区溶液中的溶解），送去电解槽电解。

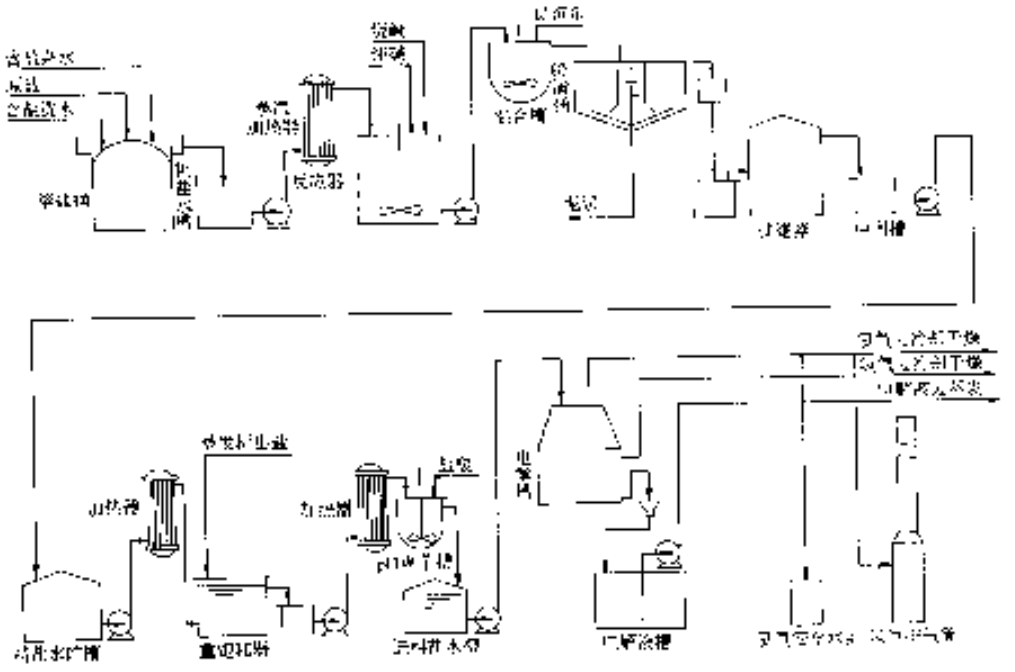


图 3－14　隔膜法盐水精制和电解工艺流程

电解槽的液位由精盐水高位槽保持恒定，槽内温度为 90℃。电解槽多台串联(40～60 台)，槽电压为 3.7～4.2V。生成的氯气引入氯气总管，送往氯处理工段。为防止氯的泄漏，阳极室保持 20～30Pa 负压。阴极室引出的氢气纯度可达 99%，为防止空气混入氢气中，氢气输送管保持正压。

电解液含 NaOH 约 10%～12%(120～145kg·$m^{-3}$)，此外还含有 NaCl 约 190～210kg·$m^{-3}$，少量的 $Na_2SO_4$ 和 $NaClO_3$。电解液送去蒸发浓缩，经三效蒸发器浓缩到 30%或 42%成为商品烧碱，或再在浓缩锅内熬制成固体烧碱。

隔膜法电解槽曾采用过水平隔膜槽，因缺点较多，后被淘汰。现在采用的是直立式的，其典型代表是虎克型电解槽，如图 3－15 所示。电极和隔膜都是直立排列的。电解时阳极上析出氯气，阴极上析出氢，水离解生成的 $OH^-$ 在阴极室积累，与阳极区渗透扩散的 $Na^+$ 形成 NaOH。

电解槽由阴极箱体、阳极座、槽盖和槽底 4 部分组成。

阳极材料以往主要采用石墨，因极易损耗，现已改用金属阳极。金属阳

极是以金属钛为基体，在基体上涂上活化层构成的。一般活化层分为钌金属涂层和非钌金属涂层，最常用的是钌－钛涂层和钌铱涂层。采用金属阳极是氯碱生产中重要的技术进步。

阴极材料常用的是铁，用铁丝编成阴极网袋或用铁板冲孔焊成。

电解槽中的隔膜分为机械膜和化学膜。石棉、改性石棉隔膜、陶瓷、纤维织物、多孔塑料等，利用孔隙的物理作用限制物质通过隔膜的扩散，对离子的通过没有选择性，属于机械膜。离子交换膜对离子的通过有选择性，称为化学膜。隔膜电解槽采用的是机械膜，目前以改性石棉隔膜和合成材料隔膜（氟塑料隔膜）为主。

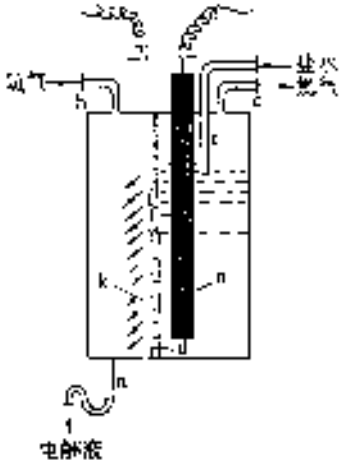


图 3－15　立式隔膜电解槽示意图

a－阳极；d－隔膜；k－铁阴极

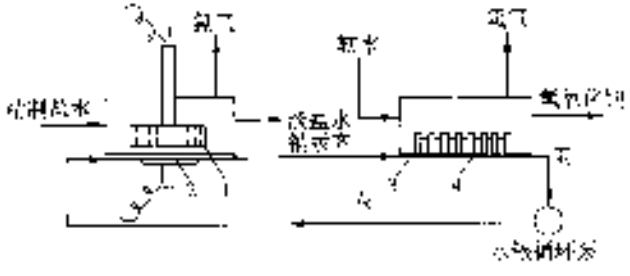


图 3－16　水银电解槽的电解与解汞

1－阳极；2－水银阴极；3－解汞板；4－钠汞齐

## 三、水银法电解

水银法的不同之处在于采用的阴极材料是水银，水银电解槽由两个相联接的部分——电解室与解汞室组成。氯气在电解室产生，烧碱与氢气则在解汞室产生。

如图 3－16 所示，精盐水进入电解室后，$Cl^-$ 在阳极上放电并析出氯气，$Na^+$ 在汞阴极上放电并生成钠汞齐（$NaHg_n$）。电解室的底板是钢制的，联接有导电铜排。电解室稍有坡度，汞覆盖满底板，顺着坡度流动，从电解室尾部离开进入解汞室，新鲜的汞不断补充。食盐水也缓慢沿同方向流动，因 NaCl 被电解而变淡。淡盐水从电解室上部流出，送去化盐和精制，再返回电解室使用。

解汞室的位置低于电解室，底部也稍带坡度，钠汞齐依重力流入解汞室，室底排列有栅状石墨板，称为解汞板，起加速钠汞齐分解的作用。钠汞齐在顺坡度流动过程中与水作用，分解出氢气和 NaOH。分解出的汞流出解汞室，用循环泵提升送回电解室。

由于电解和解汞分开，电解室中不产生 $H_2$ 和 NaOH，消除了 $Cl_2$ 与 NaOH 相互作用的可能，也避免了 $H_2$ 与 $Cl_2$ 的混合。此外，解汞可以直接得到高纯度的、质量分数为 45%～50%的液体烧碱，但是，水银法用汞作阴极材料，不可避免地产生含汞废气、废液和废渣，造成环境污染，产品也夹杂有汞。因此，该法已逐渐被淘汰。

## 四、离子交换膜电解

### （一）基本原理

离子交换膜（IEM 或 IM）是对溶液中离子有选择性透过的高分子材料膜。氯碱电解槽选用的是阳离子交换膜，它能使阳离子（$Na^+$）通过，而排斥带负电的阴离子（$Cl^-$）。离子交换膜电解与普通隔膜电解的比较示于图 3－17。$Cl^-$ 不能透过离子交换膜，阴极室得到的是不含 NaCl、高纯度的烧碱溶液。

目前工业采用的离子交换膜有全氟磺酸型和全氟羧酸型阳离子交换树

脂。对离子交换膜的工艺要求是：化学稳定性好，能够耐 $Cl^2$、$ClO^-$ 和酸碱腐蚀；机械稳定性好，保持尺寸稳定和膜面平整；阳离子选择透过性好，能透过 $Na^+$ 和 $H_3O^+$，阻止 $Cl^-$ 进入阴极室，对 OH 进入阳极室也起一定阻止作用；膜电阻低。

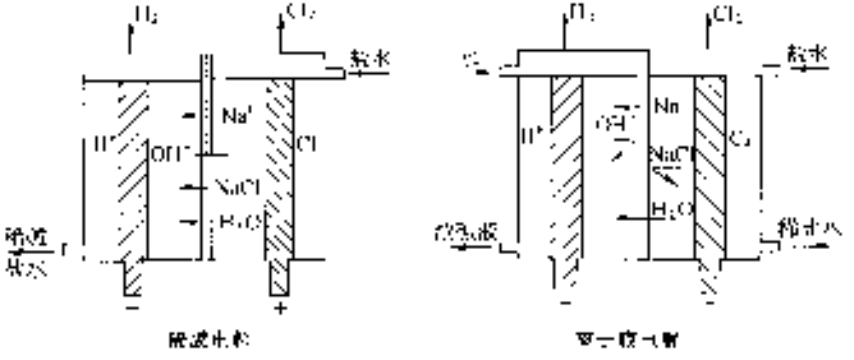


图 1－17　离子交换膜电解示意

（二）离子膜电解槽

工业化的离子膜电解槽是由多个单元组装而成的。根据单元的结构不同，分为单极式和复极式（双极式）。单极式是将阳极和阴极各自组成可拆卸的单元，如同板框压滤机中板和框一样，将“阴极—框—膜—框—阳极—框”顺序组装而成离子膜电解槽，各单元可用并联或串联组成一组电解槽。单极式电解槽各单元间要用导线联接，耗用材料多，电阻大。复极式电解槽按“阴极—空间—隔板—空间—阳极”组成一个单元。组装时除末端用两块压紧板外，将“单元—膜—单元—膜”顺序组装而成离子膜电解槽。复极式电解槽的基本结构如图 3－18 所示。

离子膜电解槽中，阳极和阳极室材料是钛或复钛的钢，阴极和阴极室用钢，隔板用衬钛钢板。也有的用聚丙烯制造槽框。各单元底部有液体（盐水和纯水）进口管，项部有液体（淡盐水和碱液）和气体（氢和氯）出口管。

在隔膜法、水银法和离子膜法这三种电解法中，离子膜法的能耗和建设投资是最少的；质量方面，离子膜法制得的碱液、氢、氯的质量优于隔膜法，接近或等于水银法而不含汞；没有汞、石棉污染等公害。是目前最好的方法。

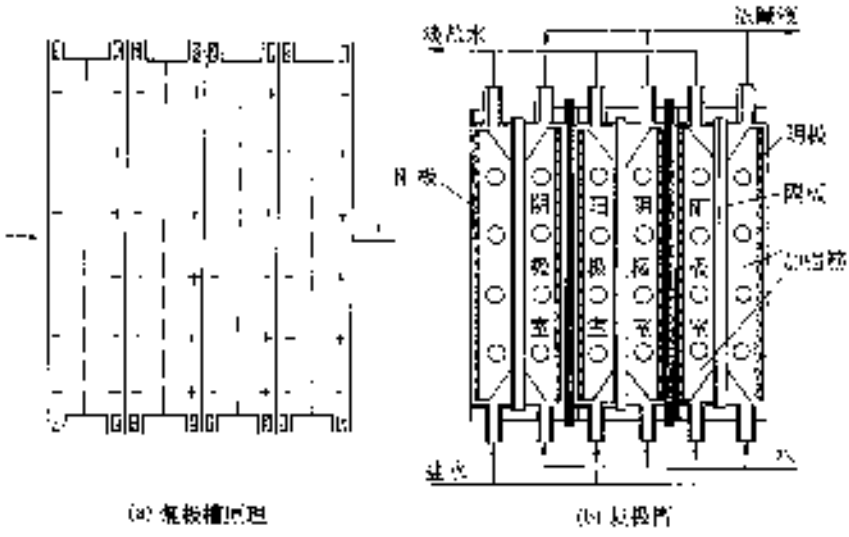


图 3－18　复极式电解槽结构

## (三)工艺流程

如图 3－19 所示,将原盐化盐后按传统方法进行盐水精制,把一次精盐水经微孔烧结炭素管式过滤器进行过滤后,再经螯合离子交换树脂塔进行二次精制,使盐水中钙、镁含量降到 0.002% 以下。将二次精盐水电解,于阳极室生成氯气。阳极室盐水中的 $Na^+$ 通过离子膜进入阴极室与阴极室的 $OH^-$ 生成 NaOH,$H^+$ 直接在阴极上放电生成氢气。电解过程中向阳极室加入适量的高纯度盐酸以中和返迁的 $OH^-$,阴极室中应加入所需的纯水,在阴极室生成的高纯烧碱质量分数为 35%,可直接作为液碱产品,也可以进一步熬浓。制得团体烧碱。

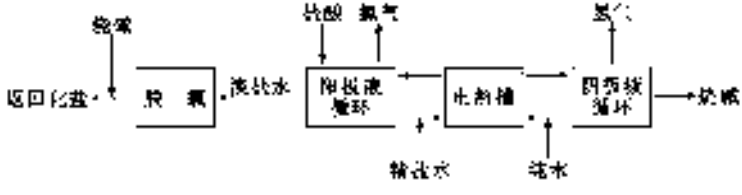


图 3－19　离子交换膜法工艺简图

## (四)SPE 电解槽

SPE(Solid Polymer Electrolyte)电解槽技术最早是 1958 年用于宇宙飞船的燃料电池,之后成功地用于电解水制氢和氧,1979 年有报道将此技术用于盐

水电解，但并未工业化。SPE 电解槽与离子膜电解槽相比，又有重大创新，因此被称为第四代电解槽。

SPE 电解槽主要由聚合物电解质、电催化系统和导电系统 3 部分组成。聚合物电解质采用水合固体聚合物阳离子交换膜，称为 SPE 膜，是含水 15% ~ 35% 的全氟磺酸型或全氟羧酸型阳离子交换膜。电催化系统即指电解槽的阳极和阴极，其电极与现有电解槽的电极有很大不同，呈多孔隙粉末状，具有极大的活性表面和良好的电催化性能。阳极用钌 – 钛、钌 – 铱氧化物与聚四氟乙烯粘合，压嵌在膜的表面上，膜与阳极间没有空隙。阴极由镍粉与聚四氟乙烯粘合，压嵌在膜的另一面上。导电系统即电流收集器，其作用是将电流均匀地分布到电极上，由金属网组成并紧贴在电极上，阳极一侧用铌钛网涂铂，阴极一侧用镍网或钢网。

在离子膜电解槽中，电极与离子膜之间有空间距离。而 SPE 电解槽中，电极与膜紧压在一起，氯气和氢气是从具有极大表面的多孔电极上产生的（见图 3 – 20）。由于电极与膜之间没有空隙，消除了盐水间的电压降和气泡的干扰；由于有极大的活性表面和良好的电化学性能，适用于高电流密度而不会引起过电位增大。SPE 电解槽的槽电压比离子膜可降低 0.5 ~ 1V，性能有显著提高。

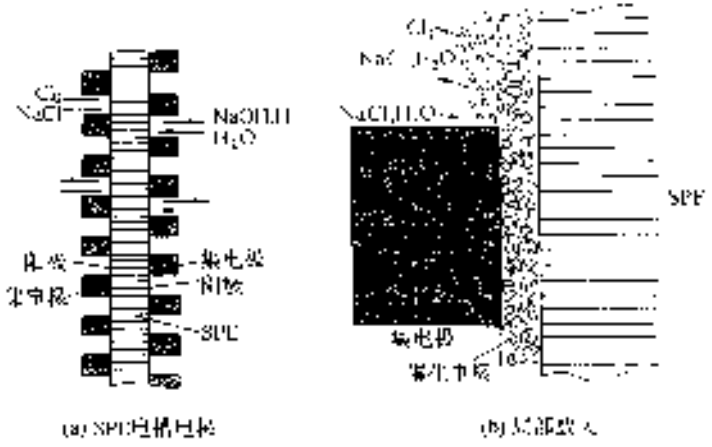



图 3 – 20　SPE 电极与膜示意图

# 第四章　石油化学工业生产工艺设计

## 第一节　概　　述

### 一、石油化学工业的含义

石油化学工业简称石油化工，是化学工业的主要组成部分，在国民经济中占有极重要的地位，发挥着重要作用，是我国的支柱产业之一。

石油化工广义上也包括天然气化工，指以石油和天然气为原料，生产石油产品和石油化工产品的加工工业。石油产品又称油品，主要包括各种燃料油（汽油、煤油、柴油等）和润滑油以及液化石油气、石油焦炭、石蜡、沥青等。生产这些产品的加工过程常被称为石油炼制，简称炼油。石油化工产品以炼油过程提供的原料进一步化学加工获得。生产石油化工产品的第一步是时原料油和气（如丙烷、汽油、柴油等）进行裂解重整等过程，生成以乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯为代表的基本有机化工原料。第二步是以基本有机化工原料生产多种有机化工原料（约 200 多种）及合成材料（塑料、合成纤维、合成橡胶）。这两步产品的生产属于石油化工的范围。有机化工原料继续加工可制得更多品种的化工产品，习惯上不归入石油化工的范围。

### 二、石油化工的发展

石油化工的发展与石油炼制工业、以煤为基本原料生产化工产品和三大合成材料的发展有关。石油炼制起源于 19 世纪 20 年代。20 世纪 20 年代汽车工业的飞速发展带动了汽油生产。为扩大汽油产量，以生产汽油为目的的

热裂化工艺开发成功，随后，40 年代催化裂化工艺开发成功，加上其他加工工艺的开发，形成了现代石油炼制工艺。

为了利用五油炼制副产的气体，1919 年美孚开始以丙烯生产异丙醇，异丙醇被认为是第一个石油化工产品。

20 世纪 50 年代，在裂化技术的基础上开发了以制取乙烯为主要目的的烃类水蒸气高温裂解（简称裂解）技术，裂解工艺的发展为发展石油化工提供了大量原料。同时，一些原来以煤为基本原料（电石、煤焦油）生产的产品陆续改由石油和天然气为基本原料，如氯乙烯等。

在 20 世纪 30 年代，高分子合成材料大量问世。按工业生产年代排序为：1931 年为氯丁橡胶和聚氯乙烯；1933 年为高压法聚乙烯；1935 年为丁腈橡胶和聚苯乙烯；1937 年为丁苯橡胶；1939 年为尼龙 66。第二次世界大战后石油化工技术继续快速发展，1950 年开发了腈纶，1953 年开发了涤纶，1957 年开发了聚丙烯。

石油化工高速发展的原因是：有大量廉价的原料供应（20 世纪 50 ~ 60 年代，原油约 15 $\$ \cdot t^{-1}$）；有可靠的、有发展潜力的生产技术；产品应用广泛，开拓了新的应用领域。原料、技术、应用 3 个因素的综合，实现了由煤化工向石油化工的转换，完成了化学工业发展史上的一次飞跃。

20 世纪 70 年代以后，原油价格上涨（1996 年约 170 $\$ \cdot t^{-1}$），石油化工发展速度下降，新工艺开发趋缓，并向着采用新技术，节能，优化生产操作，综合利用原料，向下游产品延伸等方向发展。一些发展中国家大力建立石油化工工业，使发达国家在这方面所占的比重下降。

## 三、石油化工在国民经济中的作用

### （一）石油化工是燃料的主要供应者

石油化工，主要指石油炼制生产的汽油、煤油、柴油、重油、炼厂气以及天然气，是当前主要燃料的供应者。我国 1999 年生产燃料油约 $1 \times 10^8$ t。目前，全世界石油和天然气消费量约占总能耗量的 60%；我国因煤炭使用量大，石油的消耗量不到 20%。

石油化工提供的燃料主要用作汽车、拖拉机、飞机、轮船、锅炉的燃料，部分用作民用燃料。

(二)石油化工是材料工业的支柱之一

金属材料、无机非金属材料和高分子材料,被称为三大材料。全世界石油化工提供的高分子合成材料目前产量约 $2\times10^{8}$ t,1999 年我国产量已超过 $1\times10^{7}$ t。

除合成材料外,石油化工还提供了绝大多数的有机化工原料。在属于化工领域的范畴内,除化学矿物提供的化工产品外,石油化工生产的原料,在各个部门大显身手。

(三)石油化工促进了农业的发展

农业是我国国民经济的基础产业。石油化工提供的氮肥占化肥总量的 80%,农用塑料薄膜的推广使用,加上农药的合理使用以及农业机械所需各类燃料,形成了石化工业支援农业的主力军。

(四)各工业部门离不开石化产品

现代交通工业的发展与燃料供应息息相关,可以说,没有燃料,就没有现代交通工业。

金属加工、各类机械毫无例外需要各类润滑材料及其他配套材料,消耗了大量石化产品。全世界润滑油脂产量约 $2\times10^{7}$ t,我国约 $2\times10^{6}$ t。

建材工业是石化产品的新领域,如塑料管材、门窗、铺地材料、涂料等被称为化学建材。

轻工、纺织工业是石化产品的传统用户,新材料、新工艺、新产品的开发与推广,无不有石化产品的身影。

当前,高速发展的电子工业以及诸多的高新技术产业,对石化产品,尤其是以石化产品为原料生产的精细化工产品提出了新要求,这对发展石化工业是个巨大的促进。

(五)石化工业的建设和发展离不开各行各业的支持

国内外的石化企业都是集中建设一批生产装置,形成大型石化工业区。在区内,炼油装置为“龙头”,为石化装置提供裂解原料,如轻油、柴油,并生产石化产品 裂解装置生产乙烯、丙烯、苯、甲苯、二甲苯等石化基本原料 根据需要建设以上述原料为主生产合成材料和有机原料的系列生产装置,其产品、原料有一定比例关系。如要求年产 $3\times10^{5}$ t 乙烯,粗略计算,约需裂解原料 $12\times10^{5}$ t,对应炼油厂加工能力约 $25\times10^{5}$ t,可配套生产合成材料和基本有

机原料$(8\sim9)\times10^5$t。由此可见,建设石化工业区要投入大量资金,厂区选择适当,不但要保证原料和产品的运输,而且要有充分的电力、水供应以及其他配套的基础工程设施。各生产装置需要大量标准、定型的机械、设备、仪表、管道和非定型专用设备。制造机械设备涉及材料品种多,要求各异,有些重点设备高度超过 50m,单件质量几百吨;有的要求耐高压,有的需要耐热1000℃以上,有的要求耐冷 -150℃。有些关键设备需在国际市场采购。所有这些都需要冶金、电力、机械、仪表、建筑、环保各行各业支持。

石化行业是技术密集型产业,生产方法和生产工艺的确定,关键设备的选型、选用、制造等一系列技术,都要求由专有或独特的技术标准所规定,如从国外引进,要支付专利或技术诀窍使用费。委托设计,外购材料和设备,聘请外方技术人员都需要支付专门费用。因此,只有加强基础学科,尤其是有机化学、高分子化学、催化、化学工程、电子计算机、自动化等方面的研究工作,加强相关专业技术人员的培养,使之掌握和采用先进科研成果,再配合相关的工程技术,石化工业才有可能不断发展,登上新台阶。

## 第二节　石油炼制

### 一、概述

#### (一)石油的组成与性质

石油又称原油,是从地下深处开采的棕黑色可燃粘稠液体。石油是古代海洋或湖泊中的生物经过漫长的演化形成的混合物,与煤一样属于化石燃料。

石油的性质因产地而异,密度为 $0.8\sim1.0\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$,粘度范围很宽,凝固点差异很大(-60~30℃),沸点范围为常温到 500℃以上,可溶于多种有机溶剂,不溶于水,但可与水形成乳状液。

组成石油的化学元素主要是碳(83%~87%)、氢(11%~14%),其余为硫(0.06%~0.8%)、氮(0.02%~1.7%)、氧(0.08%~1.82%)及微量金属元

素(镍、钒、铁等)。由碳和氢形成的烃类构成石油的主要组成部分,约占95%~99%,含硫、氧、氮的化合物对石油产品有害,在石油加工中应尽量除去。

不同产地的石油中,各种烃类所占比例相差很大,这些烃类主要是烷烃、环烷烃、芳香烃。通常称以烷烃为主的石油为石蜡基石油 称以环烷烃、芳香烃为主的为环烷基石油 介于二者之间的称为中间基石油。

我国主要原油的特点是含蜡较多,凝固点高,硫含量低,镍、氮含量中等,钒含量极少。除个别油田外,原油中汽油馏分较少,渣油占 1/3。组成不同的石油,加工方法有差别,产品的性质也不同,应当物尽其用。

大庆原油的主要特点是含蜡量高,凝固点高,硫含量低,属低硫石蜡基原油。

(二)石油炼制工业的发展

石油的发现、开采和直接利用由来已久,加工利用逐渐形成,石油炼制(简称炼油)工业始于 19 世纪 30 年代,到 20 世纪 40~50 年代形成的现代炼油工业,是最大的加工工业之一。

19 世纪 30 年代起,陆续建立了石油蒸馏工厂,产品主要是灯用煤油,汽油尚无用途当废料抛弃。19 世纪 70 年代建造了润滑油厂,并开始把蒸馏得到的高沸点油做锅炉燃料。

19 世纪末内燃机的问世使汽油和柴油的需求猛增,仅靠原油的蒸馏(即原油的一次加工)不能满足需求,于是诞生了以增产汽油、柴油为目的,综合利用原油各种成分的原油二次加工工艺。如 1913 年实现了热裂化,1930 年实现了催化裂化,1940 年实现了催化重整,此后加氢技术也迅速发展,这就形成了现代的石油炼制工业。20 世纪 50 年代以后,石油炼制为化工产品的发展提供了大量原料,形成了现代的石油化学工业。

1999 年全世界的石油加工能力为 $38\times10^8$ t,我国为 $1.5\times10^8$ t。大型炼油厂的年加工能力已超过 $1\times10^7$ t。

## 二、石油产品

石油产品可分为 石油燃料、石油溶剂与化工原料、润滑剂、石蜡、石油沥青、石油焦等 6 类。其中,各种燃料产量最大,约占总产量的 90% 各种润滑

剂品种最多，产量约占 5%。各国都制订了产品标准，以适应生产和使用的需要。

汽油是消耗量最大的品种。汽油的沸点范围（又称馏程）为 30～205℃，密度为 0.70～0.78g·ml$^{-1}$，商品汽油按其在气缸中燃烧时抗爆震燃烧性能的优劣区分，标记为辛烷值 70、80、90 或更高。号愈大，性能愈好。汽油主要用作汽车、摩托车、快艇、直升飞机、农林用飞机的燃料。商品汽油中掺入添加剂（如抗爆剂）以改善使用和贮存性能。

喷气燃料主要供喷气式飞机使用。沸点范围为 60～280℃或 150～315℃（俗称航空煤油）。为适应高空低温高速飞行需要，这类油要求发热量大，在 －50℃不出现固体结晶。

煤油沸点范围为 180～310℃，主要供照明、生活炊事用。要求火焰平稳、光亮而不冒黑烟。目前产量不大。

柴油沸点范围为 180～360℃和 350～400℃两类。对石油及其加工产品，习惯上对沸点或沸点范围低的称为轻；相反称为重。故上述前者称为轻柴油，后者称为重柴油。商品柴油按凝固点分级，如 10、－20 等，表示最低使用温度。柴油广泛用于大型车辆、船舰。由于高速柴油机（汽车用）比汽油机省油，柴油需求量增长速度大于汽油，一些小型汽车也改用柴油。对柴油质量要求是燃烧性能和流动性好。燃烧性能用十六烷值表示，愈高愈好，大庆原油炼制的柴油十六烷值可达 68。高速柴油机用的轻柴油十六烷值为 42～55，低速的在 35 以下。

燃料油用作锅炉、轮船及工业炉的燃料。商品燃料油用粘度大小区分不同牌号。

石油溶剂用于香精、油脂、试剂、橡胶加工、涂料工业作溶剂，或清洗仪器、仪表、机械零件。

从石油制得的润滑油约占总润滑剂产量的 95%以上。除润滑性能外，还具有冷却、密封、防腐、绝缘、清洗、传递能量的作用。产量最大的是内燃机油（占 40%），其余为齿轮油、液压油、汽轮机油、电器绝缘油、压缩机油，合计占 40%。商品润滑油按粘度分级，负荷大、速度低的机械用高粘度油，否则用低粘度油。炼油装置生产的是采取各种精制工艺制成的基础油，再加多种添加剂，因此具有专用功能，附加产值高。

润滑脂俗称黄油，是润滑剂加稠化剂制成的固体或半流体，用于不宜使用润滑油的轴承、齿轮部位。

石油蜡包括石蜡（占总消耗量的 10%）、地蜡、石油脂等。石蜡主要做包装材料、化妆品原料及蜡制品，也可作为化工原料生产脂肪酸（肥皂原料）。

石油沥青主要供道路、建筑使用。

石油焦用于冶金（钢、铝）、化工（电石）行业做电极。

除上述石油商品外，各个炼油装置还得到一些在常温下是气体的产物，总称炼厂气，可直接做燃料或加压液化分出液化石油气，可作燃料或化工原料。

炼油厂提供的化工原料品种很多，是有机化工产品的原料基地，各种油、炼厂气都可按不同的生产目的、生产工艺选用。常压下的气态原料主要制乙烯、丙烯、合成氨、氢气、乙炔、炭黑等。液态原料（液化石油气、轻汽油、轻柴油、重柴油）经裂解可制成发展石油化工所需的绝大部分基础原料（乙炔除外），是发展石油化工的基础。目前，原油因高温结焦严重，还不能直接生产基本有机原料。炼油厂还是苯、甲苯、二甲苯等重要芳烃的提供者。

最后应当指出，汽油、航空煤油、柴油中或多或少搀有添加剂以改进使用或贮存性能。各个炼油装置生产的产物都需按商品标准加入添加剂进行调和方能作为商品使用。石油添加剂用量少，功效大，属化学合成的精细化工产品，是发展高档产品所必需的，应大力发展。

## 三、主要炼油工艺简介

炼油厂因生产规模、原料油性质、产品需求不同，建有不同的加工装置，基本的加工工艺为：常减压蒸馏、催化裂化、催化重整、石油焦化、加氢裂化、炼厂气加工、石油产品精制等。同一种加工工艺，也可采用不同的技术。造成这一现象的原因是炼油技术发展较快，催化剂更新换代快，各地原料性质不一致。

### （一）常压蒸馏和减压蒸馏

常压蒸馏阳减压蒸馏习惯上合称为常减压蒸馏，被称为炼油工艺的“龙头”。常减压蒸馏直接加工原油，它的加工能力被称为原油加工能力或炼油厂生产规模。大型炼油厂的常减压能力已超过每年 $1 \times 10^7$ t，主要设备直径

10m 以上。

常减压蒸馏基本上属于物理化学过程。原料油在蒸馏塔内按挥发能力分成沸点范围不同的油品(称为馏分),这些油有的经调和、加添加剂后以产品形式出厂,相当大的部分是后续加工的原料,因此,常减压蒸馏又称为原油的一次加工。

常减压蒸馏通常包括 3 个工序:原油的脱盐、脱水;常压蒸馏;减压蒸馏。

原油的脱盐、脱水又称预处理。从油田送往炼油厂的原料往往含有盐(主要是氯化物)、带水(溶于油成呈乳化状态),可导致设备的腐蚀,在设备内壁结垢和影响成品油的组成,需在加工前脱除。常用的办法是加破乳剂和水,使油中的水聚集,并从油中分出,而盐分溶于水中,再加以高压电场配合,使形成的较大水滴顺利除去。

常压蒸馏的目的是把原油按沸点范围分为汽油、煤油、柴油各个馏分,这些馏分直接由塔内分出,故称直馏馏分,塔底残余油称为常压渣油,又称重油,作为减压蒸馏或二次加工的原料。常压蒸馏的主要操作条件是:蒸馏塔塔顶压力接近常压,塔内各处温度与原油的组成和产品要求有关,塔底温度约为 350℃。

减压蒸馏是对常压渣油继续蒸馏分出有用的馏分。采用减压蒸馏操作是为了降低蒸馏温度,防止常压渣油在长时间下高温加热发生化学变化和结焦影响正常操作。减压蒸馏可蒸出柴油、润滑油和二次加工原料,塔底产物常压下沸点在 500℃以上,可制沥青、石油焦,也可作燃料。减压蒸馏塔塔顶压力为 2 ~ 8kPa(相当于大气压的 2% ~ 8%),塔底温度一般不超过 400℃。

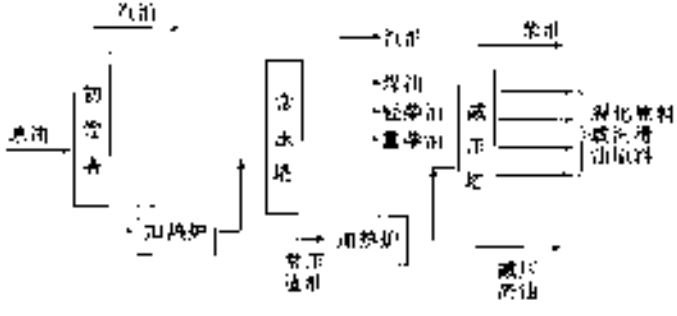



图 4 – 1　常减压蒸馏流程示意图

常减压蒸馏的流程示意图见图 4－1。

经脱水、脱盐的原油再经加热后进入初馏塔，塔顶蒸出轻汽油。塔底出料再加热至 370℃进常压塔，塔顶蒸出汽油馏分，塔的中部侧方开有 3 个出料口(侧线)，常压一线产品为煤油馏分，常压二线产品为轻柴油馏分，常压三线产品为重柴油馏分。

常压塔底的常压渣油经加热至 400℃后进入减压蒸馏塔，塔的真空由水蒸气喷射泵或机械式真空泵抽气形成。减压塔顶蒸出柴油馏分，侧线一般有 4 个。

原油经常减压蒸馏的产率主要取决于原油的性质。如大庆原油属于石蜡基石油，130℃以前汽油馏分的收率为 4.2%，130～240℃的喷气燃料馏分为 9.9%，240～350℃的轻柴油的馏分约 14.5%，三者合计只有 28.6%。350～500℃的馏分约 29.7%，减压渣油为 41.7%。山东胜利油田原油属于中间基石油，200℃以前馏分为 7%，200～350℃馏分约 18%，350～525℃馏分约 30%，减压渣油约 45%。这表明单靠常减压蒸馏无法满足对汽油、柴油的需求，需对 350℃以上的馏分继续加工，来增加汽油、柴油的供应，同时合理利用该馏分生产润滑油、石蜡、石油焦。这些加工被称为原油的二次加工。

(二)催化裂化

催化裂化是在热裂化的工艺基础上发展起来的。裂化过程是把沸点较高即分子中含碳原子数较多的原料在热、催化剂的作用下，分子发生断裂，由大分子转成较小分子，对应沸点、粘度下降的一种工艺。热裂化工艺因产品性能不好，目前已不再发展。

催化裂化是当前炼油厂提高原油加工深度，生产优质汽油、柴油最重要的工艺操作。国内炼油企业经济效益的 50%来自催化裂化。催化裂化的发展带动了催化化学、化学工程、催化剂制造工业的发展。

催化裂化的原料范围比较宽，主要是原油蒸馏或其他炼油装置的 350～540℃馏分的重质油，近期技术的发展是向原料油掺入更高沸点范围的渣油。催化裂化的汽油、煤油、柴油总收率约为 70%～80%，汽油质量好，柴油还需精制。副产的气体可作石油化工原料或生产优质汽油的原料。

催化裂化的催化剂对生产的影响很大。几十年来，催化剂虽然一直采用硅酸铝，但制法、结构、使用型式变化很多。早期是无定型的粉末，后来用微

球，现在是微球分子筛。催化裂化催化剂是催化剂工业产量最大的品种。

催化裂化工艺由 3 部分组成：原料油催化裂化、催化剂再生、产物分离。依催化裂化反应器和催化剂再生器的型式及相对安装位置的不同，可有不同的装置类型。催化裂化的反应温度为 480 ~ 530℃，反应压力为 0.14MPa（表压）。

同轴式催化裂化的反应器。再生器见图 4 – 2。

原料油经加热后进入提升管反应器，与来自再生器的高温催化剂（600 ~ 730℃）接触并立即汽化，油气携带催化剂一起向上流动，边流动，边反应（约 2 ~ 4S），出提升管后进入沉降器，经气 – 固分离后气态形式的产物从沉降器顶部排出进入油的分馏系统；沉降下来的固体催化剂进入催化剂再生器，通入空气烧去催化剂表面的积炭（俗称烧焦）完成催化剂的再生过程，烧焦产生的烟气经回收能量后放空。




图 4 – 2　催化裂化的同轴提升管反应器和再生器

催化裂化的催化剂和再生系统的催化剂都处于流动状态，在流动中完成预定的工艺操作。这一循环体系的正常运转除稳定操作、生产合格油品外，还要回收再生催化剂（焦炭燃烧）时的大量热能，因此要求良好的控制系统和优质的关键设备（反应器、再生器、空气压缩机、烟气汽轮机等），并配以训练有素的操作人员。

催化裂化所得的产物经分馏后可得到气体、汽油、柴油和重质馏分油。有部分油返回反应器继续加工称为回炼油。

催化裂化操作条件的改变或原料波动,可使产品组成波动。多产汽油时反应温度稍高(510℃),气体产物也随之增多;多产柴油时反应温度稍低(475℃),气体较少。原料变化时催化剂易中毒,表面结焦多,再生放热量大,油品的产率下降。

(三)催化重整

催化重整(简称重整)是在催化剂和氢气存在下,将常压蒸馏所得的轻汽油转化成含芳烃较多的重整汽油的过程。如果以 80 ~ 180℃馏分为原料,产品为高辛烷值汽油;如果以 60 ~ 165℃馏分为原料油,产品主要是苯、甲苯、二甲苯等芳烃,经分离后可作化工原料,是当前最主要的上述芳烃的来源。重整过程副产氢气,可作为炼油厂加氢操作的氢源。

从化学反应来分析,重整过程主要是把含 6 ~ 9 个碳原子的链烷烃和环烷烃转化成相应同碳原子数的芳香烃,常被称为芳构化。因此,对原料组成有要求,碳原子数太高或太低都不适合,原料中环烷烃易转成芳烃,烷烃较难,要求烷烃尽可能转成芳烃,需采用较苛刻的条件。

重整过程使用的催化剂是铂(加有铼、铱等)分散在氧化铝上,还需要有氟或氯的化合物调节其酸性。原料油的不饱和烃(烯烃)、水、砷、铅、铜、硫、氮能使催化剂中毒,故需在重整反应前除去。重整的反应条件是:反应温度为 490 ~ 525℃,反应压力为 1 ~ 2MPa。

重整的工艺过程可分为原料预处理和重整两部分,生产芳烃需再配分离部分(通常称芳烃抽提)。

重整装置因催化剂的再生方法不一而有不同的型式。我国大部分采用半再生式,即反应一段时间催化剂性能下降到某一水平时,停止进原料,对催化剂用含少量氧气的氮气在高温下再生,再生合格后重新进原料。循环再生型是多个反应器,每个反应器都可从生产线上切换出进行再生而不影响整个生产。连续再生型是催化剂在反应器和再生器内流动,正常生产时只需部分催化剂抽出进行再生,再生后返回。

半再生式重整工艺流程示意图见图 4 – 3(图中未绘预处理部分)。

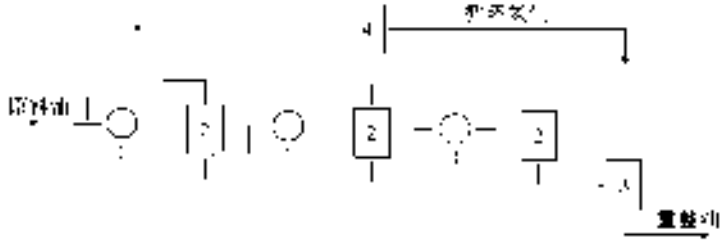


图 4－3　重整工艺流程示意图

1－加热炉；2－反应器；3－分离器；4－压缩机

重整原料的预处理包括从预分馏塔塔顶除去原料中沸点过低的部分，然后进入预加氢除去对催化剂有毒的含砷、铅、硫、氮、氧等化合物。对大庆油，由于含砷量较高（$0.9 \times 10^{-6}$），仅靠预加氢难以达到要求，需采用吸附剂脱砷。

重整反应强吸热，原料反应后温度下降，需加热再进入下一个反应器。通常用 3～4 个反应器串联来保证原料的转化率。反应后氢气与油分开，气体循环使用，油进行蒸馏得到重整汽油。

重整化合物主要由两类化合物组成，即芳香烃和非芳香烃（烷烃和环烷烃），它们相互溶解，沸点相近，有的仅差 0.6℃，不宜采用蒸馏的办法分离。为此加入溶剂（如二甘醇、三甘醇、环丁砜等）溶解芳香烃，实现芳烃与非芳烃的分离，故这些溶剂称为萃取剂，这个生产过程被称为芳烃萃取或芳烃抽提。

以用二甘醇萃取为例，萃取温度为 120～140℃，所用溶剂是原料质量的 15 倍。二甘醇溶解的芳烃通入水蒸气蒸馏分出芳烃，再经水洗、蒸馏得芳烃。二甘醇循环使用，非芳烃水洗除去溶剂后称抽余油。部分含水溶剂，经再生后循环使用。

抽提所得的芳烃是苯、甲苯、二甲苯为主的混合物，苯、甲苯采用蒸馏法分离。二甲苯有 3 种异构体，其中以对二甲苯需求量最大（制涤纶纤维），需采用专门的吸附法或冷冻结晶法分离。

（四）加氢裂化

加氢裂化和催化裂化不同之处在于过程是在高压、氢气存在下进行，相同之处是都需要催化剂，把重质原料转化成汽油、煤油、柴油和润滑油。

加氢裂化由于有氢存在，原料转化的焦炭少，可除去有害的含硫、氮、氧

的化合物，操作灵活，可按产品需求调整，产品收率较高（对汽油为 75%，对喷气燃料和柴油为 85%）而且质量好。但是由于操作压强高（10 ~ 20MPa），设备要求高，还需配置氢装置，应用不如催化裂化广泛。但从提高油品质量考虑，应适当加以发展。

加氢裂化的催化剂主要成分为钨、钼、钴、镍的硫化物，将它们负载在二氧化硅、氧化铝或分子筛上。

根据原料、产品和生产规模的不同，加氢裂化可采用一个或两个反应器，故称一段法或二段法。为防止含氮化合物使催化剂中毒，应在加氢裂化反应器前加氢精制原料油。流程示意图见图 4 – 4。

原料油、循环油及氢气混合物经加热进入反应器，反应压强为 10 ~ 20MPa，温度为 370 ~ 450℃，因反应放热量大，靠向反应器不同部位通入冷氢来控制温度。反应物经分离器分离成含氢气体和生成油，含氢气体加压后循环使用，生成油降压后进入蒸馏系统获得产品。

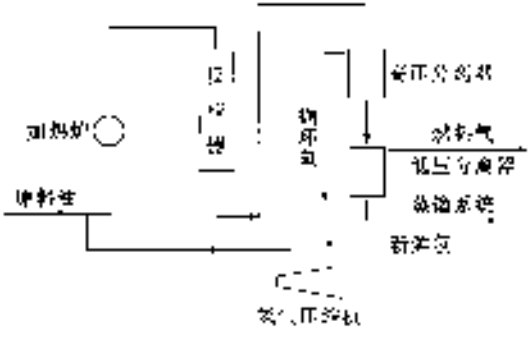


图 4 – 4　加氢裂化流程示意图

（五）延迟焦化

组成石油及各馏分的碳氢化合物，在隔绝空气加热时程度不同地要发生裂解，即大分子转化成小分子，产品的沸点下降，液体的粘度下降，一般是分子量大的分子容易裂解，所需要的反应温度低。裂化反应的最终产物是焦炭。当原料在高温下裂化时，还伴有脱氢、缩合等反应，原料、中间产物、产物彼此之间会发生多种化学反应生成分子量较高、含氢量较少的物质，最终可形成焦炭。前述的催化裂化、催化重整、加氢裂化是以液态产物为主，尽量避免生成焦炭造成物料损失，特别是要防止催化剂性能下降。

延迟焦化和以上各工艺不同，它是在较长反应时间下，使原料深度裂化，以生产固体石油焦炭为目的，同时获得气体和液体产物。由于分子量较大的物质易生成焦炭，故延迟焦化用的原料是高沸点的渣油。渣油含硫量大，导致焦化生产的汽油、柴油质量不高，杂质多，需精制后使用。

延迟焦化的主要操作条件是：原料加热后温度约 500℃，焦炭塔在稍许正压下操作。改变原料和操作条件可以调整汽油、柴油、裂化原料油、焦炭的比例。

延迟焦化的工艺流程示意图见图 4－5。

原料油在加热炉快速加热后进入焦炭塔进行裂化和缩合生焦反应。当塔内焦炭积累到一定高度后，原料再进入另一焦炭塔。充满焦的焦炭塔用水蒸气吹扫降温后，用水力除焦设备除去焦炭。焦炭塔排出物经分馏后可得各种汽油、柴油。

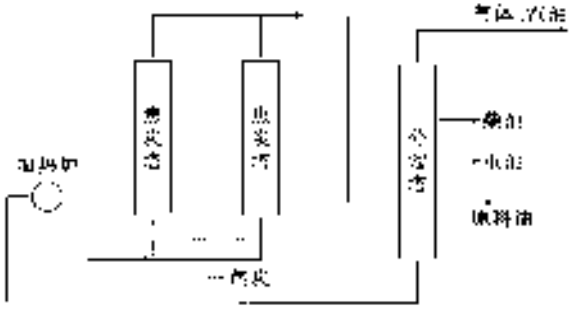


图 4－5　延迟焦化工艺流程示意图

(六)炼厂气加工

原油一次加工和二次加工的各生产装置都有气体产出，总称为炼厂气，各装置的产气量和组成并不相同。就组成而言，主要有氢、甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、丁烷和丁烯等。如不加以分离仅作为优质气体燃料用十分可惜。它们的主要用途是作为生产汽油的原料和石油化工原料以及用于生产氢气和氨。

气体加工的第一步是分离，甲烷是制氢和合成氨的原料，液化石油气(主要由丙烷、丙烯、丁烷、丁烯组成)和乙烷、乙烯除作燃料外，可作化工原料，用于生产汽油的主要是丙烯、丁烯和丁烷。

1.烷基化

烷基化过程是在催化剂氢氟酸的存在下,使异丁烷和丁烯或混合烯烃(丙烯、丁烯等)反应,生成高辛烷值汽油组分,用于调制航空汽油和高标号车用汽油。从化学反应看,烷基化仅是由两个不同的分子加合成一个分子,分子含碳原子数增多,分子量增加,沸点也提高,由常温下呈气态的原料转化成呈液体的产物,对综合利用炼厂气生产汽油有重要意义。根据环保要求,今后车用汽油要限制芳烃含量,烷基化汽油不含芳烃使用性能好,会有较大的发展。

烷基化使用氯氟酸时,反应温度为 20~40℃,压力为 0.7~1.2MPa。硫酸法与此法相似,但耗酸量大,副产大量稀酸,要求回收。

2.异构化

异构化是石油加工中常发生的反应之一。在前面介绍的装置中,除重整外,主要是以副反应的形式出现,对反应结果的影响不占主导地位。

异构化反应是原料分子内部结构发生变异,由一种结构型式转变成另一种结构型式,除产物外,反应过程中没有新物种生成。受化学反应规律限制,原料不能完全转化成产品。

炼油和化工装置采用异构化反应的目的是调整产品结构,把资源多、需求少的物质转化成资源少、需求量大的物质,如把间二甲苯转化成对二甲苯,满足制取涤纶的需求;另一个目的是充分利用现有资源,多生产优质产品。炼油厂的烷基化就是很好的说明,如把丁烷转化成异丁烷,可作烷基化原料生产优质汽油;再如正戊烷异构化,可使产品辛烷值大幅度提高。

异构化采用铂或把汾子筛催化剂,如丁烷异构化的反应压力为 2.1~2.8MPa,反应温度为 145~205℃,反应物料中加有氢气,以保护催化剂,防止结焦。

3.烯烃叠合

烯烃叠合是用两个或两个以上的较小分子的烯烃集聚成一个较大分子的烯烃。反应产物是高辛烷值汽油组分或洗涤剂原料。在炼油厂以炼厂气中的丙烯和丁烯混合物作原料,生产汽油组分。

从上述可以看出,发展炼厂气加工的前提是要对炼厂气先分离后利用。受炼厂气资源和组成的限制,这些加工装置较其他炼油装置规模小,但产品

对综合利用和提高油品的性能确有好处。目前,炼厂气经分离作化工原料的比重增加,如分出较纯的乙烯可作乙苯 ;分出较纯的丙烯可作聚丙烯等。

(七)石油产品精制

前述各装置生产的油品一般还不能直接作为商品,为满足商品要求,除需进行调和、添加添加剂外,往往还需要进一步精制,除去杂质,改善性能以满足实际需要。

常见的杂质是含硫、氮、氧的化合物,以及混在油中的蜡、焦和胶质等不理想成分。它们可使油品有臭味,色泽深,腐蚀机械设备,不易保存。除去杂质常用的方法有酸碱精制、脱臭、加氢、溶剂精制、白土精制、脱蜡等。

酸精制是用硫酸处理油品,可除去某些含硫化合物、含氮混合物和胶质。碱精制是用烧碱水溶液处理油品,如汽油、柴油、润滑油,可除去含氧化合物和硫化物,并可除去酸精制时残留的硫酸。酸精制与碱精制常联合应用,故称酸碱精制。

脱臭是针对含硫高的原油制成的汽油、煤油、柴油,因含硫醇而产生恶臭。硫醇含量高时会引起油品产生胶质,不易保存。可采取催化剂存在下,先用碱液处理,再用空气氧化。

加氢是在催化剂存在下,于 300 ~ 425℃、1.5MPa 压力下加氢,可除去含硫、氮、氧的化合物和金属杂质,改进油品的储存性能和腐蚀性、燃烧性,可用于各种油品。

脱蜡主要用于精制航空煤油、柴油等。油中含蜡,在低温下形成蜡的结晶,影响流动性能,并易于堵塞管道。脱蜡对航空用油十分重要。脱蜡可用分子筛吸附。

润滑油的精制常用溶剂精制脱除不理想成分,以改善组成和颜色。有时需要脱蜡。白土精制一般放在精制工序的最后,用白土(主要由二氧化硅和三氧化二铝组成)吸附有害物质。

(八)润滑油

生产润滑油的原料主要来自原油的蒸馏,由于组成复杂,产品性能要求不一,需经过多步分离精制工序才能得到具有不同性质的润滑油基础油,再经添加各种添加剂才能得到商品润滑油。

润滑油最主要的性能是粘度、安定性和润滑性。润滑油的粘度反映了流

动性能,粘度与温度的关系(称为粘温指数)表示不同温度下的粘度;安定性反映在使用环境(温度、空气、水、金属)条件下所表现的抗氧化能力;润滑性反映润滑油的减磨性能。它们与润滑油的组成有关。

生产润滑油的基本过程实质上是除去原料油中的有害组分,主要是胶质、沥青质和含硫、氧、氮化合物以及蜡、多环芳香烃,这些组分主要影响粘度、安定性和色泽。脱除不理想成分的方法有溶剂精制、脱蜡和脱沥青、加氢和白土精制。

溶剂精制是利用溶剂对不同组分的溶解度不同达到精制的目的,为绝大多数的润滑油生产过程所采用。常用溶剂有糠醛和苯酚。用糠醛时,操作温度为 60 ~ 130℃,不理想组分溶于糠醛中。生产过程与重整装置的芳烃抽提相似。

溶剂脱蜡是除去润滑油原料中易在低温下产生结晶的组分,主要指石蜡,加工后的石蜡可作为商品出售。脱蜡普通采用冷冻结晶法,对生成的蜡结晶采取过滤法除去。为克服低温下粘度过大、石蜡结晶太小不便过滤,常加入对蜡无溶解作用的混合溶剂,如甲苯 - 甲基乙基酮,故脱蜡常称为酮苯脱蜡。

溶剂脱沥青装置以渣油为原料生产高粘度润滑油的基础油、沥青和裂化原料油。脱沥青装置一般安排在溶剂精制和脱蜡之前。沥青不易汽化,高温下易分解,常以丙烷、丁烷等作溶剂把油溶解,达到分离的目的。萃取分离操作的压力为 3 ~ 4MPa,55 ~ 80℃。

白土精制常称为补充精制,利用白土的吸附性,可除去高分子量的缩食物和胶质,改进油品的安定性与色泽。

润滑油加氢也是提高质量的常用方法,并可扩大劣质润滑油的利用,代替白土精制和溶剂精制。

## 第三节　催化裂化

催化裂化是炼油厂深度转化和提高经济效益的重要加工过程。原油经

过减压蒸馏后，可得到 10% ~ 40% 的汽油、煤油和柴油等轻质油品，其余是重质馏分油或残渣油。如果不经过二次加工，它们只能作为润滑油原料或重质燃料油。同时，由于内燃机压缩比的提高，对汽油的辛烷值提出了更高的要求，从而促使了催化裂化过程的产生和发展。

催化裂化是使重质馏分油或重油、渣油在催化剂存在下，在温度为 460 ~ 530℃和压力为 $(1 \sim 3) \times 10^5$ Pa 条件下，经过以裂解为主的一系列化学反应，转化成气体产物、汽油、柴油以及重质油、焦炭等的生产过程。

## 一、催化裂化的原料

### (一)馏分油

催化裂化所处理的馏分油原料主要如下。

1.直馏馏分油

一般为常压三线、常压四线及减压馏分，馏程 350 ~ 500℃。不同原油的直馏馏分其性质有较大的差别，但大多数直馏馏分烷烃含量高，芳烃含量较少，且以一、二环的长侧链芳烃为主，因此容易裂化，轻质油和总转化率均较高，是理想的催化裂化原料。

2.热加工产物

如焦化蜡油、减粘裂化馏分油等。由于它们是裂化过的油料，其中烯烃和芳烃含量较高，裂化时转化率低、生焦率高，故一般不能单独作为催化裂化原料，而是和直馏馏分掺和在一起作为混合进料。

3.润滑油加工产物

包括润滑油脱蜡所得的低熔点蜡和石蜡加工所得的蜡下油以及润滑油溶剂精制的抽出油。

低熔点蜡和蜡下油的主要成分是烷烃，很容易裂化，也是较好的裂化原料。抽出油中含有大量难以裂化的芳烃，尤其是稠环化合物较多，极易生焦，作为催化裂化原料质量很差，必须与直馏馏分油混合使用，而且所占比例不能太大。

4.加氢裂化尾气

含饱和烃多、杂质少，是催化裂化的好原料。

(二)渣油

渣油催化裂化时的转化率与它的组成有关。大部分高沸点烃类(特别是饱和烃)易于裂化,难裂化的是调环芳烃、胶质和沥青质。由于渣油是原油中最重的部分,胶质、沥青质和各种稠环烃类又集中在这部分中,因此渣油催化裂化比馏分油催化裂化要困难得多。而且由于渣油的碳氢比小、残炭值高,在反应中易缩合生焦,因此这对产品分布和装置热平衡都有很大的影响。又由于原油中的硫、氮、重金属以及盐分等杂质也大部分集中在渣油中,在催化裂化过程中会使催化剂中毒,从而影响产品分布,同时加重对环境的污染,给加工过程增加了难度。

## 二、衡量原料性质的指标

催化裂化所处理的原料虽然范围很广泛,但是要维持安全平稳的生产,保证产品质量符合要求,原料性质在一定时间内保持相对稳定和均匀是十分必要的。

通常衡量催化裂化原料的指标有馏分组成、特性因数、相对密度、苯胺点、残炭值、含硫和含氮化合物的含量、重金属含量和含水量等性质指标。

(一)馏分组成

由原料油的馏分组成数据可以判别油的轻重和沸点范围的宽窄。一般来说,当原料油的化学组成相近时,馏分越重越容易裂化,所需反应条件缓和,且焦炭产率也高。原料的馏分范围窄比宽好,因为窄馏分易于选择合适的操作条件。实际生产过程中所用的原料通常都是比较宽的馏分,对直馏馏分的馏程一般为 350 ~ 500℃。对 350℃以下的馏分含量应限制在 8% ~ 10%(体积分数)以下,因这部分馏分烷烃、环烷烃含量高,其十六烷值一般都很高(50 ~ 60),是很好的柴油组分。

(二)烃类族组成

原料中烃类族组成随原料来源的不同而异。含环烷烃多的原料容易裂化,液化气和汽油产率高,汽油辛烷值也高,是理想的催化裂化原料。含烷烃多的原料也容易裂化,但气体产率高,汽油产率和辛烷值较低。含芳烃多的原料难裂化,汽油产率更低,且生焦多,液化气产率也低。烯烃很易裂化,但生焦多,产品安定性较差。

从以上分析可知，生焦率与进料的化学组成有关，特别是与芳烃含量有关。烃类的生焦能力按以下次序排列：芳烃 > 烯烃 > 环烷烃 > 烷烃，多环芳烃转化时的焦炭含量最多。分析重质原料油烃类族组成比较困难，一般是通过测定相对密度、特性因数、苯胺点、凝固点和粘度等物理性质间接地进行判断。

原料越重相对密度越大，如果馏分组成相同，相对密度大的，说明环烷烃、芳烃含量多；烷烃含量多时，则相对密度小。

原料的特性因数 $K$ 值高说明含烷烃多，$K$ 值低说明含芳烃多。采用特性因数比较高的原料（对馏分油，$K$ 值最好 $\geqslant 12$；对掺炼渣油，$K$ 值最好 $> 11.8$；对渣油，$K$ 值最好 $> 11.4$），催化裂化的各项指标能明显改善。

如果馏程相同，原料油的苯胺点越低，说明其芳烃含量越高。

同一馏分的油品，凝固点越高，说明含蜡越多。

原料的粘度也是很重要的参数。粘度大不易雾化，而原料雾化对重油催化裂化操作是十分重要的。雾化得好，可以使原料尽快气化和裂化，对降低生焦率很有帮助。

原料的 H/C 反映原料的裂化性能，当原料的 H/C 下降时，饱和烃减少，芳烃、胶质和沥青质增加，残炭值增大，生焦率提高，转化率下降。

上述是很粗略的定性分析方法，比较简单的定量分析方法是通过折光率（$n$）、相对密度（$d$）、分子量（$M$）或粘度（$\nu$）来计算原料中烷基链、环烷环和芳香环上的碳原子数占总碳原子数的百分数。

（三）残炭

残炭值的大小反映了裂化原料中生焦物质含量的多少。一般来说，原料的残炭值越大，焦炭产率越高。因此残炭值的高低直接关系到焦炭的生成量和装置的热平衡情况。

原料的残炭值与原料的性质，特别是与沥青质、胶质和多环芳烃以及烯烃的含量有关。上述物质含量越多，原料的残炭值越高。馏分油原料的残炭值一般不大于 0.4%，如果装置的再生器烧焦能力富裕或者催化剂上沉积的催化焦炭较少，可以加工残炭达 0.7% 的原料。常压渣油的残炭值含量高，一般都在 4.0% 以上，致使焦炭产率高达 10% 左右，热量过剩，因此解决散热问题是实现渣油催化裂化的关键之一。

(四)含硫含氮化合物

原油中硫和氮这两种非金属元素的分布随馏分变重而增多。

硫化物对裂化催化剂活性虽无显著影响,但在通过催化裂化装置后的分布情况大致为:反应生成 $H_2S$ 占 50%,烟气中硫占 10%(其中 $SO_2$ 约 90%,$SO_3$ 约 10%),留在生成油中的硫占 40%。因此原料中硫化物的存在会增加设备的腐蚀,使产品含硫量增加、烟气中的 $SO_x$ 含量超过排放标准,造成环境污染。

原料中的氮化物,特别是碱性氨化物(如吡啶、吡咯、喹啉等)含量高时,对产品产率和质量影响很大。因为氨化物尤其是碱性氮化物,会强烈地吸附在催化剂上,使催化剂中毒,大大降低其活性,导致转化率和汽油产率降低,循环油、氢气和焦炭产率提高。同时氮在反应过程中主要转化成氨气和少量氰化物,混杂在裂解气体中,影响产品质量。进入焦炭中的氮化物在再生过程中生成 $NO_x$ 进入烟气中,腐蚀设备,污染大气。

(五)金属

金属包括碱性金属铀和铁、镍、钒、铜等重金属。它们大都以有机金属化合物的形式存在,分为挥发性和不挥发性两种。前者相当于一个平均沸点约 620℃的化合物,在减压蒸馏时可能被携带进入作为催化裂化原料的减压馏分油中。不可挥发的重金属化合物为一种悬浮物存在于渣油中。所以渣油以及来自焦化、减压裂化和脱沥青等装置的油料中重金属含量都比较高。重金属在渣油中的含量比馏分油高几十倍,甚至几百倍。

原料中所含的金属在催化裂化过程中几乎全部沉积在催化剂上,因此金属元素的种类及其含量对催化裂化过程影响很大。

原料中的钠沉积在催化剂上会影响催化剂的热稳定性、活性和选择性。在馏分油催化裂化中,可不考虑钠对催化剂的毒害。随着渣油催化裂化的发展及再生温度的不断提高,钠的危害越来越突出。除本身具有碱性使催化剂酸性中心减活外,更主要的是它与沉积在催化剂表面上的钒及催化剂上的铝生成低沸点共熔物,使催化剂结构的熔点降低。目前正常的再生温度就足以使催化剂被污染的部分熔融,从而破坏催化剂的筛孔和晶格,使催化剂的比表面积和活性、选择性降低。钙也有类似作用。因此要对原油加强脱盐。一般原料中含钠量控制在 $(1\sim5)\times10^{-6}$ 以下。

镍沉积在催化剂上，并转移到分子筛的位置上杂乱分布。但镍不破坏分子筛结构，它仅部分地中和催化剂的酸性中心，对催化剂活性影响不大，但显著降低其选择性。因镍具有较强的脱氢活性，能促进脱氢和缩聚反应，使氢气和焦炭产率增加，液体收率减少，产品的不饱和度增加。

原料中的钒极易沉积在催化剂上。钒除了有脱氢作用外，还会破坏催化剂的结构，降低催化剂的活性。在再生条件下，转移到分子筛位置上的钒，会与催化剂中的氧生成 $V_2O_5$ 和钒酸等低熔点化合物，从而破坏催化剂的酸性中心，引起催化剂表面积下降，造成催化剂永久失活。当催化剂上有钠存在时，钒的毒害作用更大。为此，馏分油催化裂化装置通常要求进料镍和钒总量不大于 $1\times10^{-6}$，否则催化剂消耗量就会急剧增加，产品分布就要改变。

来自设备腐蚀的铁对催化剂无影响，但以化合物状态存在的铁和钒一样危害严重。

当原料中镍和钒含量过高时，则需要进行脱金属处理，如焦化、溶剂脱沥青、加氢脱金属等，使裂化原料性质得到改善。

(六)水分

原料油含水对操作影响也较大。原料油含水多时，原料油预热温度下降，进入反应器后，其体积增加很多，而且要吸收大量的热，因此会造成反应器压力突然升高，温度显著降低，打乱正常操作，严重时会使两器(反应器和预热器)压力平衡遭到破坏，甚至造成重大事故，所以应当严格控制原料油含水量不超过 0.5%。

## 三、烃类的催化裂化反应

### (一)烷烃

烷烃在催化裂化时主要是裂解反应，碳链断裂生成较小的烷烃和烯烃，例如

$$C_{16}H_{34}\longrightarrow C_8H_{18}+C_8H_{16}$$

生成的烷烃又可继续分解成更小的分子。分解反应的速度随着烷烃分子量和分子异构程度的增加而增大。

烷烃分子的分解发生在最弱的碳键上。烷烃分子中的 C—C 键能，随着

向分子中央移动而减弱，并且在 $C_4-C_5$ 以后键几乎保持不变。例如，$C_1-C_2$ 为 301kJ、$C_2-C_3$ 为 267kJ、$C_3-C_4$ 为 264kJ、$C_4-C_5$ 及其他中部的 C—C 键为 262kJ。因此正构烷烃分解时多从中间的 C—C 键处断裂。异构烷烃的分解则倾向于发生在叔碳原子的 β 键位置上。

（二）烯烃

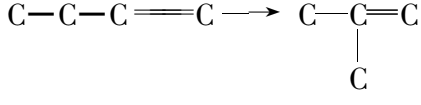
直馏原料中不含烯烃，但是很多烃类分解后要产生烯烃，烯烃很活泼，反应速度快，在催化裂化中占有很重要的地位。烯烃的重要反应如下。

1.分解反应

分解反应也是烯烃的主要反应，其反应速度比烷烃快得多。例如在同样条件下，正十六烯的分解反应速度比正十六烷的快一倍。其他分解规律均与烷烃的分解规律相同。

2.异构化反应

分子量不变只改变其分子结构的反应称为异构化反应。烯烃的异构化反应有 3 种：一种是分子骨架结构改变，分子中碳链重新排列，如正构烯烃变成异构烯烃：



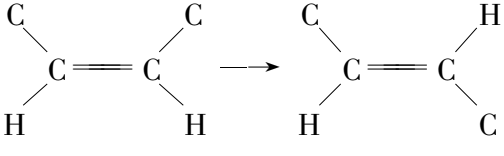
（正丁烯）　　（异丁烯）

另一种是分子中的双键向中间位置转移：



（1－己烯）　　（3－己烯）

还有一种是几何异构，烯烃分子空间结构改变，如顺丁烯变为反丁烯：



（顺式－2－丁烯）　（反式－2－丁烯）

异构化的结果有助于提高汽油的辛烷值。

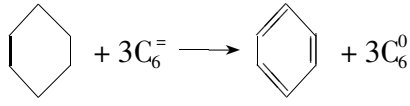
3.氢转移反应

某烃分子上的氢脱下来后立即加到另一烯烃分子上使之饱和的反应称为氢转移反应。

氢转移反应是催化裂化特有的重要反应。它不同于一般的氢分子参加的脱氢和加氢反应，而是活泼的氢分子之间直接转移的过程。

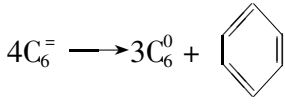
(1)环烷烃 + 烯烃⟶芳烃 + 烷烃

如：



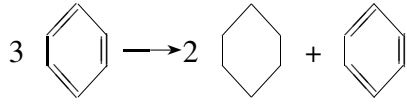
(2)烯烃→烷烃 + 芳烃(或二烯烃)

如：



(3)环烯烃→环烷烃 + 芳烃

如：

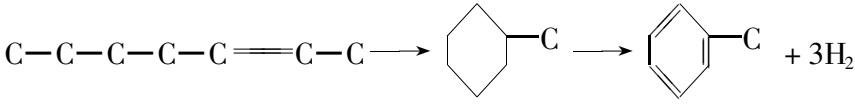


(4)芳烃、环烯烃→焦 + 氢，二烯烃 + 氢→烯烃

可见，氢转移反应的结果是：一方面使二烯烃转化为烯烃、烯烃转化为烷烃；另一方面，给出氢的比合物转化为芳烃或缩合程度更高的分子，直至缩合至焦炭。因此，氢转移反应是造成催化裂化汽油饱和度较高及生成焦炭使催化剂失活的主要原因。氢转移反应速度较慢，需要活性较高的催化剂。在高温下，如 500℃左右，氢转移反应速度比分解反应速度慢得多，所以高温时，裂化汽油的烯烃含量高。在较低温度下，如 400 ~ 450℃，氢转移反应速度降低的程度不如分解反应，于是在低温裂化时所得汽油的烯烃含量就会低些。

4.芳构化反应

指烃类环化脱氢生成芳烃的反应。如：

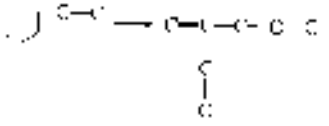


(2 - 庚烯)　　(甲基环己烷)　　(甲苯)

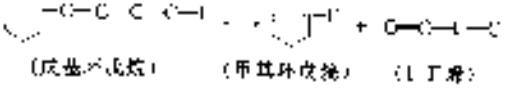
(三)环烷烃

环烷烃的主要反应有分解反应、脱氢和异构化反应。

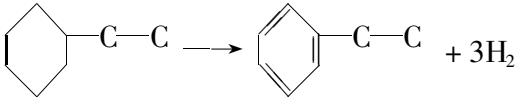
环烷烃的分解反应有两种,一种是断环裂解成烯烃。



烯烃再继续进行上述各项反应。另一种是带长侧链的环烷烃断侧键反应:



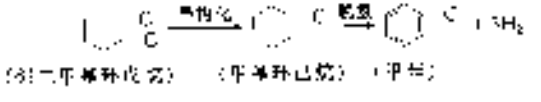
带侧链的环烷烃与异构烷烃相似,结构中有叔碳原子,因此分解速度较快。环烷烃也能通过氢转移反应(或称脱氢反应)转化成芳烃:



(乙基环己烷)　　(乙苯)

温度较低时,脱氢反应的速度快于分解反应的速度,随着温度的升高,分解反应将快于脱氢反应。

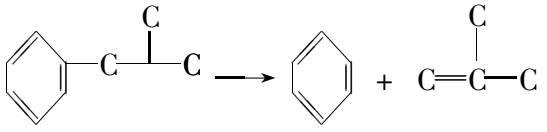
带侧链的五元环烷烃可以异构为六元环烷烃,然后脱氢生成芳烃:



环烷烃的脱氢和异构化反应都有利于生成芳烃,提高汽油的辛烷值。

(四)芳烃

简单的芳烃,如苯、萘、联苯在催化裂化过程中极为稳定。但带侧链的芳烃却很容易断侧链,断裂的位置主要发生在侧链与苯环相连的 C—C 链上,生成不带侧链或少带侧链的芳烃和烯烃,如:

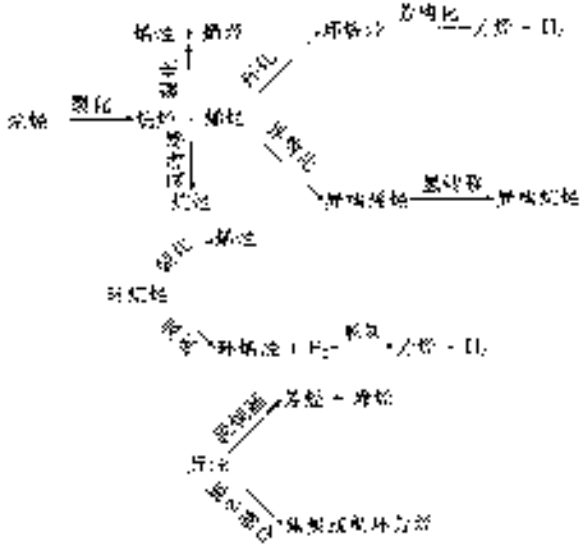


（异丁基苯）　（苯）　（异丁烯）

这种分解反应又称为脱烷基反应。侧链越长，异构程度越大，脱烷基反应越容易进行。但分子中至少要有 3 个碳以上的侧链才易脱落，脱乙基比较困难。

多环芳烃的裂化反应速度很低，它们的主要反应是缩合成稠环芳烃，最后成为焦，同时放出氢使烯烃饱和。

各种烃类在催化裂化条件下的主要反应可归纳如下：



由上可以看出，在催化裂化的条件下，原料中各种烃类进行着错综复杂的反应，其中分解反应是最主要的反应。反应的结果一方面使大分子裂化成较小的分子，得到汽油、液化气及干气，另一方面使小分子叠合脱氢生成大分子直至焦炭。催化裂化产品所具有的各种特点，也正是由于这些反应所致。

## 四、催化裂化工艺流程

催化裂化装置一般由反应 – 再生系统、分馏系统和吸收稳定系统 3 部分组成。再生压力较高[大于 250kPa(绝)]的装置，常设有再生烟气能量回收系

统。现分别进行介绍。

(一)反应 – 再生系统

现以馏分油高低并联式提升管催化裂化装置为例说明反应 – 再生系统的工艺流程,如图 4 – 6 所示。

新鲜原料油(减压馏分、焦化蜡油等)经换热后,送入原料油预热炉加热到 300 ~ 380℃,与回炼油在加热炉辐射段出口汇合后,送到提升管反应器下部的喷嘴(油浆单独从分馏塔底抽出,不经加热炉直接送到提升管反应器的中下部喷嘴)。原料油用蒸汽雾化后经多个喷嘴喷入提升管内,在其中与来自再生器的高温再生催化剂(640 ~ 700℃)相遇,立即气化并进行反应。汽油与雾化蒸汽及预提升蒸汽一起以 4.5 ~ 7.5m/s 的入口线速携带催化剂沿提升管向上流动,在 460 ~ 510℃的反应温度下停留 2.5 ~ 4s,以 10 ~ 18m/s 的高速通过提升管出口的快速分离器进入沉降器,与大部分催化剂迅速分离。携带少量催化剂的反应产物经若干组两级旋风分离器分离出夹带的催化剂后,进入集气室,并通过沉降器顶部出口进入分馏系统。

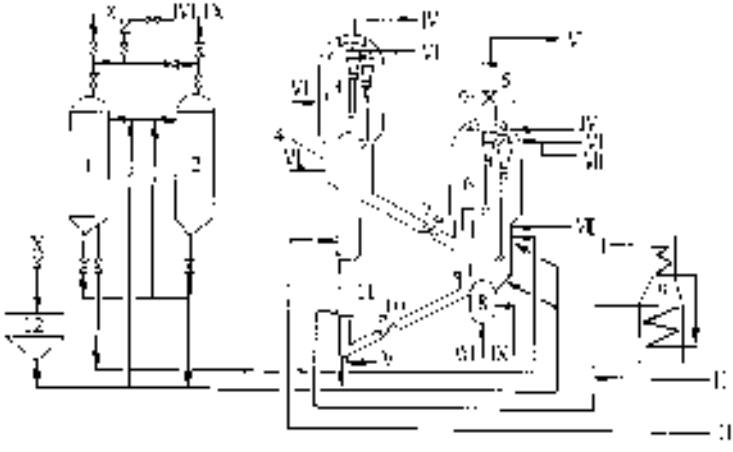


图 4 – 6 馏分油高低并列式提升管催化裂化反应再生系统工艺流程图

1 – 冷催化剂罐;2 – 热催化剂罐;3 – 沉降器;4 – 汽提段;5 – 双动滑阀;6 – 再生器;7 – 待再生单动滑阀;8 – 辅助燃烧室;9 – 加热炉;10 – 再生单动滑阀;11 – 提升管反应器;12 – 催化剂料斗

Ⅰ – 新鲜原料油;Ⅱ – 回炼油;Ⅲ – 回炼油浆;Ⅳ – 反应油气;Ⅴ – 再生烟气;Ⅵ – 蒸汽;Ⅶ – 水;Ⅷ – 燃烧油;Ⅸ – 空气;Ⅹ – 催化剂

经快速分离器分出的积有焦炭的催化剂，落入沉降器底进入汽提段。经旋风分离器回收的催化剂经料腿也流入汽提段。汽提段内装有多层人字形挡板（或圆形挡板），最下面 3 排人字挡板下方设有汽提蒸汽管，通入约 400℃的过热蒸汽，把待再生催化剂上吸附的油气及颗粒之间空隙的油气置换出来，置换出来的油气返回沉降器。经汽提后的待生剂通过待生斜管、待生单动滑阀以切线方向进入再生器密相床。

再生器的主要作用是烧去催化剂上因反应而生成的积炭，使催化剂的活性得以恢复。再生催化剂流入溢流管（或淹流管），经再生斜管、再生单动滑阀送回提升管反应器循环使用。

烧焦生成的烟气经再生器稀相段、若干组两级旋风分离器除去携带的催化剂后，进入集气室，再经双动滑阀排入烟囱（或送去烟气能量回收系统）。回收的催化剂经料腿返回床层。

双动滑阀自动调节两器压差，控制催化剂循环的压力平衡。

在生产过程中，为了维持系统内的催化剂藏量，需要定期向系统补充新鲜催化剂。

（二）分馏系统

催化裂化分馏系统的典型工艺原理流程如图 4－7 所示。

从反应器来的 460～510℃高温汽油，携带了少量的催化剂粉末，进入分馏塔下部的脱过热段。脱过热段装有约 10 块人字形（或环形）挡板。反应油气与冷却到 280℃左右的循环油浆经过挡板逆流接触，一方面洗掉反应油气中携带的催化剂，另一方面回收反应油气的过剩热量，使汽油由过热状态变为饱和状态，然后在分馏塔精馏段将油气混合物分离成富气、粗汽油、重柴油和回炼油。

为了避免催化分馏塔底结焦，催化分馏塔底温度应控制在 380℃。循环油浆用泵从脱过热段底部抽出后分成两路：一路直接送进提升管反应器回炼，若不回炼，可经冷却送出装置；另一路先与原料油换热，再进入油浆蒸汽发生器大部分作循环回流返回脱过热段上部，小部分返回分馏塔底，以便于调节油浆取热量和塔底温度。

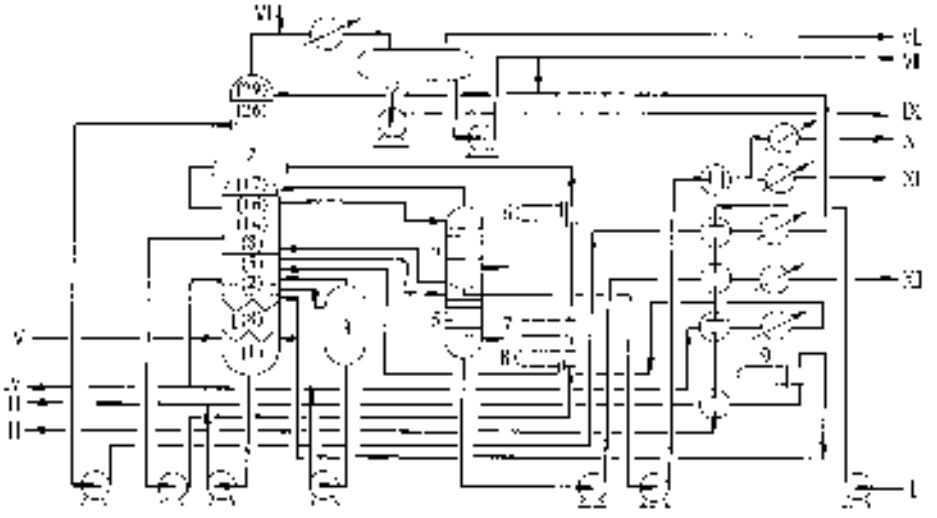


图 4－7　催化裂化分馏系统工艺原理流程示意图

1－分馏塔脱过热段；2－分馏塔精馏段；3－回炼油罐；4－轻柴油汽提塔；5－重柴油汽提塔；
6－中循环回流蒸汽发生器；7－解吸塔重沸器；8－稳定塔重沸器；9－油浆蒸汽发生器
Ⅰ－新鲜原料油；Ⅱ－换热后原料油；Ⅲ－油浆去反应器；Ⅳ－回炼油去加热炉；
Ⅴ－反应器来油气；Ⅵ－气压机来富气循环；Ⅶ－去气压机富气；Ⅷ－粗汽油；
Ⅸ－含硫污水；Ⅹ－轻柴油吸收剂；Ⅺ－轻柴油；Ⅻ－重柴油

### （三）吸收－稳定系统

从分馏塔顶油气分离器出来的富气中带有汽油组分，而粗汽油中则溶解有 $C_3$、$C_4$ 甚至 $C_2$ 组分。吸收－稳定系统的任务就是利用吸收和精馏的方法将富气和粗汽油进一步分离为干气、液化气和稳定汽油等合格产品。其中干气主要成分是 $C_1$、$C_2$ 组分，$C_3$ 含量应不大于 3%（体积分数）；液化气主要成分是 $C_3$、$C_4$ 组分，$C_2$ 含量不大于 0.5%（体积分数），在满足汽油蒸汽压要求的前提下 $C_5$ 含量应最小；稳定汽油的蒸汽压或 10% 馏出温度、铜片腐蚀要符合要求；并要求正常操作条件下不出现不凝气，$C_3$ 回收率达到 92% 以上和 $C_4$ 回收率达到 97% 以上。

提高汽油和液化气产率的关键在于催化裂化反应－再生系统所采用的工艺类型、催化剂性质、裂化反应的深度、生产方案等，但多产能否多收的关键则取决于吸收－稳定部分工艺设计水平及操作水平。由此可见吸收－稳定系统对于提高汽油和液化气的收率和质量具有重大作用。

吸收－稳定系统工艺原理流程示意图如图 4－8 所示。从分馏系统来的富气经气压机两段加压到 1.6MPa(绝),经冷凝冷却后,与来自吸收塔底部的富吸收油以及解吸塔顶部的解吸气混合,然后进一步冷却到 40℃,进入平衡罐(或称油气分离器)进行平衡气化。气液平衡后将不凝气和凝缩油分别送去吸收塔和解吸塔。为了防止硫化氢和氮化物对下游设备的腐蚀,在冷却器的前、后管线上以及对粗汽油都打入软化水洗涤,污水分别从平衡罐和租汽油洗罐(图中未画出)排出。

吸收塔操作压力 1.4MPa(绝)。粗汽油作为吸收剂由吸收塔第 20 层或第 25 层打入。稳定汽油作为补充吸收剂由塔顶打入。从平衡罐来的不凝气进入吸收塔底部,自下而上与粗汽油、稳定汽油逆流接触,气体中不小于 $C_3$ 的组分大部分被吸收(同时也吸收了部分 $C_2$)。吸收是放热过程,为了维持较低的操作温度,吸收塔设两个中段回流,由第 9 层和第 16 层用泵抽出,经冷却后返回塔内第 8、第 15 层。吸收塔顶出来的携带有少量吸收剂的气体成为贫气,经过压力控制阀去再吸收塔。来自分馏塔的轻柴油馏分在再吸收塔内与贫气逆流接触,把贫气携带的汽油回收下来后,自塔底排出返回分馏塔。干气从塔顶引出送到瓦斯管网。再吸收塔的操作压力约 1.0MPa(绝)。

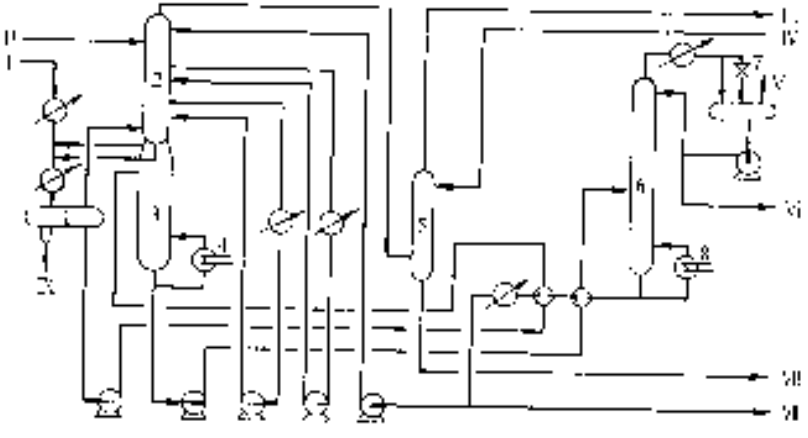


图 4－8　吸收－稳定系统工艺原理流程图

1－平衡罐;2－吸收塔;3－解吸塔;4－解吸塔重沸器;5－再吸收塔;
6－稳定塔;7－热旁路调节阀;8－稳定塔重沸器;
Ⅰ－气压机来富气;Ⅱ－粗气油;Ⅲ－干气;Ⅳ－分馏塔来轻柴油;　Ⅴ－不凝气;Ⅵ－液化气;
Ⅶ－饱和柴油返回分馏塔;Ⅷ－稳定汽油;Ⅸ－含硫污水

富吸收油中含有 $C_2$ 组分不利于稳定塔的操作，解吸塔的作用是将富气吸收油中的 $C_2$ 解吸出来。富吸收油和凝缩油从平衡罐底抽出与稳定汽油换热到 80℃后，进入解吸塔顶部，解吸操作压力约 1.5MPa(绝)。塔底部有重沸器供热。塔顶出来的解吸气除含有 $C_2$ 组分外，还有相当数量的 $C_3$、$C_4$ 组分，与压缩富气混合，经冷却进入平衡罐，重新平衡后又送入吸收塔。塔底为脱乙烷汽油。脱乙烷汽油中的 $C_2$ 含量应严格控制，否则带入稳定塔过多的 $C_2$ 会恶化稳定塔顶冷凝冷却器的效果，被迫排出不凝气而损失 $C_3$、$C_4$。

稳定塔实质上是精馏塔，操作压力约 1.2MPa。脱乙烷汽油抽出与稳定汽油换热到 165℃，打到稳定塔中部。稳定塔底有重沸器供热，将脱乙烷汽油中的 $C_4$ 以下轻组分从塔顶蒸出，得到以 $C_3$、$C_4$ 为主的液化气，经冷凝冷却后，一部分作为塔顶回流控制塔顶产品质量，另一部分送去脱硫后出装置。塔底产品是蒸汽压合格的稳定汽油，先后与脱乙烷汽油、解吸塔进料油换热，然后冷却到 40℃，一部分用泵打入吸收塔顶作补充吸收剂，其余部分送出装置。为了控制稳定塔的操作压力，有时要排出不凝气(称气态烃)，它主要是 $C_2$ 及少量夹带的 $C_3$、$C_4$。

从上可看出，在吸收－稳定系统，提高 $C_3$ 回收率的关键在于减少干气中的 $C_3$ 含量(提高吸收率、减少气态烃的排放)，而提高 $C_4$ 回收的关键在于减少稳定汽油中的 $C_4$ 含量(提高稳定程度)。

(四)再生烟气能量回收系统

催化裂化装置是我国炼油工业最主要的二次加工装置，也是我国炼油厂中能耗最多的装置。

装置能耗主要取决于再生烟气的能量利用水平和工艺余热的利用。由于绝大多数装置使用了 CO 助燃剂，再生烟气能量的利用主要指压力能和显热能的回收。而工艺余热，特别是低温余热受装置内外条件及经济性的限制，回收难度大，技术复杂，是炼油厂面临的主要节能课题。这里主要讨论再生烟气能量回收问题。图 4－9 是烟气能量回收系统流程示意图。

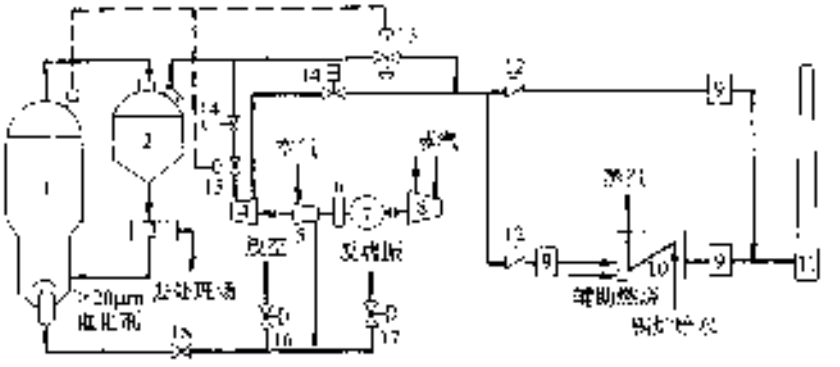


图 4－9　烟气能量回收系统工艺原理流程示意图

1－再生器；2－三级旋风分离器；3－筛选器；4－烟气轮机；5－主风机；6－增速箱；
7－电动机/发电机；8－蒸汽透平；9－水封罐；10－余热锅炉或 CO 锅炉；11－烟囱；
12－手动蝶阀；13－双动滑阀；14－风动闸阀；15－高温蝶阀；
16－放空阀；17－反喘振控制阀；18－阻尼单向阀

来自再生器约 640～700℃、265kPa(绝)的高温烟气，首先进入高效三级旋风分离器，分出其中的催化剂，使粉尘含量降低到 $0.2g \cdot m^{-3}$ 烟气以下，然后经调节蝶阀进入烟气轮机(或称烟气膨胀透平)膨胀作功，使再生烟气的压强能转化为机械能，驱动主风机运转。主风机通过增速箱与辅助电动机/发电机(或蒸汽透平)相联，开工时因无高温烟气，主风机由辅助电动机/发电机(或蒸汽透平)带动。正常操作时，如烟气轮机带动主风机后还有剩余功率时，辅助感应电动机可以作为发电机，向配电系统输出电。烟气经烟气轮机后，温度和压力都有降低(一般降温为 90～120℃，烟机出口压力约 110kPa)，但仍含有大量的显热能，故经手动蝶阀和水封罐进入余热锅炉回收显热能所产生的蒸汽可供蒸汽轮机或装置内外的其他部分使用。如果装置不采用完全再生技术，这时余热锅炉则是 CO 锅炉，用以回收 CO 的化学能和烟气的显热能。为了操作灵活、安全，从三级旋风分离器出来的烟气，可由另一条辅线直接进余热锅炉(或 CO 锅炉)或烟囱。再生器的压力主要由该线路上的双动滑阀控制。

由装置外来的软化水进入软化水罐，用泵抽出与稳定汽油等换热到 85℃左右，送到除氧器除氧。除氧水由中压给水泵压送到余热锅炉省煤器段被烟气加热到 245℃左右，然后分别送到油浆和一中间回流蒸汽发生器以及

余热锅炉汽包。油浆和一中间回流蒸汽发生器产生的饱和蒸汽与余热锅炉汽包出来的饱和蒸汽一起到余热锅炉的第 1 级过热器进行初步过热,然后到第 2 级过热器(即辅助燃烧室)进一步过热,产生 3.5MPa 级、450℃的过热蒸汽。辅助燃烧室以 0.25MPa 的高压瓦斯作燃料。辅助燃烧室约 900℃的烟气与来自烟机的再生烟气一起进入余热锅炉第 1 级过热器。蒸汽温度的调节通过调节瓦斯流量实现。

## 第四节　催化重整

催化重整是以直馏汽油馏分为原料,在催化剂的作用和氢气的存在下,生产高辛烷值的汽油或苯、甲苯、二甲苯等石油化工原料的过程;催化重整同时还副产氢气,供给加氢装置使用。

石油馏分的重整是指石油馏分中某些烃类分子发生化学反应重新排列成新的分子结构。采用的催化剂中含有铂金属元素的称为铂重整;含有铂铼两种元素的称为铂铼重整;除铂以外还有其他两种或两种以上金属元素如铼、钯、铱、铑等的称为多金属重整。

催化重整是从石油生产芳烃和高辛烷值汽油的主要工艺过程,所副产的氢气是加氢装置的重要来源。因此它是炼油和石油化工的重要生产工艺之一。

### 一、原料油预处理

催化重整装置的原料油,在进入重整反应系统之前一般都要先进行预处理,以切取合适的馏分和除去有害的杂质。

预处理过程包括预分馏和预加氢(汽油加氢精制)两部分。

在预处理部分,原料油经过精馏以切除轻组分(拔头油)。生产芳烃时,一般只切除低于 65℃馏分。而生产高辛烷值汽油时,为了提高重整液体收率,原料油的初馏点不宜太低,一般切去低于 80℃的馏分。原料油的干点通常均由上游装置控制,少数装置也通过预分馏切除过重的组分。生产高辛烷

值汽油时，原料油干点一般不超过 180℃，以保证重整汽油干点不超过汽油规格要求的 205℃。生产苯、甲苯、二甲苯等芳烃时，一般要求原料干点为 160～170℃。生产喷气燃料的工厂，直馏重整原料油的干点，根据不同情况切到 140～170℃

预加氢的目的是脱除原料油中对重整催化剂有害的杂质，其中包括硫、氮、烯烃以及砷、铅、铜和水分等。

(一)预脱砷

砷能使重整用铂催化剂严重中毒失活，故要求进重整反应器的原料油中砷含量不超过 $1\times10^{-9}$。我国根据实际情况，发展了硅酸铝小球吸附脱砷和加氢预脱砷两项技术。

硅酸铝小球吸附脱砷是以硅酸铝小球裂化催化剂作吸附剂，原料油在常温常压下一次或循环通过吸附剂床层，可以脱除其中大部分的砷，然后再进行预加氢可将砷含量进一步降到要求的标准。例如砷含量 $1000\times10^{-9}$ 左右的原料油经过硅酸铝小球吸附后，砷含量可降到 $100\times10^{-9}$ 以下，再经预加氢处理砷含量可降到 $1\times10^{-9}$ 以下。

加氢脱砷是在预加氢反应器之前增加一台以脱砷为主要目的的前置加氢反应器，两台反应器串联操作，原料油与氢的混合物经前置反应器脱除大部分砷及其他杂质后，直接进人后一反应器以完成最后精制。这一方法费用比硅酸铝小球吸附高，但操作方便。

(二)预加氢的化学反应

1.脱硫反应

原料油中硫化物与氢反应生成硫化氢和烃类。

2.脱氮反应

原料油中级化物与氢反应生成氨和烃类。

3.脱氧反应

有机氧化物(如酚)可通过加氢反应生成水和芳烃。

4.燃烃加氢饱和反应

烯烃一般在直馏汽油中很少，但在未加氢的二次加工汽油中却很高。烯烃加氢后生成饱和烃。

5.脱金属反应

汽油中金属杂质(如砷、铅、铜等),以金属有机化合物形式存在,在加氢条件下,金属有机化合物分解,金属沉积在催化剂上面而从油中除去。

(三)原料油预处理典型工艺流程和主要操作数据

原料油预处理典型工艺流程见图 4 – 10。

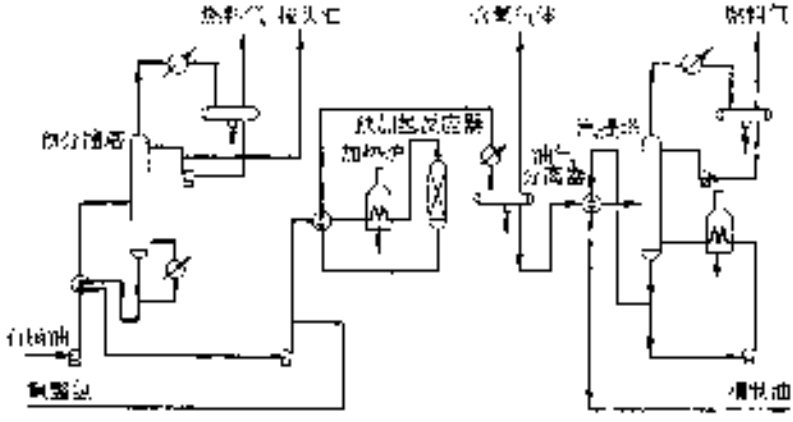


图 4 – 10　原料油预处理典型工艺流程

原料汽油用泵抽入装置,经与预分馏塔底物料换热后进入预分馏塔。预分馏塔一般在 0.3MPa 左右的压力下操作,塔顶温度 60 ~ 75℃,塔底温度 140 ~ 180℃。

预分馏塔顶物料经冷凝冷却后进入回流罐。回流罐顶气体送往燃料气管网,冷凝液体一部分向塔顶回流,一部分送出装置作汽油调和组分。预分馏塔的操作压强用调节回流罐顶的排气量或用气垫方法加以控制。

预分馏塔设有重沸器,塔底物料一部分在重沸器内用蒸汽或热载体加热后返回塔底,为预分馏塔补充热量;一部分用泵从塔底抽出,经与预分馆塔进料换热后,去预加氢部分,与重整产生的氢气混合后与预加氢产物换热,并经加热炉加热后进入预加氢反应器。预加氢所用的氢气来自重整部分,少数装置设有循环氢气压缩机,大多数装置氢气采取一次通过方式。

反应产物从反应器底出来与进料换热,然后冷却进入油气分离器。从油气分离器分出的含氢气体送出装置供其他加氢装置使用,液体与汽提塔底物料换热后进入汽提塔。

汽提塔一般在 0.8 ~ 0.9MPa 压强下操作,塔顶温度 85 ~ 90℃,底温度

185 ~ 190℃，塔顶物料经冷凝冷却后打回塔顶作回流。水分从回流罐底的分水斗内排出。含 $H_2S$ 的气体从回流罐顶分出，一般送入燃料气管网。

汽提塔底物料经加热炉加热。脱除硫化物、氮化物和水分后的塔底物料（精制油），与塔进料换热后作重整进料。

## 二、催化重整装置构成

催化重整过程可生产高辛烷值汽油，也可生产芳烃。生产目的不同，装置构成也不同。以直馏汽油为原料，生产轻质芳烃为目的的催化重整装置构成如图 4 – 11 所示。装置包括原料的预处理、催化重整、溶剂抽提和芳烃精馏 4 个系统。

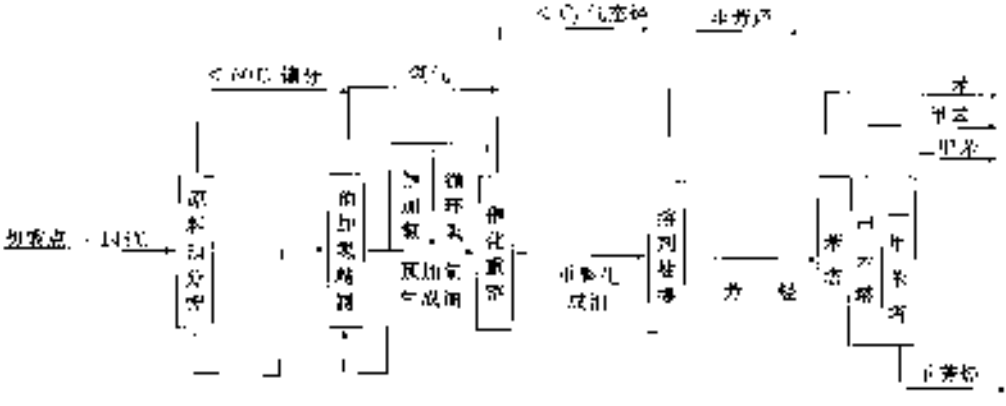


图 4 – 11　催化重整装置构成示意图

原料油先经预分馏塔除去低于 60℃的馏分，塔底得到 60 ~ 130℃的合格馏分进行预加氢精制，以除去原料油中能使催化剂中毒的物质，如砷、铅、铜、氮、氧、硫等，同时使烯烃饱和以减少催化剂的积炭。若原料油中砷含量大于 $100 \times 10^{-9}$ 时，还需在预加氢前脱砷。加氢精制油再经脱水塔进一步除去溶剂油中的少量水、氨和硫化氢等便可作为重整原料油。

催化重整系统是将重整进料油在催化剂和一定温度、压力的条件下反应转化为重整生成油（其中含有芳烃、非芳烃和少量气体烃）和氢气，氢气经循环氢压缩机升压后，供给重整和预加氢使用，此外还有部分氢气作为产品送出装置；重整生成油经脱戊烷塔脱除低于 $C_5$ 的气态烃，塔底得到脱戊烷油作为抽提进料。

溶剂抽提系统将脱戊烷油用二乙二醇醚(或其他溶剂)在抽提塔中进行液相逆流抽提,提取物为芳烃混合物,分出溶剂的混合芳烃进芳烃精馏系统。提余物为非芳烃,分出溶剂可作为汽油组分。

芳烃精馏系统是将混合芳烃通过精馏的方式分离为苯、甲苯、二甲苯等单一芳烃产品和重质芳烃。

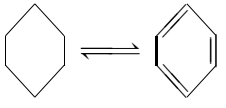
## 三、催化重整的化学反应

催化重整通常是以直馏汽油为原料,以提高汽油辛烷值或制取芳烃为目的。工业生产条件一般为温度 450 ~ 530℃、压力 1 ~ 3MPa,氢油比(摩尔比)5 ~ 8,原料油与氢气混合以气体状态通过催化剂床层,主要发生以下 5 种化学反应:六元环烷烃脱氢生成芳烃;五元环烷烃异构脱氢生成芳烃;烷烃环化生成芳烃;烷烃的异构化以及各种烃类的加氢裂化。

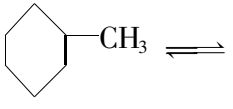
### (一)芳构化反应

1.六元环烷烃脱氢反应

例如:



$$+3H_2-209kJ\cdot(mol\ 苯)^{-1}$$



$$+3H_2-202kJ\cdot(mol\ 甲苯)^{-1}$$

六元环烷烃脱氢反应是催化重整中最重要的具有代表性的反应,也是重整生成芳烃的重要来源。

环烷烃脱氢是强吸热反应,而且在环数相同时,碳原子数越少的带侧链环烷烃脱氢热效应越大。

对环烷烃脱氢反应进行的程度,需要从热力学和动力学两方面进行讨论。

在压强不变时,温度升高,反应向着吸热方向进行,产物中芳烃平衡浓度增大。而在温度不变,压力升高时,平衡转化率下降,但在高温下,压力的影响很小。

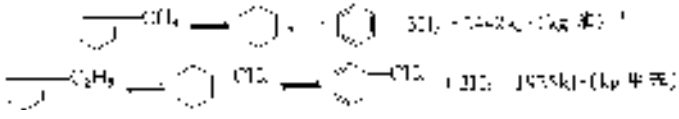
工业生产中为了减少催化剂上积炭,保持一定的催化剂活性,需要向反

应系统通入循环氢并保持一定的反应压力。向系统通入氢气量以氢油比表示。当总压不变时，氢分压增加，热力学上讲不利于脱氢，芳烃浓度会下降；但在高温时（大于 450℃），氢油比在 3 ~ 10 之间变化对六元环烷烃脱氢生成芳烃的平衡浓度影响不大。

六元环烷烃脱氢生成芳烃的转化率主要受温度和压力的影响。由于六元环烷烃脱氢是重整反应中生成芳烃的主要反应，工业生产中采用保持较高的温度以获得高芳烃产率。

2. 五元环烷烃异构脱氢反应

例如：



五元环烷烃在直馏重整原料的环烷烃中占有很大的比例，因此，在重整反应中将碳原子数大于 6 的五元环烷烃转化为芳烃是仅次于六元环烷烃转化为芳烃的重要途径。

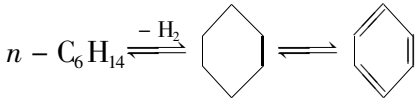
五元环烷烃转化为芳烃的反应分为两步进行，即先异构化生成六元环烷烃，再脱氢生成芳烃。由于五元环烷烃异构化是轻度放热反应，而六元环烷烃脱氢是强吸热反应，所以从总体来看，反应仍为强吸热反应，只是反应热稍小于同碳原子数的六元环烷烃脱氢反应。

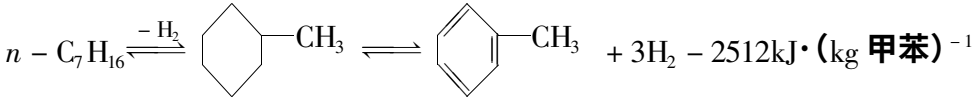
从热力学的角度看，高温有利于脱氢，低温有利于异构化，这似乎是个矛盾。但在重整温度下，脱氢反应速度大于异构化反应速度，致使反应中第一步生成环己烷在没有达到平衡时就已迅速转化为芳烃，而第一步异构化反应速度慢又控制了整个反应进程，使反应难以达到平衡。因此，在重整反应条件下，五元环烷烃异构脱氢的转化率常常取决于反应速度和反应时间，而不是化学平衡，这是与六元环烷烃脱氢反应不同之处。所以，从提高五元环烷烃异构反应速度来看，升高温度是有利的。

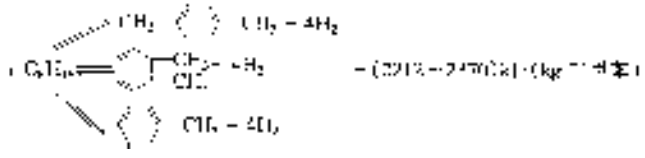
与六元环烷烃脱氢相比，五元环烷烃容易发生加氢裂化反应，这使得生成芳烃的选择性降低。所以，降低反应压力有利于五元环烷烃脱氢生成芳烃的反应。

3.烷烃的环化脱氢反应

例如：







环烷烃在重整原料中的含量有限，直馏汽油馏分含烷烃约 50% ~ 60%，而正构烷烃占近半数，因此，如何促进这一反应对提高汽油辛烷值和增产芳烃有很重要的意义。

烷烃环化也是强吸热反应，其反应热为 2510 ~ 2600kJ·kg$^{-1}$，比环烷烃脱氢反应热要大。从热力学角度来看，碳原子数不小于 6 的烷烃都可以转化为芳烃，平衡转化率也较高。而从动力学的角度来看，在反应步骤上，烷烃生成芳烃需先环化，后脱氢，而环化步骤的反应速度要比芳构化速度低得多，因此，整个反应进程就受到最慢的环化反应控制，在生产条件下，反应很难达到平衡。另外，在烷烃环化的同时，还进行加氢裂化和异构化反应，加氢裂化反应生成较小的分子，其反应速度与环化脱氢速度相近，所以，烷烃转化为芳烃的实际产率总是要低于理论上的平衡产率。

在工业生产中，为了使烷烃更多地转化为芳烃，关键在于提高烷烃的环化脱氢反应速度和提高催化剂的选择性。提高反应温度和降低反应压力可使反应速度加快，但催化剂上积炭速度也加快，生产周期缩短。为此，在生产工艺上可采用循环再生或半再生式流程。我国目前主要是采用新型催化剂如铂铼等双金属和多金属催化剂，这种催化剂比单铂催化剂有更好的选择性。提高反应温度时，可使环化脱氢速度的加快程度高于加氢裂化反应，并且有较高的容焦能力和较好的稳定性，在苛刻的反应条件下也能保持稳定的活性，使芳烃产率大幅度提高。

(二)异构化反应

五元环烷烃的异构脱氢生成芳烃的反应前已叙述,这里主要讨论正构烷烃的异构化反应。

例如:

$$n-C_7H_{16} \longrightarrow i-C_7H_{16}$$

正构烷烃的异构化可以提高汽油的辛烷值。碳原子数大于 6 的正构烷烃异化后比原来的结构更容易进行环化脱氢反应,所以,正构烷烃异构化可间接地有利于生产芳烃。

烷烃的异构化反应是轻度放热反应,反应热约为 $167kJ\cdot kg^{-1}$ 反应物。低温有利于提高平衡转化率,但低温时,异构化反应速度较慢,反应难以达到平衡,所以,实际上采用较高温度时异构物的产率反而会增加,这是由于反应实际上并未达到化学平衡,但提高反应温度时异构化反应速度却加快了的缘故。温度过高时,加氢裂化反应会加剧,使异构物产率下降。压力和氢油比对异构化反应影响较小。

(三)加氢裂化反应

例如:

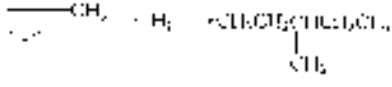
$$n-C_8H_{18}+H_2 \longrightarrow 2i-C_4H_{10}$$

加氢裂化是一个综合反应,它包括裂化、加氢和异构化 3 种。

如正庚烷加氢裂化反应生成小分子烷烃,并且在裂化的同时进行异构化反应:

$$n-C_7H_{16}+H_2 \longrightarrow C_3H_8+i-C_4H_{10}$$

甲基环戊烷加氢裂化时,先断环,后加氢生成异构烷烃:



含硫、氮、氧等非烃类化合物在加氢裂化时生成硫化氢、氨、水和相应的烃分子。

加氢裂化反应是把大分子烃类裂解成小分子烃,对于碳原子数大于 6 的烷烃芳构化极为不利,甚至使五元环烷烃开环,影响芳烃产率,因此,在以生产芳烃为目的时,应尽量抑制加氢裂化反应。

在生产高辛烷值汽油时，加氢裂化反应生成较小分子和较多的异构烷烃，有利于提高汽油的辛烷值，但同时也裂化成碳原子数小于 5 的小分子烃而使汽油收率降低。

加氢裂化是中等程度的放热反应，也是不可逆反应，无需考虑化学平衡。加氢裂化反应速度最慢，在催化重整中主要在最后一个反应器中进行。提高反应温度和反应压力，反应加快，应在选择工艺条件时，考虑抑制这一反应。

## 四、芳烃的抽提

在重整生成油中，芳烃是混合物状态与非芳烃混合物共存。因此，为了获得高纯度的单一芳烃，首先必须把重整生成油中的芳烃与非芳烃分离，然后再从混合芳烃中分离出单一芳烃。

碳原子数相同的芳烃与非芳烃的沸点接近，在工业上用精馏的方法是难以将其分离的，应用最广的是将重整生成油以溶剂进行液相抽提的方法分离出其中的混合芳烃。

抽提的方法随采用的溶剂不同而有所区别，目前国内外普遍采用的仍是早期出现的以二乙二醇醚为溶剂抽提。后来发展了性能更好的三乙二醇醚、四乙二醇醚等同类型溶剂，20 世纪 60 年代以来又出现了环丁砜，*N* – 甲基吡咯烷酮、二甲基亚砜、吗啉等新型溶剂，这些溶剂的出现，使抽提工艺流程更趋于简单，经济效益更加显著。

### (一)抽提原理

芳烃抽提的原理是利用某些有机溶剂对芳烃和非芳烃的溶解度不同，而将芳烃与非芳烃分离。例如以二乙二醇醚作溶剂，在常温下 $C_6 \sim C_8$ 的芳烃在该溶剂中的溶解度如表 4 – 1 所示。

表 4 – 1　芳烃与非芳烃在二乙二醇醚中的溶解度/g·(100g)$^{-1}$

| 苯 | 甲苯 | 间二甲苯 | 邻二甲苯 | 对二甲苯 | 非芳烃 |
|---|---|---|---|---|---|
| 33.8 | 17.6 | 9.8 | 10.1 | 10.1 | 1.22 |

由表中数据可见，芳烃与非芳烃在二乙二醇醚中的溶解度差别较大。抽提过程的原理可用图 4 – 12 说明。

芳烃与非芳烃的混合物与溶剂 S 共同进入混合器混合均匀后再进入沉

降分离器，静置沉降，分层后，下层是溶有大量芳烃和少量非芳烃的抽提相；上层是溶有大量非芳烃及少量的芳烃的抽余相。将两液层分离后，再用蒸馏的方法将抽提液中的芳烃和溶剂以及抽提液中的非芳烃和溶剂分离，这一过程经过多次便可得到纯度较高的混合芳烃。

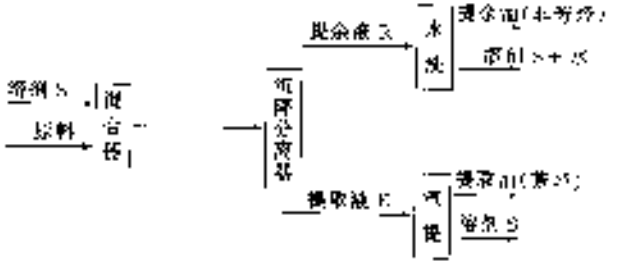


图 4－12　芳烃抽提原理示意图

（二）抽提溶剂的选择

抽提过程能否实现的关键在于选择合适的溶剂，溶剂使用性能的优劣对抽提装置的投资、效率和操作费用起着决定性作用。通过对抽提过程的讨论可以看出，芳烃抽提溶剂的选择必须具备以下 3 个最基本的条件。

（1）溶剂对芳烃的溶解度必须大于对非芳烃的溶解度，这样才有选择地提取芳烃，这种溶解度的差别称为溶剂的选择性。差别越大，溶剂的选择性越好，分离效果也越好，所得的芳烃纯度就越高。

（2）溶剂与原料油必须有较大的密度差，这样才可借助密度差在抽提塔进行逆流抽提。

（3）溶剂对芳烃有较大的溶解度。溶解度越大，溶剂用量越少，设备利用率越高，操作费用也越低。

各种芳烃抽提溶剂对芳烃溶解能力的大小为：*N*－甲基吡咯烷酮和四乙二醇醚 > 环丁砜和 *N*－甲酰基吗啉 > 二甲基亚砜和三乙二醇醚 > 二乙二醇醚。

溶剂的选择与溶解度常常是矛盾的，溶解度大的溶剂其选择性不一定好，也即对芳烃溶解能力大的溶剂对非芳烃溶解能力也较大，因此，在溶剂选择中要综合考虑这两个条件，使之达到最佳效果。

（三）抽提工艺流程

芳烃抽提过程一般分为抽提、溶剂回收和溶剂再生 3 部分。以二乙二醇

醚类为溶剂的抽提工艺流程(见图 4－13)为例进行介绍。

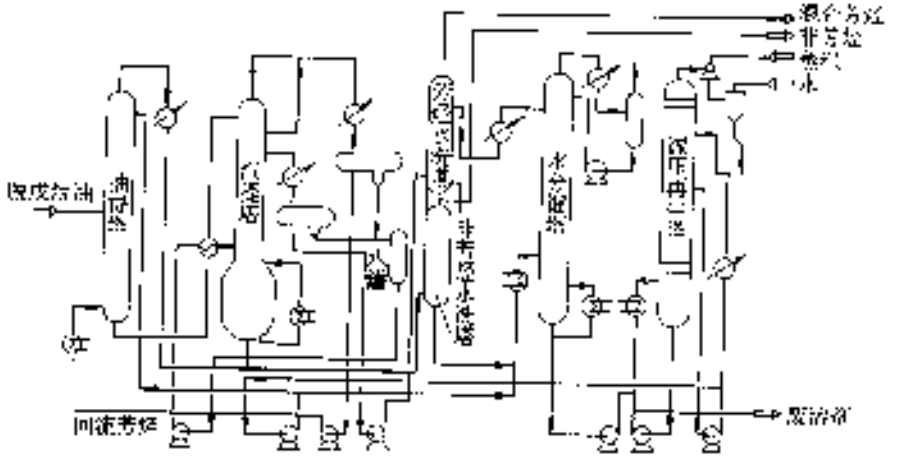


图 4－13　芳烃抽提工艺原理流程

1.抽提

来自重整部分的脱戊烷油经换热到 140～150℃进入抽提塔中部,含水 5%～8%的二乙二醇醚溶剂(贫溶剂)从抽提塔顶部喷入,塔底打入回流芳烃(来自芳烃汽提塔顶,含芳烃 70%～85%,其余为 $C_6$ 的非芳烃)。经逆向流动抽提后,塔顶引出提余液(非芳烃),塔底引出提取液(富溶剂)。

2.溶剂回收

抽提塔底的提取液借本身的压强经换热至 120℃左右流入汽提塔顶部的闪蒸罐,闪蒸罐压强为 0.15～0.2MPa。由于压强突然降低,使得提取液中的轻质非芳烃、部分芳烃和水蒸发出去,没有被蒸发的液体流入汽提塔上部进行蒸馏。为了避免溶剂分解,汽提塔在常压下操作,并在塔的底部引入水蒸气以降低芳烃的蒸气压,使芳烃能在较低的温度(约 150℃)下全部蒸出。在塔顶部蒸出的芳烃因含有少量非芳烃(主要是 $C_6$),而与闪蒸罐蒸出的气体汇合,冷凝冷却后进入回流芳烃罐分出水后,打入抽提塔底部作回流芳烃。芳烃产品自塔上部侧线以汽相引出(液相有可能带出过多的溶剂),经冷凝脱水后打入芳烃水洗塔,水洗除去残余溶剂。在水洗塔顶得到纯度合适的混合芳烃送至芳烃精馏部分进一步分离成单一芳烃。

汽提塔底部的贫溶剂绝大部分送回拍提塔顶循环使用,小部分(约

10%)送到水分馏塔和减压再生培进行溶剂再生。为了保证汽提塔底抽出的溶剂有适宜的含水量,汽提塔的压力和塔底温度必须保持稳定。

汽提后分出的水可经换热蒸发循环使用。

汽提塔的操作条件为:塔顶闪蒸罐的压力 0.2 ~ 0.25MPa;塔顶温度 120℃;塔底温度 150℃左右,汽提蒸汽温度约 110℃,用量为进料的 2% ~ 3%。

抽提塔顶部的抽余液含溶剂很少,直接送入非芳烃水洗塔洗去少量溶剂,在塔顶得到非芳烃。

芳烃水洗塔和非芳烃水洗塔均为筛板塔。由于水能与二乙二醇醚无限互溶,从而用抽提方法从芳烃或非芳烃中提取溶剂。在水洗塔中,水是连续相,自上而下流动;芳烃(或非芳烃)是分散相,自下往上流动。

芳烃水洗塔所用的是由水分馏塔侧线抽出不含油的水,用水量约为芳烃量的 30%。这部分水是循环使用的,为了保证芳烃的纯度,防止非芳烃的污染,水先洗芳烃后洗非芳烃。循环水的路线为:水为馏塔→芳烃水洗塔→非芳烃水洗塔→水分馏塔。

水分馏塔的作用是回收水中的溶剂并得到干净的循环水。水分馏塔在常压下操作,塔顶温度不大于 90℃,塔顶蒸出的水蒸气冷凝冷却后全部打回流,侧线得到干净的水,塔底设重沸器,保持塔底温度不低于 150℃,以尽量把水蒸出,但不能超过 164℃,以防溶剂分解。

3.溶剂再生

二乙二醇醚在使用过程中因高温氧化会生成酸性物质和大分子化合物,这些物质是粘稠的悬浮体,容易堵塞塔板筛孔和腐蚀设备,并降低溶剂的使用效能。为保证溶剂质量,一方面向有溶剂存在并可能和空气接触的设备(如贮罐、回流罐等)中通入含氢气体(称覆盖气),以隔绝空气,防止氧化,并向循环水中加入一乙醇胺以中和溶剂中生成的有机酸,还在贫溶剂入抽提塔前设置过滤器以除去悬浮物等;另一方面还经常从循环系统中抽出一部分溶剂进行再生。

再生是用蒸馏的方法将溶剂蒸出而与大分子化合物分离。因二乙二醇醚的常压沸点是 245℃,已大大超出其分解温度 164,为在分解温度下将溶剂蒸出,必须用减压(约 2.6kPa)蒸馏。

减压蒸馏在减压再生塔中进行。塔顶抽真空,塔中部抽出再生溶剂,其中一部分作塔顶回流,一部分送出抽提系统,已氧化变质的溶剂因沸点较高而留在塔底,用泵抽出后与进料一起返回塔内,经一定时间后从塔内可部分地排出老化溶剂。

## 五、芳烃精馏

由溶剂抽提出的芳烃为苯、甲苯、二甲苯、乙苯及少量重芳烃等混合物,芳烃精馏就是将以上混合芳烃用精馏的方法分离成苯、甲苯、混合二甲苯或单一二甲苯等。

### (一)芳烃精馏产品要求及工艺特点

芳烃精馏要求分离精度很高,纯度可达硝化级。产品依用途不同,要求精度也不一样按用途精度要求依次为:硝化用 > 合成用 > 纯苯类 > 溶剂用,表 4 – 2 是几种石油芳烃主要规格。

表 4 – 2　石油芳烃的主要规格

| 项　目 | 苯 | 甲苯 | 混合二甲苯 | |
|---|---|---|---|---|
| | (硝化用) | (硝化用) | 5℃二甲苯 | 10℃二甲苯 |
| 密度 $\rho_{20}$/g·cm$^{-3}$ | 0.876 ~ 0.880 | 0.865 ~ 0.868 | 0.857 ~ 0.866 | 0.840 ~ 0.870 |
| 馏程: | | | | |
| 初馏点不低于/℃ | 79.6 | 110.2 | 136.5 ~ 141.5,馏程 | 135 ~ 145,馏程 |
| 终馏点不高于/℃ | 80.5 | 110.9 | 范围不大于 5℃ | 范围不大于 10℃ |
| 酸洗比色,号不大于 | 4 | 4 | 10 | 10 |
| 结晶点不低于/℃ | 5.2 | | | |

芳烃精馏与一般石油蒸馏相比较有如下特点:

1.要求产品纯度高,应在 99.9% 以上,同时要求馏分很窄,如苯和甲苯馏分分别为 0.9℃和 0.7℃;

2.芳烃精馏塔顶和塔底产品同时合格,因此不能用抽取侧线的方法同时取出几个产品,每个芳烃精馏塔顶只有一个产品,不允许有一点重叠,否则将造成各塔顶产品都不合格;

3.芳烃精馏产品不允许调配,否则会造成浪费;

4.因产品要求纯度高,故塔顶允许温度变化小。例如苯塔塔顶温度的变

化幅度不能大于 0.02℃，采用普通的控制方法是难以达到要求的，为此须采用温差控制方法。

（二）芳烃精馏工艺流程

芳烃精馏的工艺流程如图 4－14 所示。芳烃混合物经加热到 90℃左右后，进入苯塔中部。塔底物料在重沸器中用热载体加热到 130～135℃，塔顶产物经冷凝冷却器冷却至 40℃左右进入回流罐，经沉降脱水后，打至苯塔顶作回流，苯产品是从塔侧线抽出的，经换热冷却后进入成品罐。

苯塔底芳烃用泵抽出打至甲苯塔中部，塔底物料由重沸器用热载体加热至 155℃左右，甲苯塔顶馏出的甲苯经冷凝冷却后进入甲苯回流罐，一部分作甲苯塔顶回流，另一部分去甲苯成品罐。

甲苯塔底芳烃用泵抽出后，打至二甲苯塔中部，塔底芳烃由重沸器热载体加热，控制塔的第 8 层温度为 160℃左右，塔顶馏出的二甲苯经冷凝冷却后，进入二甲苯回流罐，一部分作二甲苯塔顶回流，另一部分去二甲苯成品罐。塔底重芳烃冷却后进入混合汽油线。

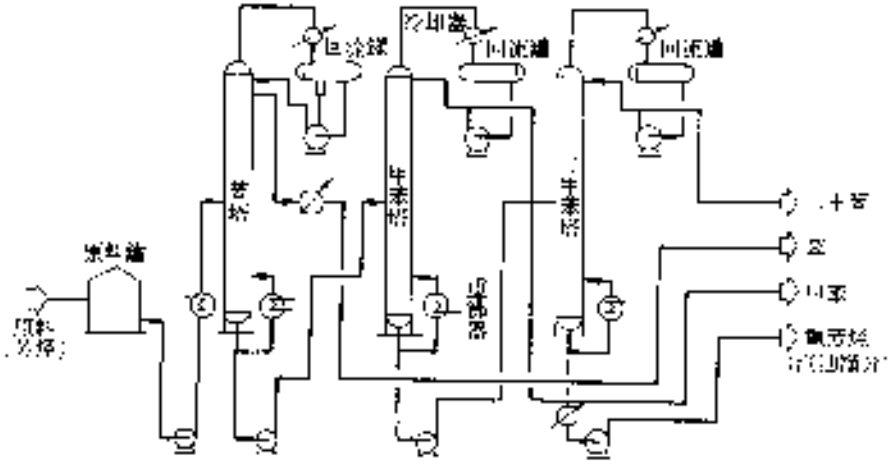


图 4－14　芳烃精馏工艺原理流程图

二甲苯塔所得为混合二甲苯，其中有间位、对位、邻位二甲苯及乙苯，有的装置为了进一步分离单一二甲苯而将二甲苯塔顶得到的混合二甲苯送入邻二甲苯塔，从塔底得到邻二甲苯，将邻二甲苯塔顶产物送入乙苯塔，从塔顶得乙苯，塔底为间、对二甲苯，它们的沸点仅差 0.7℃，难于用精馏的方法分开。

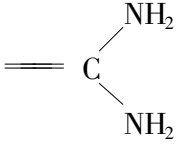
由于有机合成工业的迅速发展，对苯的需求量增加，以甲苯脱甲基制苯的工艺也已投产。过去对 $C_9$ 以上的重芳烃一般认为是无多大用途的副产品而和非芳烃一起做为汽油原料，目前由于 1，2，4－三甲苯做为 1，2，4－苯三酸酐、苯偏三酸酐（增塑剂、涂料和高分子材料的重要原料）和维生素 E 的原料，因此对 $C_9$ 芳烃的利用已引起各国的重视。

# 第五章　化肥的生产工艺设计

## 第一节　尿素生产工艺

### 一、尿素的性质

#### (一)物理性质

尿素(Urea),又称碳酰二胺,分子式为 $CO(NH_2)_2$,化学结构式为  ,分子量为60.06。

纯净的尿素为白色、无味、无臭的针状或棱柱状结晶体,含氮量为 46.6%,当含有杂质时,略带微红色。

尿素的熔点在常压下为 132.7℃,超过熔点则分解;在 20℃时,尿素饱和溶液的相对密度为1.146。下列不同状态下尿素密度为:熔融尿素 1.22g/cm$^3$(在 132.6℃时),晶状尿素 1.335g/cm$^3$,粒状尿素 1.4g/cm$^3$;其堆密度:晶状尿素 0.63～0.71g/cm$^3$,粒状尿素 0.75g/cm$^3$;其休止角为:粒状尿素,在 30℃空气相对湿度 30%以下时为 34°,在 60%以下时为 37°;其热容为:在 20℃下为 1.334J/g·℃;其结晶热为 224 J/g。

尿素易溶于水和液氨,也能溶于醇类,稍溶于乙醚及酯,溶解度随温度的升高而增加。温度在 30℃以上时,尿素在液氨中的溶解度较在水中的溶解度为大。20℃时,尿素在水中溶解的饱和摩尔分率为 0.241,质量百分率为

51.14%。

尿素的吸湿性低于硝酸铵而大于硫酸铵。尿素的吸湿性数据见表 5－1。

表 5－1　尿素的吸湿点

| 温度/℃ | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 吸湿点①,% | 81.8 | 79.9 | 80.0 | 75.8 | 72.5 | 68.0 | 62.5 |

①吸温点指与尿素饱和溶液相平衡的空气相对温度。

### (二)化学性质

常温时尿素在水中会缓慢水解,最初转化为甲铰,继而形成碳酸铵,最后分解为氨和二氧化碳。随着温度的升高,水解速度加快,水解程度也增大。在 60℃以下,尿素在酸性、碱性或中性溶液中不发生水解作用。

尿素在强酸溶液中呈现弱碱性,能与酸作用生成盐类。例如,尿素与硝酸作用生成能微溶于水的硝酸尿素[$CO(NH_2)_2 \cdot HNO_3$],尿素与磷酸作用能生成易溶于水的磷酸尿素[$CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$];尿素与硫酸作用能生成易溶于水的硫酸尿素[$CO(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$],这些盐类可用作肥料。

尿素与盐类相互作用可生成络合物,如尿素与磷酸一钙作用时生成磷酸尿素 $CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4$ 络合物和磷酸氢钙 $CaHPO_4$,即

$$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CO(NH_2)_2 \longrightarrow CO(NH_2)_2 \cdot H_3PO_4 + CaHPO_4 + H_2O$$

其他的尿素络合物有:$Ca(NO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$,$NH_4Cl \cdot CO(NH_2)_2$ 等。

尿素能与酸或盐相互作用的这一性质,常被应用于复混肥料生产中。

纯尿素在常压下加热到接近熔点时,开始出现异构化,形成氰酸铵,接着分解成氰酸和氨。尿素在高温下可以进行缩合反应,生成缩二脲、缩三脲和三聚氰酸、三聚酰胺。缩二脲会烧伤作物的叶和嫩枝,故其含量多了是有害的。过量氨的增加,可抑制缩二脲的生成。在尿素中加入 $NH_4NO_3$,可对尿素稳定起促进作用。

尿素的分解和缩合反应如下:

$$2CO(NH_2)_2 \rightleftharpoons NH_2 - CO - NH - CO - NH_2 + NH_3 - Q$$

$$NH_C2ONHCONH_2 + CO(NH_2)_2 \xrightarrow{} NH_2CONHCONHCONH_2 + NH_3$$

（缩二脲）　　（缩三脲）

$$NH_2CONHCONHCONH_2 \xrightarrow{} (HCNO)_3 + NH_3$$

（三聚氰酸）

尿素与直链有机化合物作用也能形成络合物。在盐酸作用下，尿素与甲醛反应生成甲基尿素；在中性溶液中与甲醛生成二甲基尿素。在碱性或酸性催化剂作用下，尿素与甲醛进行缩合反应生成脲醛树脂；与醇类作用生成尿烷；与丙烯酸作用生成二氢尿嘧啶；与丙二酸作用生成巴比妥酸等。

1991 年我国颁布的工农业用尿素标准如表 5－2 所示（GB 2440—91）。

表 5－2　尿素技术指标（GB 2440—91）　　（%）

| 指标名称 | | 工业用 | | | 农业用 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 优等品 | 一等品 | 合格品 | 优等品 | 一等品 | 合格品 |
| 颜色 | | 白色 | | | 白色或浅色 | | |
| 总氮（N）含量（以干基计） | ≥ | 46.3 | 46.3 | 46.3 | 46.3 | 46.3 | 46.0 |
| 缩二脲含量 | ≤ | 0.5 | 0.9 | 1.0 | 0.9 | 1.0 | 1.5 |
| 水分（$H_2O$）含量 | ≤ | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 0.5 | 0.5 | 1.0 |
| 铁含量（以 Fe 计） | ≤ | 0.0005 | 0.0005 | 0.0010 | | | |
| 碱度（以 $NH_3$ 计） | ≤ | 0.01 | 0.02 | 0.03 | | | |
| 硫酸盐含量（以 $SO_4^{2-}$ 计） | ≤ | 0.005 | 0.010 | 0.020 | | | |
| 水不溶物含量 | ≤ | 0.005 | 0.010 | 0.040 | | | |
| 粒度（φ0.85～2.80mm） | ≥ | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |

注　结晶状尿素不控制粒度指标。

尿素在农业和工业上都有广泛的用途。

1.肥料

尿素是高养分和高效固体氮肥，属中性速效肥料，长期施用不会使土壤发生根结。其分解释放出的 $CO_2$ 也可被作物吸收，促进植物的光合作用。在土壤中，尿素能增进磷、钾、镁和钙的有效性，且施入土壤后不存在残存废物。利用尿素可制得掺混肥料、复混肥料。

2.工业原料

在有机合成工业中，尿素可用来制取高聚物合成材料，尿素甲醛树脂可

用于生产塑料、漆料和胶合剂等 在医药工业中，其可作为利尿剂、镇静剂、止痛剂等原料。此外，在石油、纺织、纤维素、造纸、炸药、制革、染料和选矿等生产中也都需用尿素。

3.饲料

尿素可用作牛、羊等反刍动物的辅助饲料，反刍动物胃中的微生物将尿素的胺态氮转变为蛋白质，使动物肉、奶增产。但其在饲料中的最高掺入量不得超过反刍动物所需蛋白质量的 1/3。

## 二、尿素的生产方法

1773 年鲁爱尔(Rouelle)在蒸发人尿时获得这种结晶物质，因而命名为尿素。

1828 年佛勒(Wohler)在实验室首先用氨和氰酸制得尿素，其反应如下：

$$NH_2 + O{=\!=}C{=\!=}N-H \rightleftharpoons O{=\!=}C\begin{matrix}NH_2\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH_2\end{matrix}$$

这一创举，打破了前人有关无机物和有机物界限的传统观点，证明用无机物也能合成有机物。

1868 年巴扎罗夫($Б_{азаров}$)提出高压下加热氨基甲酸铵(以下简称甲铵)脱水生成尿素的方法。1922 年首先在德国法本公司奥堡工厂实现了以 $NH_3$ 和 $CO_2$ 直接合成尿素的工业化生产，从而奠定了现代工业尿素的生产基础。

合成尿素的方法有 50 余种，但实现工业化的只有氰氨基钙(石灰氮)法和氨与二氧化碳直接合成法两种。前法生产工艺较简单，但反应条件较难控制，需消耗大量能量来蒸发浓缩很稀的尿素溶液，且产品中含有双氰胺等对植物、动物有害的杂质。随着合成氨工业的发展，此法已被后一种方法所取代。

合成氨生产为 $NH_3$ 和 $CO_2$ 直接合成尿素提供了原料。由氨和二氧化碳合成尿素的总反应为：

$$2NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons CO(NH_2)_2 + H_2O + Q$$

该反应是放热的可逆反应，其产率受到化学平衡的限制，只能部分地转

化为尿素，一般转化率为 50% ~ 70%。因而，按未转化物的循环利用程度，尿素生产方法又可分为不循环法、半循环法和全循环法三种。60 年代以来，全循环法在工业上获得普遍采用。

全循环法是将未转化成尿素的 $NH_3$ 和 $CO_2$ 经多段蒸馏和分离后，以各种不同形式全部返回合成系统循环利用，原料氨利用率达 97% 以上。典型的全循环法尿素生产工序包括：反应物料的压缩、合成、循环回收、尿液蒸发、结晶造粒、成品计量与包装、尾气与工艺废水的处理等。

全循环法依照循环回收方法的不同又分为：热气循环法、气体分离（选择性吸收）循环法、浆液循环法、水溶液全循环法、气提法和等压循环法等。其中水溶液全循环法和气提法发展最快，建厂最多。除水溶液全循环法和气提法以外的各种全循环法流程特点如表 5 - 3 所示。

表 5 - 3　部分全循环法流程特点

| 方法 | 热气循环法 | 气体分离循环法 | 浆液循环法 | 等压循环法 |
|---|---|---|---|---|
| 流程描述 | 将减压分解出来的未反应的 $NH_3$ 和 $CO_2$ 混合气在热气状态下进入压缩机加压后返回合成系统中循环使用 | 尿素合成液中未反应的 $NH_3$ 和 $CO_2$ 经分解后，用选择性吸收剂吸收其中的 $NH_3$ 或 $CO_2$ 然后将其分别压缩而返回系统 | 将分解出来的 $NH_3$ 和 $CO_2$ 在无水介质中反应生成固体甲铵，而细小固体甲铵均匀悬浮在无水介质中，再循环返回合成系统 | 综合了传统的全部循环法和气提法的优点，采用 $NH_3$ 和 $CO_2$ 两次气提 |
| 流程评述 | 设备投资大，需庞大的压缩机组，动力消耗高，操作温度高，腐蚀较严重 | 循环过程不生成甲铵且无水进入合成塔，转化率高于其他流程。缺点是水、电、汽消耗高，吸收剂价格贵，流程复杂 | 无水返回合成系统，缺点是基建和生产费用高 | |
| 状况 | 尿素发展初期在德国首次使用，后未得到发展。60 年代，美国改进此法，并于 1966 年试验成功，但未见工业化 | 选择性吸收 $NH_3$ 的吸收剂有：硝酸尿素、磷酸铵或重铬酸铵的水溶液。<br>选择性吸收 $CO_2$ 的吸收剂有：一乙醇胺（MEA）、热碳酸盐，仅有少数厂采用此法 | 无水介质：矿物油、轻质石蜡油或液氨<br>50 年代曾有两套工业装置，但以后未见有新厂问世 | |

(一)水溶液全循环法

此法是将未反应的 $NH_3$ 和 $CO_2$ 用水吸收生成甲铵或碳酸铵水溶液再循环返回合成系统。根据添加水量的不同又可分为两类:一类是添加水量较多,即 $H_2O/CO_2$ 摩尔比近于 1 者,称为碳酸铵盐水溶液全循环法;另一类是添加水量较少的,基本上以甲铵溶液返回系统,称为甲铵溶液全循环法,后者是前者的改进。水溶液全循环法在尿素生产中一直占有重要位置,且在不断改进和发展中。主要有我国的碳酸铵盐水溶液全循环法、荷兰的斯塔米卡邦(Stamicar - bon)水溶液全循环法、日本的三井东压水溶液全循环改良 C 法和 D 法、意大利的蒙特卡蒂尼—爱迪生(Montecatini - Edison)水溶液全循环法和新全循环法流程等。水溶液全循环法尿素生产过程的原则流程如图 5 - 1 所示。

(二)气提法

气提法是利用某一介质在与合成等压的条件下分解甲铵并将分解物返回系统使用的一种方法。按气提介质的不同又可分为:二氧化碳气提法、氨气提法、变换气气提法(由于变换气来自合成氨厂,故又有'变换气气提联尿流程'法之称)。

气提法是全循环法的发展,具有热量回收完全,低压 $NH_3$ 和 $CO_2$ 处理量较少的优点。此外,在简化流程、热能回收、延长运转周期和减少生产费用等方面也都优于水溶液全循环法,是尿素生产的一种发展方向。具有代表性的气提法流程有:荷兰斯塔米卡邦(Stamicabon)$CO_2$ 气提流程、意大利斯那姆(Snam)氨气提流程、挪威诺斯克一哈焦(Norsk - Hydro)$CO_2$ 气提流程、威舍利(Weatherly)氨加惰性气气提流程及意大利的蒙特迪生(Montedison)等压双循环法和日本东压东洋工程公司的 ACES 法流程。但工业上应用最广泛的还是前两种方法。

(三)尿素生产的原料

要求液氨原料纯度为:氨含量 > 99.5%(质量);含油 $< 1 \times 10^{-5}$(质量);水及惰性物 < 0.5%;二氧化碳气体中 $CO_2$ 含量 > 98.5%(体积,干基),$H_2S$ 在含量 < 15mg/m$^3$。

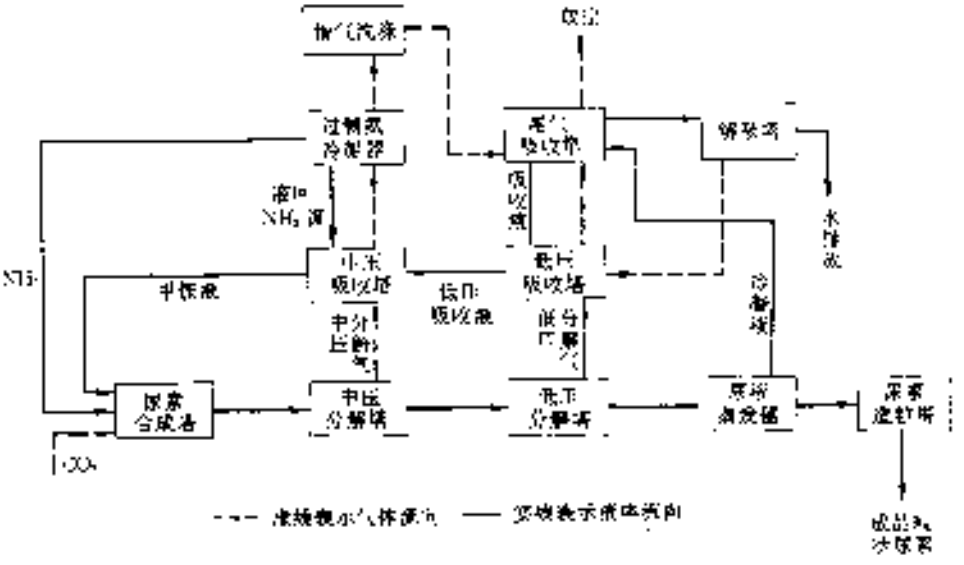


图 5－1　水溶液全循环法尿素生产过程示意图

## 三、尿素的合成

### (一)尿素合成反应的基本原理

在工业生产条件下,氨和二氧化碳合成尿素的反应,一般认为是在液相中分为两步进行的。

第一步为液氮和二氧化碳反应生成液体氨基甲酸铵,此称为甲铵生成反应:

$$2NH_3(1) + CO_2(g) \rightleftharpoons NH_4COONH_2(1) \quad \Delta H = -119.2\ kJ/mol \quad (5-1)$$

这是一个快速、强烈放热的可逆反应。如果具有足够的冷却条件,不断取走反应热,并保持反应过程的温度较低,足以使甲铵冷凝为液相,则此反应容易达到化学平衡,此时二氧化碳的平衡转化率将会很高。在常压下,该反应的速度很慢,加压则很快。

第二步为甲铵脱水生成尿素,称为甲铵脱水反应:

$$NH_4COONH_2(1) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(1) + H_2O(1) \quad \Delta H = 15.5\ kJ/mol \quad (5-2)$$

这是一个微吸热的可逆反应,反应速度缓慢,需在液相中进行,是尿素合成中的控制反应。这个反应电只能达到一定的化学平衡,一般平衡转化率为50%～70%,其接近于平衡时的反应速度取决于反应的温度和压力。

在工业装置中实现(5－1)和(5－2)两个反应有两种方法:一种是在一个合成塔中,相继完成两个反应,如水溶液全循环法;另一种是将这两个反应分别在高压甲铵冷凝器和尿素合成塔中进行,如 $CO_2$ 气提法等。因甲铵生成反应放出大量反应热,后者可在高压甲铵冷凝器回收反应热,时节能降耗有利。

(二)尿素合成反应的化学平衡

在尿素合成反应中,由于转化率限制,因而必须使未转化的 $NH_3$ 和 $CO_2$ 从液相中释放出来,回收并返回合成系统再循环使用。这存在着一个物料在系统中的平衡问题。

在尿素合成塔中,因物料停留时间较长,反应接近于平衡状态。其最终产物分为气液两相,气相中含有 $NH_3$、$CO_2$ 和 $H_2O$ 以及不参与合成反应的 $H_2$、$N_2$、$O_2$、CO 等惰性气体 液相主要由甲铵、尿素、水以及游离氨和二氧化碳等所构成的均匀熔融液。当气液两相达到平衡时,则下列过程均处于平衡状态。

$$NH_3(g) \rightleftharpoons NH_3(1)$$

$$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(1)$$

$$H_2O(g) \rightleftharpoons H_2O(1)$$

$$ZNH_3(1) + CO_2(1) \rightleftharpoons NH_4COONH_2(1)$$

$$NH_4COONH_2(1) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(1) + H_2O(1)$$

1.平衡转化率

在工业生产中,通常是以尿素的转化率作为衡量尿素合成反应进程的一种量度。由于实际生产中都是采用过量的氨与二氧化碳反应,因此通常是以二氧化碳为基准来定义尿素的转化率,即:

$$\text{尿素转化率}(\%) = \frac{\text{转化为尿素的 } CO_2 \text{ 摩尔数}}{\text{原料中 } CO_2 \text{ 的摩示数}} \times 100\%$$

$$= \frac{\text{尿素质量}(\%)}{\text{尿素质量}(\%) + 1.365 \times CO_2 \text{ 质量}(\%)} \times 100\%$$

式中 1.365——尿素摩尔质量与 $CO_2$ 摩尔质量的比值。

而尿素的平衡转化率是指在一定条件下,合成反应达到化学平衡时的转化

率。因尿素合成反应体系为多组分多相复杂的混合体系，且偏离理想溶液很大，故其平衡转化率很难用平衡方程式和平衡常数准确计算。通常采用简化法或经验公式来计算，有时采用实测值。常用的几种计算方法如下：

(1)弗里扎克法　1948 年意大利弗里扎克(M. Frejacques)发表了计算平衡转化率的公式(5－3)和算图 5－2。

$$K = \frac{x_0(W + x_0)(1 + L + W - x_0)}{(1 - x_0)(L - 2x_0)^2} \tag{5-3}$$

式中　$L$——初始反应物中 $NH_3/CO_2$ 摩尔比(氨碳比)；

$W$——初始反应物中 $H_2O/CO_2$ 摩尔比(水碳比)；

$x_0$——平衡转化率；

$K$——反应平衡常数。

当 $L = 2$，$W = 0$ 时，式 5－3 简化为：

$$K = \frac{x_0^2(3 - x_0)}{4(1 - x_0)^3} \tag{5-4}$$

现将式(5－3)推导如下：

可将反应物系看成由 $NH_3$、$CO_2$、$CO(NH_2)_2$、$H_2O$ 四种物质构成的均匀单一物系，设初始反应系统中 $CO_2$ 为 1kmol，并设 $NH_2/CO_2 = L$，$H_2O/CO_2 = W$，达到平衡时 $CO_2$ 转化为尿素的转化率为 $x_0$，则：

$$2NH_3 + CO_2 \rightleftharpoons CO(NH_2)_2 + H_2O$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 反应前： | $L$ | 1 | | $W$ |
| 平衡时： | $(L - 2x_0)$ | $(1 - x_0)$ | $x_0$ | $(W + x_0)$ |

由此得四种物质的浓度(摩尔)为：

$CO(NH_2)_2$　　$N[CO(NH_2)_2] = \dfrac{x_0}{1 + L + W - x_0}$

$H_2O$　　$N(H_2O) = \dfrac{x_0 + W}{1 + L + W - x_0}$

$NH_3$　　$N(NH_3) = \dfrac{L - 2x_0}{1 + L + W - x_0}$

$CO_2$　　$N(CO_2) = \dfrac{1 - x_0}{1 + L + W - x_0}$

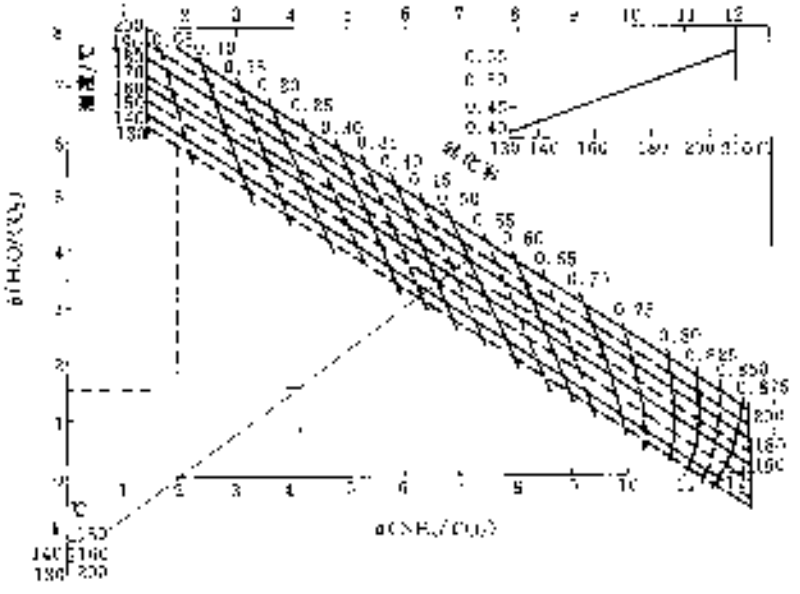


图 5－2　弗里扎克平衡转化率算图

代入平衡常数表达式(质量作用定律)：$K=\dfrac{N[CO(NH_2)_2]\cdot N(H_2O)}{N^2(NH_3)\cdot N(CO_2)}$中，即得式(5－3)。

弗里扎克在间歇操作恒容反应器中测定了不同温度下的 $x_0$。值，代入式(5－4)中，计算出平衡常数 $K$，参见表 5－4。

表 5－4　不同温度下平衡常数 $K$ 的数值

| 温度 | $K$ | | 温度 | $K$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| ℃ | 弗里扎克数据 | 马罗维克数据 | ℃ | 弗里扎克数据 | 马罗维克数据 |
| 150 | 0.80 | 0.84 | 180 | 1.23 | 1.80 |
| 155 | — | 0.93 | 185 | — | 2.05 |
| 160 | 0.92 | 1.07 | 190 | 1.45 | 2.38 |
| 165 | — | 1.22 | 195 | — | 2.73 |
| 170 | 1.07 | 1.37 | 200 | 1.70 | 3.10 |
| 175 | — | 1.56 | | | |

上述算式和算图都是假定反应体系为均匀的单一液相，根据质量作用定律及在间歇操作的恒容反应器中所测定的平衡转化率。随着 $NH_3/CO_2$ 偏离 2∶1，其计算误差将逐渐增大，一般偏低约 10%，而尿素合成塔实际转化率为平衡转化率的 90%或更低，所以该法获得的平衡转化率恰与生产实际转化率相接近，故目前工业上仍常用此法计算。

(2)马罗维克法　美国人马罗维克(Mavrovic)根据大型尿素合成塔连续操作测得的数据，对平衡常数 $K$ 值作了修正，参见表 5－4，并给出了一种求取平衡转化率的算图 5－3。

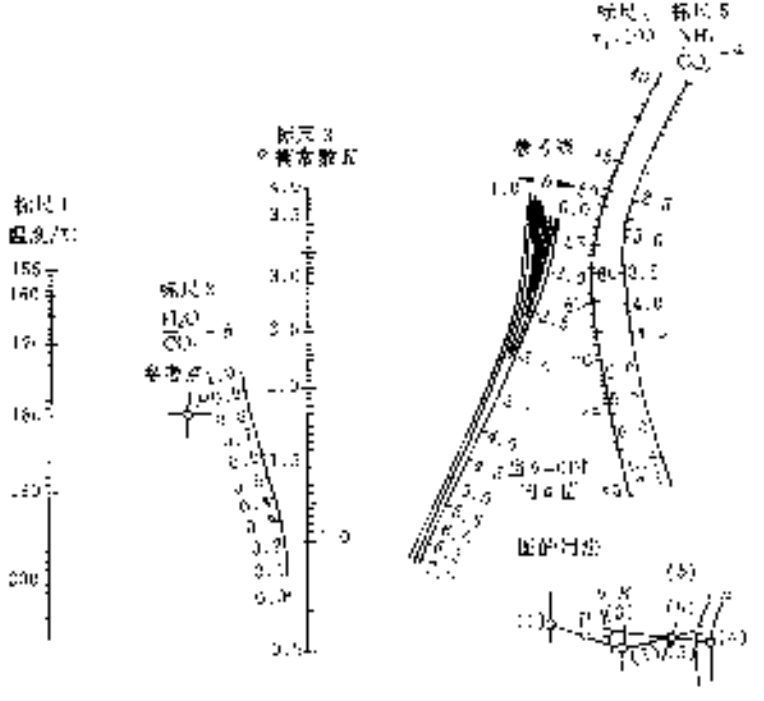


图 5－3　马罗维克尿素平衡转化率

该算图中有五条标线，其具体用法是：当欲确定一个反应系统的平衡转化率 $x$ 时，首先在标线 1 上找到点(1)，将点(1)与参考点 $P$ 相连，延长后与平衡常数 $K$ 线交于点(2)，此即为该温度下的平衡常数。再在 a 及 b 标线上分别根据进料物的 $NH_3/CO_2$ 与 $H_2O/CO_2$ 值找出相应的点(4)、点(3)，连接这两点成一直线，找出与相同 b 值的参考线的交点(5)，将交点(5)与 $K$ 标线上已求出的交点(2)相连，并延长之与 $X$ 标线相交于点(6)，这一点即为所求的转化率 $x$。

用此法得到的尿素转化率与现在高效工业尿素合成塔的运行情况比较接近，比弗里扎克法更准确一些。但以上两种方法所依据的平衡方程既忽视了气液两相的并存，同时也忽略了甲铵的存在以及其浓度变化的影响，因而都是近似值。

(3)大□英二、井上繁经验公式　1972 年日本大□英二、井上繁等人提出了下列计算液相中尿素平衡转化率 $x$ 的经验公式。

$$x = [0.2616a - 0.01945a^2 + 0.0382ab - 0.1160b - 0.02732a\left(\frac{t}{100}\right) - 0.1030b\left(\frac{t}{100}\right) + 1.640\left(\frac{t}{100}\right) - 0.1394\left(\frac{t}{100}\right) - 1.869] \times 100\% \quad (5-5)$$

式中　$a$——液相中 $NH_3/CO_2$ 摩尔比；

$b$——液相中 $H_2O/CO_2$ 摩尔比；

$t$——反应温度，℃。

其计算结果要比弗里扎克法的计算值高 5% ~ 15%，且当 $x$ 值出现最大后，随着温度的升高 $x$ 值显著下降，这与实际情况是比较符合的。

(4)上海化工研究院半经验公式 我国上海化工研究院对 $CO_2$ 平衡转化率 $x_{平}$ 提出了以下半经验公式：

$$x_{平} = 14.87L - 1.322L^2 + 20.70WL - 1.830WL^2 + 167.6W - 1.217Wt + 5.908t - 0.01375t^2 - 591.1 \quad (5-6)$$

式中符号含义同前，公式适用范围：$t$ 为 175 ~ 195℃，$H_2O/CO_2$ 为 0.2 ~ 1.0，$NH_3/CO_2$。为 2.5 ~ 4.5。

按上述四种不同方法所算得的平衡转化率差别较大。造成这些偏差的原因之一是由于忽略了惰性气体存在的影响所致。

2.最高平衡转化率

从弗里扎克和马罗维克的平衡常数与温度的关系数据(表 5 - 4)及算图、公式可以看出，平衡常数随着温度的升高而不断增大。早期的研究也认为，只要操作压力足够高(高于甲铵的分解压力)，则反应温度越高，平衡转化率越大。并由此认定，合成尿素的反应温度越高越好。但以后的研究证明：当温度升高到某一数值时，平衡转化率出现最大极限值以后，若继续升高温度，其平

衡转化率反而下降。出现这种最高平衡转化率的现象是与压力无关的，既使保持足够高的压力，使反应物系成为单一的液相时，其情况也是如此。

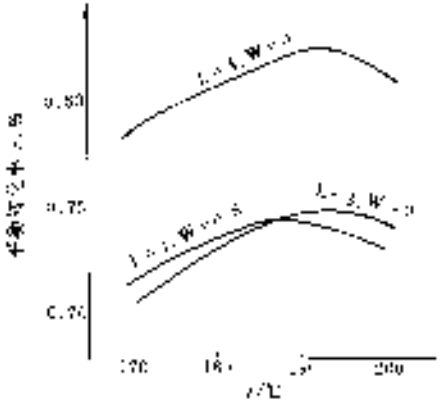


图 5－4　尿素平衡转化率随温度的变化规律

从式(5－5)和式(5－6)还可看出：当氨碳比 $L$(或 $a$)和水碳比 $W$(或 $b$)一定时，在某一特定温度下存在着一个最高平衡转化率，图 5－4 中的曲线便呈现出这一特性，当 $L$ 增大时，对应于最高平衡转化率的温度趋向于降低，当 $W$ 增大时也使最高平衡转化率出现于温度较低处。

若将式(5－5)或式(5－6)取一阶导数 $\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$ 等于零，即可解出在不同氨碳比 $L$(或 $a$)及水碳比 $W$(或 $b$)条件下的最高平衡转化率及其所对应的温度，表 5－5 是由式(5－5)求解后得出的结果。

表 5－5　不同条件下的最高平衡转化率

| 条　件 | | 平衡转化率为最高时的温度/℃ | 最高平衡转化率 $x(CO_2)$，% |
|---|---|---|---|
| 液相中氨碳比 $a$ | 液相中水碳比 $b$ | | |
| 3 | 0 | 193 | 74.6 |
| 3 | 0.2 | 192 | 70.9 |
| 3 | 0.5 | 190 | 65.6 |
| 4 | 0 | 191.5 | 82.2 |
| 4 | 0.5 | 188 | 74.4 |
| 4 | 1.0 | 185 | 66.5 |
| 5 | 0 | 190 | 84.3 |
| 5 | 0.5 | 186.5 | 79.3 |
| 5 | 1.0 | 183 | 73.1 |

存在最高平衡转化率的原因可从尿素合成反应的甲铵生成和甲铵脱水两个阶段的放热与吸热得到解释。当温度升高时,一方面是因液相中甲铵脱水转化为尿素的数量增加;另一方面是因液相中的甲铵越来越多地分解为游离氨和二氧化碳,即向甲铵生成反应的逆反应方向移动,致使液相中甲按不断减少。这两个趋向相反的过程就导致在某一温度下出现了最高平衡转化率。

最高平衡转化率对于工业生产上实现最佳化操作具有指导意义,但确定最佳操作温度时,不仅要考虑化学平衡,还要兼顾反应速度等问题。

(三)尿素合成工艺条件的选择

影响尿素合成平衡转化率的因素,也即是尿素合成塔正常运行的工艺参数。包括反应温度、氨碳比、水碳比、操作压力、反应物料停留时间和惰性气体含量等。

1.反应温度的选择

由实验和热力学计算表明,平衡转化率开始时随温度升高而增大,当出现一个峰值后(其相应温度在 190 ~ 200℃范围),若继续升温,平衡转化率则开始逐渐下降,其原因是甲铵脱水是吸热反应,故提高温度会使平衡常数 $K$ 增大。据文献介绍,温度每升高 10℃,可使 $K$ 值增加 20%。但如果仅提高温度而不相应地提高系统压力,则因甲铵大量分解而转化率降低。同时操作温度还受合成设备所采用的材料腐蚀许可极限温度的限制。采用 3161,不锈钢及钛材的合成塔,规定的操作温度为 185 ~ 200℃。

1972 年大□英二的测定结果(图 5 – 5)再次证实在高于 200℃的温度下,转化率是有所降低的。因该图是在物系成为液相的压力下作出的,转化率下降的原因显然是因甲铵在液相中分解为氨和二氧化碳所造成的。

工业生产中,尿素合成的最佳操作温度,应选择略高于最高平衡转化率时的温度,故尿素合成塔上部大致为 185 ~ 200℃,高于 200℃将使甲铵分解、尿素水解和腐蚀作用加剧;在合成塔下部,气液两相间的平衡对反应温度起着决定性作用,操作温度只能取不高于操作压力下物系的平衡温度。

2.氨碳比及其影响

“氨碳比 $L$”是指反应物料中 $NH_3/CO_2$ 的摩尔比,“氨过量率”是指反应

物料中的氨量超过化学计量的百分数。当原料中氨碳比 $L=2$ 时，则氨过量率为 0% 当 $L=4.0$ 时，则氨过量率为 100%。

$NH_3$ 过量能提高尿素的转化率，而 $CO_2$ 过量时却对尿素转化率没有影响，这是因为过量的 $NH_3$ 将促使 $CO_2$ 转化，还能与脱出的 $H_2O$ 结合生成 $NH_4OH$，相当于移去了部分产物，可以促使平衡向生成尿素方向移动。过剩氨还会抑制甲铵的分解和尿素的缩合等有害的副反应，也有利于提高转化率（参见表 5－6）。因而工业操作一般采用氨过量率为 50% ~ 150%，即 $L$ 在 3 ~ 5 的范围之内。

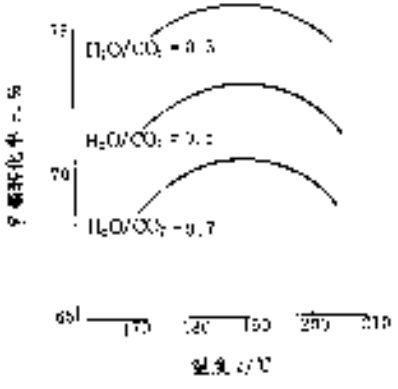


图 5－5　尿素平衡转化率与温度的关系

（当 $NH_3/CO_2=4.0$ $H_2O/CO_2$ 分别为 0.3、0.5 及 0.7）

表 5－6　20MPa、186℃、$W=0.5$ 时测定的尿素平衡转化率

| $NH_3/CO_2$ L，摩尔比 | 3.70 | 4.22 | 4.51 |
|---|---|---|---|
| 尿素平衡转化率　$x(CO_2)$% | 64.4 | 67.2 | 68.6 |

氨碳比对反应物系气液两相的平衡也产生影响。图 5－6 中 ab 连线即为不同温度下的最低平衡压力值的连线。如果选择该范围的 $NH_3/CO_2$ 比，则采用较低的操作压力就可以达到较高的反应温度，并使 $NH_3$ 和 $CO_2$ 充分地转移到液相中去，最佳氨碳比 $L$ 大致在 2.8 ~ 4.2 范围内。

氨碳比对尿素生产的影响主要体现在下列四个方面：

①过量氨能提高尿素的转化率；

②过量氨可使体系在同一温度下加快反应速度，从而减轻物料时设备的腐蚀；

③过量氨可抑制甲铵分解及尿素缩合等有害副反应；

④过量氨可使尿素合成塔实现既不需从外界供热，也不必向外界排热的“自然平衡”(少量热损失不计)，维持合成塔不超温已在适宜的温度下进行尿素合成。

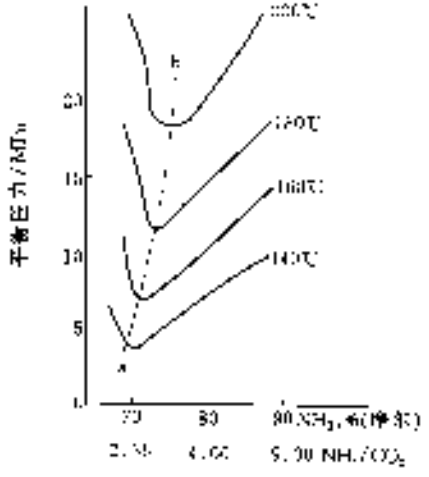


图 5－6　不同温度下，$NH_3$ 与 $CO_2$ 混合物的平衡压力

碳酸盐水溶液全循环法，氨碳比 $L$ 取 4 左右，若利用合成塔副产蒸汽，则 $L$ 取 3.5 以下，因 $L$ 值较大，相应的操作压力也要高一些；$CO_2$ 气提法工艺团有高压甲铵冷凝器可以移走热量和副产蒸汽，不存在超温问题，且合成系统操作压力较低，氨碳比可取 2.8～2.9，其转化率也相应较低。

3.水碳比及其影响

“水碳比 $W$”是指合成塔进料中 $H_2O/CO_2$ 的摩尔比。水的来源有两方面：一是尿素合成反应的产物，二是现有各种水溶液全循环法中，一定量的水随同回收未反应的 $NH_3$ 和 $CO_2$ 带入合成塔中的。从平衡移动原理可知，水量增加，不利于尿素生成。水碳比增加，返回合成塔的水量也增加，这将使尿素平衡转化率下降(参见表 5－7)并造成恶性循环。

表 5－7　在 20MPa，$NH_3/CO_2 = 4.51$ 时，$H_2O/CO_2$ 对转化率影响

| $H_2O/CO_2$ 摩尔比 | 0.3 | 0.5 | 0.7 | 0.9 | 1.1 |
|---|---|---|---|---|---|
| 尿素平衡转化率% | 69.0 | 68.6 | 67.4 | 65.8 | 64.0 |

不难看出，水具有降低平衡常数 $K$ 值，而使转化率下降及尿素理论产量下降的效应。水的影响与氨碳比 $L$ 有关，在 $L \leqslant 5.65$ 时，增加氨，水能被氨络合，从而降低了水的活度，减少了水对转化率的不利影响；在 $L > 5.65$ 时，随着 $L$ 增加，则不能发挥氨的功效，使 $H_2O$ 对转化率的危害变大。这表明：氨过量时在一定程度上能减少水对平衡转化率的不利影响。而 $L = 5.6$ 时，就是最高反应 $NH_3/CO_2$ 极限值。水的存在，对于提高反应物相的沸点是有好处的，特别是在反应开始时能加快反应速度，但从总体上，通过提高水碳比 $W$ 来加快反应速度利少弊多。工业生产中，总是力求控制水碳比降低到最低限度，以提高转化率。

水溶液全循环法中，水碳比 $W$ 一般为 0.7～1.2；$CO_2$ 气提法中，气提分解气在高压下冷凝，返回合成塔系统的水量较少，因此水碳比一般在 0.3～0.4 范围。

4.操作压力的选择

工业生产上尿素合成的操作压力，一般都选择高于合成塔顶反应物料组成和该温度下的平衡压力 1～3MPa。这是因为尿素是在液相中生成的，而甲铵在高温下易分解并进入气相，所以必须使其保持液相以提高转化率。从经济上考虑，尿素生产应选取某一温度下有一个平衡压力最低的氨碳比。例如：从图 5－6 上看出，在 183℃左右，最低平衡压力为 12.5MPa，与之相应的 $NH_3$ 为 74%（摩尔比），即 $NH_3/CO_2 = 2.85$。由于合成塔物料中约有 8%～8.5%的惰性气体，考虑这一影响，操作压力应在 14MPa 左右，这是确定二氧化碳气提法工艺条件的依据。由于考虑了尿素装置所用的 316L 不锈钢材料腐蚀许可极限温度的限制，采用此最低平衡压力，其工艺动力消耗是比较低的；水溶液全循环法当温度为 190℃和 $NH_3/CO_2$ 等于 4.0 时，相应的平衡压力为 18MPa 左右，其操作压力宜选择 20MPa。

5.物料停留时间的选择

物料停留时间是指反应物料在合成塔中的反应（停留）时间。选择物料停留时间应兼顾尿素转化率和合成塔的生产强度这两个因素。

生产强度 $Q$ 是指单位时间、单位容积的合成塔的尿素产量，如下式表示：

$$Q = 1.36\frac{G(CO_2)}{V}x(CO_2)\cdot\eta \qquad (5-7)$$

式中 $Q$——生产强度，kg/(d·m³)；

$G(CO_2)$——合成塔进料中 $CO_2$ 的质量，kg/d；

$V$——合成塔容积，m³；

$x(CO_2)$——尿素转化率；

$\eta$——生产过程的效率；

1.36——尿素与 $CO_2$ 摩尔质量比值。

增加物料停留时间使实际转化率增大，但单位时间内流过合成塔的物料减少，合成塔生产强度就会下降 缩短物料停留时间，合成塔生产强度增大，但转化率将会下降，所以物料停留时间也是尿素生产中的一个重要因素。尿素合成塔平均停留时间 $\tau$ 可由下式确定：

$$\tau = \frac{\gamma V}{G(CO_2) + G(NH_3) + G(H_2O) + G_{Ur} + G_i} \qquad (5-8)$$

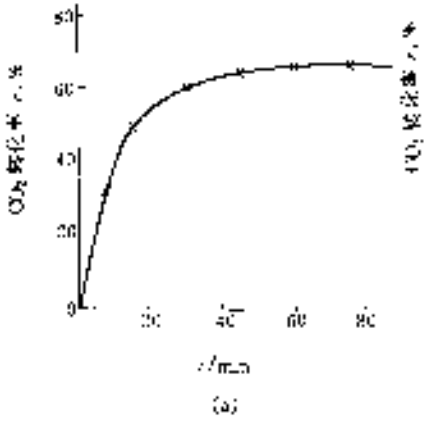


图 5－7 物料在合成塔内停留时间与转化率的关系

压力 22MPa，温度 188℃，L＝4.04，W＝0.66

式中 $V$——尿素合成塔的有效容积，m³；

$\gamma$——尿素熔融物的密度，kg/m³；

$G$——进塔物料质量，kg/h（$i$ 表示惰性气体，其余物料见下标）。

物料在合成塔内停留时间与转化率的关系如图 5－7(a)所示，从图中看

出，尿素合成停留时间在 40min 之内，随着停留时间增加，转化率将增大。若停留时间太短，转化率将明显下降；若物料停留时间超过 60min 时，则转化率几乎不再发生变化。对于反应温度为 180～190℃的合成塔，反应经 40～60min 后，实际转化率可达到平衡转化率的 90%～95%，生产强度可达到 8～12t/(d·$m^3$)；对反应温度在 200℃或再高一些的尿素装置，则其停留时间可缩短到 30min 左右。尿素合成塔反应容积设计中，通常选择物料停留时间 40～50min 作为设计依据。

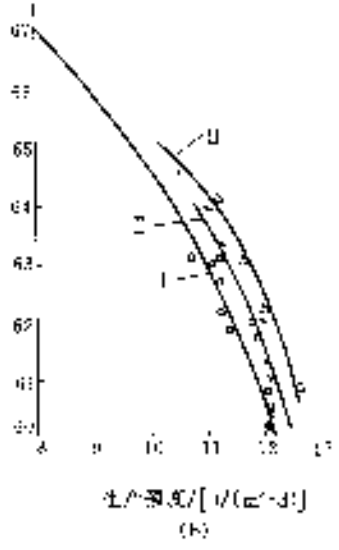


图 5－7(b)　合成塔生产强度与转化率的关系

压力 20MPa，温度 188C，$H_2O/CO_2$ =

0.6～0.7，$NH_3/CO_2$，1 = 4.0，

Ⅰ = 4.2，Ⅱ = 4.3

合成塔生产强度与转化率的关系如图 5－7(b)所示。从图中可见，当生产强度为 8～9t/(d·$m^3$)时，生产强度每增加 lt/(d·$m^3$)，转化率仅降低 1%；而在较高的生产强度时，如 11～12t/(d·$m^3$)，每增加 It/(d·$m^3$)，则转化率降低 3%。因此，加入合成塔的物料量也有一个限度。如果超过这个限度，物料停留时间过短，则转化率过低，合成塔的生产强度也不可能很高。同时，由于转化率 $x(CO_2)$的降低，引起循环系统负荷有较大增加，甚至大于合成生产负荷增加的百分率，以致破坏了尿素生产各设备能力的平衡及操作协调，这种状

况应力求避免。选择生产强度应综合合成塔的最佳操作条件和循环系统各设备生产能力作全面考虑。在工业生产上,合成塔的生产强度一般选用 10 ~ 12t/(d·$m^3$),水溶液全循环法尿素合成塔的停留时间约为 40min。

6.惰性气体含量的影响

氨厂来的二氧化碳原料气中,通常含有少量的 $N_2$ 和 $H_2$ 等气体,此外为防止设备腐蚀而加入的少量 $O_2$ 或空气,称为惰性气体。它使 $CO_2$ 的浓度降低,使合成反应物系中存在气相,从而为一些 $NH_3$ 和 $CO_2$ 逸入气相创造了条件,这也会造成转化率的下降;另一方面,由于惰性气体占据了合成塔内部分有效容积,使物料停留时间减少,也导致转化率降低,甚至有可能使尿素装置发生爆炸。$CO_2$ 浓度与总合成率的关系如图 5 - 8 所示。在 $CO_2$ 气体浓度 86% ~ 100%范围内,惰性气体含量每增加 1%,则合成转化率约降低 0.6%,因而应把惰性气体含量限制在尽可能低的程度,一般应要求二氧化碳纯度大于 98.5%(体积)。

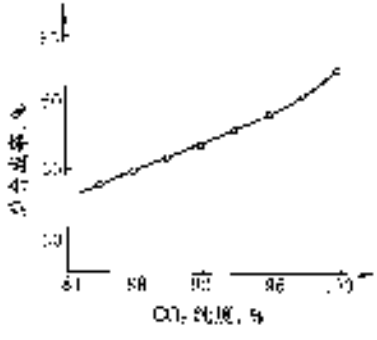


图 5 - 8 $CO_2$ 纯度与总合成率的关系

## 四、尿素合成工艺流程

尿素合成工艺流程有多种,其中以全循环法中水溶液全循环法和气提法两类流程应用最为普遍。

(一)水溶液全循环法流程

此法在尿素生产中也有多种工艺流程,如我国的碳酸铵盐水溶液全循环法和日本的三井东压水溶液全循环改良 C 法和 D 法流程。此处介绍前者。

由我国开发并广泛应用的中压、低压两段分解水溶液全循环法直接造粒尿素工艺流程，如图 5－9 所示。现将流程叙述如下。

纯度为 98.5% 以上的二氧化碳经压缩机 1 加压到 20MPa 左右，温度约 125℃，然后进入尿素合成塔 5 底部；液氨经高压氨泵 3 加压，并经液氨预热器 4 预热到 90℃，配成氨碳摩尔比（$NH_3/CO_2$）为 4 左右进入尿素合成塔 5 底部；来自一段吸收塔 10 的甲铵溶液，由一段甲铵泵 11 加压后也送入尿素合成塔 5 底部。上述三股物料在尿素合成塔内充分混合并反应生成甲铵。二氧化碳转化率约为 62% 左右。

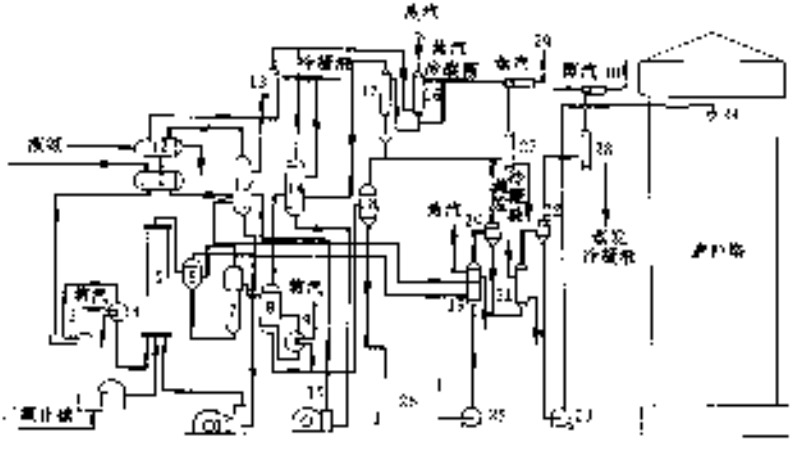


图 5－9　水溶液全循环法造粒尿素工艺流程图

1－$CO_2$ 压缩机；2－液氨缓冲槽；3－高压氨泵；4－液氨预热器；5－尿素合成塔；6－预分离器；7－一段分解塔；8－二段分解塔；9－二段分解加热器；10－一段吸收塔；11－一段甲铵泵；12－氨冷凝器；13－惰性气洗涤器；14－二段吸收塔；15－二段甲铵泵；16－尾气吸收塔；17－解吸塔；18－闪蒸槽；19－一段蒸发加热器；20－一段蒸发分离器；21－二段蒸发加热器；22－二段蒸发分离器；23－熔融尿素泵；24－造粒喷头；25－尿液贮槽；26－尿液泵；27－一段蒸发表面冷凝器；28－二段蒸发表面冷凝器；29－一段蒸发喷射器；30－二段蒸发喷射器

从尿素合成塔 5 上部出来的含有尿素、未转化的甲铵、过剩氨和水的合成反应混合液，经减压阀减压至 1.7～1.8MPa 后，进入预分离器 6 进行气液分离。由预分离器 6 出来的溶液，因膨胀气化，温度下降，进入一段分解塔 7 底部进行加热分解。一段分解塔 7 分出的气体也引入预分离器 6 后，将两股气体一并引入一段蒸发加热器 19 下部，在此部分气体冷凝放热使尿液蒸发。自一段蒸发加热器 19 下部出来的气体，引入一段吸收塔 10 底部鼓泡吸收，

在此约有 95%$CO_2$ 气体和全部水蒸气被吸收生成甲铵溶液。未被吸收的气体在一段吸收塔 10 内上升并与液氨缓冲槽 2 来的回流液氨逆流接触，来吸收的 $CO_2$ 完全从气相中除去，而纯的气态氨离开吸收塔 10 进入氨冷凝器 12，冷却水将氨冷凝，冷凝的液氨流入氨缓冲槽 2 中。

在氨冷凝器 12 中未冷凝的惰性气体进入惰性气体洗涤器 13 中。气体中的氨用二段蒸发冷凝液来吸收，氨水在此蒸浓，然后流入一段吸收塔 10 塔顶。

来自二段吸收塔 14 的甲铵液经二段甲铵泵 15 送入一段吸收塔 10 下部。浓甲铵由一段吸收塔 10 底部出来经一段甲铵泵 11 加压后送入尿素合成塔 5 底部。

由一段分解塔 7 出来的溶液减压至 0.3～0.4MPa 进入二段分解塔 8 进行加热分解。分离后的液体送入闪蒸槽 18，气体进入二段吸收塔 14 底部并由加入塔顶的二段蒸发冷凝液来吸收。由二段吸收塔 14 顶部出来的气体与惰性气体洗涤器 13 出来的气体混合一并进入尾气吸收塔 16，由蒸发冷凝液进行循环回收。回收后，气体由尾气吸收塔 16 塔顶放空，溶液在达到一定浓度时，进入解吸塔 17 中进行解吸，解吸后的气体引入二段吸收塔 14 底部。

由二段分解塔 8 底部出来的溶液，减压后进入闪蒸槽 18 中，真空闪蒸压力为 41kPa，以除去尿液中溶解的氨和二氧化碳及部分水，尿液在此浓缩到 75%（质量）浓度。

闪蒸后的尿液由尿液泵 26 送入两段真空蒸发系统。一段蒸发器 19 将尿液蒸浓到 96%并经一段蒸发分离器 20 进行气液分离，从分离器 20 出来的蒸汽与闪蒸槽 18 的蒸汽一并进入一段蒸发表面冷凝器 27 内冷凝，一段蒸发真空操作压力为 58kPa。96%浓度的尿液自一段蒸发分离器 20 进入二段蒸发器 21，操作温度 140℃，尿液蒸浓至 99.7%，气液混合物再进入二段蒸发分离器 22 进行气液分离，分离出来的 99.7%的浓缩尿素溶液经熔融尿素泵 23 送至造粒塔顶旋转式造粒喷头 24 喷洒造粒。下落到造粒塔底部的颗粒尿素经刮板机送上皮带，经皮带运输、包装即成为产品。

水溶液全循环法对未转化的 $NH_3$ 和 $CO_2$ 以水溶液形态进行循环，故循环消耗的动力远远低于气体分离法。另外，循环过程不消耗贵重溶剂，投资

省。因此它曾被广泛地采用，为尿素的发展作出了贡献。该法存在的主要问题有以下几点。

(1)能量利用率低　尿素合成系统总的反应是放热的，但因加入大量过剩氨以调节反应温度，反应热没有加以利用。据估算：在一般溶液全循环法中，包括合成系统的液氨预热，一段和二段循环系统的分解与解吸、尿液的蒸发等每生产 1kg 尿素所耗的热量约 4000kJ，而每吨尿素约需 1500kg 蒸汽。目前虽从一段分解中将分解气用于蒸发加热器中以预热尿液，但热量回收很少。此外，在一段氨冷凝器，二段甲镙冷凝器等设备中，均需用水冷却，冷凝热未加利用，且消耗大量冷却水。

(2)一段甲铵泵腐蚀严重　高浓度甲铵液在 90～95℃时循环入合成塔，加剧了对甲铰泵的腐蚀，因此一段甲铵泵的维修较为频繁，这已成为水溶液全循环法的一大弱点。

(3)流程过于复杂　由于以甲铵液作为循环液，因此在吸收塔顶部用液氨喷淋以净化微量的 $CO_2$，为了回收氨又不得不维持一段循环的较高压力，为此按压力的高低设置了 2～3 个不同压力的循环段，使流程过长、复杂化。

(二)气提法流程

气提法是针对水溶液全循环法的缺点而提出的。该法在简化流程、热能回收、延长运转周期和减少生产费用等方面都较水溶液全循环法优越。

气提法是通过气提剂的作用，在与合成等压的较高分解压力下，可使合成反应液中未转化的甲铵和过剩氨具有较高的分解率的一种尿素生产方法。按气提剂的不同，气提法有二氧化碳气提法、氨气提法和变换气气提法等，此处仅介绍第一种。

1.工艺流程和主要操作条件

荷兰斯塔米卡邦(Stamicarbon)公司于 1964 年开始中间试验。1967 年第一套工业装置开始投入运转。70 年代初期发展迅速，现已成为世界上建厂最多、生产能力最大的生产方法。单系列最大规模可达 2100～3000t/d。其流程见图 5－10。

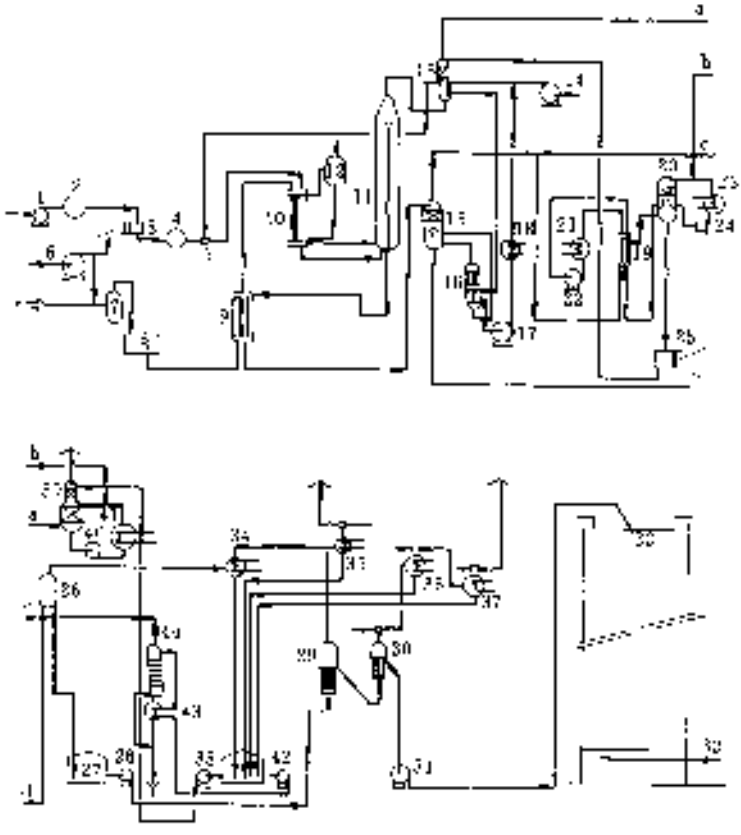


**图 5－10　二氧化碳气提法流程图**

1－液氨升压泵；2－氨预热器；3－高压氨泵；4－氨加热器；5－高压喷射泵；6－工艺空气压缩机；
7－气液分离器；8－$CO_2$ 压缩机；9－气提塔；10－高压甲铵冷凝器；11－合成塔；12－蒸汽气包；
13－高压洗涤器；14－衡压泵；15－精馏塔－分离器；16－低压循环加热器；17－循环泵；
18－高压洗涤器循环冷却器；19－低压甲铵冷凝器；20－液位槽及低压吸收器；21－循环水冷却器；
22－循环冷却水泵；23－循环冷却器；24－循环泵；25－高压甲铵泵；26－闪蒸槽；
27－尿液贮槽；28－尿液泵；29－一段蒸发器；30－二段蒸发器；31－熔融尿素泵；
32－造粒喷头；33－皮带运输机；34－闪蒸冷凝器；35－一段蒸发冷凝器；36－二段蒸发冷凝器；
37－一段蒸发中间冷凝器；38－闪蒸冷凝液泵；39－吸收塔；40－循环泵；
41－吸收循环冷却器；42－解吸泵；43－解吸换热器；44－解吸塔

从氨厂来经过精细净化的 $CO_2$ 气体与工艺空气压缩机 6 供给的空气(占 $CO_2$ 气体总体积的 4%)混合，经气液分离器 7 进入 $CO_2$ 离心压缩机 8 压缩到 14.0MPa 左右后送到合成工段气提塔 9 中。

来自氨厂的液氨，经液氨升压泵 1 升压到 2.45MPa 后经氨预热器 2 升温

到40℃，然后进高压氨泵3加压到约18MPa后再经氨加热器4升温到约70℃，然后送到高压喷射泵5作喷射物料，将高压洗涤器13的甲接带入高压甲按冷凝器10。从高压甲铵冷凝器10底部导出的液体甲铵和少量未冷凝的氨和二氧化碳（约占$CO_2$总量的13%）分别用两条管线送入合成塔11底部，使$NH_3/CO_2$（摩尔比）为2.8～3.0，$H_2O/CO_2$（摩尔比）为0.34，温度为160～170℃。

尿素合成反应液从塔底上升到正常液位，此时温度上升到183～185℃，塔顶操作压力在13.8MPa以上，反应液经溢流管从塔下出口排出，再经液位控制阀进入气提塔9上部，经气提塔9内部液体分配器均匀地分配到各根管中，沿管壁成膜状下降。来自$CO_2$压缩机8的14.0MPa压力的$CO_2$气体由气提塔9底部导入塔内且在管内与合成反应液逆流相遇进行加热气提，管间以2.6MPa蒸汽提供热量，气提效率可达80%～83%。合成反应液中的过剩氨及未转化的甲铵从气提塔9底部排出，液体中含有15%$NH_3$和25%$CO_2$，并含有约0.4%的缩二脲。气提塔温度控制在155～170℃之间，塔底保持150mm左右的液位，以防止$CO_2$气体随液体流入低压分解工段。

从气提塔9顶部排出的温度为180～185℃的$CO_2$及氨气、来自高压喷射泵5的新鲜液氨和来自高压惰性气体洗涤器13的甲铵液，两者在14.0MPa压力下，一并送入高压甲铵冷凝器10顶部，此时总物料中$NH_3/CO_2$（摩尔比）为2.8～3.0。三股物流进入高压冷凝器10后，将来自气提塔9的气体进行冷凝并生成甲铵溶液。冷凝吸收反应所放出的热量可副产低压蒸汽，供低压分解，尿液蒸发等使用。因此高压甲铵冷凝器10设有四个蒸汽气包12。高压冷凝器10内保留了一些未冷凝的$NH_3$和$CO_2$气体，以便在合成塔11内再冷凝时利用其放热为甲铵脱水生产尿素吸热反应供热以维持塔内的自热平衡。

从合成塔11顶部排出的含有$NH_3$和$CO_2$的气体进入高压洗涤器13，$NH_3$和$CO_2$被来自低压吸收段并经加压后的甲铵液所冷凝和吸收。然后吸收液经高压喷射泵5和高压甲铵冷凝器10返回合成塔11。而未冷凝的惰性气体和一定数量的氨从高压系统排出再经吸收培39后进行放空。

经高压氨泵3加压到约18MPa的液氨，进入高压喷射泵5作为喷射物

料，将来自高压洗涤器 13 的甲铵再升压至 0.3～0.4MPa 后，二者一并进入高压甲铵冷凝器 10 的顶部。高压喷射泵 5 设在合成塔 11 底部的标高位置，从合成塔 11 底部引出一股合成反应液与来自高压洗涤器 13 的甲铵液混合，然后一并进入喷射泵 5。

从气提塔 9 底部出来的尿素甲铵溶液，减压到 0.25～0.35MPa，溶液得到闪蒸分解，并使溶液温度从 170℃降到 107℃，开始进入循环工段。气液混合物喷入精馏塔－分离器 15 顶部，然后尿素－甲铵液流入低压循环加热器 16，温度升到 135℃，甲铵进一步得到分解，并进入精馏塔下部的分离器，在此气液分离后，溶液经液位控制阀流入闪蒸槽 26，气体上升到精馏塔。蒸馏后导出的气体与来自吸收塔 44 的气体混合后送至侵没式低压甲铵冷凝器 19 底部，混合气体和来自低压吸收器液位槽 20 的液体从其下部一并进入，一起并流上升进行吸收。气液混合物从浸没式低压甲铵冷凝器 19 上部溢流进入液位槽 20 进行气液分离。一部分液体流入低压吸收器内的漏斗，与液位槽上的从吸收塔 39 出来的液体混合，靠动力作用从底部流入浸没式冷凝器 19 内，因其流速较快，故气液混合效果较好。另一部分液体从液位槽 20 底部导出，经高压甲铵泵 25 加压到 14MPa 以上，送入合成系统高压洗涤器 13 顶部作为吸收洗涤液。由液位槽 20 引出的气体经低压吸收器 20 的填料段，被来自吸收塔 39 的溶液和吸收循环冷却器 23 的循环甲铵液喷淋吸收，未能冷凝吸收的惰性气体经压力控制后放空。

自精馏塔 15 底部出来的尿素溶液，减压到 45kPa 后送到闪蒸槽 26，温度从 135℃下降到 91.6℃有相当一部分水和氨闪蒸出来，闪蒸气进入闪蒸冷凝器 34 中冷凝下来，离开闪蒸槽 26 的尿液浓度约 73%（质量）流入尿液贮槽 27。

蒸发分两段进行。尿液贮槽 27 内的 73%的尿液用尿液泵 28 打入一段升膜长管蒸发器 29 中，管间用 0.4MPa 的蒸汽加热，管内尿液温度从 98℃上升到 130℃，从蒸发器 29 流出的气液混合物经分离器分离，气相经一段蒸发冷凝器 35 冷凝，达到 95%浓度的尿液离开一段分离器后进入二段升膜蒸发加热器 30，管间以 0.9MPa 蒸汽加热，气液混合物在二段分离器中得到分离。最后尿液质量浓度达到 99.7%，含水分 0.3%。合格的熔融尿素经过用以保持真空的长管进入熔融尿素泵 31，送到造粒塔顶的造粒喷头 32，熔融尿素由

于离心力的作用从旋转喷头的小孔中甩出，尿素粒子在塔内自上而下降落过程中，被逆流的冷空气冷凝固化为小颗粒，落到塔底的尿素粒子，由刮料机刮入溜槽，落到皮带运输机上，经自动称量后，送到散装仓库或进行包装。

闪蒸冷凝液和各段蒸发冷凝液含有一定量的 $NH_3$ 和少量的 $CO_2$，分别用泵送到吸收塔 39 或解吸塔 44 顶部进行解吸回收，排入下水道的液体氨含量应控制在 $5 \times 10^{-4}$（质量）以下。

2.流程主要特点

①二氧化碳气提法采用与合成等压的原料 $CO_2$ 气提以分解未转化的大部分甲铵和游离氨，残余部分只需再经一次低压加热闪蒸分解即可。这可剩去 1.8MPa 中压分解吸收部分的操作，从而免去了操作条件苛刻、腐蚀严重的一段甲铵泵。缩减了流程和设备，并使操作控制简化。

②高压冷凝器在与合成等压下冷凝气提气，冷凝温度较高，返回合成塔的水量较少，有利于转化率的提高。同时有可能利用冷凝过程生成甲铵时放出的大量生成热和冷凝热来副产低压蒸汽，除气提塔需补加蒸汽外，低压分解、蒸发及解吸等工序都可以利用副产蒸汽，从总体上可降低蒸汽的消耗及冷却水用量。

副产蒸汽除用于上述工艺目的外，还可用作蒸汽透平（压缩机）低压级的动力，这就合理利用了能量，使电耗达到最低程度。但要防止高压设备泄露而污染低压蒸汽，否则将腐蚀蒸汽透平的叶轮，产生严重后果。因此应设置防止蒸汽污染的讯号装置和报警。

③二氧化碳气提法中的高压部分，如出高压冷凝器的甲铵液及来自高压洗涤器的甲铵液，均采用液位差使液体物料自流返回合成系统，不需用甲铵泵输送，不仅可节省设备和动力，而且操作稳定、可靠。但是，为了造成一定的位差就不得不使设备之间保持一定的高差。因此，需要巨大的高层框架结构来支撑庞大的设备和满足各设备之间的合理布局。由于装置最高点的标高达到 76m，所以这是二氧化碳气提法流程有待改进的一点。

④由于采用二氧化碳气提，所选定的合成塔操作压力较低（14 ~ 15MPa），因此节省了压缩机和泵的动力消耗，同时也降低了压缩机、合成塔的耐压要求。便于采用蒸汽透平驱动的离心式 $CO_2$ 压缩机，这对扩大设备的生产能

力和提高全厂热能利用十分有利。

⑤与其他方法相比，二氧化碳气提法转化率较低(58%)，由于 $NH_3/CO_2$ 也较低(2.8～3.0)，所以在合成塔出口处尿素熔融液中尿素含量高于其他方法(达 34.8%)。这样，在整个流程中循环的物料量较少，因而动力消耗较低。

但是较低的氨碳比又使得在高压部分物料对设备的腐蚀比其他方法严重。因而每当短期停车时，必须将合成反应器中的物料迅速放掉以免腐蚀衬里。由于这种方法卸料装料次数多故其开停车都比较费时。另外，因氨碳比低，氨量少，故缩二脲生产量略高于其他方法。

⑥在整个设计中，对工艺流程与工艺条件的考虑比较慎重、仔细，但对设备问题有所忽视。如所有热交换设备的管壁厚度只有 2～3mm，而且全部的不锈钢管都未考虑适当的腐蚀裕度，因而设备在强度上的安全系数很小。另外，生产中还存在潜在的尾气燃爆问题，如操作不当，会引起高压洗涤器尾气的燃爆。

由此可见，二氧化碳气提法与水溶液全循环法的显著不同在于，除采用加热方法外，还采用原料二氧化碳作为气提剂，将合成塔出口的熔融液中未转化的氨与二氧化碳从溶液中分解出来。二氧化碳气提法实质上是采用二段合成原理，即液氨和气体二氧化碳生成甲铵是在高压甲铵冷凝器内进行，而甲铵脱水生成尿素是在合成塔中进行的。

近年来，荷兰斯塔米卡邦公司针对工艺中存在的问题作了一些改进，如增设原料 $CO_2$ 气体的脱氢系统，解决尾气燃爆问题；增设水解设备，回收工艺废液中的尿素；增加尿素晶种造粒，提高尿素成品的机械强度以及低位热能的回收利用等。

## 五、未转化物的回收与循环

由于尿素合成为可逆反应，存在化学平衡，因此从尿素合成塔排出的物料，除含尿素和水外，尚有未转化为尿素的甲铵、过量氨和二氧化碳及少量的惰性气体。欲使这些未转化的物质重新利用，首先应使它们与反应产物尿素和水分离开来。分离方法是基于甲铵的不稳定性及 $NH_3$ 和 $CO_2$ 的易挥发

性。先将合成反应液减压,然后通过加热或气提,使过量的氨气化,甲铵分解并气化,尿素和水则保留在液相中从而实现了分离。对分解与回收的总要求是:使未转化物料尽可能回收并尽量减少水分含量;尽可能避免有害的副反应发生。

(一)减压加热法

1.减压加热分离未转化物

如果在合成操作压力下分解未转化物,既使温度高达190℃,化学平衡仍然朝着生成甲铵方向移动;若要使平衡朝着甲铵分解方向移动,必须使分解温度远高于190℃。但在这样高的温度下,有害的副反应和腐蚀将急剧地进行。为了使分解过程的温度不致过高,通常分解压力的选择应低于合成压力。

当分解压力一定时,随着分解过程的进行,液相中挥发性组分 $NH_3$ 和 $CO_2$ 逐渐减少,相应的平衡温度不断升高,即物料的分解温度逐渐升高。为了避免过高的分解温度,同时为了达到比较高的 $NH_3$ 阳 $CO_2$ 分解率,最终要使分解过程在比较低的压力下进行。但是,如果合成反应液的分解过程始终选定在最低的压力下进行,将会存在下列问题:(1)在回收工序要回收大量低压的 $NH_3$ 和 $CO_2$ 混合气体再返回合成工序,必然要耗费更多的将它们重新升压的动力;(2)需添加大量的水才能将分解出来的低压 $NH_3$ 和 $CO_2$ 回收下来,而这将导致合成工序水碳比过高,转化率下降;(3)在低压下回收 $NH_3$ 和 $CO_2$ 时,由于温度低,放出的热量利用价值不高。为了解决以上三个问题并保证未转化物全部分解和回收,一般采用多段减压加热分解、多段冷凝吸收的办法。如碳酸铵盐水溶液全循环法采用中、低压两段分解和两段吸收。

分解过程在预分离器和分解塔(蒸馏塔)中进行,合成反应液在上述两设备中减压膨胀、蒸气加热升温,促使游离氨进一步气化及甲铵分解为 $NH_3$ 和 $CO_2$,然后加以回收。中压系统分解的未转化物量约占总量的85%~90%,因此对全系统的回收及技术经济指标影响甚大。

中压分解压力的确定,在实际生产中利用氨的冷凝液化特性将大部分未反应的过量氨冷凝成液氨,其余的氨与二氧化碳再以甲铵盐水溶液的方式回收,并重返合成塔继续使用。因此,中压分解压力与中压循环系统的压力确

定相同，主要考虑氨冷凝器内的压力。设冷却水的温度为 30℃。氨冷凝器温差为 10℃，则氨的温度为 40℃，此时系统压力就应高于 40℃时纯氨的饱和蒸汽压1.585MPa，考虑惰性气体分压存在的影响，所以中压分解压力一般采用 1.氮 7～1.8MPa 为宜。

中压分解温度的确定方法，由图 5－11(a)可见，随着分解温度的增高，总氨蒸出率及甲铰分解率均增加。但是当温度高于 160℃时，上升曲线逐渐趋于平缓，所以中压分解塔温度一般采用 150～160℃。温度再高，甲铵分解率虽然可以进一步提高，但过高的温度又将使尿液中生成缩二脲的副反应加快，而且因对设备材料腐蚀加剧又对设备材质要求更加苛刻。工业上选取温度一般比相应压力下甲铵分解温度高出 30℃左右。图 6－11(b)示出了液相的 $NH_3/U_r$ 和气相的含水量与中压分解温度的关系。

2.未转化物的回收

从分解塔或气提塔出来的分解气中主要含有氨、二氧化碳、水蒸气和一些情性气体，其具体组成随着合成反应液的组成和分解工艺参数而不同。回收分解气中的氨和二氧化碳并循环返回合成工序的方法，早期曾出现过“热气循环法”，但因热的 $NH_3$ 和 $CO_2$ 直接压缩易造成气相中甲铵结晶和高温压缩等技术上的困难而未能实现工业化。溶液全循环法用溶剂来吸收 $NH_3$ 和 $CO_2$，使没有产生结晶的高浓度甲铵溶液循环返回合成塔。

为了简化工艺过程和降低动力消耗，分解气的回收采用与分解过程相同的压力和相应的段数。分解过程若是多段顺流流程，则吸收过程就应采用多段逆流流程。一般在低压回收段需要增加一定量的水，以便将 $NH_3$ 和 $CO_2$ 充分地予以回收。在中压回收段，则利用低压回收段获得的稀甲铵液为介质回收中压分解气中的 $NH_3$ 和 $CO_2$，这样就可减少甲铵液中的水量，保证了合成工序 $H_2O/CO_2$ 比不致过高，达到了尽可能回收 $NH_3/CO_2$，又维持了整个合成系统的水平衡。故可采用恒压(0.3MPa 和 1.8MPa 下)相图 $NH_3-CO_2-H_2O$ 来讨论冷凝回收过程如图 5－12、5－13。

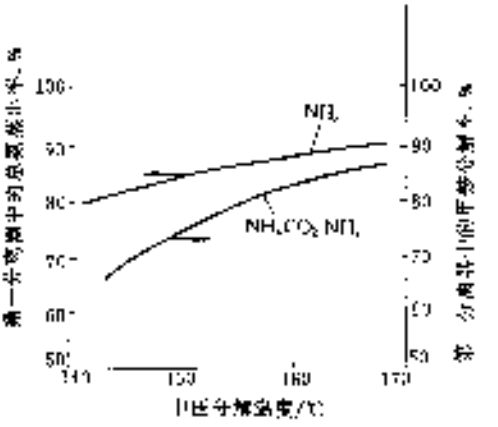



**图 5－11(a)　氨的蒸出率和甲铵分解率与中压分解温度的关系**

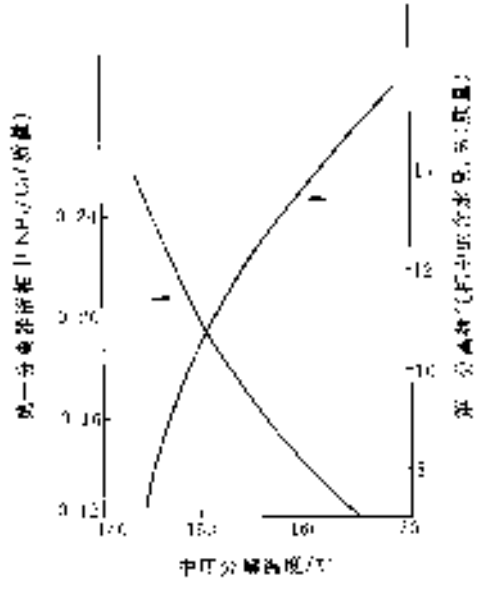



**图 5－11(b)　液相的 $NH_3/U_r$ 和气相的含水量与中压分解温度的关系**

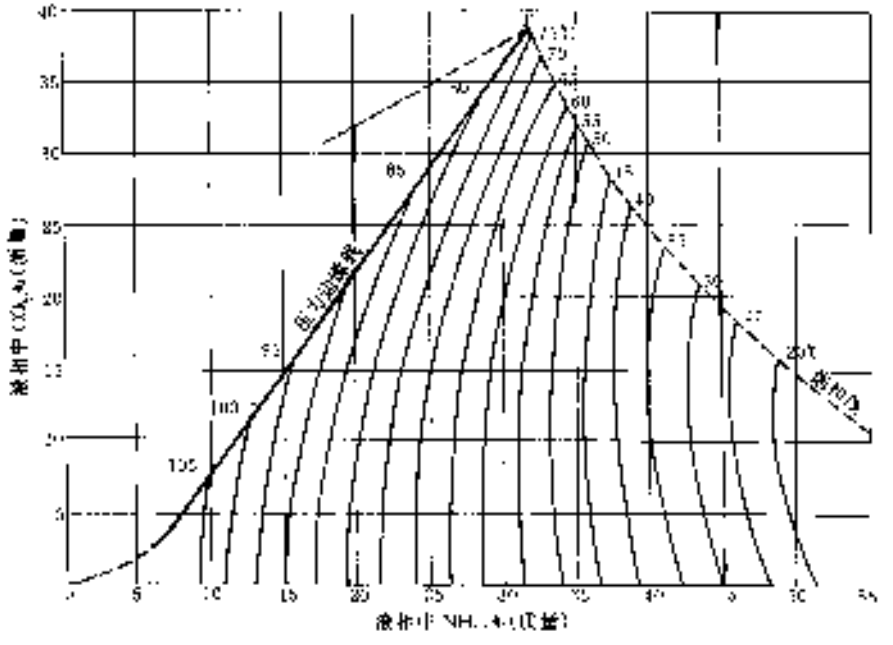


图 5－12　0.3MPa 下，$NH_3 - CO_2 - H_2O$ 体系气液两相平衡图

从图 5－12，图 5－13 可以看出：0.3MPa 和 1.8MPa 两个恒压相图中都存在着一个最佳操作点（T 点），它是等压饱和线的转折点。这一点的溶液中 $CO_2$ 的含量为最高、水碳比（$H_2O/CO_2$）为最低。因此，当合成过程转化率一定时，带回合成系统的水量为最少；在对应于最佳点温度 T 的氨碳比下，甲铵溶液中的水含量为最低。在不同压力下，最佳氨碳比的变化不大（约在 2.2～2.4 之间），压力增大时略微升高。分解气的氨碳比若接近最佳氨碳比，有利于回收操作；最佳操作点 T 处的平衡温度也较高，有利于回收利用冷凝热，压力增高则平衡温度也升高；操作压力高，得到的甲铵液浓度大，水量少，有利于提高合成转化率。

当溶液组成为一定时，其平衡温度也就确定了；反之，当温度一定，溶液的组成也就一定。根据此平衡规律，可以利用相图，由回收过程的操作温度来推算溶液的组成并判断操作过程是否接近最佳条件。例如，在压力为 0.3MPa 下，最佳温度约 76℃；在 1.8MPa 压力下，最佳温度约 112～113℃，如果实际操作温度低于最佳温度，说明运行水平不佳，甲铵液含水多，水碳比高。

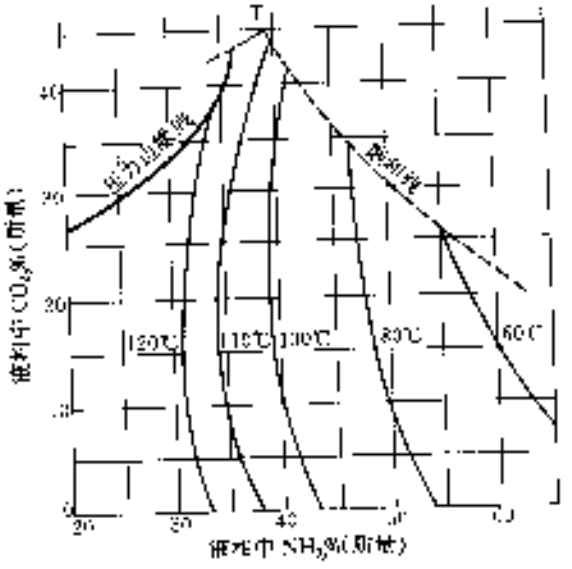



图 T－13　1.8MPa 下 $NH_3-CO_2-H_2O$ 体系气液两相平衡

因 T 点位于饱和线上，说明溶液中的甲铵已达到了饱和，为防止甲铵结晶造成堵塞，生产上必须使溶液的温度高出结晶温度约 10～20℃，以确保生产顺利进行。

（二）二氧化碳气提分离法原理

将合成反应液直接加热解析气体所需的分解温度过高，因而难以实现工业化；降低压力虽然可以降低分解温度，但又使用新溶液循环而所消耗的动力增加。气提法工艺具有既不减压又不降低分解温度的优点。

气提过程是在高压下操作的带有化学反应的解吸过程。高压下的物系是非理想体系，为了简化，借助一般的化学平衡和亨利定律，对气提过程合成反应液中的甲铵分解反应作一分析。

$$NH_4COONH_2(l) \overset{K_p}{\rightleftharpoons} 2NH_3(g) + CO_2(g)$$

这是一个吸热、体积增大的可逆反应。加热、降低气相中 $NH_3$ 与 $CO_2$ 某一组分分压，都可促使反应向右方进行，以促进甲铵的分解。气提法就是在保持与合成塔等压的条件下，在供热的同时采用降低气相中 $NH_3$ 或 $CO_2$ 某一组分（或 $NH_3$ 或 $CO_2$）分压的办法来分解甲铵的过程。

平衡常数 $K_p = p^{*2}(NH_3) \cdot p^{*}(CO_2) = [p \cdot y(NH_3)]^2 [p \cdot y(CO_2)]$

$$= p^3 \cdot y^2(NH_3) \cdot y(CO_2) \qquad (5-9)$$

式中 $p^*(NH^3)$、$p^*(CD_2)$——分别表示平衡时 $NH_3$ 和 $CO_2$ 的分压；

$p$——总压；

$y(NH_3)$、$y(CO_2)$——分别表示平衡时气相 $NH_3$ 和 $CO_2$ 的浓度、摩尔分率。

当气相中 $NH_3/CO_2 = 2$(即纯甲铵分解)时，若甲铵的离解压力为 $ps$，则 $NH_3$ 的分压为 $2/3ps$，$CO_2$ 的分压为 $1/3ps$，则

$$K_P = P^{*2}(NH_3) \cdot p^*(CO_2) = (2/3ps)^2 \cdot (1/3ps) = \frac{4}{27}P^3 s \qquad (5-10)$$

在等温条件干，平衡常数 $K_P$ 应相等，式(5－9)与式(5－10)应相等：

$$P^3 \cdot y^2(NH_3) \cdot y(CO_2) = \frac{4}{27}P^3 s \qquad \text{即：}$$

$$p = \sqrt[3]{\frac{4/27P^3 s}{y^2(NH_3) \cdot y(CO_2)}} = \frac{0.53Ps}{\sqrt[3]{y^2(NH_3) \cdot y(CO_2)}} \qquad (5-11)$$

纯甲铵在一定温度下的离解压力 $ps$ 是个常数。在一定温度下，当操作压力小于平衡总压时，则甲铵就完全分解。

由式(5－11)可知，当用纯 $CO_2$(或纯 $NH_3$)气提时，$y(CO_2)$(或 $y(NH_3)$)近似于 1，相反 $y(NH_3)$(或 $y(CO_2)$)的数值趋于 0[$y(CO_2) + y(NH_3) = 1$]，故不论纯 $CO_2$ 或纯 $NH_3$ 气提时，都能使总压无究大，即任何操作压力都是小于总压，都能使甲铵分解。因此从理论上讲，在任何压力和温度范围内，用气提法都可以把溶液中未转化的甲铵分解完全。但实际上，并不要求甲铵完全分解，因为过程要求有一定反应速度，所以对温度有一定要求。

$CO_2$ 由于能与 $NH_3$ 作用生成铵盐而溶解于液相中，随着气提的进行，液相中氨浓度逐渐减少，$CO_2$ 溶解度也随之减少，因而尿液中的 $CO_2$ 一定能逸出。气提剂 $CO_2$ 先溶解后逸出，即采用 $CO_2$ 气提，不仅能驱出溶液中的 $NH_3$，而且还能逐出溶液中的 $CO_2$，这就是二氧化碳和氨气提法的基本原理。

## 六、尿素溶液的蒸发和造粒

### (一)尿素溶液蒸发的原理

经过两次减压、加压分解(或气提加低压分解)和闪蒸工序,将尿素合成反应液中未反应物分离之后,得到温度为 95℃、浓度 70% ~ 75%的尿素溶液(其中 $NH_3$ 与 $CO_2$ 含量总和 < 1.0%)贮存于尿液贮槽中。此尿液经进一步蒸发浓缩到水分含量 < 0.3%,然后加工成固体尿素。

尿素溶液蒸发中存在两个问题,一是尿素的热稳定性差,随着尿液的不断蒸浓,其沸点也随之升高;二是尿液蒸发温度超过 130℃时,由于尿液蒸发中存在较少的游离氨,因此尿素水解和缩二脲生成等有害副反应加剧。

从表 5 - 8 看出,在同一温度下,尿液蒸发的操作压力越低,相应的尿液饱和浓度就越高。因此,通过分段减压,对尿液进行真空蒸发是有利的。

表 5 - 8　不同温度和压力下、尿素饱和水溶液的浓度,g 尿素/100g 溶液

| 温度/℃ | 110 | 115 | 120 | 125 | 130 |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.1MPa | 59 | 69 | 76 | 82 | 86 |
| 0.05MPa | 86 | 88 | 91 | 93 | 94.5 |

1. $CO(NH_2)_2$、$-H_2O$ 体系相图分析

图 5 - 14 是 $CO(NH_2)_2 - H_2O$ 二元体系的平衡相图。蒸发的目的是将 70% ~ 75%的尿液浓缩到 99.7%的熔融液(即水分含量 < 0.3%)。通过对该相图的分析,便可以确定可行的蒸发工艺。图 5 - 22 中有两条饱和结晶线,左侧是冰的饱和线,右侧是尿素结晶的饱和线。液相里的 8 条等压线表示下同温度下不同浓度尿液上方的水蒸气平衡分压。从图中可以看出两点:(1)压力越高,尿液的沸点也就越高;(2)当压力一定时,尿液的沸点随其浓度的增加而升高。当尿液浓度 > 90%时。尿液的沸点随其浓度的增加而急剧上升。在常压下,当尿液浓度在 95%时,沸点已升高到 140℃以上,此时副反应将加剧进行。因此在实际生产中,须采取低压真空蒸发的方法。

2. 蒸发工艺条件的选择

通过图 5 - 14 和上述分析可知,若只经一次蒸发使尿液达到 99.7%以上的浓度,同时该蒸发温度又不超过 140℃,则蒸发应采用 3.3kPa(绝压)以上

真空度，在这种负压下将 70% ~ 75% 尿液一次蒸浓为 99.7% 尿素熔融液会存在以下问题：(1)尿素熔融液的浓度越高其沸点也越高，因此传热推动力小，需要很大的传热面积，并且高真空度下二次蒸汽的体积也很大，需要庞大的蒸汽分离器，经济上不合理；(2)从 6.7kPa(绝压)的等压线上可以看出，当尿液蒸浓到 65% 时，溶液的组成已达到尿素结晶线，继续蒸发将会有尿素结晶析出，影响尿液流动或会堵塞管道，使蒸发操作难于继续进行。

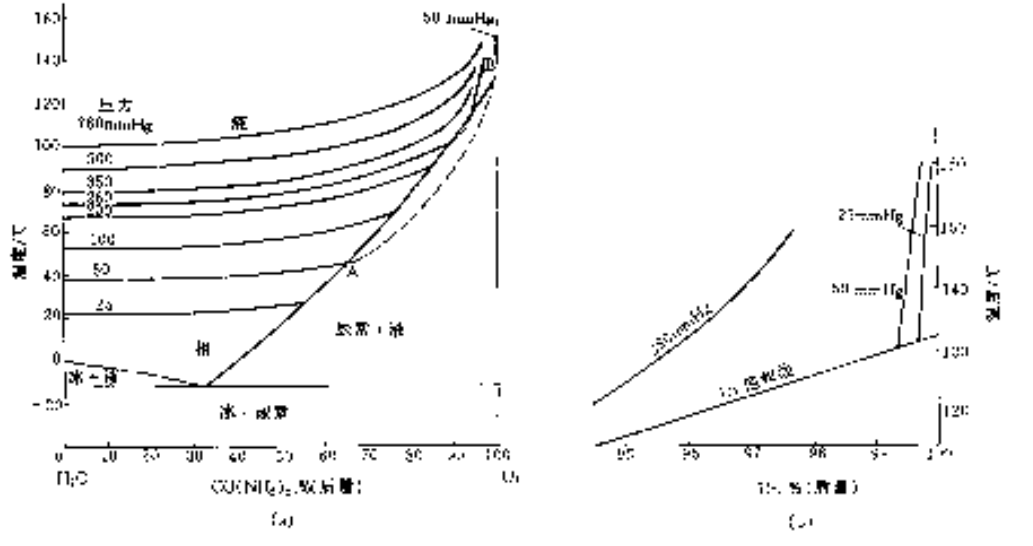


图 5 - 14　$CO(NH_2)_2 - H_2O$ 体系平衡图

(a)及右上角放大图(b)

注：1mmHg = 133.33Pa

因此，工业生产中为了获得 99.7% 的熔融尿液同时抑制副反应，蒸发过程在真空下分两段进行。首先，在 2.7 ~ 3.3kPa 绝压下，在第一段蒸发器中蒸发出大量水分，使尿液浓度从 75% 蒸浓到 95% 左右，温度 130℃。由于沸点压力线位于尿素结晶线之上，因此在此压力下蒸发不致有结晶析出，能使蒸发正常进行。然后，在温度略高于饱和温度的条件下，连续将尿液通入第二段蒸发器，在低于 5.3kPa 绝压下，继续蒸发尿液，此时溶液将会自动分离成固体尿素和水蒸气。只要低于6.7kPa 下蒸发，沸点压力线就与尿素结晶线相交于 A、B 两点(双沸点)，在 A、B 两点范围内，尿素溶液在该压力下不稳

定，将会自动分离成固体尿素和水蒸气。此时尿素中的水分几乎被蒸干，从而获得了符合造粒要求的熔融尿素。为保证熔融尿素的流动性，二段蒸发温度应高于尿素的熔点，一般控制在 137～140℃之间。

（二）尿素的造粒

固体尿素成品有结晶尿素和颗粒尿素两种，因此其制取方法就有结晶法和造粒法。

结晶法是在母液中产生结晶的自由结晶过程 造粒法则是在没有母液存在下的强制结晶过程。结晶尿素具有纯度较高，缩二脲含量低的优点，一般多用于工业生产的原料或配制成复混肥料或混合肥料。但结晶尿素呈粉末状或细晶状，不适宜直接作为氮肥施用。造粒法可以制得均匀的球状小颗粒，具有机械强度高，耐磨性好，有利于深施保持肥效等优点，同时可作为以钙镁磷肥或过磷酸钙为包裹层的包裹型复混肥料的核心。但其缩二脲含量偏高。

尿素的结晶或造粒，国内外大致采用以下几种方法。

（1）蒸发造粒法　将尿液蒸浓到 99.7% 的熔融液再造粒成型，目前此法应用最为广泛。产品中缩二脲含量约为 0.8%～0.9%。

（2）结晶造粒法　将尿液蒸浓到 80% 后送往结晶器结晶，再将所得结晶尿素快速熔融后造粒成型。粒状尿素产品中缩二脲含量较低（<0.3%），全循环改良 C 法即采用结晶造粒法。

（3）结晶法　将尿液蒸浓到约 80% 后在结晶器中于 40℃ 下析出尿素。目前常用的是有母液的结晶法，此外还有一种无母液的结晶法。

目前大、中型尿素厂几乎都采用造粒塔造粒方法，所得尿素粒径多为 1～2.4mm。它是将 140℃、99.7% 的尿素熔融液滴与冷却介质（空气）逆流接触，降温到 60～70C（此温度下颗粒具有较好的机械强度），经凝固和冷却两个过程而成颗粒状落于造粒塔底的漏斗中。

造粒塔为圆筒形混凝土结构式立塔，内壁采取涂防腐层或局部挂铝片等保护措施，以防腐蚀性介质对塔体的腐蚀。按塔内空气的流通形式，分强制通风和自然通风两种，通风量一般为 6000～10000$Nm^3$/t 尿素。日产 1500～1700t 尿素装置造粒塔的内径为 18～20m，强制通风造粒塔有效高度为 35m 左右，自然通风造粒塔为 50m 左右。造粒塔喷淋装置有固定式和旋转式两

种，固定式喷头靠静压头将熔融尿素向下喷出，其喷洒能力及喷洒半径较小，因此塔顶需装设多个喷头，以适应装置的生产能力。旋转式喷头转速约300r/min，生产能力大，每塔仅用一个喷头。大型尿素厂普遍采用旋转式喷头。此外尿素造粒新技术还有采用晶种造粒，可以改进产品质量，提高尿素颗粒的粒度（粒子直径平均增加0.03mm）、均匀度和冲击强度，还可使尿素中水含量降低0.03%～0.05%。晶种加入量约为15kg/h，晶种粒子要求小于2μm。为防止造粒过程结块，可往尿液中加甲醛，甲醛可在蒸发工序前（或后）加入，但其数量要保证最终产品中含量不大于0.2%。

# 第二节　硝酸铵的生产

## 一、概　述

### （一）硝酸铵的物理化学性质

硝酸铵（$NH_4NO_3$）、英文Ammounium Nitrate，为白色结晶，简称硝按，分子量80.04，总含氮量为35%，仅次于尿素的含氮量。硝钦的熔点为169.6℃，熔融热为67.8kJ/kg，在20～28℃的比热为1.760kJ/kg·℃，分解温度210℃ 堆积密度，多孔性低密度750～850kg/$m^3$，高密度940～980kg/$m^3$，临界相对湿度20℃时为63.3%，30℃时为59.4%。

硝铵极易溶于水中，并随温度的增加而显著增加，温度为0℃时，溶解度为54.23%150℃时，可达98.5% 硝铵在非水溶剂中的溶解度也比较高，溶解于液氨中的速度很快，25℃时，溶解度2355kg/$m^3$。50%～70%（质量）的硝铵水溶液具有强烈的吸氨性质，可用它来分离气体中的氨。硝铵溶于丙酮，但不溶于醚类。

硝铵有五种晶型，见表5－9，每种晶型在一定的温度范围内是稳定的。

表 5－9　硝酸铵的晶型

| 晶型代号 | 晶　　系 | 稳定存在的温度范围 ℃ | 密　　度 g/cm³ | 转变热 J/g |
|---|---|---|---|---|
| Ⅰ | 立方晶系 | 1696～125.2 | － | 70.13 |
| Ⅱ | 三方晶系 | 125.2～84.2 | 1.69 | 51.25 |
| Ⅲ | 单斜晶系 | 84.2～32.3 | 1.66 | 17.46 |
| Ⅳ | 斜方晶系 | 32.3～16.9 | 1.726 | 20.89 |
| Ⅴ | 四方晶系 | －16.9 以下 | 1.725 | 6.70 |

将硝铵缓慢加热或冷却时，可以连续地从一种晶型转化为另一种晶型，不仅伴有热量变化，而且会有体积变化（见表 5－10）。若迅速从高温冷却到低温，即可由一种晶型不经中间晶型而直接转化为另一种晶型。在晶型转化的同时，晶型的结构、密度及其他物理性质亦随之而变。温度低于 32.3℃的单斜晶系和四方晶系最为稳定。32.3℃接近一般气温，根据其密度最大、体积最小的特性，作为产品贮存的理想技术条件。

表 5－10　硝铵晶型转变参数

| 转　　变 | 温度/℃ | 转变热/(J/g) | 体积改变/(cm³/g) |
|---|---|---|---|
| 熔融物→Ⅰ | 169.6 | 70.13 | －0.054 |
| Ⅰ→Ⅱ | 125.2 | 51.25 | －0.013 |
| Ⅱ→Ⅲ | 84.2 | 17.46 | 0.008 |
| Ⅲ→Ⅳ | 32.3 | 20.89 | －0.022 |
| Ⅱ→Ⅳ | 50.5 | 25.62 | |

硝铵是一种吸湿性、结块性很强的物质，所以产品制成颗粒状。例如在 30℃时，硝铵饱和溶液上方的蒸汽压力约等于 2.47kPa，吸湿点约等于 60%，当空气的相对湿度大于 60%时，硝铵将吸湿。当温度变化时，硝铵被润湿或被干燥。干燥时，由晶型表面的母液中析出盐的结晶 润湿时则晶粒的形状，晶格位置发生变化，颗粒相互粘结。由于硝铵具有晶型转变的特点，将较高温度的硝铵置于袋中，冷却时，随着温度的下降而变形 在压力下这种变形重新组成新的晶型过程中，便发生结块。此外，没有结块的纯硝铵，在贮存斯间也会由于本身具有吸湿性，逐渐吸收水分而结块。

硝铵在常温下是稳定的，受热后开始分解。温度不同其反应也不同。

①在 110℃时加热纯硝铵，按下式分解：

$$NH_4NO_3 \xlongequal{} HNO_3 + NH_3 \qquad \Delta H = +174.6kJ$$

反应为吸热反应，且在 150℃以上才明显进行。

②在 185～200℃下分解时，产生氧化亚氮和水的微放热反应。

$$NH_4NO_3 \xlongequal{} N_2O + H_2O \qquad \Delta H = -36.8kJ$$

③迅速加热到 230℃以上，开始强烈分解并伴随着微弱的火花发生。

$$2NH_4NO_3 \xlongequal{} 2N_2 + O_2 + 4H_2O(g) \qquad \Delta H = -119.3kJ$$

④温度高于 400℃时，按下式分解并发生爆炸。

$$4NH_4NO_3 \xlongequal{} 3N_2 + 2NO_2 + 8H_2O(g) \qquad \Delta H = -123.5kJ$$

硝铵随着温度的升高或当有无机酸和有机物杂质、易被氧化的物质存在时，其稳定性减弱，分解物质增加。如硫铁矿、氯化物和润滑油等的存在，会明显地降低硝铵的稳定性，从而加速硝铵的热分解过程，尤其是外界的火灾或有爆炸物引爆，会导致硝铵起火或爆炸。纯态的硝铵对震动、冲击或摩擦不敏感，符合安全条例的硝铵是没有危险的。

硝铵的用途主要有以下几点。

①作为氮肥单独使用或与磷肥、钾肥混合制成复混肥料使用。在寒冷地区的旱田作物上，硝铵的肥效优于硫铵和尿素等铵态氮肥，因此在欧洲、北美等国应用较为普遍。农用化肥一般制成 1～4mm 颗粒，对森林和牧场，由于是飞机撒播，则制成 5～11mm 粒径。

②炸药原料。硝铵是助燃氧化剂，在密闭空间被加热，而热分解物不能自由排出时会发生爆炸，因此可用硝铵作为炸药原料，用于军事、采矿和筑路等方面。

③生产麻醉剂的原料。在医药上，硝铵被用于制造一氧化二氮，俗称笑气可药用麻醉剂。

(二)硝酸铵的生产方法

硝铵的生产方法有中和法和转化法两种。

1.中和法制取硝铵

采用氨气与硝酸进行中和反应，是工业上生产硝铵的主要方法。

以氨气或含氨气体(合成氨中的弛放气、贮罐气、尿素生产中的蒸馏尾

气)及60%浓度以下的稀硝酸作为硝铵生产的原料。

原料中的氯化物、油分、有机物不应超过允许值,且不能含有增加热分解和引起爆炸的其他物质。

2.转化法制硝铵

工业上将硝酸钙用转化法加工成硝酸铵,主要采用气态氨和二氧化碳处理(气态转化)或与碳酸钙溶液作用(液态转化)两种方法来实现。

气态转化反应:

$$Ca(NO_3)_2 + CO_2 + 2NH_3 + H_2O \xlongequal{} 2NH_4NO_3 + CaCO_3 \downarrow$$

液态转化反应:

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 \xlongequal{} 2NH_4NO_3 + CaCO_3 \downarrow$$

析出的碳酸钙沉淀经过滤分离,可作为生产水泥的原料。滤液可以用蒸发的方法加工成商品硝酸铵。

此处将着重介绍前一种制取硝铵的方法

## 二、氨与硝酸中和制造硝酸铵

### (一)基本原理

硝铵由气氨中和硝酸而获得,其反应式为:

$$NH_3(g) + HNO_3(1) \xlongequal{} NH_4NO_3 \qquad \Delta H = -149.1kJ$$

反应放出热量与所用硝酸的浓度(一般采用45%~58%$HNO_3$)以及与原料温度有关,其放出热量应为生成热减去硝酸的稀释热和溶解热。

氨与硝酸的中和过程,根据利用放出的中和热来蒸发水分,可得到硝铵的浓溶液甚至熔融液而不需外加热量,因此硝铵的生产流程可以分为两种。一种是先制取硝酸铵稀溶液,然后再蒸发的多段流程;另一种是直接制取熔融液的一段流程或无蒸发流程。后者又分为常压法和加压法两种。加压法一般在0.2~0.5MPa下进行中和反应,可使用浓度为58%以上的$HNO_3$为原料,热利用率高,中和后所得硝铵溶液浓度也较高。世界各地新建厂多属加压法;常压法一般在0.11~0.13MPa下进行中和反应,我国多采用此法。

利用和不利用中和热,以及由于原料温度的不同,所制得的硝铵溶液的浓度见图5-15。

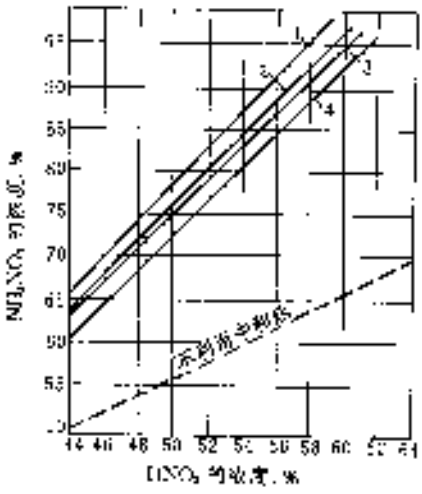


图 5－15　不利用中和热及在
不同情况下利用中和
热时生产的硝铵溶液的浓度

1—$HNO_3$ 和 $NH_3$ 70℃；2—$HNO_3$ 和 $NH_3$ 50℃；
3—$HNO_3$ 50℃，$NH_3$ 20℃；
4—$HNO_3$ 和 $NH_3$ 20℃

$NH_3$ 和 $HNO_3$ 的中和是一个快速化学反应。当采用气氨为原料时，氨在溶液中的扩散速度决定中和过程的进度。由于氨与硝酸的气相反应很不完全，会导致大量的氨损失，因此应尽量使中和反应在加压、液相中进行，气氨应先进入中和器的循环溶液中。

（二）中和反应工艺条件的选择

中和法所用原料约占总生产成本的 90% 左右，而它们又都是易挥发、易分解的物质。因此，中和工艺条件的选择应以保证在氮损失最小的前提下充分利用中和热。

当压力高时，不利于 $NH_3$ 及 $HNO_3$ 的挥发和分解，可以减少氮的损失。因此，宜采用加压中和法，压力为 0.2～0.5MPa。亦可以采用常压法，压力为 0.11～0.13MPa。

硝酸浓度愈高，放出的热量愈多，反应器内温度剧烈升高，$HNO_3$ 更易分解，且随水蒸气带出的原料也增加，因而硝酸的浓度不高于 60%，一般采用

43%～58%。

研究及生产表明，在碱性介质下的中和反应，氨和硝铵损失比在酸性介质中要多。因为在硝酸过剩条件下，硝铵溶液上的硝酸蒸气压比该溶液上氨的蒸气压小得多。所以多数厂采用酸性介质下中和，但为了减少硝酸的损失并减轻再中和过程的负担，中和器内溶液中游离硝酸的含量要严格控制在 0～1.0g/L 范围内。

## 三、稀硝酸铵溶液的蒸发、结晶和干燥

### (一)稀硝酸铵溶液的蒸发及工艺条件的选择

稀硝酸与气氨中和后只能得到稀硝酸铵溶液，如用 42%～52%浓度的 $HNO_3$ 中和气氨，得到 56%～76% $NH_4NO_3$。为了结晶或造粒，需要将稀硝酸蒸发浓缩成熔融液，熔融液的最终浓度由所选用的结晶方法所决定。在造粒塔中结晶时，$NH_4NO_3$ 浓缩到 98.5%～99.5%；在冷却辊上结晶，则 $NH_4NO_3$ 蒸浓到 97%～97.5%；在盘式结晶器中结晶，$NH_4NO_3$ 仅需蒸浓到 94.5%～95.0%。生产粉状结晶硝锁，只需蒸发到 88%～92%即可。

不论结晶或造粒，都必须蒸浓硝铵溶液，而溶液浓度大，沸点也高。如常压下 95%的硝铵熔融液的沸点为 176℃，96.89%的硝铵熔融液的沸点则高达 196℃，而硝铵熔融液温度高于 185℃，即开始分解并放出热量。因此，稀硝铵溶液浓缩须在真空下进行蒸发，以降低溶液的沸点。为减轻硝铵的热分解，蒸发时还可往熔融液或溶液中加一些尿素作为稳定剂，其量为硝铵质量的 0.1%～1.0%。

真空蒸发器有标准式、悬筐式、外加热式和膜式等不同类型。膜式蒸发器因溶液在其中停留时间短，硝铵热分解低，蒸发效率高而被普遍采用。现在已有采用降膜式热空气吹扫蒸发器，可使硝铵溶液的浓度由 80%～85%浓缩到 99,5%。

### (二)硝铵的结晶和干燥

一般来说，硝酸盐的溶解度随温度变化较大，因此比较容易结晶。高浓度的硝铵熔融液稍加冷却便可迅速凝固结晶。按结晶方法和结晶速度不同，可以有三种。造粒塔制成的便于施肥的农用颗粒状硝铵；真空结晶机制成的

工业用细粉粒结晶及互相紧密粘接的鳞片状结晶。

熔融液浓缩结晶过程中,不仅发生硝铵的晶型转变,释放出结晶热,而且放出硝铵浓缩热。放出的总热量,可以使92.5%～94%的硝铵熔融液转变为几乎干燥的(含水0.1%～0.2%)的硝铵,但晶型转变的过程较慢。

硝铵结晶设备有盘式结晶器,螺旋式结晶器、冷却辊式结晶器及转筒卧式回转造粒器等。

我国硝铵生产厂主要采用两种结晶设备,一种是制取粉末状工业用结晶产品的针状真空结晶机;另一种是制取颗粒状农业用产品的造粒塔。前者的优点是可以利用硝铵熔融液的显热和结晶时放出的结晶热将溶液中的水分蒸发,得到含水分小于0.5%的粉末状结晶。缺点是间歇操作,设备生产强度低且产品容易结成紧硬的大块,不适于农业使用,可用于工业和国防。此法在我国小型硝铵厂应用较为普遍;后者得到的产品是直径1～3mm的粒状硝铵,产品主要为农用,其结块倾向比粉末状产品要小得多。进入造粒塔的熔融液浓度为99.6%～99.8%或98.5%～99.5%,温度为174～176℃。如果温度低于160℃,则不能得到球形颗粒,而只能生成针形或花瓣形颗粒。

## 四、硝酸铵生产工艺流程

由于不利用中和反应热仅能制得稀硝铵溶液,且需冷却措施,故水、电、气耗量大,设备能力低,因此现在所有流程均为利用反应热的中和流程。

(一)常压中和三段蒸发造粒法流程

中和压力接近于常压,蒸汽压力为0.12MPa,直接利用合成氨车间氨冷器蒸发出来的0.15～0.25MPa气氨。采用硝酸浓度为45%～49%,并预热气氨到60℃,中和器出口的硝铵液浓度为62%～65%,中和反应区温度为120℃,利用反应热在一段蒸发器内使溶液浓缩到82%～85%。图5-16为我国某厂常压中和生产硝铵溶液的流程。常压下一次(或两次)利用反应热的中和流程简单,不仅能避免硝酸的分解,而且还可利用反应热制取较高浓度的硝铵溶液,操作也较简单,同时可以节省加压法所需的附加设备及压力下输送物料的动能消耗。

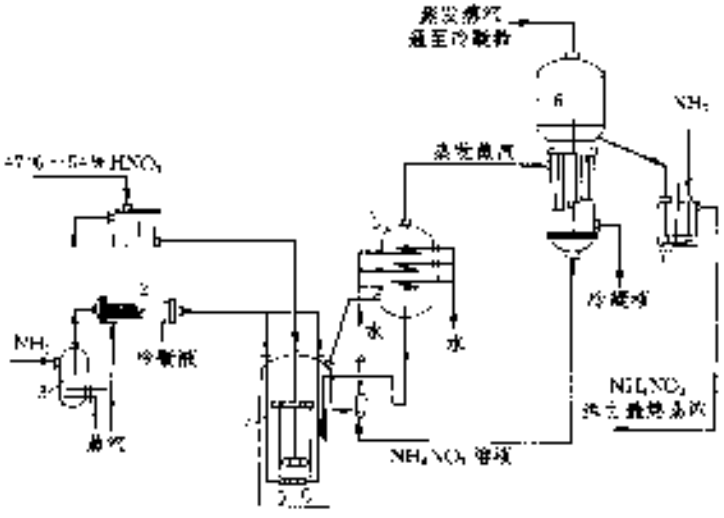


图 5－16　常压中和硝酸的流程

1－硝酸槽；2－氨加热器；3－液氨分离器；4—$И_{т}$中和器；

5－蒸发蒸汽捕集洗涤器；6－一段真空蒸发器；7－再中和器

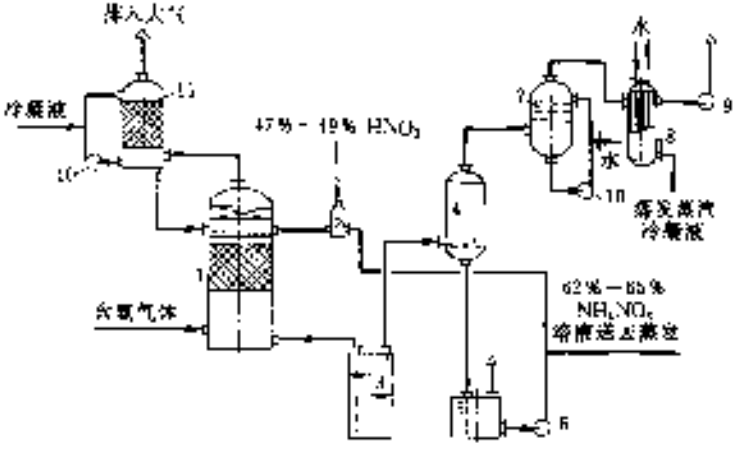


图 5－17　采用真空蒸发器的硝酸中和流程

1－洗涤中和器；2－混合器；3－带排气管的水封槽；4－真空蒸发器，5－受槽；

6－泵；7－蒸发蒸汽洗涤器；8－冷凝器；9－真空泵；10－循环泵；11－洗涤器

## (二)常压中和二段真空蒸发结晶法流程

该流程中，反应热是在真空蒸发器 0.80～0.87MPa 的真空度下被利用的，中和器中并未利用反应热。由于为真空蒸发，溶液沸点降低可以迅速蒸

发水分,同时使溶液冷却。冷却的溶液一部分返回中和器内使体系反应温度下降到所用硝酸浓度的沸点以下,以减少硝酸的分解,另一部分送往后续工序。对于氨气纯度不高的情况,常选择该流程。如图 5－17 所示。

(三)加压中和无蒸发法流程

本流程采用中和操作压力 0.6～0.8MPa 及较浓的硝酸(55%～60%)来制取硝铵,可以得到 85%～90%浓度的硝铵溶液。这样高的浓度可不必蒸发而直接送去结晶,因此该流程既节约了蒸汽,又取消了蒸发所用设备的基建投资,同时加压操作还可以降低硝铵溶液由于热分解所造成的氮损失。若中和过程也在加压下进行,不但可以节省附加设备的费用,而且降低了在压力下输送反应物料的动力消耗,同时可以回收热量副产蒸汽。如中和 64% $HNO_3$ 时,可回收 1t 蒸汽/t 氨。加压中和工艺具有设备体积小、生产能力高、消耗定额低等诸多优点。因此,加压中和工艺已有取代常压中和工艺的趋势,世界各国均采用加压中和工艺。图 5－18 所示为加压中和流程。

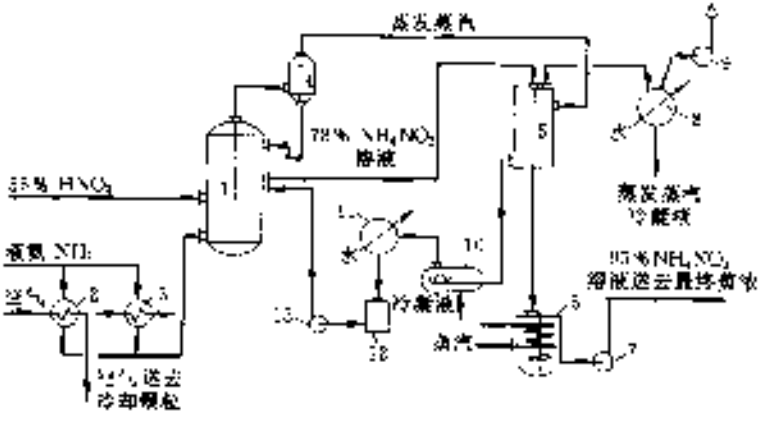


图 5－18　加压硝酸中和流程

1－中和器;2,3－氨蒸发器;4－分离器,5－蒸发器;6－受槽;7－泵;8－冷凝器;9－真空泵;10－受槽,11－二次蒸汽冷凝器;12－受槽;13－泵

# 第六章　合成材料助剂生产工艺设计

## 第一节　合成材料助剂概论

### 一、助剂的定义和类别

在工业生产过程中，在人民生活用品中，为了改善生产的工艺条件，或提高产品的质量，或使产品赋于某种特性以满足用户需要，往往要在产品的生产和加工过程中添加各种各样的辅助化学品。尽管它们添加的数量可能不多，但却起着十分重要或关键的作用。这种辅助的化学品就称之为助剂。笼统而言，助剂是某些材料和产品在生产、加工过程或使用过程中所需添加的各种辅助化学品，用以改善生产工艺和提高产品性能，大部分的助剂是在加工过程中添加于材料或产品中的，因此，助剂也常被称作“添加剂”或“配合剂”。

助剂的范围十分广泛，可以细分为很多类别，在各个产业部门中，诸如塑料、橡胶和合成纤维等合成材料部门，以及纺织、印染、农药、造纸、皮革、食品、饲料、水泥、油田、机械、电子和冶金等工业部门，无不需要各自的助剂。本章由于篇幅所限，主要讨论合成材料加工中所用的比较重要的助剂类别。

随着合成材料的飞速发展，加工技术的不断进步和用途的日益扩大，助剂的类别和品种也日趋增加，成为一个品目十分繁杂的化工行业。从助剂的化学结构看，既有无机物，又有有机物；既有单一的化合物，又有混合物；既有单体物，又有聚合物。从助剂的应用对象看，有用于塑料的，有用于橡胶的，也有用于合成纤维等方面的。目前比较通用的是按助剂的功能分类，在功能

相同的一类中，再按作用机理或化学结构分成小类。合成材料所用的助剂按照其功能分类大致可归纳如下。

（一）抗老化作用的稳定化助剂

合成材料在贮存，加工和使用过程中受到光、热、氧、辐射、微生物和机械疲劳因素的影响而发生老化变质。相应的助剂有抗氧剂、光稳定剂、热稳定剂、防霉剂等。

（二）改善机械性能的助剂

合成材料的机械性能包括抗张强度、硬度、刚性、热变形性、冲击强度等。例如，树脂的交联剂可以使高聚度的线型结构变成网状结构，从而改变高聚物材料的机械和理化性能。这个过程对橡胶来说，习惯称为“硫化”，其所用的助剂有硫化剂、硫化促进剂、硫化活性剂和防焦剂等。又如，为了改善硬质塑料制品抗冲击性能而添加的抗冲击剂；在塑料和橡胶制品中具有增量作用和改善机械性能的填充剂和偶联剂等。

（三）改善加工性能的助剂

在聚合物树脂进行加工时，常因聚合物的热降解、粘度及其与加工设备和金属之间的摩擦力等因素使加工发生困难。为此，这一类助剂有润滑剂、脱模剂（改善聚合物加热成型时的流动性和脱模性）；软化剂（改善胶料加工性能）；塑解剂（能切断生胶分子链以提高生胶塑性）。反之，对加工粘度很小的液体或糊状树脂时，可加入增稠剂或触变剂；以使体系呈假塑性。它们是一些具有相当大表面积（$\geqslant 200m^2/g$）的不溶性添加剂，可以阻止分子或其他任何微小粒子进行布朗运动的助剂。

（四）柔软化和轻质化的助剂

在塑料（特别是聚氯乙烯）加工时，大量需要添加增塑剂以增加塑料的可塑性和柔软性。另外，在生产泡沫塑料和海绵橡胶时要添加发泡剂。

（五）改进表面性能和外观的助剂

在这类助剂中，有防止塑料和纤维在加工和使用中产生静电危害的抗静电剂；有防止塑料薄膜（农业温床覆盖薄膜）内壁形成雾滴而影响阳光透过率的防雾滴剂；有用于塑料和橡胶着色的着色剂。另外，在纤维纺织品中添加柔软剂，可以改善表面手感，滑爽柔软；添加硬挺剂，能使织物平整挺直不走形等。荧光增白剂也可视作一种着色剂。

(六)阻燃添加剂

合成材料中需要添加阻燃剂,这个问题近年来已被人们所重视。含有一定量阻燃剂的塑料在火焰中能缓慢燃烧,而一脱离火源则立即熄灭。近年来,又发现许多聚合物燃烧时能产生大量使人窒息性的烟雾,因而作为阻燃剂的一个分支,又发展为新的助剂——烟雾抑制剂。

以上,按照主要助剂的基本功能,把它们归纳为六个大类。当然,这种归纳的方法不是唯一的,也不是一成不变的。从上面粗略的叙述中可以看到,助剂对聚合物的改性作用是何等的广泛。

在实际生产和生活中,所用到的助剂品种可以说数以万计。总之,几乎所有的聚合物都需要助剂,如果没有助剂,许多合成树脂将失去实用价值。

## 二、助剂在合成材料加工过程中的作用

在合成材料的加工过程中,例如塑料和橡胶的配合塑炼、成型 纤维的纺织和染整,助剂都是不可缺少的物质条件。它不仅在加工过程中可以改善聚合物的工艺性能,影响加工条件,提高加工效率 ;并且可以改进产品的性能,提高使用价值和寿命。这些助剂品种繁多,各自起着十分重要的作用。以聚丙烯为例,它是一种极易老化的合成树脂,纯聚丙烯薄片在 150℃下只需 0.5h 就脆化,毫无使用价值。但如果在树脂中添加了适量的抗氧剂和稳定剂后,在同一温度下就可经受 2000h 的老化考验。这样,就可使聚丙烯成为十分宝贵的通用塑料。又如,在纤维染整过程中,表面活性剂的添加可以适应各种纤维染整加工工艺的不同要求,因为表面活性剂可以起到洗涤、乳化、润湿、渗透、起泡、精炼、匀染、柔软、防水、防油、防静电等的作用。再如,丁苯橡胶中仅含有 2 份硫黄时,在 145℃下达到完全硫化的时间长达 600min 左右,如果再加入 1 份硫化促进剂 CZ,完全硫化的时间即可缩短为 40min。

所以,助剂的用量虽然比较小,但起的作用却很显著,甚至可以使某些因性能有较大缺陷或加工很困难而几乎失去实用价值的聚合物变成宝贵的材料。

总而言之,助剂和聚合物的关系是相互依存的关系。一般地说,聚合物的研究和生产先于助剂,但只有在具备适当的助剂和加工技术的条件下,它们才有广泛的用途。如果没有多种多样助剂的配合,纵有再多再好的树脂、

生胶和合成纤维，也不能加工成工农业生产、国防建设和人民生活中所需要的多品种的合成材料来。

## 三、助剂在应用中需注意的问题

助剂的应用是很复杂的技术，这里讲的是选择和使用助剂时应注意的一些基本问题。

### （一）助剂与聚合物的配伍性

助剂应与聚合物匹配，这是选用助剂时首先要考虑的问题。助剂与聚合物的配伍性，实际上是指聚合物和助剂之间的相容性以及在稳定性方面的相互影响。

一般地说，助剂必须长期、稳定、均匀地存在于制品中才能发挥其应有的效能，所以通常要求所选择的助剂与聚合物应有良好的相容性。如果相容性不好，助剂就容易析出。固体助剂的析出，俗称为“喷霜”；液体助剂的析出，则称作“渗出”或“出汗”。助剂析出后不仅失去作用，而且影响制品的外观和手感。

助剂和聚合物的相容性主要取决于它们的结构相似性。例如，极性强的增塑剂和极性聚氯乙烯的相容性要比与极性较弱的为好。又如，在抗氧剂和光稳定剂中引入较长的烷基，就可以改善它们与聚烯烃的相容性；酚类和亚磷酸酯类抗氧剂在橡胶中的溶解度高，因为相容性好而不产生喷霜现象。

对于一些无机填充剂等不溶于聚合物的助剂，由于它们和聚合物无相容性，则要求它们细度小、分散性好，在聚合物中是非均相分散而不会析出。

助剂和聚合物配伍性的另一个重要问题是在稳定性方面的相互影响。应该注意到，有些聚合物（如聚氯乙烯）的分解产物带酸碱性，会使一些助剂分解；也有些助剂会加速聚合物的降解。

### （二）助剂的耐久性

这是选用助剂时必须着重考虑的一个问题。助剂的损失主要通过三条途径：挥发、抽出和迁移。挥发性大小取决于助剂本身的结构，例如，邻苯二甲酸二丁酯由于分子量较小，挥发性比邻苯二甲酸二辛酯大得多。抽出性与助剂在不同介质中的溶解度直接相关，要根据制品的使用环境来选择适当的助剂品种，迁移是指助剂由制品中间邻近物品的转移、其可能性大小与助剂

在不同聚合物中的溶解度有关。如软聚氯乙烯制品常因增塑剂发生迁移而引起软化、发粘或碎裂。又如，在煤油中工作的聚合物，采用邻苯二甲酸二辛酯作增塑剂是不适宜的，因为它较易溶解而被抽出；而采用磷酸三甲苯酯作增塑剂则较好。

（三）助剂对加工条件的适应性

某些聚合物的加工条件比较苛刻，如加工温度高，时间长等，因此必须考虑助剂能否适应。同一种聚合物，由于加工成型的方法不同，所需要的助剂也可能有所不同。加工条件对助剂的要求，最主要的是耐热性，即要求助剂在加工温度下不分解，不易挥发和升华。此外，还要注意助剂对加工设备和模具可能产生的腐蚀作用。因此不同的加工方法和条件往往就要选择不同的助剂。

（四）助剂必须适应产品的最终用途

助剂的选择常常受到制品最终用途的制约，这是选用助剂的重要依据。不同用途的制品对所欲采用助剂的外观、气味、污染性、耐久性、电气性能、热性能、耐候性、毒性等都有一定的要求。

助剂的毒性问题已经引起广泛的注意，特别是添加了助剂的食品和药物包装材料、水管、医疗器械、玩具等塑料和橡胶制品的卫生性问题更为人们所关切。例如，磷酸三甲苯酯是一种具有阻燃性能的增塑剂，但由于其毒性大而不能用于与食品、药物、医疗器械、玩具、水管等接触的塑料制品中。又如，对苯二胺类防老剂虽然性能很全面，在黑色橡胶制品中早已广泛使用，但因具有污染性而限制了它在浅色和彩色橡胶制品中的应用。目前国内外对助剂的毒性及适用品种和用量都有严格的规定。

（五）助剂配合中的协同作用和相抗作用

一种聚合物常常同时使用多种助剂，这些助剂同处在一个聚合物体系里，彼此之间有所影响。如果配合得当，不同助剂之间常常会相互增效，即起所谓的“协同作用”。聚合物配方研究的主要目的之一就是发现助剂之间的协同作用。例如，聚合物的老化是多种因素的综合结果，每一种稳定化助剂都有其局限性，只有将几种不同类型、不同作用机理的稳定化助剂通过反复的配方和测试工作，充分发挥它们的协同作用，才能确定最有效的稳定体系。当然，配方研究还有其他目的，如简化组分、降低成本等。

配方选择不当,有可能产生助剂之间的‘相抗作用”。相抗作用是协同作用的反面,会彼此削弱各种助剂原有的效能。另外,还需注意不同助剂之间可能发生的化学反应,以免引起变色等不良后果。

## 四、助剂发展概况

助剂工业如同合成材料工业一样,是比较新的化工行业。如果从有机促进剂在橡胶工业中大量采用的 20 年代初期算起,到现在已有 70 多年的历史。早期的助剂生产主要服务于橡胶工业。塑料助剂是伴随着聚氯乙烯的出现才兴起的,历史更短一些。

二次世界大战后,在石油化工发展的基础上,国外助剂的生产随着合成材料的增长而不断扩大。目前在美国、日本、西欧,助剂工业已颇具规模。60 年代是国外助剂大发展的时期。在此期间,日本塑料助剂的平均增长率为 16%,美国为 10%;日本橡胶助剂生产的平均年增长率更高达 20%。

塑料助剂产耗量最大的是美国。1976 年美国十类主要塑料助剂的总耗量为 118 万吨,其中增塑剂 74.8 厅吨,阻燃剂 19.65 万吨,着色剂 13.45 万吨,热稳定剂 3.85 万吨,这四大类助剂即占总耗用量的 95%左右。美国塑料助剂的消耗量大约是塑料的 10%,这个比例是比较高的。这是因为美国聚氯乙烯软制品的比例比西欧,日本都高(美国为 54%,西欧为 40%,日本为 30%),需要大量的增塑剂。同时,美国的阻燃塑料和着色塑料的比例也比其他国家大,相应要多消耗一些助剂。西欧、日本的塑料助剂消耗量估计为塑料的 7%左右。

美国塑料添加剂(包括填充剂和增强剂)的销售量与需求量预测如表 6-1 所示。

表 6－1　美国塑料添加剂的销售量与需求量，万 t

| 种　类 | 1989 年 | 1994 年(预测) | 种　类 | 1989 年 | 1994 年(预测) |
|---|---|---|---|---|---|
| 填料 | 267.4 | 318.9 | 抗氧剂 | 2.1 | 2.7 |
| 增强剂 | 43.6 | 56.9 | 有机过氧化物 | 2.0 | 2.4 |
| 增塑剂 | 79.9 | 87.5 | 发泡剂 | O.6 | 0.8 |
| 阻燃剂 | 31.3 | 40.6 | 抗微生物剂 | 0.5 | 0.7 |
| 着色剂 | 21.3 | 25.6 | 抗静电剂 | 0.4 | 0.5 |
| 改性剂(耐冲) | 6.3 | 7.7 | 聚氨酯催化剂 | 0.3 | 0.4 |
| 润滑剂 | 4.7 | 5.7 | 其他添加剂 | 4.3 | 5.0 |
| 稳定剂 | 4.4 | 4.9 | 合计 | 469.1 | 560.2 |

在销售量中，增塑剂占 50.5%，稳定剂占 2.8%，抗氧剂占 1.3%，阻燃剂占 19.8%，抗静电剂占 0.25%。

如果把填充剂计算在内，那么，美国塑料助剂的消费量接近于塑料的 20%。

橡胶助剂，一般是指硫化促进剂和防老剂等有机合成化学品，其耗用量大约是生胶的 3.5～4%。1975 年，国外生胶消耗量为 1040 万吨，估计橡胶助剂的消耗量为 35～40 万吨。当然，如果把硫黄、氧化锌、无机填充剂、石油系软化剂计算在内，远不只此数。美国是最大的橡胶助剂生产国，1974 年产量为 17.4 万吨，其中防老剂 9.43 万吨，促进剂、硫化剂(硫黄以外的)和活化剂(不包括氧化锌、硬脂酸等普通品种)5.69 万吨，其他 2.28 万吨。日本同年橡胶助剂产量为 35.472 吨。

国外助剂生产和研究的主要发展动向有如下几个方面。

(一)大吨位的品种趋于大型化和集中生产

这种趋势在增塑剂和橡胶助剂方面比较明显。增塑剂的核心是邻苯二甲酸酯类，70 年代中期国外总生产能力已达 330 万吨，和石油化工其他产品一样，邻苯二甲酸酯也有大型化和集中生产之势。例如，BASF，罗纳－普朗克、ICI、赫斯特和蒙特爱迪逊五大公司即占西欧增塑剂总能力的一半。目前，邻苯二甲酸酯的连续化生产装置最大的规格已达 10 万吨/年。

橡胶助剂的生产也进一步集中，国外两家最大的橡胶助剂生产者孟山都公司和拜耳公司都在继续兴建大型的橡胶助剂厂。日本的一些大的石油化

工企业也开始插手橡胶助剂生产。

(二)品种构成发生重大变化

70 年代以来,国外助剂生产的品种结构有明显的变化,低毒和高效能的品种所占的比重逐步增大。

热稳定剂和防老剂的毒性问题引起了普遍的关注,促成了品种结构的变化。例如,钡镉稳定剂是软质聚氯乙烯所用的主要热稳定剂,由于镉的严重毒性,近年来各国政府和民间组织纷纷颁发一些条例和规章,对其加以限制。在这种形势下,日本钡镉稳定剂产量下降。而无毒的钙锌稳定剂则增长。又如,原料和产品毒性比较大,又有致癌之嫌的防老剂甲和防老剂丁在西欧的产量也迅速下降,而低毒、高效的烷基芳基对苯二胺类则大幅度上升。

其它增长速度比较快的助剂品种还有:直链醇的邻苯二甲酸酯增塑剂,偏苯三酸酯增塑剂,有机锡稳定剂,钡锌复合稳定剂,次磺酰胺类促进剂等。

(三)阻燃剂和填充剂迅速发展

60 年代后期以来,随着建筑、汽车、航空、家用电器、包装材料等部门对阻燃塑料和填充塑料需求的急剧增加,阻燃剂和填充剂大有异军突起之势。

阻燃剂近年一直保持高速度发展,目前已经跃居塑料助剂的第二位,仅次于增塑剂(如果不算填充剂的话)。阻燃剂中,价廉的氢氧化铝的增长尤为瞩目。

填充剂在塑料和橡胶中早就使用了,不过只有在热塑性塑料的填充改性蓬勃发展的今天,填充剂的重要性才真正显示出来。据统计,美国 1975 年塑料工业消耗的填充剂为 101 万吨,而到 1980 年已达到 250 万吨,到 2000 年将高达 1430 万吨,将比 1975 年增长 14 倍以上;而同期塑料产量预计只能增长 6 倍。也就是说,到 2000 年时,美国平均每 5 吨塑料就需要 1 吨填充剂。

(四)几个活跃的研究领域

在塑料和橡胶助剂领域内,目前有一些研究动向值得注意。

1.稳定化的助剂

聚合物的防老化依然是一个重要的课题。目前的研究工作主要围绕着聚烯烃,尤其是聚丙烯的防老化。高效、低毒、耐热、耐抽出是新品种开发的主要方向。在抗氧剂方面,含磷的大分子、多功能抗氧剂的研究令人注目。光稳定剂中,受阻胺类的开发方兴未艾,可望取得新的进展。

聚氯乙烯的有机锡稳定剂近十年出现了甲基锡、酯基锡等新的系列，预期还将有新的发展。

2.阻燃剂

阻燃剂新品种的开发似乎进入了以无机物为主的新阶段。氢氧化镁和钼化合物都是比较重要的新品种。烟雾抑制剂和具有烟雾抑制作用的阻燃剂的开发也颇受注意。无机阻燃剂与填充剂机能的结合，无疑也是今后需要研究解决的一个问题。

3.偶联剂

增强塑料和填充塑料预计将迅速发展。因此，偶联剂的研究必将很活跃。硅烷类和钛酸酯类偶联剂新品种的合成及其应用的研究，其他类型偶联剂的开发都是值得重视的。

4.硫化体系的助剂

橡胶加工工艺向高温快速方向发展，仍将推动硫化体系各类助剂的研究。例如，防焦剂、迟效快速硫化促进剂以及耐还原性好的高温硫化剂等。

5.轮胎骨架材料的粘合剂和稳定剂

轮胎工业中钢丝帘线、聚酯帘线等骨架材料的推广应用以及轮胎技术性能的提高，要求很好地解决骨架材料与橡胶的粘着问题以及合成纤维帘线的稳定问题。这些课题虽已取得一定的进展，但还未得到完满的解决，所以仍是研究工作比较活跃的领域之一。

6.加工性能的改进剂

通过分子链的切断和降低聚合物熔体的粘度等途径，可以改善加工温度比较高的一些工程塑料以及聚丙烯、硬质聚氯乙烯的加工性能。这是目前比较受重视的问题，这方面的助剂不断有所报道。

7.聚合物作为助剂的应用

抗冲击剂是聚合物作为助剂应用的一个典型例子。硬质聚氯乙烯、聚丙烯等脆性较大的塑料，通过加入抗冲击剂改性，可以作为很好的工程材料使用。这方面的研究报道很多。近年来，一些含有功能性基团的齐聚物开始进入助剂的领域，这是值得注意的新动向。

我国的助剂生产是解放初期才开始的，最初只生产少数几种橡胶防老剂和促进剂，后来，又陆续有服务于聚氯乙烯的增塑剂和热稳定剂投入生产。

70 年代以后，我国的助剂生产已具有一定的规模，主要几类助剂的生产能力和实际产量都有了很大的增长，品种、质量和技术水平也有发展和提高。生产布局从少数几个沿海城市扩展到广大的内地和边远地区。助剂新品种的研制也取得了不少成绩。

随着我国改革开放的深入和经济建设的迅速发展，合成材料助剂将进一步得到发展，并广泛应用于工农业生产、医疗卫生、科学研究、国防建设以及探索宇宙空间等各个领域。

## 第二节　增塑剂

### 一、概　述

#### (一)定义

凡添加到聚合物体系中，能使聚合物体系增加塑性的物质可称之为增塑剂。

增塑剂的主要作用是削弱聚合物分子间的次价健，即范德华力，从而增加了聚合物分子链的移动性，降低聚合物分子链的结晶性，因而也即增加了聚合物的塑性，表现为聚合物的硬度、软化温度和玻璃化温度下降，而伸长率、曲挠性和柔韧性提高。

远在合成树脂问世以前、人们就已经把增塑剂应用到天然树脂中了。自从 1935 年德国法本(IG)公司聚氯乙烯(以下简称 PVC)工业化以来，增塑剂工业才得到急速的发展。现代增塑剂主要用在 PVC 树脂中。目前 PVC 软制品所耗用的增塑剂约占增塑剂总耗用量的 80 ~ 85%，其余的则主要用在纤维素树脂、醋酸乙烯树脂，ABS 树脂以及橡胶中。在 PVC 软制品中平均 100 份树脂要添加 45 ~ 50 份增塑剂。

增塑剂的发展与 PVC 的发展有密切的关系。60 年代以来虽然聚烯烃发展很好，但 PVC 目前仍是最重要的通用塑料之一，而且今后仍将稳步增长。1992 年世界 PVC 生产能力已超过 2126 万吨/年，因而对增塑剂有极强烈的

需求。目前,软质 PVC 在西方工业化国家里约占 PVC 总消费量的 40%,在发展国家其百分比更高,约占 60~80%。由于硬质 PVC 管材、板材以及其他挤出成型品在建筑工业中的应用日益广泛,硬质 PVC 制品所消费的 PVC 树脂的比例将不断增加;而软质 PVC 所占的比例会相对下降。因而增塑剂消费量的增长率将低于 PVC 树脂的增长率。以美国为例,预计到 2000 年软质 PVC 仅占 PVC 消费量的 25~30%,那时美国 PVC 树脂的产量预计将为 1976 年的 7 倍,而消费 PVC 树脂中的增塑剂预计为 1976 年的 3.5~4 倍。

随着 PVC 生产和石油化学工业的发展,目前增塑剂已经发展成为一个以石油化工为基础,以邻苯二甲酸酯类为中心、多品种、大生产的化工行业,其品种和产量在塑料助剂中都居首位。美国 1974 年增塑剂消费量约为 75 万吨,其中邻苯二甲酸酯占 67.7%。日本增塑剂工业的发展速度很快,50 年代平均年增长率为 56.6%,60 年代平均年增长率为 17.0%,1973 年产量已达到 40 万吨,其中 90%为邻苯二甲酸酯。但由于 70 年代资本主义世界石油危机的发生,以石油化工为基础的增塑剂的生产也受到冲击,其生产和消费量普遍有所下降而价格上升。

我国增塑剂的生产始于 50 年代中期,1992 年总产量为 33.69 万吨,其中邻苯二甲酸酯约占 68%,烷基磺酸苯酯和氯化石蜡约占 17%。

增塑剂的品种繁多,在增塑剂的研究发展阶段其品种曾多达 1000 种以上,而目前作为商品生产的增塑剂不过 200 多种,且是以邻苯二甲酸酯为中心的。目前邻苯二甲酸酯类约占增塑剂总产量的 80%,产量很大。因此一些先进的工业国家均趋于采用生产规模为 5~10 万 t/年的连续化或半连续化生产装置进行生产。

生产邻苯二甲酸酯的原料为邻苯二甲酸酐(俗称苯酐)和 $C_6$~$C_{13}$的高级醇,特别是 2-乙基己醇(亦称辛醇)。用于生产邻苯二甲酸酯所耗用的苯酐约占世界苯酐总消费量的 60%,而 $C_6$~$C_{13}$的高级醇几乎全部用于增塑剂的生产。因此高级醇和苯酐的生产可以说是增塑剂工业的基础。

目前增塑剂工业已完全转移到石油化工的基础上,趋向于充分利用石油化工所提供的原料资源。同时发展无毒的、低污染的、或能耐苛刻使用条件的特殊性能的品种。

(二)分类

可以从不同的角度对增塑剂进行分类。

1.按相容性的差异分为主增塑剂和辅助培塑剂

凡是能和树脂充分相容的增塑剂即称为主增塑剂,或称溶剂型增塑剂。它的分子不仅能进入树脂分子链的无定型区;也能插入分子链的结晶区,因此它不会渗出而形成液滴、液膜,也不会喷霜而形成表面结晶,这种主增塑剂可以单独应用。而辅助增塑剂一般不能进入树脂分子链的结晶区,只能与主增塑剂配合使用。有一些价格低廉的辅助增塑剂(如氯化石蜡)又被称为增量剂。

2.按作用方式分为内增塑剂和外增塑剂

通常,内增塑剂是在聚合过程中加入的第二单体,以进行共聚对聚合物进行改性。第二单体进入聚合物的分子结构中,降低了聚合物分子链的有规度(也即结晶度)。例如氯乙烯一醋酸乙烯共聚物比氯乙烯均聚物更加柔软。因此,内增塑剂实际上是聚合物分子的一部分。另一种情况是在聚合物分子链上引入支链,由于支链在分子结构中的存在,降低了聚合物链与链之间的作用力,也降低了分子链的有规性,从而使分子链之间互相移动的可能性增加,也即增加了聚合物的塑性。随着支链长度增加,由于支链分子增大,增塑作用也增大。但当支链分子链超过一定长度使支链分子链之间有可能产生结晶性排列时,反而会使增塑作用下降。

外增塑剂一般为低分子量的化合物或聚合物,将其添加到需要增塑的聚合物中,可增加聚合物的塑性。外增塑剂通常是高沸点难挥发的液体或低熔点固体,不与聚合物起化学反应,和聚合物的相互作用主要是在升高温度时的溶胀作用,与聚合物形成一种固体溶液。外增塑剂性能全面,生产和使用比较方便;不象内增塑剂那样必须在聚合过程中加入,而且使用的温度范围也比较狭窄。本章中讨论的增塑剂是指外增塑剂。

3.按分子量的差异分为单体型和聚合物型

绝大部分增塑剂为单体型,有固定的分子量,如邻苯二甲酸酯类,脂肪酸二元酸酯类等,也有些单体型增塑剂(如环氧大豆油)因组分含量不等而使分子量不固定。由二元酸与二元醇缩聚而得的聚酯(M 为 1000 ~ 6000)是聚合型增塑剂。

4.按增塑剂的应用特性分为通用型和特殊型

有一些增塑剂性能比较全面,如邻苯二甲酸酯类,但没有特效的性能,称之为通用型。有些增塑剂则除了增塑作用外,尚有其他的功能,如脂肪族二元酸酯具有良好的低温柔曲性能,称为耐寒增塑剂;而磷酸酯类有阻燃性能,称为阻燃增塑剂,他们均称之为特殊型。

5.按化学结构分类

这是最常用的分类方法,后面增塑剂的品种,将按此分类方法来进行较详细的讨论。

## 二、增塑机理

增塑剂的作用机理是当增塑剂添加到聚合物中,或增塑剂分子插入到聚合物分子链之间,削弱了聚合物分子链间的引力,结果增加了聚合物分子链的移动性,降低了聚合物分子链的结晶度,从而使聚合物的塑性增加。由此可见,聚合物分子链的作用力和结晶性实际上是对抗塑化的主要因素,它也取决于聚合物的化学与物理结构。

从表观来看,一些常见的热塑性高分子聚合物的玻璃比温度($T_g$)是高于室温的,因此在常温下,聚合物处于玻璃样的脆性状态。加入适当的增塑剂以后,聚合物的玻璃化温度可以下降到使用温度以下,这时聚合物材料就呈现出较好的柔韧性、可塑性、回弹性和耐冲击强度,可以制成各种有实用价值的产品。增塑剂本身的玻璃化温度越低,则其使塑化物的玻璃化温度下降的效果也越好,塑化效率也越高。

(一)聚合物的分子间力

首先,物质在聚集状态下,分子之间存在着一种较弱的引力,我们称之为范德华力,范德华力的作用范围只有几十个纳米(nm)。

比较强的作用力是氢键产生的力,当含有—OH 或—NH—的分子,如聚酰胺、聚乙烯醇、纤维素等,在分子间或分子内部能形成氢键,由于氢键产生的力能阻碍增塑剂分子插入聚合物分子链之间,当氢键沿聚合物分子链的分布越密时,对增塑剂插入的对抗力也越强。另一方面,当升高温度时,由于分子的热运动妨碍了聚合物的分子取向,氢键的作用能相应削弱。

所谓聚合物的结晶度，是指空间有规结构的聚合物分子链在适当的条件下，一部分高分子链可以从卷绕杂乱的状态变成紧密折叠成行的有规则排列状态。在一般条件下，聚合物分子链的排列是由结晶区分散于无定形区的，而增塑剂分子插入结晶区要比插入无定形区困难得多。这里，对增塑剂来说，就有主增塑剂和辅助增塑剂之分。如果增塑剂的分子既能插入聚合物的无定形区域同时又能插入结晶区域，则此增塑剂便是溶剂型增塑剂，即所谓主增塑剂，如果增塑剂的分子仅能插入部分结晶的聚合物的无定形区域，则此增塑剂便是非溶剂型增塑剂。

（二）塑化作用

增塑剂塑化作用基本原理可以用邻苯二甲酸酯类塑化聚氯乙烯为例来说明。

聚氯乙烯的各链节由于有氯原子存在是有极性的，它们的分子链相互吸引在一起，当加热时，其分子链的热运动就变得激烈起来，削弱了分子链间的作用力，分子链间的间隔也有所增加。此时，增塑剂分子就有可能钻到聚氯乙烯的分子链间隔中，聚氯乙烯的极性部分和增塑剂的极性部分相互作用，这样，新形成的聚氯乙烯——增塑剂体系即使冷却后，增塑剂的极性分子也仍留在原来的位置上，从而妨碍了聚氯乙烯分子链之间的接近，使分子链的微小热运动变得比较容易，于是聚氯乙烯就变成柔软的塑料了。以邻苯二甲酸二丁酯（DBP）作增塑剂来塑化聚氯乙烯（PVC）为例，在升高温度时，DBP 分子插入到 PVC 的分子链间，DBP 的酯型偶极与 PVC 的偶极相互作用而使 DBP 的苯环极化，这样，DBP 与 PVC 就结合在一起。由于 DBP 非极性部分的亚甲基链不极化，它夹在 PVC 的分子链间，削弱了 PVC 分子间力，使 PVC 分子链的移动容易了。由此可见，一般增塑剂分子内部必须含有能与极性聚合物相互作用的极性部分和不与聚合物作用的非极性部分，关于 DBP 的结构及其塑化 PVC 的模拟图见图 6－1、图 6－2。

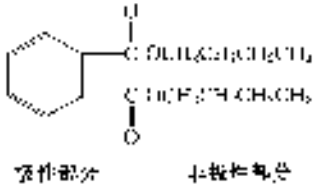


图 6－1　DBP 的结构图

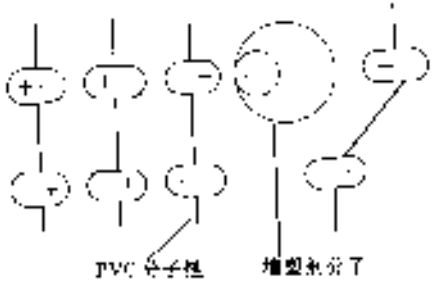


图 6－2　增塑剂塑化 PVC 的模拟图

## 三、对增塑剂性能的基本要求

从全面的性能来说，一个理想的增塑剂应满足以下条件。

(一)增塑剂和聚合物树脂有良好的相容性

相容性是增塑剂在聚合物分子链之间处于稳定状态下相互掺混的性能，是作为增塑剂最主要的基本条件。

以聚氯乙烯为例，一般使用的聚合物标准聚合度在 800～1200 之间，此种纯聚氯乙烯质硬，即使升温到 150℃以上也一样。如果要使其软化必须再升温，但在高温下，聚氯乙烯易分解而放出 HCl 且腐蚀设备。如果聚氯乙烯树脂中加入少量邻苯二甲酸二丁酯增塑剂，则在 160℃下它能软化熔融成一均匀体系，可以制得在常温下是透明、稳定和柔软的薄片。

(二)塑化效率高

增塑剂的塑化效率是使树脂达到某一柔软程度的用量，它和相容性是两个概念。举例说，如果有 A、B 两种增塑剂，虽然 A 对树脂的相容性比 B 大，但 B 用较少的量可以达到 A 用较多量而使树脂达到同样的韧度，则可以认为 B 的塑化效率比 A 高。塑化效率是一个相对比较值，通常以邻苯二甲酸

二辛酯(DOP)为基准以 100% 模数来表示,它是用来比较增塑剂的塑化效果的,表 6-2 为某些增塑剂对聚氯乙烯的塑化效率(增塑剂量%)及相对效率比值表,依此可以算出癸二酸二丁酯的相对效率为 26.5/33.5 = 0.79,磷酸三甲苯酯的相对效率为 35.3/33.5 = 1.05。

在这里,相对效率比值小于 1.0 的是较有效的增塑剂,而大于 1.0 的则是相对 DOP 来说较差的增塑剂,既然相对效率比值与增塑剂用量有关,那么就可以用它来计算增塑剂的用量。例如,有 100g PVC,作为某制品时需用 50g DOP 作增塑剂,如果用 DBP 来代替 DOP,要求达到 DOP 作增塑剂时同等的柔韧度,则需用 DBP 的量为 50g × 0.81/1 = 40.5g。

表 6-2 各种增塑剂对 PVC 的塑化效率及相对效率比值

| 增塑剂 | | 粘度 $10^{-3}$ Pa·s,20℃ | 塑化效率② 增塑剂量,% | 相对效率比值① |
|---|---|---|---|---|
| 邻苯二甲酸二(2-乙基己酯) | DOP | 80.0 | 33.5 | 1.00 |
| 邻苯二甲酸二丁酯 | DBP | 20.3 | 28.5 | 0.81 |
| 邻苯二甲酸二异丁酯 | DIBP | 36.4(25℃) | | 0.87 |
| 癸二酸二丁酯 | DBS | 10.0 | 26.5 | 0.79 |
| 癸二酸二(2-乙基己酯) | DOS | 20.8 | 32.5 | 0.93 |
| 乙二酸二(2-乙基己酯) | DOA | 15.3 | | 0.91 |
| 磷酸三甲苯酯 | TCP | 120.0 | 35.3 | 1.12 |
| 磷酸三(丁氧乙基)酯 | | 20.1 | 29.5 | 0.92 |
| 环氧乙酸蓖麻酸丁酯 | | 35.3 | 34.6 | 1.03 |
| 氯化石蜡(含 Cl40%) | | | | 1.80~2.20 |

①表中数值为不同作者测得数据的平均值。

②塑化效率值是作者里德测定的数值。

通常情况下,聚氯乙烯制品性能越柔软,加入的增塑剂量也越多,此时,分子量越小,塑化效率越好。在相同分子量时,随着增塑剂分子内极性的增加,支链烷基的增加,环状结构的增加,塑化用增塑剂量就要增加,也即塑化效率降低了。

(三)低挥发性

这是增塑剂的耐久性问题。作为增塑剂:一般是蒸汽压较低的高沸点液

体，然而在聚合物加热成型以及增塑制品贮存时，在制品的外表，增塑剂还会逐渐挥发而散失，使制品性能恶化。因此要求增塑剂的挥发性越低越好，特别是对汽车内部装饰塑料制品、电线电缆等用的增塑剂要求更高。

（四）耐寒性好

增塑剂的耐寒性与其结构有直接关系。一般相容性较好的增塑剂，耐寒性都较差；分子中带有环状结构（包括芳环和脂环类）耐寒性也不好。以直链的亚甲基$-(CH_2)-$为主体的脂肪族酯类，有良好的耐寒性；烷基链越长，耐寒性越好。但当有支链时，耐寒性也会有所降低，耐寒性对某些处于低温环境或室外、特别是北方地区的制品，更有其重要性。

（五）耐老化性好

抗老化主要是指对光、热、氧、辐射等的耐受力。由于增塑剂在聚合物中的加入量很大，所以增塑剂的耐老化能力直接影响到塑化制品的耐老化性。一般具有直链烷基的增塑剂比较稳定，烷基支链多的增塑剂耐热性相对差一些。环氧系列增塑剂具有良好的耐候性，并且可以防止制品加工时着色，因此又起着稳定剂的作用（耐热和光）。当然，抗氧剂的加入会大大改善塑化制品的耐老化性能。

（六）耐久性好

这里说的耐久性是指增塑剂的挥发、抽出和迁移等的损失而引起塑料的老化。例如，经塑化的 PVC 中增塑剂向紧贴的油漆层迁移而使漆膜增塑软化，反过来使油漆与增塑的 PVC 表面发生粘连；又如，增塑剂向被包装的食品中迁移而使食品带有增塑剂的气味。在耐抽出方面，大多数增塑剂都难于被水抽出，因而许多 PVC 软制品可以在常与水接触的条件下长期使用，但许多增塑剂的耐油耐溶剂性不好。

从一般规律来看，在耐挥发性方面，当增塑剂的分子量越小，与 PVC 树脂相容性越好、外界温度高等因素都会使挥发性增加；相反，当增塑剂分子内具有体积较大的基团，由于它们在塑化物内向外扩散较困难，因而挥发性小。增塑剂分子量大于 350 是必要的，而聚酯类和偏苯三酸酯的耐久性很好，它们的分子量都在 1000 以上，它们的耐油抽出性也很好。因为含苯基、酯基多的极性增塑剂耐油抽出性好。另外，烷基支链多的增塑剂也耐油抽出，例如

邻苯二甲酸丁苄酯(BBP)、磷酸三甲苯酯(TCP)和邻苯二甲酸二(3,5,5-三甲基)己酯(DNP)等都是耐油性好的增塑剂。

另外,在迁移性方面,增塑剂容易向相容性好的高聚物迁移。例如,用DOP增塑剂增塑的复合材料来铺装地板时,采用沥青粘合剂来粘接,发现沥青粘合剂向DOP迁移而使地板砖污染变黑。如果用BBP来代替DOP,则不发生上述现象,这是因为沥青对BBP的相容性比DOP要小得多的原因。

(七)电绝缘性能好

电性能首先要考虑所选用增塑剂的结构特点。一般说,极性低的增塑剂化合物电绝缘性能差,因为此时聚合物分子链上的偶极自由度较大,从而使导电率增加;而分子内支链较多、塑化效率较差的增塑剂,电绝缘性较好。

增塑剂的纯度与电性能也有关,增塑剂不纯,内含离子性杂质或填充料,就可使绝缘性降低。

对电线、电缆来说,除电绝缘性外,还要有良好的热稳定性、耐老化性以及由于长期埋于地下所必须的耐霉菌性和耐油抽出性能,常用的增塑剂有邻苯二甲酸系列的二异辛酯(DIOP)、二异癸酸(DIDP)、二(3,5,5-三甲基)己酯(DNP)、偏苯三酸三(2-乙基)己酯(TOTM),聚酯、氯化石蜡等。

(八)具有难燃性能

大量聚合物材料已广泛用于工农业生产与人民生活中,如建筑、交通、电气、纺织品等,许多场合都要求制品具有难燃性能。在增塑剂中,氯化石蜡、氯化脂肪酸酯和磷酸酯类都具有阻燃性,特别是磷酸酯的阻燃性很强。氯化石蜡价廉,大量作为辅助增塑剂。氯化石蜡的性能与氯含量有极密切的关系,随着氯含量的增加,阻燃性、相容性等都相应得到改善,但耐寒性却显著变差,所以作为增塑剂使用的氯化石蜡,通常氯含量多为40~50%,如果作为阻燃剂用时,氯含量可达70%。

聚氯乙烯的氯含量约为56.8%,本身就具有自熄性。由于大量加入了增塑剂,增塑剂的性能也就影响到聚氯乙烯制品的性能。

(九)要求尽可能是无色、无臭、无味、无毒

这对许多场合下使用的制品是很需要的。例如,制造白色或浅色透明的制品,制造食品及与医药有关的制品等等。在现代社会中,塑料和橡胶制品已经成为人们日常生活中不可缺少的东西了。特别是塑料薄膜、容器、软管

等已广泛用在食品和药品的贮存和包装等方面，因而要求这些制品是无毒的或低毒的。

但一般的增塑剂（除少数品种外）或多或少都是有一定的毒性的。例如，邻苯二甲酸酯类能引起所谓肺部休克现象，在 PVC 塑料中，增塑剂易挥发、抽出和迁移，因此对其毒性要予以足够的重视。应该指出，即使急性毒性比较小的增塑剂，也不能无限制地连续摄取。

（十）耐霉菌性强

像电线、电缆、农用薄膜、土建器材之类的塑料制品，在使用过程中会接触到自然界中的种种微生物，由于微生物的侵害而造成老化。因此上述这些用途的塑料制品应该具有耐菌性。

PVC 及其他高分子材料本身一般对微生物的破坏作用都具有较强的抵抗性，但是在塑化物中的增塑剂却往往成为微生物的营养源，因而容易受霉菌，细菌之类的侵害，结果使塑化物的性能降低。现在最成问题的是霉菌的侵害，特别是丝状菌。增塑剂的组成和结构不同，受霉菌侵害的程度也不同。从各种试验数据来看，长链的脂肪酸酯类最容易受到侵害，脂肪族二元酸酯也易受侵害；反之邻苯二甲酸酯类和磷酸酯类有强的抗菌性。长链的脂肪酸酯类最易受霉菌侵害，环氧化大豆油易成为菌类的营养源，以酚类为原料的磷酸酯，氯化石蜡具有较好的耐霉菌性能。

（十一）配制增塑剂糊的粘度稳定性好

配制聚氯乙烯增塑剂糊（也称 PVC 塑溶胶），是将 PVC 微粒分散悬浮在增塑剂介质中而配成的高粘度糊状混合物，广泛用于人造革，纸张涂层、金属防腐、浇注制品等方面。在增塑糊中，增塑剂除具有增塑作用外，尚起着 PVC 微粒分散作用。因此希望增塑剂在常温下溶剂化能力小，凝胶化速度慢，使增塑糊的粘度比较稳定，使贮存期可达几个月以上；另一方面又希望增塑糊在加热下，增塑剂和树脂微粒能迅速融合而完成凝胶化，得到性能良好的制品。显然这两个要求是相互矛盾的，因而常常采用几种增塑剂的混合物。

增塑糊的粘度稳定性与增塑剂的结构和性质有密切的关系。用不同增塑剂调成的增塑糊的粘度稳定性也不同。增塑糊中增塑剂的浓度不仅是决定制品物理性能的重要因素，而且对增塑糊的粘度也有很大的影响。在增塑糊中增塑剂的添加量一般都较大，根据不同的需要从 30 份到 150 份的都有。

近来,30 份到 40 份的低增塑剂浓度的增塑糊也颇流行,且出现了低增塑剂浓度,粗树脂粒子的增塑糊。

(十二)良好的耐化学药品和耐污染性好

(十三)价格低廉

一个性能优异而价格昂贵的增塑剂往往不易被采用。

综上所述,要全部符合上述条件十全十美的理想增塑剂是没有的,在具体选用增塑剂时只能抓住主要矛盾,选择比较最合适的品种单独或混合使用,以达到价廉物美的要求,这也是一个十分重要而复杂的研究课题。

## 四、增塑剂的结构与增塑性能的关系

增塑剂的特性都是由它们本身的化学结构所决定的。因此,如果对增塑剂的化学结构与各种性能之间的关系有一个总的概括了解,则对于增塑剂的使用和研制都是很有帮助的。

(一)增塑剂与聚合物化学结构上的类似性

如果增塑剂与聚合物具有类似的化学结构,就能得到较好的塑化效果。PVC 的分子链是有极性的,所以从目前所使用的增塑剂的结构来看,它们的分子也都是由极性部分和非极性部分组成的,而且极性部分绝大多数是酯型结构。从分子类型来看,对于 PVC,芳香族化合物的相容性较好,但耐寒性差,脂肪族化合物相容性较差,但耐寒性好;而脂环化合物的性能居于上述两者之间。

(二)极性部分的酯型结构

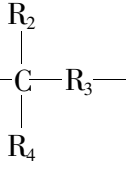
绝大部分增塑剂都含有 1 ~ 3 个酯基,一般随着酯基数目的增多,相容性、透明性都更好。在仅含有一个酯基时,$A-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-B$ 结构和相反的 $B-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-A$ 结构在增塑性能上没有多大的差别;但在具有多个酯基时,酯基的相对位置对增塑性能是有影响的。例如,在具有长链烷基的直链状增塑剂中,如果两个酯基靠近则会使相容性降低。

由仲醇合成的酯基与由伯醇合成的酯基相比,塑化效率、相容性、耐寒性、耐热性等都较差;但应用在增塑糊中,其增塑糊粘度的稳定性较好。

酯类广泛地用作增塑剂是因为它的化学性质较稳定，同时具有适度的极性。它不仅和聚合物的相容性良好，而且也能满足对增塑剂的其他物理性质的要求。除了酯基以外，极性部分还可以是环氧基、酮基、醚键、酰胺基、氰基以及氯等。环氧基有优良的耐热性，酮基相容性较好，醚键对相容性也稍有改善，但耐水性和耐热性差。

（三）非极性部分的亚甲基链和烷基

邻苯二甲酸酯、脂肪族二元酸酯等一般酯类增塑剂，随着直链烷基碳原子数的增加，耐寒性和耐挥发性提高，但相容性、塑化效率等相应降低。当碳原子数在 4～8 之间变化时上述这种影响不显著，但碳原子如果增加到 14 以上，这种影响就特别显著了。

另一方面，碳原子数相同的支链烷基与直链烷基相比，其塑化效率，耐寒性、耐老化性和耐挥发性均较差。同时随着支链的增加，这种倾向变得更为明显。但是  型的分支结构却对热氧化分解有极良好的稳定性，这是因为季碳原子上没有氢的缘故。

（四）非极性部分和极性部分的比例（$A_p/P_o$）

$A_p/P_o$ 值是增塑剂分子中非极性的脂肪碳原子数（$A_p$）和极性基（$P_o$）的比值。例如，壬二酸二辛酯的 $A_p/P_o$ 值为 11.5，DOP 的 $A_p/P_o$ 值为 8（在计算 DOP 的 $A_p/P_o$ 值时，忽略了半极性基—苯基），磷酸三辛酯的 $A_pP_o$ 值也是 8。

非极性部分和极性部分的比例对增塑剂的性能有很大的影响，现将其定性关系列于表 6－3。

表 6－3　增塑剂的 $A_p/P_o$ 与性能的关系

| $A_pP_o$ 值 | 低→高 | $A_p/P_o$O 值 | 低→高 |
|---|---|---|---|
| 相容性 | 高→低 | 低温柔软性 | 低→高 |
| 塑化效率 | 高→低 | 挥发性 | 高→低 |
| 热稳定性 | 低→高 | 耐油性 | 高→低 |
| 增塑糊粘度稳定性 | 低→高 | 耐肥皂水性 | 低→高 |

### (五)分子量的大小

增塑剂分子量的大小要适当,分子量较大的增塑剂耐久性较好,但塑化效率低,加工性差;分子量较低的增塑剂相容性,加工性、塑化效率等较好,但耐久性较差。增塑剂的分子量应在 250 以上(DBP 为 278),因此,300 ~ 500 似乎成了一般增塑剂的标准分子量范围(DOP 为 390,DIDP 为 446)。

从上述各点综合起来看,对 PVC 而言,一个性能良好的增塑剂,其分子结构应该具备以下几点:

(1)分子量在 300 ~ 500 左右;

(2)具有 2 ~ 3 个极性强的极性基团;

(3)非极性部分和极性部分保持一定的比例;

(4)分子形状成直链形,少分支。

## 五、增塑剂的主要品种

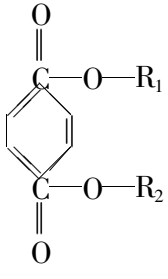
### (一)苯二甲酸酯类

苯二甲酸酯是工业增塑剂中最重要的品种,品种多,产量大,几乎占增塑剂年消耗量的 80%以上。特别是由于 PVC 的广泛应用,苯二甲酸酯作为增塑剂能使其得到优异的改性,满足多方面应用的需要;同时由于配合用量大,特别对软 PVC 制品,而使苯二甲酸酯类成为增塑剂工业大规模生产的中心品种系列。

苯二甲酸酯是一类高沸点的酯类化合物,它们一般都具有适度的极性,与 PVC 有良好的相容性也是其一大特性。与其他增塑剂比较,还具有适用性广、化学稳定性好,生产工艺简单、原料便宜易得、成本低廉等优点。

1. 邻苯二甲酸酯

由邻苯二甲酸酐与各种醇类酯化可以制取多品种的邻苯二甲酸酯系列化合物。其化学结构式为:



$R_1$ 与 $R_2$ 为 $C_1 \sim C_{13}$ 烷基,或环烷基、苯基、苄基等

习惯称 R 在 $C_5$ 以下的为低碳醇酯，作为 PVC 增塑剂，邻苯二甲酸二丁酯是分子量最小的化合物。因为它的挥发度太大，耐久性差，近年来已在 PVC 工业中逐渐淘汰，而转向用于粘合剂和乳胶漆中作增塑剂用。

在高碳醇酯方面，最重要的代表是邻苯二甲酸二(2－乙基)已酯，它是一个带有支链的侧链醇酯，通常也称其为二辛酯(DOP)，是无色透明的油状液体，有特殊气味。它是所有的增塑剂中产量最大，综合性能最好的品种，体现了成本，实用性和加工性能等各方面最理想的结合。因而目前以它为通用增塑剂的标准，任何其他增塑剂都是以它为基准来加以比较的，只要比 DOP 便宜或具备独特的理化性能，才能在技术经济上占优势。

与 DBP 比较，DOP 的挥发度只有 DBP 的 1/20；与水的互溶性低，并有良好的电性能；除对 PVC 外，DOP 能与硝酸纤维素形成坚韧柔软的薄膜，还可用来增塑丁苯、丁腈和氯丁橡胶，以及脲醛和苯乙烯树脂。与某些增塑剂品种相比较，它也有其不足之处，在热稳定性、耐迁移性、耐寒性和卫生性方面还稍差。例如，邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)是耐热性较好的电缆用增塑剂。关于各种增塑剂的特点和用途可见表 6－4。

在邻苯二甲酸二烷基酯中，低碳酯主要用于纤维素类树脂，而高碳醇酯通用性较好，其中大多数为侧链醇酯。随烷基碳数增加而挥发度降低，热稳定提高，耐迁移和耐水抽出能力增强，低温柔曲性好，毒性小。在直链醇酯的开发方面远不如侧链醇酯，其中最常用的有 DOP、DIOP、DIDP 和 DBP 等。在我国，DOP 约占增塑剂总量的 45%，在美国约占 25%，而在日本竟占 55%。DBP 由于挥发性大，耐久性差，所以在增塑剂中的比重已逐渐下降，DIDP 由于挥发性低、耐热性好，近十年来有较大幅度的增长。

直链醇的邻苯二甲酸酯与许多聚合物都有良好的相容性，且挥发性低，低温性能好，是一类性能十分优良的通用型增塑剂。随着石油化工的发展，近年来原料直链醇或混合的准直链醇日益丰富，且准直链醇的价格也较低廉，因而直链醇的邻苯二甲酸酯的发展十分迅速。美国 1978 年消费的直链醇邻苯二甲酸酯为 15.4 万吨，占增塑剂总消费量的 21%，占邻苯二甲酸酯类的 30.8%。混合的准直链醇邻苯二甲酸酯不仅较 DOP 价廉，而且还因为有良好的分子量平衡，所以性能优越。直链醇邻苯二甲酸酯广泛地用在汽车内

制品、电线、电缆和食品包装等方面。

近年来，由于发现从椰子油提的混合醇制取的酯呈现较好的综合性能，因而着力研究用 $C_6 \sim C_{10}$ 之间的混合醇来生产增塑剂。如邻苯二甲酸系列的 710 酯，711 酯和 911 酯等，即烷基链为 $C_7 \sim C_{10}$，$C_7 \sim C_{11}$ 和 $C_9 \sim C_{11}$ 的混合物，含直链率在 60～80% 间，以正构醇酯为主体，在性能和价格上部可以和 DOP 相竞争。

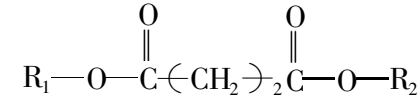
2. 对苯二甲酸酯和间苯二甲酸酯

对苯二甲酸酯一般为结晶状固体，与 PVC 树脂不相容；但具有一定支链的 $C_8 \sim C_9$ 醇的对苯二甲酸酯是液体，与 PVC 相容，它们与相应的邻苯二甲酸酯比较，挥发性低，低温性、增塑糊粘度稳定性及电性能都较好，可以作为耐迁移增塑剂。代表性品种是对苯二甲酸二辛酯（DOTP），用它代替 DIDP，具有更好的低温性能，可以用于汽车零部件，家具和装饰材料的 PVC 制品中。

间苯二甲酸酯在某些性能上，如挥发度，耐油抽出性，溶剂化能力等，比对苯二甲酸酯还稍好些，代表性品种如间苯二甲酸二辛酯（DOIP）。但由于对苯二甲酸和间苯二甲酸来源有限，所以大量发展会受到限制。

（二）脂肪族二元酸酯

脂肪族二元酸酯的化学结构可用如下通式表示：



式中，$n$ 一般为 2～11，即由丁二酸至十三烷二酸。$R_1$ 与 $R_2$ 一般为 $C_4 \sim C_{11}$ 烷基或环烷基，$R_1$ 与 $R_2$ 可以相同也可以不同。常用长链二元酸与短链一元醇或用短链二元酸与长链一元醇进行酯化，使总碳原子数在 18～26 之间，以保证增塑剂与树脂获得较好的相容性和低挥发性。

脂肪族二元酸酯的产量约为增塑剂总产量的 5% 左右。我国生产的这一系列品种主要有癸二酸二丁酯（DBS）、己二酸二（2－乙基）己酯（DOA）和癸二酸二（2－乙基）己酯（DOS），其中 DOS 占 90% 以上。DOS 的耐寒性最好，但价格比较昂贵，因而限制了它的用途。国外己二酸酯类价格比较便宜，所以发展很快。目前在二元酸酯类中己二酸酯类的消费占压倒优势，美国己二酸酯类的年产量已近 3 万吨。目前国内外都致力于开发成本低的新品种，例如

利用合成己二酸的副产(含己二酸、戊二酸和丁二酸的混合酸,简称 AGS 酸)来制取尼龙酸酯,其低温性能良好,已在 PVC 增塑糊料中得到很好的应用。我国也已有 AGS 酸二辛酯的生产,其性能良好。由油页岩氧化得到的 $C_4$ ~ $C_{10}$混合二元酸也是制取酯类增塑剂的廉价原料,低温性能良好。随着石化工业的发展,预计已二酸酯的生产和应用在我国将会有更大的发展。

在己二酸酯类中,DOA 分子量较小(370),挥发性大,耐水性也较差,DIDA分子量与 DOS 相同(426),耐寒性与 DOA 相当,而挥发性少,耐水耐油性也较好,所以用量正在日益增加。在美国己二酸酯还广泛用于食品包装。

表 6－4　常用增塑剂的性能与用途

| 增塑剂名称 | 缩写 | 分子量 | 沸点,℃ | 凝固点,℃ | 25℃粘度 $10^{-3}$Pa·s | 优点* | 缺点* | 主要用途 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 邻苯二甲酸酶类 | | | | | | | | |
| 二甲酯 | DMP | 194 | 282 | 5.5 | 13.14 | ① | ② | 醋酸纤维素 |
| 二乙酯 | DEP | 222 | 296 | －4 | 10.1 | ① | ② | 醋酸丁酸纤维素 |
| 二异丁酯 | DIBP | 278 | 327 | －50 | — | ① | ②④⑤ | 软管,杂品 |
| 二丁酯 | DBP | 278 | 539 | －35 | 16.11 | ①③⑪ | ① | 通用型,清漆,溶剂 |
| 二庚酯 | DHP | 363 | 212(5) | －46 | 44.7(20) | ⑪⑫ | ② | 通用型 |
| 二(2－乙基)己酯或二辛酯 | DOP | 391 | 231(5) | －55 | 77.4(20) | 全面性能 | — | 通用型 |
| 二异辛酯 | DIOP | 391 | 229(5) | －45 | 83 | ⑬⑭ | ④⑤ | 电线,板材 |
| 二(3,5,5－三甲基)已酯 | DNP | 419 | 246(5) | － | 78.1 | ②⑬ | ③④ | 电线,板材 |
| 二正辛酯 | DnOP | 391 | 220～248(4) | －25 | 40(20) | ④⑮⑯ | — | 农用薄膜,电线,增塑糊 |
| 二(十三烷基)酯 | DTDP | 530 | 235(3.5) | －37 | 320(20) | ②⑥ | ①⑪ | 耐热电线 |
| 二异癸酯 | DIDP | 447 | 248(5) | －37 | 110(20) | ②⑬ | | 高级人造革,电线 |
| 二环己酯 | DCHP | 330 | 212～218(5) | 58～65 | 223(60) | ⑥⑮ | ④⑰ | 包装材料 |
| 丁苄酯 | BBP | 312 | 370 | －40 | 50 | ⑥⑪⑱ | ④ | 板材,人造革,电线 |
| $C_7$ ~ $C_{10}$醇酯(直链率 60%) | T－710 | 约 390 | | | 52.7(20) | ②④ | | 通用型 |
| 丁基月桂基酯 | BLP | 390 | 210～220(5) | ＜－35 | | ④ | | 通用型 |

| 增塑剂名称 | 缩写 | 分子量 | 沸点，℃ | 凝固点，℃ | 25℃粘度 $10^{-3}$Pa·s | 优点* | 缺点* | 主要用途 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 二烯丙酯 | DAP | 246 | 158(4) | -70 | 8.4(30) | | | 涂料，唱片，增塑糊 |
| 了基邻苯二甲酰 | BPBG | 336 | 215(5) | -35 | 51 | ①⑧无臭 | ⑫ | 口香糖，食品包装 |
| 基甘醇酸丁酯 | | | | | | | | |
| 对苯二甲酸二 | DOTP | 391 | | | 6.4 | ②④⑯ | 原料来 | 汽车内制品、家具 |
| (2-乙墓)己酯 | | | | | | | 源有限 | |
| 间苯二甲酸二 | DOIP | 391 | 241 | | 6.3 | ②⑥ | 耐水耐 | 日用品、家具 |
| (2-乙基)己酯 | | | | | | | 油抽出 | |
| 脂肪族二元酸酯 | | | | | | | | |
| 己二酸二(2- | DOA | 370 | 214(5) | <-60 | 12 | ④ | ②⑲ | 耐寒件辅助增塑剂 |
| 乙基)己酯 | | | | | | | | |
| 己二酸二异癸酯 | DIDA | 426 | 242(5) | <-60 | 21 | ②④⑲ | ①⑭ | 同上 |
| 癸二酸二丁酯 | DBS | 314 | 200(5) | -11 | 7.9 | ④⑧ | /①⑩⑭ | 同上 |
| 癸二酸二(2-乙基) | DOS | 426 | 242(5) | <-60 | 18 | ②④ | ①⑫⑭ | 耐寒性辅助增塑剂 |
| 己酯 | | | | | | | | |
| 壬二酸二(2- | DOZ | 413 | 238(5) | -65 | 16 | ②④ | ①⑭ | 同上 |
| 乙基)己酯 | | | | | | | | |
| 马来酸二(2- | DOMP | 340 | 203(5) | -50 | | 能与乙 | | 与氯乙烯共聚，内增 |
| 乙基)己酯 | | | | | | 烯基 | | 塑剂 |
| 富马酸二丁酯 | DBF | 228 | 285 | 12.5 | | 单体共聚 | 同上 | |
| 磷酸酯 | | | | | | | | |
| 磷酸三甲苯酯 | TCP | 368 | 265~285 (10) | -35 | 120(20) | ①⑦⑩⑲ | ④⑧ | 电线，清漆，纤维素 |
| 磷酸三苯酯 | TPP | 326 | 220(5) | 48.5 | 8.3(60) | ①⑦ | ④⑧ | 电线，合成橡胶，纤维素 |
| 环氧化合物 | | | | | | | | |
| 环氧化大豆油 | ESO | | | | | ②⑮ | 表面渗出 | 耐热性辅助增塑剂 |
| 环氧油酸丁酯 | EBSt | | | | | ④⑮ | ① | 耐候耐寒性辅助增塑剂 |
| 环氧硬脂酸辛酯 | EOSt | | | | | ④⑮ | ① | 同上 |
| 聚酯 | | | | | | | | |
| 己二酸丙二醇聚酯 | Paraplex G-50 | | | | | ②⑥ | ①③ | 耐久性制品 |

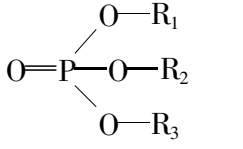
| 增塑剂名称 | 缩写 | 分子量 | 沸点，℃ | 凝固点，℃ | 25℃粘度 $10^{-3}$ Pa·s | 优点* | 缺点* | 主要用途 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 癸二酸丙二醇聚酯 | Paraplex G－25 | | | | | ②⑥ | ③ | 同上 |
| 含氯增塑剂 | | | | | | | | |
| 氯化石蜡（含氯52%） | | 约530 | | | 2500 | ⑦⑫⑬ | ①⑤ | 辅助增塑剂，电线，板 |
| 氯化石蜡（含氯52%） | | 约400 | | | 900～1900 | ⑦⑫⑬ | ③⑤ | 同上 |
| 五氯硬脂酸甲酯 | MPCS | 471 | | －20 | 243(39) | ⑦⑬⑭ | ⑤ | 同上，软管 |
| 脂肪酸酯 | | | | | | | | |
| 油酸丁酯 | BO | 339 | 190～230(6.5) | －15 | 7.7 | ④⑲ | ①⑨⑭ | 耐寒性辅助增塑剂 |
| 硬脂酸丁酯 | | 341 | 220～225(25) | 18－20 | 8.1 | ㉑ | ① | 辅助增塑剂，润滑剂 |
| 乙酸蓖麻酸甲酯 | MAR | 355 | 185(1) | ＜－30 | 18.8 | ①④ | ① | 辅助增塑剂，丙烯酸树脂 |
| 柠檬酸三丁酯 | TBC | 360 | 225(2) | －85 | 31 | ④⑧⑩⑮ | ⑫ | 食品包装 |
| 乙酸柠檬酸三丁酯 | ATBC | 403 | 178(1) | －80 | 42.7 | ⑧⑲ | ⑫ | 食品包装 |
| 多元醇酯 | | | | | | | | |
| 一缩二乙二醇二苯甲酸酯 | DEDB | 314 | 240(5) | 16 | | ⑥⑱ | ④ | 地板料，床板 |
| 一缩二乙二醇 $C_7$～$C_9$ 酸酯 | | | | | | ④ | | 丁腈，氯丁橡胶 |
| 甘油三醋酸酯 | | 218 | 259～262 | －3 | 7 | ⑧ | ②㉑ | 纤维素 |
| 甘油三丁酸酯 | | 302 | 315 | ＜－75 | | ⑧ | ②㉑ | 纤维素 |
| 其　他 | | | | | | | | |
| 偏苯三酸三(2－乙基)己酯 | TOTM | 546 | 260(1) | | 210 | ⑤⑥⑬ | ④ | 耐热电线 |
| 烷基磺酸苯酯 | T－50 (M·50) | | 200～220 | | 80～120 | | ①④ | 通用型辅助增塑剂 |
| *N*－乙基对甲苯磺酞胺 | | 187 | 340 | (58) | — | ① | ④ | 聚酰胺 |
| 樟　脑 | | 152 | 204 | 173(1) | — | ① | ②㉑ | 硝酸纤维素 |

* ①相容性②挥发性③塑化效率④耐寒性⑤耐热性⑥耐久性⑦阻燃性⑧毒性⑨耐候性⑩耐菌性⑪加工性能⑫价格，经济⑬电绝缘性⑭耐油性⑮耐光热稳定性⑯增塑糊粘度稳定⑰柔软性⑱耐污染⑲耐水性⑳润滑性㉑耐药品性，可燃性

由于脂肪族二元酸价格较高，所以脂肪族二元酸酯的成本也较高。目前，从制取己二酸母液中所获得的尼龙酸作为增塑剂的原料受到人们注意。据称这种 $C_4$ 以上的混合二元酸的酯类用作 PVC 增塑剂具有良好的低温性能，且来源丰富，成本低廉。癸二酸除了传统的蓖麻油裂解法生产外，还可以用电解己二酸的方法来生产，国内还进行了用正癸烷发酵生产的试验。

(三)磷酸酯

磷酸酯的化学结构可用如下通式表示：

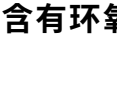


$R_1$、$R_2$、$R_3$ 为烷基、卤代烷基或芳基

磷酸酯是由三氯氧磷或三氯化磷与醇或酚经酯化反应而制取。磷酸酯与聚氯乙烯、纤维素、聚乙烯、聚苯乙烯等多种树脂和合成橡胶有良好的相容性。磷酸酯最大的特点是有良好的阻燃性和抗菌性。芳香族磷酸酯(如 TCP)的低温性能很差 脂肪族磷酸酯的许多性能均和芳香族磷酸酯相似，但低温性能却有很大改善。在磷酸酯中三甲苯酯(TCP)的产量最大，甲苯二苯酯(CDP)次之，三苯酯(TPP)居第三位。它们多用在需要具有难燃性的场合。在脂肪族磷酸酯中三辛酯(TOP)较为重要。

在性能上，磷酸酯和各类树脂都有良好的相容性 磷酸酯的突出特点是其阻燃性，特别是单独使用时效果更佳，但实际使用时往往还要考虑到种种别的因素，通常都和其它增塑剂混用，这样就会相对地降低其阻燃作用。另外，磷酸酯类增塑剂挥发性较低，抗抽出性也优于 DOP，多数磷酸酯都有耐菌性和耐候性。但这类增塑剂的主要缺点是价格较贵，耐寒性较差，大多数磷酸酯类的毒性都较大，特别是 TCP，不能用于和食品相接触的场合。因为 TCP 的原料是三氯氧磷和甲酚，甲酚中邻甲酚的毒性较大。磷酸二苯一辛酯(DPOP或 ODP)是允许用于食品包装的唯一磷酸酯。当 DOP 和 ODP 并用时，ODP 能改善制品的耐候性。含卤磷酯几乎全部作为阻燃剂使用。

(四)环氧化合物

作为增塑剂的环氧化物主要有环氧化油，环氧脂肪酸单酯和环氧四氢邻苯二甲酸酯三大类，在它们的分子中都含有环氧结构  ，主要

用在 PVC 中以改善制品对热和光的稳定性。它不仅对 PVC 有增塑作用，而且可以使 PVC 链上的活泼氯原子稳定化，阻滞了 PVC 的连续分解，这种稳定化作用如果是将环氧化合物和金属盐稳定剂同时应用，将进一步产生协同效应而使之更为加强。因此，环氧增塑剂的这种特殊作用也是它在塑料工业中发展较快的一个重要原因。在 80 年代初期，环氧增塑剂的年耗用量约占增塑剂的总消耗量的 8%，据说在美国，其消费量仅次于邻苯二甲酸酯类和脂肪族二元酸酯类而占第三位，另据一些资料的计算，环氧增塑剂的消费量用于 PVC 制品约占 85～90%，而用于其他树脂占 8～13%，而约 2%的很少一部分用于粘合剂和密封胶及其它少量应用方面。在 PVC 的软制品中，只要加入 2～3%的环氧增塑剂，就可明显改善制品对热，光的稳定性，在农用薄膜上，加上 5%就可大大改善其耐候性，如和聚酯增塑剂并用，则更适合于作冷冻设备，机动车辆等所用的垫片。此外，环氧增塑剂毒性低，可允许用作食品和医药品的包装材料。

环氧化油的原料是含不饱和双键的天然油，其中最重要的是大豆油，由于产量多，价廉制成的增塑剂性能好，因此环氧化大豆油占环氧增塑剂总量的 70%，其次是亚麻仁油，玉米油、棉籽油，菜籽油和花生油等。

环氧增塑剂的生产，在早期均使用双氧水作为氧给予体，即以醋酸作为氧的载体的一步环氧化工艺。随着环氧化增塑剂生产的扩大，环氧化工艺已逐渐过渡到乙醛自动氧化的过醋酸法工艺。

为了得到高质量的环氧化油、环氧化反应可以分两步进行，以防止在环氧化反应后期由于有高浓度的副产醋酸存在而容易发生的开环反应。即第一步只用过醋酸理论量的 70～95%，待反应完全并除去溶剂和 90%以上的醋酸后，再加入过量的过醋酸进行第二步环氧化，这样得到的环氧化油其残留碘值在 1 以下。

在最近开发的新的环氧增塑剂中，较突出的有环氧化－1，2－聚丁二烯。它因为分子内含有多个环氧基及乙烯基，用离子反应或自由基反应能使这些官能团进行交联反应，因而所得到的制品具有优良的耐水性和耐药品性。此外因具有环氧基，故使树脂配合物也有良好的粘合性，能用于涂料、电气零件以及天花板材料中。用于 PVC 增塑糊中，不仅增塑糊的粘度贮存稳定性好，而且能帮助填充剂的分散，使高填充量成为可能。

(五)聚酯增塑剂

聚酯类增塑剂是属于聚合型的增塑剂,它是由二元酸和二元醇缩聚而制得,其结构为:

$$H\text{-}\left(OR_1OOCR_2CO\right)_n\text{-}OH$$

式中 $R_1$ 与 $R_2$ 分别代表二元醇(有 1,3 - 丙二醇,1,3 - 或 1,4 - 丁二醇、乙二醇等)和二元酸(有己二酸、癸二酸,苯二甲酸等)的烃基。有时为了通过封闭基进行改性,使分子量稳定,则需加入少量一元醇或一元酸。

聚酯增塑剂的最大特点是其耐久性突出,因而有永久型增塑剂之称。近些年来一直在稳步发展,年产量约占增塑剂总消耗量的 3%。其中大部分用于 PVC 制品上,少量用于橡胶制品,粘合剂和涂料中。下面分别介绍其主要品种及其性能。

1. 品种分类

聚酯增塑剂的品种繁多,许多生产厂为了进一步改善产品的性能,将单纯的聚酯聚合物进行共聚改造或配成混合物,并给于一个商品牌号,而不公开其具体组成。因此聚酯增塑剂不按化学结构来分类,而要按所用的二元酸分类,大致可分为:己二酸类,壬二酸类,戊二酸类和癸二酸类等。在实际使用上,以己二酸类的品种最多,重要的代表为己二酸丙二醇类聚酯,其分子量在 3000 ~ 3500 间;其次为壬二酸类和癸二酸类聚酯。

2. 性能

不同二元酸制成的聚酯增塑剂相容性不同,由低碳数二元酸制成的聚酯易产生渗出现象。在二元酸固定时,改变二元醇也能对相容性产生影响。在塑化效率上,一般聚酯增塑剂不如 DOP。其次,这类增塑剂挥发性较低,因为其分子量大,蒸汽压低;在 PVC 中的扩散速度小,因而也较耐抽出,迁移性小。另外,聚酯增塑剂一般为无毒或低毒化合物,用途很广泛。主要用于汽车内制品。电线电缆,电冰箱等室内外长期使用的制品。其使用日益广泛,是发展较快的一类增塑剂。

聚酯增塑剂,目前的研究方向是尽力解决耐久性与加工性、低温性之间的矛盾,研制出具有较低粘度和较好低温性能的聚酯。通过适当选择二元酸和二元醇已能制得较低粘度(3 ~ 5pa·s)的聚酯。

苯多酸酯主要包括偏苯三酸酯和均苯四酸酯。苯多酸酯挥发性低、耐抽出性好、耐迁移性好，具有类似聚酯增塑剂的优点；同时苯多酸酯的相容性、加工性、低温性能等又类似于单体型的邻苯二甲酸酯。美国偏苯三酸酯1978年的消费量为1.4万吨，近十年来其产量一直稳步增长，很受人们重视。美国偏苯三酸酯中产量最大的为1,2,4－偏苯三酸三异辛酯(TIOTM)，其次为1,2,4－偏苯二酸三(2－乙基己酯)(TOTM)。它们兼具有单体型增塑剂和聚合型增塑剂两者的优点，作为耐热、耐久性增塑剂有广泛的用途，目前主要用于105℃级的电线中。

(六)含氯增塑剂

含氯化合物作为增塑剂最重要的是氯化石蜡，其次为含氯脂肪酸酯等。它们最大的优点是具有良好的电绝缘性和阻燃性；其缺点是与PVC相容性差，热稳定也不好，因而一般作辅助增塑剂用。高含氯量(70%)的氯化石蜡可作阻燃剂用。

氯化石蜡是指$C_{10}$～$C_{30}$正构混合烷烃的氯化产物，液体和固体两种。按含氯量多少可以为40%、50%、60%和70%几种。其物化性质取决于原料构成、含氯量和工艺条件三因素。低含氯量品种与PVC相容性差，高含氯量则粘度大，也会影响塑化效率和加工性能。

氯化石蜡对光、热、氧的稳定性差，长时间在光和热的作用下易分解产生氯化氢，并伴有氧化、断链和交联反应发生。要提高稳定性，可以从几个方面加以考虑，即提高原料石蜡的含正构烷烃的纯度(百分比)；适当降低氧化反应温度；加入适量稳定剂以及对氯化石蜡进行分子改性(引入－OH、－SH、－$NH_2$、－CN等极性基团)。此外，氯化石蜡耐低温，作为润滑剂的添加剂可以抗严寒，当含氯量在50%以下时尤为突出。研究表明，耐热性的氯化石蜡含氯量为31～33%，其结构非常类似于PVC。

氯化石蜡的生产工艺目前仍以热氯化法为主，光氯化法较少采用，辐射氯化法尚处于研究阶段。其工艺改进在于强化反应器，加快反应速度，提高氯的利用率，减少副反应。

(七)其他类别的增塑剂

除上述的增塑剂种类以外，还有烷基磺酸苯酸类(机械性能好，耐皂化，

迁移性低,电性能好,耐候等),多元醇酯类(耐寒);柠檬酸酯(无毒)、丁烷三羧酸酯(耐热性和耐久性好)、氧代脂肪族二元酸酯(耐寒性,耐水性好)、环烷酸酯(耐热性好)等。在有关的专著中有专门介绍,在此就不一一介绍了。

## 六、增塑剂生产中的酯化过程和酯化催化剂

### (一)酯化过程

虽然增塑剂的种类很多,但其中绝大部分都是酯类,绝大多数酯类的合成都是基于酸和醇的反应。

$$\text{酸} + \text{醇} \rightleftharpoons \text{酯} + \text{水}$$

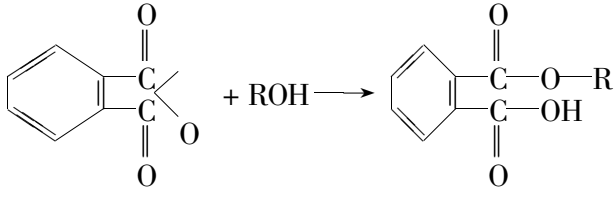
该反应是典型的可逆反应,当达到平衡时:

$$\frac{[\text{酯}]}{[\text{酸}]} = \frac{[\text{水}]}{[\text{醇}]} = K$$

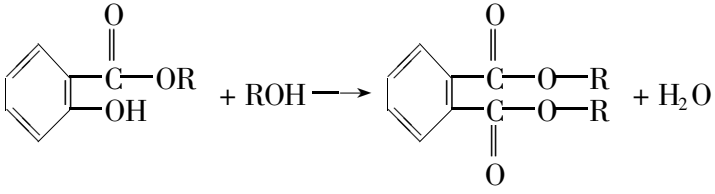
$K$ 为平衡常数。

如果能把生成的酯或水两者中任何一个从反应系统中除去,就能使化学平衡向正反应方向移动,使酯化完全。因此,为了除去酯化反应所生成的水,一般在反应混合物中加入一个能与水形成共沸混合物的溶剂。在有些情况下,可以由过量的醇本身起共沸剂的作用;与此相反,酯化反应也可以在过量的酸存在下进行,这时酸起共沸剂的作用,不管是外加的共沸剂,还是过量的醇或过量的酸作共沸剂,在酯化过程中都可以循环使用。由于一般酸的沸点比醇高,为了便于循环使用和简化工艺过程,大都以醇过量。酯化的最佳工艺条件是根据醇、酸和产物酯的物理、化学性质来选定的。

采用催化剂和提高反应温度可以大大加快酯化反应的速度,缩短达到平衡时的时间。例如邻苯二甲酸酐与醇的酯化反应,在没有催化剂的情况下单酯化反应能迅速进行(反应 1),然后由单酯进一步反应变成双酯却非常缓慢(反应 2)。




(1)



(2)

因此双酯化反应需要较高的温度和催化剂。硫酸、对甲苯磺酸等是工业上广泛使用的催化剂。

众所周知，由烯烃水合是生产醇类的一个重要方法。而醇与酸反应生成酯时又脱去一分子水，因此用烯烃与酸直接酯化成酯是人们所希望的。

美国孟山都公司进行了烯烃直接酯化的中间试验研究，即先用苯酥和等摩尔的伯醇反应制成单酯，然后用过量 50% 的烯烃（如 1 – 辛烯、2 – 辛烯等）以过氯酸为催化剂在 80℃ 左右与单酯反应制得邻苯二甲酸混合酯，其收率为 80 ~ 90%。除了过氯酸以外，三氟化硼络乙醚（$BF_3 \cdot CH_3CH_2OCH_2CH_3$）也可以作为上述过程的直接酯化催化剂。烯烃与酸直接酯化问题的关键在于寻找一种经济、有效而使用安全的催化剂。烯一酸法只有在经济上能与醇一酸法比较时才具有工业意义。

（二）醇—酸酯化的催化剂

在醇与酸的酯化过程中，氢离子（$H^+$）对酯化反应有很好的催化作用。硫酸、对甲苯磺酸等是工业上广泛使用的催化剂。磷酸、过氯酸、茶磺酸、甲基磺酸、硼和硅的氟化物（如三氟化硼络乙醚），以及铵、铝、铁、镁、钙的盐类等也是普通的催化剂。

硫酸具有很强的催化活性，反应时间短，但极容易使反应混合物着色；而硫酸盐、酸式硫酸盐具有和硫酸相同的催化效果，但着色性低，特别是酸式亚硫酸盐据报道着色性极低。

为了解决酸性催化剂容易使反应混合物着色的问题，并力求使工艺过程更为简化，近年来研究了一系列的非酸性催化剂，并且已经应用到工业生产上。这些非酸性催化剂主要包括以下四类：

（1）铝的化合物，如氧化铝、铝酸钠，含水 $Al_2O_3 + NaOH$ 等；

（2）Ⅳ族元素的化合物，特别是原子序数 $\geqslant 22$ 的Ⅳ族元素的化合物，如氧化钛、钛酸四丁酯、氧化锆、氧化亚锡和硅的化合物等；

(3)碱土金属氧化物,如氧化锌、氧化镁等;

(4)Ⅴ族元素的化合物,如氧化锑、羧酸铋等。

其中最重要的是铝、钛和锡的化合物,它们可以单独使用,也可以相互搭配使用,还可以载于活性炭等载体上作为悬浮型固体催化剂使用。采用一些非酸性的新型催化剂不仅酯化时间短(与不使用催化剂比较而言,实际上酯化时间与硫酸催化剂相比还是稍长),而且产品色泽优良,回收醇只需简单处理就能循环使用。这些非酸性催化剂的主要缺点是在较高的温度下(一般在180℃左右)才具有足够的催化活性,所以采用这些非酸性催化剂时酯化温度较高。一般多在180~250℃。

## 七、增塑剂中微量杂质对其性能的影响

在增塑剂中往往含有一些少量的杂质。这些杂质有的是随着增塑剂的原料带来的,有的则是在增塑剂合成过程中由副反应生成的。由于这些杂质的存在而使增塑剂的品质降低,在增塑剂使用时往往会给PVC软制品等带来不良的影响。如导致塑化物变色、发臭、出汗和体积电阻值降低等等。因此了解增塑剂中的杂质对其性能的影响,不管对增塑剂的合成还是应用都是有意义的。

一般,以通常的酯化方法制得的DOP、DBP、DOA、DOS等增塑剂中,含有如下杂质:水分、酸分,重金属和无机物,着色物质,低沸组分等。由于这些杂质的存在和它们之间的相互影响,促成增塑剂的变质分解(如变色、酸值上升、聚酯增塑的粘度增加等等),进而影响塑化物的性能。

### (一)水分

一般增塑剂是不溶于水的,但因酯型增塑剂等的极性较大,所以能吸收和溶解微量的水。这些微量水的存在会促进增塑剂的分解。

把不同含水量的DOP在常温下贮存1~5星期后,其酸值上升,当DOP中的含水量超过0.05%时,就使贮存后的酸值明显上升。同样把含水量不同的DOP放在密封管中加热后,含水量大的DOP,分解生成水的量也大。当DOP的体积电阻值较低($1\times10^{11}$)时,水分对体积电阻值的直接影响较少;如果DOP的体积电阻值较高($1\times10^{12}$时,水分的影响会大一些。

(二)酸分

增塑剂酸值的高低受下列因素的影响：

(1)增塑剂中残存有未反应的原料酸和单酯(即酸性酯)；

(2)增塑剂在蒸馏及其他热处理过程中因热分解而生成了单酯或酸；

(3)增塑剂中残存有酸性催化剂或它们的酯；

(4)增塑剂出厂后在贮存中会氧化分解(如光、热、氧、水分等引起的分解)。

在中和工序残存的原料酸和酸性催化剂较容易除去,因此在增塑剂中的含量甚微。但是单酯(如邻苯二甲酸单烷基酯)和以硫酸为催化剂时所生成的硫酸酯(如硫酸单辛酯)、硫酸二辛酯等),易溶于有机相,所以难以完全除去。罗纳一普朗克 DOP 生产工艺过程中,为了尽可能地除去硫酸二辛酯,特别增加了一个硫酸二辛酯的热分解工序。

在蒸馏工序,酯型增塑剂在 200℃以上只要稍有一点酸存在就会发生接触分解,分解为原料酸和烯烃。

酸值较高的增塑剂一般热稳定性较差,更容易发生热分解;反过来又促使酸值进一步升高。这是由于酸是增塑剂热氧化降解和水解的催化剂之故,酸值对增塑剂的体积电阻影响很大,随着增塑剂酸值的增加,体积电阻值将显著下降。酸值与增塑剂产生的臭味有密切的关系,如把 DOS 减压密封在安瓿中,在 180℃下加热时,原来酸值高的产生的臭味就更强。酚类抗氧剂的加入能抑制增塑剂的热分解,从而抑制了酸值的上升和臭味的产生。

(三)重金属和无机物

在增塑剂中常含有极微量的重金属盐或无机物,重金属是自动氧化的催化剂,会促进增塑剂的氧化分解;离子性物质的存在是导致增塑剂体积电阻值降低的原因。

(四)着色物质

一般酯型增塑剂都不同程度地带有颜色。这些着色物质有的是随原料醇和酸带入的,有的则是在增塑剂生产过程中产生的,从原料醇带来的杂质中,醛与着色程度关系不大,而含有双键的不饱和化合物是造成着色的主要原因。这些不饱和化合物衍生出来的聚合物便是着色物质的主体。在增塑剂的生产过程中由于空气的混入,生成着色物质是极为明显的。这是因为反

应混合物里的微量烯烃(由醇脱水生成)和不饱和化合物等被氧化成了过氧化合物,而过氧化合物又是不饱和化合物聚合的引发剂。因此在有的生产工艺过程中采用惰性气体保护酯化。酯化催化剂的种类和用量对酯化产物的色泽也是有明显影响的。使用酸性催化剂,特别是硫酸时,酯化产物的色泽很深。其着色程度与硫酸的用量几乎成正比。使用一些金属氧化物、金属氢氧化物等非酸性悬浮型催化剂时,其酯化产物的色泽要比使用硫酸时浅得多。

(五)低沸组分

增塑剂中低沸组分的组成是复杂的,其中含有未反应的原料醇,在蒸馏时分解产生的烃和醇、醇脱水生成醚以及单酯等等。虽然这些低沸物的含量甚微,却是产生臭味的原因;同时还使增塑剂的体积电阻值下降。如果增塑剂中的低沸物组分含量较高时,还会直接影响增塑剂的挥发减量。

其它类型的增塑剂中的杂质对其性能也存在有不同的影响。

在邻苯二甲酸酯等酯类增塑剂的生产过程中,工艺上是通过对反应混合物,原料醇等进行一系列处理来除去各种杂质,以保证得到合格的产品。但是,有时因采用质量低劣的廉价原料,虽经一般工艺过程的一系列处理,还往往得不到合格的产品。有时为了满足一些对高纯度产品的特殊需要,还必须对酯类增塑剂进行进一步的精制,以除去其中的微量杂质。工业上常用的精制方法主要有吸附法,氧化一中和法和还原法等。

## 八、增塑剂生产和使用过程中的环境保护

(一)含邻苯二甲酸酯的废水处理

邻苯二甲酸酯类增塑剂不仅产量大,而且已有几十年的使用历史,因此在海洋、湖泊以及人们的日常食品中都能检验出它们的痕迹,这曾引起人们极大的震动和关注。经过几年来的环境监测和研究,关于邻苯二甲酸酯类增塑剂的污染和危害已日趋明朗。今天看来,邻苯二甲酸酯类所造成的环境污染对人类没有实害,生物富集的可能性少,且容易被微生物分解。

研究含邻苯二甲酸酯的废水处理的最适宜方法是活性污泥法。含邻苯二甲酸酯 0.01%的蒸馏水用活性污泥处理 7 ~ 14 天后,邻苯二甲酸酯的微生物分解率为 98%左右。

对于烷基磺酸苯酯生产过程中的含酚废水，可先用烷基磺酰氯萃取以降低酚含量，然后再按处理一般含酚废水的方法处理。

（二）增塑剂生产过程中的废气和废渣处理

增塑剂生产过程中所排出的废气因含有一些低沸组分而带臭味。一般采用填料式废气洗涤器，用水洗涤除去臭味后再排入大气。

增塑剂生产过程中产生的废渣，如吸附有增塑剂的活性炭，从回收醇中切除出来的轻组分和重组分等，通常采取焚毁的办法处理。

（三）PVC 加工厂中增塑剂烟雾的处理

在 PVC 软制品加工过程中，由于加热时飞散的增塑剂烟雾及臭味，不仅使加工厂内的环境条件变坏，劳动生产率下降，而且也波及到工厂周围的居民，甚至损坏农作物。所以对加工过程中产生的增塑剂烟雾，必须进行捕集和处理。

现在看来，最有效的方法还是通过过滤手段将空气中飞散的增塑剂烟雾捕集下来。例如，用一定直径的长玻璃丝按一定密度和方向组成的过滤层，能将 $3\mu$ 以上的粒子完全捕集，$3\mu$ 以下（$1\mu$）的粒子能捕集 99%。

为了能将极细微的增塑剂粒子捕集下来，而又不致使过滤器的阻力过大（即最后一级过滤器的负荷太重），在过滤过程中，将极细微的粒子凝集成较大粒子是十分重要的。为了达到这个目的，通常采用喷水、离心、吸收和静电凝集等手段。

目前在工厂中使用的过滤设备的类型有：喷水式过滤器、离心式过滤器、吸附式过滤器和静电式过滤器。

## 九、增塑剂的选择应用

（一）从性能和技术经济角度选用增塑剂

要想选择一个综合性能良好的增塑剂，要考虑的因素是很多的，必须在选用前全面了解增塑剂的性能和市场情况（包括商品质量、供求情况、价格）以及制品的性能要求等。为了满足制品的多种性能，有时还要采用两个或两个以上增塑剂按一定比例混合来形成综合性能。有时一种增塑剂虽然较好，但由于性能上的某种缺陷（如相容性差，或塑化效率差）而只能作辅助增塑剂用。

例如,汽车内装饰材料用的人造革,主要性能要求是优良的不起雾性,因而要采用挥发性极低而不产生雾的增塑剂,如邻苯二甲酸二异癸酯、偏苯三酸酯、聚酯来代替邻苯二甲酸二辛酯(DOP)。冬季温度较低时,车内装饰材料要有良好的低温柔曲性,并且还要求有较长的使用寿命,耐紫外线稳定性和耐燃性,因此还要使用部分磷酸酯增塑剂或三氧化二锑来达到耐燃要求。防止紫外线辐射最经济的办法是加入足够的颜料,使用少量己二酸酯或癸二酸酯类增塑剂还可改善耐低温性能。当 PVC 塑料用于作为食品包装材料、冰箱密封垫,人造革制品时,就要选用无毒和耐久性好的聚酯、环氧大豆油、柠檬酸三丁酯等,但后者的价格较贵,影响了其使用价值。在选择增塑剂时,价格因素往往是关键性条件。因此价格和性能之间的综合评价就显得很重要。

对于增塑剂的最大使用对象聚氯乙烯制品来说,DOP 由于其综合性能好,无特殊缺点,价格适中以及生产技术成熟,产量较大等特点而成为 PVC 的主要增塑剂。一般情况下,对无特殊性能要求的增塑 PVC 制品都可采用 DOP 作增塑剂,其用量主要根据对制品性能的要求来确定,此外,还要考虑加工性能问题。DOP 用量越大,则制品越柔软,PVC 软化点下降越多,则流动性越好,但过量添加会使增塑剂渗出。

在对 PVC 增塑中,除增塑剂外还加入填料,颜料等其他成分,这些组分对增塑剂的用量是有影响的。因为这些填料和颜料都具有不同的吸收增塑剂的性能,因而使增塑剂量有不同程度的增加,以获得同样柔软程度的制品。

当塑化物制品在某些方面需要更为突出的性能要求时,往往可以在 DOP 的基础上组成新配方。例如,在普通的农用薄膜中,用 100 份 PVC,需加入 DOP50 份,稳定剂 2 份、润滑剂 2.5 份,如果要使薄膜具有更好的耐热耐光稳定性和阻燃性,则从增塑剂角度可作以下调整:

(1)加入部分环氧大豆油以取代部分 DOP,使薄膜具有更好的热一光稳定性:

(2)加入适量磷酸三甲苯酯(TCP)取代部分 DOP 来提高阻燃性;

(3)加入 TCP,制品的耐寒性会有所下降,为了弥补这个缺陷,可以加入少量环氧油酸丁酯或直链邻苯二甲酸酯。

应该指出,在选用某种增塑剂来部分或全部代替 DOP 时,一般应注意下

述问题。

(1)新选用的增塑剂在主要性能上要满足制品的要求,但在其他性能上最好不下降,否则就需要采取弥补措施。例如更换品种或配合多种增塑剂,使制品在综合性能良好的基础上,实现某些性能的优化。

(2)新选用的增塑剂必须与 PVC 相容性好,否则就不能取代 DOP,或只能部分取代。

(3)由于增塑效率不同,因而用新增塑剂去取代 DOP 的量必须要经过计算。

(4)由于增塑剂选用的影响因素很多,因此配方经过调整以后,还需经各项性能的综合测试才能最后确定,不能光用数学计算来进行配方设计。

(二)增塑剂在各行业中的应用

1.增塑剂在聚氯乙烯(PVC)制品中的应用

自从本世纪 30 年代聚氯乙烯生产工业化以来,相应地发展了增塑剂的生产,它们两者实际上是相互促进,相辅相成的。市场上品种繁多、琳琅满目的聚氯乙烯制品,都是由聚氯乙烯与多种增塑剂和助剂的恰当配合后加工而成的。一般硬质 PVC 制品,增塑剂可以不加或加 10%以下,如果增塑剂加入 10~30%是半硬质的,加入 30%以上则是软质的。目前生产的增塑剂有几百种,大部分都可用在对 PVC 的增塑上,其中比较常用的 PVC 增塑剂有几十种,PVC 是当前最重要的通用树脂,它具有强度大、耐腐蚀性好、电绝缘性优良、加工容易、价格低廉等优点,因而应用最为广泛。

作为塑料,其一次成型都是在高于其熔融温度 $T_f$ 条件下通过熔融流动而实现的,特别是如果熔融粘度低,易流动,在大多数加工成型过程中就具有较好的成型性。对 PVC 来说,其玻璃化温度约为 87℃,$T_f$ 约为 210℃,而 PVC 本身在 100℃时即开始分解出氯化氢,高于 150℃分解更迅速。因此,如果不加增塑剂的 PVC 在受热软化以前就已明显分解,难以一次成型。另一方面,塑料的二次成型一般要在高于 $T_g$ 百至 $T_f$ 之间进行。如果 $T_g$ 过高,也不易操作。另外,从力学性能上看,来增塑的 PVC 是硬而脆,而增塑后由于 $T_g$ 和 $T_f$ 下降,使 PVC 的柔性,可挠性、撕裂性、韧性提高,从而也改善了加工性能。

聚氯乙烯湖是由高分散性 PVC 树脂加稳定剂等各种添加剂与增塑剂调

制成糊状物,它与通用型 PVC 树脂相比具有独特的加工工艺特点。在常温成型后只需通过加热就可以变为 PVC 制品。现以汽车内装饰材料用的人造革为例,其配方如下(表 6－5):

表 6－5　汽车内装饰材料的典型配方(份数/100 份树脂)

| 组分 | 表面层 | 发泡层 |
|---|---|---|
| 糊用 PVC 树脂 | 100 | 100 |
| 增塑剂 | 60～80 | 65～85 |
| 环氧增塑剂 | 3 | 3 |
| 稳定剂 | 2 | 2 |
| 碳酸钙 | 5～20 | 10～25 |
| 发泡剂 | — | 2 |
| 颜料 | 适量 | 适量 |

从右表可见,软 PVC 材料中增塑剂的加入量是比较大的,加入环氧增塑剂是考虑到其耐久性和无毒性,在发泡层还需另外加入发泡剂,碳酸钙为填料。

2.增塑剂在其它塑料加工中的应用

在塑料中加入增塑剂能改善成型工艺性能,同时提高制品的柔软性。从另一角度讲,增塑剂不仅能降低聚合物的玻璃化温度,而且能增加玻璃比转变区的宽度,并在多方面改变聚合物的性能。

①热塑性树脂是线型高聚物。由于化学结构上的区别,热塑性树脂又分为结晶型和非晶型。对结晶型聚合物而言,增塑是很困难的,非晶型聚合物,特别是具有强极性基团的高聚物,分子间相互作用力强,经增塑后可以改善加工性能和制品的柔韧性,聚氯乙烯就是最典型的代表。

聚乙烯和聚丙烯是工业上最重要的聚烯烃树脂,目前世界上聚烯烃的产量占总塑料产量的 40%。由于聚乙烯是非极性且有较高结晶度的聚合物,熔体流动性好,易于成型,因此通常是不用增塑的,而且增塑剂的加入反而会使制品的物理性能普遍下降。对于某些制品(如薄膜)有时只须加入少量油酸酸胺起加工助剂作用,使制品滑爽。聚丙烯大分子链中由于存在－$CH_3$ 基团,其空间排列规整性和平均分子量会影响到聚合物的脆性温度,与聚乙烯相比,它在低于室温下是脆性材料。为了提高聚丙烯的韧性,改善低温脆性,

对某些制品需要考虑加增塑剂，如壬二酸酯类；应用凡士林增塑剂也能改善低温性能。

②热固性树脂是高度交联的不溶不熔的体型高聚物，是刚性材料。在工业加工时，热固性树脂先是采用分子量较低的液态，粘稠流体或脆性固体，其分子中具有反应活性的基团，为线型或支链线型结构。在成型中，加入配合剂发生固化反应，转变成高度交联的体型高聚物。增塑剂的加入仅在于在加工过程中增加物料的可塑性，改善成型工艺性能，改善树脂对填料等配合剂的润滑和渗透性，有时也改善制品的某些性能。以酚醛树脂为例，其特点是成本低，物理机械性能较好；其最大缺点是性脆。为了使其具有弹性，改善脆性，加工过程需考虑增塑，酚醛树脂在固化成体型高聚物前，其线型分子上还带有未反应的活性基团，所以采用的增塑剂可以分为反应活性增塑剂和无反应活性增塑剂两大类，也即称为内增塑剂和外增塑剂。

3.增塑剂在橡胶制品生产中的应用

为了制造符合实用要求的橡胶制品，在硫化前，必需在生胶的基础上加入各种化学配合剂。因而在橡胶制品的生产过程中，首先要考虑解决塑性和弹性的矛盾，要使弹性强韧的生胶变为柔软可塑的生胶，这一过程称塑炼，实质上这是一个增塑过程。经过塑炼后才能与多种配合剂在以后的混炼过程中得到充分而均匀的混合。为了保证生胶塑炼和胶料混炼过程的顺利进行，生产上通常都要使用增塑剂，按功能可以分为塑解剂（又称化学增塑剂）和软化剂（又称物理增塑剂）。

通过化学作用增强生胶塑炼效果，缩短塑炼时间的物质称为化学增塑剂。它增塑效力强，因而用量少。对制品的物理机械性能几乎没有影响，也就是说能保持橡胶的原有性能。

塑解剂的作用原理有两种不同的情况：其一为引发剂，这类塑解剂在受热时分解为自由基，促使橡胶大分子分裂，提高生胶的可塑性，运用于高温塑炼，即使在没有机械作用时也能起化学增塑作用，这类化合物是某些有机过氧化合物或偶氮化合物；另一类为接受型，这类增塑剂本身分解后能封闭生胶在机械作用断裂后大分子的端基，使其失去活性，不再重新结聚而使生胶可塑性提高，运用于低温塑炼，这类塑解剂有五氯苯硫酚及其锌盐、苯肼等。

通过物理作用增强胶料塑性而有利于配合剂在橡胶中混合和分散，从而

使胶料易于成型的物质称为物理增塑剂。这类化合物能增大橡胶分子链间的距离，减少分子间的作用力并产生润滑作用，使分子链易于滑动。在橡胶加工中，物理增塑剂（软化剂）的用量是比较大的、其种类繁多，如凡士林、煤焦油、松焦油、棉子油、油酸等。

4.增塑剂在其他部门的应用

在涂料生产中，增塑剂用于树脂涂料中增加涂膜的柔韧性，提高附着力，克服涂膜硬脆易裂的缺点，同时改善配制工艺性能。这类增塑剂应与树脂有良好的相容性，能溶于涂料用的溶剂中，不易挥发损失，并具有耐久、耐热、耐寒、耐光等性能，常用苯二甲酸酯，磷酸酯，含氯化合物、癸二酸酯等。同样的要求也可以用于粘合剂的生产中。

在高分子混合炸药的生产中，添加增塑剂的主要作用是降低高分子化合物之间的作用力，降低软化点，增加塑性，改善加工性能和成型性；另外，添加增塑剂还能降低高效炸药的机械敏感度，从而提高了生产操作的安全性，用于制造塑性炸药；增塑剂还可以改善挠性和韧性，降低脆性和硬度。常用的增塑剂有活性增塑剂（如硝化甘油），酯类增塑剂（如苯二甲酸酯类），烃类增塑剂（如调化的动植物油类等）。

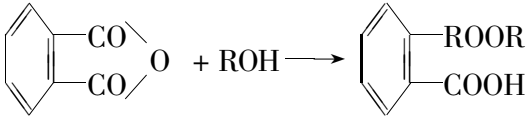
## 十、增塑剂生产工艺实例

### 邻苯二甲酸酯的生产工艺

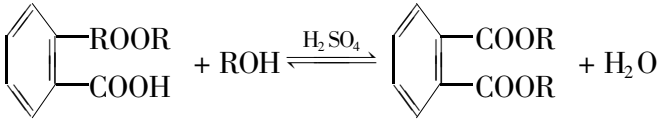
#### （一）酯化反应的基本原理

邻苯二甲酸酯类是由醇和苯酐经酯化反应合成的，其反应式如下。

主反应：




(1)




(2)

副反应：

$$ROH + H_2SO_4 \longrightarrow RHSO_4 + H_2O \quad (3)$$

$$RHSO_4 + ROH \longrightarrow R_2SO_4 + H_2O \quad (4)$$

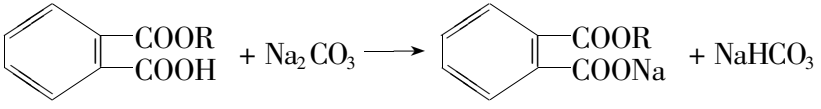
$$2ROH \longrightarrow ROR + H_2O \quad (5)$$

此外，还有微量的醛及不饱和化合物（烯）生成。

酯化完全后的反应混合物用碳酸钠溶液中和。中和时将发生如下反应。

$$RHSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow RNaSO_4 + NaHCO_3 \quad (6)$$

$$RNaSO_4 + Na_4CO_3 + H_2O \longrightarrow ROH + Na_2SO_4 + NaHCO_3 \quad (7)$$



(8)

但反应（7）是不完全的。

酯化反应是一个比较典型的可逆反应。邻苯二甲酸酯的生产主要是依靠如何优化酯化反应而提高生产效率的。因此，要优化反应，一般应注意做到以下几点：

（1）将原料中的任一种过量（一般为醇），使平衡反应尽量右移；

（2）将反应生成的酯或水两者中任何一个及时从反应系统中除去，促使酯化完全，生产中，常以过量醇作溶剂与水起共沸作用，且这种共沸溶剂可以在生产过程中循环使用；

（3）酯化反应一般分两步进行，第一步生成单酯，这步反应速度很快，但由单酯反应生成双酯的过程却很缓慢，工业上一般采用催化剂和提高反应温度促进。最常用的催化剂是硫酸和对甲苯磺酸等，氢离子（$H^+$）对酯化反应也有很好的催化作用；此外也有用磷酸、过氯酸、萘磺酸、甲基磺酸以及铝、铁、镁、钙等氧化物与金属盐等。

（二）生产过程的工艺特点

整个生产过程中，酯化是关键的工序。酯化后的所有工序，目的只是为了将产品从反应混合物中分离、脱色、提纯，这里有必要强调注意几个工艺特点。

1. 关于反应器的选择

反应器的选用关键在于反应是采取间歇操作还是连续操作。这个问题首先取决于生产规模，当液相反应而生产量不大时，采用间歇操作比较有利。间歇操作流程与控制比较简单，反应器各部分的组成和温度稳定一致，物料

停留时间也一样。随着反应时间延续,反应速度逐渐减慢,温度控制逐步提高,到反应告一段落时,反应物料从反应器中一次流出。通常采用的间歇式反应器为带有搅拌和换热(夹套和蛇管热交换)的釜式设备,为了防腐和保证产物纯度,可以采用衬搪玻璃的反应釜。

连续操作的反应器有不同的型式,其中一种是管式反应器,反应物的流动形式可看成是平推流,较少返混。也就是说流体的每一部分在管道中停留时间都是一样的。这种特征从化学动力学来考虑是可取的,但对传热和传质要求较高的反应来说则不宜采用。另一种是搅拌釜(看成是全混釜),流动形式接近返混。釜内各部分组成和温度完全一样,但其中分子的停留时间却参差不齐,分布不均。有一部分分子可能在反应器内停留时间短于平均停留时间 还有一小部分分子有可能长期停留在釜内。这种情况在多釜串联反应后,可使停留时间分布的特性向平推流转比。但如果产量不大时,多釜串联在投资的经济效益上是不合算的。另一种型式的反应器是分级的塔式反应器,实质上也是变相的多釜串连。单个反应釜在放大时一般都往高度发展,这样做既可扩大传热面积,也可改善流动形式,这种塔式反应釜犹如一个精馏塔,但它主要是满足反应的要求,因而并不需要太高的分离效率,采用一般泡罩塔即可。

2.中和过程的控制

反应结束时,反应混合物中因有残留的苯酐和未反应的单酯而呈酸性。如用酸催化剂,则反应液的酸值更高,必须用碱加以中和,常用的碱液为 3~4%碳酸钠。碱浓度太稀则中和不完全,且醇的损失和废水量都会增加,碱液太浓则会引起酯的皂化反应。

中和过程也会发生一些副反应,如碱和酸催化剂反应,纯碱与酯反应等,为避免副反应,一般控制中和温度不超过 85℃。

另外中和时,碱与单酯生成的单酯钠盐是表面活性剂,有很强的乳化作用,特别是当温度低,搅拌剧烈或反应混合物的相对密度与碱液相近的情况下更易发生乳化。此时可采用加热、静置或加盐来破乳。中和法一般采用连续过程,属于放热反应。

3.水洗过程

中和后一般都需进行水洗以除去粗酯中夹带的碱液、钠盐等杂质。国外

常采用无离子水来进行水洗，司以减少成品中金属离子型杂质，以提高体积电阻率。

一般情况下，水洗进行两次后反应液即呈中性。当不采用催化剂或采用非酸性催化剂时，可以免去中和与水洗两道工序。

4.醇的分离回收

通常，采用水蒸气蒸馏法来使醇与酯分开，有时醇是与水共沸的溶剂（或称带水剂）一起被蒸汽蒸出来，然后用蒸馏法分开。脱醇是采用过热蒸汽，因此可以除去中和水洗后反应物中含有的 0.5～3%水。

回收醇中要求含酯量越低越好，否则循环使用中会使产品色泽加深。醇和酯虽然沸点相差不少，但要完全彻底地分开是不容易的。工业采取减压下水蒸气蒸馏的办法，并且严格控制过程的参数，如温度、压力、流量等。国内厂家的脱醇装置通常选用 1～2 台预热器和 1 台脱醇塔。预热器通常为列管式，脱醇塔可采用填料塔。近年来，国外也有采用液膜式蒸发器的，此类蒸发器中液体呈薄膜状沿传热面流动，单位加热面积大，停留时间很短，仅数秒钟，因而比较适用于蒸发热敏性大和易起泡沫的液体，进入的料液一次通过就被浓缩。

5.精制

比较成熟的方法是采用真空蒸馏。其优点是温度低，保持反应物的热稳定性，因此产品质量高，几乎 100%达到绝缘级质量要求。这种塔式设备对象苯二甲酸酯这类高沸点、高粘度、又是热敏性高的化合物性质在设计时都要考虑到，因而投资较大。实际上，对于某些沸点差较少的混合物，可以通过改变相对挥发度，以改变其共沸组成来提高分离效果；对有些使用上要求不高的产物，通常只要加入适量的脱色剂（如活性炭、活性白土）吸附微量杂质，再经压滤将吸咐剂分离出去，也能符合要求，这样就可以在很大程度上降低生产成本。

6.“三废”处理

生产过程中工业废水的主要来源是酯化反应中生成的水；经多次中和后含有单酯钠盐等杂质的废碱液；洗涤粗酯用的水；脱醇时汽提蒸汽的冷凝水，它们的组成大致如表 6－6 所示（以 DOP 生产为例）。

治理的办法，首先应从工艺上减少废水排放量，例如，如果采用非酸催化

剂,则可革除中和水洗两个工序;其次,当然也不可避免地要进行废水处理。一般说全部处理过程分为回收和净化两级。回收时必须考虑经济效益。如果回收有效成分的费用很大,就不如用少量碱将其破坏除去。

表 6－6　酯化液与中和废水的组成

| 酯化反应液 | % | 中和废碱液 | mg/L |
|---|---|---|---|
| DOP | 90.4 | DOP | 2000 |
| 苯酐 | 7.83 | 苯酐 | 2000 |
| 苯二甲酸单辛酯 | 0.065 | 苯二甲酸单辛酯钠 | 1000 |
| 硫酸单辛酯 | 1.16 | 硫酸单辛酯钠 | 23000 |
| 硫酸双辛酯 | 0.19 | 苯二甲酸二钠 | 4000 |

### (三)间歇法生产 DOP 工艺过程

对间歇法生产 DOP 的工艺过程的研究,在相当程度上也可以反映出许多产量不大的精细化学品的生产工艺特点。间歇式的通用生产装置如图 6－3。

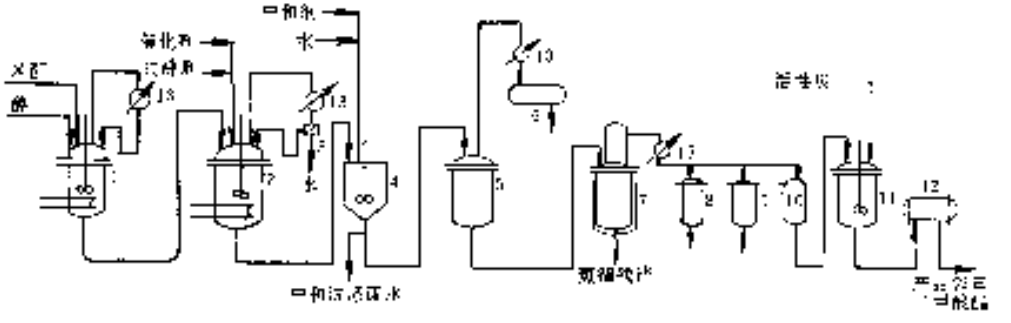


图 6－3　间歇式邻苯二甲酸酯通用生产工艺过程

1－单酯化反应器(溶解器)；2－酯化反应器；3－分层器；4－中和洗涤器；5－蒸馏器；6－共沸剂回收贮槽；7－真空蒸馏器；8－回收醇贮槽；9－初馏分和后馏分贮槽；10－正馏分贮槽；11－活性炭脱色器；12－过滤器；13－冷凝器

本装置除能生产一般邻苯二甲酯以外,还能生产脂肪族二元酸酯等其他种类的增塑剂,大致过程如下。

苯配与 2－乙基己醇以 1:2(重量)的比例在 0.25～0.3%硫酸(以总物料量计)的催化作用下,于 150℃左右进行减压酯化。系统压力维持 80kPa(约

600mmHg)，酯化时间一般为 2～3h，酯化时加入总物料量 0.1～0.3%的活性炭，反应混合物用 5%纯碱液中和，再经 80～85℃热水洗涤，分离后的粗酯在 130～140℃与减压下(相当于酯化时采用的压力)进行脱醇，直到闪点为 190℃以上为止。脱醇后再以直接蒸汽脱去低沸物，必要时在脱醇前可以补加一定量的活性炭。最后经压滤而得成品。如果要获得更好质量的产品，脱醇后可先行高真空精馏而后再压滤。

间歇式生产的优点是设备简单，改变生产品种容易；其缺点是原料消耗定额高，能量消耗大，劳动生产率低，产品质量不稳定。间歇式生产方式适甲于多品种、小批量的生产。

(四)连续法生产 DOP 工艺流程

连续法生产能力大，适合干大吨位的 DOP 的生产。酯化反应设备分塔式反应器和串联多釜反应器两类。前者结构复杂，但紧凑，投资较低，操作控制要求高，动力消耗少。

由于 DOP 等主增塑剂的需要量很大，因此以 DOP 为中心的全连续化生产工艺已普遍采用，目前一般单线生产能力为 2～5 万吨/年。全连续化生产的产品质量稳定，原料及能量消耗低，劳动生产率高，因此比较经济。

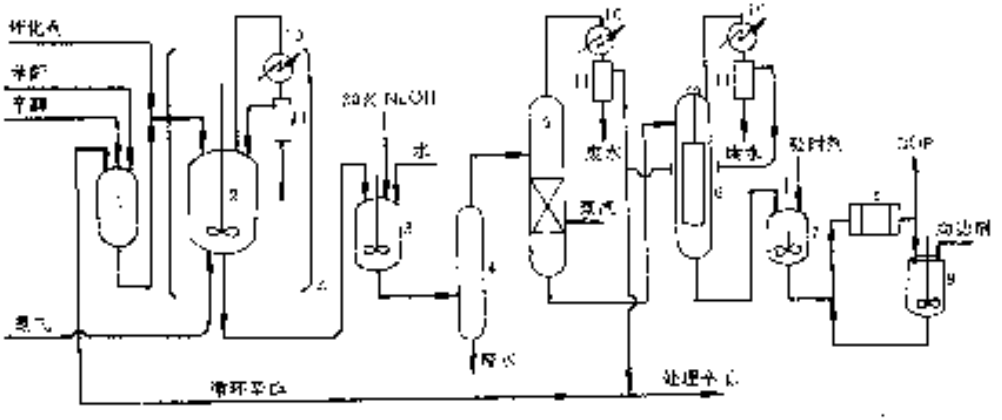



图 6－4　窒素公司 DOP 连续化生产工艺过程示意图

1－单酯反应器；2－阶梯式串联酯化器(n＝4)；

3－中和器；4－分离器；5－脱醇塔；6－干燥器(薄膜蒸发器)；7－吸附剂槽；

8－叶片式过滤器；9－助滤剂槽；10－冷凝器；11－分离器

日本窒素公司五井工场的4.8万吨/年DOP连续化生产工艺过程如图6-4所示。

日本窒素工艺路线是在西德BASF工艺基础上的改进型，主要改进在于用了新型的非酸性催化剂。它不仅提高了从邻苯二甲酸单酯到双酯的转化率，减少了副反应，简化了中和、水洗工序，而且产生的废水量也较少。

其工艺过程大致如下。

熔融苯酐和辛醇以一定的摩尔比(1∶2.2～1∶2.5)在130～150℃先作成单酯，再经预热后进入四个串联的阶梯式酯化釜的第一级。非酸性催化剂也在此加入。第二级酯化釜温度控制不低于180℃，最后一级酯化釜温度为220～230℃，酯化部分用3.9MPa的蒸汽加热。邻苯二甲酸单酯到双酯的转化率为99.8～99.9%。为了防止反应混合物在高温下长期停留而着色，并强化酯化过程，在各级酯化釜的底部都通入高纯度的氮气(氧含量<10ppm)。

中和、水洗是在一个带搅拌的容器中同时进行的。碱的用量为反应混合物酸值的3～5倍。使用20%的NaOH水溶液，当加入无离子水后碱液浓度仅为0.3%左右。因此无需再进行一次单独的水洗。非酸性催化剂也在中和、水洗工序被洗去。

然后物料经脱醇(1.32～2.67kPa，50～80℃)、干燥(1.32kPa，50～80℃)后送至过滤工序。过滤工序不用一般的活性炭，而用特殊的吸附剂和助滤剂。吸附剂成分为$SiO_2$、$Al_2O_3$、$Fe_2O_3$、MgO等，助滤剂(硅藻土)成分为$SiO_2$、$Al_2O_3$、$Fe_2O_3$、CaO、MgO等。该工序的主要目的是通过吸附剂和助滤剂的吸附，脱色作用，保证产品DOP的色泽和体积电阻率两项指标，同时除去DOP中残存的微量催化剂和其他机械杂质。最后得到高质量的DOP。DOP的收率以苯酐计或以辛醇计约为99.3%。

回收的辛醇一部分直接循环至酯化部分使用，另一部分需进行分馏和催化加氢处理。生产废水(COD值700～1500$mm_{氧}$/L)用活性污泥进行生化处理后再排放。

我国邻苯二甲酸酯的工业化是从1958年开始的，几十年来，生产能力迅速扩大，为合成材料，特别是PVC的发展作出了贡献。当前的问题是扩大品种，大力发展基础原料工业，尤其是一些高级醇，更需尽快摆脱依赖进口的局

面。另外还要不断发展新技术，全面赶上世界先进水平。

# 第三节　阻燃剂

## 一、概　述

随着合成材料工业的发展，大量合成树脂用于建筑、交通、电器、航空、日用生活品等领域以后，由于有机树脂类化合物是可燃的，因而人们逐渐对材料的阻燃问题提出了越来越迫切的要求。采用阻燃剂的目的是使可燃性材料成为难燃性，即在接触火源时燃烧速度很慢，当离开火源时能很快停止燃烧而熄灭。应该说，在降低聚合物可燃性方面还可以考虑合成具有高热氧稳定性的耐热材料，但这样的聚合物材料往往成本很高，并难以满足其他方面的要求。因此，添加阻燃剂的方法是比较有实用价值和经济可行的。

阻燃剂的分类方法有两种，一种按组成分类，一种按使用方法分类。

按组成分类如下：

- 阻燃剂
  - 有机阻燃剂
    - 磷系
    - 磷 + 氮系
    - 磷 + 卤素系
    - 氮系
    - 卤素系
    - 其它
  - 无机阻燃剂
    - 硼化合物
    - 三氧化二锑
    - 氢氧化铝
    - 其它

按使用方法分类如下：

阻燃剂—
- —添加型
  - —有机阻燃剂
  - —无机阻燃剂
- —反应型
  - —乙烯基衍生物
  - —含氯化合物
  - —含羟基化合物
  - —含环氧基化合物

一般,又据阻燃的加工和使用方法将阻燃剂分为添加型和反应型两大类。前者主要有磷酸酯、卤代烃和氧化锑等,与聚合物简单地掺合,不起化学反应;后者则在聚合物制备中视作原料之一,通过化学反应成为聚合物分子链的一部分,所以对塑料的使用性能影响小,阻燃性持久,主要有卤代酸酐和含磷多元醇等。

对阻燃剂的基本要求有如下几个方面:

(1)阻燃剂不损害聚合物的物理机械性能,即塑料经阻燃加工后,其原来的物理机械性能不变坏,特别是不降低热变形温度、机械强度和电气特性;

(2)阻燃剂的分解温度必须与聚合物的热分解温度相适应,以发挥阻燃效果,而不能在塑料加工成型时分解,以免分解产生的气体,污染操作环境和使产品变色;

(3)具有持久性,其阻燃效果不能在材料使用期间消失;

(4)具有耐候性;

(5)价格低廉,随着阻燃剂在制品中的添加量有增多的倾向,因而价廉就显得十分重要了。

70 年代以来,随着塑料在各个部门中的广泛应用,以及许多国家对塑料材料的燃烧性要求越来越严格,因而阻燃剂的发展很快,是塑料助剂中发展最快的一类助剂。目前阻燃剂的生产和消费已经达到相当大的规模,研究工作也十分活跃。美国是阻燃剂生产和消费量最大的国家,1980 年阻燃剂的消费量已超过 21 万吨,仅次于增塑剂,在塑料助剂中居第二位。目前阻燃剂的主要消费对象是聚氯乙烯、聚氨基甲酸酯,不饱和聚酯和聚苯乙烯。阻燃塑料所占比例最大,且增长最快的是聚氨酯泡沫塑料。

## 二、聚合物的燃烧和阻燃剂的作用机理

### (一)聚合物燃烧的基本原理

燃料、氧和温度是维持燃烧的三个基本要素。燃烧过程是一个非常复杂的急剧氧化过程,包含着种种因素,除去其中任何一个要素都将减慢燃烧速度。从化学反应来看,燃烧过程是属于自由基反应机理,因此,当链终止速度超过链增长速度时,火焰即熄灭。如果干扰上述三因素中的一个或几个,就能实际上达到阻燃的目的。

聚合物的典型燃烧过程如图 6－5 所示。

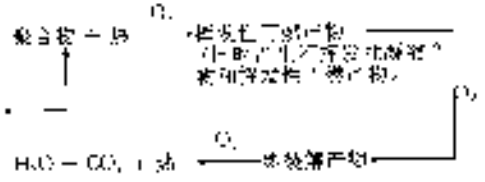


图 6－5　聚合物燃烧过程示意图

聚合物材料在空气中被外界热源加热,使聚合物降解产生挥发性可燃产物。这些裂解气体根据其燃烧性能和产生的速度,在外界热源和氧的存在下,达到某一温度就会着火。燃烧放出一部分热量返回供给正在降解的聚合物,从而产生更多的挥发性可燃物,如果燃烧热能充分返供给聚合物,则即使除去初始热源,燃烧循环也能自己继续下去。在实际燃烧中,聚合物燃烧所放出的一部分热量通过传导、辐射和对流等途径又被正在降解的聚合物所吸收,于是挥发出更多的可燃性产物。它将大量燃烧热返供给聚合物,同时,火焰周围气流的扰动更增加了可燃性挥发物与空气的混合速度,以致在很短的时间里使火焰迅速扩大而变成一场大火。

由此可见,聚合物燃烧时包含着一系列复杂的过程,如热裂解气体的产生速度,热裂解气体与氧的混合速度,热裂解气体与氧的反应速度以及燃烧热返供给聚合物的速度等。从另一方面看,这里面包含着自由基反应,热返供、热对流和热扩散等一系列复杂过程。

在实际应用中,聚合物的燃烧性可以用燃烧速度和氧指数来表示。氧指数的定义是使试样像蜡烛状持续燃烧时,在氮一氧混合气流中所必需的最低

氧含量。氧指数可按下式求出：

$$\text{氧指数} = \frac{O_2}{O_2 + N_2}\text{，或氧指数(\%)} = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100$$

氧指数在 0.21 可作为可燃性聚合物与不燃性聚合物在空气中燃烧的分类标准，但考虑到实际燃烧中总有一部分对流加热存在，故以氧指数为 0.27 作自熄性材料标准。聚苯乙烯、聚烯烃及丙烯酸树脂等是易燃的；而含卤树脂、尼龙、聚砜、聚碳酸酯、酚醛树脂、硅酮树脂、脲醛树脂和三聚氰胺树脂等是较难燃的。

总之，聚合物的燃烧是一个激烈的热氧化过程，聚合物在过程中不断降解放出挥发性可燃气体及熔融态的凝相降解产物，这两种可燃性物质是研究燃烧和阻燃的重要对象。

(二)阻燃剂的作用机理

阻燃剂的作用机理是比较复杂的，包含有种种因素，但阻燃剂的作用不外乎总是通过物理途径和化学途径来达到切断如图 6－5 所示的燃烧循环的目的。关于阻燃剂的作用机理现在还有很多地方是不清楚的，但就目前发表的论文来看，可以归结为以下几个方面来考虑。

1.阻燃剂分解产物的脱水作用使有机物碳化

塑料的燃烧是分解燃烧，而通常单质碳不进行产生火焰的蒸发燃烧和分解燃烧。因此，如果能使塑料的热分解迅速进行，不停留在可燃性物质阶段而一直分解到碳为止，就能防止燃烧。例如，用磷酸盐或重金属盐的水溶液浸渍过的纤维素，干燥后在加热时只炭化变焦，难以引起产生火焰的燃烧。这是由于磷酸盐引起了纤维素的脱水反应，从而促进了单质碳的生成。

$$(C_6H_{10}O_5)_n \longrightarrow 6nC + 5nH_2O$$

当有机磷化合物暴露于火焰中时，会发生如下的分解：

有机磷化合物→磷酸→偏磷酸→聚偏磷酸

最终生成的聚偏磷酸是非常强的脱水剂，能促使有机化合物碳化，所生成的炭黑皮膜起了阻燃的作用。

2.阻燃剂分解形成不挥发性的保护皮膜

阻燃剂在树脂燃烧的温度下分解，其分解产物形成不挥发性的保护皮膜覆盖在树脂的表面上，从而把空气这断达到阻燃的目的。在使用硼砂一硼酸

混合物和卤化磷作为阻燃剂时就是这种情况。

卤化磷($R_4PX$)受热分解生成膦($R_3P$)和烷基卤化物(RX)。膦很容易被氧化生成膦氧化物($R_3PO$),再进一步分解生成聚磷酸盐玻璃体。此连续的玻璃体形成一层保护膜。覆盖在聚合物表面把氧隔绝,而发挥其阻燃效果。

3.阻燃剂分解产物将 $HO\cdot$ 自由基链锁反应切断

塑料燃烧时分解为烃,烃在高温下进一步氧化分解产生 $HO\cdot$ 自由基,$HO\cdot$ 自由基的链锁反应使烃的火焰燃烧持续下去。在聚合物的燃烧过程中,烃的火焰燃烧是最重要的,因此如能将 $HO\cdot$ 自由基的链锁反应切断就能有效地防止火焰燃烧。烃的燃烧过程是很复杂的,根据有关研究现将其反应历程简化如下:

$$RH \longrightarrow R\cdot + H\cdot$$

$$H\cdot + O_2 \longrightarrow HO\cdot + O\cdot$$

$$O\cdot + H_2 \longrightarrow HO\cdot + H\cdot$$

$$RH + HO\cdot \longrightarrow R\cdot + H_2O$$

$$RH + O\cdot \longrightarrow R\cdot + HO\cdot$$

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow R_1CHO + HO\cdot$$

$$R_1CHO + HO\cdot \longrightarrow CO + H_2O + R_i$$

$$CO + HO\cdot \longrightarrow CO_2 + H\cdot$$

$HO\cdot$ 自由基具有很高的能量,反应速度非常快,所以燃烧的程度由 $HO\cdot$ 自由基的增殖程度而定。

当有含卤阻燃剂存在时,则含卤阻燃剂在高温下会分解产生卤化氢(HX),而 HX 能把燃烧过程中生成的高能量的 $HO\cdot$ 自由基捕获转变成低能量的 $X\cdot$ 自由基和水。同时 $X\cdot$ 自由基与烃反应又再生为 HX。如此循环下去,于是将 $HO\cdot$ 自由基的链锁反应切断。

$$HO\cdot + HX \longrightarrow X\cdot + H_2O$$

$$X\cdot + RH \longrightarrow HX + R\cdot$$

像这样聚合物热分解产生的氢通过上述途径变成了水,仅留下炭黑变成

黑烟，结果使烃的火焰燃烧熄灭。

4.自由基引发剂、氧化锑与含卤阻燃剂的协同作用

把脂肪族合溴阻燃剂与过氧化二异丙苯等自由基引发剂并用，可以产生非常强的阻燃效果，这是由于在热的作用下过氧化物等自由基引发剂促进了 $Br\cdot$ 自由基的产生，从而使燃烧过程中产生的 $HO\cdot$ 自由基迅速消逝的缘故。

聚苯乙烯单用含卤阻燃剂时，需要 10～15%的 Cl 或 4～5%的 Br 才能达到难燃的目的 如果和自由基引发剂并用，则仅需 4～8%的 Cl 或 0.5～3%的 Br 就可以了。

氧化锑（$Sb_2O_3$）作为阻燃剂单独使用时效果很差，但与卤化物并用时却有优良的阻燃效果，其主要原因是在高温下生成了卤化锑：

$$Sb_2O_3 + 6RCl \longrightarrow 2SbC1_3 + 3R_2O$$

$SbCl_3$（沸点 223℃）和 $SbBr_3$（沸点 288℃）都是沸点较高的挥发性物质，因而能较长时间地留在燃烧区域中。卤化锑在液、固相中能促进聚合物——阻燃剂体系脱卤化氢和聚合物表面碳化，同时在气相中又能捕获 $HO\cdot$ 自由基。所以，氧化锑与含卤阻燃剂并用是最广泛使用的阻燃配方。

5.燃烧热的分散和可燃性物质的稀释

氢氧化铝就是具备这种功能的阻燃剂之一。它的阻燃性不强，因此添加的份数高达 40～60 份，兼作填充剂。在塑料燃烧时，氢氧化铝会发生分解，同时吸收大量的热。

$$2Al(OH)_3 \longrightarrow A1_2O_3 + 3H_2O - 0.3kJ$$

由于燃烧热被大量吸收，降低了聚合物的温度，从而减缓了分解蒸发和燃烧。氢氧化铝是不燃的，当以 40～60 份的量填充到聚合物中时，等于将可燃性聚合物“稀释”，从而提高了难燃性。

另一方面在聚合物热分解产生可燃性气体的同时，如果聚合物一阻燃剂体系能分解产生 $H_2O$、HCl、HBr，、$CO_2$、$NH_3$、$N_2$ 等不燃性气体，就能在一定程度上将可燃性气体稀释，达到阻燃效果。

阻燃剂的作用实际上是上述各种因素综合在一起的一个很复杂的过程。

# 第七章　皮革化学品生产工艺设计

## 第一节　皮革化学品生产工艺设计概述

从动物体剥下没有经过任何化学处理和机械加工的皮称生皮，生皮由上层表层、中层真皮和下层结缔组织构成。生皮不耐微生物和化学药品的作用，易腐烂、易断裂、透气性和透湿性不好，不宜直接使用。生皮经过浸水、浸灰、脱脂、酶软等工序，除去上下两层，留下中层真皮，留下的这层真皮又称裸皮。裸皮经化学处理和机械加工过程即成为革。革遇水不膨胀、不腐烂，有较好的耐湿热性，能耐微生物的分解，并有一定的成型性、多孔性、挠曲性和半满度等。革具有很好的应用价值，可以制作靴鞋、服装和其他革制品。

革既保留了皮的纤维结构，又具有优良的物理化学性能。要使裸皮获得以上特性，必须经过鞣制、整理等过程，特别是革的手感性能，就是经过加脂、填充和机械整理、涂饰等加工而进一步完善起来的。其中鞣制是使皮发生决定性改变的过程。能将皮变为革的化学材料称为鞣剂，鞣剂与皮蛋白质结合后，在皮蛋白质多肽链之间生成交联键，增加皮蛋白质结构的稳定性，故革比生皮更耐湿热、化学药品和微生物等作用。

鞣剂的种类很多，按化学成分可分为无机鞣剂和有机鞣剂两大类。常见的无机鞣剂是具有鞣性的金属化合物如铬、铝、铁、钛等的盐类，以及非金属化合物如偏磷酸盐、聚硅酸等；金属化合物都是碱式盐，而且具有一定的碱度，才是良好的鞣剂。有机鞣剂又可分为植物鞣剂和合成鞣剂，合成鞣剂是一类很有发展前途的鞣剂。

加脂是制造皮革的一道重要工序，它是将加脂剂引入鞣好的坯革中，使

皮革具有一定的柔软度，提高革的强度和使用性能，如提高弹性、不透水性、耐弯折以及韧性等。皮革加脂剂可分为不溶于水的加脂剂和能溶于水的加脂剂两类。

涂饰是制革厂的最后一道工序，也是最重要的一个环节。涂饰主要是在皮革表面上涂覆一层美观、有色或无色、挠曲延伸性好、经久耐用的成膜材料。皮革涂饰剂由成膜物质、着色物、溶剂及其他添加剂组成；成膜物质即粘合料是皮革涂饰剂的主要成分，起着成膜和粘结着色物于革面的作用。着色物则使革呈现各种颜色，溶剂是用来稀释着色物和粘合料的，其他添加剂，如光亮剂、防粘剂、固化剂、防水剂、增稠剂、滑爽剂、增塑剂、稀释剂、固定剂等则起着辅助的作用。涂饰剂大多以所用的粘合料的种类来分类。

涂饰工作一般是分四层分别完成的，各层对粘合料的要求不同：①填充层以取代革的粒面层中的空气为目的，以克服粒面缺陷和改善粒面状态，要求所用的粘合料易于渗透，膜的弹性模数要与革纤维的弹性模数相近；②底层要求粘着力强、挠曲性好、成膜柔软；③中层则要求硬度大、耐磨擦、手感好、色泽鲜艳（加有着色物）；④面层多要求涂膜光亮、手感滑爽、耐磨擦、抗水及抗一般溶剂的作用。

在将动物皮加工成坚牢、耐用的皮革过程中所需用的化学品称谓皮革化学品。皮革化学品很多，可分为基础化学品和制革专用化学品；前者如酸、碱、盐等，后者又可分为脱毛剂、脱灰剂、脱脂剂、软化剂、浸酸剂、鞣剂、合成鞣剂、染料、加脂剂、涂饰剂、防腐剂、防霉剂和防水剂等。其中以鞣剂、合成鞣剂、加脂剂和涂饰剂等对皮革的性能和质量更为重要；用量也较大。

以目前主要发展的四种皮革化学品即合成鞣剂、加脂剂、涂饰剂和皮革助剂来说，国内与国外在品种与质量等方面存在有一定差距。国内合成鞣剂的生产在产量、产品品种、产品结构上都少而单一，没有形成系列化；国外革制品生产中，非常注意复鞣，而国内复鞣革占制革总量还不到 15%。加脂剂的发展趋势是多功能和专用性的，加具有耐洗和阻燃等功能；国内高档品仅占 20%，大部分产品功能单一。聚氨酯涂饰剂是一类新兴的涂饰材料，其涂膜具有弹性好、强度高、光亮、耐光、耐磨等优点。

# 第二节　合成鞣剂生产工艺设计

凡能与生皮作用发生质变使之成革的鞣皮物质，称谓鞣剂。合成鞣剂是以有机化合物或它们的工业混合物为原料合成的，能溶于水，具有鞣性，可用以代替一部分或大部分天然植物鞣质鞣皮，常和无机鞣剂、植物鞣剂一起应用，用以调节鞣制过程和成品革性能。其优点可概括如下。

(1)合成鞣剂能使植物鞣剂中的不溶物溶解，并使其中一部分变成鞣质。这样就能更充分地利用鞣液，从而降低产品成本。

(2)应用合成鞣剂来调节植物鞣液的 pH，不会引起鞣质沉淀。

(3)鞣制时应用合成鞣剂，有可能甚至在初鞣阶段即使用较浓鞣液也不会发生过鞣作用，从而有可能缩短鞣制时间。

(4)许多合成鞣剂有保护植物鞣革使不受无机酸和空气中有害气体的作用，从而能提高革的使用性能。

(5)合成鞣剂和铬盐联合应用，可以制得耐光的白色革，并使成革丰满、粒面细致、延伸性减小、面积增大等。

合成鞣剂，品种繁多，名称各异，可按所用原料、化学组成和分子结构以及用途等分类。一般按合成鞣剂的应用目的分为以下几类。

(1)辅助性合成鞣剂　是芳烃(如苯酰、萘酚)的磺化物或它们和甲醛的缩合物。它们几乎没有独立的鞣皮作用，与胶原结合的数量不多，但它们都具有使植物鞣质和红粉分散的作用，并能提高裸皮的渗透性，促使植物鞣质迅速渗入裸皮中。

(2)代替性合成鞣剂　是酚经磺化或亚硫酸化并和甲醛缩合制成的产品，它们只有独立的鞣皮作用，能与胶原大量结合，并能使裸皮的收缩温度提高到植物鞣革的水平。

(3)特殊性能的合成鞣剂　是对皮革半制品具有特殊作用的产品，能给予成革所需的性质。例如，给予革白色的漂白性合成鞣剂，使铬鞣革充实的填充性合成鞣剂，具鞣制和加油、鞣制和染色、鞣制－加油－染色－填充的多

性能合成鞣剂等。

按合成鞣剂的化学结构分类,可分为脂肪烃合成鞣剂和芳烃合成鞣剂两大类。脂肪烃合成鞣剂又可分为磺酰氯和树脂两类,芳烃合成鞣剂可分为酚醛类和禁醛类。目前,皮革厂所用的合成鞣剂大部分为芳烃鞣剂。

## 一、鞣制作用与鞣剂结构

### (一)鞣制作用

鞣制作用的一个必要条件是,把皮变成革时,鞣剂分子必须和胶原结构中两个以上的反应点作用,生成新的交联键 ;只和胶原在一点反应的化合物是无鞣性的。

裸皮用硫酸盐溶液、浸酸液、有机溶剂脱水,或冰冻干燥等,均能使胶原获得革的某些性质,如多孔性、成型性、挠曲性等,但用水处理后,鞣制效应就完全消失,所以这种作用称为假鞣。真正的鞣制作用,相对的说,是不可逆的,即用水处理不会再变为裸皮。

鞣制作用能在胶原分子链间产生交联,将胶原结构基体间的相互位置固定下来,使干燥时所发生的收缩程度减小,提高皮的成型性。鞣剂作用能使胶原纤维束的强度提高,是分于交联的直接结果。鞣制作用的另一显著效应,是能提高皮的收缩温度。

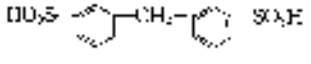
鞣剂必须是一种具有多官能团的活性物质,它的分子结构中至少要含有两个或两个以上的官能团。鞣剂能与胶原结构中两个或两个以上的作用点形成分子间键,同时还能破坏胶原中一部分分子键,以产生出更多的新的分子间交联,从而具有鞣制效应。例如,萘磺酸只有一个活性官能团,当它与胶原作用后,萘磺酸中的氢离子将胶原中的离解羧基封闭,同时,一价的萘磺酸根阴离子和胶原中的阳离子根反应,生成单点结合,而将胶原中的盐键破坏,所以收缩温度要降低 14 ~ 16℃。如果用甲醛通过次甲基键(—$CH_2$—)将两个萘磺酸环连起来,就成为双官能团化合物 继续缩合,可形成多核化合物,化合物两端的环上各含一个磺酸根。此种化合物具有两个官能团,并有足够长度的分子链,就可以与胶原分子链上的阳离子官能团作用,生成以聚萘磺酸甲醛为桥键的交联结构,或一端以偶极引力与肽键结合。胶原结合了足量

的聚磺磷酸甲醛，满足了胶原的酸容量后，仍能保持胶原固有的收缩温度，即使胶原的收缩温度升高了 14 ~ 16℃。同理，酚类与胶原作用，生成氢键，把胶原中原来的部分氢键破坏。中等浓度的苯酚，甚至会使胶原发生胶化。而多官能团的多酚类分子，如植物鞣剂，不论在化学性能上或结构长度上，都足以在胶原中相邻分子链间生成很多稳定的交联链，故能使胶原的收缩温度升高 10 ~ 20℃。

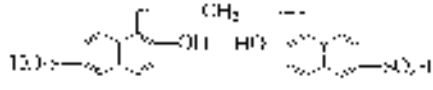
（二）化学结构对鞣剂性能的影响

芳烃合成的鞣剂，其鞣性与分子的结构有关，并取决于分子中所含有官能基团的种类、数量、所处位置及连接芳环的桥键的类型。

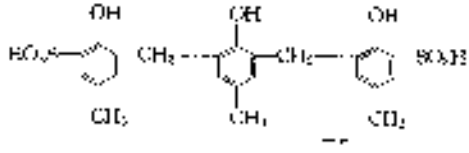
制革实践证明，鞣剂中的羟基有提高鞣性的作用。例如，比较下列化合物：



1



2

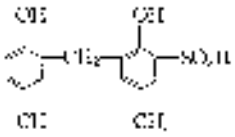


3

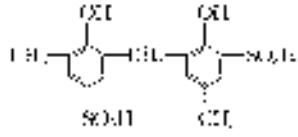
试验证明，化合物 1 无鞣性，化合物 2 有鞣性，可见羟基在芳烃合成鞣剂的分子结构中是不可少的。另外，分子的大小对其鞣性也有重要的影响，如一元酚无鞣性，增加羟基成多元酚后，仍然不具有鞣性，既使是含有 2 个苯环的 a – 萘酚也无鞣性，而必须通过缩合使分子中的酚羟基增大到一定程度后，化合物方有鞣性，如化合物 3，当 $n = 0$ 时，仅有 1 个亚甲基连接 2 个苯环，此时不具备鞣性；当 $n = 1 \sim 3$ 时，就具有了鞣性。分子越大，鞣性就越好。

在有机精细化工品的生产中，常引入磺酸基使产品具有水溶性、表面活性或对纤维的亲合力。为促使合成鞣剂溶于水，也采用此法。但磺酸基在增加合成鞣剂水溶性的同时，却会削弱合成鞣剂的鞣性，且随磺酸基数量的增加这种负面作用更为显著。生产实践表明，磺化时以每 3 ~ 4 个芳烃上有 1

个磺酸基为宜。



4

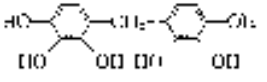


5

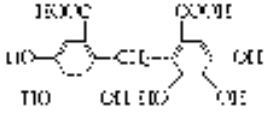
对比研究化合物 4 和 5 时发现，4 具有鞣性，而 5 无鞣性。由此可见，酚羟基与磺基的比值，对化合物的鞣性也有较大影响 酚羟基的相对量越多，化合物的鞣性越好，磺基的位置距离酚羟基越远，或者不在一个苯环上，对酚羟基作用的干扰越小。当然，磺基也是必需的，在增加化合物酚羟基和相对分子质量的基础上，用最小量的磺基使之溶解，其鞣性最佳。

苯环上的甲基和酚羟基的相对位置对合成鞣剂的鞣性能产生一定影响。例如，在一元酚合成鞣剂中，以苯酚缩合制成的鞣剂其鞣性最好，甲酚缩合的次之，二甲酚缩合的最差 在由二元酚合成的鞣剂中，以间苯二酚缩合的鞣剂鞣性最好，邻苯二酚缩合的次之，对苯二酚缩合的鞣剂鞣性最差。

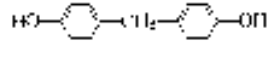
羧基等取代基对合成鞣剂的鞣性也能产生一定影响。鞣制作用的一个显著效应是能提高庆的收缩温度，故可以用收缩温度作为评价鞣制作用的一个重要指标。对比下列化合物的收缩温度：



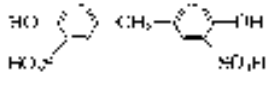
6 （收缩温度 82℃）



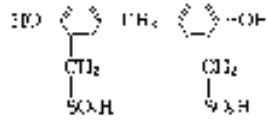
7 （收缩温度 77℃）



8 （收缩温度 77℃）



9 （收缩温度 72℃）



10 （收缩温度 65℃）

可知，化合物 7 比 6 增加了两个羧基，鞣减少了 ；9 比 8 增加了两个磺基，鞣性也减少了，在 10 中，将磺基改为亚甲磺酸基时，对鞣性的影响较少，其收缩温度则介于 8 与 9 之间。

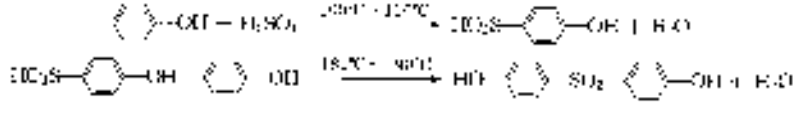
合成鞣剂的芳环间桥键的类型，也影响其鞣性和耐光性。如砜桥（$-SO_2-$）和磺酰亚胺（$-NH-SO_2-$）桥键均能增强芳烃合成鞣剂的鞣性和耐光性。芳烃合成鞣剂的分子大小要适当，太小了，仅能和胶原发生单点结合，缺乏鞣性；太大了，又影响合成鞣剂向皮内的渗透。

（三）合成工艺对鞣剂性能的影响

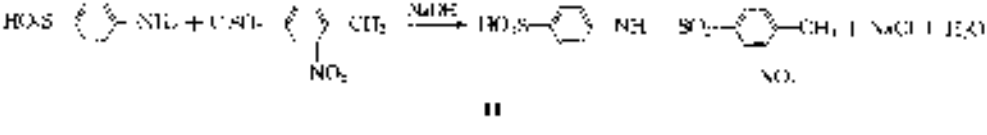
芳烃鞣剂的合成过程主要有缩合和磺化两种单元反应。

芳烃合成鞣剂多以甲醛缩合成亚甲基桥，若以丙酮代替甲醛，则形成另一种桥型键：$-CH_2-$、$-C(CH_3)_2-$，后一种桥型键无助于鞣制作用，反会使鞣性减少。

砜桥键（$-SO_2-$）缩合，即由砜桥键把芳烃核连起来，则可增加芳烃酚羟基的鞣性，并且鞣革色泽浅淡。如苯酚以发烟硫酸在 100 ~ 110℃下磺化，形成苯酚磺酸物，再在 180 ~ 190℃下加入苯酚进行缩合，所得产物即为砜桥键结构。

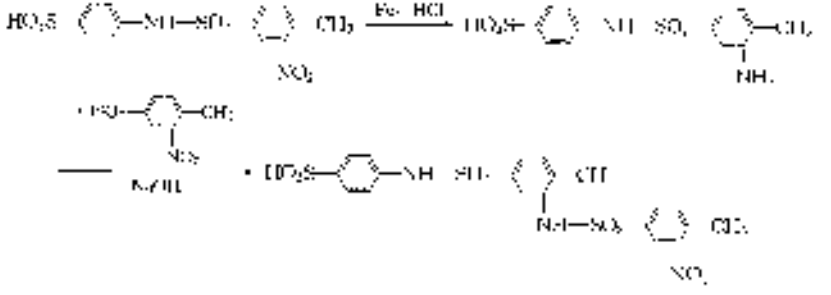


在芳烃之间含有磺酰胺桥键（$-H-SO_2-$）的合成鞣剂，即使分子中无酚羟基，也具有鞣性。因为分子中的磺酰胺基上的氢原子受吸电子能力较大的氧原子的影响，变得活泼，所以磺酰胺桥键上的氢原子和酚羟基一样，具有良好的鞣性。例如，将对氨基苯磺酸和 3 – 硝基 – 4 – 甲基苯磺酰氯在微碱性介质中反应，即可生成中间物 11。



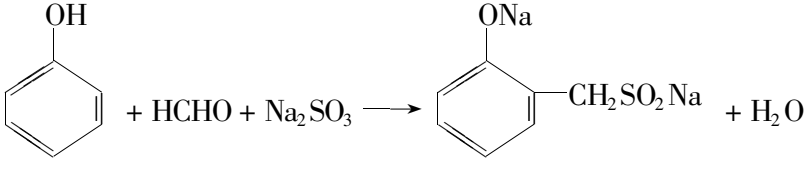
11

在盐酸或醋酸介质中，用铁粉将化合物 11 的硝基还原，再于碱性介质中与 3 – 硝基 – 4 甲基苯磺酰氯进行磺酰化反应，即可获得鞣剂 12。



改变对氨基苯磺酸衍生物和苯磺酰氯，使还原和磺酰胺化依次替换进行，就可制得多种属于磺酰胺类型的合成鞣剂。用磺酰胺类鞣剂鞣制的革，色白、耐光。由于原料价昂，合成工艺较复杂，成本较高，故皮革厂仅用于鞣制美丽的皮革。为了使芳烃合成鞣剂能溶于水，必须在芳环上引入一定数量的亲水性基团。合成鞣剂中引入的亲水性基团主要是磺酸基，但磺化程度越高其鞣性就越低，故应尽量减少磺化程度，只要能使鞣剂溶解就可。磺化时，由于反应条件不同，所得产物的芳环上可能引入单、双或多磺基，在高温条件下，磺基还能转变为砜基。

磺酸基直接连在苯核上时，因苯环能氧化成醌，使鞣剂颜色变深。如以亚硫酸钠及甲醛代替硫酸作磺化剂，则可形成侧链磺化的产物，此种磺化反应称谓磺甲基化。磺甲基化可以解决合成鞣剂颜色变深的缺点。磺甲基化反应的温度较低，而且是在水溶液中进行的，缩合与磺化可同时进行。磺甲基化反应如下：



芳烃合成鞣剂产品中含有磺甲基后，其耐光性虽不及砜键或磺酰胺键好，但比单纯的亚甲基桥键好。磺甲基化除用亚硫酸钠外，也可用亚硫酸氢钠或亚硫酸氢铵。磺甲基化反应适用于苯酚、酚醛清漆，多元酚等类合成鞣剂的制造。

采用先磺化后缩合的合成工艺，生成磺化－缩合型的合成鞣剂，又称谓芳烃磺酸缩合物。此合成工艺的特点是每个芳环上都引入了磺基，产品含磺

基较多，一般用于辅助性合成鞣剂的生产。

采用先缩合后磺化的合成工艺，生产缩合－磺化型的合成鞣剂，又称谓酚醛清漆磺化物。为了提高合成鞣剂的鞣性，还可采用缩合、磺化、再缩合的合成工艺，使分子增大，并含有更多的酚羟基。缩合程度愈大，其鞣性越好，但分子过大，渗透性降低。缩合－磺化与缩合－磺化－缩合的工艺生产的合成鞣剂，磺化程度较小，只磺化 30% ~ 50%，即每摩尔酚用 0.3 ~ 0.5 mol 硫酸磺化，使最后产品变为可溶的。所以这两种工艺合成的鞣剂中，磺酸基少，酚羟基多，特别是后一种工艺，缩合的酚羟基更多，磺酸基更少，故所得鞣剂具有较好的鞣性与较大的填充性，完全属于代替型的合成鞣剂。

(四)合成芳烃鞣剂和胶原的反应

辅助性合成鞣剂与胶原的作用，主要以磺酸基和胶原的氨基成电价键结合。例如萘磺酸合成鞣剂与胶原的作用：

$$-OOC-\underset{\text{胶原}}{P}-NH_3^+ + H^+ O_3S-Ar \longrightarrow H^+ OOC-P-\boxed{NH_3O_3S}-Ar$$

芳磺酸和胶原的结合与其他强酸不同，不会导致裸皮膨胀，而其结合的牢固度则由其分子的大小来决定。单独的萘磺酸与裸度结合牢度差，可以从裸皮中洗出，故用于作鞣剂的萘磺酸都是经过缩合的。一般，相对分子质量为 400 ~ 600 的芳烃合成凝剂鞣制的皮革技术性能较好。但是芳磺酸型合成鞣剂的成型性能毕竟不佳，所鞣制的成革耐热性低，收缩温度也与裸皮几乎相同。

代替性合成鞣剂与胶原的作用，和植物鞣剂与胶原的作用相同，不仅是以其磺酸基和胶原的肽基、侧链显成氢键结合，还可形成共价结合，因而能促进裸皮的成型。间苯二酚合成鞣剂的成型能力和填充性能都高，这有力地证明其酚羟基和胶原的肽基结合。

## 二、芳烃合成鞣剂的主要生产过程

目前所用的合成鞣剂约 80% 为芳烃鞣剂。芳烃合成鞣剂的品种虽多，生产工艺条件的合成单元反应和加工方法却为数不多。主要生产过程分为：磺化反应、缩合(缩聚)反应、中和反应及分离干燥后处理过程。

(一)磺化反应

磺化反应是以浓硫酸、发烟硫酸或氯磺酸作磺化剂，与熔融态的芳烃化

合物反应,引入磺酸基。根据磺化反应条件的不同,可以生成芳烃一磺酸、芳烃二磺酸和芳烃多磺酸以及砜型化合物。磺酸里的引入可以提高产品的溶解度,而现型化合物的生成,则使原料的分子变大,具有良好的鞣制作用。

影响磺化过程的因素有:磺化剂的性质、浓度和用量,磺化的温度和时间。例如萘低温(35~36℃)磺化,磺酸基进入禁的 a-位置;高温(160℃)时,由于异构化作用,就得 β-萘磺酸。又如苯酚磺化,冷时生产邻苯酚磺酸;100℃时则生成对苯酚磺酸,在 170℃就产生砜型化合物。

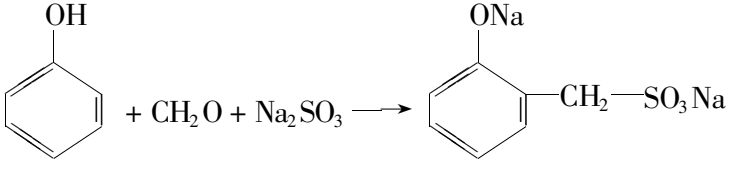
磺化剂的浓度也影响产品性质。例如,用浓硫酸作磺化剂时,在 160℃对萘进行 β-磺化(最低量硫酸磺化),用量等于 63.7% $H_2SO_4$ 时得 β-磺化物,而进行用量等于 81.4%时则得 β-二磺化物。一部分没有磺化的原料可被生成的磺酸分散,使未磺化物质完全溶解。但这种不完全磺化会降低鞣剂产量。

磺化反应是一个可逆反应,磺化过程的停止,与反应过程中不断生成的水有关:

$$ArH + H_2SO_4 \rightleftharpoons ArSO_3H + H_2O$$

硫酸由于被反应生成的水稀释而反应能力降低,催化作用下降,同时由于硫酸离解成离子也使其磺化能力降低等因素,使磺化反应达到平衡而停止。

应用 $Na_2SO_3$ 代替硫酸作磺化剂并同时和甲醛缩合,可将磺基引入原料酚的侧链中。这样的磺化叫做磺甲基化:




生成的磺酸基位于侧链中。芳香环中含磺基的合成鞣剂,要比磺基位于侧链中的酸性强一些。所以,生产合成鞣剂时,应用磺甲基化比应用硫酸或发烟硫酸磺化的效果好一些。加入甲醛,可使磺化和缩合同时发生。

(二)缩合(缩聚)反应

缩合一般指两个或两个以上分子间通过生成新的碳-碳、碳-杂原子或杂原子-杂原子键,从而形成较大的单一分子的反应。缩合反应往往伴有脱去某一种简单分子如 $H_2O$、HX、ROH 等现象。两个分子形成碳-碳键的缩合反应,其实就是 C—烷基化反应。醛是反应能力较弱的烷基化剂,适用于活

泼芳烃的烷基化，如苯酚、萘类化合物；常用的烷基化催化剂有质子酸如硫酸、磷酸、盐酸等。

缩合在合成鞣剂的生产过程中是一个重要单元反应，其可以提高合成鞣剂中芳环的数量（最适宜芳环数量，以相对分子质量表示在 1000 以下为妥）。此时缩合已超出有机合成的范畴，进入高分子合成范围，应称为缩聚。缩聚反应兼有缩合出小分子和聚合成高分于化合物的双重意义，是缩合反应的发展。缩聚反应往往是官能团间的反应。酚类和醛类化合物在酸性或碱性催化剂作用下经缩聚反应可得到具有反应活性的酚醛树脂。

苯酚为 3 官能度单体，甲醛为 2 官能度单体，因此苯酚与甲醛充分反应后可以生成体型结构的高聚物。但皮革厂应用的酚醛树脂鞣剂，是相对分子质量在 1000 以下的线型结构的低聚物，为热塑性树脂。可以根据原料组分比例和缩聚反应的深入程度来控制产物的相对分子质量，应当避免体型结构的生成，以满足鞣制的需要。

在酸性催化剂作用下，醛与酚的摩尔比与缩合树脂的相对分子质量有密切关系，详见表 7－1。

表 7－1　醛与酚摩尔比对酚醛树脂相对分子质量的影响

| 摩尔比率（甲醛/苯酚） | 分子中酚环的平均数 | 近似的相对分子质量 |
|---|---|---|
| 0.5 | 2 | 300～350 |
| 0.66 | 3 | 450～500 |
| 0.75 | 4 | 600～700 |
| 0.80 | 5 | 750～900 |
| 0.90 | 10 | 1500～2000 |

必须指出，合成鞣剂的相对分子质量太小，鞣皮效果不好；相对分子质量太大，则较难渗透入皮内。为使合成鞣剂能够充分溶于水，需要一定的磺化度，但过度磺化就会降低鞣性。

（三）中和分离过程

磺化后的产物中，含有少量游离酸，若不除去，将对革的质量有不利影响，故应控制鞣剂中不合游离硫酸。中和游离酸时，可应用氢氧化钠、碳酸钠、亚硫酸钠、氨水或氧化镁进行中和。利用中和时生成硫酸钠、硫酸铵或硫酸镁去除游离酸，并使磺酸以钠盐、铵盐或镁盐的形式盐析出来。

中和要使一部分具有鞣性的磺酸转变成没有鞣性的盐类。选用不同的中和剂，生成的磺酸盐的水解程度也不一样。磺酸的钠盐水解时呈中性，磺酸的镁盐水解时呈酸性，因为氢氧化镁是极弱的碱，实际上不溶解，故磺酸的镁盐有鞣性。由于用镁或白云石中和时，要增加不溶物的量，因而限制了它们在生产上的应用。磺化物稀释后用氢氧化钙的悬浮液进行中和，生成的磺酸钙能溶于水，用过滤法除去硫酸钙沉淀后，得到不含有无机盐的磺酸钙溶液。将此溶液再用碳酸钠溶液处理，使磺酸钙盐转变为钠盐：

$$(ArSO_3)_2Ca + Na_2CO_3 \longrightarrow 2ArSO_3Na + CaCO_3$$

再过滤除去碳酸钙沉淀，就得到不含无机盐的磺酸钠溶液，蒸发浓缩成磺酸钠盐固体。

（四）后处理过程

后处理包括用木质素磺酸使树脂分散和清除铁杂质以及盐析、干燥等过程。

若合成鞣剂和植物鞣剂联合鞣革时，铁离子可使革色变黑，故必须除去铁质。其方法是先使溶液酸化，用水稀释，加入质量分数为 10% 的 $K_3Fe(CN)_6$ 溶液，使铁离于成为 $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ 沉淀，过滤即可除去。也可用六偏磷酸铁除去铁离于。

大部分合成鞣剂要用盐析法使之沉淀，或采用浓缩干燥法。个别合成鞣剂，如芳香族碳氢化合物的磺酸不需浓缩，冷却后即成为固体产品。

盐析法比较经济，可以改变鞣剂的品质，但鞣质沉淀不完全，应考虑回收。盐析是先用盐酸使鞣剂酸化，然后添加硫酸镑的饱和溶液使其沉淀，离心分离、冷却，鞣剂即变成容易粉碎的固体物质。

经上述磺化、缩合、中和以及浓缩或干燥后，即可包装成鞣剂产品供皮革厂使用。

（五）生产设备与装置的材质

合成芳烃鞣剂的生产过程，大致可分为磺化、缩合、中和、分离和后处理过程，上述各过程中几乎都遇到酸或碱等强腐蚀性化学品，因此生产设备与装置的材质必须耐腐蚀，同时还要避免铁离子的污染。低温反应器用衬铅的钢材构制可满足生产需要，高温反应器需用衬搪瓷或玻璃的钢材或用不锈钢构制方可。反应器应具有加热或冷却的夹套，有的还需设冷却管。反应器内

设置的冷却管应考虑选用防腐蚀的材料构成。

## 三、芳烃合成鞣剂生产工艺

### (一)苯酚类合成鞣剂

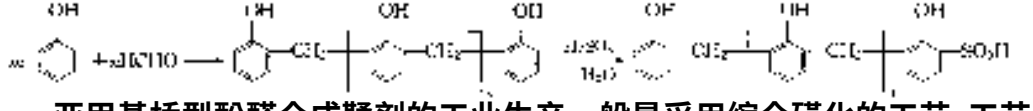
以苯酚及其衍生物与甲醛为原料制成的合成鞣剂通称为酚醛合成鞣剂，它是芳烃合成鞣剂中最重要的一种。苯酚是应用最广泛的原料，有时也用甲酚或甲酚－苯酚的混合物，近年来也有使用多元酚的。酚醛合成鞣剂由于磺化和缩合反应条件不同，可以分为亚甲基桥型、磺甲基型和砜桥型合成鞣剂，它们都属于代替性合成鞣剂，但在性能和应用上各有特点。

酚醛类合成鞣剂的合成原理基本相同，生产上有磺化、缩合、中和与缩合、磺化、中和两种工艺路线。

1.亚甲基桥型酚醛合成鞣剂

苯酚和甲醛缩合，生成酚醛树脂，它是一种热塑性树脂，其硬度和相对分子质量都取决于甲醛对酚的比率，控制合适摩尔比率，可以获得相对分子质量平均为 300～400 的酚醛清漆树脂，但它不溶于水，须加入硫酸磺化后才能在水中分散并用于鞣革。用于鞣制软革时，可以代替一部分植物鞣剂。

合成亚甲基桥型酚醛鞣剂的反应过程，可表示如下：



亚甲基桥型酚醛合成鞣剂的工业生产一般是采用缩合磺化的工艺，工艺流程如图 7－1 所示。

先将原料苯酚 330 kg 熔化后打入反应器中，再加入 17 kg 硫酸作催化剂，开始搅拌并缓缓加热至 65℃，然后滴加甲醛 200 kg 进行缩合反应，控制温度不超过 90℃，约 3 h～3.5 h 滴加完毕，升温至 90～95℃并保温 3 h。然后在真空度 66.6～79.9 kPa 下脱水，约 3～4 h 水可脱完。检验脱水是否完全，可取出一些树脂，如不粘手或用双手一位树脂就完全断裂，说明脱水完全。

脱水后降温到 80℃，开始滴加乙酸酐，此时内温应不超过 85℃，68 kg 乙酸酐加完后降温至 70。C 以下，滴加浓硫酸，控制内温不超过 75℃，179 kg 酸加完后再升温至 85℃，保温反应 2 h，取样检验，如样品溶于水中完全透明，

表明磺化完毕,否则要延长磺化反应时间。稀释至要求浓度即得成品。

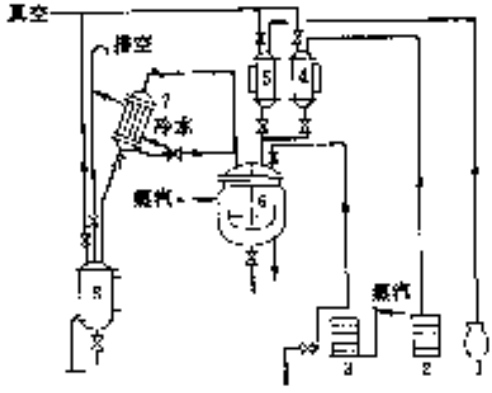



图 7 – 1　亚甲基桥型酚醛合成
鞣剂生产工艺流程
1 – 硫酸罐;2 – 一甲醛桶;3 – 苯酚熔化罐;4 – 甲醛高位
计量槽;5 – 硫酸高位计量槽;6 – 反应器;
7 – 冷凝器;8 – 接水槽

2.磺甲基化酚醛合成鞣剂

在有亚硫酸氢钠和亚硫酸钠存在下,使苯酚和甲醛缩合,可以合成磺酸基在侧链上的磺甲基化酚醛合成鞣剂。这种鞣剂的鞣性比磺酸基直接连到苯环上的鞣剂要好,磺甲基化和合成酚醛鞣剂一般有两种工艺,一种是将苯酚、甲醛和亚硫酸同时加入反应器,进行缩合与磺甲基化反应;另一种是先用苯酚与甲醛缩合再加入甲醛和亚硫酸钠进行磺甲基化反应。缩合与磺甲基化同时进行,可简化工序,但碱性介质中缩合反应进行较快,操作中应控制好反应条件,防止生成体型树脂。在酸性条件下缩合,再进行磺甲基化反应,操作工序虽较长,但易于控制,生成线性树脂,鞣剂性能较好。

一步法生产磺甲基化酚醛合成鞣剂的工艺流程如图 7 – 2 所示。启动真空泵,将熔化后苯酚 100 kg,35%的甲醛 85 kg,亚硫酸氢钠 14 kg,亚硫酸钠 12 kg 和水 25 kg,依次加入反应器内,搅拌 30 min,缓缓加热至 70℃左右。停止加热,内温自动上升至 100℃以上,沸腾,保温 3 h,取样检验,若能溶于水,并用乙酸酸化不变浑浊,再向反应器内加入苯酚 30 kg,在 90 ~ 95℃保温 30 min,然后再加入甲醛 21 kg,在 85 ~ 90℃保温 20 min,降温至 50℃左右,用茶磺酸甲醛缩合物中和至 pH5 ~ 6 即可出料。这种合成鞣剂为红棕色粘稠液

体,易溶于水,适于制作山羊夹里革,可代替 30% 的植物鞣剂,能减少沉淀,加速鞣制。

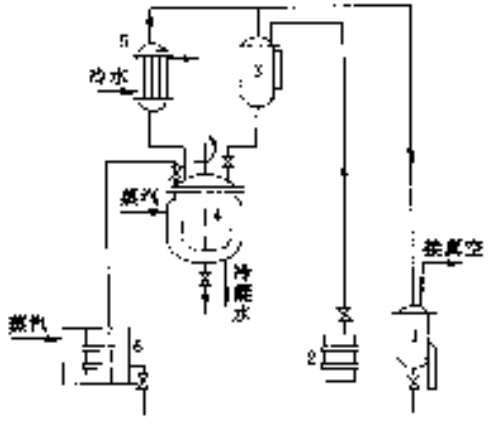


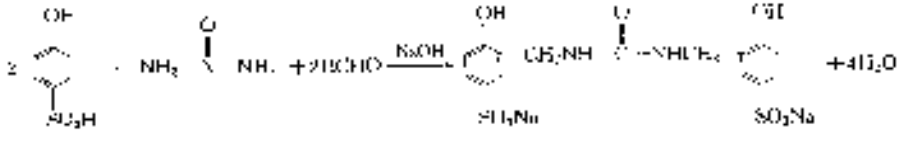

图 7－2　磺甲基化酚醛合成鞣剂生产工艺流程

1－真空泵缓冲罐;2－甲醛桶;3－甲醛高位计量槽;
4－反应器;5－冷凝器;6－苯酚熔化罐

3.改进型酚醛合成鞣剂

苯酚磺酸和甲酚磺酸缩合物合成鞣剂的鞣性和填充能力都较差,仅能代替少量植物鞣剂,故是辅助性的合成鞣剂;可用于预鞣,它具有帮助渗透、减少沉淀、改善成革颜色、加速鞣制等作用,缺点是不耐光,见光后逐渐变黄或变红,不适合浅色复鞣之用。酚磺酸合成鞣剂不耐光,其主要原因是分子中的亚甲基键不牢固所致。实践证明,在缩合时加入尿素,可使鞣剂有较好的耐光性。生产中可以采用下述方法,先把尿素加入酚磺酸中,而后与甲醛进行缩合反应,如合成鞣剂 ST 即用此生产工艺;或者把尿素与甲醛混合生成二羟甲基脲,再加入酚磺酸中进行缩合反应;也可把固体二羟基脲加入酚磺酸中进行缩合反应。

合成鞣剂 ST 的工业生产一般是采用磺化后加入尿素和甲醛进行缩合成盐的工艺,其反应表示如下:



生产时是先将 560 kg 苯酚熔融后打入反应器中，在 40～50℃加入浓硫酸 690 kg，开动搅拌器，加温至 80～100℃，回流保温 4～5 h。用水稀释磺化物，温度降至 56～60℃时，把 280 kg 尿素和 700 kg 甲醛混合后加入反应器内，继续搅拌 6～7 h，缩合完成，冷却降温至 50℃左右，再将氢氧化钠 340 kg 配成质量分数为 20% 的溶液，慢慢加入，并不断搅拌，约 3 h 加完，即得浅茶色胶状产物，适用于浅色鞋面革染色前的复鞣，复鞣后革粒面紧密，并可调整染色液的 pH，具有匀染作用。

4.间苯二酚类合成鞣剂

应用多元酚可以制得高级合成鞣剂，用它制成的革的收缩温度，与羟基的数量及在环中的位置有关。应用间苯二酚作原料生产合成鞣剂，其应用性能优良。间苯二酚在水中的溶解度比其他多元酚高，故不必引入磺酸基也能制成水溶性鞣剂，且鞣制的皮革工艺性能良好。

间苯二酚的反应能力强，在无催化剂和不加温的情况下，也能与甲醛发生缩合放热反应。添加少量催化剂和略微加温，就能显著地加速反应过程。可见，间苯二酚－甲醛合成鞣剂的生产是很容易的，仅需要一个缩合反应过程；所得合成鞣剂易溶于水，可在微酸性、中性甚至微碱性介质中应用，在微酸性溶液中鞣制的成革较硬，丰满度、厚度及得革率都比植物鞣剂鞣制的高，且长期贮存也不会变质。

间苯二酚在无催化剂下加热，容易和呋喃甲醛缩合，且所得鞣剂鞣制的革收缩温度可达 97℃。在低温即 10℃左右进行间苯二酚和呋喃甲醛的缩合反应，可使呋喃甲醛耗量增加，且无不溶物生成；高度缩合的间苯二酚－呋喃甲醛合成鞣剂，溶解性良好，并能在碱性介质中鞣制，成革的收缩温度可高达 113℃。在微量的硫酸催化下，于有机溶剂（丙酮）中间苯二酚容易与苯醌缩合，然后将溶剂蒸出，所得产品能溶于水，鞣制的革为浅棕色、紧实，收缩温度为 85℃。将间苯二酚和乙醛缩合，可得红棕色粘稠液体，干燥即得黄色粉末，为高级合成鞣剂，易溶于水，它主要以氢键和胶原结合，其鞣制皮革工艺性能比植物鞣剂好，适用于鞣制装具革和多脂革。

（二）砜桥键型合成鞣剂

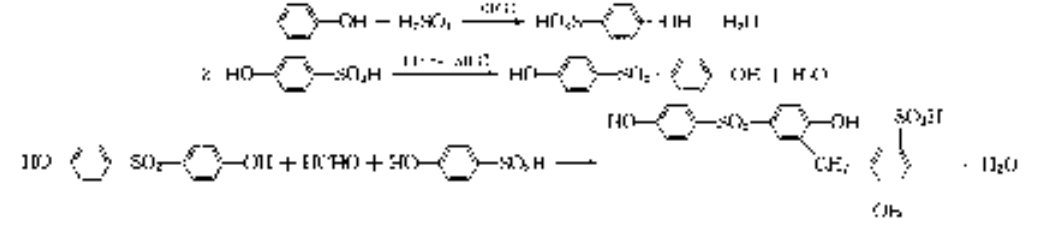
分子中含有砜桥键（$-SO_2-$）的合成鞣剂，具有和蛋白质反应的能力，并

影响邻近的羟基及微弱的酸基，使它们的离解作用提高，故此类鞣剂具有高度的成型和填充性能。

在砜桥键型合成鞣剂生产中最常用的原料是 4，4′－二羟基二苯砜，它可由苯酚在高温时磺化或由酚磺酸和苯酚加热制得。4，4′－二羟基二苯砜是一种白色固体物，几乎不溶于冷水，但可溶于热水和乙醇中，熔点为 249.5℃，耐氧化和还原作用，故制得鞣剂的耐光性能较好。为使二羟二苯砜成为优质的合成鞣剂，必须使其分子增大，并使其具有水溶性。向二羟基二苯砜中引入磺酸基或使砜和芳磺酸缩合，都能使合成鞣剂具有水溶性。由于向砜的分子上引入磺酸基，要降低所制鞣剂的填充性能，所以生产这类鞣剂时，一般应用甲醛使砜和芳磺酸缩合。

1.115 号合成鞣剂

115 号合成鞣剂是以苯酚为原料，用浓硫酸在 110℃时磺化得对羟基苯磺酸，将后者加热至 145～150℃即生成 4，4′－二羟基二苯砜，再将二羟基二苯砜和对羟苯磺酸和甲醛缩合即得产物，反应如下：

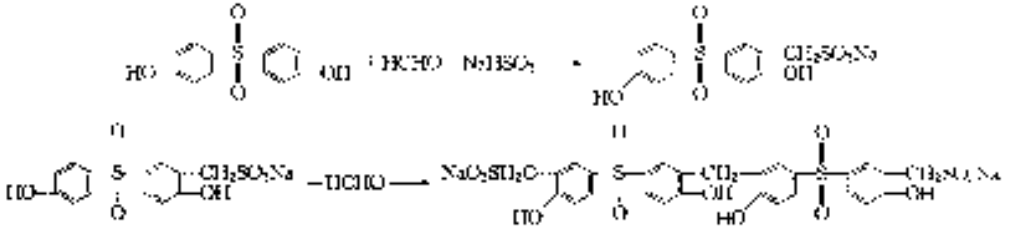


生产上是先将 600 kg 苯酚熔融后抽入反应器中，然后在 3 h 左右将 684 kg 浓硫酸缓缓加入，内温自动升至 95℃，再加热至 100℃，反应 2 h，然后逐渐升温至 150℃进行砜反应，保温 3～5 h，取样滴入自来水中，若在 15 min 内有白色结晶析出，表示成砜完成。最后将反应物的温度降至 45～50℃，开始缩合反应，在 8～9 h 内慢慢将 205 kg 的甲醛滴入，搅拌，保温 0.5 h，在 1 h 左右徐徐升温至 98～102℃，保温 2 h，冷却，即为成品。115 号合成鞣剂为棕红色粘稠液体，易溶于水，水溶液呈鹅黄色；由于分子中含有多个羟基和砜桥结构，鞣性好，属代替型鞣剂，成革颜色浅淡，并具有良好的耐光性。

2.磺甲基化砜合成鞣剂

将二羟基二苯砜和甲醛、亚硫酸氢钠进行磺甲基化反应，然后用甲醛缩

合,可以制成白色或浅色革用合成鞣剂,其化学反应式如下:



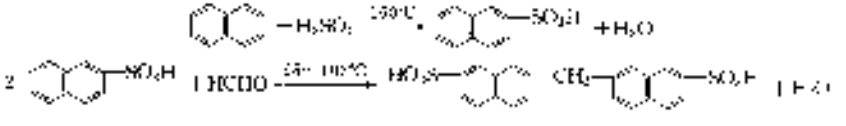
生产上是以苯酚为原料,采用磺化、成砜、磺甲基化、缩合的工艺,具体方法是先将 40kg 苯酚熔融后抽入反应器中,开动搅拌器,再将 44 kg 的浓硫酸慢慢加入,在 97 ~ 100℃下进行磺化反应 2 h,生成对羟基苯磺酸。然后将温度升至 150 ~ 155℃,进行成砜反应 3 h,生成 4,4′ – 二羟基二苯砜。将砜化物放入缩合反应器中,慢慢加入 30% 的氢氧化钠溶液 190 kg,控制 pH 为 10 ~ 11,降温。向缩合反应器内加入 33% 的亚硫酸氢钠溶液 100 kg,使 pH 在 8 ~ 9,再滴加 35% 的甲醛溶液 27 kg,加完后又升至 pH 10 ~ 11,升温至 98 ~ 110℃,回流缩合反应 4 h,即得产品。

(三)萘醛类合成鞣剂

1.萘 – 甲醛合成鞣剂

萘经磺化生成萘磺酸后再与甲醛缩合可得萘醛合成鞣剂,它是一种棕红色的粘稠液体,属辅助性合成鞣剂,具有使单宁沉淀扩散的作用,可以消除植物鞣料中的不溶物。它适用于预鞣,可调节植物鞣液的 pH,对植物鞣革有漂白作用,它的钠盐是一种扩散剂,主要用作染料的匀染剂和分散剂。

萘 – 甲醛合成鞣剂的合成原理可用下式表示:



萘 – 甲醛合成鞣剂的生产工艺流程如图 7 – 3 所示。

将 200 kg 精萘粉碎后,从加料口加入到磺化反应器内,并打开反应器夹层蒸汽加热,使反应物料温度升至 125℃。将浓硫酸和发烟硫酸混合物共 240 kg,用真空泵吸入硫酸高位槽内,然后计量加入到磺化反应器内。开动

搅拌器，停止加热，内温逐渐上升至 160℃，待反应放热终止后再加热。磺化时控制夹层蒸汽压力不超过 588.42 kPa，物料温度不超过 160℃，保持 7 h，取样 3～4 滴，溶于 250 ml 水中清澈透明无片状结晶物，说明磺化反应完成。磺化结束后，降温至 140～150℃，放入缩合反应器内，并打开夹层的冷却水使物料温度降至 110℃，同时用真空泵将 84 kg 甲醛抽入高位计量槽内待用。加水稀释磺化物，当温度降至 98℃左右，打开高位槽滴加甲醛，温度控制在 107～110℃，加料时间约为 3 h，然后在此温度下保温 3 h。反应完成后加入约 1 倍水稀释至所要求浓度，降温至 70℃出料即得成品。

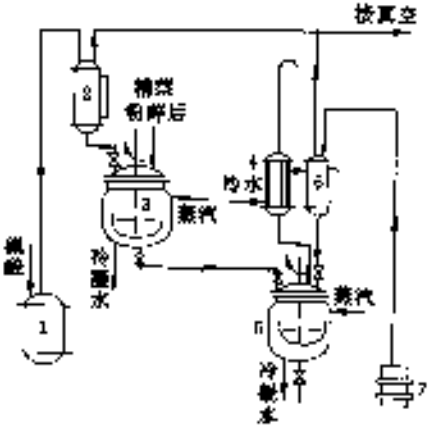


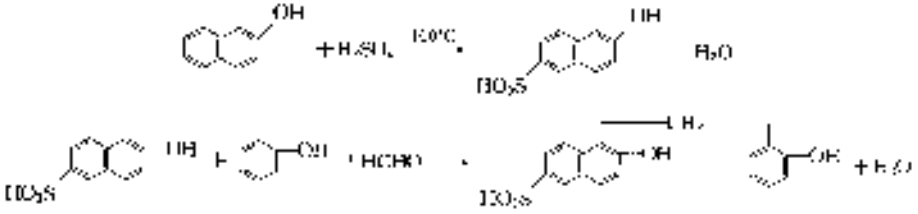

图 7－3　萘甲醛合成鞣剂生产工艺流程图

1－配酸槽；2－硫酸高位槽；3－磺化反应器；
4－冷凝器；5－缩合反应器；6－甲醛高位槽；7－甲醛桶

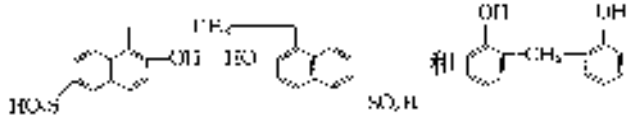
2.萘酚－甲醛合成鞣剂

β－萘酚经磺化再与甲醛缩合即得来酚－甲醛合成鞣剂，实际皮革厂应用的茶酚－甲醛合成鞣剂，一般都是 β－萘酚和部分苯酚混合物与甲醛缩合的产物。该鞣剂属代替性合成鞣剂，外观是一种棕黑色的粘稠状液体，冬天为棕黑色固体，在温水中极易溶解。用它鞣制的皮革有很好的手感和丰满度，粒面具有弹性，而且它具有良好的渗透性，可缩短鞣期，是一种良好的对各种皮革都适用的合成鞣剂。

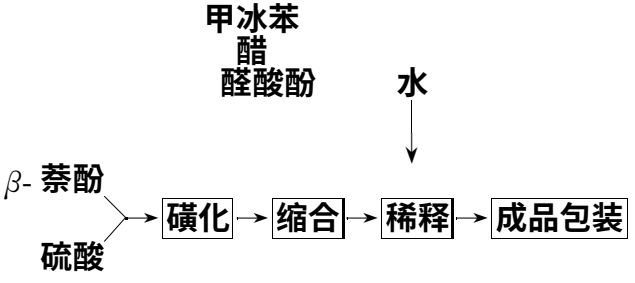
苯酚－甲醛合成鞣剂的合成原理可表示如下：



副产物



苯酚－甲醛合成鞣剂的生产工艺流程与萘－甲醛合成鞣剂的非常相似，可简单表示如下。




将硫酸 64 kg 与发烟硫酸 63 kg，用真空泵吸入磺化反应器，然后加入 150 kg β－萘酚。开动搅拌器，打开反应器夹层蒸汽加热升温，温度达到 110～115℃，保持此温度磺化反应 2 h。

然后取样 0.5 ml 滴入 200 g 水中，摇动，若没有不溶片状物沉淀，表明磺化结束。磺化后往磺化物中加入 200 kg 水，然后将物料放入缩合反应器内。将已按定量苯酚和冰醋酸溶化好的混合液用真空泵也吸入缩合反应器。使物料温度降至 55℃，开始滴加质量分数为 37%的甲醛 150 kg，滴加速度使内温不超过 60℃，在滴加甲醛过程中，若发现物料稠厚应加水防止结块。滴加完甲醛，在 60℃保温缩合 3 h。然后加水稀释至要求浓度即得成品。

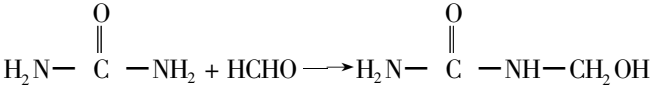
## 四、脂肪烃合成鞣剂生产工艺

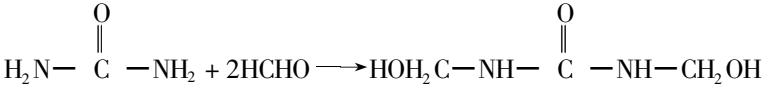
### (一)树脂类鞣剂

树脂鞣剂,主要分为两大类:一类是氨基树脂,含氮的羟甲基化合物,如羟甲基脲、二羟甲基脲、羟甲基三聚氰胺和甲醛的缩合物;一类是苯乙烯和顺丁烯二酸酐的共聚物以及丙烯酸聚合物。

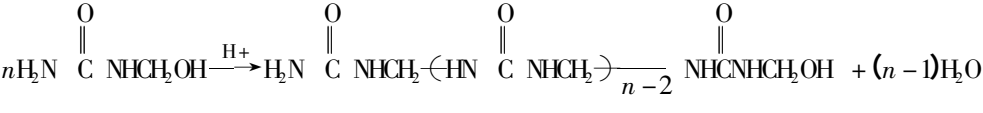
1.脲醛树脂鞣剂

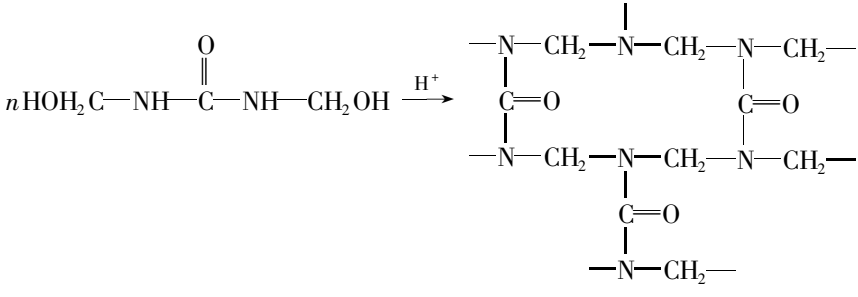
脲和甲醛在微碱性或中性介质中,温度 20 ~ 35℃时,根据它们的摩尔比例的不同,按下式缩合生成一羟甲基脲或二羟甲基脲:



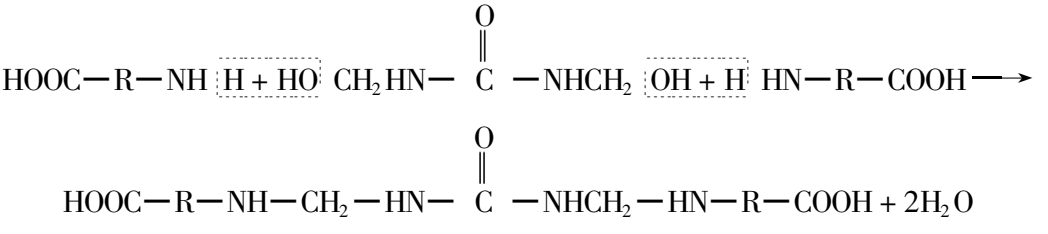


一羟甲基脲和二羟甲基脲的反应性是一样的,在酸性条件下,一羟甲基脲缩聚成线型聚合物,而二羟甲基脲则缩聚成凝胶和体型结构聚合物:





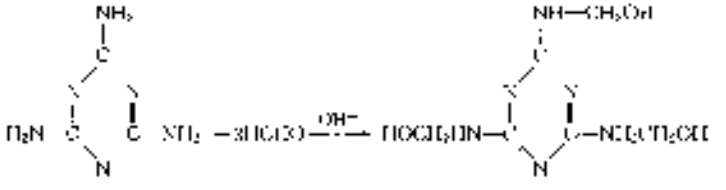
二羟甲基脲的反应性较大,所以,在鞣剂中主要应用它。为了降低二羟甲基脲在鞣制过程中的反应速度,可应用低碳醇如甲醇、乙醇、丙醇等进行醚化,以封闭羟基,使在鞣制过程中醚键逐渐破裂而释放出羟甲基脲。一羟甲基脲、二羟甲基脲和次甲基羟甲基脲都能和胶原的氨基发生反应。例如,二羟甲基脲与胶原的反应:



脲醛树脂鞣革，具有纯白、耐光、耐酸碱等优点；不足之处是吸水快、而且可能产生甲醛，使皮纤维干枯和脆裂，故常和铬盐鞣剂联合应用。

2.三聚氰胺树脂鞣剂

三聚氰胺在中性或微碱性介质中能与甲醛缩合，根据三聚氰胺和甲醛的摩尔配比、介质的 pH、反应时间和温度等的不同，可以制得由一羟甲基至六羟甲基三聚氰胺的各种衍生物；皮革生产上主要应用三羟甲基三聚氰胺及其醚化产品。三聚氰胺的羟甲基化反应如下：



生产这种水溶性良好的鞣剂，三聚氰胺和甲醛的摩尔比最好为 1∶(3～3.5)，控制 pH 为 9.0，加热 20 min 左右，随即冷却结晶、分离、干燥，即制得晶体产品。

三羟甲基三聚氰胺树脂鞣制的革，色白、丰满、紧实、耐光、收缩温度达 80～90℃，但由于在缩合过程中要释出甲醛，对成革有不良影响，所以用量宜少，并常和其他鞣剂联合应用。

为了更好的应用羟甲基树脂以及扩大其品种，可以利用许多化合物来封闭其羟甲基而加以改性。例如：

(1)用多元酸、羟基羧酸或羧基磺酸或它们的盐、亚硫酸盐等进行醚化：

$$RNHCH_2-OH+H-OR \longrightarrow RNHCH_2OR+H_2O$$

$$RNHCH_2-OH+H-OCH_2COOH \longrightarrow RNHCH_2OCH_2COOH+H_2O$$

(2)用磺酸盐、氨基羧酸或氨基磺酸或它们的盐处理：

$$RNHCH_2-OH+H-SO_3Na \longrightarrow RNHCH_2SO_3Na + H_2O$$

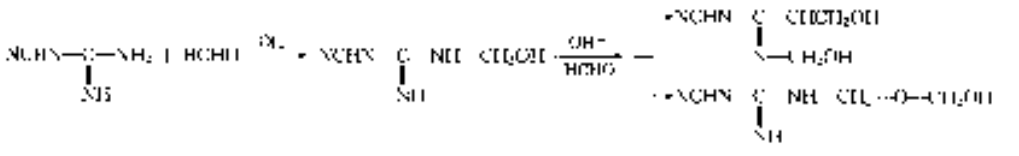
$$RNHCH_2-OH+H-NHCH_2CH_2SO_3Na \longrightarrow RNHCH_2NHCH_2CH_2SO_3Na + H_2O$$

$$RNHCH_2-OH+H-NHC_6H_4SO_3Na \longrightarrow RNHCH_2NHC_6H_4SO_3Na + H_2O$$

改性产品，特别是含有磺酸基的，具有较大的水溶性，比含羟甲基的树脂更稳定，性能更良好。

3.氰基胍树脂鞣剂

氰基肌，又名双氰胺。1mol 氰基胍和 3.6～5 mol 甲醛，在碱性溶液中可缩合成氰基胍树脂鞣剂，缩合反应式如下：



生产上可将 1 mol 氰基胍和 3.6～5 mol 甲醛投入反应器中，在 pH7 以上加热，直到不溶于水的缩合物溶解为止，然后喷雾干燥，可制成氰基胍树脂粉状鞣剂。也可将氰基胍按质量比为 84 份、38% 的甲醛溶液 292 份和硼酸钠 + 盐水（可用磷酸三钠、碳酸钠、氢氧化钠代替）1.8 份投入带有回流冷却设备的反应器中，加热回流 4h 可得产品 加热 0.5h 后，缩合物即不溶于水，继续加热后又变为水溶性的氰基胍树脂鞣剂。

氰基服和甲醛缩合，根据摩尔比例的不同，可能获得阳离子型（1∶4.5）和阴离子型（1∶4.1）树脂鞣剂。氰基胍树脂的填充性能比三聚氰胺和脲甲醛树脂都好。氰基胍甲醛树脂没有显著的鞣性，常和铬盐联合应用。

氰基胍可和三聚氰胺或脲制成混合型树脂，即改性氰基胍树脂鞣剂。例如，将配料比为氰基胍 0.35～0.60 mol、甲醛 2.5～4.5 mol、三聚氰胺 0.40～0.65 mol 和低分子中性芳烃磺酸钠 0.2～0.4 mol 的混合物投入反应器中，在 50～100℃内缩合反应 0.5～3.0 h，使溶液的 pH 不大于 5.5，树脂即沉淀析出，干燥，即得改性氰基胍树脂鞣剂成品，可作为铬鞣的预鞣剂或复鞣剂。

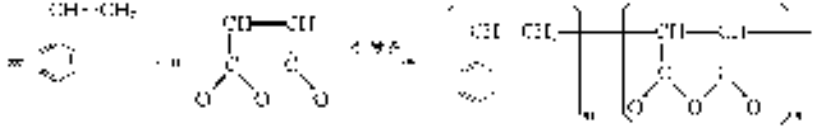
使氰基服和尿素、甲醛，在甲酸存在下进行缩合反应，可以制成阳离子型树脂，作为铬鞣的预鞣剂；DLT－6 号合成鞣剂即是按氰基胍、尿素、甲醛按 1

:1:8 的配料比合成的,用作毛皮鞣剂,鞣制毛皮使成品具有皮板轻软、毛白、洁净等优点。

4.苯乙烯 – 顺丁烯二酸酐共聚物鞣剂

苯乙烯和顺丁烯二酸酐共聚物的 20% ~ 25% 溶液使用方便,它具有加稠和起沫性能,可用作稠厚剂和乳化剂。苯乙烯 – 顺丁烯二酸酐共聚物的半钠盐,具有鞣性,可以鞣制白色和有色皮革,常和无机物鞣剂如铬鞣剂联合应用,成革丰满、粒面紧密、颜色浅淡。

苯乙烯和顺丁烯二酸酐可以用本体法或溶液法进行自由基聚合,却不宜用悬浮聚合或乳液聚合,因为在水存在下顺丁烯二酸酐极易水解。苯乙烯和顺丁烯二酸酐共聚反应式如下:



生产上多采用溶液聚合工艺,用二甲苯作溶剂,将苯乙烯精制后,按等摩尔比与顺丁烯二酸酐配料,把两种单体投入聚合釜中,加入 0.5% 的过氧化苯甲酰作引发剂,于 70℃左右反应,直至生成不溶性共聚物完全析出沉淀为止,相对分子质量 2000 ~ 7500 左右,然后过滤晾干。所得共聚物不溶于水也不溶于苯中,但能溶于含氢氧化钠的碱水中,生成可溶性的碱性盐,即苯乙烯 – 顺丁烯二酸酐共聚物的半钠盐。一般制成 20% ~ 25% 共聚物溶液,即生产上所谓的 KS – 1 号合成鞣剂。

5.丙烯酸树脂鞣剂

将丙烯酸类聚合物制成具有多羟基的水分散体,就可用来鞣革。这种聚合物上的羟基,可与胶原或铬盐相结合,具有较好的鞣性,也可以单独作为鞣剂,但成革裂面现象很严重。若将甲基丙烯酸、丙烯酸或它们的混合物与磺化油共聚的水溶性树脂鞣剂作为复鞣剂,可赋予革以极好的手感和柔软,粒面很细,耐光性很好。聚丙烯酸的合成,可由单体在水溶液中用过硫酸盐或加还原剂弓泼聚合:

$$n\,CH_2=\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}\xrightarrow[39\sim90℃]{(CH_4)_2S_2O_8}\left[-CH-\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}-\right]_n$$

生产上可采用水溶液聚合法，将单体和水通过计量泵打入聚合反应器中，用过硫酸铵和焦亚硫酸钾作引发剂，其用量均为单体质量的 0.3%，引发剂分两次间隔数分钟后加入聚合反应器内，控制聚合温度在 60℃左右，用硫酸氢钠或硫酸调节溶液的 pH 为 6.5～7.0，可得聚丙烯酸钠盐，相对分子质量为 4 万～6 万，易溶于水，配制成含固体量 30%的水溶液即可应用于鞣革，与铬或铝进行结合鞣，可改善革的外观。

（二）烷基磺酰氯鞣剂

烷基磺酰氯合成鞣剂由石油烷烃经磺酚氯化而制得，外观为微黄透明油状物，不溶于水，因这种较剂通常是由 $C_{15}$ 烷烃制备的，且磺酰氯化后更易溶解油脂。因此在使用磺酰氯类鞣剂前一般无需将裸皮预脱脂，而且经它鞣制的革一般对碱类较稳定。

烷基磺酰氯的制备方法和原理是 烃在紫外光的引发下进行磺酰氯化，反应式为：

$$RH+SO_2+Cl_2\xrightarrow{\text{紫外光}}RSO_2Cl+HCl$$

在搅拌条件下通入氯气和二氧化硫，反应温度为 50℃左右，此反应放热，故反应器必需具有冷却装置，氯气和二氧化硫的摩尔比约为 1∶1.2，取样测定反应物相对密度约为 0.2（45℃），皂化值为 260 左右时，即可结束反应。副产物 HCl 可中和吸收除去。

磺酰氯化反应是一种比较复杂的光化学游离基反应，产品中有单磺酰氯、二碳酰氯、多磺酰氯等，其中单磺酰氯为主要产品。我国所制的烷基磺酰鞣剂就是一种由液体石蜡经磺酰氯化制成的。分一产式为 $RSO_2Cl$（R 为 $C_{15}$～$C_{18}$ 烷基）。使用时，一般要和润湿剂、碳酸钠、甲醛等混合使用。

烷基磺酰氯的鞣性不大，主要以 $-SO_2Cl$ 和胶原的氨基反应生成烷基磺酰胺：

$$R-SO_2Cl+H_2N-P\longrightarrow R-SO_2-NH-P+HCl$$

胶原

生成的氯化氢要用碳酸钠或碳酸氢钠中和。

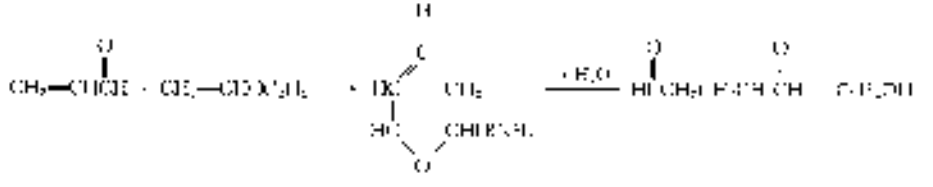
烷基磺酰氯用于鞣制手套革、服装革及其他软革，成革结实色白，容易为多数染料染色，耐肥皂和有机溶剂洗涤。

（三）脂肪醛鞣剂

具有鞣性的醛类物质有多种：甲醛、乙醛、戊二醛、丙烯醛、2－丁烯醛、乙二醛、丙酮醛（$CH_3COCHO$）、一甘醇双醛、二甘醇醛、呋喃甲醛等。其中以甲醛鞣性最强，而以戊二醛鞣制效果较好，两者都可用于鞣制皮革和毛皮，但甲醛实际使用较少，这是因为胶原和甲醛之间的反应在无水时也会进行，因此，甲醛鞣革的表面层，日久将失去其柔软性。以甲醛补充鞣制铬鞣革，能大大提高其收缩温度。

1.戊二醛鞣剂

戊二醛是一种含5个碳原子的醛鞣剂，是在双鞣－树脂鞣法基础上发展起来的，这种鞣剂已在国外使用了20多年。戊二醛是以丙烯醛和乙烯基乙醚为原料，进行加成反应得乙氧基二氢呋喃，通过蒸溜、水解得25%的戊二醛水溶液，呈淡黄色透明液体。合成反应如下：



戊二醛有芳香味，性质活泼、易挥发、聚合和氧化。戊二醛鞣性像甲醛，但反应能力较大，可独自鞣革和鞣制毛皮，常作为铬鞣的预鞣剂和复鞣剂，可获得优良的耐洗、耐汗性的成革。

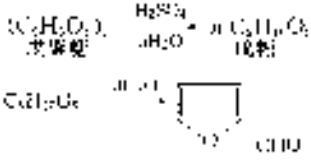
2.呋喃甲醛鞣剂

呋喃甲醛，又名糠醛。纯呋喃甲醛外观为无色液体，在空气中不稳定，在光及酸存在时很快变成黄色或暗红色。呋喃甲醛鞣剂，可单独鞣革，并可省去加油，能提高革防霉性能，用于鞣制面革。

几乎所有的植物都含有戊糖和戊聚糖，将其水解，即得呋喃甲醛，其反应式如下：

$$(C_5H_3O_4)_n \xrightarrow[nH_2O]{H_2SO_4} nC_5H_{10}O_5$$

戊聚糖　　戊糖



农副产品和农业废物如玉米芯、麸皮、棉籽皮、花生壳、甘蔗渣等均可用作制取呋喃甲醛的原料，它们的工艺过程相同，现以玉米芯为例，叙述其生产工艺过程。先将玉米芯粉碎至 1～2 cm，再拌入 6%～7%的稀硫酸，酸液比为 1∶0.4。然后在 0.5 MPa 下水解，反应时间 5 h，再经纯碱中和（pH 7.5～8），旋风分离、冷凝、蒸馏、分层、真空蒸馏而得。牛产 1 t 呋喃甲醛，约消耗含水约为 20%的玉米芯 12.5 t，93%的硫酸 0.34 t。

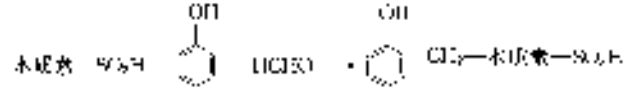
呋喃甲醛是一种重要的精细化工中间体，除用作鞣剂外，还可以用作塑料、涂料、增塑剂、医药、农药、香料等的中间体。

## 五、木素磺酸鞣剂和木素磺酸合成鞣剂

为了改进合成鞣剂的性能以及降低成本，在合成鞣剂生产中，广泛应用亚硫酸盐纸浆废液为原料，作皮革鞣剂。因为亚硫酸盐纸浆废液中含有的大量木质素磺酸是鞣革的有效成分。

应用亚硫酸盐法制造纸浆时，有大量的纤维素和木质素的水解物即木质素磺酸及其盐进入溶液中，煮浆后所得的废碱液就叫纸浆废液，其中除主要成分木质素磺酸盐外，还有其他有机和无机盐的杂质，而游离的亚硫酸和钙盐的存在对鞣革不利，常用硫酸、硫酸钠（或铵）、亚硫酸氢盐或碳酸钠等处理除去，即可制得本质素磺酸鞣剂。

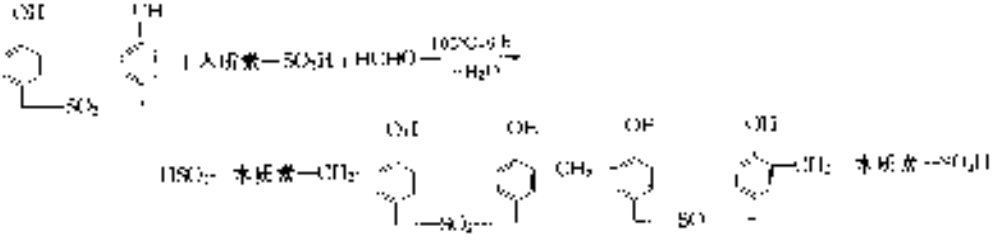
这种木质素磺酸鞣剂具有较高的分散力和稳定性，且透入速度较快，常用作分散剂。但单独鞣革的效果不十分理想，成革外观翘曲、略硬，成型不够好。工业上，常用各种芳香族合成鞣剂对其改性，以获得高性能的代替性合成鞣剂。木质素磺酸与酚醛缩合的鞣剂制备原理如下。



在搅拌下将 66 kg 木质素磺酸和 200 kg 苯酚投入反应釜内，升温到 40℃，在半小时内缓缓加入甲醛溶液 22 kg，维持温度在 80℃以下反应。亦可加入酚质量的 2%～3%的浓硫酸（用水稀释）来催化反应。即可得到改性的木质素磺酸鞣剂。

该鞣剂有较好的成型性和填充性，既可单独鞣革，也可与栲胶混合使用。

若用砜与木质素磺酸、甲醛缩合，同样可制成下列砜型合成鞣剂。



其制法是：用苯酚制备二羟基二苯砜，然后将亚硫酸盐法纸浆废液在 110℃与其混合，纸浆废液用量为苯酚质量的 385.5%。混合后，冷却至 65℃，再加入甲醛（30%），用量为本酚量的 38.5%，不断搅拌，升温至 105℃，反应 6 h 即成。

这种用二羟基二苯砜、亚硫酸盐纸浆废液及甲醛缩合成的合成鞣剂，为代替型的。鞣性与天然鞣剂相仿，成本较低。在单独使用时，得革率很大，成革坚实，手感丰满，适合制作底革，代替栲胶使用。它的渗透性并不太快，其主要效用是增加革重，而分散植物鞣剂及溶解沉淀的作用均不显著。用它单独鞣革，颜色为浅棕色，成革对光稳定，染色性能良好。

## 六、无机鞣剂和植物鞣剂

### （一）无机鞣剂

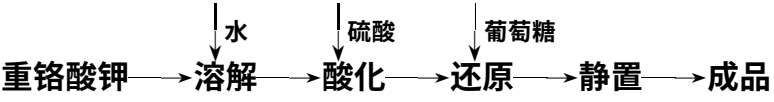
很多种无机盐对蛋白质都有或多或少的结合作用，但是有工业价值、可以作为鞣剂使用的无机盐并不多，只有铝、铁、铬、钛、锆等少数几种元素的化合物。铝盐和铁盐是使用得最早的无机鞣剂，但是它们各有其难于克服的缺

点，如铝鞣革不耐水洗，铁鞣革不耐贮存，所以当发现铬盐具有很优良的鞣性之后，它们便不再单独作为鞣剂使用。目前锆盐鞣剂主要用可溶性硫酸锆和硅酸锆钠，钛鞣法还处于研究阶段。在各种无机鞣剂中，最优良的是三价碱式铬盐，如碱式硫酸铬，用它鞣成的革，耐水洗、耐贮存、有最好的耐湿热稳定性，是制造轻革的最好材料，目前还没有找到任何可以取代它的鞣剂。

铬鞣剂的制备通常是将六价铬的重铬酸钾盐或钠盐还原成三价铬化合物而得到。因二价和六价铬不具有鞣性。还原剂种类很多，但目前使用得最好最普遍的是糖类，如工业葡萄糖或一般食用糖。在还原反应中还要加些硫酸，其作用是生成碱式硫酸铬和硫酸钾。反应方格式为：

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 + C_6H_{11}O_6 \longrightarrow Cr(OH)SO_4 + K_2SO_4 + CO_2 + H_2O$$

工艺流程如下：




工艺操作 在一个足够大的耐酸容器中，把重铬酸钾 100 kg 用自重 2～3 倍的水溶解，在搅拌下慢慢加入 94 kg 浓硫酸(98%)。然后再把事前溶解于自重 20 倍左右的葡萄糖(其量为 $K_2Cr_2O_7$ 的 25%)溶液以细流状慢慢加入，并不断搅拌。最初的反应十分猛烈，温度迅速上升到 100℃左右，溶液沸腾，产生大量的 $CO_2$ 和水蒸气，其中挟带着很多重铬酸溶液的微粒，四处飘溅。因此，为了安全，配制铬鞣剂应在带有自动搅拌装置的密闭设备中进行。随着反应的进行，溶液由橘红色逐渐变为深绿色，反应即告完成，然后放冷，静置数天即得成品。

(二)植物鞣剂

将植物的皮、木，如树皮用水浸提、浓缩、干燥后的物质，主要含有多元酚类化合物，是植物鞣剂的主要成分。现在一般认为多元酚与胶原分子发生氢键结合而完成鞣制过程。这种植物鞣剂一般是剧成栲胶后再在制革厂使用，不同植物鞣剂用于鞣制不同的革。一般来说，植物鞣剂适合鞣制底革、重革、装具革等。但其制备方法基本相同 植物(根、皮、叶等)→粉碎→浸提→净化→浓缩→干燥。

这里简介一种利用废树皮、果壳等制备栲胶的方法。将废树皮、果壳等切碎，粒径为小于 0.5 cm，装入事先做好的竹篓或麻袋里浸入锅内，可采用多

锅循环浸提。水温约为 75 ~ 80℃，不断翻搅。浸提浓度一定时即可送入浓缩锅，取样测定浓缩液，其含水量约为 35% 以下，放入干燥器中，于 70 ~ 80℃ 下加热脱水，烘干后，即得含水量为 15% 左右的固体栲胶。成品外观为棕黑色粉状或块状，略带酸性，具有涩味，能溶于水、乙醇、丙酮。

## 第三节　合成加脂剂生产工艺设计

皮革加能是皮革生产中的一个重要环节。皮革通过与加脂剂作用，可使其具有适宜的柔软、丰满、坚韧、防水、抗折、抗磨等特性。这是由于加脂剂能够渗透到皮革胶原纤维之间，起到润滑和增塑的作用，使分子链及链段易于运动。加脂剂种类很多，目前常用的有：

加脂剂 —
- 天然油脂：鱼油、牛油、牛蹄油、猪油、植物油
- 矿物油：机油、石蜡、液体石蜡
- 合成加脂剂：合成牛蹄油、烷基磺酚氯、阳离子加脂剂等

其中，合成加脂剂是皮革加脂剂中的主要部分，它有如下优点：①加脂后的皮革具有耐光性，日久不变黄；②渗透性好，对脂肪有一定的溶解能力，加脂后皮革表面不会出现油斑；③具有一定的防霉作用；④与皮革结合能力强，长期存放不易脱掉；⑤对酸碱性溶液及硬水稳定；⑥助软能力强，但不显油腻。所以本节将着重介绍合成加脂剂。

### 一、氯化石蜡

氯化石蜡、又称合成牛蹄油，具有优良的加脂性能，与皮纤维结合力强，所以它广泛应用在各种皮革的加脂。用它处理后的皮革柔软、丰满、不显油腻，具有一定的耐光性，而且可使皮革的透水性显著降低。

以液体石蜡即 $C_{13} \sim C_{17}$ 饱和烷烃为原料与氯气在光的作用下进行氯化反应，生成氯化石蜡。反应式如下；

$$RH + Cl_2 \longrightarrow RCl + HCl$$

石蜡　　氯化石蜡

氯化石蜡的生产工艺流程如图 7－4。①将石蜡液通过计量槽放入氯化反应器，石蜡放入量是反应器容量的 70%。②开启反应器内日光灯，并通入氯气。调节液氯钢瓶针形阀使汽化器内氯气压力维持在 196.14 kPa。打开流量计控制阀，使 $Cl_2$ 保持一定流量，并打开冷却装置，使反应温度控制在 40～60℃。③开动尾气吸收系统抽风机和水流喷射泵，排除反应器内的氯化氢和未反应的氯气，并打开盐酸回收塔的喷淋水，吸收 HCl。④在操作过程中，检查氯化石蜡相对密度及氯含量，当达到所要求的氯含量时，停止通氯，并关闭反应器内冷却水和日光灯。⑤将反应完的氯化石蜡打入脱气塔，脱气 3～4 h，除去其含有的氯化氢和未反应的氯气。⑥将经过脱气的氯化石蜡在 100℃左右，边搅拌边加入 40%烧碱液，中和至 pH 6～7，出料过滤即得成品。

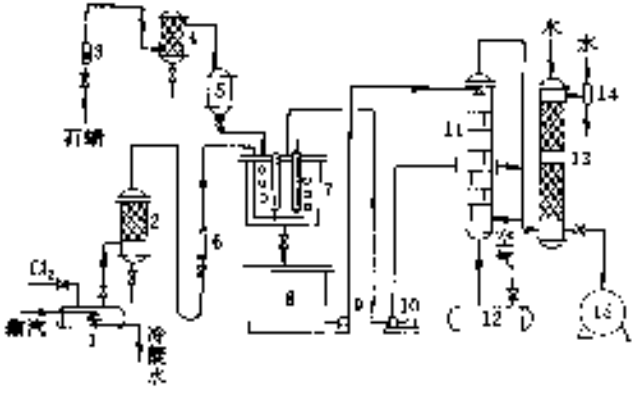



图 7－4　间歇法氯化石蜡生产工艺流程

1－汽化器；2－缓冲干燥器；3、6－流量计；4－石蜡干燥器；
5－石蜡计量槽；7－反应器；8－贮槽；9－泵；10－抽风机；
11－脱气塔；12－氯化石蜡贮槽；13－吸收塔；
14－水流喷射泵；15－盐酸贮槽

## 二、合成脂加脂剂

合成脂是皮革和毛皮工业中广泛采用的另一种比较好的合成加脂剂，它可以用于各种类型的皮革的加脂，加脂以后的皮革，革身柔软，板面丰满有弹性，成品无油腻现象，革的粒面和绒里均有光泽。这种加脂剂还可降低皮革的吸水量，提高皮革的防水性。

合成脂类加脂材料可分为两个品种，一个是合成脂本身，它是一种非水

溶性的软蜡状产品,可以与其他天然油脂或代替性合成油混合应用于植鞣底革和结合鞣革的干加油,或与其他磺酸化油脂一起用于铬鞣革乳液加油。另一个产品是直接把合成脂加工成乳化性加脂剂,它使用方便,主要应用于猪皮服装革和山羊皮手套革等柔软轻革的加脂方面。下面以乳化性合成脂加脂剂为例介绍合成脂的制备原理及工艺。

合成脂的制备原理是:①合成脂肪酸与乙二醇在以硫酸为催化剂条件下进行酯化反应。②将酯化后的产物与脂肪酸的皂类和乳化油混合即可得到乳化性合成脂加脂剂。反应方程式如下:

$$2RCOOH + HOCH_2CH_2OH \rightleftharpoons R-COOCH_2CH_2O-CO-R + 2H_2O$$

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

生产工艺流程如图 7-5 所示。

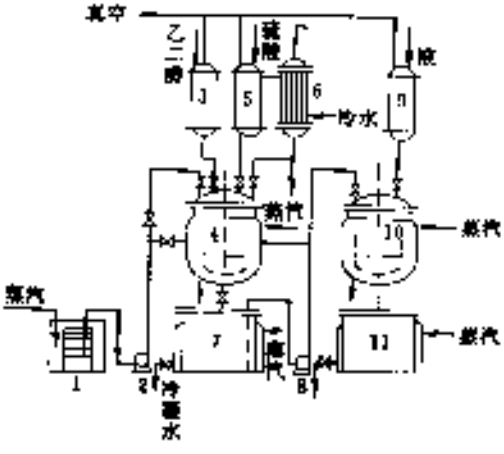



图 7-5 合成脂加脂剂生产工艺流程

1-预热槽;2、8-泵;3-乙二醇高位槽;4-酯化反应器;

5-硫酸高位槽;6-冷凝器;7-合成脂贮槽;

9-碱液高位槽;10-皂化反应器;

11-加脂剂成品贮槽

(1)酯化 将合成脂肪酸放入预热槽中,直接通入蒸汽加热,使合成脂肪酸完全熔化。熔化后的脂肪酸用泵输送到酯化反应器中。利用真空泵将乙二醇和硫酸分别抽入高位槽中,打开酯化反应器夹套的蒸汽加热,使釜内合成脂肪酸升温至 110~130℃,蒸除其中水分后,将硫酸高位槽的硫酸约 2/3

加入反应釜中，开始滴加乙二醇，当滴加至乙二醇约余 1/3 时，再将其余的 1/3 硫酸全部加入反应釜中。这时反应物温度控制在 130～135℃，继续反应，伴随着反应有大量的水从分水器中流出，流入水接收槽内。反应一个多小时后，脱出的水分逐渐减少，继续升温至 150～160℃反应，直至脱出的水量大约接近理论出水量，并分析其酸值在 25mg/1g 酯以下，反应完成即停止加热。并关闭加热蒸汽而改为通入冷却水，使反应物料降温至 120℃停止搅拌，放入合成脂贮槽。

(2)皂化和乳化　将酯化产物从合成脂贮槽中用泵打入皂化反应器内(皂化反应器是一个带有搅拌器和加热装置的耐酸搪瓷反应锅)，再加入已经熔化的部分合成脂肪酸，其量为合成脂的 23%，开动搅拌器，保温于 80～90℃，由碱液高位槽以细流加入 20%浓度的烧碱液，其量为皂化用合成脂肪酸的等摩尔数。加碱速度不能太快，如有大量泡沫产生可暂停加碱，避免因加碱过快出现溢锅现象造成危险。维持这样操作直至加完全部碱液，碱液加完后，温度控制在 70～80℃，搅拌 0.5 h，加入硫酸化蓖麻油和烷基磺胺乙酸钠乳化剂。加入量各占成品组成的 10%和 20%。加完后继续搅拌 1 h 即得成品。

## 三、阳离子加脂剂

阳离于加脂剂大部分是由阳离子表面活性剂和代替性油脂或中性油脂所组成，而比较好且应用广泛的阳离子表面活性剂通常为季铵盐，代替性油脂则主要是氯代烃或其他矿物油。下面以主要成分为烷基三甲基氯化镀和氯化石蜡的加脂剂为例说明阳离于型加脂剂的性能和制备工艺。

烷基三甲基氯化铵和氯化石蜡加脂剂，外观为乳白色粘稠液，具有较强的乳化能力，室温下能在水中很好乳化，对温度和电解质均稳定，对革的渗透力强。加脂后的革柔软、丰满、弹性好，且面革粒面清晰、色泽鲜艳、有丝光感。其不足是乳液稳定性稍差，并有异味。

该加脂剂是氯化石蜡和烷基三甲基氯化铵组成的混合物，是由液体石蜡、液氯、三甲胺等合成而来的，反应式为：

$$RH + Cl_2 \longrightarrow RCl + HCl$$

$$RCl + N(CH_3)_3 \longrightarrow [RN(CH_3)_3]^+ Cl^-$$

烷基三甲场氯化铵和氯化石蜡加脂剂的生产工艺流程如下(图 7 – 6)。

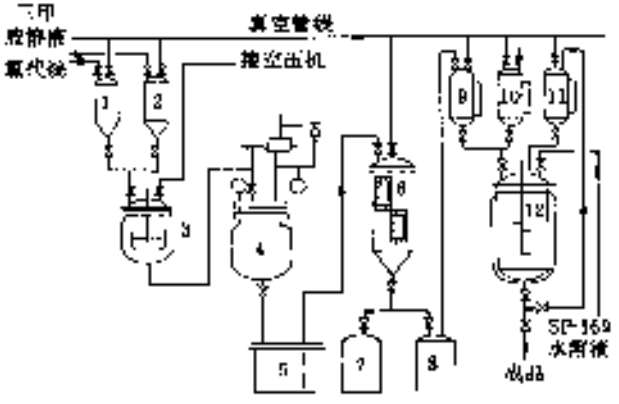



图 7 – 6　阳离子加脂剂生产工艺流程

1 – 氯代烷高位计量槽;2 – 三甲胺溶液高位计量槽;
3 – 混合罐;4 – 高压反应釜;5 – 反应物贮槽;
6 – 分层器;7 – 废水贮槽;8 – 阳离子液贮槽;
9 – 阳离子液高位计量槽;10 – 氯化液蜡高位计量槽;
11 – 油相物料高位槽;12 – 成品配制罐

(1)季铵盐的制备　将 114kg 氯化石蜡和 14 kg 三甲胺溶液(30%)在混合罐中搅拌 5 min,然后将混合后的物料打入高压反应釜,加热,控制反应温度为 240℃ ± 15℃,反应釜表压 3.14 ~ 3.54 MPa,反应 3 h,停止加热,当压力表压力为零时,将物料放入分离器静置分层至物料透明为止。取上层液得烷基三甲基氯化铵 105 kg(含量 30%以上为合格)。

(2)阳离子加脂剂的配制　将上述制得的上层液体 20 kg(合格品)放入配制罐中,在搅拌下将 80 kg 氯化石蜡分批加入混合,继续搅拌 30 min 制成油相。再将 40 kg 30 ~ 40℃的水和 10 kg 破乳剂 SP – 169 加入一配制罐中搅拌至完全溶解,制成水相。然后将油相在搅伴下缓缓加入水相中,搅拌 30 min 得白色粘稠乳液即为成品。

# 第四节　涂饰剂合成工艺设计

经过鞣制、染色、加脂、干燥以后的皮革，除少数新产品，如绒面革、劳保手套革、底革等不需要涂饰外，大多数产品，如正面革、修饰面革、苯胺革、美术革等必须进行涂饰。

皮革涂饰的目的是：①增加皮革的美观和提高皮革的耐用性能。未经涂饰的革，粒面粗糙，缺乏光泽，颜色不鲜艳 经涂饰后，革面光滑，有光泽，颜色鲜艳且均匀一致，更加美观。另外，皮革经过涂饰后，在其表面形成了一些保护性涂层，这层涂层具有耐热、耐寒、耐水、耐有机溶剂、耐干湿擦、耐碰擦等各种优良性能。所以涂饰后的成品不易沾污，即使沾污，也容易擦掉，便于保养。②修正皮革表面上的缺陷，使次皮能够做成好革；从而提高皮革的使用价值和扩大皮革的使用范围。③采用各种涂饰剂和不同的涂饰方法，把皮革制成各种颜色的革，从而增加成革花色品种。可见皮革涂饰在皮革制造过程中是一个非常重要的程序，皮革涂饰质量的好坏，对面革质量，特别是对其外观质量影响很大。在涂饰过程中使用的对皮革起着修饰、美化作用的化学品称为皮革涂饰剂。

皮革的涂饰一般由三层组成，即底涂层、颜料层和光亮层。底涂层必须非常柔软，能够不太深的渗入革面内，有牢固的粘着能力，同时又能保持皮革粒面原有的柔软性和弹性。颜料层要求具有一定的弹性和耐磨性。光亮层要求手感优良，光泽柔和，耐磨、耐热、耐鞋油并具有弹性。

涂饰剂的主要成分为成膜剂和颜料。颜料的功用是着色和遮盖皮革表面。成膜剂的功用是将颜料固定于表面。根据涂饰剂中成膜剂的不同，常用的涂饰剂主要有以下几类：

涂饰剂
- 合成涂饰剂
  - 丙烯酸树脂乳液涂饰剂
  - 聚氨酯涂饰剂等
- 人造涂饰剂 — 硝化棉乳液涂饰剂
- 天然涂饰剂 — 酪素涂饰剂

## 一、成膜剂合成工艺

成膜剂也可称为粘合剂，它是皮革涂饰剂的主体，是大然或合成的高分子物质。例如乳酪素、硝化纤维、丙烯酸树脂及聚氨酯等，它的主要作用是在皮革表面形成均匀透明的薄膜。这种薄膜不但自身可以和皮革牢固地粘着，并且还可将皮革涂饰剂的其他组分同时固着在皮革表面，所以成膜剂也可以看作一种粘合剂。

成膜剂所成之膜必须具有一定的弹性、延伸性、光泽、透气性和物理机械强度，还应有一定的耐热性，热时不发粘，冷时不脆裂，不易老化变质等性质。不同涂饰剂中的成膜剂性能差异甚大，而同一成膜剂亦可因加入其他物质改性而表现出不同性能。

### （一）乳酪素成膜剂

乳酪素又称干酪素，普遍存在于动物乳中，牛乳中约含 3%。它是一种高分于磷蛋白质，其化学构成大致可用下式表示：$C_{170}H_{268}N_{42}PSO_{51}$，其相对分子质量约 75000～375000。工业用乳酪素主要来源于脱脂牛乳。将脱脂牛乳加热至 35℃时加入稀盐酸或稀硫酸，调节 pH 至 4.60 左右，则乳酪素可以完全沉淀 然后压去水分，烘干，磨成粉状，呈淡黄色细粒或粉末，即为工业用乳酪素。乳酪素并不具有好的成膜性，实际上只是形成凝胶，而且凝胶较脆硬，因此在涂饰应用时，常加入硫酸化蓖麻油、甘油等增塑剂，使之成膜柔软。为了从根本上克服乳酪素凝胶的脆性，近来采用改性物质来改变乳酪素的分子结构，所用的改性剂主要是丙烯酸酯或己内酰胺等。

乳酪素成膜的优点是与皮革的胶合力较强，形成的薄膜比较耐温，涂层具有透气性和不受有机溶剂的侵蚀等。不足的是乳酪素形成的薄膜脆硬，延伸性小，容易产生散光裂浆等。

### （二）丙烯酸树脂乳液成膜剂

丙烯酸树脂是以丙烯酸单体为主的高分子聚合物，系由多种丙烯酸酯的单体经乳液共聚而成的。涂饰用的丙烯酸树脂，外观为白色乳液，它的特点是粒子细、粘着力强、具有良好的成膜性能。同时，形成的薄膜透明、柔韧、富有弹性。用它涂饰皮革，其涂层耐光、耐老化、耐干湿擦性能优于乳酪素涂饰

剂；而透气性、透水性则优于硝化纤维和聚氨酯涂饰剂。所以，是目前正面革涂饰的主要成膜物质，常与乳酪素溶液、颜料膏等组分配合，构成“丙烯酸树脂—乳酪素”涂饰剂，用于正面革、修面革的各层涂饰。

丙烯酸树脂，一般是线型结构，所以对温度较为敏感，高温发粘，低温发脆，不耐有机溶剂，这些是丙烯酸树脂的主要缺点。近年来为改善丙烯酸树脂的缺陷，研制一些新的改性丙烯酸树脂，即在丙烯酸单体聚合中加入含有两个以上官能团的化合物，使聚合物能形成立体网状结构。由于共聚物变为体型分子，提高了机械强度、耐水、抗有机溶剂性，降低了薄膜对温度的敏感性。

(1)聚丙烯酸酯乳液成膜剂　聚丙烯酸酯乳液，是由单体的自由基型加成聚合反应完成的，一般由链引发、链增长和链终止等基元反应组成。此外，还可能伴有链转移反应。

乳液聚合是液态的乙烯基单体或二烯烃单体在乳化剂存在下分散于水中成为乳状液，此时是液—液乳化体系；然后在引发剂分散生成的自由基作用下，液态单体逐渐发生聚合反应，最后生成了固态的高聚物分散于水中的乳状液，此时转变为固－液乳化体系。这种固体微粒的粒径在 1 $\mu$m 以下，静置时不会沉降析出。

在丙烯酸乳液聚合中，常采用的单体有丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等；工业上采用的乳化剂多数是 $C_{12} \sim C_{18}$ 烷基的硫酸盐、磺酸盐或脂肪酸盐，如十二醇硫酸钠等。

在乳液聚合过程中，乳化剂的用量与其相对分子质量、单体用量、要求生产的胶乳粒子的粒径大小等因素有关。增加乳化剂用量，反应速度加快，但回收反应单体时，容易产生大量泡沫而使操作发生困难。因此，一般用量为单体质量的 5% 以下。丙烯酸酯乳液聚合的聚合引发中心主要在水相中，因此要求使用水溶性的引发剂如过硫酸铵、过硫酸钾等。作为涂饰用的丙烯酸酯乳液，其乳液聚合配料可参考表 7－2。

表 7－2　聚丙烯酸酯乳液成膜剂配料质量比

| 树脂品种 | Ⅰ | Ⅱ | Ⅲ | 树脂品种 | Ⅰ | Ⅱ | Ⅲ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 丙烯酸甲酯 | 50 | 50 | 60 | 十二醇硫酸钠 | 1 | 1 | 1 |
| 丙烯酸丁酯 | 50 | 50 | 30 | 过硫酸钾 | 0.075 | 0.079 | 0.2 |
| 丙烯酸 | — | — | 2 | 渗透剂 JFC | — | 2 | — |
| 丙烯腈 | — | — | 8 | 去离子水 | 配成总团体含量质量分数为 40% 的乳液 | | |

丙烯酸丁酯－丙烯酸甲酯共聚物乳液成膜剂的生产工艺流程如图 7－7 所示。①将乳化剂十二烷基硫酸钠和引发剂过硫酸钾分别用少量蒸馏水溶解备用。②将丙烯酸甲酯和丁酯分别用真空泵抽入各自的洗涤槽中，并加入等量的质量分数为 1% 的氢氧化钠水溶液，搅拌数分钟后静置 2 h，分去下层水溶液，上层单体再用蒸馏水洗涤一次。③将洗涤好的两种单体、乳化剂和蒸馏水依次抽入乳化器中。搅拌，在室温下乳化 40 min。④乳化完毕，将乳化器中的物料抽至聚合反应釜中，开始加热升温。内温达 55℃，将过硫酸钾水溶液抽至引发剂高位槽，开始滴加引发剂，于 20 min 内加入全量的 3/5。在 78℃以下进行聚合反应。⑤反应放热，温度上升，此时可用夹套冷却水调节反应温度在 88～90℃。放热结束后，当内温降至 85℃时在 5～10 min 内加完剩余的 2/5 的过硫酸钾溶液。并在 85℃±0.5℃保温反应 1.5～2 h。⑥保温结束后，打开真空泵使反应釜真空度控制在 46.66～53.33 kPa，抽游离单体 30 min。冷却至 45～55℃，用氨水调节至 pH 4～5。取样分析，然后放料过滤，校正总固体含量后包装。

(2)改性丙烯酸树脂成膜剂　对丙烯酸树脂的改性，主要目的在于克服它“冷脆热粘”不耐有机溶剂的缺点，以改善涂层的性能。丙烯酸树脂的改性途径有如下两种：①共聚法改性，其一为使用增塑剂(挥发性小的低分子)增加链段的润滑性，并使某些组分优先溶剂化，从而改进薄膜性能；二是选择不同性质的单体，调整比例，进行共聚，以获得成膜性能软硬符合要求的高聚物。这种改性，前者为外增塑，后者为内增塑。②交联法改性，此法系借交联剂的作用，使线型高聚物的分子链之间形成体型交联，降低其对温度的敏感性，或提高抗溶剂性能。实践表明，交联法改性效果更佳。

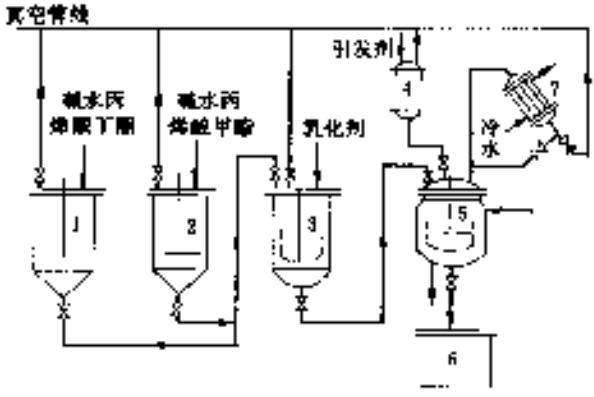



图 7－7　丙烯酸丁酯－丙烯酸甲酯共聚物生产工艺流程

1－丙烯酸丁酯洗涤罐；2－丙烯酸甲酯洗涤罐；3－乳化罐；
4－引发剂高位槽；5－聚合反应釜；6－成品贮槽；7－冷凝器

在丙烯酸树脂的交联改性过程中，所用的含有两个以上官能团的化合物，称为改性剂。改性剂对丙烯酸树脂薄膜性能有较大影响，故选择适宜的改性剂尤为重要。实践表明，用甲醛－丙烯酰胺为改性剂的效果较为理想，改性后的树脂薄膜“冷脆热粘”性能获得明显改善，其脆裂温度在－20℃以下，90℃熨平不粘板。丙烯醛具有毒性，不宜选用。例如，皮革厂应用的 FX－1 丙烯酸树脂乳液，就是甲醛－丙烯酸胺改性丙烯酸酯共聚物，其乳液稳定性好，涂层具有高强度、耐温达－30～40℃之特点。

根据皮革涂饰的需要，最为理想的改性丙烯酸树脂应符合这样的要求：在树脂乳液中，线型分子上能产生交联反应的亲水基团因被水化膜包围而很少交联，而在干燥过程中，随着水分子的失散，交联反应逐渐增加。这样，在涂饰过程和干燥前，对树脂薄膜保持一定的塑性，而完全干燥后，转变成疏水的网状结构，因而赋予涂层以较好的耐干、湿擦及耐热、耐寒性能。

（三）聚氨酯乳液成膜剂

聚氨酯是一种新兴的涂饰材料，系皮革涂饰剂的成膜材料，兼有光泽剂的功能。聚氨酯所成薄膜柔软平滑、光泽宜人，并且有耐磨擦、耐曲折、耐老化、耐热、耐寒及抗溶剂等优良性能，是制革工业用于革面涂饰的理想涂饰成膜材料之一，其缺点是透气性较差，成本较高。

聚氨酯是聚氨基甲酸酯的简称，是由二元或多元异氰酸与二元或多元羟

基化合物作用而成的高分子化合物的总称。在其分子结构中含有氨酯键(NHCO—O—)。除此以外,还含有其他键,如醚键、酯键、脲键、脲基甲酸酯键、油脂的不饱和双键等。

近些年来,在研制聚氨酯水乳液方面已有了较大的进展。用聚氨酯水乳液涂饰皮革,操作简单,可简化涂饰工艺。目前,聚氨酯涂饰剂用于高光泽革,“易保养”擦洗革和新颖“湿光”革的涂饰。

制造聚氨酯所采用的二异氰酸酯主要有甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和己二异氰酸酯(HDI)三种。主要的二元或多元羟基化合物有聚酯型和聚醚型两大类。异氰酸酯与聚酯或聚醚反应即生成聚氨酯,反应通式可表示如下:

$$n\mathrm{HO-R-OH} + n\mathrm{O{=}C{=}N-R'-N{=}C{=}O} \rightarrow (\mathrm{O-R-CO-NH-R'-NH-CO})_n$$

聚酯或聚醚　　异氰酸酯　　聚氨酯

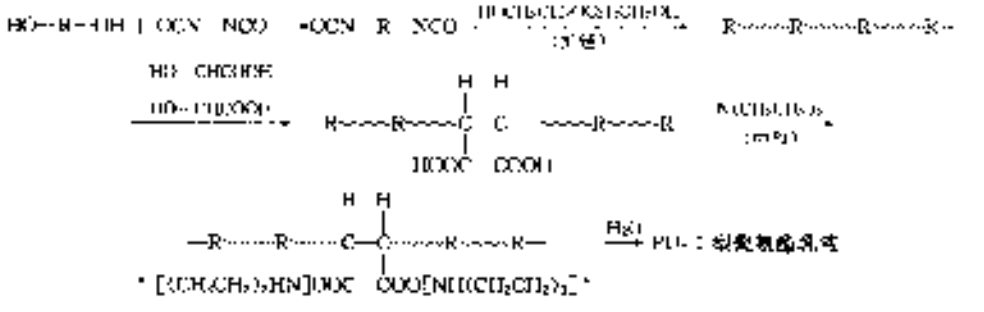
聚氨酯成膜剂按其水溶性可分为溶于水的乳液型聚氨酯和不溶于水的溶剂型聚氨酯两种。二者所形成的膜都具有优良的粘结性、弹性、柔软性、光滑性和耐磨耐久性。但乳液型除了具有溶剂性聚氨酯的优异性外,还由于用水代替溶剂,把聚氨酯分散于水中,制成水乳液,具有价格便宜,使用简单,操作安全,减少污染等优点,因而近年来发展非常迅速。

聚氨酯乳液的制备分为两大类,一类是利用乳化剂和乳化技术,把聚氨酯分散于水中形成乳液的外乳化法。使用这种方法必须注意选择适合的乳化剂,采用强有力的机械分散法,在聚氨酯分子中不应含有游离的 NCO 基,以免它与水分子反应导致乳液不稳定。另一种方法是采用能同聚氨酯预聚体的 NCO 基发生反应,且带有成盐亲水基团的物质与预聚体反应生成一种亲水的“聚氨酯盐”,这种盐再借机械作用而形成乳液。这种方法称为内乳化法。这两种类型的乳液又都可以分别制成阳离子、阴离子和非离子型。目前,聚氨酯乳液成膜剂通常采用内乳化法制备。

(1)聚氨酯乳液反应原理　聚氨酯乳液成膜剂,目前正处于开发阶段,尽管工业上已经应用,但与其他乙烯类乳液相比,由于价格较高,技术上还存在一些问题,有待研究解决。

PU－I 型聚氨酯乳液是阴离子型乳液成膜产品。阴离子型乳液比阳离子型乳液对电解的稳定性好,与颜料的相溶性也较大,特别适合于皮革工业

用的成膜剂。PU－I型乳液是以己二酸、乙二醇线型聚酯和己二酸、一缩二乙二醇、甘油文化聚酯，同甲苯二异氰酸酯（TDI）反应生成预聚体，再以一缩二乙二醇为扩链剂，以酒石酸为成盐亲水组分，三乙胺为中和剂制成的水乳液。PU－I型聚氨酯乳液是由不同相对分子质量和不同结构的聚合物组成的混合物。其反应机理如下。



在羟基化合物的组成中使用了支化聚酯、线型聚酯和扩链剂一缩二乙二醇，支化聚酯含有少量甘油的组分（甘油∶己二酸的摩尔比为1∶24），该组分中的三官能团能提高成膜的耐水、耐热和拉伸强度，但成膜能力差。线型聚酯的成膜能力好，但成膜强度低、弹性差。扩链剂组分对聚酯来说链段较短，因此扩链组分增加到一定程度时影响成膜能力，但对提高膜的机械强度有好处。采用这三种羟基化合物可取长补短，达到预期效果。乳液生产过程中－NCO与－OH之比理应相等，但在实际上，－NCO基稍微过量，主要因为引进成盐的亲本组分原料中的水分会消耗－NCO基。反应物中的－COOH含量一般控制在质量分数为2.5%左右，因－COOH含量过高会使乳液的亲水性增强，稳定性增高，但成膜的耐水解性能下降。

由于PU－1型聚氨酯乳液是含有少量支化结构的线型高分子化合物，在大分子链中引进了成盐基团，依靠这种成盐基团的亲水性可以很容易地在水中分散成乳液。但成膜后这种亲水基团如未被破坏，会使成膜的耐水解性较差，故要提高膜的耐水解性，必须使其发生化学交联形成网状结构。因此除乳液本身含有的三官能团羟基以及游离－NCO基与水反应产生交联外，在乳液涂膜过程中还可采用甲醛溶液进行交联。

（2）PU－1型聚氨酯乳液成膜剂生产工艺　将羟值为62、酸值＜1的线型聚酯二元醇13.9 kg与羟值为60.4、酸值＜1的支化聚酯（三元醇）7.22 kg，

加入聚合反应器中，搅拌升温，物料溶化后开始反应。当反应温度升至120℃时，在真空度为 8.0 kPa ~ 13.3 kPa 条件下开始脱水，脱水 0.5 h。然后降温至 60℃时缓缓加入甲苯二异氰酸酯(TDI)，控制反应温度不超过 100℃。从加完 TDI 开始计算保温时间，在 80℃下保温反应 1 h，制成含游离异氰酸酯基的预聚物。在预聚物中添加扩链剂一缩二乙二醇 1.655 kg，继续保温 80℃反应 3 h。将扩链后的预聚物降温至 50℃，然后加入由 1.473 kg 酒石酸与 39 kg 丙酮组成的酒石酸丙酮溶液，升温至 55 ~ 60℃，回流保温 1 h，然后用 65 kg 丙酮稀释，将溶液冷却至室温，慢慢加入由 1.014 kg 三乙胺与 7.8 kg 丙酮组成的三乙胺丙酮溶液，搅拌均匀后放入乳化器中。于室温下，以 400 ~ 500 r/min 的速度进行搅拌，缓慢加入蒸馏水，开始时树脂透明，然后变成白色糊状物，加水到一定程度后开始变稀，最后制成乳状液。将此液体放入蒸馏釜中，搅拌，当温度升至 55 ~ 60℃时，开始抽真空，控制真空度为 54.65 ~ 61.32 kPa，蒸出丙酮，蒸馏时间大约为 1.5 h。最后测 pH，合格后出料包装(工艺流程参见图 7 - 8)。该乳液产品外观为白色，含固体 25%，粘度为 0.005 ~ 0.006 Pa·s(25℃)，pH 为 7 ~ 8，贮存稳定，可达半年以上。用于皮革涂饰，涂层具有耐寒、耐热、耐溶剂、耐干湿擦等性能，而且手感、光泽均好。

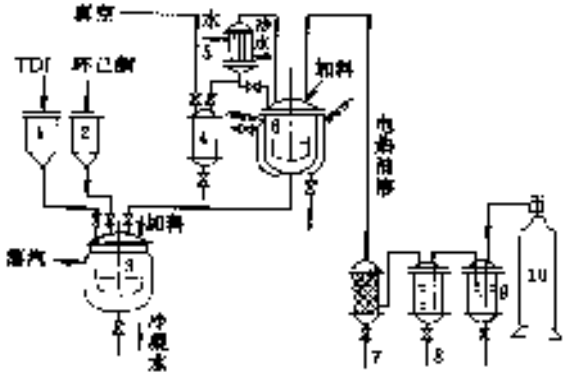



图 7 - 8　聚氨酯乳液生产工艺流程

1 - TDI 高位槽；2 - 环己酮高位槽；3 - 聚氨酯反应釜；4 - 接收器；5 - 冷凝器；
6 - 聚酯反应釜；7 - 氯化钙过滤器；8 - 碱性没食子酸贮罐；9 - 硫酸铜溶液贮罐；10 - 氮气钢瓶

## 二、制革专用涂饰剂

### (一)改性丙烯酸树脂涂饰剂

改性丙烯酸树脂系改性剂与多种丙烯酸酯单体,经乳化共聚而成的高分子化合物。产品因共聚单体、改性剂和配料比的不同而异。改性原理如前所述。

(1)原材料配比　改性丙烯酸树脂的配料(质量比),列出三例,参见表 7 – 3。

表 7 – 3　改性丙烯酸树脂涂饰剂的原料配比(质量比)

| 原　料 | Ⅰ | Ⅱ | Ⅲ | 原　料 | Ⅰ | Ⅱ | Ⅲ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 丙烯酸丁酯 | 75 | 75 | 73 | 甲醛 | 5 | 5 | 2.8 |
| 丙烯酸甲酯 | 25 | — | — | 十二烷基硫酸钠 | 1.4 | 1.4 | 1 |
| 丙烯腈 | — | 25 | 23 | 过硫酸按(钾) | 0.19 | 0.19 | 0.3 |
| 丙烯酸(100%计) | 1 ~ 5 | 1 ~ 5 | 1 | 蒸馏水 | 230 | 230 | 150 |
| 丙烯酰胺 | 3 ~ 8 | 3 ~ 8 | 3 | | | | |

(2)生产工艺　采用乳液聚合滴加工艺,单体和改性剂同时滴加,聚合温度控制在 85℃ ± 3℃,滴加时间 3 ~ 3.5 h,保温反应 2 h。

(3)改性丙烯酸树脂涂饰剂产品质量指标　改性丙烯酸树脂涂饰剂产品质量指标参见表 7 – 4。

表 7 – 4　改性丙烯酸树脂涂饰剂产品质量指标

| 型　　号 | J1 – 2 | J1 – 3 | $B_N$ |
|---|---|---|---|
| 产地 | 北京 | 北京 | 上海 |
| 外观 | 白色乳液 (带黄光) | | 白色乳液 |
| 固含量/% | 30 | 30 | > 38 |
| pH | 3 ~ 4 | 3 ~ 4 | 6.5 ~ 7.0 |
| 未反应单体/% | < 2 | < 3 | < 3 |
| 薄膜溶胀度(丙酮) | 65 ~ 80/40 | 65 ~ 75/40 | |
| 薄膜耐热耐寒性/℃ | < – 30 | < – 25 | – 20 ~ + 40 |
| 放置稳定性/月 | > 6 | > 6 | 9 |

(二)改性硝化纤维涂饰剂

硝化纤维即硝酸纤维,系由纤维经硝酸与硫酸的混合物酯化而成,一般称为硝化棉。硝化纤维是涂饰剂的成膜物质。目前,硝化纤维涂饰剂已发展成为皮革修饰工艺中的重要组成部分。

皮革涂饰用的硝化纤维涂饰剂主要是乳液型的,一般用于光亮层涂饰,所以多属有光泽不着色的。以醇酸树脂改性的硝化纤维徐饰剂,成膜薄而光亮,耐寒、耐折、耐干湿擦,可作为猪、牛、羊面革的光亮剂用。与丙烯酸树脂蛋白的光亮剂比较,可更显著改善成革光泽,手感滑爽、表面细致,可取代乳酪素清光涂饰,省去固定剂。

乳液型涂饰剂,根据乳化组分和方式可分成 O/W 和 W/O 型两类。常用硝化纤维、增塑剂、溶剂及稀释剂 ;水相组分为水、乳化剂、稳定剂。

(1)原料配比

以光亮剂 EHG 为例,改性硝化纤维素涂饰剂的原料质量比的配料,可参见表 7 – 5。光亮剂 EHG,是经醇酸树脂改性的硝化纤维乳液,属 O/W 型。

表 7 – 5　改性硝化纤维素乳液(光亮剂 EHG)的配料比

| 水相材料 | 质　量 | 油相材料① | 质　量 |
|---|---|---|---|
| 蒸馏水 | 30 | 硝化纤维 | 12.5 |
| 渗透剂 T | 0.5 | 醇酸树脂(349#) | 11 |
| 吐温 | 2 | 醇酸树脂(3139#) | 15 |
| | | 邻苯二甲酸二辛酯 | 1 |
| | | 磷酸三苯酯 | 3 |
| | | 硬脂酸丁酯 | 0.2 |
| | | 醋酸苄酯 | 42 |
| | | 醋酸丁酯 | 73 |
| | | 甲苯 | 15 |
| | | 单硬脂酸甘油酯 | 0.1 |
| | | 司盘 – 80 | 0.15 |

①醇酸树脂 349# 系蓖麻油改性醇酸树脂 醇酸树脂 3139# 系松香蓖麻油改性醇酸树脂。

(2)生产工艺　①油相配制 :首先将已测定含醇量并折算至干基的硝化纤维及醇酸树脂、邻苯二甲酸二辛酯、硬脂酸丁酯、司盘 – 80 溶解在醋酸丁

酯内，待其基本溶解，加入已经加热熔融的磷酸三苯酯及单硬脂酸甘油酯，然后加入醋酸节酯及甲苯，将混合物抽入反应器中，加热至 25 ~ 30℃，搅拌溶解 3 ~ 4 h，放置 24 h，油相应透明澄清，测定其粘度为 0.072 Pa·s。②水相配制：将吐温 - 80、渗透剂 T 溶于蒸馏水中，配成水相，抽入乳化器，加热 40 ~ 50℃，搅拌 1 h，冷却至室温。③改性硝化纤维涂饰剂的生产：将配制好的油相抽入高位槽内，水相抽入滴加反应器内，在 200 r/min 条件下边搅拌边滴加油相，控制温度在 25 ~ 30℃之间，控制滴加速度以生产 100f kg 乳液滴加 1 ~ 1.5 h 为宜，滴加完毕，继续乳化 1 h，然后过滤，经强力粉碎 5 ~ 10 min 后出料即为产品。④影响产品质量的因素：硝化纤维应选择低粘度为宜，生产成的乳液含固量高，成膜丰满性、光泽度均好，唯弹性、延伸性稍差，则可选用丙烯酸甲酯、聚氨酯、醇酸树脂、乙基纤维等改性材料进行改性。乳化剂的乳化性能应良好，以非离子型乳化剂为宜，乳化类型以 O/W 为宜，油相∶水相 = 17∶8，生产时以油相滴入水相并不断搅拌的乳化操作方法为宜。稳定剂的作用是作为乳液的保护胶体，使之稳定，水相稳定以长碳链烷基纤维素醚的效果较好，一般乳酪素、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、甲基纤维素均可使用。

(3)改性硝化纤维素涂饰剂产品质量指标　改性硝化纤维素涂饰剂产品质量指标可参见表 7 - 6。

表 7 - 6　改性硝化纤维素涂饰剂产品质量指标

| 品　名 | 光亮剂 EHG（上海产品） | 硝化棉乳液（天津产品） | 品　名 | 光亮剂 EHG（上海产品） | 硝化棉乳液（天津产品） |
|---|---|---|---|---|---|
| 固含量/% | 15 ~ 16 | 20 ± 1 | 燃点/℃ | 38 ~ 40 | 38 ~ 40 |
| 相对密度(25℃) | 0.975 ~ 0.985 | 1 | 度/Pa·s | 0.054 | — |
| pH | 3 ~ 3.3 | 5 ~ 5.6 | 粘外观 | 白色乳状液 | 白色乳状液 |
| 闪点/℃ | 28 ~ 30 | 28 ~ 30 | 贮放稳定性 | 6 个月以上 | 6 个月以上 |

# 第一章　化工设备基本知识

## 第一节　化工生产对化工设备的要求

化工生产是以流程性物料(气体、液体、粉体)为原料,以化学处理和物理处理为手段,以获得设计规定的产品为目的的工业生产。化工生产过程不仅取决于化学工艺过程,而且与化工机械装备密切相关。化工机械是化工生产得以进行的外部条件。如介质的化学反应,由反应器提供符合反应条件要求的空间;质量传递通常在塔设备中完成;热量传递一般在换热器中进行;能量转换由泵、压缩机等装置承担。同时化工机械技术的发展和进步,又能促进新工艺的诞生和实施,如大型压缩机和超高压容器的研制成功,使人造金刚石的构想变为现实,使高压聚合反应得以实现。所以,先进的化工机械,一方面为化学工艺过程服务,另一方面又促进化学工艺过程的发展。

化工机械通常分为化工设备和化工机器两大类,化工设备指静止设备,如各种塔器、换热器等;化工机器指动设备,如各种压缩机、泵等。本书主要介绍化工设备。

### 一、化工生产的特点

与其他工业生产相比,化工生产具有其自身的特点。

(一)生产的连续性强

由于化工生产所处理的大多是气体、液体和粉体,便于输送和控制,处理过程如传质、传热、化学反应可连续进行。为了提高生产效率,节约成本,化工生产过程一般采用连续的工艺流程。在连续性的过程中,每一生产环节都

非常重要,若出现事故,将破坏连续性生产。

(二)生产的条件苛刻

1.介质腐蚀性强

化工生产过程中,有很多介质具有腐蚀性。例如,酸、碱、盐一类的介质,对金属或非金属物件的腐蚀,使机器与设备的使用寿命大为降低。腐蚀生成物的沉积,可能堵塞机器与设备的通道,破坏正常的工艺条件,影响生产的正常进行。

2.温度和压力变化大

根据不同的工艺条件要求,介质的温度和压力各不相同。介质温度从深冷到高温,压力从真空到数百兆帕。使得有的设备要承受高温或高压,有的设备要承受低温或低压。温度和压力的不同,影响到设备的工作条件和材料选择。

3.介质大多易燃易爆有毒性

化工生产过程中,有不少介质是容易燃烧和爆炸的,例如氨气、氢气、苯蒸气等均属此类。还有不少介质有较强的毒副作用,如二氧化硫、二氧化氮、硫化氢、一氧化碳等。这些易燃、易爆、有毒性的介质一旦泄漏,不仅会造成环境的污染,而且还可能造成人员伤亡和重大事故的发生。

(三)生产原理的多样性

化工生产过程按作用原理可分为质量传递、热量传递、能量传递和化学反应等若干类型。同一类型中功能原理也多种多样,如传热设备的传热过程,按传热机理又可分为热传导、对流和辐射。故化工设备的用途、操作条件、结构形式也千差万别。

(四)生产的技术含量高

现代化工生产既包含了先进的生产工艺,又需要先进的生产设备,还离不开先进的控制与检测手段。因此,生产技术含量要求高。并呈现出学科综合,专业复合,化、机、电一体化的发展势态。

## 二、化工生产对化工设备的基本要求

(一)安全性能要求

1.足够的强度

材料强度是指载荷作用下材料抵抗永久变形和断裂的能力。屈服点和抗拉强度是钢材常用的强度判据。化工设备是由一定的材料制造而成的，其安全性与材料强度紧密相关。在相同设计条件下，提高材料强度，可以增大许用应力，减薄化工设备的壁厚，减轻重量、便于制造、运输和安装，从而降低成本，提高综合经济性。对于大型化工设备，采用高强度材料的效果尤为显著。

2.良好的韧性

韧性是指材料断裂前吸收变形能量的能力。由于原材料制造（特别是焊接）和使用（如疲劳、应力腐蚀）等方面的原因，化工设备的构件常带有各种各样的缺陷，如裂纹、气孔、夹渣等。如果材料韧性差，可能因其本身的缺陷或在波动载荷作用下而发生脆性破断。

3.足够的刚度和抗失稳能力

刚度是过程设备在载荷作用下保持原有形状的能力。刚度不足是过程设备过度变形的主要原因之一。例如，螺栓、法兰和垫片组成的连接结构，若法兰因刚度不足而发生过度变形，将导致密封失效而泄漏。

4.良好的抗腐蚀性

过程设备的介质往往是腐蚀性强的酸、碱、盐。材料被腐蚀后，不仅会导致壁厚减薄，而且有可能改变其组织和性能。因此，材料必须具有较强的耐腐蚀性能。

5.可靠的密封性

密封性是指化工设备防止介质泄漏的能力。由于化工生产中的介质往往具有危害性，若发生泄漏不仅有可能造成环境污染，还可能引起中毒、燃烧和爆炸。因此密封的可靠性是化工设备安全运行的必要条件。

（二）工艺性能要求

1.达到工艺指标

化工设备都有一定的工艺指标要求，以满足生产的需要。如储罐的储存量、换热器的传热量、反应器的反应速率、塔设备的传质效率等。工艺指标达不到要求，将影响整个过程的生产效率，造成经济损失。

2.生产效率高、消耗低

化工设备的生产效率用单位时间内单位体积（或面积）所完成的生产任

务来衡量。如换热器在单位时间单位传热面积的传热量、反应器在单位时间单位容积内的产品数量等。消耗是指生产单位质量或体积产品所需要的资源(如原料、燃料、电能等)。设计时应从工艺、结构等方面来考虑提高化工设备的生产效率和降低消耗。

(三)使用性能要求

1.结构合理、制造简单

化工设备的结构要紧凑、设计要合理、材料利用率要高。制造方法要有利于实现机械化、自动化,有利于成批生产,以降低生产成本。

2.运输与安装方便

化工设备一般由机械制造厂生产,再运至使用单位安装。对于中小型设备运输安装一般比较方便,但对于大型设备,应考虑运输的可行性,如运载工具的能力、空间大小、码头深度、桥梁与路面的承载能力、吊装设备的吨位等。对于特大型设备或有特殊要求的设备,则应考虑采用现场组装的条件和方法。

3.操作、控制、维护简便

化工设备的操作程序和方法要简单,最好能设有防止错误操作的报警装置。设备上要有测量、报警和调节装置,能检测流量、温度、压力、浓度、液位等状态参数,当操作过程中出现超温、超压和其他异常情况时,能发出警报信号,并可对操作状态进行调节。

(四)经济性能要求

在满足安全性、工艺性、使用性的前提下,应尽量减少化工设备的基建投资和日常维护、操作费用,并使设备在使用期内安全运行,以获得较好的经济效益。

# 第二节　化工容器的结构及其分类

## 一、化工容器的基本结构

在化工类工厂使用的设备中，有的用来贮存物料，如各种储罐、计量罐、高位槽；有的用来对物料进行物理处理，如换热器、精馏塔等；有的用于进行化学反应，如聚合釜，反应器，合成塔等。尽管这些设备作用各不相同，形状结构差异很大，尺寸大小千差万别，内部构件更是多种多样，但它们都有一个外壳，这个外壳就叫化工容器。所以化工容器是化工生产中所用设备外部壳体的总称。由于化工生产中，介质通常具有较高的压力，故化工容器通常为压力容器。

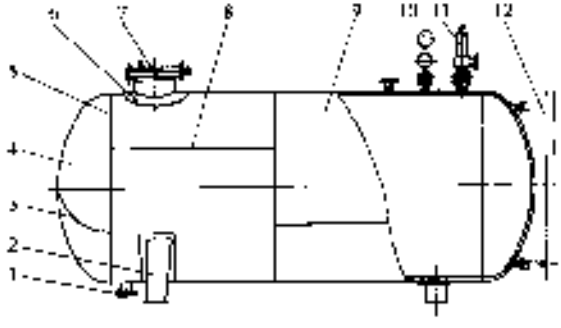



图 1－1　化工容器的总体结构

1－法兰；2－支座；3－封头拼接焊缝；4－封头；5－环焊缝；6－补强圈；7－人孔；8－纵焊缝；9－筒体；10－压力表；11－安全阀；12－液面计

化工容器一般由筒体、封头、支座、法兰及各种开孔接管所组成，见图 1－1。

### （一）筒体

筒体是化工设备用以储存物料或完成传质、传热或化学反应所需要的工作空间，是化工容器最主要的受压元件之一，其内直径和容积往往需由工艺计算确定。圆柱形筒体（即圆筒）和球形筒体是工程中最常用的筒体结构。

(二)封头

根据几何形状的不同,封头可以分为球形、椭圆形、碟形、球冠形、锥壳和平盖等几种,其中以椭圆形封头应用最多。封头与筒体的连接方式有可拆连接与不可拆连接(焊接)两种,可拆连接一般采用法兰连接方式。

(三)密封装置

化工容器上需要有许多密封装置,如封头和筒体间的可拆式连接,容器接管与外管道间的可拆连接以及人孔、手孔盖的连接等,可以说化工容器能否正常安全地运行在很大程度上取决于密封装置的可靠性。

(四)开孔与接管

化工容器中,由于工艺要求和检修及监测的需要,常在筒体或封头上开设各种大小的孔或安装接管,如人孔、手孔、视镜孔、物料进出口接管,以及安装压力表、液面计、安全阀、测温仪表等接管开孔。

(五)支座

化工容器靠支座支承并固定在基础上。随安装位置不同,化工容器支座分立式容器支座和卧式容器支座两类,其中立式容器支座又有腿式支座、支承式支座、耳式支座和裙式支座四种。大型容器一般采用裙式支座。卧式容器支座有支承式、鞍式和圈式支座三种 ;以鞍式支座应用最多。而球形容器多采用柱式或裙式支座。

(六)安全附件

由于化工容器的使用特点及其内部介质的化学工艺特性,往往需要在容器上设置一些安全装置和测量、控制仪表来监控工作介质的参数,以保证压力容器的使用安全和工艺过程的正常进行。

化工容器的安全装置主要有安全阀、爆破片、紧急切断阀、安全联锁装置、压力表、液面计、测温仪表等。

上述筒体、封头、密封装置、开孔接管、支座及安全附件等即构成了一台化工设备的外壳。对于储存用的容器,这一外壳即为容器本身。对用于化学反应、传热、分离等工艺过程的容器而言,则须在外壳内装入工艺所要求的内件,才能构成一个完整的产品。

## 二、化工容器与设备的分类

从不同的角度对化工容器及设备有各种不同的分类方法，常用的分类方法有以下几种。

### (一)按压力等级分

按承压方式分类，化工容器可分为内压容器与外压容器。内压容器又可按设计压力大小分为四个压力等级，具体划分如下：

低压(代号 L)容器　　0.1MPa≤$p$<1.6 MPa；

中压(代号 M)容器　　1.6 MPa≤$p$<10.0 MPa；

高压(代号 H)容器　　10 MPa≤$p$<100 MPa；

超高压(代号 U)容器　　$p$≥100 MPa。

外压容器中，当容器的内压小于一个绝对大气压(约 0.1MPa)时又称为真空容器。

### (二)按原理与作用分

根据化工容器在生产工艺过程中的作用，可分为反应容器、换热容器、分离容器、储存容器。

①反应容器(代号 R)主要是用于完成介质的物理、化学反应的容器，如反应器、反应釜、聚合釜、合成塔、蒸压釜、煤气发生炉等。

②换热容器(代号 E)主要是用于完成介质热量交换的容器。如管壳式余热锅炉、热交换器、冷却器、冷凝器、蒸发器、加热器等。

③分离容器(代号 S)主要是用于完成介质流体压力平衡缓冲和气体净化分离的容器。如分离器、过滤器、蒸发器、集油器、缓冲器、干燥塔等。

④储存容器(代号 C，其中球罐代号 B)主要是用于储存、盛装气体、液体、液化气体等介质的容器。如液氨储罐、液化石油气储罐等。

在一台化工容器中，如同时具备两个以上的工艺作用原理时，应按工艺过程的主要作用来划分品种。

### (三)按相对壁厚分

按容器的壁厚可分为薄壁容器和厚壁容器，当筒体外径与内径之比小于或等于 1.2 时称为薄壁容器，大于 1.2 时称厚壁容器。

(四)按支承形式分

当容器采用立式支座支承时叫立式容器,用卧式支座支承时叫卧式容器。

(五)按材料分

当容器由金属材料制成时叫金属容器;用非金属材料制成时,叫非金属容器。

(六)按几何形状分

按容器几何形状,可分为圆柱形、球形、椭圆形、锥形、矩形等容器。

(七)按安全技术管理分

上面所述的几种分类方法仅仅考虑了压力容器的某个设计参数或使用状况,还不能综合反应压力容器面临的整体危害水平。例如储存易燃或毒性程度中度及以上危害介质的压力容器,其危害性要比相同几何尺寸、储存毒性程度轻度或非易燃介质的压力容器大得多。压力容器的危害性还与其设计压力 $p$ 和全容积 $V$ 的乘积有关,$pV$ 值愈大,则容器破裂时爆炸能量愈大,危害性也愈大,对容器的设计、制造、检验、使用和管理的要求愈高。为此,《压力容器安全技术监察规程》采用既考虑容器压力与容积乘积大小,又考虑介质危害程度以及容器品种的综合分类方法,有利于安全技术监督和管理。该方法将压力容器分为三类。

1.第三类压力容器

具有下列情况之一的为第三类压力容器。

①高压容器;

②中压容器(仅限毒性程度为极度和高度危害介质);

③中压储存容器(仅限易燃或毒性程度为中度危害介质,且 $pV$ 乘积大于等于 10 $MPa\cdot m^3$);

④中压反应容器(仅限易燃或毒性程度为中度危害介质,且 $pV$ 乘积大于等于 0.5 $MPa\cdot m^3$);

⑤低压容器(仅限毒性程度为极度和高度危害介质,且 $pV$ 乘积大于等于 0.2$MPa\cdot m^3$);

⑥高压、中压管壳式余热锅炉;

⑦中压搪玻璃压力容器;

⑧使用强度级别较高(指相应标准中抗拉强度规定值下限大于等于540MPa)的材料制造的压力容器；

⑨移动式压力容器,包括铁路罐车(介质为液化气体、低温液体)、罐式汽车[液化气体运输(半挂)车、低温液体运输(半挂)车、永久气体运输(半挂)车]和罐式集装箱(介质为液化气体、低温液体)等；

⑩球形储罐(容积大于等于 50 $m^3$)；

⑪低温液体储存容器(容积大于 5$m^3$)。

2.第二类压力容器

具有下列情况之一的为第二类压力容器。

①中压容器；

②低压容器(仅限毒性程度为极度和高度危害介质)；

③低压反应容器和低压储存容器(仅限易燃介质或毒性程度为中度危害介质)；

④低压管壳式余热锅炉；

⑤低压搪玻璃压力容器。

3.第一类压力容器

除上述规定以外的低压容器为第一类压力容器。

上述压力容器分类方法综合考虑了设计压力、几何容积、材料强度、应用场合和介质危害程度等影响因素,分类方法比较科学合理。

## 第三节　化工容器与设备有关标准规范简介

为了确保压力容器和化工设备的安全运行,世界各国都制订了一系列有关的规范和标准。在材料、设计、制造、使用、检验等方面提出了明确的基本要求。

### 一、化工容器与设备常用材料标准

由于化工生产工艺条件的多样性,化工容器及设备所用材料范围广、品

种多、既有金属材料,又有非金属材料。其中金属材料使用较多,尤以钢材为甚。现将常的钢板和钢管标准作一简介。

(一)钢板

化工容器多采用钢板卷焊而成。常用的钢板及标准有以下几种。

1.碳素结构钢和低合金结构钢热轧薄钢板及钢带(GB 912 – 89)

该标准通过引用 GB 700 – 88(碳素结构钢)和 GB 1591 – 94(低合金结构钢)等相关标准,规定了厚度不大于 4 mm 的碳素结构钢和低合金结构钢热轧钢板及钢带的尺寸、外形、技术要求、试验方法、检验规则等。

2.碳素结构钢和低合金结构钢热轧厚钢板和钢带(GB 3274 – 88)

该标准通过引用 GB 700 – 88 和 GB 1591 – 94 规定了碳素结构钢和低合金结构钢热轧厚钢板和钢带的技术条件。适用于厚度为 4 ~ 200 mm 的普通碳素结构钢热轧厚钢板和厚度为 4 ~ 25 mm 的热轧钢带。

3.不锈钢热轧钢板 (GB 4237 – 92)

该标准适用于一般用途的耐腐蚀的热轧钢板。规定了奥氏体型、奥氏体 – 铁素体型、马氏体型三个类别 48 个牌号的不锈钢热轧钢板的尺寸、外形、技术要求、试验方法、检验规则、包装标法及质量证明书等内容,在各类不锈钢中,含铬量 18%、含镍量 8% ~ 9% 的 18 – 8 型奥氏体不锈钢,因其具有优良的耐蚀性能和良好的塑性、冷变形能力及可焊性,得到广泛的应用。

4.压力容器用钢板 (GB 6654 – 1996)

该标准适用于中、常温压力容器受压元件用厚度为 6 ~ 120 mm 的钢板。它规定了 20R、16MnR、15MnVR、18MnMoNbR、13MnNiMoNbR、15GrMoR 等 6 种压力容器钢板的尺寸、外形、技术要求(包括化学成分、冶炼方法、交货状态、力学和工艺性能、超声波探伤检查、表面质量等)、试验方法、检验规则、包装标法和质量证明书等内容。

(二)钢管

钢管在化工机械装备中应用较多。如各种接管和流体输送管道,换热器的换热管、小型设备的筒体等。应用较多的钢管品种有

1.输送流体用无缝钢管(GB 8163 – 87)

该标准适用于输送流体用一般无缝钢管。它规定了 10、20、09MnV、16Mn 4 种材质制造的钢管尺寸、外形及重量、技术要求、试验方法、检验规则、包装

标志、质量证明书等内容。需方还可就重量允许偏差、扩口试验、冷弯试验、表面涂层、取样数量和试验方法提出附加要求。

2.石油裂化用无缝钢管（GB 9948－88）

该标准规定了石油裂化用无缝钢管尺寸外形、技术要求、试验方法、检验规则、包装标法和质量证明书等内容。它适用于石油炼制厂的炉管、热交换管和管道用无缝钢管。选定的材料有优质碳素钢 10、20，合金钢 12GrMo、15GrMo，耐热钢 1Gr2Mo、1Gr5Mo、不锈钢 1Gr19Ni9、1Gr19Ni11Nb。

3.化肥设备用高压无缝钢管（GB 6479－86）

该标准适用于工作温度为 －40～400℃、工作压力为 10～32 MPa 的化工设备和管道用优质碳素钢和合金钢的无缝钢管。规定了优质碳素钢 10、20g 和合金钢 16Mn、15MnV、10MoWVNb、12GrMo、15GrMo、1Gr5Mo、12Gr2Mo、9 种材质钢管的尺寸、外形及重量、技术要求、试验方法、检验规则、包装质量、质量证明书等内容。

4.高压锅炉用无缝钢管（GB 5310－85）

该标准适用于制造高压及其以上压力的蒸汽锅炉、管道等用的优质碳素结构钢、合金钢和不锈耐热钢无缝钢管。规定了高压锅炉用无缝钢管的尺寸、外形及重量、技术要求、检验规则、包装标志和质量证明书等内容。高压锅炉用无缝钢管，有 14 种材料品牌。其中 20g、12GrMog、15GrMog 和 12Gr2Mog 可用于化肥设备。

## 二、压力容器规范简介

现代化工生产的技术不断进步，而操作条件则越来越苛刻。介质温度从深冷到高温，压力从真空到超高压，且大多为易燃、易爆、有毒、有腐蚀的物质。一旦发生事故，其后果往往不堪设想。这就使得化工生产的安全问题比其他行业更为突出。为了保证化工容器及设备的安全运行，许多国家都先后成立了各种研究机构，从事压力容器的研究工作，制订了许多技术规范。如美国机械工程协会制订的《锅炉和受压容器规范》（简称 ASME 规范）、前苏联国家锅炉监察委员会制订的《锅炉监察手册》、英国制订的《非直接火焊制受压容器规范》（称简 BS 规范）、联邦德国制订的《受压容器规范》（简称 AD 规范）、日本制订的《压力容器标准》（简称 JIS 标准）等。中国也非常重视这方

面的探索和研究。早在 1958 年,就由原化工部制订了管法兰等一系列标准,1959 年颁布了《多层高压容器设计与检验规程》,1960 年又颁发了《石油化工设备零部件标准》。在此基础上,由原石油部、原化工部和一机部于 1977 年联合制订了《钢制石油化工压力容器设计规定》,使压力容器的设计、制造、检验工作有规可循。为了加强对压力容器的监督和管理,国家劳动总局于 1981 年颁发了《压力容器安全监察规程》。除此之外,各有关行业部门也相继制订了许多有关压力容器的部颁标准和行业标准。特别是在 1989 年制订了有关压力容器的第一部国家标准《钢制压力容器》(简称 GB 150),使中国压力容器的设计、制造、检验、验收、包装、运输等工作走上了规范化的轨道。这些规范的制订和实施,提高了压力容器的设计水平和制造质量,促进了安全生产,减少了安全事故。

现对国内外有关压力容器的重要规范做一简单介绍。

(一)美国 ASME 规范

ASME 规范共有 11 卷 22 册,包括锅炉、压力容器、核动力装置、焊接、材料、无损检测等内容。它是一部封闭型的成套标准,自成体系、无需旁求,篇幅庞大、内容丰富,全面包括了锅炉与压力容器质量保证的要求。

ASME 规范中与压力容器设计有关的主要是第Ⅷ篇《压力容器》,共有 3 个分篇:第 1 分篇《压力容器》,属于常规设计标准,适用于压力小于 20MPa 的压力容器。它以弹性失效准则为依据,根据经验确定材料的许用应力,并对零部件尺寸作出一些具体规定;第 2 分篇《压力容器一另一规则》,采用的是分析设计标准。它要求对压力容器各区域的应力进行详细的分析,并根据应力对容器失效的危害程度进行应力分类,再按不同的设计准则分别予以限制;第 3 分篇《高压容器另一规则》主要适用于设计压力不小于 70 MPa 的高压容器。它不仅要求对容器零部件作详细的应力分析和分类评价,而且要求作疲劳分析和断裂力学评估,是一个到目前为止要求最高的压力容器规范。

美国 ASME 规范是世界上制订最早(1915 年)、最完备的压力容器规范。其他国家大多参照 ASME 规范,结合本国实际情况制订了各自的压力容器规范。

(二)GB150《钢制压力容器》

GB150《钢制压力容器》是中国第一部压力容器国家标准,现行为 1998 年

版。它的基本思路与 ASME 第 1 分篇相同，但它结合了中国成功的使用经验，吸收了先进技术和各国同类标准的先进内容。该标准适用于设计压力不大于 35 MPa 的钢制压力容器的设计、制造、检验及验收。适用的设计温度范围根据钢材的允许使用温度确定，从 -190℃到钢材的蠕变极限温度。

GB 150 主要考虑了容器承受的静载荷，也考虑了风载荷和地震载荷的作用。它不适用于下列容器：直接用火焰加热的容器；核能装置中的容器；旋转或往复运动的机械设备中自成整体或作为部件的受压室；经常搬运的容器；设计压力低于 0.1MPa 的容器；真空度低于 0.02 MPa 的容器；内径小于 150 mm 的容器；要求作疲劳分析的容器等。

GB 150 的技术内容包括圆柱形筒体和球壳的设计计算、零部件结构和尺寸的具体规定、密封设计、超压泄放装置的设置，以及容器的制造、检验与验收要求等。GB 150 是在我国具有法律效用的、强制性的压力容器标准，它包括 10 章正文、8 个附录补充件和 3 个附录参考件，10 章正文为：

①总论；

②材料；

③内压圆筒和内压球壳；

④外压圆筒和外压球壳；

⑤封头；

⑥开孔和开孔补强；

⑦法兰；

⑧卧式容器；

⑨直立容器；

⑩制造、检验与验收。

附录补充件包括超压泄放装置、低温压力容器（≤20℃）、U 形膨胀节等。附录参考件中有密封结构设计、焊接接头设计、渗透探伤等。

GB 150 是以第一强度理论为设计准则的，将最大主应力限制在许用应力之内，与 ASME Ⅷ-1 不同之处在于以极限强度为基准的安全系数，我国取 $n_b = 3$，而 ASME Ⅷ-1 取 $n_b = 4$。另一个不同之处是 GB 150 对局部应力参照应力分析设计法作了适当处理，采用第三强度理论，允许一些特定的局

部应力值超过材料的屈服点。

(三)JB 4732《钢制压力容器——分析设计标准》

该标准是基于塑性失效准则分析的设计标准,其基本思路与 ASME Ⅷ-2 相同。与 GB 150 相比,所设计的容器厚度较薄,重量较轻,一般可节约材料 20O% ~30%。但对容器的材料、制造、检验、质量等提出了更严格的要求。设计者可选择 GB 150 和 JB4732 中的任一个作为所遵循的规范,但不能将二者混用。

JB 4732 包括 11 章正文和 6 个补充件、5 个参考件。其中正文和补充件是强制性的,参考件是非强制性的。该标准的适用范围是:设计压力小于或等于 100 MPa;设计温度以低于钢材蠕变极限(经 10 万小时蠕变率为 1%的蠕变极限)控制其应力强度许用极限的相应温度。按钢种的高温特性,将最高许用设计温度控制在下列数值内。碳素钢:375℃;碳锰钢:375℃;锰钼铌钢:400℃;铬钼钢:475℃;奥氏体不锈钢 425℃。

(四)《压力容器安全技术监察规程》

中国制订的 GB 150 和 JB 4732 等规范在主体上都是以设计为主的规范,它不同于包含了质量保证体系的 ASME 规范。为了保证压力容器的安全运行,中国于 1990 年在《压力容器安全监察规程》的基础上制订颁布了《压力容器安全技术监察规程》。并由法定的压力容器安全检验机构(现为国家质量技术监督局),根据压力容器产品所使用的标准及有关技术法规来控制、监督压力容器的设计、制造、检验等各个环节。因此,压力容器标准和安全技术法规同时实施,就构成了我国压力容器产品完整的国家质量标准和安全管理法规体系。

《压力容器安全技术监察规程》有 9 章正文和 5 个附件。9 章正文为:总则、材料、设计、制造与现场组焊、无损探伤与压力试验、使用与管理、定期检验、安全附件、附则。5 个附件为:压力容器的压力等级和品种划分、全国月平均最低气温等于低于 -20℃和 -10℃的地区、压力容器产品质量证明书、压力容器登记卡、安全阀和爆破膜的计算。

《压力容器安全技术监察规程》的适用范围是同时具备下列条件的压力容器。

①最高工作压力($p_w$)大于等于 0.1MPa(不含液体静压力)；

②内直径(非圆形截面指截面最大尺寸)大于等于 0.15 m,且容积($V$)大于等于 0.025 $m^3$；

③介质为气体、液化气体或最高工作温度高于等于标准沸点的液体。同时,该规程还明确规定了 9 种不能适用的压力容器。

(五)压力容器设计与制造的有关规则

为了保证压力容器的设计水平和制造质量,确保压力容器的安全运行,国家劳动和社会保障部根据《锅炉压力容器安全监察暂行条例》,对压力容器的设计与制造分别制订了《压力容器设计单位资格管理与监督规则》和《压力容器制造单位资格认可与管理规则》。

1.《压力容器设计单位资格管理与监督规则》

该规则有 7 章正文、6 个附件、3 个附表。其主要内容有:适应范围、设计单位的条件、各级设计人员应具备的条件、设计单位申请的程序和资格审查、设计单位的审批和备案、设计单位批准书的更换、主管部门对设计单位的管理和监督检查等。

2.《压力容器制造单位资格认可与管理规则》

该规则有正文 6 章,附件 13 个。其主要内容有:压力容器制造许可证、制造单位的条件、质量保证体系及机构与管理标准、质保体系人员条件、制造单位资格认可的程序、压力容器制造许可证的发放与更换、对制造单位的管理与监督等。

# 第四节　化工设备常用材料的性能

## 一、材料常用性能

化工设备中广泛使用着各种材料,这些材料各有其性能特点。材料的性能可分为两类:工艺性能和使用性能。

工艺性能也称制造性能，反映材料在加工制造过程中所表现出来的特性。对应不同的制造方法，工艺性能分为铸造性能、锻造性能、焊接性能和切削加工性能等。材料工艺性能的好坏直接影响制造成本。

使用性能反映材料在使用过程中所表现出来的特性，包括物理性能、化学性能和力学性能。物理性能是材料所固有的属性，包括密度、熔点、导电性、导热性、热膨胀性和磁性等。化学性能是指材料抵抗各种化学介质作用的能力，包括高温抗氧化性、耐腐蚀性等。

化工设备是由零、部件所组成，而零、部件在使用时都承受外力的作用，因此，材料在外力作用下所表现出来的性能就显得格外重要，这种性能称为力学性能。力学性能包括强度、硬度、塑性、韧性、疲劳等。

(一)强度

强度反映材料在外力作用下抵抗破坏的能力。这里的破坏对应两种情况：一是发生较大的塑性变形，在外力去除后不能恢复到原来的形状和尺寸；另一种情况是发生断裂。不论哪一种情况发生，都将导致零部件不能正常工作。反映材料强度高低的数量指标有屈服点($\sigma_s$)和抗拉强度($\sigma_b$)。$\sigma_s$ 反映材料在外力作用下抵抗发生塑性变形的能力，$\sigma_s$ 越高则越不易发生塑性变形；$\sigma_b$ 反映材料在外力作用下抵抗发生断裂的能力，$\sigma_b$ 越高则越不易发生断裂。

(二)塑性

塑性反映材料在外力作用下发生塑性变形而不破坏的能力。如果材料能发生较大的塑性变形而不破坏，则称材料的塑性好。常用的塑性指标有伸长率 $\delta$ 和断面收缩率 $\Psi$，$\delta$ 和 $\Psi$ 的值越大，则材料的塑性越好。

材料塑性的好坏，对零件的加工和使用都具有十分重要的意义。例如，低碳钢的塑性较好，可进行压力加工；普通铸铁的塑性很差，不能进行压力加工，但能进行铸造。同时，由于材料具有一定的塑性，不致因稍有超载而突然破断，这就增加了材料使用的安全可靠性。因此，对于材料的塑性指标是有一定要求的。

(三)硬度

硬度反映金属抵抗比它更硬物体压入其表面的能力。常用的硬度试验

指标有布氏硬度和洛氏硬度两种。布氏硬度用 HB 表示，当压头为钢球时表示为 HBS，当压头为硬质合金球时表示为 HBW；洛氏硬度用 HRA、HRB 或 HRC 表示，常用 HRC。

（四）冲击韧性

以很快的速度作用于工件上的载荷称为冲击载荷。材料抵抗冲击载荷作用而不破坏的能力称为冲击韧性。反映冲击韧性高低的指标为冲击韧度 $a_K$ o $a_K$ 越大，则材料的冲击韧性越好，材料抗冲击能力越强。

材料的冲击韧性随温度的降低而减小，当低于某一温度时冲击韧性会发生剧降，材料呈现脆性，该温度称为脆性转变温度。对于低温工作的设备来说，其选材应注意韧性是否足够。

（五）疲劳

许多机械零件，如各种轴、齿轮、弹簧等，经常受到大小不同和方向变化的交变载荷作用。这种交变载荷常常会使材料在应力小于其强度极限，甚至小于其弹性极限（弹性极限用 $\sigma_e$ 表示，和 $\sigma_s$、$\sigma_b$ 一样通过拉伸试验获得，其值小于 $\sigma_e$ 和 $\sigma_b$，当应力 $\sigma$ 小于 $\sigma_e$ 时材料只发生弹性变形）的情况下，经一定循环次数后，并无显著的外观变形却发生断裂。这种现象叫做材料的疲劳。疲劳断裂与静载荷下断裂不同，无论在静载荷下显示脆性或塑性的材料，在疲劳断裂时，事先都不产生明显的塑性变形，断裂往往是突然发生的，因此具有很大的危险性，常常造成严重事故。

反映材料抵抗疲劳能力的指标主要是疲劳极限 $\sigma_D$。当金属材料承受的交变应力 $\sigma$ 小于 $\sigma_D$ 时，应力循环到无数次也不会发生疲劳断裂；当 $\sigma$ 大于 $\sigma_D$ 时，材料在经过一定循环次数后，将发生疲劳断裂。

## 二、钢的热处理

热处理就是将钢在固态范围内加热到给定的温度，经过保温，然后按选定的冷却速度冷却，以改变其内部组织结构，从而获得所需要的性能的一种工艺。

通过热处理可以充分发挥金属材料的潜力，改善金属材料的性能，延长使用寿命和节省金属材料。绝大部分重要的机械零件，在制造过程中都必须

进行热处理。

热处理的工艺过程是由加热、保温和冷却三个阶段组成的。随着热处理三个阶段进行的具体情况不同，则材料内部组织和性能的变化也就不同，这样形成了各种热处理方法，以满足各种要求。

热处理分为普通热处理和表面热处理两大类。普通热处理包括退火、正火、淬火、回火等；表面热处理包括表面淬火、化学热处理等，这种热处理只改变工件表面层的成分、组织和性能。

热处理又分为预先热处理和最终热处理，它们在零件生产工艺过程中的使用顺序及目的不同。一般零件的生产工艺过程为：锻造→预先热处理→机械加工（粗加工）→最终热处理→机械加工（精加工）。预先热处理通常为退火和正火，目的是消除上道工序产生的缺陷（如硬度过高而无法切削），为后面的工序做准备；最终热处理有淬火加回火、表面淬火等，目的是获得零件使用时所要求的性能。

（一）退火和正火

退火是将钢加热到适当温度，保温一定时间，然后缓慢冷却（炉冷、坑冷）的热处理工艺。正火是将钢加热到适当温度，保温一定时间，然后出炉空冷的热处理工艺。

退火和正火主要用作预先热处理，目的是：软化钢材以利于切削加工；消除内应力以防止工件变形；细化晶粒，改善组织，为零件的最终热处理做好准备。

与退火相比，正火冷却速度较快，得到的组织比较细小，强度和硬度也稍高一些。正火的生产周期短，节约能量，而且操作简便。生产中常优先采用正火工艺。

对力学性能要求不高的零件，可用正火作为最终热处理。

（二）淬火和回火

淬火是将钢加热到适当温度，保温一定时间后，快速冷却（水冷或油冷）的热处理工艺。淬火后的钢硬而脆，组织不稳定，而且有内应力，不能满足使用要求。因此，淬火后必须回火。

按照温度范围不同，回火分为三类：低温回火、中温回火和高温回火。低温回火的回火温度范围为 150～250℃，回火后的钢具有高硬度和高耐磨性，

主要用于各种工具、滚动轴承、渗碳件和表面淬火件；中温回火的回火温度范围为 350～500℃，回火后的钢具有较高的弹性极限和屈服强度，一定的韧性和硬度，主要用于各种弹簧和模具等；高温回火的回火温度范围为 500～650℃，回火后的钢具有强度、硬度、塑性和韧性都较好的综合力学性能，广泛用于汽车、拖拉机、机床等机械中的重要结构零件，如各种轴、齿轮、连杆、高强度螺栓等。通常将淬火和高温回火相结合的热处理工艺称为调质。

（三）表面热处理

某些机械零件如齿轮、曲轴、活塞杆、凸轮轴等，工作时承受较大的冲击和摩擦，因此要求工件表层具有高的硬度、耐磨性以抵抗摩擦磨损，心部具有足够的塑性和韧性以抵抗冲击，即具有“外硬内韧”的性能。为满足这一要求，生产中广泛采用表面热处理。表面热处理方法有表面淬火和化学热处理。

1.表面淬火

表面淬火是将钢的表面快速加热至淬火温度，并立即快速冷却的淬火工艺。表面淬火后一般进行低温回火，以满足工件表层的高硬度、高耐磨性要求。表面淬火不改变钢表层的成分，仅改变表层的组织，且心部组织及性能不发生变化。为满足对心部的塑性和韧性要求，表面淬火前一般进行调质处理。表面淬火用于中碳钢和中碳低合金结构钢。

2.化学热处理

化学热处理是向工件表层渗入某种元素的热处理工艺。按照渗入元素的不同，化学热处理分为渗碳、渗氮（氮化）、碳氮共渗（氰化）、渗金属等。

渗碳是向工件表层渗入碳原子的热处理工艺，适用于低碳钢和低碳合金钢。渗碳后由于工件表层和心部的含碳量不同，再经过淬火和低温回火热处理，便获得了外硬内韧的性能。

渗氮是向工件表层渗入氮原子的热处理工艺。渗氮用钢大都含有 Cr、Mo、Al、V 等元素（如 38CrMoAlA 钢），经渗氮后工件表层形成各种高硬度的、致密而稳定的氨化物如 AlN、CrN、MoN 等，从而使钢具有高的表面硬度、耐磨性和耐蚀性。心部的塑性和韧性要求通过渗氮前的调质处理获得。

## 三、金属材料

在所有应用材料中，凡是由金属元素或以金属元素为主形成的、具有金属特性的物质称为金属材料；由两种或两种以上不同性质或不同组织的材料组合而成的材料称为复合材料；除金属材料和复合材料外的所有材料称为非金属材料。

金属材料是最重要的机械工程材料，它包括：铁和以铁为基的合金（俗称黑色金属），如钢、铸铁和铁合金等；非铁合金（旧称有色金属），如铜及其合金、铝及其合金、铅及其合金等。钢铁材料应用最广，占全部结构材料、零件材料和工具材料的 90% 左右。钢分为非合金钢（旧称碳钢）、低合金钢和合金钢三类。

### （一）碳钢

碳钢是含碳量小于 2.11% 的铁碳合金。按钢的用途、质量等级等，将碳钢分为碳素结构钢、优质碳素结构钢和碳素工具钢等。

#### 1.碳素结构钢

这类钢的牌号由代表屈服极限的字母“Q”（“屈”的汉语拼音字首）、屈服极限的数值（单位 MPa）、质量等级符号、脱氧方法符号四个部分顺序组成。质量等级按由低到高分为 A、B、C、D 四级；脱氧方法符号 F、b、Z、TZ 分别表示沸腾钢、半镇静钢、镇静钢、特殊镇静钢，表示镇静钢的 Z 一般省略不标。

例如，Q235A 表示碳素结构钢，屈服极限为 235MPa，A 级质量，镇静钢。

碳素结构钢有 Q195、Q215、Q235、Q255、Q275 五个钢种，其中 Q235A 钢由于价格低廉，又具有良好的强度、塑性、焊接性、切削加工性等，在化工设备制造中应用广泛。

#### 2.优质碳素结构钢

优质碳素结构钢的牌号以钢中平均含碳量的万分数（两位数字）表示。如 45 表示优质碳素结构钢，平均含碳量为万分之四十五，即平均。$\omega c = 0.45\%$。

优质碳素结构钢有 10、15、20、25、30、35、40、45、55、65、70 等，常按合碳量不同分为三类。

低碳钢，含碳量。$\omega c \leqslant 0.25\%$，常用钢号有 10、15、20、25 等。这类钢强度

较低但塑性较好，冷冲压及焊接性能良好，在化工设备中广泛应用。

中碳钢，含碳量。$\omega c > 0.25\% \sim 0.60\%$，钢的强度与塑性适中，焊接性能较差，不适于制造设备壳体，多用于制造各种机械零件如轴、齿轮、连杆等。常用牌号有 30、35、40、45、50、55、60 等，其中以 45 钢应用最广。

高碳钢，含碳量 $\omega c = > 0.60\%$，钢的强度和硬度均较高，塑性差，常用来制造弹簧。常用的牌号有 65、70 钢。

(二)低合金钢

低合金钢与合金钢是指在碳钢基础上有目的地加入某些元素所形成的钢种。常加入的元素有 Si、Mn、Cr、B、W、V、Ni、Ti、Nb、Al 等。钢中加入这些元素的目的是为了改善钢的性能，满足使用要求，这些元素称为合金元素。

“低合金”是指钢中含有合金元素总量 $\leqslant 5\%$。低合金钢的品种较多，其中低合金高强度结构钢广泛用于桥梁、船舶、车辆、锅炉、化工容器和输油管等。低合金高强度结构铜牌号表示方法与碳素结构钢相同，有 Q295、Q345、Q390、Q420、Q460 等，其用途举例见表 1－1，最常用的是 Q345 钢。

表 1－1　低合金高强度结构钢用途举例

| 牌号 | 原牌号 | 用途举例 |
|---|---|---|
| Q295 | 09MnV，09MnNb，09Mn2，12Mn | 车辆的冲压件、冷弯型钢、螺旋焊管、拖拉机轮圈、低压锅炉气包、中低压化工容器、输油管道、储油罐、油船等 |
| Q345 | 12MnV，14MnNb，16Mn，18Nb，16MnRE | 船舶、铁路车辆、桥梁、管道、锅炉、压力容器、石油储罐、起重及矿山机械、电站设备厂房钢架等 |
| Q390 | 15MnTi，16MnNb，10MnPNbRE，15MnV | 中高压锅炉汽包、中高压石油化工容器、大型船舶、桥梁、车辆、起重机及其他较高载荷的焊接结构件等 |
| Q420 | 15MnVN，14MnVTiRE | 大型船舶、桥梁、电站设备、起重机械、机车车辆、中压或高压锅炉及容器及其大型焊接结构件等 |
| Q460 | | 可淬火加回火后用于大型挖掘机、起重运输机械、钻井平台等 |

(三)合金钢

合金钢的牌号通常是由含碳量数字、合金元素符号、合金元素含量数字顺序组成。含碳量数字为两位数时表示平均含碳量的万分数,为一位数时表示平均含碳量的千分数;合金元素含量数字位于合金元素符号之后,通常表示合金元素平均含量的百分数,当合金元素平均含量 $< 1.5\%$ 时不标数字。例如,40Cr 钢平均含碳量为万分之四十,即 0.4%、平均含 $\omega c_r < 1.5\%$;1Cr18Ni9Ti 钢平均含 $\omega c = 0.1\%$、$\omega c_r = 18\%$、$\omega Ni = 9\%$、$\omega_{Ti} < 1.5\%$。

合金钢的品种较多,有合金渗碳钢、合金调质钢、滚动轴承钢、不锈钢、耐热钢等。

1.合金渗碳钢

渗碳钢通常经渗碳并淬火、低温回火后使用,具有外硬内韧的性能,主要用于制造承受强烈冲击载荷和摩擦磨损的机械零件,如汽车、拖拉机中的变速齿轮,内燃机上的凸轮轴、活塞销等。

渗碳钢的含碳量为低碳。渗碳钢分为碳素渗碳钢和合金渗碳钢两类。碳素渗碳钢为低碳钢,常用牌号有 15、20 等;合金渗碳钢的常用牌号有 20Cr、20CrMnTi、20MnVB 等,其中 20CrMnTi 应用最为广泛。

2.合金调质钢

调质钢通常经调质后使用,具有优良的综合力学性能,广泛用于制造汽车、拖拉机、机床上的轴、齿轮、连杆、螺栓、螺母等。它是机械零件用钢的主体。

调质钢的含碳量为中碳。调质钢分为碳素调质钢和合金调质钢两类。40、45、50 是常用而廉价的碳素调质钢。合金调质钢的常用牌号有 40Cr、35SiMn、35CrMo、40MnB 等,最典型的钢种是 40Cr,用于制造一般尺寸的重要零件。

3.滚动轴承钢

滚动轴承钢主要用于制造滚动轴承的内、外圈以及滚动体,此外还可用于制造某些工具,例如模具、量具等。

滚动轴承钢的牌号以字母“G”(“滚”字的汉语拼音字首)后附铬元素符

号 Cr 及其含量的千分数及其他合金元素符号表示，碳的含量不标出。例如 GCr15 表示合 Cr 千分之十五，即 1.5%的滚动轴承钢。

滚动轴承钢的常用牌号有 GCr9、GCr15、GCr15SiMn 等，最有代表性的是 GCr15。

4.不锈钢

一般把能够抵抗空气、蒸汽和水等弱腐蚀性介质腐蚀的钢称为不锈钢。能够抵抗酸、碱、盐等强腐蚀性介质腐蚀的钢称为耐酸钢。在日常习惯上把不锈钢和耐酸钢统称为不锈钢。不锈钢主要用来制造在各种腐蚀性介质中工作的零件或构件，例如化工装置中的各种管道、阀门和泵，医疗手术器械，防锈刃具和量具等。

Cr 是不锈钢获得耐蚀性的基本合金元素，一般不锈钢含。$\omega cr = 11.7\%$ 以上。不锈钢含 C 量越低，则耐蚀性越高，但强度、硬度越低。大多数不锈钢的含 C 量为 0.1%～0.2%，但用于制造刃具等的不锈钢含 C 量则较高，可达 0.85%～0.95%，以保证具有足够的强度、硬度。

不锈钢按化学成分可分为铬不锈钢和铬镍不锈钢两大类。铬不锈钢的常用牌号有 1Cr13、2Cr13、3Cr13、4Cr13、1Cr17、7Cr17 等，铬镍不锈钢的常用牌号有 OCr19Ni9、1Cr19Ni9、1Cr18Ni9Ti 等。其中 1Cr13、2Cr13、3Cr13、4Cr13、7Cr17 的耐蚀性稍差，主要用于在弱腐蚀性条件下工作的各种机械零件、工具，如汽轮机叶片、阀门零件、量具、轴承、医疗器械等；而 1Cr17、OCr19Ni9、1Cr19Ni9、1Cr18Ni9Ti 的耐蚀性较高，主要用于在强腐蚀性条件下工作的设备。

5.耐热钢

耐热钢主要用于热工动力机械（汽轮机、燃气轮机、锅炉和内燃机）、化工机械、石油装置和加热炉等高温条件工作的构件。

耐热钢分为抗氧化钢和热强钢两类。在高温下有较好的抗氧化性又有一定强度的钢称为抗氧化钢，常用牌号有 OCr19Ni9、3Cr18Mn12Si2N 等，这类钢主要用于长期在燃烧环境中工作、有一定强度的零件，如各种加热炉底板、渗碳箱等；高温下有一定抗氧化能力和较高强度以及良好组织稳定性的钢称为热强钢，常用牌号有 1Cr13、1Cr18Ni9Ti、1Cr5Mo、1Cr11MoV 等，用于汽轮机、燃气轮机的转子和叶片、锅炉过热器、内燃机的排汽阀、石油裂解管等零件。

(四)有色金属

在化学工业中经常遇到强腐蚀、低温等特殊生产条件,有色金属具有耐蚀性好、低温时塑性好和韧性高等特殊性能,因而在化工设备中经常采用有色金属及其合金,主要是铝、铜、铅及其合金。

1.铝及其合金

工业纯铝的牌号有 1070、1060、1050 等(对应的原牌号为 L1、L2、L3),纯度依次降低。

铝合金分为形变铝合金和铸造铝合金两类。形变铝合金塑性优良,适于压力加工。其牌号由四位数字组成,如 5A02、3A21 等;铸造铝合金用于铸造,其牌号由字母"Z"("铸"的汉语拼音字首)、铝的元素符号 Al、其他元素的符号及含量百分数等顺序组成,如 ZAlSi2 表示含 ωsi = 2%、其余为 Al 的铸造铝合金。

铝及其合金具有许多优良的性能,因而获得了广泛的应用。如铝的耐蚀性好,纯铝的纯度越高则耐蚀性越好,可用来做耐蚀设备;铝的导热性能好,适于做换热设备;铝不产生火花,可做贮存易挥发性介质的容器;铝不污染物品和不改变物品颜色,在食品工业中广泛应用,并可代替不锈钢做有关设备;熔焊的铝材在 0 ~ -196℃之间韧性不下降,适于做低温设备。典型牌号铝及其合金的用途举例如下:

工业纯铝 1060、1050 等用来做热交换器、塔、储罐、深冷设备和防止污染产品的设备。

在石油化工行业中用得较多的铝合金是铸造铝合金和形变铝合金中的 5A02、3A21 等。铸造铝合金可以做泵、阀、离心机等。5A02、3A21 等的耐蚀性能好,有足够的塑性、强度比纯铝高得多,常用来做与液体介质相接触的零件和深冷设备中的液空吸附过滤器、分馏塔等。

2.铜及其合金

工业纯铜按杂质含量可分为 T1、T2、T3、T4 四个牌号,纯度依次降低。

铜合金按主要合金元素的种类分为黄铜、青铜等,黄铜是以锌为主要合金元素的铜合金;青铜是以锌以外的其他元素为主要合金元素的铜合金。以锡为主要合金元素的青铜称为锡青铜,以锡以外的其他元素为主要合金元素的青铜称为无锡青铜。

按照成形方法的不同，铜合金分为压力加工铜合金和铸造铜合金两类。压力加工黄铜的牌号由字母“H”后附平均含铜量的百分数表示，如H80表示平均含铜80%、其余为锌的黄铜；压力加工青铜的牌号由字母“Q”后附主要合金元素的符号及平均含量百分数、其他合金元素的平均含量百分数表示，如QSn4－3表示$\omega_{Sn}=4\%$，$\omega_{Zn}=3\%$的压力加工锡青铜；铸造铜合金的牌号则由字母“Z”（“铸”的汉语拼音字首）、铜的元素符号Cu、合金元素符号及合金元素平均含量百分数等顺序组成，如ZCuZn38表示。$\omega_{Zn}=38\%$、其余为铜的铸造黄铜，ZCuSn10Zn2表示。$\omega_{Sn}=10\%$、$\omega_{Zn}=2\%$、其余为铜的铸造锡青铜。

工业纯铜和黄铜具有极好的导热性，优越的低温力学性能和耐蚀性能（但铜在氨或铵盐溶液及各种浓度的硝酸中不耐蚀），因而在化工行业中获得了广泛的应用。如T2、T3、T4可用来做深度冷冻设备和换热器。H62可作深度冷冻设备的筒体、管板、法兰及螺母等。

青铜具有良好的耐蚀性和耐磨性，主要用来制造轴瓦、蜗轮等机械零件和泵壳、阀门等化工设备。

3.铅及其合金

铅在许多介质中，如亚硫酸、磷酸（<85%）、铬酸、氢氟酸（<60%）等，特别是在硫酸中，具有很高的耐蚀性。但铅在蚁酸、醋酸、硝酸和碱溶液中不耐蚀。由于铅强度和硬度都低、不耐磨、非常软、比重大等，不适宜单独做化工设备，只能做设备衬里。

铅与锑的合金称为硬铅，强度和硬度都比纯铅高，可用来做加料管、耐酸泵和阀门等零件。

4.滑动轴承合金

滑动轴承合金用来制造滑动轴承的轴瓦及其内衬（称为轴承衬）。常用的滑动轴承合金有锡基轴承合金（又称锡基巴氏合金）、铅基轴承合金（又称铅基巴氏合金）、铜基轴承合金和铝基轴承合金。

锡基轴承合金是以锡为基体，再加入锑及铜等合金元素的合金。例如ZSnSb11Cu6表示$\omega_{Sb}=11\%$、$\omega_{Cu}=6\%$、余为锡的锡基轴承合金，这是最常用的锡基轴承合金。

铅基轴承合金是以铅为基体，再加入锑、锡及铜等合金元素的合金。例

如 ZPbSb16Sn16Cu2 表示平均含 Sb 16%、Sn 16%、Cu 2%、余为铅的铅基轴承合金。

铜基轴承合金有 ZCuPb30、ZCuSn10Pb1、ZCuA110Fe3 等。常用的铝基轴承合金为 ZAlSn6Cu1Ni1。

## 四、非金属材料

大多数非金属材料具有优良的耐腐蚀性能,资源丰富,成型工艺简单,是有着广阔发展前途的化工材料。非金属材料既可单独用做结构材料,又能用做金属设备的保护衬里、涂层,还可做设备的密封材料和保温材料。

非金属材料分无机材料(如陶瓷、搪瓷、玻璃等)和有机材料(如塑料、橡胶、涂料等)两大类。

### (一)陶瓷

陶瓷是用粘土、长石和石英等天然原料(普通陶瓷)或人工化合物如氧化物、氮化物、碳化物等(特种陶瓷)经成型、干燥和烧结等工序制成的。

在化工生产中用得较多的是耐酸陶瓷。耐酸陶瓷的种类较多,如用高硅酸性粘土、长石和石英等天然原料可制成耐酸陶、耐酸耐温陶和硬质瓷,用人工化合物为原料可制成莫来石瓷、氧化铝瓷、氟化钙瓷。

耐酸陶瓷具有良好的耐腐蚀性能(耐酸、耐碱),足够的不透性、耐热性和一定的机械强度,主要用做化工设备,如容器、反应器、塔附件、热交换器、泵、管道、管件等。

以人工化合物为原料制成的陶瓷品种,其力学性能和耐酸碱性能更为优越。如要求耐氢氟酸,可选用氟化钙瓷;要求耐酸碱,最高使用温度超过 150℃,又要耐温度剧变和受力较大时,可用莫来石瓷、氧化铝瓷。

### (二)化工搪瓷

化工搪瓷是由含硅量高的瓷釉经过 900℃左右的高温烧成,瓷釉紧贴在金属胎表面。化工搪瓷具有优良的耐腐蚀性能,除氢氟酸、热磷酸和强碱外,能耐大多数无机酸、有机酸和有机溶剂的腐蚀。

搪瓷的导热系数不到钢的 1/40,热膨胀系数较大,故搪瓷设备不能直接用火焰加热以免损坏搪瓷面。可以用蒸汽或油浴缓慢加热。使用温度为 -30 ~ +270℃。

化工搪瓷已用于反应罐、储罐、换热器、蒸发器、塔和阀门等。

(三)玻璃

化工上用的玻璃不是一般的钠钙玻璃,而是棚玻璃(耐热玻璃)或高铝玻璃。它们有良好的热稳定性和耐腐蚀性,在化工生产上用来做管道或管件,也可做容器、反应器、泵、热交换器、隔膜阀等。

玻璃虽然有耐腐蚀、清洁、透明、阻力小、价格低等特点,但质脆,耐温度急变性差,不耐冲击和振动。目前已成功采用在金属管内衬玻璃或用玻璃钢加强玻璃管道,来弥补其不足之处。

(四)塑料

以高分子合成树脂为主要原料,在一定条件下塑制而成的型材或产品总称为塑料。塑料的特点是密度小、电绝缘性好、耐腐蚀、具有优良的耐磨、减摩性能,吸振性和消声性也很好。塑料的品种繁多,应用广泛。在化工行业中常用的塑料有耐酸酚醛塑料、硬质聚氯乙烯、聚四氟乙烯等。

以酚醛树脂作粘结剂,以耐酸材料(如石棉、石墨、玻璃纤维等)作填料,即制成一种耐酸酚醛塑料,用于制作各种化工设备及零部件,如容器、储槽、管道、泵等,在氯碱、染料、农药、冶金等工业中应用较多。

聚氯乙烯(PVC)是我国发展最早、产量最大的塑料品种之一。它由聚氯乙烯树脂加入稳定剂、填料、增塑剂等压制而成。在聚氯乙烯树脂中加入不同的增塑剂和稳定剂,就可制成各种形式的硬质及软质制品。硬质聚氯乙烯机械强度高,电性能优良,耐酸碱的能力强,使用温度为 $-15 \sim +55$℃,主要用做化工设备衬里及制作贮槽、离心泵、阀门管件等。

聚四氟乙烯(简称 F-4)具有优异的绝缘性能,可以在任何频率下工作,耐蚀性极好,能耐绝大多数的强酸、强碱、强氧化剂及溶剂等,故有‘塑料王”之称,使用温度为 $-180 \sim +250$℃。它主要用做减摩耐磨件、密封件和耐蚀件,如填料、垫片和泵、阀的零件。

(五)橡胶

橡胶具有高的弹性、一定的耐蚀性(有的品种耐油,有的品种能耐酸碱)、良好的耐磨性、吸振性、绝缘性以及足够的强度和积储能量的能力,在各行各业中均获得了广泛的应用,如胶鞋、胶管、运输带、各种轮胎、密封材料,减振零件等。

橡胶的种类较多,在化工行业中主要用于衬里、密封件等。如丁基橡胶用于化工衬里,氯丁橡胶用于油罐衬、管道,氟橡胶用于化工衬里、高级密封件等。

橡胶的主要缺点是老化,即橡胶制品长期存放或使用时,逐渐被氧化而产生硬化和脆性,甚至龟裂的现象。紫外线照射、重复的屈挠、温度升高等都会导致和促使橡胶老化而丧失弹性。

(六)涂料

涂料用来涂在物体表面,然后固化形成薄涂层,起到保护和装饰等作用。传统的涂料称为油漆,但目前已出现少用或完全不用油,而改用各种树脂的涂料。

在化工行业中涂料用来保护设备免遭大气及酸、碱等介质的腐蚀。多数情况下用于涂刷设备管道的外表面,也常用做设备内壁的防腐蚀涂层。但由于涂层较薄,在有冲击、磨蚀作用以及强腐蚀介质的情况下,涂层容易脱落,这限制了涂料在设备内壁防腐蚀上的应用。

防腐蚀上常用的涂料有防锈漆、底漆、大漆、酚醛树脂漆、环氧树脂漆等以及某些塑料涂料如聚乙烯涂料、聚氯乙烯涂料等。

## 五、选材的基本原则

选择化工设备用的钢材时,除应考虑容器的工作压力、温度和介质的腐蚀性外,还要考虑钢材的加工工艺性和价格等。参考下列原则进行选择。

①化工容器用钢一般使用由平炉、电炉或氧气顶吹转炉冶炼的镇静钢,若是受压元件用钢应符合国家标准 GB 150 – 98 规定。

②化工容器应优先选用低合金钢。低合金钢的价格比碳钢提高不多,其强度却比碳钢提高 30% ~ 60%。按强度设计时,若使用低合金钢的壁厚可比使用碳钢减薄 15%以上,则可采用低合金钢 否则采用碳钢。

中低压容器一般可选用屈服强度 $\sigma_s$ = 250、300、350MPa 级别的普通低合金钢。直径较大、压力较高的中压容器可选用 $\sigma_s$ = 400 MPa 的普通低合金钢,高压容器则宜选用 $\sigma_s$ = = 400 ~ 500 MPa 的普通低合金钢。

③化工容器用钢应有足够的塑性和适当的强度,材料强度越高,出现焊

接裂纹的可能性越大。为使钢板在加工(锤击、剪切、冷卷等)与焊接时不致产生裂纹,也要求材料具有良好的塑性和冲击韧性。故压力容器用钢板的延伸率 $\delta$ 必须大于 14%。当 $\delta < 18\%$ 时,加工时要特别注意。一般钢材冲击韧度 $\alpha_K \geqslant 50 \sim 60\ J/cm^2$ 为宜。

④不同的钢材其弹性模量 E 的大小相差不多,因此,按刚度设计的容器(如外压容器)不宜采用强度过高的材料,选 Q235 为宜。

⑤对于使用场合为强腐蚀性介质的,应选用耐介质腐蚀的不锈钢,且尽量使用铬镍不锈钢钢种。

⑥高温容器用钢应选用耐热钢,以保证抗高温氧化和高温蠕变。因为长期在高温下工作的容器,材料内部的应力在远低于屈服点时,容器也会发生缓慢的、连续不断的塑性变形,即所谓蠕变。长期的蠕变将使设备产生过大的塑性变形,最终导致破坏。不同材料产生蠕变的温度是不一样的,碳钢大于 350℃,合金钢大于 400℃以上就应考虑蠕变问题。

⑦低温容器(工作温度低于 -20℃的设备统称为低温设备)用钢应考虑钢材的低温脆性问题。选用钢材时首先考虑钢种在低温时的冲击韧性。

## 第五节　金属材料的腐蚀与防护措施

### 一、腐蚀基本概念

金属材料在周围介质的作用下发生破坏称为腐蚀。铁生锈、铜发绿锈、铝生白斑点等是常见的腐蚀现象。

在化工生产中,由于物料(如酸、碱、盐和腐蚀性气体等)往往具有强烈的腐蚀性,而化工设备被腐蚀将造成严重的后果:引起设备事故影响生产的连续性;造成跑冒滴漏,损失物料,增加原材料消耗,恶化劳动条件,提高产品成本,影响产品质量等。因此,化工设备的腐蚀与防腐问题必须认真对待。

## 二、腐蚀类型及机理

腐蚀的分类方法很多，其中按破坏特征分为均匀腐蚀和局部腐蚀；按腐蚀机理分为化学腐蚀和电化学腐蚀。

### (一)均匀腐蚀

均匀腐蚀是材料表面均匀地遭受腐蚀，腐蚀的结果是设备壁厚的减薄[见图 1－2(a)]。这种腐蚀的危险性较小。碳钢在强酸、强碱中的腐蚀属于此类。

### (二)局部腐蚀

局部腐蚀是指金属的局部区域产生腐蚀，包括区域腐蚀、点腐蚀、晶界腐蚀等，如图 1－2(b)、(c)、(d)所示。局部腐蚀使零件有效承载面积减小，且不易被发现，常发生突然断裂，危害性较大。

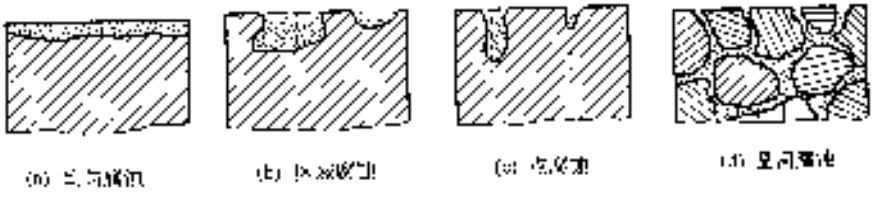


图 1－2　腐蚀破坏的形式

### (三)化学腐蚀

化学腐蚀是指金属与干燥的气体或非电解质溶液产生化学作用引起的腐蚀。各种管式炉的炉管受高温氧化，金属在铸造、锻造、热处理过程中发生的高温氧化以及金属在苯、含硫石油、乙醇等非电解质溶液中的腐蚀均属化学腐蚀。

化学腐蚀的特点是腐蚀过程中无电流产生，且温度越高，腐蚀介质浓度越大，腐蚀速度越快。

化学腐蚀后若形成致密、牢固的表面膜，则可阻止外部介质继续渗入，起到保护金属的作用。例如，铬与氧形成 $Cr_2O_3$，铝与氧形成 $Al_2O_3$ 等都属于这种表面膜。

### (四)电化学腐蚀

电化学腐蚀是指金属与电解质溶液产生电化学作用引起的腐蚀。金属

在酸、碱、盐溶液、土壤、海水中的腐蚀属于电化学腐蚀。电化学腐蚀的特点是腐蚀过程中有电流产生。通常电化学腐蚀比化学腐蚀强烈得多，金属的破坏大多是由电化学腐蚀引起的。

电化学腐蚀是由于金属发生原电池作用而引起的。如图 1－3 所示，把两种金属（如锌和铜）用导线连接起来，放在电解质溶液（如 $H_2SO_4$ 溶液）内，这样就构成了导电回路。回路中电子将从低电位锌流向高电位铜，形成原电池。锌（阳极）不断失去原子，变为锌离子进入溶液，出现腐蚀；铜（阴极）受到保护。

电化学腐蚀不仅发生在异种金属之间，同一金属的不同区域之间也存在着电位差，也可形成原电池，而产生电化学腐蚀。例如，各种局部腐蚀就是电化学腐蚀。

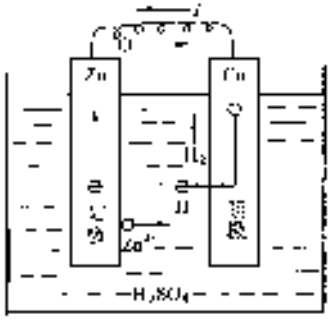


图 1－3　原电池作用示意图

在某些腐蚀性介质特别是在强氧化剂如硝酸、氨酸、重铬酸钾、高锰酸钾等中，随着电化学腐蚀过程的进行，在阳极金属表面逐渐形成一层保护膜（也称钝化膜），从而使阳极的溶解受到阻滞并最终使腐蚀终止，这种现象称为钝化。在生产实践中，钝化现象被用来保护金属。

## 三、防腐措施

为了防止和减轻化工设备的腐蚀，除应选择合适的材料制造设备外，还可采取多种措施，如隔离腐蚀介质、电化学保护及缓蚀剂保护等。

### （一）隔离腐蚀介质

用耐蚀性良好的隔离材料覆盖在耐蚀性较差的被保护材料表面，将被保

护材料与腐蚀性介质隔开,以达到控制腐蚀的目的。

隔离材料有金属材料和非金属材料两大类。

非金属隔离材料主要有涂料(如涂刷酚醛树脂)、块状材料衬里(如衬耐酸砖)、塑料或橡胶衬里(如碳钢内衬氟橡胶)等。

金属隔离材料有铜(如镀铜)、镍(如化学镀镍)、铝(如喷铝)、双金属(如碳钢上压上不锈钢板)、金属衬里(碳钢上衬铅)等。

(二)电化学保护

用于腐蚀介质为电解质溶液、发生电化学腐蚀的场合,通过改变金属在电解质溶液中的电极电位,以实现防腐。有阳极保护和阴极保护两种方法。

阴极保护是将被保护的金属作为腐蚀电池的阴极,从而使其不遭受腐蚀。方法有牺牲阳极保护法,它是将被保护的金属与另一电极电位较低的金属连接起来,形成一个原电池,使被保护金属作为原电池的阴极而免遭腐蚀,电极电位较低的金属作为原电池的阳极而被腐蚀[图 1-4(a)]。另一方法是外加电流保护法,它是将被保护的金属与一直流电源的阴极相连,而将另一金属片与被保护的金属隔绝,并与直流电源的阳极相连,从而达到防腐的目的[图 1-4(b)]。阴极保护的使用已有很长的历史,在技术上较为成熟。这种保护方法广泛用于船舶、地下管道、海水冷却设备、油库以及盐类生产设备的保护,在化工生产中的应用亦逐年增多,实例见表 1-2。

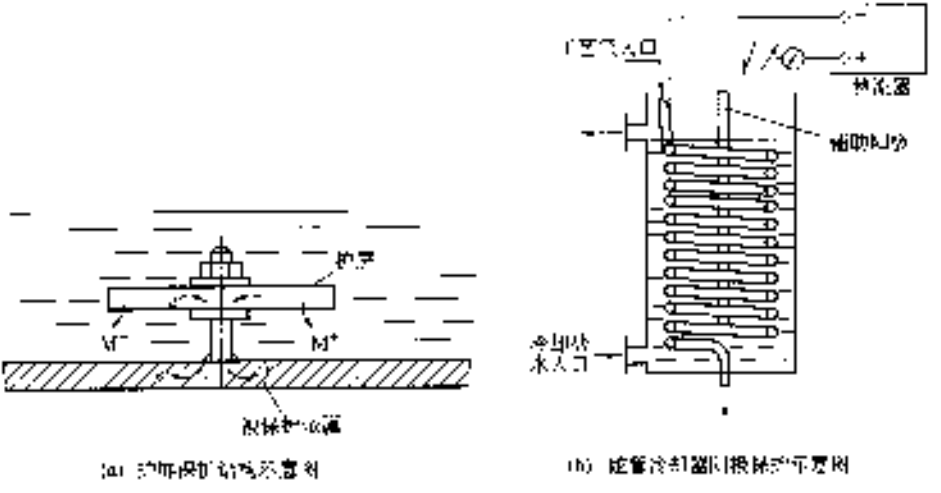



图 1-4 阴极保护

表 1－2　阴极保护实例

| 被保护设备 | 介质条件 | 保护措施 | 保护效果 |
|---|---|---|---|
| 不锈钢冷却蛇管 | 11% $Na_2SO_3$ 水溶液 | 石墨作辅助阳极保护电流密度 80mA/$m^2$ | 无保护时，使用 2～3 月腐蚀穿孔。有保护时，使用 5 年以上 |
| 不锈钢制化工设备 | 100℃稀 $H_2SO_4$ 和有机酸的混合液 | 阳极：高硅铸铁，保护电流密度对 .12～0.15A/$m^2$ | 原来一年内焊缝处出现晶间腐蚀，阴极保护后获得防止 |
| 碳钢制碱液蒸发锅 | 110～115℃，23%～40% NaOH 溶液 | 阳极：无缝钢管，下端装有 $\phi$1200 的环形圈，集中保护下部焊缝，保护电流密度 3A/$m^2$，保护电位 －5V | 保护前 40～50 天后焊缝处产生应力腐蚀破裂，保护后 2 年多未发现破裂 |
| 浓缩槽的加热铜蛇管 | $ZnCl_2$、$NH_4Cl$ 溶液 | 阳极：铅 | 保护前铜的腐蚀引起产品污染变色。保护后防止了铜的腐蚀，提高了产品质量 |
| 铜制蛇管 | 110℃，54%～70% $ZnCl_2$ 溶液 | 牺牲阳极保护，阳极：锌 | 使用寿命由原来的 6 个月延长至一年 |
| 铅管 | $BaCl_2$ 和 $ZnCl_2$ 溶液 | 牺牲阳极保护，阳极：锌 | 延长设备寿命 2 年 |
| 衬镍的结晶器 | 100℃的卤化物 | 牺牲阳极保护，阳极：镁 | 解决了镍腐蚀影响产品质量的问题 |

阳极保护是把被保护设备接直流电源的阳极，让金属表面生成钝化膜起保护作用。阳极保护只有当金属在介质中能钝化时才能应用，且技术复杂，使用的不多。但从有限的几个应用实例（表 1－3）看，这是一种保护效果好的防腐方法。

表 1－3　阳极保护实例

| 被保护设备 | 设备材料 | 介质条件 | 保护措施 | 保护效果 |
|---|---|---|---|---|
| 有机酸中和罐 | 不锈钢 | 在 20% NaOH 中加入 $RSO_3H$ 进行中和 | 铂阴极，钝化区电位范围 250 mV | 保护前有孔蚀，保护后孔蚀大大减小。产品含铁由 $250\times10^{-6}$ ~ $300\times10^{-6}$ 减至 $16\times10^{-6}$ ~ $20\times10^{-6}$ |
| 纸浆蒸煮锅 | 碳钢，高 12m，直径 2.5m | NaOH 100 g/L，$Na_2S$ 35 g/L，180℃ | 建立钝态 4000A，维持钝态 600A | 腐蚀速度由 1.9mm/a，降至 0.26mm/a |
| 废硫酸储槽 | 碳钢 | < 85% $H_3SO_4$，含有机物，27 ~ 65℃ | | 保护度 84%以下 |
| $H_2SO_4$ 储槽 | 碳钢 | 89% $H_2SO_4$ | | 铁离子含量从 $140\times10^{-6}$ 降至 $2\times10^{-6}$ ~ $4\times10^{-6}$ |
| $H_2SO_4$ 槽加热盘管 | 不锈钢面积仅 $0.36m^2$ | 100 ~ 120℃ 70% ~ 90% $H_2SO_4$ | 钼阴极 | 保护前腐蚀严重，经 140 小时保护后，表面和焊缝均很好 |

### （三）缓蚀剂保护

向腐蚀介质中添加少量的物质，这种物质能够阻滞电化学腐蚀过程，从而减缓金属的腐蚀，该物质称为缓蚀剂。通过使用缓蚀剂而使金属得到保护的方法，称为缓蚀剂保护。

按照对电化学腐蚀过程阻滞作用的不同，缓蚀剂分为三种。

1.阳极型缓蚀剂

这类缓蚀剂主要阻滞阳极过程，促使阳极金属钝化而提高耐腐蚀性，故多为氧化性钝化剂，如铬酸盐、硝酸盐等。值得注意的是，使用阳极型缓蚀剂时必须够量，否则不仅起不了保护作用，反而会加速腐蚀。

2.阴极型缓蚀剂

这类缓蚀剂主要阻滞阴极过程。例如，锌、锰和钙的盐类如 $ZnSO_4$、$MnSO_4$、$Ca(HCO_3)_2$ 等，能与阴极反应产物 $OH^-$ 作用生成难溶性的化合物，它们沉积在阴极表面上，使阴极面积减小而降低腐蚀速度。

3.混合型缓蚀剂

这类缓蚀剂既能阻滞阴极过程，又能阻滞阳极过程，从而使腐蚀得到缓解。常用的有胺盐类、醛(酮)类、杂环化合物、有机硫化物等。

目前在酸洗操作和循环冷却水的水质处理中，缓蚀剂用得最普遍。而在化学工业中缓蚀剂的应用还不多。

# 第二章　机械传动与联接

## 第一节　带 传 动

### 一、带传动原理、特点、类型、应用场合

#### (一)带传动原理

带传动由主动带轮、从动带轮和紧套在两带轮上的传动带所组成(图 2－1),利用传动带把主动轴的运动和动力传递给从动轴。

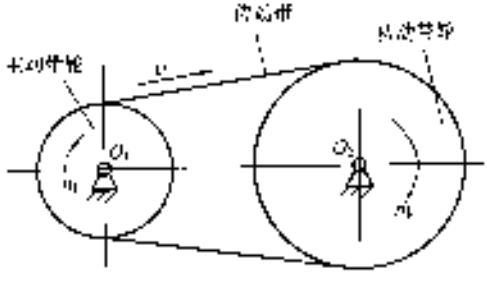


图 2－1　带传动

带安装时必须张紧,这使得带在运转之前就有初拉力。因此,在带与带轮的接触面之间有正压力。当主动带轮转动时,带与带轮的接触面之间产生摩擦力,于是主动带轮靠摩擦力驱动传动带运动,带又靠摩擦力驱动从动带轮转动。所以,带传动是靠带与带轮之间的摩擦力来进行工作的。

#### (二)带传动的特点

①由于带的弹性良好,因此能缓和冲击,吸收振动,使传动平稳无噪声。

②过载时带会在轮上打滑，可防止其他零件的损坏，起到过载安全保护作用。

③结构简单，制造容易，成本低廉，维护方便。

④可用于两轴中心距较大的场合。

⑤由于传动带有不可避免的弹性滑动，因此不能保证恒定的传动比。

⑥带的寿命较短，传动效率也较低。

⑦由于摩擦生电，不宜用于易燃烧和有爆炸危险的场合。

（三）带传动的类型及应用场合

带传动一般分为圆带传动、平带传动、V 带传动、同步带传动等，如图 2－2 所示。

1. 平带传动

平带的横截面为矩形，已标准化。常用的平带有帆布芯平带、编织平带、锦纶片复合平带等。其中帆布芯平带应用最广。

平带传动结构简单，带轮制造方便，平带质轻且挠曲性好，故多用于高速和中心距较大的传动。

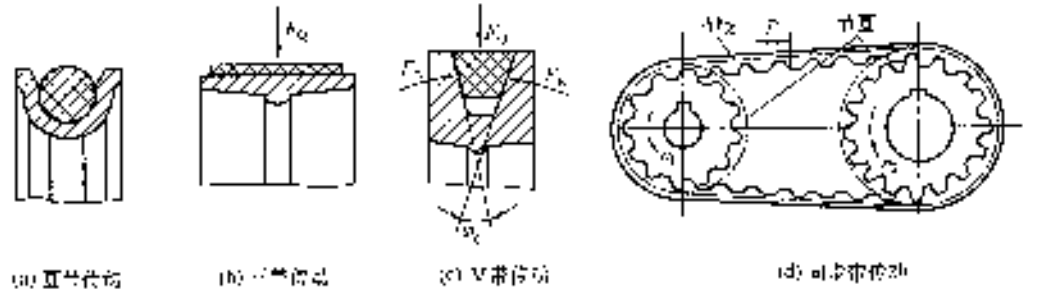


图 2－2　带传动的类型

2. V 带传动

V 带的横截面为梯形，已标准化。理论分析表明，在同样的张紧情况下，V 带与轮槽间的压紧力比平带与带轮间的压紧力大得多，故 V 带与带轮间的摩擦力也大得多，所以 V 带的传动能力比平带大得多，因而获得了广泛的应用。目前在机床、空气压缩机、带式输送机和水泵等机器中均采用 V 带传动。

3. 圆带传动

圆带的横截面为圆形，常用皮革制成，也有圆绳带和圆锦纶带等。

圆带传动只适用于低速、轻载的机械，如缝纫机、真空吸尘器、磁带盘的传动机构等。

4.同步带传动

平带传动、V 带传动、圆带传动均是靠摩擦力工作的。与此不同，同步带传动是靠带内侧的齿与带轮外缘的齿相啮合来传递运动和动力的，因此不打滑，传动比准确且较大（最大可允许 $i = 20$），但制造精度和安装精度要求较高。

## 二、普通 V 带和带轮

### （一）V 带结构与材料

V 带的横截面构造如图 2－3 所示。由图中可见，V 带由包布层、顶胶层、抗拉体和底胶层等四部分组成。包布层多由胶帆布制成，它是 V 带的保护层。顶胶层和底胶层由橡胶制成，当胶带在带轮上弯曲时可分别伸张和收缩。抗拉体用来承受基本的拉力，有两种结构：由几层棉帘布构成的帘布芯［图 2－3（b）］或由一层线绳制成的绳芯［图 2－3（a）］。帘布芯结构的 V 带抗拉强度较高，制造方便；绳芯结构的 V 带柔韧性好，抗弯强度高，适用于转速较高、带轮直径较小的场合。现在，生产中越来越多地采用绳芯结构的 V 带。

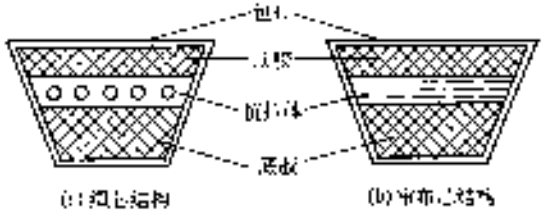


图 2－3　V 带的构造

普通 V 带的尺寸已标准化（GB/T 11544－1997），分为 Y、Z、A、B、C、D、E 七种型号，截面尺寸和承载能力依次增大。

标准 V 带均制成无接头的整圈，其长度系列可参见有关标准。

V 带的标记内容和顺序为型号、基准长度和标准号。例如标记‘A1600 GB/T 11544－1997’表示 A 型普通 V 带，基准长度为 1600 mm。V 带标记通常

压印在带的顶面上。

（二）V 带轮结构与材料

V 带轮结构取决于它的直径，有四种形式：实心带轮、腹板带轮、孔板带轮、椭圆轮辐带轮。当带轮的基准直径 $d_d \leqslant (2.5 \sim 3)d$（$d$ 为轴的直径）时，采用实心带轮[图 2－4(a)]；当带轮的基准直径 $d_d \leqslant 250 \sim 300$mm 时，采用腹板带轮[图 2－4(b)]，它由轮缘、腹板和轮毂三部分组成，轮缘用于安装带，轮毂是与轴配合联接的部分，腹板用于联接轮缘和轮毂；当带轮基准直径 $d_d = 250 \sim 400$ mm，且轮缘与轮毂间距离 $\geqslant 100$ mm 时，可在腹板上制出 4 个或 6 个均布孔，以减轻质量和便于加工时装夹，称为孔板带轮；当带轮基准直径 $d_d > 400$ mm 时，多采用横截面为椭圆的轮辐取代腹板，称为椭圆轮辐带轮[图 2－4(c)]。

V 带轮常用灰铸铁（带速 $v \leqslant 25$ m/s）制成，带速较高时（$v > 25 \sim 45$ m/s）宜用铸钢，功率小时可用铝合金或工程塑料，单件生产时可用钢板冲压后焊接而成。

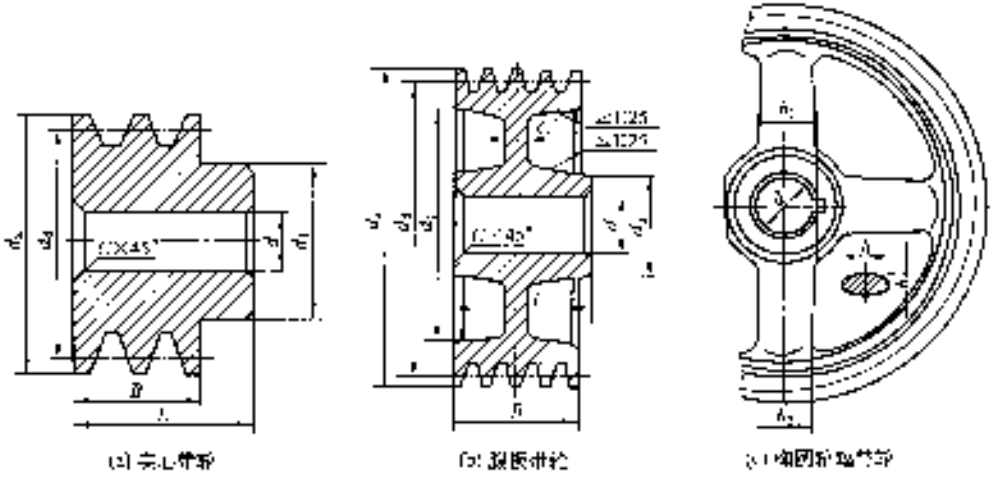


图 2－4　V 带轮结构

## 三、带传动的失效、张紧、安装与维护

### (一)带传动的失效

带传动的失效形式主要是:带在带轮上打滑和带疲劳损坏。

打滑是因为带与带轮间的摩擦力不足,所以增大摩擦力可以防止打滑。增大摩擦力的措施主要有:适当增大初拉力,也就增大了带与带轮之间的压力,摩擦力也就越大;增大带与小带轮接触的弧段所对应的圆心角(称为小带轮包角)也能增大摩擦力;适当提高带速。

带的疲劳是因为带受交变应力的作用。在带传动过程中,带的横截面上有两种应力:因带的张紧和传递载荷以及带绕上带轮时的离心力而产生的拉应力;因带绕上带轮时弯曲变形而产生的弯曲应力。拉应力作用在整个带的各个截面上,而弯曲应力只在带绕上带轮时才产生。带在运转过程中时弯时直,因而弯曲应力时有时无,带是在交变应力的作用下工作的,这是带产生疲劳断裂的主要原因。

一般情况下,两种应力中弯曲应力较大,为了保证带的寿命,就要限制带的弯曲应力。带的弯曲应力与带轮直径大小有关,带轮直径越小,带绕上带轮时弯曲变形就越大,带内弯曲应力就越大。为此,对每种型号的 V 带,都规定了许用的最小带轮直径。

### (二)带传动的张紧

带传动工作一段时间后,传动带会发生松弛现象,使张紧力降低,影响带传动的正常工作。因此,应采用张紧装置来调整带的张紧力。常用的张紧方法有调节轴的位置张紧和用张紧轮张紧。

图 2-5 所示为调节轴的位置张紧装置。张紧的过程是:放松固定螺栓,旋转调节螺钉,可使带轮沿导轨移动,即可调节带的张紧力。当带轮调到合适位置时,即可拧紧固定螺栓。这种装置用于水平或接近水平的传动。

图 2-6 所示为用张紧轮张紧。张紧轮安装在带的松边内侧,向下移动张紧轮即可实现张紧。为了不使小带轮的包角减小过多,应将张紧轮尽量靠近大带轮。这种装置用于固定中心距传动。

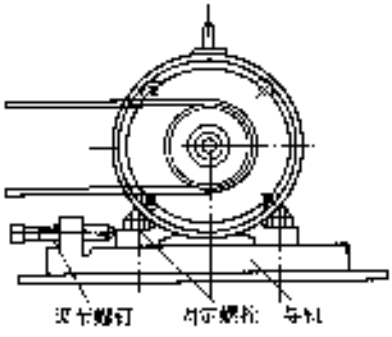


图 2－5　调节轴的位置张紧

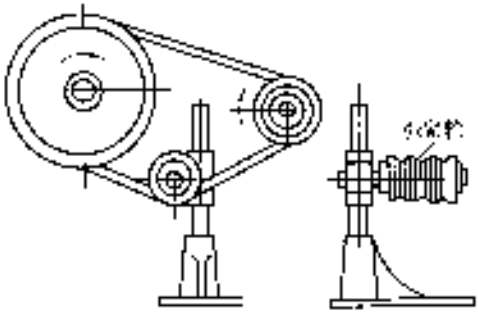


图 2－6　用张紧轮张紧

**(三)带传动的安装与维护**

正确的安装、使用和维护,能够延长带的寿命,保证带传动的正常工作。应注意以下几点。

①一般情况下,带传动的中心距应当可以调整,安装传动带时,应缩小中心距后把带套上去。不应硬撬,以免损伤带,降低带的寿命。

②传动带损坏后即需更换。为了便于传动带的装拆,带轮应布置在轴的外伸端。

③安装时,主动带轮与从动带轮的轮槽应对正,如图 2－7(a)所示,不要出现图 2－7(b)和(c)的情况,使带的侧面受损。

④带的张紧程度应适当,使初拉力不过大或过小。过大会降低带的寿命,过小则将导致摩擦力不足而出现打滑现象。

⑤带传动通常同时使用同一型号的 V 带 3～5 根,应注意新旧不同的 V 带不得混用,以避免载荷分配不均,加速带的损坏。

⑥带传动装置应设置防护罩,以保证操作人员的安全。

⑦严防胶带与矿物油、酸、碱等介质接触,以免变质。胶带也不宜在阳光下曝晒。

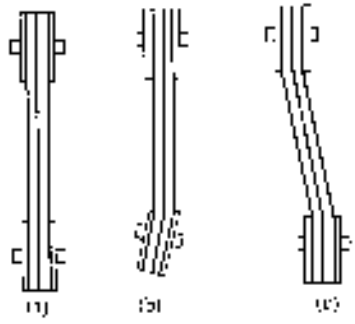


图 2-7　主动带轮与从动带轮的位置关系

# 第二节　齿 轮 传 动

## 一、齿轮传动的特点、类型及应用场合

齿轮传动由主动齿轮和从动齿轮组成,依靠轮齿的直接啮合而工作。齿轮传动是应用最广泛的一种传动,在各种机器中大量使用着齿轮传动。

(一)齿轮传动的特点

①传递的功率和圆周速度范围较大。功率从很小到数万千瓦,齿轮圆周速度从很低到 300m/s 以上。

②瞬时传动比恒定,因而传动平稳。传动用的齿轮,其齿廓形状大多为渐开线,还有圆弧和摆线等,这种齿廓能够保持齿轮传动的瞬时传动比恒定。

③能实现两轴任意角度(平行、相交或交错)的传动。

④效率高,寿命长。加工精密和润滑良好的一对传动齿轮,效率可达 0.99 以上,能可靠地工作数年以至数十年。

⑤结构紧凑,外廓尺寸小。

⑥齿轮的加工复杂，制造、安装、维护的要求较高，因而成本较高。

⑦工作时有不同程度的噪声，精度较低的传动会引起一定的振动。

**（二）齿面传动的类型及应用场合**

齿轮传动的类型很多，各有其传动特点，适用于不同场合。常用的齿轮传动如图 2－8 所示。

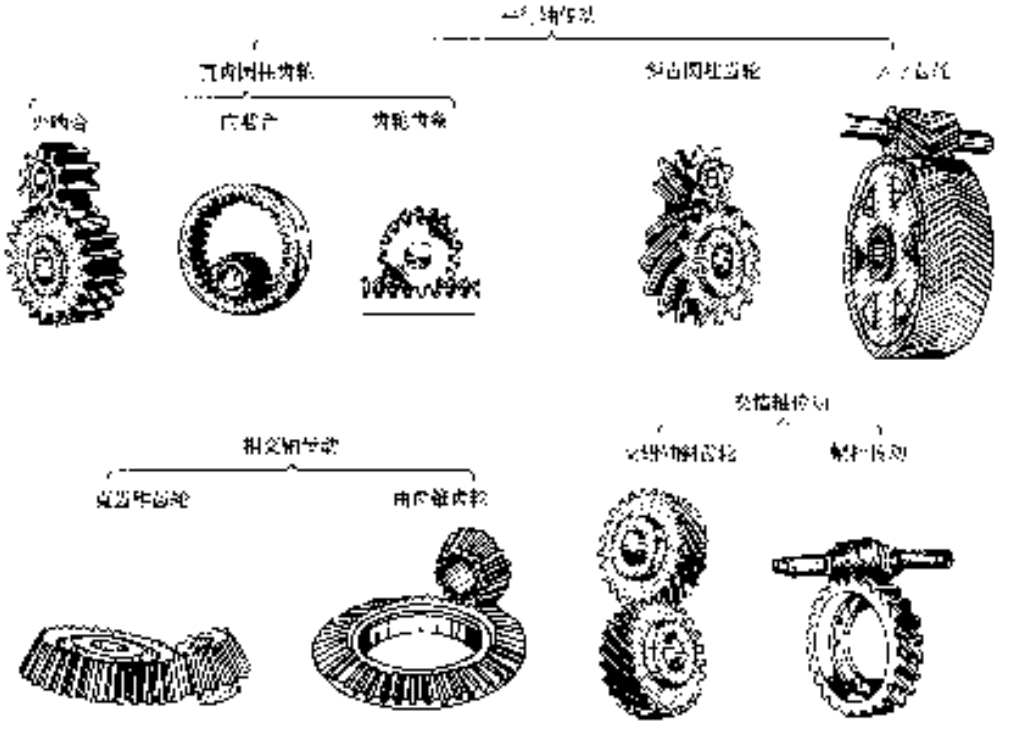


图 2－8　齿轮传动的类型

## 二、齿轮传动比计算

设主动齿轮转速为 $n_1$、齿数为 $z_1$，从动齿轮转速为 $n_2$、齿数为 $z_2$，则齿轮传动的平均传动比为

$$i = \frac{n_1}{n_2} = \frac{z_2}{z_1} \tag{2-1}$$

由上式可见，当 $z_2$ 较大而 $z_1$ 较小时可获得较大的传动比，即实现较大

幅度的降速。但若 $z_2$ 过大，则将因小齿轮的啮合频率高而导致两轮的寿命相差很大，而且齿轮传动的外廓尺寸也要增大。因此，限制一对齿轮传动的传动比 $i \leqslant 8$。

## 三、齿轮常用材料及选择

齿轮的常用材料是钢材，在某些情况下铸铁、有色金属、粉末冶金和非金属材料也可制作齿轮。

钢制齿轮一般通过热处理来改善其机械性能。按齿面硬度大小，钢齿轮分为 ≤HBS350 的软齿面齿轮和 >HBS350 的硬齿面齿轮两类。

软齿面齿轮的常用材料为 40、45、35SiMn、40MnB、40Cr 等调质钢，并经调质处理改善其综合力学性能，以适应齿轮的工作要求 对于要求不高的齿轮，可选用 Q275 或 40、45，并经正火处理 对于大直径齿轮（齿顶圆直径 $d_a \geqslant 400 \sim 600$ mm），因锻造困难，常用 ZG310－570、ZG340－640、ZG35SiMn 铸件毛坯，并经正火处理。在一对啮合的齿轮中，小齿轮轮齿的工作循环次数较多，因此，对软齿面齿轮往往选小齿轮的齿面硬度比大齿轮的齿面硬度高约 HBS25～HBS40。

硬齿面齿轮的常用材料为调质钢经表面淬火处理，或用渗碳钢 20、20Cr、20CrMnTi 等经渗碳、淬火处理，也可采用 38CrMoAlA 钢经渗氮处理，以适应齿轮承受变载和冲击的要求。这类齿轮承载能力高，用于重要传动。

灰铸铁价格便宜，铸造性能和切削加工性能良好，但强度和韧性差，只宜用于低速、轻载或开式传动。常用的灰铸铁有 HT250、HT300、HT350 等。球墨铸铁的机械性能接近钢材，可以代替铸钢制造大齿轮。常用的球墨铸铁有 QT500－5、QT600－2 等。

## 四、齿轮传动失效形式及原因

齿轮传动是靠齿与齿的啮合进行工作的，轮齿是齿轮直接参与工作的部分，所以齿轮的失效主要发生在轮齿上。常见的轮齿失效形式有 轮齿折断、疲劳点蚀、磨损、胶合和塑性变形。

### （一）轮齿折断

轮齿折断是指齿轮的一个或多个齿的整体或局部的断裂，如图 2－9 所

示。它有疲劳折断和过载折断两种。

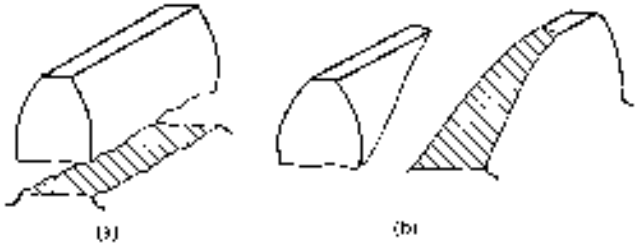


图 2－9　轮齿折断

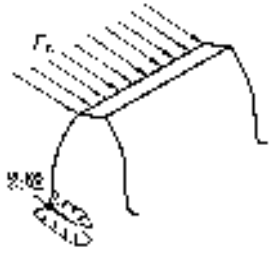


图 2－10　轮齿受力情况

齿轮工作时，每个轮齿都相当于一个悬臂梁（图 2－10），在齿根处产生的弯曲应力最大。由于齿轮运转时，每个轮齿都是间歇地工作的，故齿根处的弯曲应力是交变应力。当弯曲应力的数值超过齿轮的疲劳极限时，在经过一定的应力循环次数后，轮齿就会发生疲劳折断。

过载折断通常是由于短时意外的严重过载，使轮齿危险截面上产生的应力超过了齿轮的极限应力所造成的。

淬火钢或铸铁等脆性材料制造的齿轮，最易发生轮齿折断。在直齿圆柱齿轮中，一般多发生轮齿的整体折断[图 2－9(a)]。而在斜齿圆柱齿轮中，由于其轮齿啮合时的接触线是倾斜的，所以多发生局部折断[图 2－9(b)]。



图 2－11　齿面点蚀

(二)齿面点蚀

疲劳点蚀是一种因齿面金属局部脱落而呈麻点状的疲劳破坏，如图 2－11 所示。

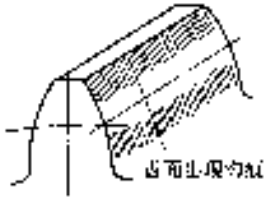


图 2－12　齿面胶合

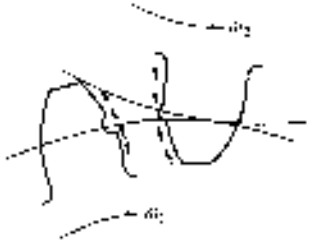


图 2－13　齿面塑性变形

齿轮在传递动力时，两齿面在理论上是线接触，由于弹性变形实际上是很小的面接触，所以在接触线附近产生很大的接触应力（局部挤压应力）。在传动过程中，齿面上的接触应力是按脉动循环变化的，如果接触应力的最大值超过了齿面的接触疲劳极限应力值，则在工作一定时间以后，齿面的金属将呈微粒状剥落下来，在齿面上形成小坑，这就是疲劳点蚀。随着点蚀的发生，轮齿间的实际接触面积逐渐减小，接触应力随之增大，从而使点蚀不断扩展，渐开线齿形遭到破坏，引起振动和噪声。疲劳点蚀是软齿面齿轮闭式传动中最常见的失效形式之一。

（三）齿面磨损

轮齿在啮合过程中，齿面之间存在相对滑动，因而使齿面发生磨损。齿面磨损后，渐开线齿形遭到破坏，引起振动和噪声。

在开式传动中，由于灰尘、杂质等容易进入轮齿工作表面，故磨损将会更加迅速和严重。所以齿面磨损是开式齿轮传动的主要失效形式。

（四）齿面胶合

胶合是相啮合齿面的金属在一定的压力下直接接触而发生粘着，并随着齿面的相对运动，使金属从齿面上撕落而引起的一种破坏。

在高速重载的闭式传动中，由于齿面间的压力很大，齿面间相对滑动速

度又大，因此大量发热，使齿面局部温度升高，破坏润滑油膜，互相啮合的两个齿面就会发生粘焊现象，当轮齿脱离啮合时，软齿面将被撕破，并在齿面形成沟纹（图 2－12），这种失效形式称为齿面胶合。

胶合产生以后，渐开线齿形遭到破坏，引起振动和噪声，会很快导致齿轮的破坏。

（五）塑性变形

硬度较低的软齿面齿轮，在低速重载时，由于齿面压力过大，在摩擦力作用下，使齿面金属产生塑性流动而失去原来的齿形，如图 2－13 所示，这就是齿面塑性变形。齿面塑性变形以后，渐开线齿形遭到破坏，引起振动和噪声。

# 第三节　蜗杆传动

## 一、蜗杆传动的特点、类型及应用场合

蜗杆传动由蜗杆 1 和蜗轮 2（图 2－14）组成，用于传递空间两交错轴之间的运动和动力，两轴线投影的夹角为 90°。

蜗杆与螺杆相似，常用头数为 1、2、4、6；蜗轮则与斜齿轮相似。在蜗杆传动中，通常是蜗杆主动，蜗轮从动。设主动蜗杆转速为 $n_1$、头数为 $z_1$，从动蜗轮转速为 $n_2$、齿数为 $z_2$，则蜗杆传动的传动比为

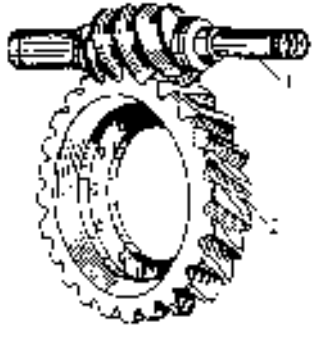


图 2－14　蜗杆传动的组成

$$i = \frac{n_1}{n_2} = \frac{z_2}{z_1} \tag{2-2}$$

(一)蜗杆传动的特点

①可以用较紧凑的一级传动得到很大的传动比。因为一般蜗杆的头数 $z_1 = 1、2、4、6$,蜗轮齿数 $z_2 = 29 \sim 83$,故单级蜗杆传动的传动比可达 83。

②传动平稳无噪声。由于蜗杆为连续的螺旋,它与蜗轮的啮合是连续的,因此,蜗杆传动平稳而无噪声。

③具有自锁性。适当设计的蜗杆传动可以作成只能以蜗杆为主动件,而不能以蜗轮为主动件的传动,这种特性称为蜗杆传动的自锁。具有自锁性的蜗杆传动,可用于手动的简单起重设备中,以防止吊起的重物因自重而自动下坠,保证安全生产。

④效率低。对于普通蜗杆传动,开式传动的效率仅为 $0.6 \sim 0.7$,闭式传动的效率在 $0.7 \sim 0.92$ 之间 对于具有自锁性的蜗杆传动,其效率仅为 $0.4 \sim 0.5$。因此蜗杆传动不适用于大功率连续运转。

⑤有轴向分力。蜗杆传动中,蜗杆和蜗轮都有轴向分力,该力将使蜗杆和蜗轮轴沿各自轴线方向移动,故两轴上都要安装能够承受轴向载荷的轴承。

⑥制造蜗轮需用贵重的青铜,成本较高。

(二)蜗杆传动的类型及应用场合

根据蜗杆的形状,蜗杆传动分为圆柱蜗杆传动、环面蜗杆传动等。圆柱蜗杆传动又分为普通圆柱蜗杆传动和圆弧圆柱蜗杆传动。

常用的普通圆柱蜗杆是用车刀加工的(图 2-15),轴向齿廓(在通过轴线的轴向 $A-A$ 剖面内的齿廓)为齿条形的直线齿廓,法向齿廓(在法向 $N-N$ 截面内的齿廓)为曲线齿廓,而垂直于轴线的平面与齿廓的交线为阿基米德螺旋线,故称为阿基米德蜗杆。其蜗轮是一具有凹弧齿槽的斜齿轮。由于这种蜗杆加工简单,所以应用广泛。

圆弧圆柱蜗杆(图 2-16)的轴向齿廓为凹圆弧形,相配蜗轮的齿廓为凸圆弧形。在中间平面内,蜗杆与蜗轮形成凹凸齿廓配合。具有效率高(达 0.90 以上)、承载能力大(约为普通圆柱蜗杆传动的 1.5~2.5 倍)、传动比范围大、体积小等优点,适用于高速重载传动,已在矿山、冶金、建筑、化工等行业机械设备中得到广泛应用,并有逐渐替代普通圆柱蜗杆传动的趋势。

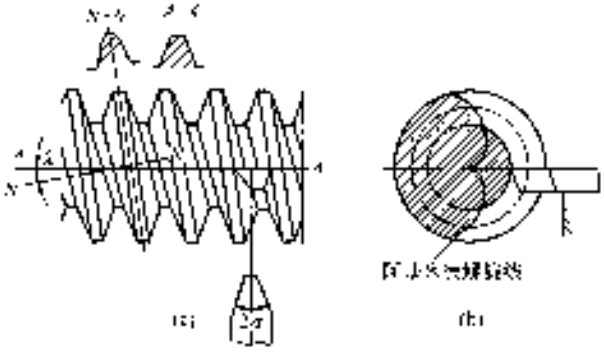


图 2－15　普通圆柱蜗杆传动

环面蜗杆(图 2－17)的轴向齿廓为以凹圆弧为母线的内凹旋转曲面。环面蜗杆传动具有效率高(高达 0.90～0.95)、承载能力大(约为普通圆柱蜗杆传动的 2～4 倍)、体积小、寿命长等优点,但需要较高的制造和安装精度。环面蜗杆传动应用日益广泛。



图 2－16　圆弧圆柱蜗杆传动

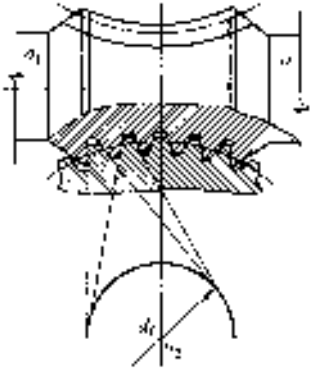


图 2－17　环面蜗杆传动

## 二、蜗杆传动的失效形式及原因

蜗杆传动的工作情况与齿轮传动相似，其失效形式也有磨损、胶合、疲劳点蚀和轮齿折断等。

在蜗杆传动中，蜗杆与蜗轮工作齿面间存在着相对滑动，相对滑动速度 $\upsilon_s$ 按下式计算

$$\upsilon_s = \frac{\upsilon_1}{\cos\lambda} = \frac{\pi d_1 n_1}{60 \times 1000\cos\lambda}\ (\mathrm{m/s})$$

式中 $3\upsilon_1$——蜗杆上节点的线速度，m/s；

$\lambda$——蜗杆的螺旋升角；

$d_1$——蜗杆直径，有标准值，mm；

$n_1$——蜗杆转速，r/min。

由上式可见，$\upsilon_s$ 值较大，而且这种滑动是沿着齿长方向产生的，所以容易使齿面发生磨损及发热，致使齿面产生胶合而失效。因此，蜗杆传动最易出现的失效形式是磨损和胶合。当蜗轮齿圈的材料为青铜时，齿面也可能出现疲劳点蚀。在开式蜗杆传动中，由于蜗轮齿面遭受严重磨损而使轮齿变薄，从而导致轮齿的折断。

在一般情况下，由于蜗轮材料强度较蜗杆低，故失效大多发生在蜗轮轮齿上。

避免蜗杆传动失效的措施有：供给足够的和抗胶合性能好的润滑油；采用有效的散热方式；提高制造和安装精度；选配适当的蜗杆和蜗轮副的材料等。

## 三、蜗杆蜗轮的常用材料与结构

### (一)蜗杆蜗轮的材料

根据蜗杆传动的失效特点，蜗杆蜗轮的材料不仅要求有足够的强度，而且还要有良好的减磨性(即摩擦系数小)、耐磨性和抗胶合的能力。实践表明，比较理想的材料组合是淬硬并经过磨制的钢制蜗杆配以青铜蜗轮齿圈。

1.蜗杆材料

对高速重载的传动，蜗杆材料常用合金渗碳钢（如 20Cr、20CrMnTi 等）渗碳淬火，表面硬度达 HRC56 ~ HRC62，并经磨削；对中速中载的传动，蜗杆材料可用调质钢（如 45、35CrMo、40Cr、40CrNi 等）表面淬火，表面硬度为 HRC45 ~ HRC55，也需磨削；低速不重要的蜗杆可用 45 钢调质处理，其硬度为 HBS220 ~ HBS300。

2.蜗轮材料

蜗杆传动的失效主要是由较大的齿面相对滑动速度 vs 引起的。$v_s$ 越大，相应需要选择更好的材料。因而，$v_s$ 是选择材料的依据。

对滑动速度较高（$v_s = 5 \sim 25\text{m/s}$）、连续工作的重要传动，蜗轮齿圈材料常用锡青铜加 ZCuSn10Pl 或 ZCuSn5Pb5Zn5 等，锡青铜的减摩性、耐磨性和抗胶合性能以及切削性能均好，但强度较低，价格较贵；对 $v_s \leqslant 6 \sim 10\text{m/s}$ 的传动，蜗轮材料可用无锡青铜 ZCuAl10Fe3 或锰黄铜 ZCuZn38Mn2Pb2 等，这两种材料的强度高，价格较廉，但切削性能和抗胶合性能不如锡青铜；$v_s \leqslant 2\text{m/s}$ 且直径较大的蜗轮，可采用灰铸铁 HT150 或 HT200 等。另外，也有用尼龙或增强尼龙来制造蜗轮的。

（二）蜗杆、蜗轮的结构

1.蜗杆的结构

蜗杆一般都与轴制成一体，称为蜗杆轴。只有当蜗杆直径较大（蜗杆齿根圆直径 $d_{f1}$ 与轴径 $d$ 之比大于 1.7）时，才采用蜗杆齿圈和轴分开制造的形式，以利于节省材料和便于加工。蜗杆轴有车制蜗杆和铣制蜗杆两种形式（图 2 - 18），其结构因加工工艺要求而有所不同，其中铣制蜗杆的 $d > d_{f1}$，故刚度较好。

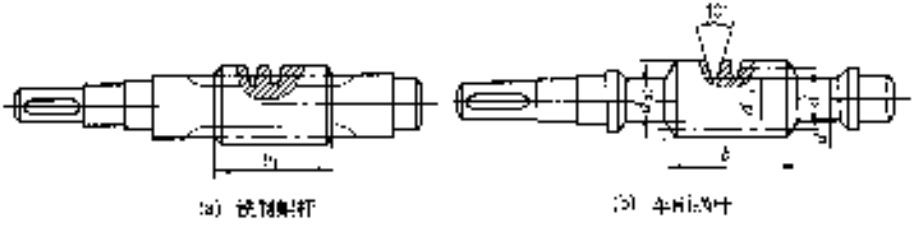


图 2 - 18　蜗杆的结构

2.蜗轮的结构

蜗轮的结构有整体式和组合式两种。

整体式[图 2－19(a)]蜗轮结构简单,制造方便,但直径大时青铜蜗轮的成本较高,适用于蜗轮分度圆直径小于 100 mm 的青铜蜗轮和任意直径的铸铁蜗轮。

组合式蜗轮由齿圈和轮芯两部分组成。齿圈用青铜制造,轮芯用铸铁或铸钢制造,以节省贵重的青铜。组合式蜗轮轮芯和齿圈的联接方式有三种:压配式、螺栓联接式、组合浇注式。

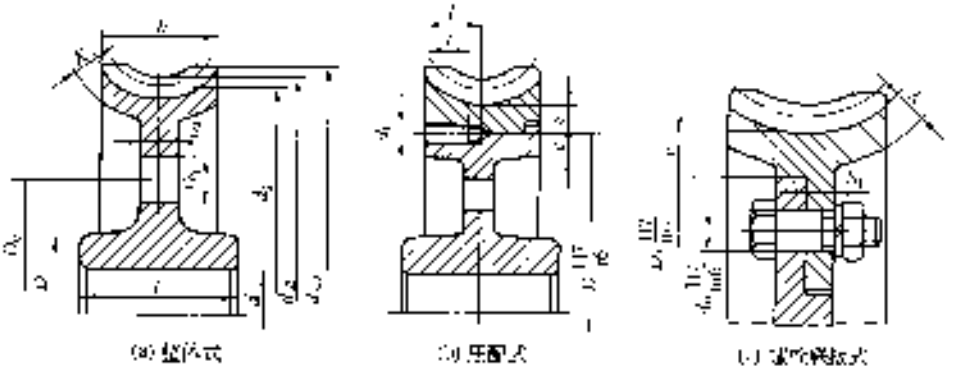


图 2－19　蜗轮的结构

压配式是将青铜齿圈紧套在铸铁轮芯上[图 2－19(b)]。这种结构制造简易,常用于直径较小($d_2 \leqslant 400$ mm)的蜗轮和没有过度受热危险的场合。当温度较高时,由于青铜的膨胀系数大于铸铁,其配合可能会变松。

螺栓联接式[图 2－19(c)]采用配合螺栓联接,装拆方便,工作可靠,但成本较高。常用于直径较大($d_2 > 400$ mm)或轮齿磨损后需要更换齿圈的场合。

组合浇注式是把青铜齿圈镶铸在铸铁轮芯上,并在轮芯上预制出一些凸键,以防齿圈滑动,适用于大批量生产的蜗轮。

## 四、蜗杆传动装置的润滑与维护

### (一)蜗杆传动装置的润滑

蜗杆传动一般用油润滑。润滑方式有油浴润滑和喷油润滑两种。一般 $v_s < 10$ m/s 的中、低速蜗杆传动,大多采用油浴润滑;$v_s > 10$ m/s 的蜗杆传

动，采用喷油润滑，这时仍应使蜗杆或蜗轮少量浸油。

对于闭式蜗杆传动，常用润滑油粘度牌号及润滑方式如表 2－1 所示。表中值适用于蜗杆浸油润滑。若蜗轮下置，则需将表中值提高 300～50%，但最高不超过 680 $mm^2/s$。闭式蜗杆传动每运转 2000～4000 h 应及时换新油。换油时，应用原牌号油。不同厂家、不同牌号的油不要混用。换新油时，应使用原来牌号的油对箱体内部进行冲刷、清洗、抹净。

表 2－1　蜗杆传动润滑油的粘度和润滑方式

| 滑动速度 $v_s/(m\cdot s^{-1})$ | ≤2 | 2～5 | 5～10 | >10 |
|---|---|---|---|---|
| 粘度 $v(mm^2\cdot s^{-1})$ | >612 | 414～506 | 288～352 | 198～242 |
| 牌号 | 680 | 460 | 320 | 220 |
| 润滑方式 | 油浴润滑 | | 油浴或喷油润滑 | 喷油润滑 |

（二）蜗杆传动装置的散热

在蜗杆传动中，由于摩擦会产生大量的热量。对开式和短时间断工作的蜗杆传动，因其热量容易散失，故不必考虑散热问题。但对于闭式传动，如果产生的热量不能及时散逸出去，将因油温不断升高而使润滑油粘度下降，减弱润滑效果，增大摩擦磨损，甚至发生胶合。所以，对于闭式蜗杆传动，必须采取合适的散热措施，使油温稳定在一规定的范围内。通常要求不超过 75～85℃。常用的散热措施有：

①在箱体外表面铸出或焊上散热片以增加散热面积；

②在蜗杆轴端装设风扇[图 2－20(a)]，加速空气流通以增大散热系数；

③在箱体内装设蛇形水管[图 2－20(b)]，利用循环水进行冷却；

④采用压力喷油循环润滑，利用冷却器将润滑油冷却。

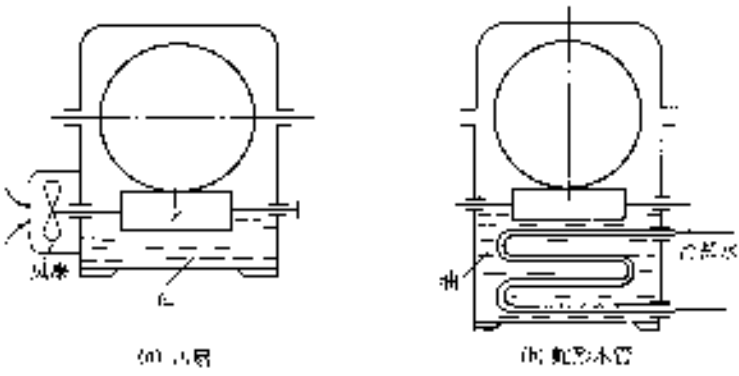


图 2－20　蜗杆传动装置的散热措施

# 第四节　轴与联轴器

## 一、轴的分类、材料、结构

### (一)轴的分类

所有的回转零件,如带轮、齿轮和蜗轮等都必须用轴来支承才能进行工作。因此轴是机械中不可缺少的重要零件。

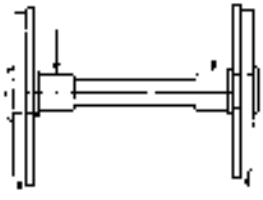


图 2－21　火车轮轴

根据承受载荷的不同,轴可分为三类:心轴、传动轴和转轴。心轴是只承受弯曲作用的轴,图 2－21 所示火车轮轴就是心轴;传动轴主要承受扭转作用、不承受或只承受很小的弯曲作用,图 2－22 所示的汽车变速箱与后桥间的轴就是传动轴;转轴是同时承受弯曲和扭转作用的轴,图 2－23 所示的减

速器输入轴即为转轴，转轴是机械中最常见的轴。

根据轴线的几何形状，轴还可分为直轴、曲轴和软轴三类。轴线为直线的轴称为直轴，图 2－21～图 2－23 所示的轴都是直轴，它是一般机械中最常用的轴；图 2－24 所示的轴称为曲轴，它主要用于需要将回转运动和往复直线运动相互进行转换的机械（如内燃机、冲床等）中；图 2－25 所示的轴称为软轴，它的主要特点是具有良好的挠性，常用于医疗器械、汽车里程表和电动的手持小型机具（如铰孔机等）的传动等。



图 2－22　汽车的传动轴

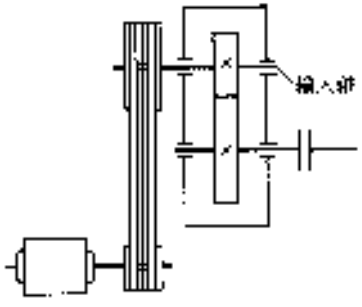


图 2－23　减速器输入轴

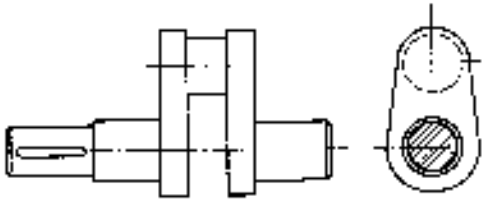


图 2－24　曲轴

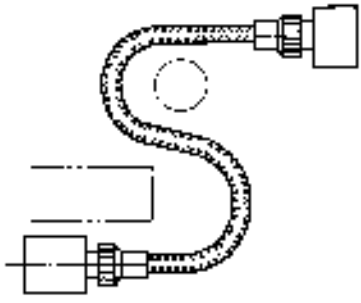


图 2－25　软轴

(二)轴的材料

轴的常用材料是碳钢和合金钢,球墨铸铁也有应用。

碳钢价格低廉,对应力集中的敏感性小,并能通过热处理改善其综合力学性能,故应用很广。一般机械的轴,常用 35、45、50 等优质碳素结构钢并经正火或调质处理,其中 45 钢应用最普遍。受力较小或不重要的轴,也可用 Q235、Q255 等碳素结构钢。

合金钢具有较高的机械强度和优越的淬火性能,但其价格较贵,对应力集中比较敏感。常用于要求减轻质量、提高轴颈耐磨性及在非常温条件下工作的轴。常用的有 40Cr、35SiMn、40MnB 等调质,1Cr18Ni9Ti 淬火,20Cr 渗碳淬火等,其中 1Cr18Ni9Ti 主要用于在高低温及强腐蚀性条件下工作的轴。

形状复杂的曲轴和凸轮轴,也可采用球墨铸铁制造。球墨铸铁具有价廉、应力集中不敏感、吸振性好和容易铸成复杂的形状等优点,但铸件的品质不易控制。

(三)轴的结构

轴由轴头、轴颈和轴身三部分组成(图 2－26)。轴上安装零件的部分称为轴头,轴上被轴承支承的部分称为轴颈,连接轴头和轴颈的过渡部分称为轴身。轴上直径变化所形成的阶梯称为轴肩(单向变化)或轴环(双向变化),用来防止零件轴向移动,即实现轴上零件的轴向固定。轴向固定方法还有靠轴端挡圈固定,靠圆螺母固定,靠紧定螺钉固定等。

一般轴上要开设键槽,通过键联接使零件与轴一起旋转,即实现轴上零件的周向固定。周向固定的方法还有过盈配合、销联接等。采用销联接时需在轴上开孔,对轴的强度有较大削弱。

## 二、联轴器的功用、分类、结构、标准及选用

### (一)联轴器的功用

联轴器用来联接两根轴,使它们一起旋转以传递转矩。联轴器是一种固定联接装置,在机器运转过程中被联接的两根轴始终一起转动而不能脱开;只有在机器停止运转并把联轴器拆开的情况下,才能把两轴分开。

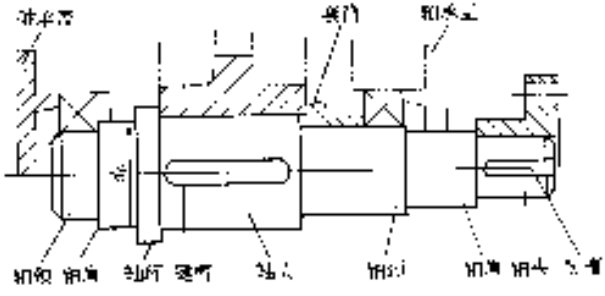


图 2 – 26　轴的结构

### (二)联轴器的分类

按照有无补偿轴线偏移能力,可将联轴器分为刚性联轴器和挠性联轴器两大类型。

1.刚性联轴器

刚性联轴器没有补偿轴线偏移的能力。这种联轴器结构简单,制造方便,承载能力大,成本低,适用于载荷平稳、两轴对中良好的场合。常用的刚性联轴器有凸缘联轴器、套筒联轴器、夹壳联轴器等。

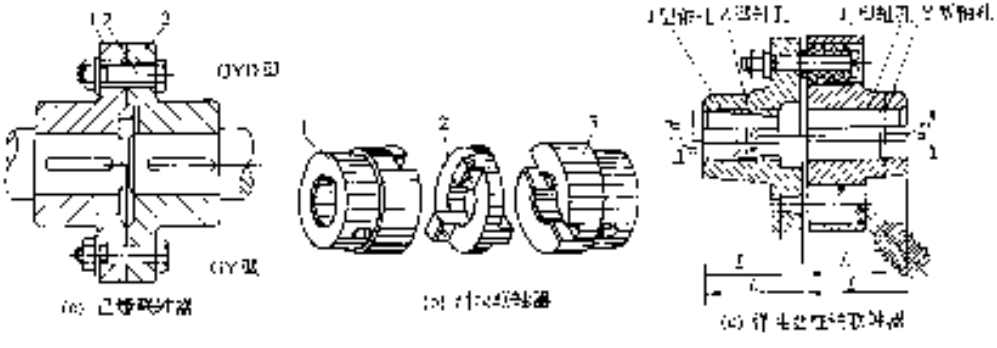


图 2 – 27　联轴器

凸缘联轴器如图 2－27(a)所示，由两个带有凸缘的半联轴器 1、3 分别用键与两轴相联接，然后用螺栓组 2 将 1、3 联接在一起，从而将两轴联接在一起。GY 型由铰制孔用螺栓对中，拆装方便，传递转矩大；GYD 型采用普通螺栓联接，靠凸榫对中，制造成本低，但装拆时轴需作轴向移动。

2.挠性联轴器

挠性联轴器分为无弹性元件和有弹性元件两种。无弹性元件的挠性联轴器只具备补偿轴线偏移的能力，不具备缓冲吸振的能力。滑块联轴器[图 2－27(b)]就是无弹性元件的挠性联轴器，它是由两个带有一字凹槽的半联轴器 1、3 和带有十字凸榫的中间滑块 2 组成，利用凸榫与凹槽相互嵌合并做相对移动补偿径向偏移。

有弹性元件的挠性联轴器包括弹性套柱销联轴器、弹性柱销联轴器等，由于有弹性套柱销等弹性元件，因此不仅具备补偿轴线偏移的能力，而且能够缓冲吸振。弹性套柱销联轴器的构造[图 2－27(c)]与凸缘联轴器相似，所不同的是用带有弹性套的柱销代替了螺栓，工作时用弹性套传递转矩。因此，可利用弹性套的变形补偿两轴间的偏移，缓和冲击和吸收振动。它制造简单，维修方便。适用于启动及换向频繁的高、中速的中、小转矩轴的联接。

表 2－2 为弹性套柱销联轴器的公称转矩、许用转速及轴孔尺寸。

(三)联轴器的标准及选用

联轴器已经标准化，选用时根据工作条件选择合适的类型，然后根据转矩、轴径及转速选择型号。

1.联轴器类型的选择

根据工作载荷的大小和性质、转速高低、两轴相对偏移的大小和形式、环境状况、使用寿命、装拆维护和经济性等方面的因素，选择合适的类型。例如，载荷平稳、两轴能精确对中、轴的刚度较大时可选用刚性凸缘联轴器；载荷不平稳，两轴对中困难，轴的刚度较差时，可选用弹性柱销联轴器；径向偏移较大、转速较低时可选用滑块联轴器；角偏移较大时，可选用万向联轴器。

表 2－2　弹性套柱销联轴器的公称转矩、许用转速及轴孔尺寸

| 型号 | 公称转矩 $T_n$ /(N·m) | 许用转速 [n] /(r/min) | | 轴孔直径 $d_1$、$d_2$、$d_z$ /mm | | 轴孔长度/mm | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | Y 型 | J、$J_1$、Z 型 | |
| | | 铁 | 钢 | 铁 | 钢 | $L$ | $L_1$ | $L$ |
| TL5 | 125 | 3 600 | 4 600 | 25 | 25 | 62 | 44 | 62 |
| | | | | 28 | 28 | | | |
| | | | | 30 | 30 | 82 | 60 | 82 |
| | | | | 32 | 32 | | | |
| | | | | — | 35 | | | |
| TL6 | 250 | 3 300 | 3 800 | 32 | 32 | | | |
| | | | | 35 | 35 | | | |
| | | | | 38 | 38 | | | |
| | | | | 40 | 40 | 112 | 84 | 112 |
| | | | | — | 42 | | | |
| TL7 | 500 | 2 800 | 3 600 | 40 | 40 | | | |
| | | | | 42 | 42 | | | |
| | | | | 45 | 45 | | | |
| | | | | — | 48 | | | |

2.联轴器的型号选择

联轴器的型号是根据所传递的转矩、工作转速和轴的直径，从联轴器标准中选用的。选择的型号应满足三个条件：计算转矩应不超过所选型号的公称转矩；工作转速应不超过所选型号的许用转速；轴的直径应在所选型号的孔径范围之内。

考虑到机器起动和制动时的惯性力和工作中可能出现的过载，为安全起见，将联轴器传递的转矩 $T$ 乘以一个大于 1 的系数 $K$，并称为计算转矩，用 $T_c$ 表示，

$$T_c = KT$$

式中　$K$——载荷情况系数，决定于原动机及工作机的种类，可查表确定；

$T$——联轴器的名义转矩，$T = 9.55 \times 10^3 \frac{P}{n}$。

例 2－1　一电动机经一齿轮减速器驱动带式运输机。电动机额定功率 $P = 3\text{kW}$，转速 $n = 960\ \text{r/min}$，电动机外伸轴直径 $d_1 = 32\text{mm}$，外伸长度 $L_1 = 80\ \text{mm}$，减速器输入轴的直径 $d_2 = 28\ \text{mm}$，外伸长度 $L_2 = 60\ \text{mm}$。电动机和减速器输入轴的轴端均为圆柱形，试选择电动机和减速器之间的联轴器。

解

(1)选择联轴器的类型

由于电动机和减速器的两轴，在安装时比较不易保证严格对中，所以选用应用十分广泛的弹性套柱销联轴器。

(2)求计算转矩 $T_c$

$$T_c = KT$$

$$T = 9550\frac{P}{n} = 9.55 \times 10^3 \times \frac{3}{960} = 30(\text{N·m})$$

查得工作情况系数 $K = 1.5$，则计算转矩为

$$T_c = 1.5 \times 30 = 45(\text{N·m})$$

(3)选取联轴器的型号

查表 2－2 弹性套柱销联轴器国家标准，选取 TL5 型，两轴直径均与标准相符，其公称转矩 $T_n = 125\text{N·m} > T_c = 45\ \text{N·m}$，最高许用转速 $[n] = 3600\text{r/min} > n = 960\text{r/min}$，所选联轴器合用。

## 第五节　轴　承

轴承是支承轴的部件。轴承一般安装在机架上或机器的轴承座孔中，有些轴承与机架做成一体。根据工作时摩擦性质的不同，轴承可分为滑动轴承和滚动轴承两大类。

## 一、滑动轴承的分类、常用材料、滑动轴承润滑

### (一)骨动轴承的分类

1.整体式向心滑动轴承

整体式向心滑动轴承(图 2－28)由轴承座和压入轴承座孔内的轴套组成,靠螺栓固定在机架上。整体式向心滑动轴承的顶部装油杯,最简单的结构是无油杯及轴套的。

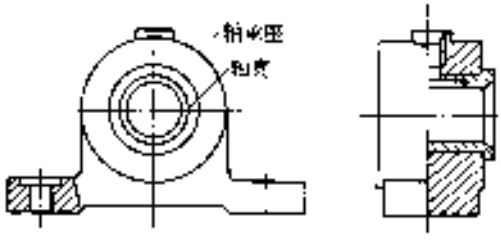


图 2－28　整体式向心滑动轴承

整体式滑动轴承具有结构简单,制造方便,价格低廉,刚度较大等优点。但轴套磨损后间隙无法调整(只能采用更换轴套的办法) 装拆时必须做轴向移动,不太方便。故只适用于低速、轻载和间歇工作的场合。

2.剖分式向心滑动轴承

剖分式向心滑动轴承的结构如图 2－29 所示。它由轴承座、轴承盖、上轴瓦、下轴瓦、双头螺柱、螺母、调整垫片和润滑装置等组成。为了便于装配时的对中和防止横向错动,在其剖分面上设置有阶梯形止口。

剖分式向心滑动轴承轴的装拆方便,轴瓦磨损后可用减薄剖分面的垫片厚度来调整间隙,因此应用广泛。

### (二)滑动轴承的常用材料

滑动轴承中直接与轴接触的部分是轴瓦。为了节省贵重金属等原因,常在轴瓦内壁上浇铸一层减摩材料,称作轴承衬。这时轴承衬与轴颈直接接触,而轴瓦只起支承轴承衬的作用。

常用的轴瓦(轴承衬)材料有三大类:

1.金属材料

应用最广泛、性能最好的金属材料是锡基轴承合金、铅基轴承合金和铜

基轴承合金。

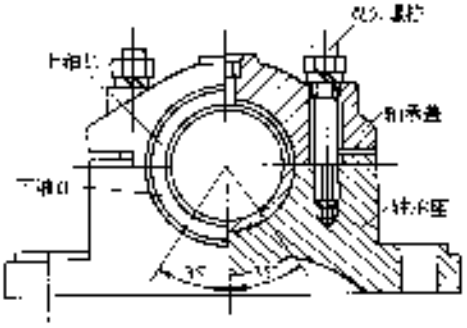


图 2－29　剖分式向心滑动轴承

锡基轴承合金、铅基轴承合金(如 ZSnSb11Cu6、ZPbSb16Sn16Cu2 等)由于耐磨性、抗胶合能力、跑合性、导热性、对润滑油的亲和性及塑性都好。但是强度低、价格贵,通常是浇铸在青铜、铸钢或铸铁的轴瓦上,作轴承衬用。

铜基轴承合金有 ZCuPb30、ZCuSn10Pl、ZCuA110Fe3 等。铜基轴承合金具有较高的机械强度和较好的减摩性与耐磨性,因此是最常用的材料。

2.非金属材料

包括塑料、橡胶及硬木等,而以塑料应用最多。塑料轴承具有很好的耐腐蚀性、减摩性和吸振作用。如在塑料中加入石墨或二硫化铝等添加剂,则具有自润性。缺点是承载能力低、热变形大及导热性差。它们适用于轻载、低速及工作温度不高的场合。

3.粉末合金

粉末合金又称金属陶瓷,含油轴承就是用粉末合金材料制成的,有铁－石墨和青铜－石墨两种。前者应用较广且价廉。含油轴承的优点是在间歇工作的机械上、可以长时间不加润滑油 缺点是强度较低,贮油量有限。适用于载荷平稳、速度较低的场合。

(三)滑动轴承的润滑

1.润滑剂

最常用的润滑剂有润滑油和润滑脂两类,另外还有石墨、二硫化钼等。

润滑油的内摩擦系数小,流动性好,是滑动轴承中应用最广的一种润滑剂。润滑油分矿物油、植物油和动物油三种。其中矿物油(主要是石油产品)

资源丰富，价格便宜，适用范围广且稳定性好（不易变质），所以矿物油的应用广泛。

润滑脂俗称黄干油，它的流动性小，不易流失，因此轴承的密封简单，润滑脂不需经常补充。但其内摩擦系数较大，效率较低，不宜用于高速轴承。

石墨和二硫化钼属固体润滑剂，它们能耐高温和高压，但附着力低和缺乏流动性，故常以粉剂添加于润滑油或润滑脂中，以改进润滑性能。固体润滑剂适用于高温和重载的场合。

2. 润滑装置

常用的润滑装置有油脂杯、油杯、油环润滑和压力循环润滑等。

旋盖式油脂杯如图 2－30 所示，当旋紧杯盖时，杯中的润滑脂便可挤到轴承中去。

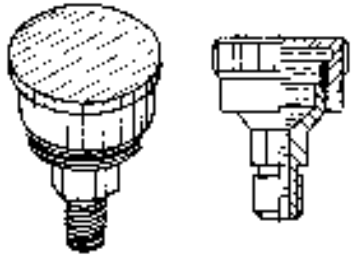


图 2－30　旋盖式油脂杯

油杯供油量较少，主要用于低速轻载的轴承上。针阀式注油油杯如图 2－31 所示，通过转动手柄，利用手柄处于铅垂或水平位置时尺寸 $l_1$、$l_2$ 的不同实现针阀阀杆的升降来打开和关闭供油阀门以实现供油，通过调节螺母改变阀门开启的大小来调节供油量的大小，用于要求供油可靠的润滑点上。

油环润滑如图 2－32 所示，随轴转动的油环将润滑油带到摩擦面上，只适用于稳定运转并水平放置的轴承上。

压力循环润滑是利用油泵将润滑油经过油管输送到各轴承中去进行润滑。它的优点是润滑效果好，缺点是装置复杂、成本高。压力循环润滑适用于高速、重载或变载的重要轴承上。

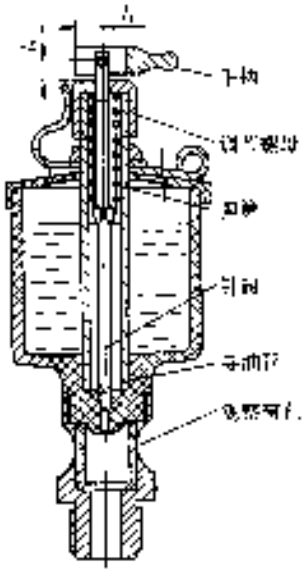


图 2－31　针阀式注油油杯

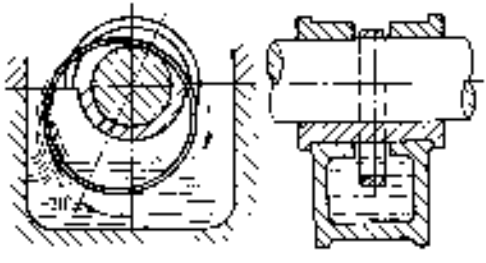


图 2－32　油环润滑

## 二、滚动轴承的构造、类型、代号、标准及类型选择

### (一)滚动轴承的构造

滚动轴承的典型结构如图 2－33 所示,它由外圈 1、内圈 2、滚动体 3 和保持架 4 四部分组成。内、外圈上都有滚道,滚动体沿滚道滚动。保持架的作用是把滚动体彼此均匀地隔开,避免运转时互相碰撞和磨损。一般滚动轴承内圈与轴配合较紧并随轴转动,外圈与轴承座孔或机座孔配合较松,固定不动。

**(二)滚动轴承的类型**

**按照国家标准,滚动轴承分为九大基本类型,如图 2 – 34 所示,它们的名称、类型代号及主要特性如下:**

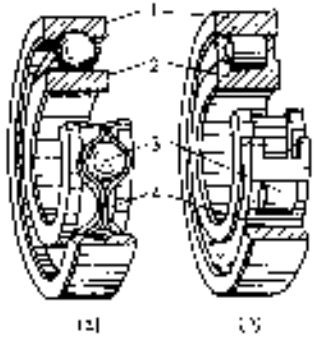



**图 2 – 33　滚动轴承的构造**

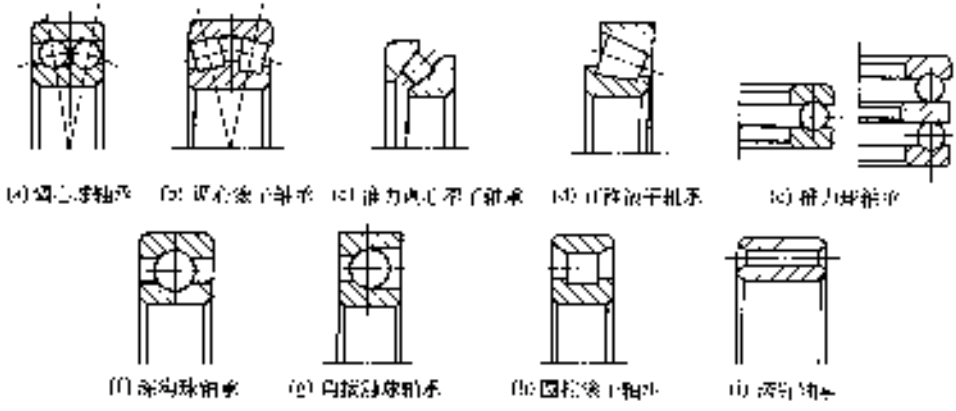


**图 2 – 34　滚动轴承的类型**

**调心球轴承(类型代号 1)和调心滚子轴承(类型代号 2)均具有自动调心功能,主要承受径向载荷,同时也能承受少量的轴向载荷。但调心滚子轴承的承载能力大于调心球轴承。**

**推力调心滚子轴承(类型代号 2)主要承受轴向载荷,同时也能承受少量的径向载荷。该轴承为可分离型。**

**圆锥滚子轴承(类型代号 3)和角接触球轴承(类型代号 7)均能同时承受径向和轴向载荷,通常成对使用,可以分装于两个支点或同装于一个支点上,前者的承载能力大于后者。**

推力球轴承(类型代号 5)只能承受轴向载荷,而且载荷作用线必须与轴线相重合,不允许有角偏位。有单列和双列两种类型,单列只能承受单向推力,而双列能承受双向推力。高速时,因滚动体离心力大,球与保持架摩擦发热严重,寿命较低。可用于轴向载荷大、转速不高之处。

深沟球轴承(类型代号 6)主要承受径向载荷,同时也可承受一定的轴向载荷。当转速很高而轴向载荷不太大时,可代替推力球轴承承受纯轴向载荷。

圆柱滚子轴承(类型代号 N)和滚针轴承(类型代号 NA)均只能承受径向载荷,不能承受轴向载荷。滚针轴承的承载能力大,径向尺寸小,一般无保持架,因而滚针间有摩擦,极限转速低。

(三)滚动轴承的代号、标准

按照 GB/T 272—93 规定,滚动轴承代号由前置代号、基本代号和后置代号三段由左至右顺序构成并刻印在外圈端面上。

基本代号表示轴承的基本类型、结构和尺寸,由类型代号、尺寸系列代号和内径代号由左至右顺序组成。

类型代号用一位数字或一至两个字母表示,前已述及。

尺寸系列代号由宽(高)度系列代号和直径系列代号由左至右顺序组成,分别用一位数字表示。宽(高)度系列代号表示内径和外径相同而宽(高)度不同的系列,当宽(高)度系列代号为 0 时可省略;直径系列代号表示同一内径、不同外径的系列。

内径代号通常用两位数字表示。一般情况下,内径 $d$ = 内径代号 × 5 mm;当内径代号为 00、01、02、03 时表示内径分别为 10 mm、12 mm、15 mm、17 mm;当内径 $d < 10$ mm,$d = 22$ mm、28 mm、32 mm 及 $d > 500$ mm 时的内径代号查有关手册。

前置代号表示成套轴承的分部件,用字母表示。如 L 表示可分离轴承的分离内圈或外圈、K 表示波子和保持架组件等。后置代号为补充代号,轴承在结构形状、尺寸公差、技术要求等有改变时,才在基本代号右侧予以添加,一般用字母(或字母加数字)表示。

滚动轴承的代号及意义举例如下。

71108 表示角接触球轴承,尺寸系列 11(宽度系列 1,直径系列 1),内径 $d$

= 40 mm。

LN308 为单列圆柱滚子轴承，可分离外圈，尺寸系列(0)3(宽度系列 0，直径系列 3)，内径 40 mm。

(四)滚动轴承类型的选择

滚动轴承的类型应根据轴承的受载情况、转速、工作条件和经济性等来确定。

当载荷较小而平稳时，可选用球轴承；反之，宜选用滚子轴承。当轴承仅承受径向载荷时，应选用向心轴承；当只承受轴向载荷时，则应选用推力轴承。同时承受径向和轴向载荷的轴承，如以径向载荷为主时应选用深沟球轴承；径向载荷和轴向载荷均较大时可选用圆锥滚子轴承或角接触球轴承；轴向载荷比径向载荷大很多或要求轴向变形小时，则应选用接触角较大的圆锥滚子轴承或角接触球轴承，或选用推力轴承和向心轴承组合的支承结构。

球轴承的极限转速比滚子轴承高，故在高速时宜选用球轴承；推力轴承的极限转速很低，不宜用于高速。高速时应选用外径较小的轴承。

当轴工作时的弯曲变形较大，或两轴承座孔的同轴度较差时，应选用具有调心功能的调心轴承；当轴承的径向尺寸受限制时，可选用外径较小的轴承，必要时还可选用滚针轴承；当轴承的轴向尺寸受限制时则可选用窄轴承。在需要经常装拆或装拆有困难的场合，可选用内外圈能分离的轴承。

普通结构的轴承比特殊结构的便宜，球轴承比滚子轴承便宜，精度低的轴承比精度高的便宜。选择轴承类型时，应在满足工作要求的前提下，尽量选用价格低廉的轴承。

## 三、滚动轴承的润滑、密封与维护

(一)滚动轴承的润滑

滚动轴承的润滑剂主要是润滑油和润滑脂两类。

润滑脂一般在装配时加入，并每隔三个月加一次新的润滑脂，每隔一年对轴承部件彻底清洗一次，并重新充填润滑脂。

当采用润滑油时，供油方式有油浴润滑、滴油润滑、喷油润滑、喷雾润滑等。油浴润滑是将轴承局部浸入润滑油中，油面不应高于最低滚动体的中心。滴油润滑是在油浴润滑基础上，滴油补充润滑油的消耗，设置挡板控制

油面不超过最低滚动体的中心。为使滴油畅通，常选用粘度较小的润滑油。喷油润滑是用油泵将润滑油增压后，经油管和特别喷嘴向滚动体供油，流经轴承的润滑油经过滤冷却后循环使用。喷雾润滑是用压缩空气，将润滑油变成油雾送进轴承，这种方式的装置复杂，润滑轴承后的油雾可能散逸到空气中，污染环境。

考虑到滚动轴承的温升等与轴承内径 $d$ 和转速 $n$ 的乘积 $dn$ 成比例，所以常根据 $dn$ 值来选择润滑剂和润滑方式，详见有关资料。

(二)滚动轴承的密封与维护

密封的目的是将滚动轴承与外部环境隔离，避免外部灰尘、水分等的侵入而加速轴承的磨损与锈蚀，防止内部润滑剂的漏出而污染设备和增加润滑剂的消耗。

常用的密封方式有毡圈密封、唇形密封圈密封、沟槽密封、曲路密封、挡圈密封及毛毡圈加迷宫的组合密封等，如图 2－35 所示。各种密封方式的原理、特点及适用场合如下：

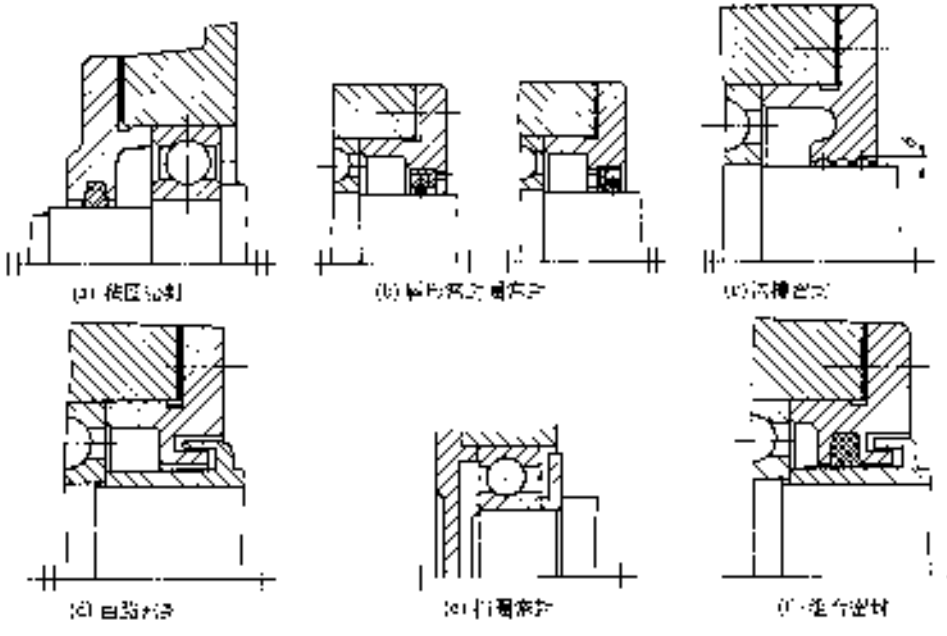


图 2－35　滚动轴承的密封

毡圈密封是利用安装在梯形槽内的毡圈与轴之间的压力来实现密封，用

于脂润滑。

唇形密封圈密封原理与毡圈密封相似，当密封唇朝里时，目的是防止漏油；密封唇朝外时，主要目的是防止灰尘、杂质进入。这种密封方式既可用于脂润滑，也可用于油润滑。

缝隙沟槽密封靠轴与盖间的细小环形隙密封，环形隙内充满了润滑脂。间隙愈小愈长，效果愈好。用于脂润滑。

曲路密封是将旋转件与静止件之间的间隙做成曲路（迷宫）形式，在间隙中充填润滑油或润滑脂以加强密封效果。

挡圈密封主要用于内密封、脂润滑。挡圈随轴转动，可利用离心力甩去油和杂物，避免润滑脂被油稀释而流失及杂物进入轴承。

有时单一的密封方式满足不了使用要求，这时可将上述密封方式组合起来使用。其中，毡圈加曲路的组合密封用得较多。

# 第六节　螺纹联接、键联接、销联接

联接的类型很多，利用螺纹联接件将不同的零件联接起来，称为螺纹联接；利用键将回转零件与轴联接在一起称为键联接；利用销将不同的零件联接起来，称为销联接。这些联接方式在生产中获得了广泛的应用。

## 一、螺纹联接类型、标准、预紧与防松

### （一）螺纹联接的类型、标准

螺纹联接的基本类型有螺栓联接、双头螺柱联接、螺钉联接、紧定螺钉联接。

1. 螺栓联接

螺栓联接（图 2－36）是将螺栓穿过两个被联接件的孔，然后拧紧螺母，将两个被联接件联接起来。螺栓联接分为普通螺栓联接［图 2－36（a）］和铰制孔用螺栓联接［图 2－36（b）］。前者螺栓杆与孔壁之间留有间隙，螺栓承受拉伸变形；后者螺栓杆与孔壁之间没有间隙，常采用基孔制过渡配合，螺栓

承受剪切和挤压变形。

螺栓联接无须在被联接件上切制螺纹孔,所以结构简单,装拆方便,应用广泛。这种联接适用于被联接件不太厚并能从被联接件两边进行装配的场合。

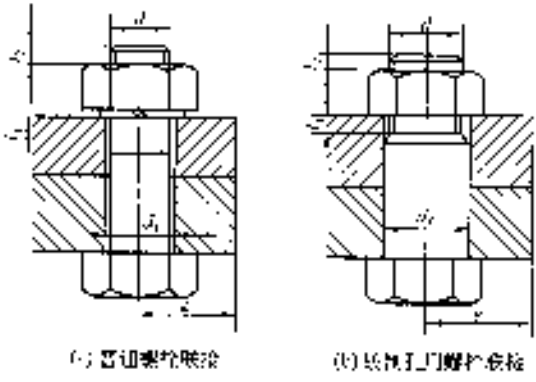


图 2 – 36　螺栓联接

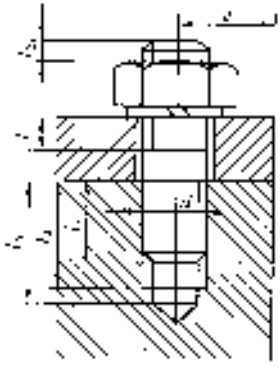


图 2 – 37　双头螺柱联接

2.双头螺柱联接

双头螺柱联接(图 2 – 37)是将双头螺柱的一端旋紧在被联接件之一的螺纹孔中,另一端则穿过其余被联接件的通孔,然后拧紧螺母,将被联接件联接起来。这种联接适用于被联接件之一太厚,不能采用螺栓联接或希望联接结构较紧凑,且需经常装拆的场合。

3.螺钉联接

螺钉联接(图 2 – 38)是将螺钉穿过一被联接件的通孔,然后旋入另一被

联接件的螺纹孔中。这种联接不用螺母,有光整的外露表面。它适用于被联接件之一太厚且不经常装拆的场合。

4.紧定螺钉联接

紧定螺钉联接(图 2－39)是将紧定螺钉旋入被联接件之一的螺纹孔中,并以其末端顶住另一被联接件的表面或顶入相应的凹坑中,以固定两个零件的相互位置。这种联接多用于轴与轴上零件的联接,并可传递不大的载荷。

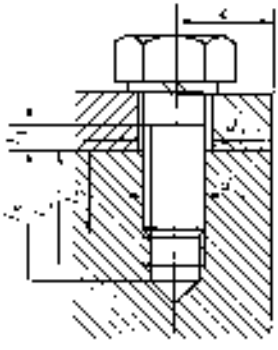


图 2－38　螺钉联接

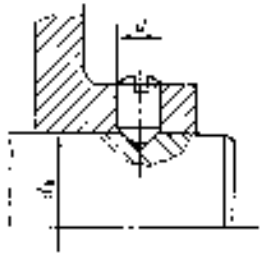


图 2－39　紧定螺钉联接

螺纹联接的有关尺寸要求如螺纹余留长度、螺纹伸出长度、螺纹孔深度等可查阅相关的国家标准。螺纹联接件有螺栓、双头螺柱、螺钉、紧定螺钉、螺母、垫圈、防松零件等,它们多为标准件,其结构、尺寸在国家标准中都有规定。

(二)螺纹联接的预紧与防松

一般螺纹联接在装配时都要拧紧,称为预紧。预紧可提高螺纹联接的紧密性、紧固性和可靠性。

一般螺纹联接具有自锁性,在静载荷作用下,工作温度变化不大时,这种

自锁性可以防止螺母松脱。但如果联接是在冲击、振动、变载荷作用下或工作温度变化很大时,螺纹联接则可能松动。联接松脱往往会造成严重事故。因此设计螺纹联接时,应考虑防松的措施。常用的防松方法见图 2 – 40。

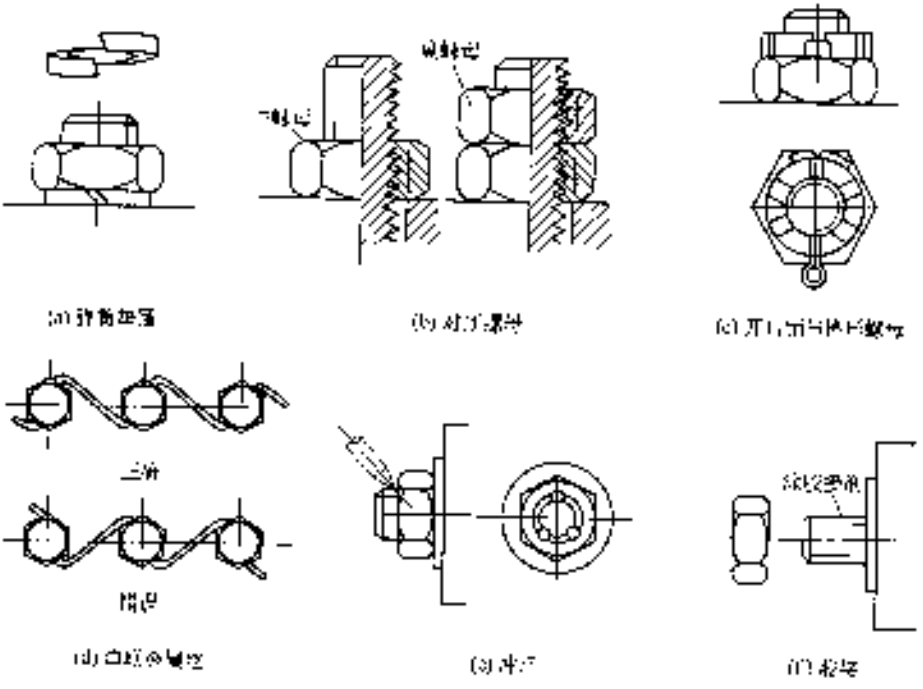


图 2 – 40　螺纹联接的防松

## 二、普通平键的结构、标准与选择

### (一)普通平键的结构

普通平键的顶面与底面平行,两侧面也互相平行。工作时,依靠键侧面和键槽的挤压来传递运动和转矩,因此普通平键的侧面为工作面。

普通平键(图 2 – 41)的端部结构有圆头(A 型)、平头(B 型)和单圆头(C 型)三种形式。圆头普通平键的优点是键在键槽中的固定较好,但键槽端部的应力集中较大;平头普通平键的优点是键槽端部应力集中较小,但键在键槽中的轴向固定不好;单圆头普通平键常用在轴端的联接中。

### (二)普通平键的标准与选择

因为键是标准件,所以平键联接设计时首先根据键联接的工作要求和使

用特点选择键的类型，并根据轴径和轮毂长度从平键的标准（表 2－3）中选择键的尺寸，然后再进行强度校核。

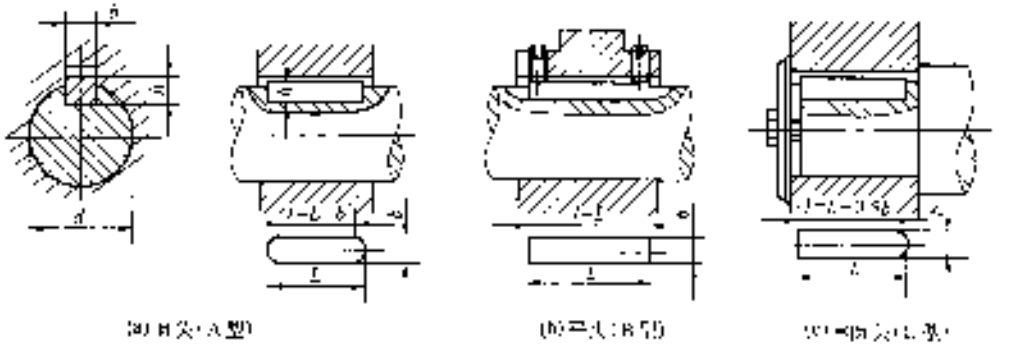


图 2－41　普通平键

由表 2－3 可见，键的宽度 $b$、高度 $h$ 取决于轴径 $d$；键长 $L$ 根据轮毂的长度 $L_1$ 确定，一般取 $L = L_1 - (5 \sim 10)\,\text{mm}$，且 $L_{\max} \leqslant 2.5d$，并要符合表 2－3 中键长 $L$ 的长度系列。

轴和轮毂的键槽尺寸，也由表 2－3 查取。

表 2－3　普通平键的尺寸

| 轴 | 键 | | | 轴 | 键 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 公称直径 $d$ | $b$ | $h$ | $L$ | 公称直径 $d$ | $b$ | $h$ | $L$ |
| > 10 ~ 12 | 4 | 4 | 8 ~ 45 | > 50 ~ 58 | 16 | 10 | 45 ~ 180 |
| > 12 ~ 17 | 5 | 5 | 10 ~ 56 | > 58 ~ 65 | 18 | 11 | 50 ~ 200 |
| > 17 ~ 22 | 6 | 6 | 14 ~ 70 | > 65 ~ 75 | 20 | 12 | 56 ~ 220 |
| > 22 ~ 30 | 8 | 7 | 18 ~ 90 | > 75 ~ 85 | 22 | 14 | 63 ~ 250 |
| > 30 ~ 38 | 10 | 8 | 22 ~ 110 | > 85 ~ 95 | 25 | 14 | 70 ~ 280 |
| > 38 ~ 44 | 12 | 8 | 28 ~ 140 | > 95 ~ 110 | 28 | 16 | 80 ~ 320 |
| > 44 ~ 50 | 14 | 9 | 36 ~ 160 | | | | |
| $L$ 系列 | 6,8,10,12,14,16,18,20,22,25,28,32,36,40,45,50,56,63,70,80,90,100,110,125,140,160,180,200,220,250,280,320,360,400,450,500 | | | | | | |

普通平键联接工作时，键的侧面受到挤压，同时键受到剪切作用。在通常情况下，挤压破坏是主要失效形式。因此，按挤压进行强度校核。

由理论推导可得普通平键联接的挤压强度条件是

$$\sigma_p = \frac{4T}{dhl} \leqslant [\sigma_p] \tag{2-3}$$

式中 $\sigma_p$——工作表面的挤压应力，MPa；

$T$——传递的转矩，N·mm；

$d$——轴的直径，mm；

$h$——键的高度，mm；

$l$——键的工作长度，mm，按图 2-41 确定；

$[\sigma_p]$——较弱材料的许用挤压应力(MPa)，其值见表 2-4。

表 2-4 普通平键联接材料的许用挤压应力/MPa

| 键或轴、毂材料 | 载荷性质 | | |
|---|---|---|---|
| | 静载荷 | 轻微冲击 | 冲击 |
| 钢 | 120~150 | 100~120 | 60~90 |
| 铸铁 | 70~80 | 50~60 | 30~45 |

经校核，若平键联接的强度不够时，可以采取下列措施：①适当增加键和轮毂的长度，但一般键长不得超过 2.25 $d$，否则挤压应力沿键长分布的不均匀性将增大；②采用双键，在轴上相隔 180°配置。由于制造误差可能引起键上载荷分布不均匀，所以在强度校时只按 1.5 个键计算。

例 2-2 试选择一铸铁齿轮与钢轴的平键联接。已知传递的转矩 $T = 2 \times 105$N·mm，载荷有轻微冲击，与齿轮配合处的轴径 $d = 45$ mm，轮毂长度 $L_1 = 80$ mm。

解

(1)尺寸选择

为了便于装配和固定，选用圆头平键(A 型)。根据轴的直径 $d = 45$ mm 由表 2-3 查得：

键宽 $b = 14$ mm 键高 $h = 9$ mm 根据轮毂长度取键长 $L = 70$mm。

(2)强度校核

联接中轮毂材料的强度最弱，从表 2-4 中查得 $[\sigma_p] = 50 \sim 60$ MPa。键的工作长度 $l = L - b = 70 - 14 = 56$ mm。

按式(2－3)校核键联接的强度所选的键强度足够。

该键的标记为：键 14×70 GB 1096－79

## 三、销联接

销联接通常用于固定零件之间的相对位置[定位销，见图 2－42(a)]，也用于轴毂间或其他零件间的联接[联接销，见图 2－42(b)]，还可充当过载剪断元件[安全销，见图 2－42(c)]。

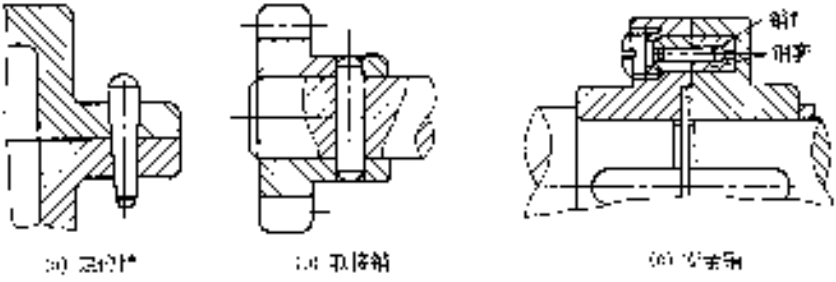


图 2－42　销联接

可根据工作要求选择销联接的类型。定位销一般不受载荷或只受很小的载荷，其直径按结构确定，数目不少于 2 个。联接销能传递较小的载荷，其直径亦按结构及经验确定，必要时校核其挤压和剪切强度。安全销的直径应按销的剪切强度 $\tau_b$ 计算，当过载 20%～30%时即应被剪断。

销按形状分为圆柱销、圆锥销和异形销三类。圆柱销靠过盈与销孔配合，为保证定位精度和联接的紧固性，不宜经常装拆，主要用于定位，也用作联接销和安全销。圆锥销具有 1∶50 的锥度，小端直径为标准值，自锁性能好，定位精度高，主要用于定位，也可作为联接销。圆柱销和圆锥销的销孔均需铰制。异形销种类很多，其中开口销工作可靠、拆卸方便，常与槽形螺母合用，锁定螺纹联接件。

# 第三章　化工设备通用零部件

## 第一节　化工设备通用零部件概述

为了方便化工设备的设计工作、有利设备及其零部件的批量生产和施工安装，我国有关部门已经将某些化工设备及其常用零部件制订了系列标准。设备如贮槽、换热器、搪瓷反应锅等；零部件如封头、法兰、支座、人孔、手孔，视镜、液面计、填料箱、搅拌桨等，都有了相应的标准。

设备及零部件标准的最基本参数是公称直径 $D_g$ 和公称压力 $P_g$。

### 一、公称直径

#### (一)压力容器的公称直径

用钢板卷制而成的筒体，其公称直径的数值等于内径。当筒体直径较小时可直接采用无缝钢管制作，此时公称直径的数值等于钢管外径。

设计时应将工艺计算初步确定的设备直径，调整为符合表 3－1 所规定的公称直径。

表 3－1　压力容器的公称直径 $D_g$　　mm

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 筒体由钢板卷制而成 | 300 | (350) | 400 | (450) | 500 | (560) | 600 | (650) | 700 |
| | 800 | 900 | 1000 | (1100) | 1200 | (1300) | 1400 | (1500) | 1600 |
| | (1700) | 1800 | (1900) | 2000 | (2100) | 2200 | (2300) | 2400 | 2600 |
| | 2800 | 3000 | 3200 | 3400 | 3600 | 3800 | 4000 | | |
| 筒体由无缝钢管制作 | 159 | | 219 | | 273 | | 325 | 377 | 426 |

注：带括号的公称直径应尽量不采用。

封头的公称直径应与筒体一致。

(二)管子的公称通径

管子的公称通径，它既不是管子的内径也不是管子的外径，而是一个略小于外径的数值。只要管子的公称通径一定，它的外径也就确定了，而管子的内径则根据不同的壁厚有多种尺寸，对于常用的壁厚规格，管子的内径接近于公称通径。

普通无缝钢管常用规格的公称通径列于表 3－2。用于输送水、煤气以及采暖系统的钢管，其公称通径既可用公制(mm)；也可用英制(英寸)表示，规格如表 3－3 所示。流体输送常用的管子通径如表 3－4。

(三)其他零部件的公称直径

有些零部件的公称直径，即是指与它相配的筒体与封头的公称直径，如压力容器法兰、

表 3－2　无缝钢管的公称通径 $D_g$、外径 $d_H$ 与常用壁厚 $S$　　mm

| $D_g$ | 15 | 20 | 25 | 32 | 40 | 50 | 65 | 80 | 100 | 125 | 150 | 175 | 200 | 225 | 250 | 300 | 250 | 400 | 450 | 500 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_H$ | 18 | 25 | 32 | 38 | 45 | 57 | 76 | 89 | 108 | 133 | 159 | 194 | 219 | 245 | 273 | 325 | 377 | 426 | 480 | 530 |
| $S$ | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4.5 | 6 | 6 | 7 | 8 | 8 | 9 | 9 | 9 | 9 |

注：$D_g$ 的规格可达 4000mm，表中仅摘录至 500mm；某些标准中的 $D_g70$ 同本标准的 $D_g65$ 规格；有些标准中公称通径代号采用“DN”。

表 3－3　水、煤气输进钢管的公称通径 $D_g$ 与外径 $d_H$　　mm

| $D_g$ | mm | 6 | 8 | 10 | 15 | 20 | 25 | 32 | 40 | 50 | 70 | 80 | 100 | 125 | 150 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 英寸 | $\frac{1}{8}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{3}{8}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{3}{4}$ | 1 | $1\frac{1}{4}$ | $1\frac{1}{2}$ | 2 | $2\frac{1}{2}$ | 3 | 4 | 5 | 6 |
| $d_H$ | mm | 10 | 13.5 | 17 | 21.25 | 26.75 | 33.5 | 42.25 | 48 | 60 | 75.5 | 88.5 | 114 | 140 | 165 |

表 3－4　流体输送用管子的常用公称通径　　mm

| 15 | 20 | 25 | 32 | 40 | 60 | 65 | 80 | 100 | 125 | 150 | 200 | 250 | 300 | 400 | 500 | 600 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

鞍式支座等。还有些零部件的公称直径，则是指与它相配的管子的公称通径，如管法兰、手孔等。其他一些零部件的公称直径往往是指结构上的某一重要尺寸，如视镜的视孔、填料箱的轴径等。

## 二、公称压力

公称直径相同的同类零部件，由于工作压力不同，某些尺寸将有所不同。制订系列标准，就得规定若干压力等级。这种规定的标准压力等级就是公称压力。化工行业一般采用“ $P_g$ ”作为公称压力的代号，而有些标准则以“ PN ”为其代号。

设计时若是选用标准零部件，则需将操作温度下的最高工作压力（或设计压力）调整到所规定的某一公称压力等级，然后根据 $D_g$ 与 $P_g$ 选定该零件的结构尺寸。如果不选用标准而自行设计，则设计压力不一定要符合规定的公称压力。

下面就化工设备上最常用的标准零部件及其设计方法进行介绍。

# 第二节　筒体和椭圆形封头

化工设备中圆筒形容器应用广泛，无论是立式或是卧式，其主体一般是由圆筒体和两个封头组成的。

## 一、简体

简体有钢板卷焊而成和取自大口径无缝钢管的两种。直径较大的圆筒，一般用钢板卷制，其内径必须符合公称宜径的数值，并且均为整数，如表 3－1 上半部分所示。直径较小的筒体，为方便计，可选适当的无缝钢管，由于钢管内径会因不同厚度规格而变化，故取其外径为筒体的公称直径，如表 3－1 下半部分所示。设计时筒体的相应直径必须符合表 3－1 的规定，否则就没有标准的封头可与之相配，制造可就麻烦了。钢板卷制筒体 1 米高的容积、内表面积和重量列于表 3－5，设计时可供查阅。

表 3－5　简体的容积、面积及重量（钢制）

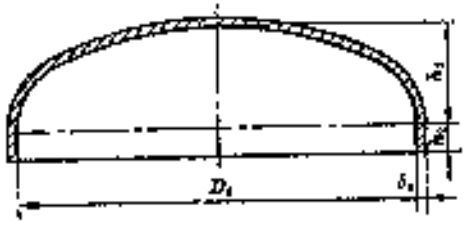
| 公称直径 | 一米高的容积 | 一米高的内表面积 | 一米高筒节钢板重量，kg | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 厚　　度，mm | | | | | | | | | | | | | | | |
| $\frac{D_g}{mm}$ | $\frac{V_1}{m^3}$ | $\frac{F_1}{m^2}$ | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 | 24 | 26 | 28 | 30 |
| 300 | 0.071 | 0.94 | 22 | 30 | 37 | 44 | 59 | | | | | | | | | | | |
| (350) | 0.096 | 1.10 | 16 | 35 | 44 | | | | | | | | | | | | | |
| 400 | 0.126 | 1.26 | 30 | 40 | 50 | 60 | 79 | 99 | 119 | | | | | | | | | |
| (450) | 0.159 | 1.41 | 34 | 45 | 56 | 67 | | | | | | | | | | | | |
| 500 | 0.196 | 1.51 | 37 | 50 | 62 | 75 | 100 | 125 | 150 | 175 | | | | | | | | |
| (550) | 0.238 | 1.74 | 41 | 55 | 68 | 82 | | | | | | | | | | | | |
| 600 | 0.283 | 1.88 | 45 | 60 | 75 | 90 | 121 | 150 | 180 | 211 | | | | | | | | |
| (650) | 0.332 | 2.04 | | 65 | 81 | 97 | 130 | | | | | | | | | | | |
| 700 | 0.385 | 2.20 | | 69 | 87 | 105 | 140 | 176 | 213 | 250 | | | | | | | | |
| 800 | 0.503 | 2.51 | | 79 | 99 | 119 | 159 | 200 | 240 | 280 | | | | | | | | |
| 900 | 0.636 | 2.83 | | 89 | 112 | 134 | 179 | 224 | 270 | 315 | 363 | 408 | | | | | | |
| 1000 | 0.785 | 3.14 | | | 124 | 149 | 199 | 249 | 296 | 348 | 399 | 450 | 503 | | | | | |
| (1100) | 0.950 | 3.46 | | | 136 | 164 | 218 | 274 | | | | | | | | | | |
| 1200 | 1.131 | 5.77 | | | 149 | 178 | 238 | 298 | 358 | 418 | 479 | 540 | 602 | 662 | | | | |
| (1300) | 1.327 | 4.09 | | | 161 | 193 | 258 | 323 | | | | | | | | | | |
| 1400 | 1.539 | 4.40 | | | 173 | 208 | 278 | 348 | 418 | 487 | 567 | 630 | 700 | 770 | 840 | 914 | 986 | 1058 |
| (1500) | 1.767 | 4.71 | | | 186 | 223 | 297 | 372 | 446 | | | | | | | | | |

| 公称直径 $\frac{D_g}{mm}$ | 一米高的容积 $\frac{V_1}{m^3}$ | 一米高的内表面积 $\frac{F_1}{m^2}$ | 一米高筒节钢板重量,kg 厚度,mm | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 | 24 | 26 | 28 | 30 |
| 1600 | 2.017 | 5.03 | | | 198 | 238 | 317 | 397 | 476 | 556 | 636 | 720 | 800 | 880 | 960 | 1040 | 1124 | 1206 |
| 1800 | 2.545 | 5.66 | | | | 267 | 356 | 446 | 536 | 627 | 716 | 806 | 897 | 987 | 1080 | 1170 | 1263 | 1353 |
| 2000 | 3.142 | 6.28 | | | | 296 | 397 | 495 | 596 | 695 | 795 | 895 | 995 | 1095 | 1200 | 1300 | 1400 | 1501 |
| 2200 | 3.801 | 6.81 | | | | 322 | 436 | 545 | 655 | 714 | 874 | 984 | 1093 | 1204 | 1318 | 1429 | 1540 | 1650 |
| 2400 | 4.524 | 7.55 | | | | 356 | 475 | 596 | 714 | 834 | 960 | 1080 | 1194 | 1314 | 1435 | 1656 | 1677 | 1798 |
| 2600 | 5.309 | 8.17 | | | | | 514 | 644 | 774 | 903 | 1030 | 1160 | 1290 | 1553 | 1684 | 1915 | 1815 | 1946 |
| 2800 | 6.158 | 8.80 | | | | | 554 | 693 | 831 | 970 | 1110 | 1250 | 1390 | 1531 | 1671 | 1812 | 1953 | 2094 |
| 3000 | 7.030 | 9.43 | | | | | 593 | 742 | 881 | 1040 | 1190 | 1338 | 1490 | 1640 | 1790 | 1970 | 2091 | 2242 |
| 3200 | 8.050 | 10.05 | | | | | 632 | 791 | 950 | 1108 | 1267 | 1425 | 1587 | 1745 | 1908 | 2069 | 2229 | 2390 |
| 3400 | 9.075 | 10.68 | | | | | 672 | 841 | 1008 | 1177 | 1346 | 1517 | 1687 | 1857 | 2027 | 2197 | 2367 | 2538 |
| 3600 | 10.180 | 11.32 | | | | | 711 | 890 | 1070 | 1246 | 1424 | 1606 | 1785 | 1965 | 2145 | 2325 | 2505 | 2686 |
| 3800 | 11.340 | 11.83 | | | | | 751 | 939 | 1126 | 1315 | 1514 | 1693 | 1884 | 2074 | 2663 | 2453 | 2643 | 2834 |
| 4000 | 12.566 | 12.57 | | | | | 790 | 988 | 1186 | 1383 | 1582 | 1780 | 1980 | 2185 | 2380 | 2585 | 2785 | 2985 |

## 二、椭圆形封头

椭圆形封头获得广泛应用。以内径作为公称直径的标准椭圆形封头,其内曲面高度 $h_1 = 1D_g/4$,如表 3 – 6 所示。而其直边高度 $h_2$ 需根据封头的公称直径和厚度同时来决定,如表 3 – 7 所示。如设计时 $D_g$,已定而 $\delta_n$ 尚未计算求得。此时如需用 $h_2$ 的数值,可参考表 3 – 7 假定一个数值,待算出 $\delta_n$ 后再予正式确定。以内径为公称直径的碳钢、低合金钢制标准椭圆形封头,在表 3 – 6 列出了它的 $G_g$、$h_1$、$h_2$ 和内表面积 $F_h$、容积 $V_h$ 的数据 在表 3 – 7 中则列出了不同 $D_g$、不同 $\delta_n$ 时的重量。但表 3 – 6、表 3 – 7 均未列入高合金钢制封头的厚度规格,需要时可查阅有关标准。

## 表 3－6　以内径为公称直径的椭圆形封头的尺寸、内表面积、容积




〔标记示例〕

**〔标记示例〕**

**公称直径** 400mm，**厚度** 4mm **的椭圆形封头其标记为；**

**封头** $D_g$400×4，JB1154－73

| 公称直径 $D_g$/mm | 曲面高度 $h_1$/mm | 直边高度 $h_2$/mm | 内表面积 $F_h/m^2$ | 容积 $V_h/m^3$ |
|---|---|---|---|---|
| 300 | 75 | 25 | 0.121 | 0.00530 |
| (350) | 88 | 25 | 0.160 | 0.00802 |
| 400 | 100 | 25 | 0.204 | 0.0115 |
| | | 40 | 0.223 | 0.0134 |
| (450) | 112 | 25 | 0.254 | 0.0158 |
| | | 40 | 0.275 | 0.0183 |
| 500 | 125 | 25 | 0.309 | 0.0213 |
| | | 40 | 0.333 | 0.0242 |
| | | 50 | 0.349 | 0.0262 |
| (550) | 137 | 25 | 0.370 | 0.0277 |
| | | 40 | 0.396 | 0.013 |
| | | 50 | 0.413 | 0.0336 |
| 600 | 150 | 25 | 0.436 | 0.0352 |
| | | 40 | 0.464 | 0.0396 |
| | | 50 | 0.483 | 0.0425 |
| (650) | 162 | 25 | 0.507 | 0.0442 |
| | | 40 | 0.538 | 0.0493 |
| | | 50 | 0.558 | 0.0526 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 700 | 175 | 25 | 0.584 | 0.545 |
| | | 40 | 0.617 | 0.0603 |
| | | 50 | 0.639 | 0.0642 |
| 800 | 200 | 25 | 0.754 | 0.0796 |
| | | 40 | 0.792 | 0.0817 |
| | | 50 | 0.817 | 0.0921 |
| 900 | 225 | 25 | 0.945 | 0.112 |
| | | 40 | 0.880 | 0.121 |
| | | 50 | 1.02 | 0.127 |
| 1000 | 250 | 25 | 1.16 | 0.151 |
| | | 40 | 1.21 | 0.162 |
| | | 50 | 1.24 | 0.170 |
| (1100) | 275 | 25 | 1.40 | 0.198 |
| | | 40 | 1.45 | 0.212 |
| | | 50 | 1.49 | 0.222 |
| 1200 | 300 | 25 | 1.65 | 0.255 |
| | | 40 | 1.71 | 0.272 |
| | | 50 | 1.75 | 0.283 |
| (1300) | 325 | 25 | 1.93 | 0.321 |
| | | 40 | 1.99 | 0.341 |
| | | 50 | 2.03 | 0.354 |
| 1400 | 350 | 25 | 2.23 | 0.398 |
| | | 40 | 2.29 | 0.421 |
| | | 50 | 2.33 | 0.436 |
| (1500) | 375 | 25 | 2.55 | 0.487 |
| | | 40 | 2.62 | 0.513 |
| | | 50 | 2.67 | 0.530 |
| 1600 | 400 | 25 | 2.89 | 0.587 |
| | | 40 | 2.97 | 0.617 |
| | | 50 | 3.02 | 0.637 |
| (1700) | 425 | 25 | 3.25 | 0.700 |
| | | 40 | 3.34 | 0.734 |
| | | 50 | 3.39 | 0.757 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 1800 | 450 | 25 | 3.64 | 0.826 |
| | | 40 | 3.73 | 0.866 |
| | | 50 | 3.78 | 0.889 |
| (1900) | 475 | 25 | 4.05 | 0.971 |
| | | 40 | 4.14 | 1.01 |
| 2000 | 500 | 25 | 4.48 | 1.13 |
| | | 40 | 4.57 | 1.18 |
| | | 50 | 4.63 | 1.20 |
| (2100) | 525 | 40 | 5.08 | 1.36 |
| 2200 | 550 | 25 | 5.40 | 1.49 |
| | | 40 | 5.50 | 1.55 |
| | | 50 | 5.57 | 1.58 |
| (2300) | 575 | 40 | 6.00 | 1.76 |
| 2400 | 600 | 25 | 6.41 | 1.93 |
| | | 40 | 6.52 | 2.00 |
| | | 50 | 6.60 | 2.05 |
| 2600 | 650 | 25 | 7.50 | 2.43 |
| | | 40 | 7.63 | 2.51 |
| | | 50 | 7.71 | 2.56 |
| 2800 | 700 | 40 | 8.82 | 3.12 |
| | | 50 | 8.91 | 3.18 |
| 3000 | 750 | 40 | 10.15 | 3.82 |
| | | 50 | 10.25 | 3.89 |
| 3200 | 800 | 40 | 11.5 | 4.61 |
| | | 50 | 11.6 | 4.69 |
| 3400 | 850 | 50 | 13.00 | 5.60 |
| 3600 | 900 | 50 | 14.64 | 6.62 |
| 3800 | 950 | 50 | 16.28 | 7.75 |
| 4000 | 1000 | 50 | 17.9 | 9.02 |

## 表 3－7　以内径为公称直径的碳钢、低合金钢制椭圆形封头的重量

| 公称直径 $D_g$ mm | 厚度，mm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 | 24 | 26 | 28 | 30 | 32 | 34 | 36 | 38 | 40 | 42 | 46 | 50 |
| | 直边高度，mm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 25 | | | 40 | | | | | 50 | | | | | | | | | | | | | |
| | 重量，kg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 300 | 3.88 | 5.89 | 7.97 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| (350) | 5.12 | 7.73 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 400 | 6.53 | 9.90 | 13.3 | 18.3 | 22.1 | 26.0 | 30.0 | | | | | | | | | | | | | | | |
| (450) | 8.20 | 12.3 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 500 | 10.0 | 15.1 | 20.1 | 27.1 | 32.7 | 38.5 | 45.2 | 50.5 | 59.0 | | | | | | | | | | | | | |
| (550) | 11.9 | 17.9 | 23.9 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 600 | 13.8 | 21.2 | 28.3 | 37.7 | 46.0 | 53.9 | 61.5 | 70.0 | 80.5 | 88.6 | 97.6 | | | | | | | | | | | |
| (650) | 16.3 | 24.5 | 32.7 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 700 | 18.5 | 28.2 | 37.7 | 50.3 | 60.0 | 71.4 | 81.6 | 91.8 | 106 | 118 | 130 | | | | | | | | | | | |
| 800 | 23.9 | 36.0 | 48.4 | 63.6 | 71.2 | 91.3 | 104 | 117 | 136 | 150 | 165 | 179 | | | | | | | | | | |
| 900 | 30.2 | 45.2 | 60.9 | 79.6 | 79.3 | 113 | 129 | 147 | 168 | 186 | 204 | 222 | 239 | | | | | | | | | |
| 100 | 36.7 | 55.5 | 74.1 | 97.4 | 117 | 137 | 157 | 178 | 203 | 224 | 246 | 268 | 290 | 311 | | | | | | | | |
| (1100) | | 66.8 | 89.2 | 116 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1200 | | 78.6 | 106 | 137 | 165 | 194 | 222 | 250 | 285 | 315 | 344 | 374 | 404 | 435 | 466 | 497 | | | | | | |
| (1300) | | 91.6 | 123 | 159 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1400 | | 106 | 142 | 181 | 221 | 258 | 296 | 334 | 380 | 420 | 458 | 498 | 538 | 579 | 619 | 659 | 702 | 743 | | | | |
| (1500) | | 121 | 162 | 209 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1600 | | 137 | 185 | 237 | 285 | 334 | 383 | 431 | 488 | 538 | 590 | 642 | 692 | 743 | 795 | 846 | 910 | 953 | 1000 | 1060 | | |
| (1700) | | | 208 | 266 | 320 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1800 | | | 232 | 297 | 358 | 419 | 479 | 540 | 606 | 674 | 735 | 800 | 864 | 928 | 993 | 1060 | 1120 | 1180 | 1250 | 1320 | 1450 | 1580 |
| 1900 | | | 258 | 330 | 397 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2000 | | | 284 | 364 | 438 | 513 | 588 | 663 | 746 | 822 | 902 | 978 | 1060 | 1130 | 1210 | 1280 | 1360 | 1640 | 1520 | 1600 | 1760 | 1930 |
| (2100) | | | | 400 | 482 | 563 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2200 | | | | 438 | 572 | 616 | 705 | 782 | 895 | 987 | 1080 | 1170 | 1260 | 1360 | 1450 | 1540 | 1640 | 1730 | 1830 | 1920 | 2120 | 2310 |
| (2300) | | | | 474 | 575 | 672 | | | | | | | | | | | | | | | | |

| 公称直径 $\frac{D_g}{mm}$ | 厚度，mm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 | 24 | 26 | 28 | 30 | 32 | 34 | 36 | 38 | 40 | 42 | 46 | 50 |
| | 直边高度，mm | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | 25 | | | 40 | | | | | 50 | | | | | | | | | | | | | |
| | 重量，kg | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2400 | | | | 519 | 622 | 728 | 835 | 940 | 1052 | 1160 | 1280 | 1380 | 1500 | 1600 | 1720 | 1820 | 1940 | 2040 | 2160 | 2260 | 2500 | 2720 |
| 2600 | | | | | 730 | 852 | 975 | 1100 | 1230 | 1360 | 1490 | 1620 | 1740 | 1870 | 2000 | 2120 | 2260 | 2390 | 2520 | 2640 | 2910 | 3170 |
| 2800 | | | | | 842 | 985 | 1120 | 1270 | 1420 | 1570 | 1720 | 1860 | 2010 | 2160 | 2300 | 2450 | 2600 | 2750 | 2900 | 3040 | 3350 | 3660 |
| 3000 | | | | | 965 | 1120 | 1280 | 1450 | 1420 | 1780 | 1960 | 2130 | 2300 | 2460 | 2630 | 2800 | 2970 | 3140 | 3310 | 3480 | 3820 | |
| 3200 | | | | | | 1270 | 1460 | 1640 | 1840 | 2040 | 2220 | 2410 | 2600 | 2790 | 2980 | 3170 | 3360 | 3560 | 3760 | 3940 | | |
| 3400 | | | | | | | 2080 | | 2500 | | 2920 | | 3350 | | 3780 | | | | | | | |
| 3600 | | | | | | | 2320 | | 2800 | | 3260 | | 3740 | | 4220 | | | | | | | |
| 3800 | | | | | | | 2570 | | 3100 | | 3630 | | 4160 | | 4680 | | | | | | | |
| 4000 | | | | | | | 2850 | | 3440 | | 4010 | | 4600 | | 5180 | | | | | | | |

# 第三节　法兰联接

考虑到生产工艺上的要求和制造、运输和安装检修时的需要，化工设备和管道、零部件间常采用可拆卸的法兰联接方式。法兰联接有如下特点：

(1)密封可靠　在规定的工作压力、温度下和介质的腐蚀情况下能保证紧密不漏；

(2)强度足够　附加法兰等结构后不致削弱整体的强度；

(3)适用面广　在设备和管道上都能应用，尺寸范围大；

(4)可拆结构　可多次重复装拆，但较费事；

(5)经济合理　小型法兰大批生产，成本较低，大型法兰则成本较高。

## 一、工作原理

法兰联接由一对法兰，若干个螺栓、螺母和一个垫片所组成，如图 3－1 所示。放置在法兰密封面间的环形垫片，在螺栓预紧力的作用下，被压紧而变形，从而填满了法兰密封面上的微观凹凸不平处。这样，就达到了密封的要求。当设备或管道工作的，介质内压有将法兰分开，并降低密封面与整片间压紧力的趋势。当这一压紧力被降低到某一数值以下，密封就会失效。为此，设备或管道在开工操作以前，螺栓、螺母就需拧紧至给垫片以一个适当的预紧力。显然，所需的预紧力与垫片的材料及宽度有关。

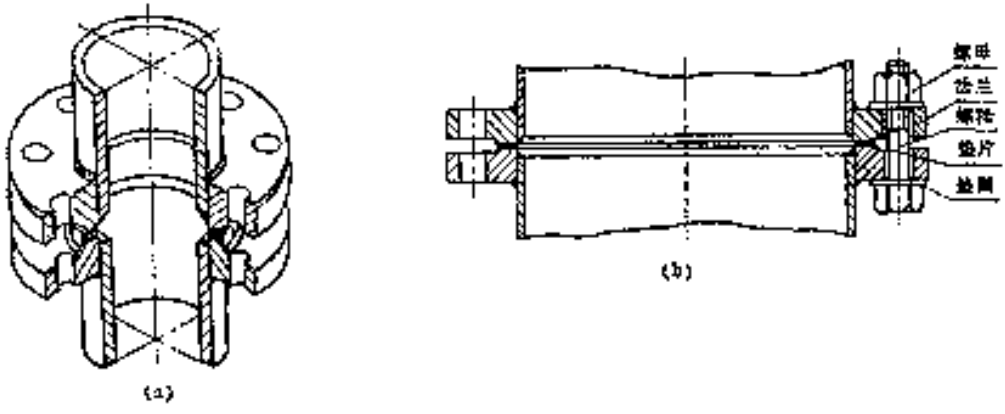



图 3－1

由合适材料制作的垫片，在适当的预紧力作用下，既能产生必需的变形，而又不致被压坏或挤出；工作时，法兰密封面被拉大距离后，垫片的材料又应具有足够的回弹能力，以继续保持良好的密封性能。垫片的宽度也要适当，垫片越宽，所需的预紧力就越大，从而螺栓及法兰的尺寸也要求越大，否则不足以保持法兰与螺栓的强度与刚度。垫片的材料有非金属和金属两大类，非金属中用得最多的是石棉、橡胶、合成树脂等，与金属垫片相比，耐温度和压力的性能较差，但耐蚀性及柔软性比金属为优，故适用于中、低压和常、中温设备与管法兰密封。金属垫片的材料有软铝、铜、软钢、铬钢等，用于中、高温和中、高压处法兰联接中。还有一种组合式垫片，在非金属材料外包以金属薄片，以改善其强度和耐热性；或将薄钢带与石棉带一起统制而成缠绕式剪

片，其耐热性和弹性都较好，应用广泛。选用垫片材料时，表 3－8 可供参考。

表 3－8　垫片选表用

| 介质 | 法兰公称压力 $P_g$/MPa | 介质温度，℃ | 密封面型式 | 选用垫片 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 名称 | 材料 |
| 油品、油气、溶剂(丙烷、丙酮、苯、酚、糠醛，异丙醇)、氢气、液化气、低于或等于 25%的尿素 | ≤1.6 | 低于或等于 200 | 光滑面 | 耐油橡胶石棉垫片 | 耐油橡胶石棉板 |
| | | 201—300 | | 缠绕式垫片 | 08(15)钢带－石棉带 |
| | 2.5 | 低于或等于 200 | 光滑面 | 耐油橡胶石棉垫片 | 耐油橡胶石棉板 |
| | 4 | 低于或等于 200 | 光滑向(凹凸面) | 缠绕式垫片 | 08(15)钢带－石棉带 |
| | 2.5－4 | 201－450 | | 金属包石棉垫片 | 马口铁－石棉板 |
| | 2.5－4 | 451－600 | | 缠绕式合金垫片 | 0Cr13(1 Cr 13 或 2 Cr 13)钢带－石棉带 |
| | 6.4－16 | 低于或等于 450 | 梯形槽(椭圆槽) | 八角形断面垫片 | 08(10)钢 |
| | | 451－600 | | | 1 Cr 18 Ni 9 (1 Cr 18 Ni 9 Ti) |
| 蒸汽 | 1.0－1.6 | 低于或等于 250 | 光滑面 | 石棉橡胶垫片 | 中压石棉胶板 |
| | 2.5－4 | 251－150 | 光滑面(凹凸面) | 缠绕式垫片<br>金属包石棉垫片 | 08(15)钢带－石棉带<br>马口铁－石棉板 |
| | 10 | 450 | 梯形槽(椭圆槽) | 八角形断面垫片 | 08(10)钢 |
| 水 | 6.4－16 | 低于或等于 100 | | | |
| 盐水 | ≤1.6 | 低于成终于 60 | 光滑面 | 像断垫片 | 橡胶板 |
| | | 低于或等于 150 | | 石棉橡胶垫片 | 中压石棉橡胶板 |
| 气态氨<br>液态氨 | 2.5 | 低于或等于 150 | 凹凸面(榫槽面) | | |
| 空气、惰性气 | ≤1.6 | 低于或等于 200 | 光滑面 | | |
| 低于或等于 98%硫酸<br>低于或等于 35%盐酸<br>45%硝酸 | ≤1.6 | 低于或等于 90 | 光滑面 | | |
| | 0.25－0.6 | 低于或等于 60 | 光滑面 | 软塑料垫片 | 软聚氯乙烯、聚乙烯、聚四氟乙烯 |
| 液碱 | ≤1.6 | 低于或等于 60 | 光滑面 | 石棉橡胶垫片<br>橡胶垫片 | 中压石棉橡胶板<br>橡胸部板 |

## 二、法兰的结构与种类

### (一)按法兰与设备(或管道)的联接型式分类

(1)焊接法兰　每个法兰与筒体、封头或管段焊成一体,如图 3－2 所示。法兰与筒体、封头或管段以角焊方式联接的,通常称之为平焊法兰。图 3－2(a)所示为管道上采用的平焊法兰;图 3－2(b)所示为容器上采用的平焊法兰。法兰筒体、封头或管段以对焊方式连接者,常称之为焊法兰,如图 3－2(c)所示。

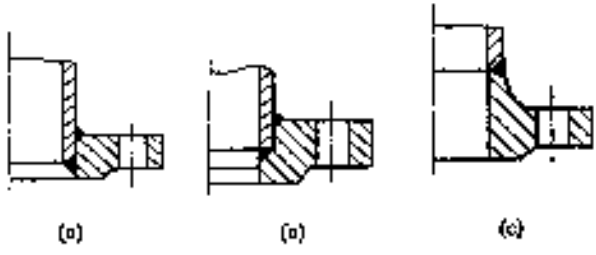



图 3－2

平焊法兰因制造容易而应用广泛,但刚性较差而仅应用于压力不高的场合,如管法兰:$P_g \leqslant 2.5$ MPa;压力容器法兰:$P \leqslant 4$ MPa。对焊法兰又称高颈法兰,刚性好且对接焊缝的强度较角焊缝为好,所以适用于压力、度度较高和设备直径较大的场合。

(2)活套法兰　法兰不与筒体、封头或管段联成一体,它可以套在翻边上(图 3－3(a)),也可以套在焊环上(图 3－3(b))。一般只用于压力较低的场合。但它可以采用与设备或管道不同的材料制造,因此铜、铝、不锈钢、陶瓷、石墨以及其他非金属制造的设备和管道适宜采用这种碳钢制的活套法兰。

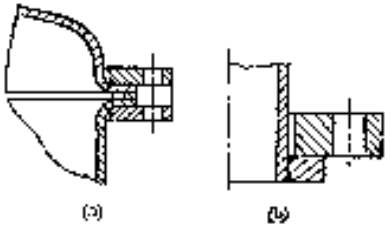



图 3－3

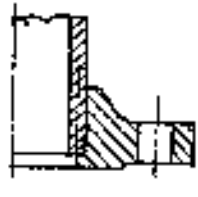


图 3－4

(3)螺纹法兰　法兰与管段用螺纹联接(图 3－4)。

(二)按法兰密封面的形式分类

(1)光滑密封面　密封面是一光滑平面,有时在平面上车制出二或多圈 V 型沟槽(图 3－5(a))其结构简单但密封性能较差,仅用于压力不高,介质无毒的场合。

(2)凹凸密封面　一个法兰制成凸面,一个法兰制出凹面(图 3－5(b)),垫片放在凹面上,压紧时不会被挤出,故可用于压力稍高或介质易燃、易爆、有毒的场合。

(3)榫槽密封面　一个法兰上制成一圈凸榫、另一个法兰上制出一圈凹槽(图 3－5(C)),垫片放在凹槽中,且较窄,易被压紧,密封性好。适用于压力较高,介质剧毒的场合。但制造比较复杂,更换垫片费事,装拆时要保证榫面不受碰撞。

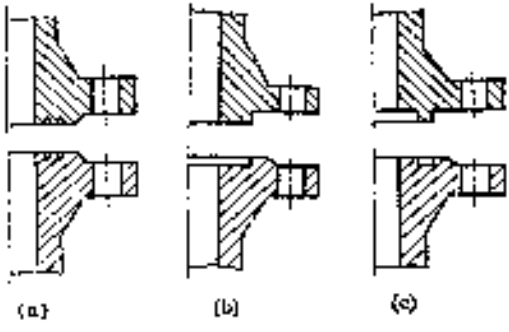



图 3－5

采用凹凸面或榫槽面法兰时,凹面或槽面必须向上,以便装入垫片 卧式容器法兰的凹面或槽面应位于筒体上 容器侧面管口的法兰,也应配置凹面或槽面。

(三)按法兰端面形状分类

(1)圆形法兰　制造方便,最为常用,如图 3－6(a)。

(2)方形法兰　便于管道排列紧凑,如图 3－6(b)。

(3)腰圆形法兰　常用于阀门和小直径高压管道上,如图 3－6(c)。

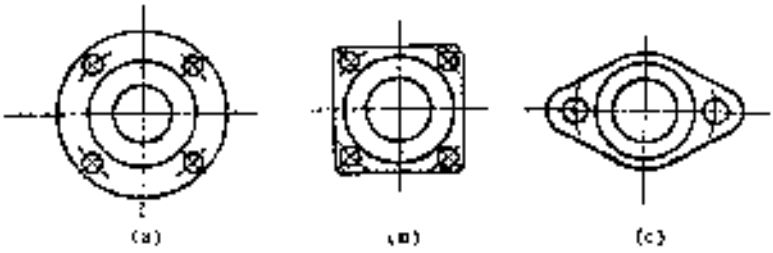


图 3－6

## 三、法兰的标准

为了设计与制造方便,各有关部门制订了压力容器法兰标准和管法兰标准。

(一)压力容器法兰标准

由我国机械、石油、化学三个工业部联合制订了的压力容器法兰标准,分平焊法兰与长颈对焊法兰两类。

(1)平焊法兰　有甲、乙两种形式。甲型法兰的结构如图 3－7(a)所示,光滑密封面上制有两圈Ⅴ型沟槽(即GⅡ型,无GⅠ、GⅢ型,G表示光滑面)。乙型法兰的结构如图 3－7(b)所示,光滑密封面上可不制出沟槽(GⅠ型)、制出两圈沟槽(GⅠ型)或多圈沟槽(FⅢ型)。乙型法兰带有一个短筒节,因此刚性较甲型法兰为好,可用于压力较高、直径较大的场合。

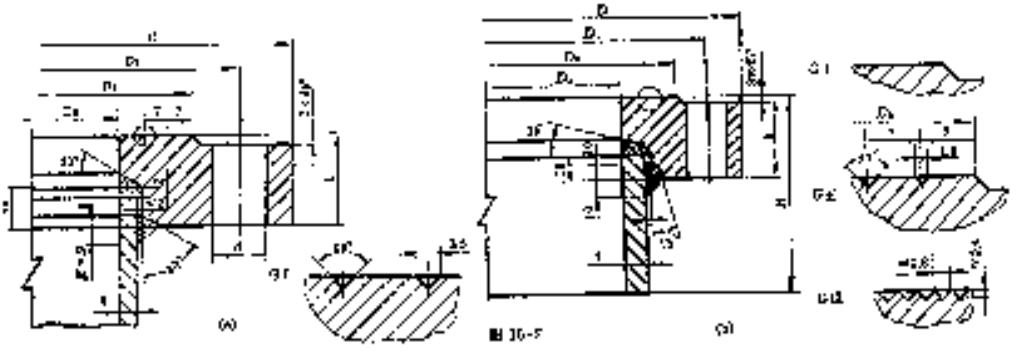


图 3－7

(2)对焊法兰　结构如图 3－8 所示,其刚性好,可用于压力更高处。光

滑密封面结构也有:无沟槽、两圈沟槽、多圈沟槽三种。

表 3－9　法兰、双头螺栏、螺母材料表

| 法兰种类 | 法　　兰 | 双 头 螺 柱 | 螺　　母 |
|---|---|---|---|
| 甲型平焊法兰 | 板材:16 MnR、16 Mn、$A_3$R($A_3$) | $A_3$ | $A_2$ |
| 乙型平焊法兰 | 板材:16 MnR、16 Mn、$A_3$ R($A_3$)<br>15 Mn VR | 40 MnB、40 MnVB | |
| | 锻件:16 Mn、20、20MnMo | 40 Cr | 40Mn |
| 长颈对焊法兰 | 锻件:16 Mn、20、16CrMO、20Mo | 35CrMoA | 35、30Mn |

注 括号内的材料应尽量不用:40MnB、40MnVB 允许工作温度低于或等于 400℃;35CrMoA 允许工作温度低于或等于 500℃。

标准法兰、双头螺柱和螺母的材料见表 3－9。各类法兰的使用范围见表 3－10。

当设备采用不锈钢制作时,法兰可采用带衬环的结构型式。衬环用不锈钢而法兰本体采用表 3－9 中的规定材料,从而可降低成本。图 3－9 所示为带光滑密封面衬环的甲型平焊法兰(即 CGⅡ型,这类法兰也没有 GGⅠ、CGⅢ型,C 表示衬环、G 表示光滑面、Ⅱ表示有二圈 V 型沟槽)。衬环的材料还可根据工艺条件,由设计者自行决定。

乙型平焊法兰和对焊法兰无论带衬环与否,密封面尚有凹凸面(以 Y、CY 表示)和榫槽面(以 S、CS 表示)的结构;而甲型平焊法兰则无论带衬环与否,密封面结构都只有光滑面与凹凸面两种。压力容器法兰标准的各类结构如表 3－11 所示。

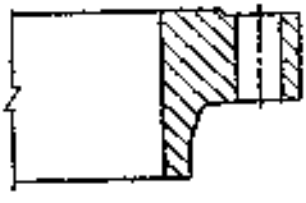


图 3－8

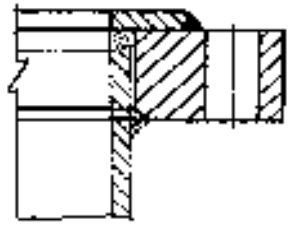
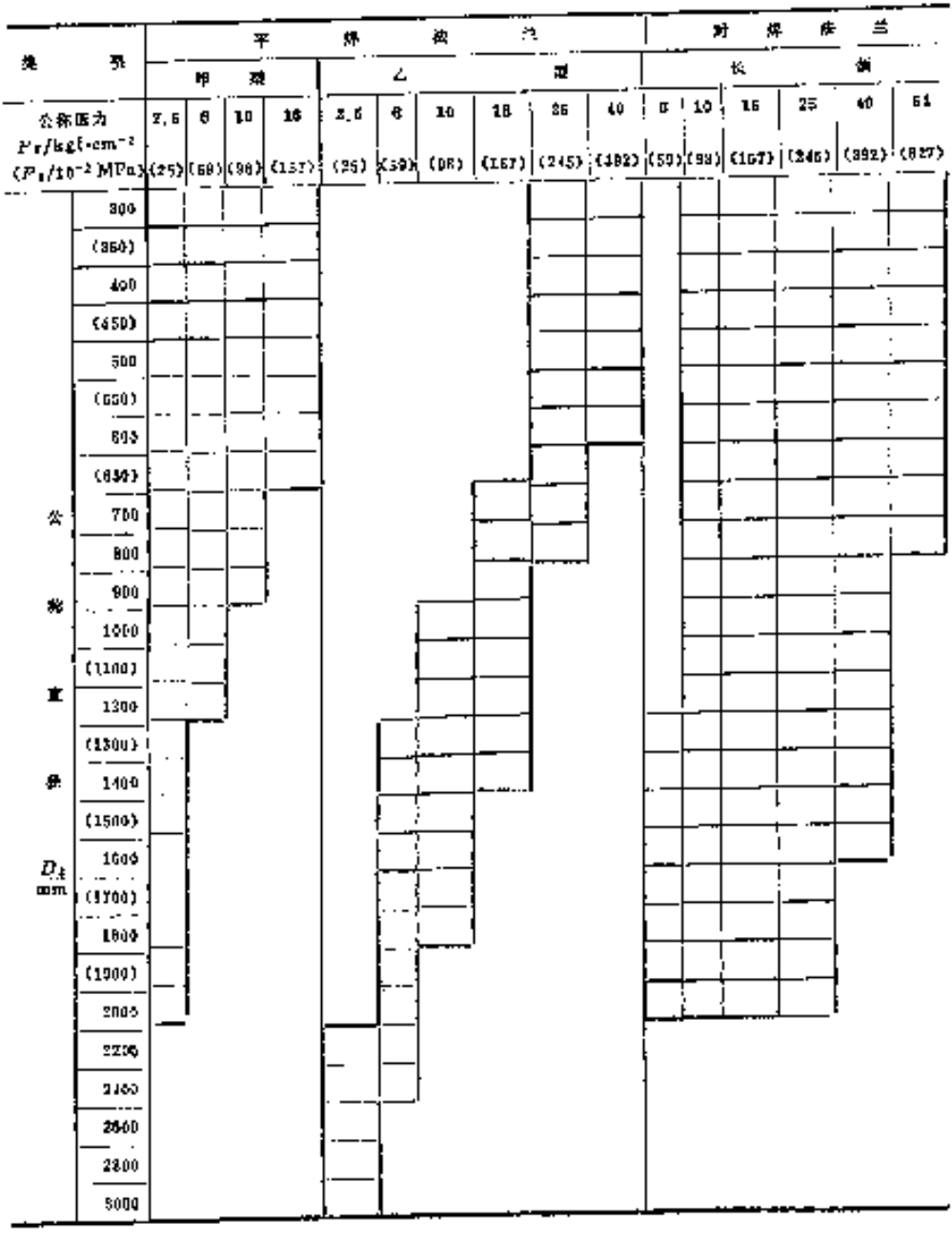


图 3－9

## 表 3－10　各类压力容器法兰使用范围




注 表中带括号的公称直径成尽量不采用。

表 3－11　标准压力容器法兰各类结构

| 法兰种类 | 不带衬环 | | | 带衬环 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 密封面型式 | | | 密封面型式 | | |
| | 光滑面 | 凹凸面 | 榫槽面 | 光滑面 | 凹凸面 | 榫槽面 |
| 甲型平焊法兰 | GⅠ | Y | — | CGⅡ | CY | — |
| 乙型平焊法兰 | GⅠ、GⅡ、GⅢ | Y | S | GGⅠ、GGⅡ、GGⅢ | CY | CS |
| 长颈对焊法兰 | GⅠ、GⅡ、GⅢ | Y | S | GGⅠ、GGⅡ、GGⅢ | CY | CS |

选用标准法兰，必须已知设备的公称直径与公称压力，法兰的公称直径必须与其一致，法兰的公称压力须视法兰的材料与工作温度而定。表 3－12 给出甲型平焊法兰在各级温度下的允许工作压力。例如已知设备的 $D_g$ = 1200mm、$P_g$ = 0.59MPa、操作温度为 150℃，则法兰的 $D_g$ 必须是 1200mm，如选用甲型平焊法兰，则其 $P_g$ 须从表 3－12 确定，表中 150℃时

表 3－12　甲型平焊法兰的公称压力与允许工作压力

| 公称压力 $\frac{P_g}{\text{kgf}}\left(\frac{P_g}{10^{-2}\text{MPa}}\right)$ | 法兰材料 | 工作温度，℃ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 20 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| | | 允许工作压力，$\text{kgf/cm}^2$（$\times 10^{-2}$MPa） | | | | | |
| 2.5 (25) | 16MnR | 2.7 (27) | 2.7 (27) | 2.7 (27) | 2.5 (25) | 2.4 (24) | 2.2 (22) |
| | A3R | 2.1 (21) | 2.1 (21) | 2.0 (20) | 1.9 (19) | 1.8 (18) | 1.6 (16) |
| 6 (59) | 16MnR | 6.4 (63) | 6.4 (63) | 6.4 (63) | 6 (59) | 5.6 (55) | 5.2 (52) |
| | A3R | 5.1 (50) | 5.1 (50) | 4.9 (48) | 4.6 (46) | 4.2 (42) | 3.9 (38) |
| 10 (98) | 16MnR | 11 (105) | 11 (105) | 11 (104) | 10 (98) | 9.4 (92) | 8.7 (86) |
| | A3R | 8.5 (83) | 8.5 (83) | 8.1 (80) | 7.7 (76) | 7.1 (69) | 6.5 (63) |

| 公称压力 $\frac{P_g}{kgf}\left(\frac{P_g}{10^{-2}MPa}\right)$ | 法兰材料 | 工作温度，℃ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 20 | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| | | 允许工作压力，$kgf/cm^2$（$\times 10^{-2}MPa$） | | | | | |
| 16 | 16MnR | 17<br>(167) | 17<br>(167) | 17<br>(166) | 16<br>(157) | 15<br>(148) | 14<br>(137) |
| (157) | A 3 R | 14<br>(133) | 14<br>(133) | 13<br>(128) | 12<br>(121) | 11<br>(111) | 10<br>(102) |

如法兰材料采用16MnR，则 $P_g$ 可用0.59MPa这一规格，因其允许工作压力为0.63MPa 如法兰材料选用A 3 R则 $P_g$ 应选用0.98MPa的规格，因为 $P_g$ 如为0.59MPa，则150℃时允许工作压力只有0.48MPa，不符合操作条件。确定了法兰的 $D_g$、$P_g$ 和类型即可从有关标准中查得该规格的法兰具体尺寸。表3－13给出了甲型平焊法兰的系列尺寸。

真空系统容器法兰选用的公称压力一般应不小于0.59MPa。

表3－13　甲型平焊法兰的尺寸

| 公称直径 $D_g$/mm | 法兰，mm | | | | | | | 螺柱 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $D$ | $D_1$ | $D_2$ | $D_3$ | $D_4$ | $b$ | $d$ | 规格 | 数量 |
| $P_g=2.5kgf/cm^2$（$25\times10^{-2}MPa$） | | | | | | | | | |
| 300 | 415 | 380 | 350 | 340 | 337 | 26 | 18 | M16 | 16 |
| (350) | 465 | 430 | 400 | 390 | 387 | 26 | 18 | M16 | 16 |
| 400 | 515 | 480 | 450 | 440 | 437 | 30 | 18 | M16 | 20 |
| (450) | 565 | 530 | 500 | 490 | 487 | 30 | 18 | M16 | 20 |
| 500 | 615 | 580 | 550 | 540 | 537 | 30 | 18 | M16 | 20 |
| (550) | 665 | 630 | 600 | 590 | 587 | 32 | 18 | M16 | 24 |
| 600 | 715 | 680 | 650 | 640 | 637 | 32 | 18 | M16 | 24 |
| (650) | 765 | 730 | 700 | 690 | 687 | 36 | 18 | M16 | 28 |
| 700 | 815 | 780 | 750 | 740 | 737 | 36 | 18 | M16 | 28 |
| 800 | 915 | 880 | 850 | 840 | 837 | 38 | 18 | M16 | 32 |
| 900 | 1015 | 980 | 950 | 940 | 937 | 40 | 18 | M16 | 36 |
| 1000 | 1130 | 1090 | 1055 | 1045 | 1042 | 40 | 23 | M20 | 32 |

| 公称直径 | 法兰，mm | | | | | | | | 螺柱 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $D_g$/mm | $D$ | $D_1$ | $D_2$ | $D_3$ | $D_4$ | $b$ | $d$ | 规格 | 数量 |
| (1100) | 1230 | 1190 | 1155 | 1141 | 1138 | 40 | 23 | M20 | 32 |
| 1200 | 1330 | 1290 | 1255 | 1241 | 1238 | 44 | 23 | M20 | 36 |
| (1300) | 1430 | 1390 | 1355 | 1841 | 1338 | 46 | 23 | M20 | 40 |
| 1400 | 150 | 1490 | 1455 | 1441 | 1438 | 46 | 23 | M20 | 40 |
| (1500) | 1630 | 1590 | 1555 | 1541 | 1538 | 48 | 23 | M20 | 44 |
| 1600 | 1730 | 1690 | 1655 | 1641 | 1638 | 50 | 23 | M20 | 48 |
| (1700) | 1830 | 1790 | 1755 | 1741 | 1738 | 52 | 23 | M20 | 52 |
| 1800 | 1930 | 1890 | 1855 | 1341 | 1838 | 56 | 23 | M20 | 52 |
| (1900) | 2030 | 1990 | 1955 | 1941 | 1938 | 56 | 23 | M20 | 56 |
| 2000 | 2130 | 2090 | 2055 | 2041 | 2038 | 58 | 23 | M20 | 60 |
| $P_g = 6\text{kgf/cm}^2\ (59\times10^{-2}\text{MPa})$ | | | | | | | | | |
| 300 | 415 | 380 | 350 | 340 | 337 | 26 | 18 | M16 | 16 |
| (350) | 465 | 430 | 400 | 390 | 387 | 26 | 18 | M16 | 16 |
| 400 | 515 | 480 | 450 | 440 | 437 | 30 | 18 | M16 | 20 |
| (450) | 565 | 530 | 500 | 490 | 487 | 30 | 18 | M16 | 20 |
| 500 | 615 | 580 | 550 | 540 | 537 | 30 | 18 | M16 | 20 |
| (550) | 665 | 630 | 600 | 590 | 587 | 32 | 18 | M16 | 24 |
| 600 | 715 | 680 | 650 | 640 | 637 | 32 | 18 | M16 | 24 |
| (650) | 765 | 730 | 700 | 690 | 687 | 36 | 18 | M16 | 28 |
| 700 | 830 | 790 | 765 | 745 | 742 | 36 | 23 | M20 | 24 |
| 800 | 930 | 890 | 855 | 845 | 842 | 36 | 23 | M20 | 24 |
| 900 | 1030 | 990 | 955 | 945 | 942 | 44 | 23 | M20 | 32 |
| 1000 | 1130 | 1090 | 1055 | 1045 | 1042 | 48 | 23 | M20 | 36 |
| (1100) | 1230 | 1190 | 1155 | 1141 | 1138 | 54 | 23 | M20 | 44 |
| 1200 | 1330 | 1280 | 1255 | 1241 | 1238 | 58 | 23 | M20 | 48 |
| $P_g = 10\text{kgf/cm}^2\ (98\times10^{-2}\text{MPa})$ | | | | | | | | | |
| 300 | 415 | 380 | 350 | 340 | 337 | 26 | 18 | M16 | 16 |
| (350) | 465 | 430 | 400 | 390 | 387 | 26 | 18 | M16 | 16 |

| 公称直径 $D_g$/mm | 法兰，mm | | | | | | | 螺柱 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $D$ | $D_1$ | $D_2$ | $D_3$ | $D_4$ | $b$ | $d$ | 规格 | 数量 |
| 400 | 515 | 480 | 450 | 440 | 437 | 30 | 18 | M18 | 20 |
| (450) | 565 | 530 | 500 | 490 | 487 | 34 | 18 | M16 | 24 |
| 500 | 630 | 590 | 555 | 545 | 542 | 34 | 23 | M20 | 20 |
| (550) | 680 | 640 | 605 | 595 | 592 | 38 | 23 | M20 | 24 |
| 600 | 730 | 690 | 655 | 645 | 642 | 40 | 23 | M20 | 24 |
| (650) | 780 | 740 | 705 | 695 | 692 | 44 | 23 | M20 | 28 |
| 700 | 830 | 790 | 755 | 745 | 742 | 46 | 23 | M20 | 32 |
| 800 | 930 | 890 | 855 | 845 | 842 | 64 | 23 | M20 | 40 |
| 900 | 1030 | 990 | 955 | 945 | 942 | ]68 | 23 | M20 | 48 |
| $P_g = 16kgf/cm^2$ ($157 \times 10^{-2}$ MPa) | | | | | | | | | |
| 300 | 430 | 390 | 355 | 345 | 342 | 30 | 23 | M20 | 16 |
| (350) | 480 | 440 | 405 | 395 | 392 | 32 | 23 | M20 | 16 |
| 400 | 530 | 490 | 455 | 445 | 442 | 36 | 23 | M20 | 20 |
| (450) | 580 | 540 | 505 | 495 | 492 | 40 | 23 | M20 | 24 |
| 500 | 630 | 590 | 555 | 545 | 542 | 44 | 23 | M20 | 28 |
| (550) | 680 | 640 | 605 | 595 | 592 | 48 | 23 | M20 | 32 |
| 600 | 730 | 690 | 655 | 645 | 642 | 54 | 23 | M20 | 40 |
| (650) | 780 | 740 | 705 | 695 | 692 | 58 | 23 | M20 | 44 |

注：(1)表中带括号的公称直径应尽量不采用。

(2)本标准只适用于非金属软垫片。

容器法兰的密封面型式一般可按表 3－14 选用。与压力容器相配合的还有标准化了的片垫双和双头螺栓等，具体结构和双可参阅有关标准。非金属垫片的厚度一般根据容器直径选取：如 $D_g \leqslant 500mm$ 时，取 $\delta = 2mm$；如 $D_g > 500mm$ 时，取 $\delta = 3mm$。垫片的材料应根据设计压力、设计温度及所接触介质的特性，按表 3－15 选用。

表 3－14　法兰密封面型式选用表

| 介质特性 | | 密封面型式 |
|---|---|---|
| 一般介质 | | 平面 |
| 易燃、易爆，有毒介质 | | 凹凸面 |
| 剧毒介质 | | 榫槽面或法兰焊唇的焊死结构 |
| 真空系统 | 真空度低于 660mmHg(0.088MPa) | 平面 |
| | 真空度 660－759mmHg(0.088－0.1MPa) | 凹凸面、榫槽面 |
| | 高真空严格的场合 | 法兰焊唇的焊死结构 |

表 3－15　垫片材料选用

| 材料 | | 压力 kgf/cm²(MPa) | 温度，℃ | 介质 |
|---|---|---|---|---|
| 高压 | 橡胶石棉极 | 低于或等于 64(6.27) | 低于或等于 450 | 水、空气、蒸汽、惰性气体、变换气、氨、氟利昂、普通酸、碱、盐等一般介质 |
| 中压 | | 低于或等于 40(3.92) | 低于或等于 350 | |
| 低压 | | 低于或等于 16(1.57) | 低于或等于 250 | |
| 耐油橡胶石棉板 | | 低于或等于 40(3.92) | 低于或等于 400 | 各种油品、油气、溶剂、醇、醛等（不宜用于苯等） |
| 金属缠绕垫片 | 08 钢 | 低于或等于 64(6.27) | 低于或等于 450 | 对金属无腐蚀性的介质。例如水、饱和或过热蒸汽、石油产品等 |
| | 0Cr13、1Gr13、OCr18Ni9 | | 低于或等于 600 | |
| 塑料垫片 | 软聚氯乙烯、聚乙烯 | 低于或等于 16(1.57) | 低于或等于 60 | 硝酸、氢氟酸、王水、浓碱等 |
| | 聚四氟乙烯 | 低于或等于 25(2.45) | 低于或等于 250 | |
| 金用包石棉垫片 | 0Gr18Ni9Ti 和镀锌铁皮 | 低于或等于 64(6.27) | 低于或等于 450 | 对金属无腐蚀性的介质 |

### （二）管法兰标准

连接管道用的法兰，先后有化工部标准（HG）、原机械工业部标准（JB）和国家标准（GB）三种。化工行业目前主要采用 HG，当使用压力超出其规定范围（最大 $P_g$ 为 64kgf/cm² 即 6.4MPa）或必须与已定的管路附件（如 JB 标准中的阀门等）相配时才使用 JB（最大 $P_g$ 为 200kgf/cm² 即 20MPa）。但现行的 HB 及 JB 均已规定其公称通径与公称压力须与 GB 相符合。随着国家标准的进一步完善，各种行业都将采用国家标准（最大公称压力目前为 400kgf/cm² 即

40MPa)。必须注意的是:设计和施工安装时应使设备管口上的法兰与管道上法兰的标准相一致,否则无法安装。

管法兰的公称压力应根据容器设计压力或工程设计具体规定选取,并要满足所连接的阀门等标准件的要求。对于真空容器、真空度低于 660mmHg 时,管法兰的公称压力应不低于 0.59MPa;真空度为 660 – 759mmHg 时,管法兰的公称压力应不低于 0.98MPa。对易燃或有毒介质,管法兰的公称压力应不低于 0.98MPa;对剧毒或强渗透性介质,连接法兰的公称压力应不低于 1.57MPa。对于高真空或密封要求极为严格的连接,可采用法兰焊唇的焊死结构。

本章摘要介绍化工部管法兰标准中常用的平焊法兰的一部分内容,其他内容可参阅有关设计手册。表 3 – 16 列出了 HG 中平焊法兰的应用范围及尺寸,图 3 – 10 是平焊法兰的结构形状,其常用规格可参阅表 16 – 17。

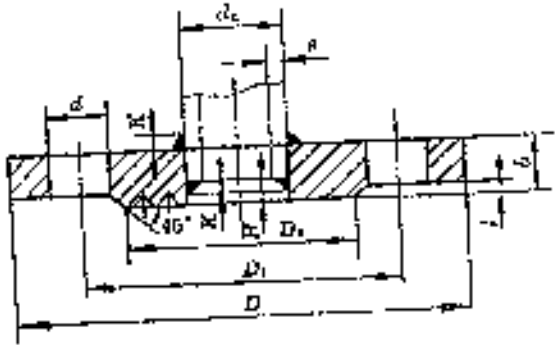


图 3 – 10

表 3 – 16 平焊法兰(HG)的应用范围及尺寸

| 公积压力 $\frac{P_g}{\text{kgf}}\left(\frac{P_g}{\text{MPa}}\right)$ | 操作温度,℃ | | | 公称直径 $\frac{D_g}{\text{mm}}$ |
|---|---|---|---|---|
| | 低于 200 | 低于 250 | 低于 300 | |
| | 最大操作压力,kgf/cm²(MPa) | | | |
| | $P_20$ | $P_25$ | $P_30$ | |
| 1(0.1) | 1(0.1) | 1(0.1) | 1(0.1) | 10 – 1600 |
| 2.5(0.25) | 2.5(0.25) | 2.3(0.23) | 2(0.2) | 10 – 1600 |
| 6(0.59) | 6(0.59) | 5.5(0.54) | 5(0.49) | 10 – 1000 |
| 10(0.98) | 10(0.98) | 9.2(0.90) | 8.2(0.80) | 10 – 600 |
| 16(1.57) | 16(1.57) | 15(1.47) | 13(1.27) | 10 – 600 |
| 25(2.45) | 25(2.45) | 23(2.25) | 20(1.96) | 10 – 500 |

## 表 3－17　平焊管法兰的尺寸

mm

$P_g$ = 1kgf/cm² (0.1MPa)

| $D_g$ | 管子 | | 法兰 | | | | | | | 螺栓 | | 焊缝 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $d_h$ | $s$ | $D$ | $D_1$ | $D_2$ | $f$ | $b$ | $d$ | 重量,kg | 数量 | 直径 | K | H |
| 10 | 14 | 3 | 75 | 50 | 35 | 2 | 8 | 12 | 0.20 | 4 | M10 | 3 | 4 |
| 15 | 18 | 3 | 80 | 55 | 40 | 2 | 8 | 12 | 0.23 | 4 | M10 | 3 | 4 |
| 20 | 25 | 3 | 90 | 65 | 50 | 2 | 8 | 12 | 0.30 | 4 | M10 | 3 | 4 |
| 25 | 32 | 3.5 | 100 | 75 | 60 | 2 | 8 | 12 | 0.37 | 4 | M10 | 4 | 5 |
| 32 | 38 | 3.5 | 120 | 90 | 70 | 2 | 8 | 14 | 0.53 | 4 | M12 | 4 | 5 |
| 40 | 45 | 3.5 | 130 | 100 | 0 | 3 | 8 | 14 | 0.58 | 4 | M12 | 4 | 5 |
| 50 | 57 | 3.5 | 140 | 110 | 90 | 3 | 8 | 14 | 0.64 | 4 | M12 | 4 | 5 |
| 70 | 76 | 4 | 160 | 130 | 110 | 3 | 10 | 14 | 1.02 | 4 | M12 | 5 | 6 |
| 80 | 89 | 4 | 185 | 150 | 128 | 3 | 10 | 18 | 1.39 | 4 | M16 | 5 | 6 |
| 100 | 108 | 4 | 205 | 170 | 148 | 3 | 10 | 18 | 1.57 | 4 | M16 | 5 | 6 |
| 125 | 133 | 4 | 235 | 200 | 178 | 3 | 10 | 18 | 1.98 | 8 | M16 | 5 | 6 |
| 150 | 159 | 4.5 | 260 | 225 | 202 | 3 | 12 | 18 | 2.62 | 8 | M16 | 5 | 6 |
| (175) | 194 | 6 | 290 | 255 | 232 | 3 | 14 | 18 | 3.26 | 8 | M16 | 6 | 7 |
| 200 | 219 | 6 | 315 | 280 | 258 | 3 | 14 | 18 | 3.80 | 8 | M16 | 78 | |
| (225) | 245 | 7 | 340 | 305 | 282 | 3 | 14 | 18 | 4.10 | 8 | M16 | 8 | 9 |
| 250 | 273 | 8 | 370 | 335 | 312 | 3 | 14 | 18 | 4.65 | 12 | M16 | 9 | 10 |
| 300 | 325 | 8 | 435 | 395 | 365 | 4 | 16 | 23 | 6.83 | 12 | M20 | 9 | 10 |
| (350) | 377 | 9 | 485 | 445 | 415 | 4 | 16 | 23 | 7.64 | 12 | M20 | 10 | 11 |
| 400 | 426 | 9 | 535 | 495 | 465 | 4 | 18 | 23 | 9.58 | 16 | M20 | 10 | 11 |
| (450) | 478 | 9 | 590 | 550 | 520 | 4 | 18 | 23 | 11.10 | 16 | M20 | 10 | 11 |
| 500 | 529 | 9 | 640 | 600 | 570 | 4 | 20 | 23 | 13.50 | 16 | M20 | 10 | 11 |
| 600 | 630 | 9 | 755 | 705 | 670 | 5 | 20 | 25 | 17.15 | 20 | M22 | 10 | 11 |
| (700) | 720 | 9 | 860 | 810 | 775 | 5 | 22 | 25 | 25.30 | 24 | M22 | 10 | 11 |
| 800 | 820 | 9 | 975 | 920 | 880 | 5 | 24 | 30 | 33.90 | 24 | M27 | 10 | 11 |
| (900) | 920 | 9 | 1075 | 1020 | 980 | 5 | 24 | 30 | 37.90 | 24 | M27 | 10 | 11 |
| 1000 | 1020 | 9 | 1175 | 1120 | 1080 | 5 | 26 | 30 | 45.70 | 28 | M27 | 10 | 11 |
| 1200 | 1220 | 10 | 1375 | 1320 | 1280 | 5 | 26 | 30 | 57.10 | 32 | M27 | 11 | 12 |
| 1400 | 1420 | 11 | 1575 | 1520 | 1480 | 5 | 32 | 30 | 78.20 | 36 | M27 | 12 | 13 |
| 1600 | 1620 | 12 | 1785 | 1730 | 1690 | 5 | 28 | 30 | 88.00 | 40 | M27 | 13 | 14 |

$P_g$ = 1kgf/cm² (0.1MPa)

| $D_g$ | 管子 | | 法兰 | | | | | | | 螺栓 | | 焊缝 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $d_h$ | $s$ | $D$ | $D_1$ | $D_2$ | $f$ | $b$ | $d$ | 重量,kg | 数量 | 直径 | K | H |
| $P_g$ = 2.5kgf/cm² (0.25MPa) | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | 14 | 3 | 75 | 50 | 35 | 2 | 10 | 12 | 0.254 | 4 | M10 | 3 | 4 |
| 15 | 18 | 3 | 80 | 55 | 40 | 2 | 10 | 12 | 0.29 | 4 | M10 | 3 | 4 |
| 20 | 25 | 3 | 90 | 65 | 50 | 2 | 12 | 12 | 0.45 | 4 | M10 | 3 | 4 |
| 25 | 32 | 3.5 | 100 | 75 | 60 | 2 | 12 | 12 | 0.553 | 4 | M10 | 4 | 5 |
| 32 | 38 | 3.5 | 120 | 90 | 70 | 2 | 12 | 14 | 0.795 | 4 | M12 | 4 | 5 |
| 40 | 45 | 3.5 | 130 | 100 | 80 | 3 | 12 | 14 | 0.87 | 4 | M12 | 4 | 5 |
| 50 | 57 | 3.5 | 140 | 110 | 90 | 3 | 12 | 14 | 0.954 | 4 | M12 | 4 | 5 |
| 70 | 76 | 4 | 160 | 130 | 110 | 3 | 14 | 14 | 1.43 | 4 | M12 | 5 | 6 |
| 80 | 89 | 4 | 185 | 150 | 128 | 3 | 14 | 18 | 1.95 | 4 | M16 | 5 | 6 |
| 100 | 108 | 4 | 205 | 170 | 148 | 3 | 14 | 18 | 2.2 | 4 | M16 | 5 | 6 |
| 125 | 133 | 4 | 235 | 200 | 178 | 3 | 14 | 18 | 2.78 | 8 | M16 | 5 | 6 |
| 150 | 159 | 4.5 | 260 | 225 | 202 | 3 | 16 | 18 | 3.49 | 8 | M16 | 5 | 6 |
| (175) | 194 | 6 | 290 | 255 | 232 | 3 | 16 | 18 | 3.86 | 8 | M16 | 6 | 7 |
| 200 | 219 | 6 | 315 | 280 | 258 | 3 | 18 | 18 | 4.88 | 8 | M16 | 7 | 8 |
| (225) | 245 | 7 | 340 | 305 | 282 | 3 | 20 | 18 | 5.93 | 8 | M16 | 8 | 9 |
| 250 | 273 | 8 | 370 | 336 | 312 | 3 | 22 | 18 | 7.32 | 12 | M16 | 9 | 10 |
| 300 | 325 | 8 | 435 | 395 | 365 | 4 | 22 | 23 | 9.4 | 12 | M20 | 9 | 11 |
| (350) | 377 | 9 | 485 | 445 | 415 | 4 | 22 | 23 | 10.5 | 12 | M20 | 10 | 11 |
| 400 | 426 | 9 | 535 | 495 | 465 | 4 | 22 | 23 | 11.7 | 16 | M20 | 10 | 11 |
| (450) | 478 | 9 | 690 | 550 | 520 | 4 | 24 | 23 | 14.9 | 16 | M20 | 10 | 11 |
| 500 | 529 | 9 | 640 | 600 | 570 | 4 | 24 | 23 | 16.2 | 16 | M20 | 10 | 11 |
| 600 | 630 | 9 | 755 | 705 | 670 | 5 | 24 | 25 | 20.6 | 20 | M22 | 10 | 11 |
| (700) | 720 | 9 | 860 | 810 | 775 | 5 | 26 | 25 | 29.9 | 24 | M22 | 10 | 11 |
| 800 | 820 | 9 | 975 | 920 | 880 | 5 | 26 | 30 | 36.7 | 24 | M27 | 10 | 11 |
| (900) | 920 | 9 | 1075 | 1020 | 980 | 5 | 28 | 30 | 44.2 | 24 | M27 | 10 | 11 |
| 1000 | 1020 | 9 | 1175 | 1120 | 1080 | 5 | 30 | 30 | 52.7 | 28 | M27 | 10 | 11 |
| 1200 | 1220 | 10 | 1375 | 1320 | 1280 | 5 | 30 | 30 | 65.9 | 32 | M27 | 11 | 12 |
| 1400 | 1420 | 11 | 1575 | 1520 | 1480 | 5 | 32 | 30 | 78.3 | 36 | M27 | 12 | 13 |
| 1600 | 1620 | 12 | 1785 | 1730 | 1690 | 5 | 32 | 30 | 94.3 | 40 | M27 | 13 | 14 |

| $P_g$ = 6kgf/cm² (0.59MPa) | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 14 | 3 | 75 | 50 | 35 | 2 | 12 | 12 | 0.313 | 4 | M10 | 3 | 4 |
| 15 | 18 | 3 | 80 | 55 | 40 | 2 | 12 | 12 | 0.335 | 4 | M10 | 3 | 4 |
| 20 | 25 | 3 | 90 | 65 | 50 | 2 | 14 | 12 | 0.536 | 4 | M10 | 3 | 4 |
| 25 | 32 | 3.5 | 100 | 75 | 60 | 2 | 14 | 12 | 0.641 | 4 | M10 | 4 | 5 |
| 32 | 38 | 3.5 | 120 | 90 | 70 | 2 | 16 | 14 | 1.097 | 4 | M12 | 4 | 5 |
| 40 | 45 | 3.5 | 130 | 100 | 80 | 3 | 16 | 14 | 1.219 | 4 | M12 | 4 | 5 |
| 50 | 57 | 3.5 | 140 | 110 | 90 | 3 | 16 | 14 | 1.348 | 4 | M12 | 4 | 5 |
| 70 | 76 | 4 | 160 | 130 | 110 | 3 | 16 | 14 | 1.67 | 4 | M12 | 5 | 6 |
| 80 | 89 | 4 | 185 | 150 | 128 | 3 | 18 | 18 | 2.48 | 4 | M16 | 5 | 6 |
| 100 | 108 | 4 | 215 | 180 | 158 | 3 | 22 | 18 | 4.01 | 8 | M16 | 5 | 6 |
| 125 | 133 | 4 | 235 | 200 | 188 | 3 | 24 | 18 | 5.40 | 8 | M16 | 5 | 6 |
| 150 | 159 | 4.5 | 260 | 225 | 232 | 3 | 22 | 18 | 6.07 | 8 | M16 | 7 | 8 |
| (175) | 194 | 6 | 290 | 255 | 232 | 3 | 22 | 18 | 5.54 | 8 | M16 | 6 | 7 |
| 200 | 219 | 6 | 315 | 280 | 258 | 3 | 22 | 18 | 6.07 | 8 | M16 | 7 | 8 |
| (225) | 245 | 7 | 340 | 305 | 282 | 3 | 22 | 18 | 6.6 | 8 | M16 | 8 | 9 |
| 250 | 273 | 8 | 370 | 335 | 312 | 3 | 24 | 18 | 8.03 | 12 | M16 | 9 | 10 |
| 300 | 325 | 8 | 435 | 395 | 365 | 4 | 24 | 23 | 10.3 | 12 | M20 | 9 | 10 |
| (350) | 377 | 9 | 485 | 445 | 415 | 4 | 26 | 23 | 12.59 | 12 | M20 | 10 | 11 |
| 400 | 426 | 9 | 535 | 495 | 1465 | 4 | 28 | 23 | 15.2 | 16 | M20 | 10 | 11 |
| (450) | 478 | 9 | 590 | 550 | 520 | 4 | 28 | 23 | 17.59 | 16 | M20 | 10 | 11 |
| 500 | 529 | 9 | 640 | 600 | 570 | 4 | 30 | 23 | 20.67 | 16 | M20 | 10 | 11 |
| 600 | 630 | 9 | 755 | 705 | 670 | 5 | 30 | 25 | 26.57 | 20 | M22 | 10 | 11 |
| (700) | 720 | 9 | 860 | 810 | 775 | 5 | 32 | 25 | 37.1 | 24 | M22 | 10 | 11 |
| 800 | 820 | 9 | 975 | 920 | 880 | 5 | 32 | 30 | 46.2 | 24 | M27 | 10 | 11 |
| (900) | 920 | 9 | 1075 | 1020 | 980 | 5 | 34 | 30 | 55.1 | 24 | M27 | 10 | 11 |
| 1000 | 1020 | 9 | 1175 | 1120 | 1080 | 5 | 36 | 30 | 57.3 | 28 | M27 | 10 | 11 |

| $P_g$ = 10kgf/cm² (0.98MPa) | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 14 | 3 | 90 | 60 | 40 | 2 | 12 | 14 | 0.458 | 4 | M12 | 3 | 4 |
| 15 | 18 | 3 | 95 | 65 | 45 | 2 | 12 | 14 | 0.511 | 4 | M12 | 3 | 4 |
| 20 | 25 | 3 | 105 | 75 | 58 | 2 | 14 | 14 | 0.748 | 4 | M12 | 3 | 4 |
| 25 | 32 | 3.5 | 115 | 85 | 68 | 2 | 14 | 14 | 0.89 | 4 | M12 | 4 | 5 |
| 32 | 38 | 3.5 | 135 | 100 | 78 | 2 | 16 | 18 | 1.40 | 4 | M16 | 4 | 5 |
| 40 | 45 | 3.5 | 145 | 110 | 88 | 3 | 18 | 18 | 1.71 | 4 | M16 | 4 | 5 |
| 50 | 57 | 3.5 | 190 | 125 | 102 | 3 | 18 | 18 | 2.09 | 4 | M16 | 4 | 5 |
| 70 | 76 | 4 | 180 | 145 | 122 | 3 | 20 | 18 | 2.84 | 4 | M16 | 5 | 6 |
| 80 | 89 | 4 | 195 | 160 | 138 | 3 | 20 | 18 | 3.24 | 4 | M16 | 5 | 6 |
| 100 | 108 | 4 | 215 | 180 | 158 | 3 | 22 | 18 | 4.01 | M16 | 5 | 6 | |
| 125 | 133 | 4 | 245 | 210 | 188 | 3 | 24 | 18 | 5.40 | 8 | M16 | 5 | 6 |
| 150 | 159 | 4.5 | 280 | 240 | 212 | 3 | 24 | 23 | 6.12 | 8 | M20 | 5 | 6 |
| (175) | 194 | 6 | 310 | 270 | 242 | 3 | 24 | 23 | 7.44 | 8 | M20 | 6 | 7 |
| 200 | 216 | 6 | 335 | 295 | 268 | 3 | 24 | 23 | 8.24 | 8 | M20 | 7 | 8 |
| (225) | 245 | 7 | 365 | 325 | 295 | 3 | 24 | 23 | 9.30 | 8 | M20 | 8 | 9 |
| 250 | 273 | 8 | 390 | 350 | 320 | 3 | 26 | 23 | 10.7 | 12 | M20 | 9 | 10 |
| 300 | 325 | 8 | 440 | 400 | 370 | 4 | 28 | 23 | 12.9 | 12 | M20 | 9 | 10 |
| (350) | 377 | 9 | 500 | 460 | 430 | 4 | 28 | 23 | 15.9 | 16 | M20 | 10 | 11 |
| 400 | 426 | 9 | 565 | 515 | 482 | 4 | 30 | 25 | 21.8 | 16 | M22 | 10 | 11 |
| (450) | 478 | 9 | 615 | 565 | 532 | 4 | 30 | 25 | 24.4 | 20 | M22 | 10 | 11 |
| 600 | 529 | 9 | 670 | 620 | 585 | 4 | 32 | 25 | 27.7 | 20 | M22 | 10 | 11 |
| 600 | 630 | 9 | 780 | 725 | 685 | 5 | 36 | 30 | 39.4 | 20 | M27 | 10 | 11 |

# 第四节　化工设备的支座

化工设备上的支座是支承设备重量和固定设备位置用的一种不可缺少的部件。在某些场合下，支座还可能承受设备操作时的振动、地震载荷、风雪载荷等。支座的结构形式和尺寸往往决定于设备的型式、载荷情况及构造材料。最常用的有：悬挂式支座、支承式支座和鞍式支座。

## 一、悬挂式支座

悬挂式支座又称耳式支座，广泛用于中小型的直立设备中。它通常由两块肋板及一块底板焊接而成。肋板（或再通过一块垫板）与设备简体（或夹套）焊按在一起，如图 3－1(a)所示。底板上开有通孔，可供安装定位用。肋板是增洲支座刚性的，轻型设备可以只用一块，重型设备有多至三块者。每个设备可用 2－4 个耳座（$D_g \leqslant 700\text{mm}$ 时允许采用 2 个），必要时可用得更多些，但个数一多往往不能保证全部耳座都装在同一水平面上，因而也就不能保证每个耳座受力均匀。耳座可以搁在钢梁上，或砖砌的、混凝土的基础上，也可支承在钢管柱子上。支座材料一般采用 A3F。

悬挂式支座已由有关部门制订了系列标准，分 A 型（图 3－11(b)）和 B 型两种（图 3－12）。A 型用于一股立式钢制焊接容器；B 型适用于带保温层的立式焊接容器，因其 $L$ 较长，保温层的厚度将不影响底板上通孔的定位作用。

悬挂式支座在下列情况下应设置加强垫板：

(1)设备壳体的计算厚度小于或等于 3mm，或小于 $D_i/500$ 时；

(2)设备壳体与支座之间的温差大于 200℃时；

(3)由设备内部压力产生的应力和支座产生的局部应力叠加后的合成应力，大于或等于规定的应力强度许用值时；

(4)设备壳体采用高合金钢制造，配以碳钢支座时，加强垫板的材料应与

设备壳体材料相同；

(5)设备壳体需要焊后热处理时,应在热处理前就焊上加强垫板。

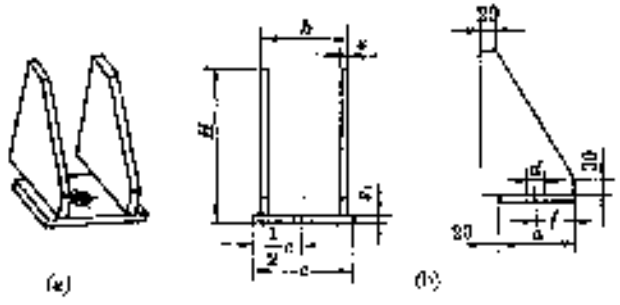


图 3 – 11

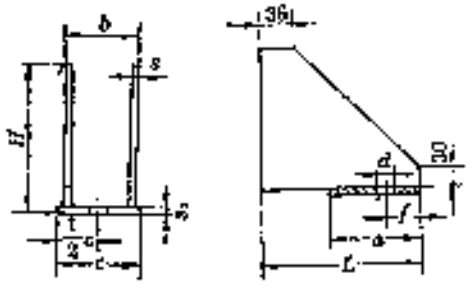


图 3 – 12

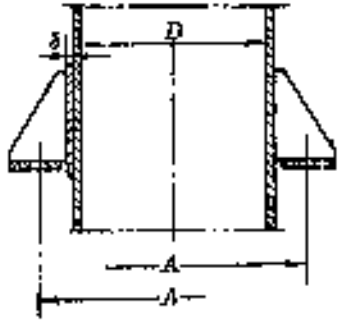


图 3 – 12

标准悬挂式支座的系列尺寸见表 3 – 18、表 3 – 19。支座的安装尺寸 A (见图 3 – 13)可按下式计算：

A 型　　$A=\sqrt{D^2-(b-2S)^2}+2(20+a-f+\delta)$，

B 型　　$A=\sqrt{D^2-(b-2S)^2}+2(L-f+\delta)$。

式中　$D$ – 设备外径，mm；

– $\delta$ 加强垫板厚度，mm；

$b$、$S$、$a$、$f$、$L$ – 悬挂式支座尺寸，见图 3 – 11(b)、图 3 – 12。

加强垫板也已有了系列标准，需要采用时可按表 3 – 20 选用。

非标准的悬挂式耳座也可用钢板直接弯制而成(图 3 – 14)，常用于搪瓷反应锅上。

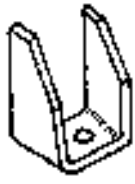


图 3 – 14

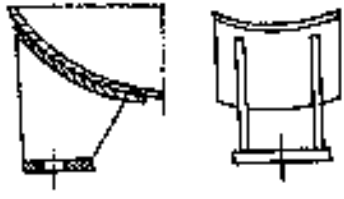


图 3 – 15

表 3 – 18　A 型悬挂式支座　　mm

| 支座的允许负荷，kN | 每支座的支承面积，$mm^2$ | 支承面上单位压力，MPa | 尺寸 | | | | | | | 地脚螺栓尺寸 | | 个支座重量，kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $H$ | $b$ | $S$ | $a$ | $c$ | $f$ | $S_1$ | 孔径 $d$ | 直径 | |
| 4.9 | 5510 | 0.89 | 125 | 80 | 6 | 60 | 100 | 20 | 6 | 25 | M20 | 0.9 |
| 9.8 | 9510 | 1.03 | 160 | 100 | 6 | 80 | 125 | 30 | 8 | 25 | M20 | 1.6 |
| 14.7 | 16090 | 0.91 | 200 | 125 | 8 | 105 | 160 | 45 | 10 | 30 | M24 | 3.2 |
| 19.6 | 27290 | 0.71 | 255 | 160 | 8 | 140 | 200 | 70 | 10 | 30 | M24 | 5.2 |
| 29.4 | 44290 | 0.66 | 315 | 200 | 10 | 180 | 250 | 90 | 12 | 30 | M24 | 9.8 |
| 49 | 71430 | 0.69 | 395 | 250 | 10 | 230 | 315 | 115 | 16 | 36 | M30 | 17.6 |
| 98 | 91280 | 1.07 | 445 | 280 | 12 | 260 | 355 | 130 | 20 | 36 | M30 | 27.3 |
| 147 | 116980 | 1.26 | 500 | 315 | 14 | 295 | 400 | 145 | 21 | 36 | M30 | 40.7 |

表 3－19　B 型悬挂式支座　　mm

| 座应的允许负荷，kN | 支座的支承面积，mm | 每支承面上单位压力，MPa | 尺寸 | | | | | | | | 地脚螺栓尺寸 | | 个支座重量，kg |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $L$ | $H$ | $b$ | $S$ | $a$ | $c$ | $f$ | $S_1$ | 孔径 $d$ | 直径 | |
| 4.9 | 5510 | 0.89 | 160 | 140 | 80 | 6 | 60 | 100 | 30 | 6 | 25 | M20 | 1.7 |
| 9.8 | 9510 | 1.03 | 180 | 160 | 100 | 8 | 80 | 125 | 40 | 8 | 25 | M20 | 3.0 |
| 14.7 | 16090 | 0.91 | 205 | 180 | 125 | 8 | 105 | 160 | 50 | 10 | 30 | M21 | 4.2 |
| 19.6 | 27290 | 0.71 | 290 | 255 | 160 | 10 | 140 | 200 | 70 | 10 | 30 | M24 | 9.0 |
| 29.4 | 44290 | 0.66 | 330 | 290 | 200 | 10 | 180 | 250 | 90 | 12 | 30 | M24 | 12.8 |
| 49 | 71430 | 0.69 | 380 | 330 | 250 | 12 | 230 | 315 | 115 | 16 | 36 | M30 | 22.3 |
| 98 | 91280 | 1.07 | 410 | 360 | 280 | 14 | 260 | 355 | 130 | 20 | 36 | M130 | 32.4 |
| 147 | 116980 | 1.26 | 445 | 390 | 315 | 16 | 295 | 400 | 145 | 24 | 36 | M30 | 46.0 |

表 3－20　加强垫板　　mm

| 支座的允许负荷，kN | 加强垫板尺寸（A 型支座/B 型支座） | | | 重量 kg（A 型支座/B 型支座） |
|---|---|---|---|---|
| | 宽 | 长 | 厚度 $\delta$ | |
| 4.9 | 160/160 | 200/200 | 6/6 | 1.5/1.5 |
| 9.8 | 180/180 | 220/220 | 6/8 | 1.9/2.5 |
| 14.7 | 205/205 | 260/240 | 8/8 | 3.4/3.1 |
| 19.6 | 240/210 | 315/315 | 8/10 | 4.8/5.9 |
| 29.4 | 280/280 | 380/350 | 10/10 | 8.4/7.7 |
| 49 | 330/330 | 455/400 | 10/12 | 11.8/12.4 |
| 98 | 380/360 | 510/420 | 12/14 | 17.3/16.6 |
| 147 | 400/400 | 560/450 | 14/16 | 24.6/22.6 |

## 二、支承式支座

高度不大的立式设备，也常采用支承式支座，标准系列的结构，是由两块肋板及一块底板组合而成的，必要时可在支座与筒底间加以垫板，如图 3－15 所示。标准结构的尺寸可从有关设计手册中查得，一般采用 3 只或 4 只均布。小型设备有时可支承在钢管支座（图 3－16）或角钢支柱（图 3－17）上。

高大的直立设备，如塔设备等常采用圆筒形或圆锥形的裙式支座，裙座上有时开有接管通道和安装维修用的人孔通道等，如图 3－18 所示。

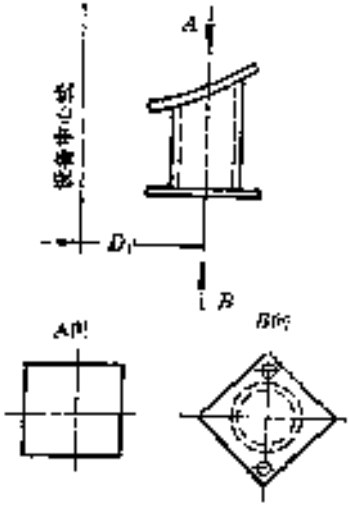



图 3－16

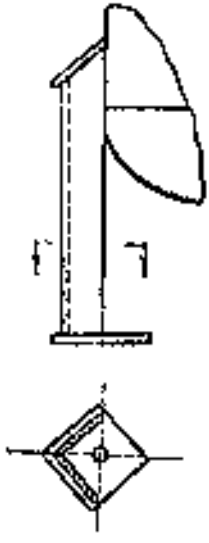


图 3－17

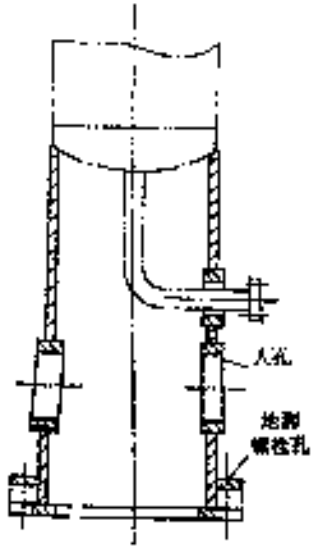



图 3－18

## 三、鞍式支座

贮槽、换热器等卧式设备常用鞍式支座予以支承，鞍座已有标准系列，其公称直径即筒体公称直径，图 3－19 所示是 $D_g$600－1200 规格中的一种 B 型结构型式。鞍座由一块底板、一块竖板及若干块肋板焊接而成，是否需要设置加强垫板，其情况与悬挂式支座基本相同，图 3－19 所示的结构是带加强垫板的。每一公称直径的规格都有轻型（A 型）和重型 B 型）两种，每一种型式又可分为固定式（Ⅰ型）和活动式（Ⅱ型）两种。B 型和 A 型的区别在于肋板和底板的宽度有所不同，或者还有助板数量的增减。而Ⅱ型和Ⅰ型的区别仅在于底板上地脚螺栓孔的形状不同。Ⅱ型底板上的螺栓孔为长圆形，安装地脚螺栓时采用两个螺母，第一个螺母拧紧后倒退一圈，然后用第二个螺母锁紧，以使鞍座能在基础面上自由滑动。长圆孔的长度须根据温差伸缩进行校核计算。设备的基础若为钢筋混凝土，则鞍座下必须安装平整光滑的基础垫板。鞍座材料一般为 A3F，加强垫板的材料则应与筒体一致。

卧式设备一般采用双支座，一个Ⅰ型、一个Ⅱ型。为了充分利用封头对

简体邻近部分的加强作用，应尽可能将支座设计得靠近封头处（图 3－20），即 $A \leqslant R_1/2$。A 也不宜大于 0.2L，以使简体的中间截面与支承截面处的弯矩值相等或相近。特殊场合下鞍座可采用二个以上，如铝制设备等。在标准系列中，鞍座的高度 $H$ 有 200、300、400、500mm 四种规格，但允许改变。鞍座选用后应作强度核核计算。

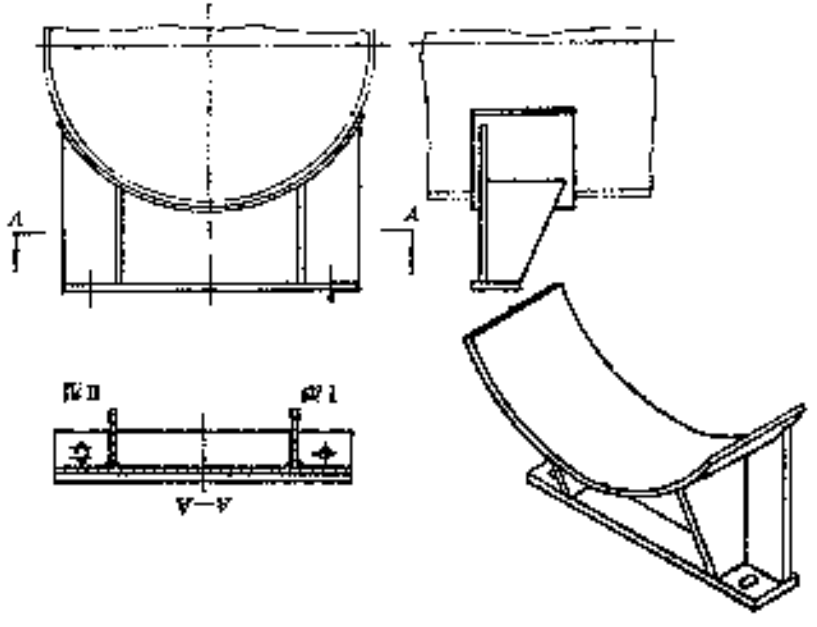


图 3－19

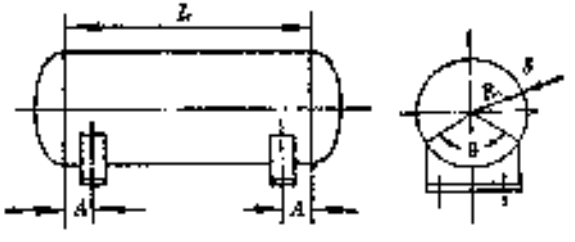


图 3－20

# 第五节　化工设备的开孔与附件

为了使设备能够进行正常的操作与维修，在封头和筒体上需要开出必要的孔道以使安装各种附件，如各种物料的进出管口、仪表的接口装置、入孔、手孔和视镜等。

在设备上开孔，需要考虑孔的位置、大小对设备强度的削弱程度及是否需要补强等问题。本节主要讨论设备开孔的常用装置和开孔补强的问题。

## 一、设备开孔的装置

### (一)设备的管口与凸缘

设备与管道的连接，设备上测量、控制仪表的安装，都是通过设备上的管口与凸缘来实现的。

焊接的法兰管口如图 3－21(a)所示，管口长度应考虑安装螺栓的方便，通常可按表 3－21 选用。接管一般应采用无缝钢管，只有压力低于或等于 0.6MPa、$D_g \leqslant 50$mm 和用于无毒、非易燃、非腐蚀性介质时，才能考虑使用低压流体输送用焊接钢管。在不影响生产使用及装卸内部构件的情况下，通常可采用接管插入容器内壁的结构(图 3－21(a))插入容器内的长度应大于或等于 $1.5\delta_n$，且不小于 6mm。

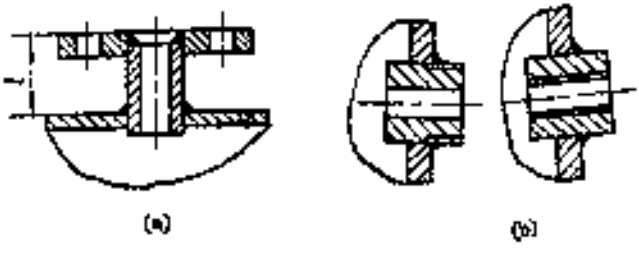
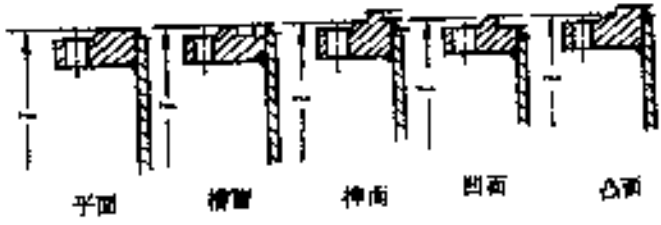



图 3－21

表 3－21　管口伸出长度　　mm




| 保温层厚度 | 管口公称通径 $D_g$ | 伸出长度 $l$ |
|---|---|---|
| 0－75 | 10－100 | 150 |
| | 125－300 | 200 |
| | 350－600 | 250 |
| 76－100 | 10－50 | 150 |
| | 70－300 | 200 |
| | 350－600 | 250 |
| 101－125 | 10－50 | 200 |
| | 200－600 | 250 |
| 126－150 | 10－50 | 200 |
| | 70－300 | 250 |
| | 350－600 | 300 |
| 151－175 | 10－150 | 250 |
| | 200－600 | 300 |
| 176－200 | 10－50 | 250 |
| | 70－300 | 300 |
| | 850－600 | 300 |

焊接的螺纹管口如图 3－21(b)所示，它主要用来安装检测仪表，根据安装需要，可以制成内螺纹或外螺纹。带内螺纹者已有标准系列，又称之为管螺纹设备凸缘。要求管口长度很短时，可采用能与管法兰直接装配的凸缘(图 3－22)，这种凸缘也有标准系列，缺点是双头螺栓折断在螺纹孔中后，取出比较困难。

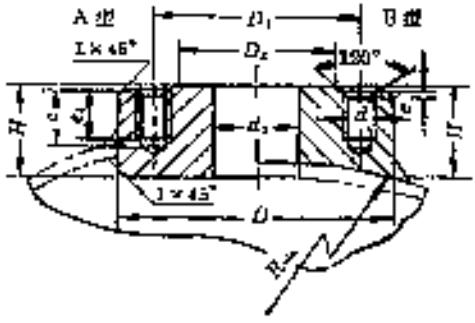



图 3－22

**(二)入孔、手孔、检查孔**

入孔、手孔及检查孔是为安装、维修、检查设备内部结构用的装置。三者结构基本近似,只是大小不同而已。图 3－23 所示为最简单的常压入孔、手孔装置结构图,它由短筒体、法兰、孔盖、手柄(一般入孔为二个、手孔为一个)、垫片及若干螺栓、螺母所组成,短筒体则焊于设备上。入孔、手孔、检查孔的设置情况见表 3－22 ;卧式容器筒体长度大于或等于 6000mm 时,应考虑设置两个入孔,其尺寸应根据容器直径大小、压力等级、容器内部可拆构件尺寸等因素决定,一般情况下：

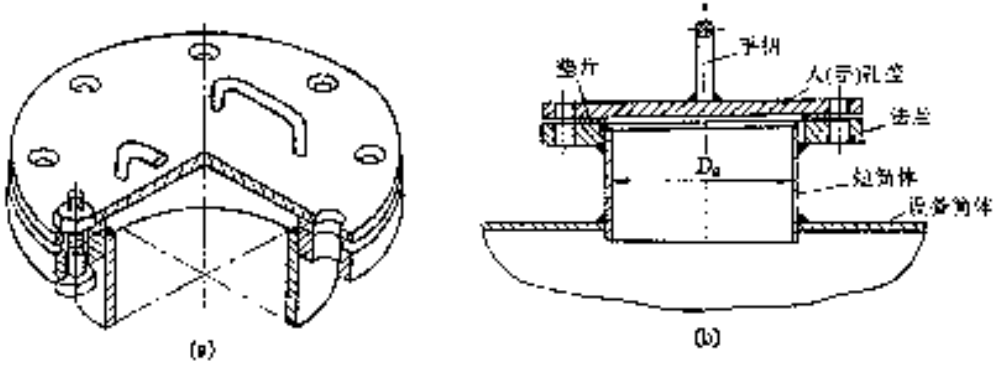



图 3－23

表 3－22　入孔、手孔、检查孔的设置

| 容器公称直径，mm | 有内部构件时 | 无内部构件时 |
|---|---|---|
| 大于 300－＜900 | 没置设备法兰 | 设置一个手孔或设置 1－2 个检查孔 |
| 大于或等于 900－＜2600 | 设置一个人孔 | 设置一个人孔 |
| 大于或等于 2600 | 设置二个人孔 | 设置一个人孔 |

容器直径大于或等于 900－1000mm 时，选用 $D_g$400 入孔；

容器直径大于 1000－1600mm 时，选用 $D_g$450 入孔；

容器直径大于 1600－3000mm 时，选用 $D_g$500 入孔；

容器直径大于 3000mm 时，选用 $D_g$600 入孔。

高真空或设计压力高于 2.5MPa 的容器，入孔直径宜适当小些，一般可选取 $D_g$400。寒冷地区入孔直径应不小于 460mm，以便人员穿厚衣服出入。地位受到限制时，也可采用不小于 400×300mm 的长圆形入孔。手孔直径一般不小于 150mm，必要的取 250mm。检查孔管径不小于 40mm，有适当的备用管口，则可不设检查孔。

入、手孔已有标准系列，设计时可从有关手册中选到适用的标准结构。其公称压力有常压到 6.4MPa 的几种规格。结构有平盖式、拱形盖式、回转盖快开式等。快开式入、手孔开启比较方便，适用需要经常打开的场合。图 3－24 所示的回转盖入孔比图 3－23(a)所示的平盖式多一套使盖可以回转的装置，具体结构(图 3－24)如下 法兰 4 焊在短筒节 1 上。法兰 4 和盖 6 又分别焊有轴耳 12、13 和 11、14，穿以销轴 9，套以垫圈 10 用开口销 8 固定。关闭人孔时，把盖回转至法兰上，以螺栓 2、螺母 3 压紧垫片 5 即成。其结构特点是打开人孔时，盖可回转至一边，不必取下。各种规格人、手孔的具体结构、材料和尺寸可从有关手册查得。

(三)视镜

视镜是为观察设备内部物料操作情况的装置，根据工作压力及物料情况可选用不同规格的标准结构。不带颈的视镜结构简单(图 3－25(a))，不易结料，便于窥视，应优先采用。当视镜需要斜装、或设备直径与视镜外径相差较小，不宜把视镜直接焊于设备上或容器外部有保温层时，应采用带颈视镜(图 3－25(b))。为便于观察设备内部情况，设备上要有部分视镜供照明用。

大直径设备应采用较大直径的视镜，如 $D_g125$ 即可供双眼窥视。在某些场合也可采用带视镜的入、手孔，这些都有标准系列，其结构、材料、尺寸可从有关手册查得。

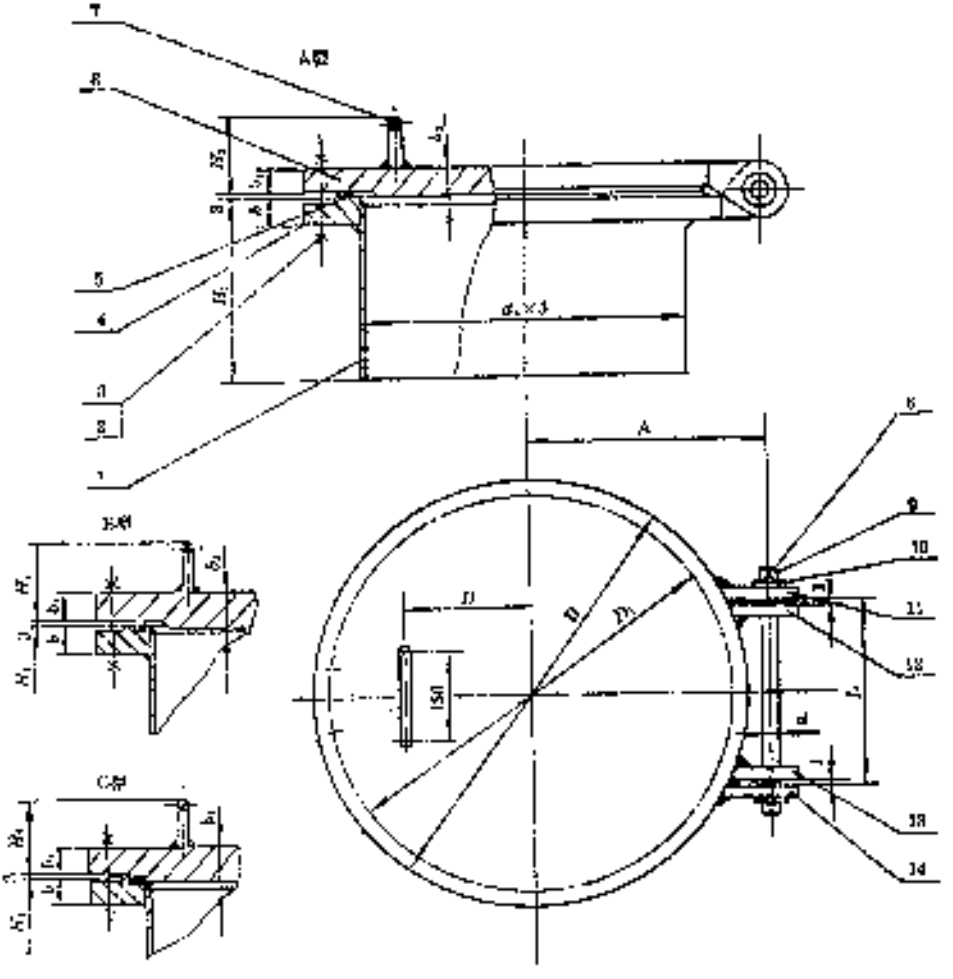


图 3－24

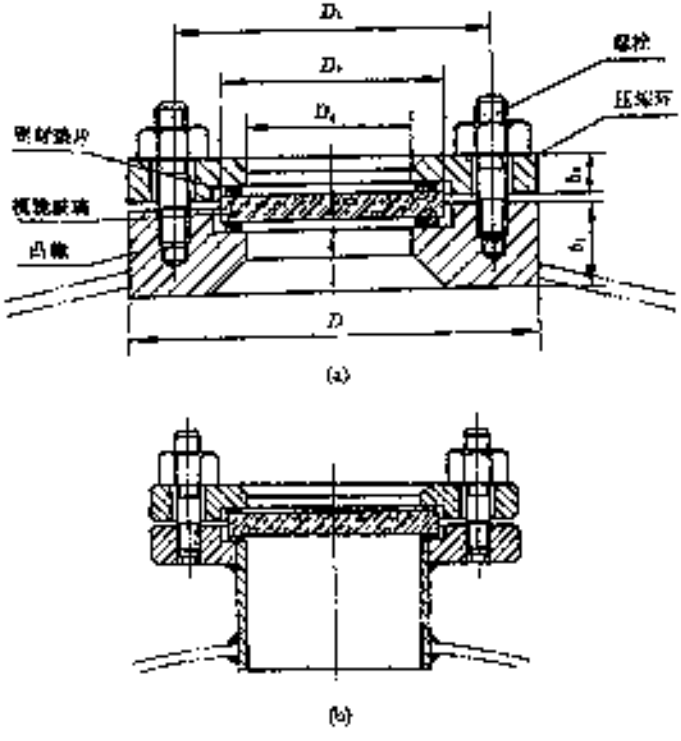



图 3－25

## 二、设备的开孔与补强

设备根据上述需要开孔以后，开孔处的局部地区应力可能达到很大的数值，这种局部应力的最大值称之为峰值应力。峰值应力可能达到一般薄膜应力的三、四倍，有时甚至是五、六倍或更大。实践证明，很多破坏都是从开孔边缘开始的，因此，设备开孔时需要重视这个问题。壳体上的开孔应使为圆形、椭圆形或长圆形，而椭圆形或长圆形的长径与短径之比应不大于 2.0，以尽量减小峰值应力。必要时需要采取补强措施，以减小开孔边缘应力集中程度。

### (一)允许开孔的范围

对于在不同部位、不同尺寸的容器上开孔，其大个位置等要受到一定的限制，必要时要进行补强。国家标准的有关规定如下：

圆筒　当 $D_i \leqslant 1500\text{mm}$ 时，开孔最大直径 $d \leqslant \frac{1}{2}D_i$，且 $d \leqslant 500\text{mm}$；当 $D_i$

$>1500\text{mm}$ 时，开孔最大直径 $d \leqslant \frac{1}{2}D_i$，且 $d \leqslant 1000\text{mm}$。

凸形封头或球壳　开孔最大直径 $d \leqslant \frac{1}{2}D_i$。在椭圆形或碟形封过。渡部分开孔时，孔边或外加强元件（如加强圈）的边缘与封头边缘间的投影距离不小于 $0.1D_i$。

锥形封头　开孔的最大直径 $d \leqslant \frac{1}{2}D_i$，$D_i$ 为开孔中心处的锥壳内直径。

（二）不需另行补强的最大开孔直径

在圆筒、球壳、锥壳及凸形封头（以封头回转轴为中心的 $0.80D_i$ 范围内）上开孔时，当满足下述要求时，可允许不另补强：

（1）两相邻开孔中心的间距（对曲面间距以弧长计算）应不小于两孔直径之和的两倍；

（2）当壳体名义厚度 $\delta_n > 12\text{mm}$ 时，接管公称通径小于或等于 80mm；当壳体名义厚度 $\delta_n 12\text{mm}$ 时，接管公称通径小于或等于 50mm。

需要指出的是：钢材的标准常温抗拉强度 $\sigma_b > 540\text{MPa}$ 时，接管与壳体的连接宜采用全熔透焊缝；壳体设计温度小于或等于 $-20℃$（奥氏体不锈钢不在此限）时，其焊接结构应满足低温压力容器的要求。

（三）补强的结构型式

设备的开孔补强应根据具体条件，选用下列的补强结构：

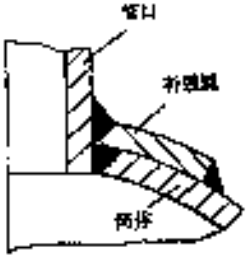



图 3－26

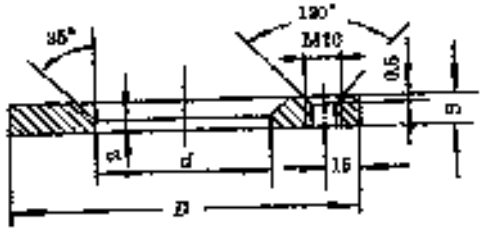



图 3－27

（1）局部补强　在开孔处一定范围内补焊一块金属板以使该处得到局部增强。对于静压、常温、中低压容器，常用的结构为补强圈，如图 3－26 所示。补强圈的材料一般与器壁相同，补强圈的厚度须经计算，当计算值小于器壁

厚度时，一般取与之相等厚度。补强圈的结构尺寸已有标准系列，如图 3－27 及表 3－23 所示。当 $s \leqslant 12\text{mm}$ 时，接管处焊缝可不开坡口，施焊时补强圈应与被补强表面密切贴合，焊接质量要可靠，以使与被补强表面同时受力。为了检验焊缝的紧密性，补强圈上有 M10 的讯号孔，从这里通入压缩空气，以观察预先涂有肥皂水的焊缝上是否泛起肥皂泡以鉴别焊缝是否有缺陷。

由于补强圈与器体、接管连接处的焊缝很深，采用手工电弧焊要经过多次施焊才能完成。

表 3－23　补强圈尺寸　　mm

| 接管公称通径 | 65 | 80 | 100 | 125 | 150 | 175 | 200 | 225 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 600 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 接管外径 | 70 | 89 | 108 | 133 | 159 | 194 | 219 | 256 | 273 | 325 | 377 | 426 | 480 | 530 | 630 |
| 补强圈内温 $d$ | 80 | 93 | 112 | 137 | 163 | 198 | 223 | 249 | 277 | 329 | 381 | 430 | 484 | 534 | 634 |
| 补强圈外径 $D$ | 160 | 180 | 200 | 250 | 300 | 360 | 400 | 440 | 480 | 550 | 620 | 680 | 760 | 840 | 980 |

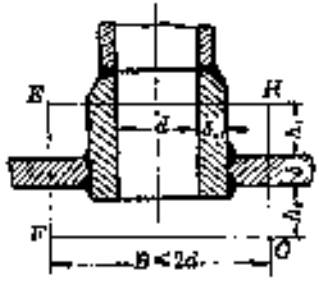


图 3－28

成。对于高强度钢制成的容器采用这种补强结构时，容易引起补强圈焊缝以及邻近的材料发生焊接裂纹，因此补强圈搭焊结构适用于：钢材常温时的 $\delta_b \leqslant 540\text{MPa}$，且壳体名义厚度 $\delta_n \leqslant 38\text{mm}$ 和补强圈厚度小于 $1.5\delta_n$ 时。

(2)整体补强　是增加整个器壁厚度或用厚壁管与壳体全焊速结构(图 3－28)等来降低峰值应力，使之达到工程上许可的程度。当筒体上开设排孔，或封头上开孔较多时，可以采用增加盟壁厚度这种补强结构：只要条件许可，应尽量以厚壁接管代替补强圈补强。

**(四)补强的计算方法**

**补强计算方法有等面积法和极限设计法两种,下面主要介绍用等面积法进行局部补强计算的方法。**

**(1)有效补强范围**　**由于峰值应力仅出现在开孔附近一个很小范围内,所以补强金属截面也只有置于这一范围之内时,才能起到补强作用,图** 3 – 29 **中点划线以内的矩形面积** *WXYZ* **(和图** 3 – 28 **中的矩形** *EFGH*)**就是局部补强的有效区域。**

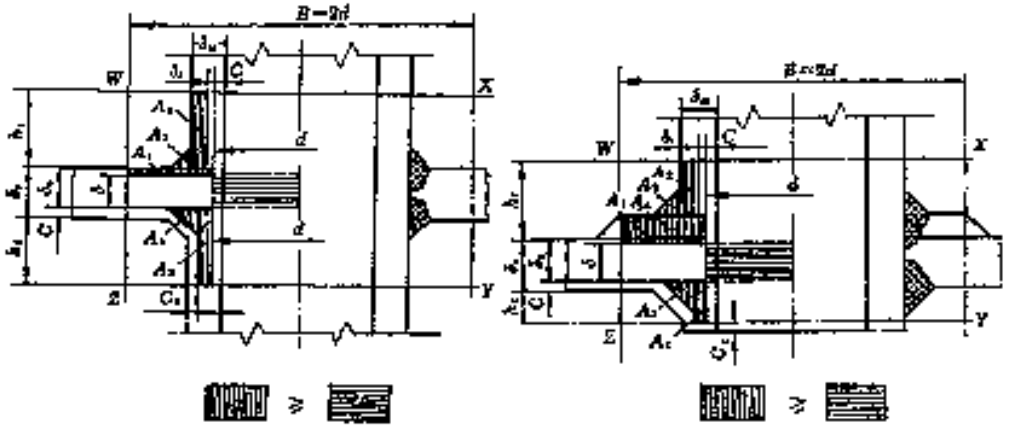


**图** 3 – 29

$d$**——开孔直径,等于接回内直径加二倍厚度附加量,**mm;

$\delta_n$**——壳体开孔处的名义厚度,**mm;$\delta_{nt}$**——接管名义厚度,**mm;

$\delta$**——壳体开孔处的计算厚度,**mm;$\delta_e$**——壳体开孔处的有效厚度,**mm;$\delta_t$**——接管计算厚度,**mm;$c$**——厚度附加量,**mm;$c_2$**—腐蚀裕量,**mm

**补强区的有效宽度** $B = 2d$ **或** $B = d + 2\delta_n + 2\delta_{nt}$**取二者中较大值,**mm。

**补强区的外侧有效高度** $h_1 = \sqrt{d\delta_{nt}}$**或接管实际外伸高度,取二者中的较小值,**mm。

**补强区的内侧有效高度** $h_2 = \sqrt{d\delta_{nt}}$**或接管实际内伸高度,取二者中的较小值,**mm。

**(2)局部补强面积**① **计算应使有效补强区内的补强金属截面积等于或**

① 根据习惯同面积符号为 F,现为 A。

大于开孔削弱的金属截面积 $A$。

对于内压容器的圆筒、球壳和椭圆形、碟形等封头 $A = d\delta + 2\delta(\delta_{nt} - c)(1 - f_r)$ $mm^2$，

对于外压容器 $A = 0.5[d\delta + 2\delta(\delta_{nt} - c)(1 - f_r)]$ $mm^2$

式中 $f_r$——强度削弱系数，等于设计温度下接管材料与壳体材料许用应力之比，当该比值大于 1.0 时，取 $f_r = 1.0$。

在有效补强区的矩形 $WXYZ$ 范围内，可作为有效补强的金属面积，有以下几部分：

1）筒体或封头承压所需设计厚度之外的多余金属面积

$$A_1 = (B - d)(\delta_e - \delta) - 2(\delta_{nt} - c)(\delta_e - \delta)(1 - f_r) \quad mm^2,$$

2）接管承压所需设计厚度之外的多余金属面积 $A_2 = 2h_1(\delta_{nt} - \delta_t - c)f_r + 2h_2(\delta_{nt} - C_t - C_2)f_r$ $mm^2$，

3）在补强区内的焊缝面积 $A_3$ $mm^2$。

若 $A_1 + A_2 + A_3 \geqslant A$，则开孔不需另加补强。

若 $A_1 + A_2 + A_3 < A$，则需另加补强，其所需补强面积为

$$A_4 \geqslant A - (A_1 + A_2 + A_3)。$$

补强材料一般需与壳体材料相同，若补强材料的许用应力小于壳体材料许用应力，则补强面积应按壳体材料与补强材料许用应力之比而增加。反之，则不得减少。

采用补强图进行局部补强时，补强圈的内径 $d$ 与外径 $D$ 可根据表 3－23 确定。补强圈的厚度也可粗略定为：$S = A/(D - d)$。

对于平盖和多个开孔补强的计算方法，可查阅有关标准。

# 第六节　化工容器设计举例

要求设计一台己内酞胺单体洗涤水经Ⅱ效蒸发后的冷凝水受槽，工艺条件为：常温、常压操作，容积 $3m^3$。介质己内酰腹水溶液对碳钢有腐蚀性，宜用 0Cr18Ni11Ti 作为容器的材料。设备型式因安装位置关系，选用卧式椭圆形封头容器。容器总长约 3m，$D_g$ 为 1200mm，各管口的公称通径及位置如图 3－30 所示。

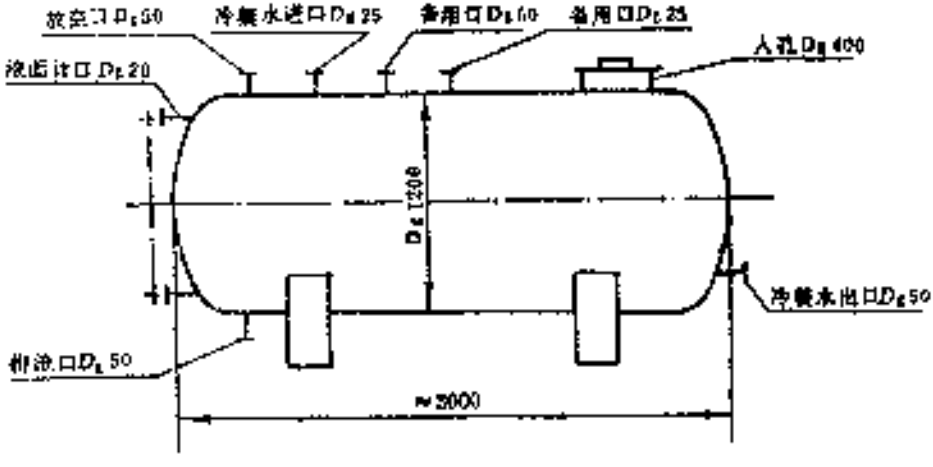



图 3－30

对于贮槽一类通用性较强的容器，有关手册已列有通用设计图系列，可以根据已给工艺条件，从手册中查找与之符合的或基本相近的规格。如有，则可从手册所提供的结构与尺寸进行设计。有时手册还注明有关规定的供图单位，可为使用者直接提供复印图。这样既能保证设计质量，统一和简化规格，又可以加快设计和制造进度，减少重复劳动。

根据上述工艺所定条件，未能在通用设计图系列中找到合用的规格，但可参考相近规格的结构尺寸进行设计。

## 一、筒体和封头

由于常温、常压操作，仅受很小的液柱静压，从强度公式计算出来的厚度很薄。从刚度要求考虑，不锈钢容器的最小厚度应不小于 2mm。从设计手册查得 $D_g1200$ 时，筒体和封头的厚度规格为 5mm，因此取筒体和椭圆形封头的材料为 0Cr18Ni11Ti，厚度均为 5mm。筒体安放在鞍座上而引起的应力值的校核计算比较复杂，这里从略。

从表 3－6 中 $D_g1200$ 的椭圆形封头查得其曲面高度 $h_1 = 300mm$，再从有关手册中查得高合金钢制椭圆形封头厚度 $\delta_n = 5mm$ 时，其直边高度 $h_2 = 25mm$，重量为 65.1kg。而筒体的长度约为：$3000 - 2(300 + 25) = 2350mm$。从表 3－5 中可以查得，$D_g1200$、$\delta_n = 5mm$ 的筒体，其 1m 高筒节钢板的重最为 149kg。

## 二、鞍座

根据贮槽为 $D_g1200$，从鞍座标准（JB1167－81）中选用如下型号各一只：支座 $D_g1200$－AⅠM－200JB1167－81；支座 $D_g1200$ AⅡM－ 200JB1167－81。上述标记中“M”表示带垫板；“200”为鞍座高 $H$ 的数值（如系非标准规格，则数字外加以括号）。

为简化鞍座强度的校核方法，这里暂且根据鞍座旧标准 JB1167 －73 中所提供的每个支座允许承重的数据进行校核，以供参考。

（1）筒体重量 $Q_1$：$D_g1200$，$\delta_n = 5mm$ 的筒节，每米重 149kg，则

$$Q_1 = 149 \times 2.35 = 350.15kg。$$

（2）封头重量 $Q_2$：$D_g1200$，$\delta_n = 5mm$，$h_2 = 25mm$ 的椭圆形封头重为 65.1kg，则

$$Q_2 = 2 \times 65.1 = 130.2kg。$$

（3）介质重量 $Q_3$：冷凝水 $1m^3$ 重量为 1000kg 如充满贮槽则

$$Q_3 = 3 \times \times 1000 = 3000kg。$$

（4）附件重量 $Q_4$：入孔重量约 30kg，其他附件重量约 30kg，则

$$Q_4 = 30 + 30 = 60kg。$$

∴设备总重量 $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 350.15 + 130.2 + 3000 + 60 \approx 3600\text{kg}$。

每个支座仅承重约 1800kg，远远低于标准 JB1167－73 提供的 $D_g$ 为 1200 时的每个支座允许承重值 69200kg，所选鞍座应为合适。

## 三、入孔及补强圈

按工艺条件选用常压不锈钢入孔 $D_g$400HGJ504－86－1。“HGJ”表示化工部通用设计系列。入孔盖盖体及法兰由碳钢制成，盖体内侧焊以不锈钢的衬板，法兰上也焊以不锈钢的衬环。入孔用螺栓螺母 12 副，螺栓为 M16×55。

入孔处的补强圈按 JB1207－73 标准，其外径 $D = 680\text{mm}$，内径 $d = 430\text{mm}$，厚度可根据开孔削弱面积 $A$ 进行计算，常压设备根据刚度要求筒壁可为 2mm，则 $A = 2 \times 400 = 800\text{mm}^2$，如不计焊缝、接管等补强因素，补强圈厚度可用下式粗定：

$$s = \frac{A}{D - d}\frac{800}{680 - 430}3.2\text{mm}。$$

从筒壁实际厚度 5mm 来看，入孔的补强圈似可取得较薄，但为制造方便，取为 4 或 5mm，材料为 0Cr18Ni11Ti。其他管口开孔处规定允许不另补强。

## 四、管口

管口长统一取 150mm，接管材料为 1Cr18Ni11Ti。管法兰除液面计管口外均选用密封面为平面型的最小压力等级：$P_g$0.25MPa 的耐酸钢平焊法兰（HG5019－58）。

液面计采用 玻璃管液面计 WAⅡ、$L = 1000$ HG5－227－80。标记中“$W$”表示带保温结构；“A”表示管法兰系平面密封型；“Ⅱ”表示用材为 1Cr18Ni9。该标准规定已为 $P_g$1.6MPa，因此设备上与之相配的液面计管口法兰应选用 $P_g$ 为 1.6MPa 的耐酸钢平焊法兰，否则尺寸不同无法装配。

# 第七节　容器设计中的几种强度失效准则

随着科学技术的发展，过去曾被人们忽略或尚未发现的问题，现在逐渐为人们所认识和重视了，如过去设计中因种种因素并没有去考虑的容器疲劳问题。但是据估计，压力容器运行中的破坏有 75% 以上是疲劳引起的，而且由于采用了高强度钢和降低了安全系数，这个问题变得更为严重了，类似的问题还有一些，因此有必要对这些问题作一定的介绍。

容器设计中，如果不考虑载荷波动、高温以及工程材料实际存在的裂纹等缺陷的影响，则容器的强度失效准则可分为弹性失效准则及塑性失效准则。实际上，容器往往承受交变载荷的作用。由于高强度钢被普遍采用，材料内部缺陷的影响也必须予以重视 ;在高温下工作的化工设备日益增多，高温蠕变现象也不允许忽略。因此又提出了弹塑性失效准则、疲劳失效准则、断裂失效准则以及蠕变失效准则等问题。下面就这些问题作些简要介绍。

## 一、弹性失效准则

传统的设计方法（即前面所介绍的常规设计方法）是依此准则来确定强度条件的。弹性失效准则就是把远离与封头、法兰连接边缘处、而又非按管区的壳体上可能出现的最大应力，限制在弹性范围即屈服极限之下，如果考虑安全系数，可使上述最大应力限制在许用应力〔$\sigma$〕之下。

## 二、塑性失效准则

持塑性失效准则导致容器失效的观点认为，壳体上一点的应力达到屈服极限时，并不导致容器的失效，只有当壳体整体屈服，容器才算失效。塑性失效准则的限制条件可由极限设计法予以确定。

## 三、弹塑性失效准则

压力容器不同部位所产生的成力对于导致容器破坏所起的作用是不同

的。例如在壳体应力远低于屈服极限的情况下，壳体边缘处的局部区域可能已达到材料的屈服极限，并产生塑性变形。但由于相邻部分仍是弹性区域，此局部塑性变形，并不一定导致容器的破坏。实践和理论分析证明，对某些应力值可限制到 $3[\sigma]$ ——三倍许用应力之下。这一“ 应力分类及设计 ”的新概念已逐步反映到有关规范中了。由于它允许有局部的塑性变形存在，所以称之为弹塑性失效准则。

## 四、疲劳失效准则

容器在交变载荷作用下进行运转的情况是经常发生的，在交变应力作用下，容器局部结构不连续处将成为疲劳失效的起源。压力容器由于疲劳而引起的破坏占有相当的比重，理所当然引起人们的重视，并将以疲劳分析为基础的疲劳设计方法列入规范。疲劳失效准则把壳体上可能出现的最大突变应力幅（或要求的循环次数）限制在按疲劳设计曲线求得的许用应力幅（或许用循环次数）之下。

## 五、断裂失效准则

根据传统的强度设计观点，工作应力达到屈服极限时，发生屈服，当工作应力达到强度极限时发生断裂。大量的压力容器爆破试验结果表明，对于低强度钢制成的容器，即使存在漏检的微小缺陷，传统的强度设计观点基本上是符合实际的。但是，随着高强度钢的普遍采用，材料强度提高而韧性往往降低，而且由于漏检缺陷的存在，水压试验或操作时就有可能在工作应力低于屈服极限甚至低于许用应力的情况下发生脆性断裂——低应力破坏。这种失效现象称为断裂失效。断裂失效准则通常将容器简壁的裂纹张开位移限制在简壁材料的临界裂纹张开位移以下。

## 六、蠕变失效准则

压力容器在高温和内压的长期作用下，缓慢地、不断地发生塑性变形，致使容器厚度不断减薄，最后导致破坏。这种在一定温度和应力长期作用下，随着时间延续，塑性变形不断积累，材料强度不断下降，最后导致容器失效的现象称之为蠕变失效。蠕变失效准则将容器壳体的蠕变值（或按蠕变方程计算的相当应力）限制在一允许范围内。

# 第四章　压力容器与化工设备常用材料

## 第一节　金属的晶体结构

### 一、金属原子结构的特点与金属键

原子都是由带正电的原子核与带负电的核外电子组成的。每个电子都在原子核外的一定“轨道”上高速运动着，形成电子层。金属原子的特点是，最外层的电子数很少，一般只有一二个；而且这些最外层电子与原子核的结合力较弱，因此很容易脱离原子核的束缚而变成自由电子。

在金属中，这些暂时摆脱掉原子核束缚的电子，并未被其他原子所取走，它只是从只围绕自己的原子核转动，变成在所有的金属原子之间运动，成为“公有”的自由电子。那些外层电子被公有化了的原子，由于失去了部分电子而变成了正离子，显正电性。公有化的自由电子在所有的金属正离子之间穿梭运动，好像一种带负电的气体充满其间。于是带负电的“电子气”就把带正电的金属正离子牢固地束缚在一起。这种金属原子之间的结合方式称为金属键。

在实际金属中，并不是所有的金属原子都变成了正离子。而且这一时刻失去了电子的金属原子在下一时刻又可能重新获得电子，所以金属中的原子是处于原子－离子状态。

金属的许多特性，如良好的导电、导热性，可延展性及具有金属光泽等，

都是与金属键这一独特的结合方式有关。

## 二、金属的晶体结构

对于晶体并不陌生，如吃的食盐是晶体，固态金属及合金也是晶体。但并非一切固体都是晶体，玻璃与松香就不是晶体。

晶体与非晶体的区别不在外形，而在内部的原子排列。在晶体内部，原子按一定规律排列得很整齐。而在非晶体内部，原子则是无规律地散乱分布。由此也导致晶体与非晶体性能上的不同，例如晶体具有一定的熔点，非晶体则没有；晶体是各向异性，非晶体则是各向同性。

既然金属是晶体，那么金属原子之间是怎样排列的呢？

研究表明，就理想晶体来说，其原子在空间的排列方式有三种，即所谓“体心立方晶格结构”（图 4－1）；“面心立方晶格结构”（图 4－2）和“密排六方晶格结构”（图 4－3）这三张图中的（a）图表示的都是原子在空间堆积的球体模型，图中每个圆球代表一个原子。这种球体模型直观性强是它的优点，但是许多球体密密麻麻地堆积在一起，很难看清内部的排列情况。为了清楚地表明原子在空间排列的规律，有必要将原子抽象化，把每个原子看成一个点，这个点代表原子的振动中心。这样一来，原子在空间堆积的球体模型，就变成一个规则排列的点阵。如果把这些点用直线连接起来，就形成一个空间格子，称它为晶胞［图 4－1～图 4－3 中的（b）］。晶胞是晶体中原子周期性的、有规则排列的一个结构单元。晶体的晶格就是由晶胞在空间重复堆积而成的。

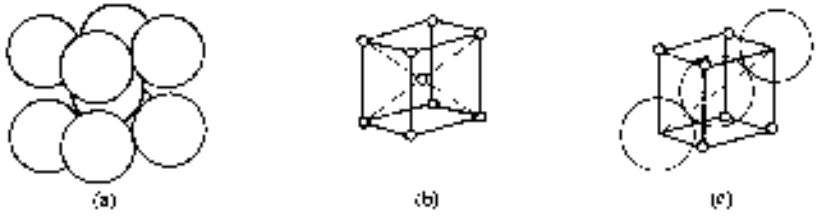



图 4－1　体心立方晶胞图

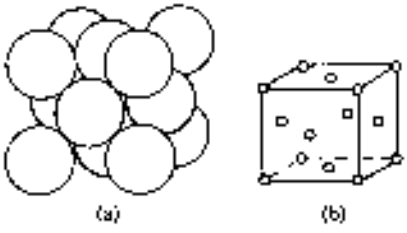


图 4－2　面心立方晶胞图

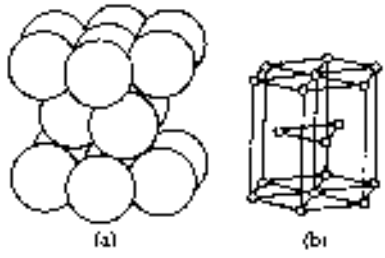


图 4－3　密排六方晶胞图

实际应用的金属绝大多数是多晶体组织，一般不仅表现出各向同性，而且实际金属的强度也比理论强度低几十倍至几百倍。如铁的理论切断强度（切应力）为 2254MPa，而实际的切断强度仅为 290MPa。这是什么原因呢？这是由于前面所述是对单晶体而言，而且认为原子排列是完全规则的理想晶体，实际上，金属是由多晶体组成的，而且晶体内存在许多缺陷。晶体缺陷的存在，对金属的机械性能和物理、化学性能都有显著的影响。



图 4－4　金属结晶过程示意图

金属的多晶体结构是在金属结晶过程中形成的，图 4－4 是金属结晶过程的示意图。液态金属结晶时，总是先生成许多按晶格类型排列的晶核[图 4－4(a)]，然后各个晶核向不同方向按树枝长大方式结晶成长[图 4－4(b)]，成长着的各相邻枝晶最后相互接触，形成多晶粒的固态金属[图 4－4(c)]。金属晶粒度的大小对钢材机械性能的影响，主要表现在冲击功的大小上。细晶粒钢的强度，特别是冲击功值，较粗晶粒钢高。另外多晶体的晶粒与晶粒之间由于结晶方位不同形成的交界叫做“晶界”，晶界处的原子排列是不整齐的，晶格歪扭畸变并常有杂质存在，因而晶界在许多性能上显示出一定特点，如晶界的抗蚀性能比晶粒内部差；晶界熔点较晶粒内部低；晶界的强度、硬度较晶内高等等。

# 第二节　铁碳合金

## 一、铁碳合金的概念

铁碳合金是铁与碳组成的合金。

(一)铁

组成铁碳合金的铁具有两种晶格结构,910℃以下为具有体心立方晶格结构的 $\alpha$ - 铁(图 4 - 4);910℃以上为具有面心立方晶格结构的 $\gamma$ - 铁(图 4 - 5)。

$\alpha$ - 铁经加热可转变为 $\gamma$ - 铁,反之高温下的 $\gamma$ - 铁经冷却可变为 $\alpha$ - 铁。铁的这一同素异构转变是构成铁碳合金一系列性能的基础。

纯铁塑性极好,但强度太低,故工业上应用很少。

(二)碳

往铁中加入少量碳,组成铁碳合金,可获得适于工业上应用的各种优良性能。因而碳钢和铸铁得到了广泛的应用。

碳钢与铸铁之所以有各种不同的性能,主要是由碳的含量及其存在形式不同所造成。

碳在铁碳合金中的存在形式有三种。

1.碳溶解在铁的晶格中形成固溶体

这里所说的溶解,指的是碳原子挤到铁的晶格中间去,而又不破坏铁所具有的晶格结构。这种在铁的晶格中(或另外一种金属的晶格中)被挤入一些碳原子(或其他一些金属或非金属原子)以后所得到的、以原有晶格结构为基础并溶有碳原子的物质称为固溶体。

碳溶解到 $\alpha$ - 铁中形成的固溶体叫铁素体,它的溶碳能力极低,最大溶解度不超过 0.02%。碳溶解到 $\gamma$ - 铁中形成的固溶体叫奥氏体,它的溶碳能力较高,最大可达 2%。

溶解有碳的铁,仍然会发生 $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ 转变,只是转变温度有所变化(727

~910℃之间)。因此,奥氏体是铁碳含金的高温相。室温时,钢的组织中只有铁素体,没有奥氏体。

铁素体与奥氏体都具有良好塑性,它们是钢材具有良好塑性的组织基础。

2.碳与铁形成化合物

当铁碳合金中的碳不能全部溶入铁素体或奥氏体中时,"剩余"出来的碳将与铁形成化合物——碳化铁($Fe_3C$)。这种化合物的晶体组织叫渗碳体。它的硬度极高、塑性几乎为零。

常用的碳钢,其含碳量在0.1%~0.5%之间,如果不经过特定的热处理,在常温时,钢中的这些碳只有极少一部分溶入 $\alpha$-铁,而绝大部分的碳都是以碳化铁形式存在。因此,常温下,钢的组织是由铁素体+渗碳体组成。钢中的含碳量越高,钢组织中渗碳体微粒也将越多,因而钢的强度随碳含量的增多而提高。而其塑性则随着碳含量的增多而下降。

当把钢加热到高温,铁素体转变成奥氏体,原来不能溶入铁素体的碳,全部可以溶入奥氏体。于是钢的组织,就从常温下的两相,转变成塑性良好的单一奥氏体组织了。这就是为钢材的锻压加工创造了良好条件。

奥氏体的最大溶碳量是2.11%。如果铁碳合金中的碳含量大于2.11%,那么这种合金即使被加热到高温,也不能形成单一的奥氏体组织,不适于进行热压加工。所以,通常将碳含量2.11%作为钢与铸铁的分界。碳含量小于2.11%者叫钢,碳含量大于2.11%者叫铸铁。

铸铁的碳含量既然高于钢,但为什么它的强度反而不如钢?这是因为铸铁中的碳,除了溶入固溶体的以外,并非全部以碳化铁形式存在。

3.碳以石墨状态单独存在

当铁碳含金中的碳含量较高,并将合金从液态以缓慢的速度冷却下来时,合金中没有溶入固溶体的碳将有极大部分以石墨状态存在。

石墨很软,而且很脆,它的强度与钢相比几乎为零。因此从强度的观点来看,分布在钢的基体(即由铁素体+渗碳体构成的基体)上的石墨,相当于在钢的基体内部挖了许多孔洞。所以灰铸铁可以看成是布满了孔洞的钢,这就是灰铸铁的强度比钢低的原因。

当然,事物总是一分为二的,铸铁所具有的良好切削加工性,优良的耐磨

性、消振性以及令人满意的铸造性，都与石墨的存在有关。石墨使切屑易于脆断，有利于切削加工；石墨具有润滑和贮油作用，提高了用铸铁制造的摩擦零件的使用寿命；石墨可以将机械振动吸收，减缓或免除了机器因长期振动而可能造成的损坏；石墨还可使铸铁的流动性增加，收缩性降低，从而有利于浇铸形状复杂的铸件。

## 二、铁碳平衡状态图

为了把铁碳合金的组织结构与其化学成分和所处的温度之间的关系清楚地反映出来，人们测制了 $Fe-Fe_3C$ 状态图（图 4－5）。图中的横轴表示合金中的碳含量及 $Fe_3C$ 含量，纵轴表示合金温度。从图中可以很容易确定某一碳含量的合金在指定温度下的组织结构。

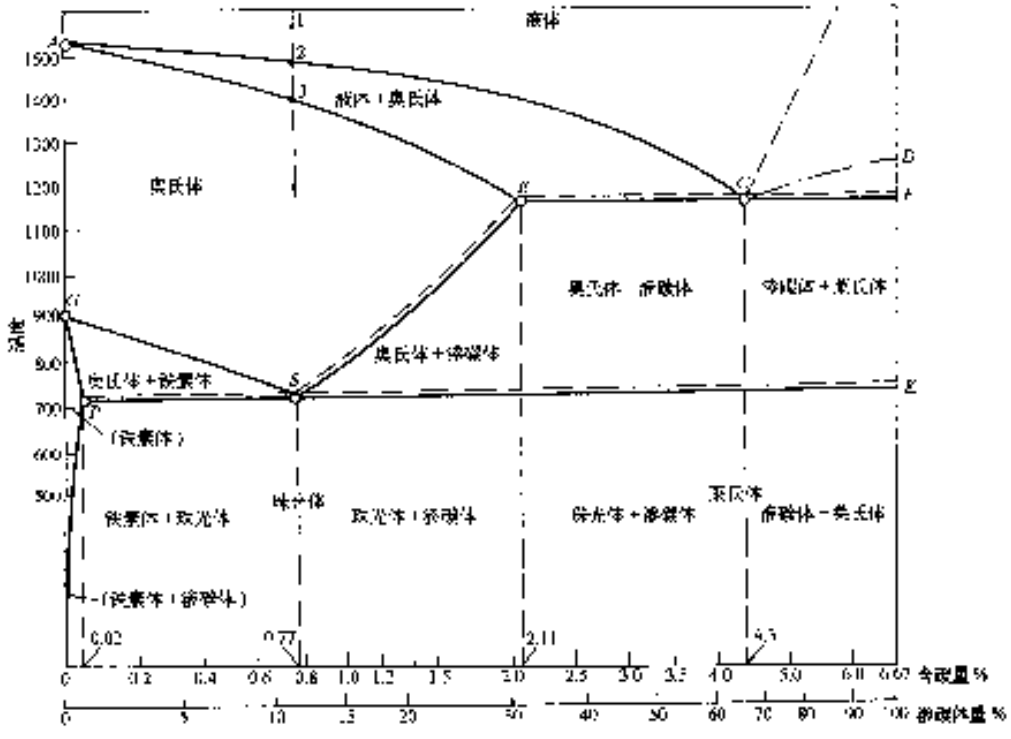



图 4－5　铁碳平衡状态图（A 点附近作了简化）

例如，取含碳量为 0.77%的合金，它在 1600℃时是液态（图 4－5 中的点

1),若将此合金冷却,则当它的温度降至点 2 的温度时,在液相中将有首批奥氏体晶核析出(这些奥氏体晶核内的碳含量远低于 0.77%)。当温度降至 3 点所处的温度时,全部液态合金均转变成奥氏体。继续降低合金的温度至 *S* 点(727℃)以下时,如果保持温度不变,则合金就会从单一的奥氏体组织转变成铁素体和渗碳体两相组织,在这个两相组织中渗碳体约占 11%,铁素体约占 89%,这种特定比例的渗碳体 + 铁素体,是在 727℃以下一起从奥氏作中析出的,所以将它当作一种组织看待,并称它为珠光体。

如果所取合金的碳含量低于 0.77%,如合碳 0.4%,那么这种合金中的渗碳体含量大约只有 6%。这些渗碳体按上述的特定比例与铁素体组合成珠光体后,将有多余的铁素体。所以含碳量低于 0.77% 的钢,其组织应为珠光体 + 铁素体。

含碳量低于 0.77% 的合金,在冷却过程中,当温度降到 *GS* 线以下时,首先从奥氏体中析出的是铁素体。当温度降至 727℃时,由于已经析出了一部分铁素体,致使在没有转变的奥氏体中,碳含量增大为 0.77%,这些奥氏体在随后的转变中则形成珠光体。

如果所取的合金,其含碳量超过 0.77%,但低于 2.11%,那么这种合金在高温下仍能形成单一的奥氏体,在冷却过程中,当温度下降至 *ES* 线时,由于奥氏体对碳的溶解度下降,所以首先析出的是渗碳体。当合金被冷却到 727℃时,由于已经析出了一部分渗碳体,剩余在奥氏体中的碳含量降至 0.77%,于是在低于 727℃时,这部分奥氏体也将转变成珠光体。可见超过 0.77% 碳含量的合金,在常温下其组织是珠光体 + 渗碳体。

在上述的三种合金中,含碳量等于 0.77% 的称为共析钢;含碳量小于 0.77% 的,称为亚共析钢;含碳量超过 0.77% 的,称为过共析钢。如果碳含量超过 *E* 点(奥氏体的最大碳溶解度,合碳 2.11%),则合金属于铸铁。

就铸铁而言,当合碳量为 4.3% 时,合金有最低的结晶温度(1148℃)。结晶时,从液态合金中同时析出奥氏体和渗碳体,这种具有特定比例的奥氏体 + 渗碳体共晶混合物,称为莱氏体。而含碳量为 4.3% 的铸铁,称为共晶白口铁。

含碳量低于 4.3% 的铸铁称为亚共晶白口铁。结晶时,首先析出的是奥氏体,当温度降至 1148℃以下时,析出莱氏体。温度继续下降,则从奥氏体

中又不断析出渗碳体。最后，当温度降至 727℃以下时，奥氏体转变成珠光体。于是室温下的亚共晶白口铁的组织是珠光体 + 渗碳体 + 莱氏体。

含碳量高于 4.3%的铸铁称为过共晶白口铁，结晶时，从液态合金中首先析出的是 $Fe_3C$，而其室温下的组织是渗碳体 + 莱氏体。

应当指出，含碳量较高的合金，在其冷却过程中，随着冷却条件的不同，既可以从液态中或奥氏体中直接析出渗碳体（$Fe_3C$），也可以直接析出石墨。一般是缓冷时析出石墨，快冷时，析出渗碳体。形成的渗碳体在一定条件下也可以分解为铁素体和石墨。为了描述这两种相的析出规律，在状态图上有用粗实线表示的 $Fe-Fe_3C$ 状态图和用虚线表示的 Fe－C（石墨）状态图。

铁碳平衡状态图既可以帮助理解铁碳合金的许多性能，又能够为制定热加工和热处理工艺提供依据，关于这一点将会在后边的讨论中进一步体会到。

但是需要说明，图 4－5 是铁碳平衡状态图，图上各相变点的温度是两相处于平衡状态时的温度，因此，要完成某一相变过程，实际保持的温度必须低于或高于该相变的平衡温度。对共析钢来说，要使奥氏体转变成珠光体，实际保持的温度应低于状态图上的 727℃，所低的度数称为过冷度。实验已经证明，奥氏体在低于 727℃发生相变时，转变后的产物随着过冷度的不同将有不同的机械性能。由此可得知，钢材的机械性能不仅和它的化学成分和最终所处的温度有关，而且还和它经历的加热和冷却过程有关。因此在理解钢的某些性能时，只有铁碳平衡图就不够了，还须要简要地讨论一下过冷奥氏体的转变产物问题。

## 三、过冷奥氏体的恒温转变

钢在高温时所形成的奥氏体，过冷到 727℃以下时变成不稳定的过冷奥氏体。这种过冷奥氏体随过冷度的不同可以转变成珠光体、贝氏体或马氏体。图 4－6 反映了这种转变所处的温度、完成的时间以及转变后的产物三者之间的关系。因为曲线的形状像‘C’字，又称 C 曲线图。图中横轴表示过冷奥氏体所经历的时间，纵轴代表过冷奥氏体所处的温度，图面上的两条 C 形曲线将图面划分成三个区域，最左边代表的是过冷奥氏体，最右边是奥氏

体的转变产物——珠光体和贝氏体相区，而两条曲线的中间区域则是奥氏体及其转变产物的混合相区。图中的两条曲线左边的一条代表奥氏体转变开始的时间，右边一条代表转变终了的时间。当奥氏体处于恒温转变时，左边曲线上各点至纵轴的水平距离所表示的时间间隔，是奥氏体在该温度下进行转变所需要的孕育时间，称做“孕育期”。由图可见，奥氏体恒温转变温度不同时，“孕育期”长短也不一样，在曲线的“鼻尖”处孕育期最短，即过冷奥氏体在大约 550℃时最不稳定。高于或低于这个温度时孕育期都将延长。

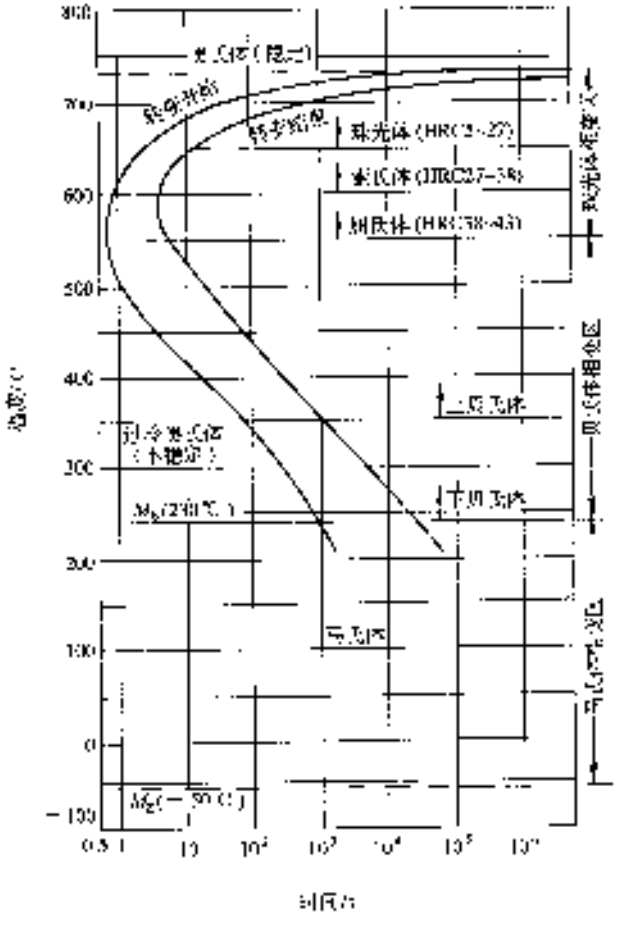



图 4－6　共析钢过冷奥氏体等温转变曲线

从图还可看到，如果奥氏体恒温转变温度不同，转变后的产物也不一样。当过冷奥氏体是在 727℃至 550℃温度范围内转变时，奥氏体将分解为珠光体类型组织。当转变的温度处于 550℃至 230℃范围内时，转变产物是贝氏

体类型组织。如果将奥氏体过冷到 230℃以下时，则转变成马氏体类型组织。

从奥氏体转变成珠光体是一个由单相固溶体分解为成分相差悬殊、晶格截然不同的二相混合组织。因此转变时必须进行碳的重新分布和铁的晶格重整，这两个过程都要通过碳原子和铁原子的扩散来完成。显然温度越高原子的扩散越易进行。业已查明，奥氏体等温分解所得到的珠光体是由渗碳体薄片和铁素体薄片相间组成。相邻两片渗碳体的平均距离称为片层间距，片层间距愈小表明珠光体越细。片层间距的大小主要取决于奥氏体的转变温度，温度高原子扩散容易，得到的是片层间距大的粗片珠光体，温度低时，原子的扩散能力减弱，得到细片珠光体（又称索氏体）或极细珠光体（又称屈氏体）。片状珠光体的性能主要取决于它的片层间距。片层间距越小，则珠光体的强度和硬度越高，同时塑性和韧性也越好。

若把共析成分的奥氏体过冷到大约 550～230℃的中温区内停留时，发生的是奥氏体向贝氏体的转变。贝氏体是含碳过饱和的铁素体与碳化物组成的两相混合物。由于过冷度的增大，奥氏体在向贝氏体转变时，虽然也要进行碳的重新分布和铁的晶格重整，但是在这样低的温度下，铁原子已不能扩散，碳原子的扩散能力也显著下降，所以贝氏体内的铁素体含碳量是过饱和的。贝氏体的组织形态比较复杂，在中碳和高碳钢中，贝氏体有两种典型形态，一种是羽毛状的“上贝氏体”；另一种是针片状的“下贝氏体”。不同的贝氏体组织其性能也不一样，其中以下贝氏体的性能最好，具有高的强度、高的韧性和高的耐磨性，生产中采用的等温淬火，一般都是为了得到下贝氏体，以提高零件的强韧性和耐磨性。

如果将共折成分的奥氏体以极大的冷却速度过冷到 230℃以下，这时奥氏体中的碳原子已无扩散的可能，奥氏体将直接转变成一种含碳过饱和的 $a$ 固溶体，称为马氏体。马氏体中的含碳量与原来奥氏体中的含碳量相同，由于含碳量过饱和，致使 $a-\mathrm{Fe}$ 的体心立方晶格被歪曲成体心正方晶格。并引起马氏体强度和硬度提高、塑性降低、脆性增大。

奥氏体转变为马氏体的相变是在 $M_S$ 点（图 4－6）温度开始的，随着温度的降低，马氏体的数量不断增多，直至冷却至 $M_Z$ 点温度，将获得最多的马氏体量。一般来说，奥氏体不可能都转变成马氏体，没有转变的奥氏体称为残

余奥氏体。共析钢淬火至室温时,组织中会有 3% ~ 6%的残余奥氏体。

## 四、钢的热处理

由前边的讨论可知,钢的性能取决于钢的组织结构,要改善钢的机械性能就需要改变钢的组织结构。钢的组织结构既和它的化学成分有关,又与钢材经历的加热和冷却过程有关。

所谓热处理就是以消除钢材的某些缺陷或改善钢材的某些性能为目的,将钢材加热到一定的温度,在此温度下保持一定的时间(为了使钢材内外温度均匀),然后以不同的速度冷却下来的一种操作。

在加工制造机器零件或设备过程中,往往经过焊接、热锻等热加工,这些工序实际上也可以认为是一种热处理操作,只不过这种操作使钢材的性能不一定是向好的方面转变,这时就需要追补某种热处理操作,以纠正或消除上一工序所带来的不良后果。

生产中最常碰到的热处理操作有以下几种。

### (一)退火和正火

退火是将零件放在炉中,缓慢加热至某一温度(图 4 - 7),经一定时间保温后,随炉或埋入沙中缓慢冷却。

退火可以消除冷加工硬化,恢复材料的良好塑性;可以细化铸焊工件的粗大晶粒,改善零件的机械性能;可以消除残余应力,防止工件变形;可以使高碳钢中的网状渗碳体球化,降低材料硬度,提高塑性,便于切削加工。

正火只是在冷却速度上与退火不同。退火是随炉缓冷,而正火是在空气中冷却。经过正火的零件,有比退火为高的强度与硬度。

### (二)淬火和回火

#### 1.淬火

淬火的目的是为了获得马氏体以提高工件的硬度和耐磨性。

碳钢淬火的加热温度见图 4 - 8,亚共析钢为 *GS* 线以上 30 ~ 50℃,过共析钢为共析温度以上 30 ~ 50℃。加热温度过高,奥氏体晶粒粗大,而且在以后的速冷中易引起严重变形或增大开裂倾向。加热温度过低,淬火组织中将出现铁素体,造成钢的硬度不足。

淬火既然要求得到马氏体,那么钢的冷却速度就必须大于该种钢的临界

淬火速度 $V_K$，临界淬火速度见图 4－9。由于淬火要求很高的冷却速度，所以就不可避免地造成工件内部很大的内应力，并往往会引起工件变形或开裂。为了解决这个问题，一方面要寻找理想的淬火介质，另一方面是改进淬火时的冷却方法。图 4－10 是一种较理想的冷却方法。

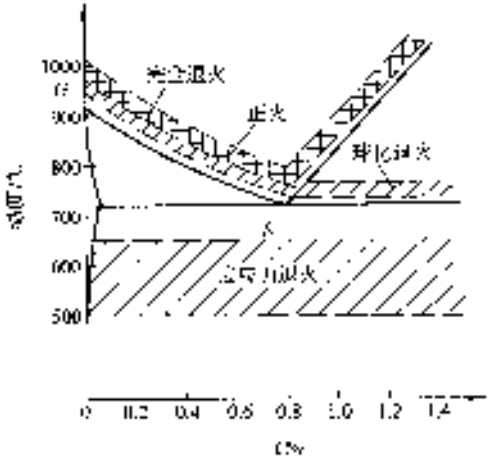



图 4－7　各种退火和正火的加热温度范围

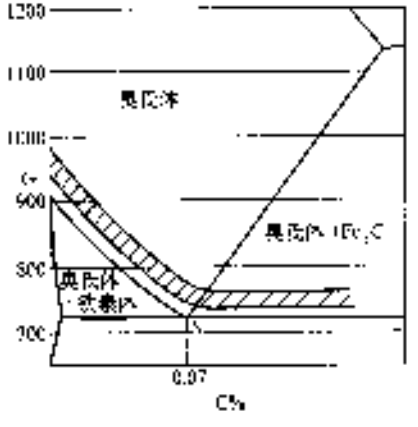



图 4－8　碳钢淬火加热温度

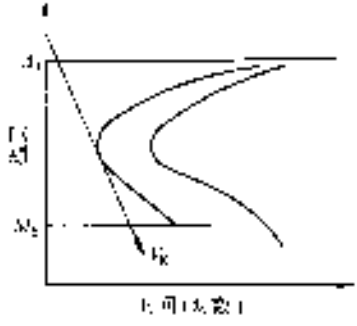


图 4－9　钢的临界淬火速度

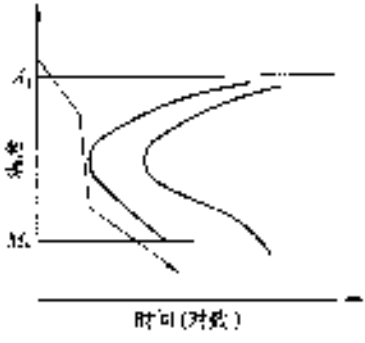


图 4－10　钢的理想淬火冷却速度

2.回火

为了消除淬火后工件的内应力,并降低材料的脆性,钢件在淬火以后,几乎总是跟着进行回火。所谓回火,就是把淬火后的钢件重新加热至一定温度,经保温烧透后进行冷却的一种热处理操作。

淬火后的钢,其组织主要是由马氏体和残余奥氏体组成,它们都是不稳定的。马氏体是处于含碳过饱和状态,有重新析出碳化物的倾向 残余奥氏体处于过冷的状态,也有转变成铁素体和渗碳体的倾向。如果把淬火钢进行加热,就会促使上述转变易于进行。回火温度越高,上述转变的程度也就越大。根据工件使用目的要求的不同,回火时的加热温度有三种。

(1)低温回火　加热温度为 150～250℃,可消除钢件的部分内应力,但不会降低钢的硬度。滚珠轴承、渗碳零件及其他表面要求耐磨的工件,常采用淬火＋低温回火。

(2)中温回火　加热温度为 350～450℃,可以减少内应力,降低硬度和提高弹性。

(3)高温回火　加热温度为 500～650℃,由于加热温度较高,所以内应力消除较好,可以获得塑性、韧性和强度均较高的优良综合机械性能。

淬火加高温回火又叫调质处理,是重要零件广泛采用的一种热处理操作,它可以大大改善钢材的机械性能。由于马氏体高硬度的获得与固溶体中碳的过饱和程度有关,含碳低于 0.3%的钢,由于其合碳量较低,因而是淬不硬的。所以若想通过调质以改善钢材性能的钢,其含碳量一般应在 0.3%～0.5%之间,有时可将这类钢称为调质钢。

(三)化学热处理

钢的化学热处理就是把钢放在一定的介质内(如炭粉、KCN 等)加热至一定的温度,使介质原子(如 C 原子)渗入钢内改变钢表面层的化学成分和组织结构,从而使钢件表面具有某些特殊性能。例如把碳原子渗到钢的表面可以提高钢表面耐磨性,把铝渗入钢表面可以提高钢的抗高温氧化性。

## 第三节　碳　素　钢

### 一、碳钢的分类和牌号

(一)按钢中碳含量

碳钢分为三种。

(1)低碳钢　含碳量小于 0.3%,是钢中强度较低,塑性最好的一类。冷冲压及焊接性能均好,适于制作焊制的化工容器及负荷不大的机械零件。

(2)中碳钢　含碳量在 0.3%～0.6%之间,钢的强度与塑性适中,可通过适当的热处理获得优良的综合机械性能,适用制作轴、齿轮、高压设备顶盖等重要零件。

(3)高碳钢　含碳量在 0.6%以上,钢的强度及硬度均高,塑性较差,用来制造弹簧,钢丝绳等。

(二)按钢的质量

碳钢有普通的和优质的两种。

“普通”与“优质”的主要区别是有害杂质硫(引起钢的热脆)和磷(引起钢的冷脆)含量的控制程度不同,钢材出厂时检验项目和保证条件不同。

1.碳素结构钢(GB 700—88)

这类钢属普通碳素钢,其钢号是由代表钢的屈服强度的字母 Q,屈服极限值(单位为 MPa)、质量等级符号(A、B、C、D)、脱氧方法符号四个部分顺序组成。

屈服强度有五个级别,即 Q195、Q215、Q235、Q255、Q275。

质量等级按碳、硫、磷含量的控制范围、脱氧程度、允许使用的最低温度以及是否提供 $A_{KV}$ 值,划分为 A、B、C、D 四级,D 级质量最高,A 级最低。

脱氧程度以沸腾钢(F)最差,半镇静钢(b)次之,镇静钢(Z)和特殊镇静钢(TZ)脱氧最完全。沸腾钢和半镇静钢的钢号中应注明“F”或“b”,脱氧方法为“Z”或“TZ”时可省略。

2.优质碳素结构钢

这类钢共有两类 31 个钢号,一类是普通含锰量的优质碳素钢,钢号有 08,10,15,20,…,85 等共 20 个(包括三个沸腾钢号);另一类是较高含锰量的优质碳素钢,钢号有 15Mn,20Mn,…,70Mn 共 11 个。代表钢号的数字是钢中碳的平均含量的万分值。例如 20 钢的含碳量范围是 0.17%~0.24%,其平均含碳量是 0.2%。

(三)专用钢材

用于压力容器与化工设备的专用钢材主要有以下几个品种。

(1)容器专用钢板　钢号为 20R,R 是“容”字的汉语拼音第一个字母。

(2)锅炉专用钢板和钢管　钢板钢号为 20g,钢管钢号为 20G,g 和 G 是“锅”的汉语拼音。

(3)焊接气瓶专用薄钢板　有 6 个钢号,从 HP245~HP365,HP 是“焊瓶”的汉语拼音,数字是钢板的屈服限(MPa)。

(4)船用钢板　其中的 A、B 级板可有条件地用于压力容器。A、B 是船用钢板强度等级代号。

## 二、碳钢的性能

### (一)碳钢的力学性能

碳钢的力学性能与钢的含碳量、热处理条件、零件尺寸及使用温度有关。其中影响最大的是钢中的碳含量,增加钢的含碳量、钢的强度、硬度提高、塑性下降。

温度升高时、钢的强度下降、塑性提高。普通碳钢大于 350℃,优质碳钢大于 400℃就要考虑蠕变影响。由于碳钢在 570℃以上会被显著氧化,而在 0℃以下塑性与冲击韧性又急剧下降,所以根据碳钢中硫、磷含量控制的严格程度不同,用于一般构件时,普通碳钢使用温度范围 $-20 \sim +400$℃,优质碳钢可扩大到 $-40 \sim +450$℃。用于压力容器时另有规定。

经退火处理的碳钢硬度低、塑性好。中、高碳钢可通过调质处理提高它们的综合力学性能。

经过热轧或其他相同热处理操作的两个相同牌号的钢件,当它们的截面尺寸相差较大时,会因冷却速度的不同,造成组织中碳化物弥散度不一样,从而引起钢的力学性能稍有差异。钢件的截面尺寸小的,强度、硬度稍高,而塑性稍差。

### (二)碳钢的制造工艺性能

由于碳钢的综合力学性能较好,所以带来了较好的制造工艺性能,碳钢可以进行铸造、锻压、焊接及切削等各种形式的冷、热加工。

碳钢的铸造性优于合金钢,但不如铸铁,铜铸件一般均应进行正火或退火处理以消除应力,细化晶粒。

碳钢的可锻性良好,低碳钢板可冷卷,薄低碳钢板可进行冷冲压。

碳钢的可焊性随碳含量的增加而变差,低碳钢由于它具有良好的塑性和可焊性,所以适于制造容器。

### (三)碳钢的耐蚀性

碳钢的耐蚀性较差,在盐酸、硝酸、稀硫酸、醋酸、氯化物溶液及浓碱液中均会遭受较强烈的腐蚀,所以碳钢不能直接用于处理这些介质。

碳钢在大气、土壤或腐蚀性较弱的介质中,经过适当的保护(涂防腐材料等)可以应用。

碳钢在浓硫酸中由于出现钝态，因而耐蚀性较好，例如用浓硫酸吸收三氧化硫的吸收塔可以碳钢制造。

浓度小于 30% 的稀碱溶液，可以使碳钢表面生成不溶性的氢氧化铁和氢氧化亚铁保护膜，所以在温度不高的稀碱液中碳钢是耐蚀的。

## 三、碳钢的品种

在机械制造行业中使用的钢材品种有钢板、钢管、铸锻件和型钢。具体到碳钢在化工设备上的应用而言，用的最多的是钢板和钢管。

### (一)钢板

钢板主要用于制造容器的壳体和封头，厚板可用来切割法兰毛坯。表 4－1 和表 4－2 所汇总的是制造压力容器和化工设备所用的碳钢钢板的钢号、化学成分和力学性能。用于压力容器的钢板必须具有符合表 4－1 和表 4－2 规定的质量证明文件，否则不得应用。

表 4－1　碳素钢钢板的化学成分

| 序　号 | 牌　号 | 标准号 | 化学成分(%) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu |
| | | | | | | 不大于 | | | | |
| 1 | Q215－A·F | GB 700－88<br>GB 912－89<br>GB 3274－88 | 0.09～0.15 | ≤0.07 | 0.25～0.55 | 0.045 | 0.05 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 2 | Q215－A | | 0.09～0.15 | | 0.25～0.55 | 0.045 | 0.05 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 3 | Q215－B | | 0.09～0.15 | | 0.25～0.55 | 0.045 | 0.045 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 4 | Q235－A·F | | 0.14～0.22 | ≤0.07 | 0.3～0.6 | 0.045 | 0.05 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 5 | Q235－A | | 0.14～0.22 | 0.12～0.3 | 0.3～0.65 | 0.045 | 0.05 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 6 | Q235－B | | 0.12～0.2 | 0.12～0.3 | 0.3～0.7 | 0.045 | 0.045 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 7 | Q235－C | | ≤0.18 | 0.12～0.3 | 0.35～0.8 | 0.04 | 0.04 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 8 | Q235－D | | ≤0.17 | 0.12～0.3 | 0.35～08 | 0.035 | 0.035 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 9 | 10 | GB 711－88 | 0.07～0.14 | 0.17～0.37 | 0.35～0.65 | 0.035 | 0.040 | 0.15 | 0.25 | 0.25 |
| 10 | 15 | | 0.12～0.19 | 0.17～0.37 | 0.35～0.65 | 0.035 | 0.040 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| 11 | 20 | | 0.17～0.24 | 0.17～0.37 | 0.35～0.65 | 0.035 | 0.040 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| 12 | A | GB 712－88 | ≤0.22 | 0.1～0.35 | ≥2.5C | 0.04 | 0.04 | 0.3 | 0.3 | 0.35 |
| 13 | B | | ≤0.21 | 0.1～0.35 | 0.6～1.0 | 0.04 | 0.04 | 0.3 | 0.3 | 0.035 |

| 序　号 | 牌　号 | 标准号 | 化学成分(%) | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu |
| | | | | | | 不大于 | | | | |
| 14 | 20R | GB 6654 | ≤0.02 | 0.15～0.30 | 0.40～0.90 | 0.035 | 0.030 | | | |
| 15 | 20g | GB 713 | 0.24 | 0.15～0.30 | 0.35～0.65 | 0.035 | 0.035 | | | |
| 16 | HP245 | GB 6653 | ≤0.16 | ≤0.35 | ≤0.60 | 0.035 | 0.035 | | | |

**注** 本表中 20R 的 P、S 含量超过了《容规》规定之上限(P≤0.030%，S≤0.020)，待 GB 6654 修订时更正。

序号 1，2，4，5，12 不得用于制造压力容器。

## 表 4－2　碳素钢钢板的力学性能

| 序号 | 牌　号 | 供货状态 | 钢板厚度 mm | 屈服限 $\sigma_s$ MPa | 抗拉强度 $\sigma_b$ MPa | 伸长率 $\delta_5$ % | 冲　击　试　验 | 冷弯试验 $b=2a$ $a=180°$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 不　小　于 | | | | |
| 1～4 | Q215(A、B) | 热轧 | ≤16 | 215 | 35～410 | 31 | Q215－A、Q215－A·F 不作<br>Q215－B 常温 $A_{KV}\geq 27J$ | $a\leq 60$<br>纵向取样 $d=0.5a$<br>横向取样 $d=a$<br>$60<a\leq 100$<br>纵向取样 $d=1.5a$<br>横向取样 $d=2a$ |
| | | | >16～40 | 205 | | 30 | | |
| | | | >40～60 | 195 | | 29 | | |
| | | | >60～100 | 185 | | 28 | | |
| | | | >100～150 | 175 | | 27 | | |
| | | | >150 | 165 | | 26 | | |
| 5～8 | Q235(A、B、C、D) | 热轧或正　火 | ≤16 | 235 | 375～460 | 26 | Q235－A，Q235－A·F 不作<br>Q235－B 常温　$A_{KV}\geq 27J$<br>Q235－C 0℃　$A_{KV}\geq 27J$<br>Q235－D－20℃　$A_{KV}\geq 27J$ | a≤60<br>纵向取样 $d=a$<br>横向取样 $d=1.5a$<br>$60<a\leq 100$<br>纵 $d=2a$，横 $d=2.5a$ |
| | | | >16～40 | 225 | | 25 | | |
| | | | >40～60 | 215 | | 24 | | |
| | | | >60～100 | 205 | | 23 | | |
| | | | >100～150 | 195 | | 22 | | |
| | | | >150 | 185 | | 21 | | |
| 9 | 10 | 热轧或热处理 | ≤20 | | 335 | 32 | 常温 $A_{KV}\geq 27J$ | $d=0$，($a$) |
| 10 | 15 | | | | 370 | 30 | －20℃　$A_{KV}\geq 21J$ | $d=0.5a$，($1.5a$) |
| 11 | 20 | | | | 410 | 28 | 常温 $A_{KV}>27J$ | $d=a$，($2a$) |
| 12 | A | 热轧、控轧或正火 | ≤50 | 235 | 400～490 | 22 | 无 | $d=2a$ |
| 13 | B | | | | | | 0℃纵向 $A_{KV}\geq 27J$，<br>横向 $A_{KV}\geq 20J$ | $b=5a$，120°时 $d=3a$ |

| 序号 | 牌　号 | 供货状态 | 钢板厚度 mm | 屈服限 $\sigma_s$ MPa | 抗拉强度 $\sigma_b$ MPa | 伸长率 $\delta_5$ % | 冲　击　试　验 | 冷弯试验 $b=2a$ $a=180°$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 不　小　于 | | | | |
| 14 | 20R | 热轧控轧或正火 | 6 ~ 16 | 245 | 400 ~ 520 | 25 | 常温 $A_{KV}\geqslant 31J$ | $d=2a$ |
| | | | > 16 ~ 36 | 235 | | | | |
| | | | > 36 ~ 60 | 225 | | | | |
| | | | > 60 ~ 100 | 205 | 390 ~ 510 | 24 | | |
| 15 | 20g | | 6 ~ 16 | 245 | 400 ~ 540 | 26 | 常温 $A_{KV}\geqslant 27J$<br>应变时效值 $a_{KUS}$<br>板厚 6 ~ 16：$\geqslant 29J/cm^2$<br>板厚 17 ~ 60：$\geqslant 25J/cm^2$<br>板厚 > 60：$\geqslant 29J/cm^2$ | $d=2a$ |
| | | | 17 ~ 25 | 235 | | 25 | | |
| | | | 26 ~ 36 | 225 | | 24 | | |
| | | | 38 ~ 60 | 225 | | 23 | | |
| | | | > 60 ~ 100 | 205 | 90 ~ 530 | 22 | | $d=2.5a$ |
| | | | 105 ~ 120 | 185 | | | | |
| 16 | HP245 | | 2.5 ~ 12 | 245 | 390 | 28 | 常温 $A_{KV}\geqslant 27J$ | $d=1.5a$ |

注：1. 表中 V 型缺口冲击功值是采用 10mm × 10mm × 55mm 标准试样，当采用 5mm × 10mm × 55mm 小尺寸试样进行试验时其冲击功最小值应为规定指标的 50%。

2. 夏比(V 型缺口)常温冲击功，按三个试样的算术平均值计算，允许其中一个试样比规定值低，但不得低于规定值的 70%。

3. 对于 10、15、20 优质碳素钢板是以退火或高温回火状态交货，且其延伸率较表中规定提高 2% 以上(绝对值)时，其抗拉强度允许比表中规定值降低 40MPa。

4. 厚度大于 20mm 的 10、15、20 钢板，厚度每增加 1mm，延伸率允许降低 0.25%(绝对值)，但是不得超过 2%(当板厚 $\leqslant$ 32mm 时)和 3%(当板厚 > 32mm 时)。

5. 10、15、20 钢板冷弯试验，弯心直径 $d$ 有两组数据 板厚 $a\leqslant$20mm 时，按不带括号值；$a$ > 20mm 时，按括号内值。

6. 厚度小于 25mm 的船用 B 级板，经船检部门同意可不进行冲击试验。

7. Q235 和 20R 钢板许用应力查表 8 – 6。

钢板有厚板与薄板之分，表 4 – 3 列出了钢板的厚度规格。钢板的最大宽度为 3m，钢板的最大长度则随厚度与宽度改变，板越厚、越宽，其最大长度越短，一般为 5 ~ 12m。

表 4－3　钢板的厚度规格

| | 厚度/mm | 间隔/mm |
|---|---|---|
| 薄　板 | 0.35～4 | 0.05～0.3(GB 708－65) |
| 厚　板 | 4.5～6 | 0.5 |
| | >6～30 | 1 |
| | >30～60 | 2 |
| | >60～100 | 5 |

**(二)钢管**

1.钢管的种类及其常用标准

钢管分为有缝的焊接钢管和热轧或冷拔的无缝钢管两类。有缝钢管适用于输送水、煤气、空气、取暖蒸汽等较低压力的流体,它们的允许使用压力不能大于 0.6MPa。制造钢管的材料可用 Q195,Q215 或 Q235。当处理的介质有腐蚀性时,也可采用后边将要介绍的不锈钢制造。

无缝钢管有冷拔管和热轧管,前者直径和壁厚均较小,材料大多是用 10、20 等优质碳钢,当然也可采用合金钢(见后)。无缝钢管广泛用于压力容器和化工设备中,因为工作压力超过 0.6MPa 时,不允许使用有缝钢管。

根据钢管的用途和所用材质的不同,钢管有多个标准,在化工设备设计图样中应注明所用钢管的标准号。

2.钢管的尺寸

(1)无缝钢管的尺寸系列

无缝钢管的尺寸系列有两个,一个是按钢管外径 $d$。建立的,另一个是按钢管的公称直径($DN$)建立的。

①钢管的外径系列尺寸,在不同的钢管标准中有不同的规定,如在《输送流体用无缝钢管》(GB 8163－87)中,热轧管的外径从 32mm 到 630mm 共有 48 个规格,冷拔管的外径从 5mm 到 200mm 共有 70 个规格,而且每种外径的钢管又有数种不同规格的壁厚,因此在选用非常用规格的钢管时,,应该查相关的钢管标准。

②钢管公称直径的含义

在钢管使用时往往需要和法兰、管件或各类阀门相连接，这时涉及两个零件（管子与法兰、管子与管件、管子与阀门）之间的连接问题。要实现两者的连接，这两个零件就必须具有可以相配合的表面。例如管子与平焊管法兰要实现连接（图 4－11），钢管的外表面与法兰的内孔圆柱面就是相配合的表面。要实现连接，法兰的内孔直径 $D_i$ 要稍大于管子的外径 $d_H$。譬如与外径为 219mm 的管子连接的法兰，其内孔直径应为 220mm。这里的 219mm 和 220mm 两个尺寸是这种外径的管子与法兰实现连接的条件。为了不用两个尺寸，而只用一个尺寸来说明两个零件能够实现连接的条件，因此引入公称直径的概念。人们约定：凡是能够实现连接的管子与法兰、管子与管件、或管子与阀门，就规定这两个连接件具有相同的公称直径。例如上边提到的外径为 219mm 的管子，和内孔直径为 220mm 的管法兰，虽然这两个零件的具体尺寸没有任何一个尺寸是一样的，但是因为它们能够实现连接，就规定这两个零件有相同的公称直径，而且具体规定它们的公称直径 $DN$ 都等于 200mm。显然这个“200mm”并不是管子或法兰上的某一个具体尺寸，但是只要是 $DN$ = 200mm 的管子，那么管子的外径 $d_H$ 就一定是 219mm。只要是 $DN$ = 200mm 的平焊管法兰，那么这个法兰的内孔直径就一定是 220mm。由此可见，不管是钢管的公称直径，或者是法兰的公称直径，或者是阀门、管件的公称直径，它们都不代表该零件的某个具体尺寸，但是却可以依靠它来寻找可以连接相配的另一个标准件。

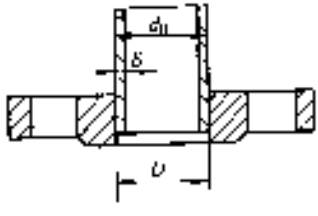



图 4－11　平焊管法兰与管子的配合尺寸

钢管的公称直径系列是根据法兰的公称直径系列人为规定的，它比钢管外径的规格少得多。根据《钢制管法兰、垫片、紧固件》标准（HG 20592－97～HG 20635－97）中的欧洲系列的规定，管法兰的公称直径从 $DN$10 到 $DN$600 共有 20 个。因而与管法兰配用的钢管，它们的公称直径也应该是 20 个。在

表 4－4 中给出了输送流体用无缝钢管的公称直径 $DN$ 与钢管外径 $d$。的对应关系，同时也给出了各种不同外径时钢管的最小和最大壁厚。

表 4－4　无缝钢管的公称直径、外径与壁厚/mm

| 公称直径 | 钢管外径 | 最小壁厚 | 最大壁厚 | 公称直径 | 钢管外径 | 最小壁厚 | 最大壁厚 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 14 | 0.25 | 4 | 125 | 133 | 4.0 | 32 |
| 15 | 18 | 0.25 | 5 | 150 | 159 | 4.51 | 32 |
| 20 | 25 | 0.40 | 7 | 200 | 219 | 6.0 | 32 |
| 25 | 32 | 2.5 | 8 | 250 | 273 | 6.5 | 32 |
| 32 | 38 | 2.5 | 9 | 300 | 325 | 7.5 | 32 |
| 40 | 45 | 2.5 | 10 | 350 | 377 | 9.0 | 32 |
| 50 | 57 | 2.5 | 13 | 400 | 426 | 9.0 | 32 |
| 65 | 76 | 3.0 | 19 | 450 | 480 | 9.0 | 32 |
| 80 | 89 | 3.5 | 24 | 500 | 530 | 9.0 | 32 |
| 100 | 108 | 4.0 | 28 | 600 | 630 | 9.0 | 24 |

注：公称直径取自管法兰标准 HG 20592－97，钢管最大最小壁厚取自《流体输送用无缝钢管》(GB 8163－87)，其中 $DN10 \sim DN20$ 为冷拔管，其余为热轧管。

在压力容器与化工设备图样上，对所有接口管的尺寸及重量都要标注清楚，为此将无缝钢管的常用规格及理论质量列于表 4－5。

表 4－5　容器接口管直径、壁厚及质量

| 公称直径 | 外径 | 壁厚 | 内孔截面积 | 下列管长(mm)之质量/kg | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mm | mm | mm | $cm^2$ | 80 | 100 | 120 | 150 | 180 | 200 | 250 | 500 | 1000 |
| 10 | 14 | 3 | 0.5 | 0.065 | 0.082 | 0.098 | 0.122 | 0.147 | 0.163 | 0.204 | 0.407 | 0.814 |
| 15 | 18 | 3 | 1.13 | 0.089 | 0.111 | 0.133 | 0.167 | 0.20 | 0.22 | 0.29 | 0.56 | 1.11 |
| 20 | 25 | 3 | 2.84 | 0.131 | 0.163 | 0.196 | 0.244 | 0.294 | 0.326 | 0.408 | 0.815 | 1.63 |
| 25 | 32 | 3.5 | 4.91 | 0.197 | 0.246 | 0.295 | 0.369 | 0.443 | 0.492 | 0.615 | 1.23 | 2.46 |
| 32 | 38 | 3.5 | 7.55 | 0.248 | 0.298 | 0.358 | 0.447 | 0.536 | 0.596 | 0.745 | 1.49 | 2.98 |
| 40 | 45 | 3.5 | 11.34 | 0.286 | 0.358 | 0.43 | 0.537 | 0.645 | 0.716 | 0.895 | 0.79 | 3.58 |
| 50 | 57 | 3.5 | 19.64 | 0.369 | 0.462 | 0.55 | 0.694 | 0.852 | 0.925 | 1.12 | 2.33 | 4.62 |
| 65 | 76 | 4 | 36.32 | 0.568 | 0.71 | 0.85 | 1.07 | 1.28 | 1.42 | 1.78 | 3.55 | 7.10 |
| 80 | 89 | 4 | 51.53 | 0.67 | 0.84 | 1.01 | 1.26 | 1.51 | 1.68 | 2.10 | 4.20 | 8.38 |
| 100 | 108 | 4 | 78.54 | 0.82 | 1.03 | 1.23 | 1.54 | 1.85 | 2.05 | 2.56 | 5.12 | 10.26 |
| 125 | 133 | 4 | 122.72 | 1.02 | 1.27 | 1.53 | 1.91 | 2.29 | 2.55 | 3.18 | 6.37 | 12.72 |
| 150 | 159 | 4.5 | 176.72 | 1.37 | 1.72 | 2.06 | 2.58 | 3.09 | 3.43 | 4.29 | 8.58 | 17.15 |
| 200 | 219 | 6 | 336.54 | 2.52 | 3.15 | 3.78 | 4.72 | 5.67 | 6.30 | 7.87 | 15.76 | 31.52 |

| 公称直径 | 外径 | 壁厚 | 内孔截面积 | 下列管长(mm)之质量/kg | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mm | mm | mm | $cm^2$ | 80 | 100 | 120 | 150 | 180 | 200 | 250 | 500 | 1000 |
| 250 | 273 | 8 | 518.75 | 4.18 | 5.23 | 6.28 | 7.84 | 9.41 | 10.46 | 13.07 | 26.14 | 52.28 |
| 300 | 325 | 8 | 749.91 | 5.00 | 6.25 | 7.50 | 9.38 | 11.25 | 12.50 | 15.63 | 31.27 | 62.54 |
| 350 | 377 | 9 | 1012.23 | 6.54 | 8.17 | 9.80 | 12.26 | 14.71 | 16.34 | 20.43 | 40.84 | 81.68 |
| 400 | 426 | 9 | 1307.41 | 7.41 | 9.26 | 11.10 | 13.89 | 16.67 | 18.52 | 23.15 | 46.27 | 92.55 |
| 450 | 480 | 9 | 1676.39 | 8.36 | 10.45 | 12.54 | 15.68 | 18.81 | 20.90 | 26.13 | 52.26 | 1104.52 |
| 500 | 530 | 9 | 2058.88 | 9.25 | 11.56 | 13.87 | 17.34 | 20.81 | 23.12 | 28.90 | 57.81 | 115.62 |

**(2)有缝钢管的尺寸系列**

**最常使用的低压流体输送用焊接钢管(GB 3092－93),按钢管的壁厚分为普通钢管和加厚钢管 按管端形式分为光管和带螺纹管。钢管的直径、壁厚的允许偏差及理论质量见表** 4－6。

**表** 4－6　**低压流体输送用焊接钢管尺寸与质量(摘自** GB 3092－93)

| 公称直径 | | 外径 | | 普通钢管 | | | 加厚钢管 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 壁厚 | | 质量 | 壁厚 | | 质量 |
| mm | in | 公称尺寸 mm | 允许偏差 | 公称尺寸 mm | 允许偏差 | kg/m | 公称尺寸 mm | 允许偏差 | kg/m |
| 6 | 1/8 | 10.0 | ±0.5mm | 2.00 | +12% −15% | 3.39 | 2.50 | +12% −15% | 0.46 |
| 8 | 1/4 | 13.5 | | 2.25 | | 0.62 | 2.75 | | 0.73 |
| 10 | 3/8 | 17.0 | | 2.25 | | 0.82 | 2.75 | | 0.97 |
| 15 | 1/2 | 21.3 | | 2.75 | | 1.26 | 3.25 | | 1.45 |
| 20 | 3/4 | 26.8 | | 2.75 | | 1.63 | 3.50 | | 2.01 |
| 25 | 1 | 33.5 | | 3.25 | | 2.42 | 4.00 | | 2.91 |
| 32 | 1 1/4 | 42.3 | | 3.25 | | 3.13 | 4.00 | | 3.78 |
| 40 | 1 1/2 | 48.0 | | 3.50 | | 3.84 | 4.25 | | 4.58 |
| 50 | 2 | 60.0 | ±1% | 3.50 | | 4.88 | 4.50 | | 6.16 |
| 65 | 2 1/2 | 75.5 | | 3.75 | | 6.64 | 4.50 | | 7.88 |
| 80 | 3 | 88.5 | | 4.00 | | 8.34 | 4.75 | | 9.81 |
| 100 | 4 | 114.0 | | 4.00 | | 10.85 | 5.00 | | 13.44 |
| 125 | 5 | 140.0 | | 4.50 | | 15.04 | 5.50 | | 18.24 |
| 150 | 6 | 165.0 | | 4.50 | | 17.81 | 5.50 | | 21.63 |

# 第四节　合　金　钢

工业的发展与进步对材料提出了更高的要求，碳钢的使用受到了一定限制，这主要表现在以下几方面。

(1)碳钢的强度较低，用它制造高负荷的零件尺寸往往很大，同时碳钢的屈强比也较低，材料的潜力不能充分发挥。

(2)碳钢的耐蚀性差，限制了它在许多介质中的应用。

(3)碳钢的使用温度范围较窄，无法满足某些工艺过程所提出的高温或低温要求。

因此，为适应工业发展的需要，就要应用各种合金钢。

## 一、合金元素对钢材性能的影响

以改善钢材的性能为目的，在碳钢中特意熔合某些合金元素所得的钢，统称合金钢。

特意加入的合金元素对钢的性能会发生如下影响。

### (一)降低钢材的临界淬火速度

既可使大尺寸的重要零件通过淬火及回火来改善钢材的机械性能，又可使零件的淬火易于进行，由于不需要很大的冷却速度，因而大大减少了淬火过程中的应力与变形。

### (二)增加钢组织的分散度

低碳钢正火得到的是比较粗的铁素体 + 珠光体组织，加入合金元素后，不需经特殊热处理就可以得到具有耐冲击的细而均匀的组织，因而适于制作那些不经特殊热处理就具有较高机械性能的构件。

### (三)提高铁素体的强度

铁素体的晶格中溶入镍、铬、锰、硅及其他合金元素后，会因晶格发生扭曲而使之强化，这对提高低合金钢的强度极有意义，因为低合金钢的性能在

很大程度上决定于铁素体的性能。

(四)减少马氏体的脆性

碳钢中的马氏体塑性几乎为零,但钢中含有镍后,马氏体具有一定塑性,这样可以更充分地利用淬火钢的高强度。

(五)提高钢材的高温强度及抗氧化性能

前者与生成复杂碳化物有关,后者是由于有阻止氧通过的氧化膜形成(氧化铝、氧化硅、氧化铬等)。

(六)增强钢材的耐蚀性

主要是通过促使钢材进入钝态来实现。关于这方面的作用,在介绍不锈钢时再作进一步讨论。

根据熔入合金元素数量的多少,合金钢可以分成低合金钢和高合金钢两类,下面分别作简要介绍。

## 二、低合金钢

(一)合金元素与钢号

低合金钢中熔合的合金元素主要是锰(Mn)、钒(V)、铌(Nb),氮(N)、铬(Cr)、钼(Mo)等,其含量大多在1%以下,只有少数低合金钢,其合金元素含量可达2%~5%。

低合金钢的钢号是以钢中碳含量的万分数的数字为首,后边依次写出所熔入合金元素的元素符号及每种元素含量的百分数。当合金元素含量在1.5%以下时,该元素符号后不注数字;当合金元素含量在1.5%~2.5%之间时,可在该元素后面注"2"…余类推。例如16Mn,按钢号含意理解,其合碳量应为0.16%,含锰量应不大于1.5%。实际上标准规定16Mn的含碳量为0.12%~0.20%。又如09Mn2V,其含碳量按钢号含意理解是0.09%,实际上标准规定是≤0.12%,含锰量为1.49~1.8%、含钒量是0.04%~0.10。

(二)低合金钢的分类、性能和应用

低合金钢包括:低合金结构钢与合金结构钢,二者的区别主要是合碳量不同,因而导致在性能和使用上的不同。

(1)低合金结构钢　含碳量不大于0.25%,有良好的焊接性能,从其使用性能特点来看,有具有较高屈服强度的强度用钢和可用于较高或较低温度

条件下的中温用钢和低温用钢。表 4－7 介绍了五种 GB 150 规定使用的强度用钢钢号以及它们的使用情况。

表 4－7　GB 150 规定使用的低合金结构(强度)钢

| 序号 | 钢　号 | 主要性能及使用规定 |
|---|---|---|
| 1 | 16Mn<br>16MnR | 属强度用钢,是 345MPa 级的低合金钢,具有良好的机械性能、焊接性能、工艺性能及低温(－40℃)冲击韧性。中温(475℃以下)及低温(－40℃以上)的机械性能均优于 Q235－A、15、20 等碳素钢,是使用十分成熟的钢种,质量稳定,可使用在－40～475℃场合,在石油化工设备、锅炉、压力容器中 16Mn 钢的板材,钢管及锻件均有广泛应用并分别纳入多个材料标准,德国的 19Mn6,日本的 SPV36,美国的 SA299 和前苏联的 16ГС 均相当于我国的 16Mn |
| 2 | 15MnV<br>15MnVR | 是屈服强度为 390MPa 级的低合金结构钢,在热轧状态下就具有较好的综合机械性能,但其塑性和冲击韧性较碳钢和 16Mn 低,且波动较大,可通过正火加以改善,可冷、热冲压,焊接性能良好,可用到 400℃,但不建议在低温下使用 |
| 3 | 18MnMoNbR | 是为充分利用我国富有资源 Nb 开发的一个高强度钢种,1986 年的 GB 6654 将其列为 490MPa 级的强度用钢,1996 年修订的该标准将其降为 440MPa 级,主要用于制造化工厚壁容器,也可作抗氢钢使用。该钢有一定的淬硬倾向,焊前应预热。最高使用温度是 475℃ |
| 4 | 13MnNiMoNbR | 是从联邦德国引进的一个钢种,属 390MPa 级的强度用钢,适用于工作温度不超过 400℃的各种焊接或承压部件,如汽包、压力容器、波纹管等,可使用到 400℃ |
| 5 | 07MnCrMoVR | 是一种高强度低裂纹敏感性新钢种,目的是要解决大型结构件在现场焊接过程中防止产生焊接裂纹问题。主要用于球罐、海上采油平台、水电站高压叉管等大型焊接结构,过去的钢号是 CF－62。这种钢的使用温度不要超过 350℃ |

上述五种强度用钢的化学成分和力学性能分别汇编于表 4－8 和表 4－9。

## 表 4－8　压力容器用低合金钢钢板的化学成分

| 序号 | 钢　号 | 化学成分(%) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Mn | Si | V | Mo | Nb | Cr | 其　他 | S | P |
| | | | | | | | | | | 不大于 | |
| 1 | 16MnR | ≤0.20 | 1.20～1.60 | 0.20～0.55 | | | | | | 0.020 | 0.030 |
| 2 | 15MnVR | ≤0.18 | 1.20～1.60 | 0.20～0.55 | 0.04～0.12 | | | | | 0.020 | 0.030 |
| 3 | 18MnMoNbR | ≤0.22 | 1.20～1.60 | 0.15～0.50 | | 0.45～0.65 | 0.025～0.050 | | | 0.020 | 0.030 |
| 4 | 13MnNiMoNbR | ≤0.15 | 1.20～1.60 | 0.15～0.50 | | 0.20～0.40 | 0.005～0.020 | 0.20～0.40 | Ni 0.60～1.00 | 0.020 | 0.030 |
| 5 | 07MnCrMoVR | ≤0.09 | 1.20～1.60 | 0.15～0.40 | 0.02～0.06 | 0.10～0.30 | | 0.10～0.30 | Ni≤0.30<br>B≤0.0030<br>$P_{cm}$≤0.20 | 0.020 | 0.030 |

注 焊接冷裂纹敏感性组成 $P_{cm} = C + \frac{Si}{30} + \frac{Mn}{20} + \frac{Cu}{20} + \frac{Cr}{20} + \frac{Ni}{20} + \frac{Mo}{15} + \frac{V}{10} + 5B(\%)$

表 4－9　压力容器用低合金钢钢板的力学性能和工艺性能(GB 6654－1996)

| 序号 | 钢　号 | 交货状态 | 钢板厚度 mm | 拉伸试验 | | | 冲击试验 | | 冷弯试验 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 抗拉强度 $\sigma_b$ MPa | 屈服点 $\sigma_s$ MPa | 伸长率 $\delta_s$ % | 温度 ℃ | V 型冲击功 $A_{KV}$(横向) J | 80℃ $d$－弯心直径 $a$－钢板厚度 |
| | | | | | 不　小　于 | | | 不小于 | |
| 1 | 16MnR | 热轧、控轧或正火 | 6～16 | 510～640 | 345 | 21 | 20 | 31 | $d=2a$ |
| | | | >16～36 | 490～620 | 325 | | | | $d=3a$ |
| | | | >36～60 | 470～600 | 305 | | | | |
| | | | >60～100 | 460～590 | 285 | 20 | | | |
| | | | >100～120 | 450～580 | 275 | | | | |
| 2 | 15MnVR | | 6～16 | 530～665 | 390 | 19 | 20 | 31 | $d=3a$ |
| | | | >16～36 | 510～645 | 370 | | | | |
| | | | >36～60 | 490～625 | 350 | | | | |
| 3 | 18MnMoNbR | 正火加回火 | 30～60 | 590～740 | 440 | 17 | 20 | 34 | $d=3a$ |
| | | | >60～100 | 570～720 | 410 | | | | |
| 4 | 13MnNiMoNbR | | ≤100 | 570～720 | 390 | 18 | 0 | 31 | $d=3a$ |
| | | | >100～120 | | 380 | | | | |
| 5 | 07MnCrMoVR | 调质 | 16～50 | 610～740 | 490 | 17 | －20 | 47 | $d=3a$ |

注：1.厚度大于 60mm 的钢板仅用户要求时才作冷弯试验。

2.用户可要求，16MnR，15MnVR 的 V 型缺口冲击功按 34J 交货，15MnVNR，18MnMoNbR 的常温冲击功按 41J 交货 还可要求 16MnR 进行－20℃的 V 型冲击试验，冲击功不小于 24J。

3.对于厚度小于 12mm 的钢板，可制作 5mm×10mm×55mm 或 7.5mm×10mm×55mm 试件进行夏比(V 型缺口)冲击试验，试验结果应不小于表中规定值的 50%或 75%。

4.用于层板的 6～8mm15MnVR 板，其抗拉强度应提高为 550～690MPa。

5.钢板的许用应力查表 8－7。

对于低合金中温用钢，本书汇编了 4 个钢号，其应用见表 4－10，化学成分与力学性能列于表 4－11 和表 4－12。

## 表 4－10　低合金中温用钢钢号及应用

| 序号 | 钢　号 | 主要性能与应用 |
|---|---|---|
| 1 | 15CrMo | 15CrMo 是低合金珠光体热强钢，550℃下有较高的持久强度，超过 550℃，蠕变强度显著降低，所以 550°是 GB 150 规定使用的最高温度。15CrMo 焊接性能良好，钢板(GB 6654)，锻件(JB 4726)用于压力容器。钢管用于锅炉(GB 5310)、化肥(GB 6479)、石油(GB 9948)工业中 |
| 2 | 12CrMo | 12CrMo 属珠光体热强钢，由于加入少量的 Cr，能阻止石墨化倾向，此钢号的钢管分别被纳入了 GB 5310，GB 6479 和 GB 9948 用于锅炉、化肥、石油设备中使用温度≤525℃。12CrMo 没有钢板和锻件 |
| 3 | 12CrlMoV | 12Cr1MoV 钢具有较高的热强性和抗氧化性，工艺性能及焊接性能良好，其管材主要用于制造高压设备中工作温度不超过 570～580℃的过热器，导管，蒸汽管道，使用中应注意的问题是，对运行期较长已出现球化的钢管应加强监管 |
| 4 | 12Cr2Mo | 12Cr2Mo 是世界各国普遍使用的低合金热强钢，用这种钢轧制的钢管已纳入 GB 5310 和 GB 6479 两个无缝钢管标准，广泛用于石油化工设备、火力、核能发电设备中的各种受热面管，这种钢也可作为锻件用于压力容器。使用温度≤575℃ |

## 表 4－11　低合金中温用钢的化学成分(%)

| 序号 | 钢　号 | 品种 | 标准号 | C | Si | Mn | Cr | Mo | S | P |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | 不大于 | |
| 1 | 15CrMo | 钢管 | GB 5310 | 0.12～0.18 | 0.17～037 | 0.40～0.70 | 0.80～1.10 | 0.40～0.55 | 0.035 | 0.035 |
| | | | GB 6479 | | | | | | | |
| | | | GB 9948 | | | | | | | |
| | | 钢板 | GB 6654 | 0.12～0.18 | 0.15～0.40 | 0.40～0.70 | 0.80～1.20 | 0.45～0.60 | 0.030 | 0.030 |
| | | 锻件 | JB 4726 | 0.12～0.18 | 0.10～0.60 | 0.30～0.80 | 0.80～1.25 | 0.45～0.65 | 0.035 | 0.035 |
| 2 | 12CrMo | 钢管 | GB 6479 | 0.08～0.15 | 0.17～0.37 | 0.40～0.70 | 0.40～0.70 | 0.40～0.55 | 0.040 | 0.035 |
| | | | GB 9948 | | | | | | 0.035 | |
| 3 | 12CrlMoVG | 钢管 | GB 5310 | | | | 0.90～1.20 | 025～0.35<br>V 0.15～0.30 | 0.035 | 0.035 |
| 4 | 12Cr2Mo | 钢管 | GB 6479 | .08～0.15 | ≤0.50 | 0.40～0.70 | 2.00～2.50 | 0.90～1.20 | 0.035 | 0.035 |
| | | | GB 5310 | | | | | | | |
| | | 锻件 | JB 4726 | ≤0.15 | ≤0.50 | 0.30～0.60 | 2.00～2.50 | 0.90～1.10 | 0.030 | 0.030 |

注 《容规》第 11 条对压力容器专用钢材的 P、S 含量为 P≤0.030% 、S≤0.020%，本表的 S、P 含量均超过《容规》规定，在新的材料标准未修订前，仍视为有效。

表 4－12　低合金中温用钢的力学性能

| 序号 | 钢　号 | 品　种 | 标准号 | 抗拉强度 $\sigma_b$ MPa | 屈服点 $\sigma_s$ MPa | 伸长率 $\delta_5$ (%) | 击试验 | 硬度或冷弯 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 不　小　于 | | | |
| 1 | 15CrMo | 钢管 | GB 5310 | 440～640 | 235 | 21 | $A_{KV}\geqslant 35J$ | |
| | | | GB 6479 | 440～640 | 235 | 21 | $a_K\geqslant 59J/cm^2$ | |
| | | | GB 9948 | 440～640 | 235 | 21 | $A_{KU}\geqslant 47J$ | HB＜170 |
| | | 钢板 | GB 6654 | 450～590 | 295 | 19 | $A_{KV}\geqslant 31J$ | 弯曲 $d=3a$ |
| | | 锻件 | JB 4726 | 查表 | | | | |
| 2 | 12CrMo | 钢管 | GB 6479 | 410～560 | 205 | 21 | $a_K\geqslant 69J/cm^2$ | HB＜156 |
| | | | GB 9948 | | | | $A_{KU}\geqslant 55J$ | |
| 3 | 12Cr1MoVG | 钢管 | GB 5310 | 470～640 | 255 | 21 | $A_{KV}\geqslant 35J$ | |
| 4 | 12Cr2Mo | 钢管 | GB 6479 | 450～600 | 280 | 20 | $a_K\geqslant 48J/cm^2$ | |
| | | | GB 5310 | 450～600 | 280 | 20 | $A_{KV}\geqslant 35J$ | |
| | | 锻件 | JB 4726 | 查表 | | | | |

**当容器被认定为属于低温容器时，应使用低温用的低合金钢板，在表 4－13 和表 4－14 中列出了 3 个低温用低合金钢板铜号的化学成分和力学性能。**

表 4－13　低温压力容器用低合金钢钢板的化学成分（摘自 GB 3531－1996）

| 序号 | 钢　号 | 化学成分(%) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Si | Mn | Ni | V | Nb | 酸溶铝 $Al_s$ | p① | S① |
| | | | | | | | | | 不　大　于 | |
| 1 | 16MnDR | ≤0.20 | 0.15～0.50 | 1.20～1.60 | – | – | – | ≥0.015 | 0.030 | 0.025 |
| 2 | 15MnNiDR | ≤0.18 | 0.15～0.50 | 1.20～1.60 | 0.20～0.60 | ≤0.06 | – | ≥0.015 | 0.030 | 0.025 |
| 3 | 09MnNiDR | ≤0.12 | 0.15～0.50 | 1.20～1.60 | 0.30～0.80 | | ≤0.04 | ≥0.015 | 0.025 | 0.020 |

①国家质量技术监督局 1999 年颁布的《压力容器安全技术监察规程》（简称《容规》）第 11 条对压力容器专用钢材的磷硫含量的规定更为严格，即 P≤0.030%，S≤0.020%。本表中的 P、S 含量已超过《容规》规定，但材料标准未修订前仍视为有效。低温容器受压元件用钢必须是镇静钢。

表 4－14　低温压力容器用低合金钢钢板力学性能与工艺性能(摘自 GB 3531－1996)

| 序号 | 钢　号 | 交货状态 | 钢板厚度 | 拉伸试验 | | | 冲　击　试　验 | | | 冷弯试验 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 抗拉强度 $\sigma_b$ MPa | 屈服点 $\sigma_s$ MPa | 伸长率 $\delta_5$ % | 最低试验温度 ℃ | 取样方向 | 冲击功 $A_{KV}$ J | $b=2a$ 180° |
| | | | | | 不小于 | | | | 不小于 | |
| 1 | 16MnDR | 正火或正火加回火 | 6～16 | 490～620 | 315 | 21 | －40 | 横向 | 24(协议 27) | $d=2a$ |
| | | | >16～36 | 470～600 | 295 | | | | | $d=3a$ |
| | | | >36～60 | 450～580 | 275 | | －30 | | | |
| | | | >60～100 | 450～580 | 255 | | | | | |
| 2 | 15MnNiDR | 正火或正火加回火 | 6～16 | 490～630 | 325 | 20 | －45 | 横向 | 27(协议 34) | $d=3a$ |
| | | | >16～36 | 470～610 | 305 | | | | | |
| | | | >36～60 | 460～600 | 290 | | | | | |
| 3 | 09MnNiDR | 正火或正火加回火 | 6～16 | 440～570 | 300 | 3 | －70 | 横向 | 27(协议 34) | $d=2a$ |
| | | | >16～36 | 430～560 | 280 | | | | | |
| | | | >36～60 | 430～560 | 260 | | | | | |

注：1. 表中冲击功值是用标准试样时的规定值，当采用 7.5mm×10mm×55mm，或 5mm×10mm×55mm 的小尺寸试样作冲击试验时，试验结果应不少于表中规定值的 75%或 50%。

2. 括号中的冲击功值是经双方协议后可以规定的值。

3. 许用应力查表 8－8。

**在表 4－14 中规定了冲击试验的最低试验温度，应该说明的是，钢板使用温度的下限可不同于钢板标准中规定的最低试验温度，但是有一条必须遵守的原则：低温用钢的冲击试验温度应该低于或等于壳体或其受压元件的最低设计温度。在试验温度下所得到的冲击功值不得小于表 4－15 的规定值。**

表 4－15　低温夏比(V 型缺口)冲击试验最低冲击功

| 钢材标准抗拉强度下限值 $\sigma_b$/MPa | ≤450 | >450～515 | >515～650 | 奥氏体钢焊缝金属 |
|---|---|---|---|---|
| 三个(10×10×55)/mm 试样冲击功均值 $A_{KV}$/J | 18 | 20 | 27 | 31 |

**使用上述 12 种低合金钢时必须提供符合表 4－8～表 4－14 规定的质量证明书。**

**(2)合金结构钢**

这类钢的含碳量范围较宽，主要供压力加工和切削加工使用，按钢的质量不同分三个等级：优质钢，高级优质钢（牌号后加 A），特级优质钢（钢的牌号后加“E”），这类钢共有 80 多个钢号，在表 4－16 中列出了在压力容器中应用较多的 6 个钢号；而这类钢中大多数用作紧固件的钢种的力学性能列于表 4－24 中。

表 4－16　几种常用的合金结构钢钢号、性能及应用

| 序号 | 钢　号 | 性　能　与　应　用 |
|---|---|---|
| 1 | 30CrMo | 30CrMo 是一种具有高强度和高韧性的钢，属合金结构钢，500℃以下具有足够的高温强度，一般用于制造介质温度≤480℃的双头螺柱、螺栓以及介质温度≤510℃的螺母，也可用来制造截面较大的轴齿轮、阀瓣等 |
| 2 | 35CrMo | 35CrMo 有较好的工艺性能和较高的热强性能，长期使用组织比较稳定，用作480℃以下双头螺柱，510℃以下螺母，其锻件（JB 4726）可制作高压设备顶盖，以及高负荷工作的重要零件如车轴、曲轴、大截面齿轮等 |
| 3 | 40Cr | 40Cr 具有良好的淬透性，经调质可获得较高的强度和良好的塑性，经高频表面淬火，心部调质后可制作心部强度要求较高而表面又较耐磨的零件，如齿轮、套筒、曲轴、销子、连杆、阀杆等，在压力容器中主要用作双头螺柱材料 |
| 4 | 25Cr2MoVA | 25Cr2MoVA 是珠光体型中碳耐热钢，室温时强度和韧性都较高，在 500℃以下具有较高的热强性和松弛稳定性，无热脆倾向，作为耐热零件使用时，回火温度宜高于工作温度 100～120℃，调质处理后抗松弛性降低，但持久塑性提高，若正火处理，效果相反，作螺栓使用时，经验表明还是以调质处理为好，该钢也可作氮化零件 |
| 5 | 40MnB | 40MnB 具有高的强度和良好韧性，并具有良好的淬透性；锻造和热处理性能也都较好，晶粒长大、氧化、脱碳及变形倾向都较小，但有回人脆性，一般在调质状态下使用，主要用作压力容器紧固件，使用温度 －20～400℃ |
| 6 | 40MnVB | 40MnVB 的综合性能优于 40Cr，由于有少量的钒和硼，所以有良好的淬透性，较高的强度、塑性、韧性和较小的过热敏感性，主要用作压力容器紧固件，在调质状态下使用，使用温度 －20～400℃ |

## 三、高合金钢

化工设备中使用的高合金钢主要是指不锈钢和耐热钢。

(一)不锈钢与不锈耐酸钢

1.不锈钢中的合金元素

不锈钢是在空气、水及一些弱腐蚀介质中能抵抗腐蚀的合金钢。不锈耐酸钢是在酸和其他强烈腐蚀介质中能抵抗腐蚀的合金钢。习惯上这两种钢统称为不锈钢。

不锈钢中的主要合金元素是铬、镍、锰、钼、钛。

(1)铬

①钢材的耐蚀性主要来源于铬。实验证明,当钢中铬含量超过12%时,钢的耐蚀性大大提高,所以,一般不锈钢均含有12%以上的铬。

②铬含量的多少,对钢的组织有很大的影响:铬可使 $\gamma$ - 相区缩小,并显著降低钢的临界淬火速度。铬含量高时为铁素体(Cr17)。铬含量不太高或铬量虽高但有少量镍或锰时为马氏体(1Cr13,2Cr13,Crl7Ni2)。

(2)镍

①镍可扩大不锈钢的耐蚀范围,特别是提高耐碱能力。

②镍可扩展 $\gamma$ - 相区,使钢材具有奥氏体组织。

(3)锰

①锰可提高钢材强度与硬度。

②锰也是扩展 $\gamma$ - 相区元素之一,以锰代镍冶炼奥氏体钢是使化工耐腐蚀材料立足国内的重要措施之一。

(4)钼

①钼能提高不锈钢对氯离子的抗蚀能力。

②钼可提高钢的耐热强度。

(5)钛

为防止焊接用不锈钢发生晶间腐蚀加入的元素。

2.不锈钢钢号、性能及应用

在表4-17中汇编了六组不锈钢钢号及它们的性能、应用。其中用作压力容器及化工设备壳体的钢板,根据GB 150的推荐,编选了12个钢号,并将它们的化学成分与力学性能分别汇总于表4-18和表1-19中。钢板质量证明书中所列的化学成分与力学性能应符合这两张表的规定。

表 4－17　不锈钢、不锈耐酸钢钢号、性能与用徐

| 钢　号 | 主要性能与应用 |
| --- | --- |
| 0Cr13 | 0Cr13 是 Cr13 型不锈钢中含碳量最少的一种，不到 3Cr13 含碳量下限的三分之一，因而这种钢在具有不锈性的同时，还有良好的塑性、韧性和冷变形能力，0Cr13 钢的焊接性能较好，焊后可不进行热处理，但如果焊缝需要加工，焊后应进行退火处理。<br>0Cr13 钢在弱腐蚀介质（如盐水、硝酸及某些浓度不高的有机酸、食品介质）中，温度不超过 30℃的条件下，有良好的耐蚀性。在热的含硫石油产品中，具有高的耐腐蚀能力。在海水、蒸汽、原油、氨水溶液中也有足够的耐蚀性。但在硫酸、盐酸、氢氟酸、热磷酸、热硝酸、熔融碱中耐蚀性差<br>0Cr13 主要用作设备壳体或衬里，也可用来制作金属密封垫和齿形组合垫片 |
| 1Cr13<br>2Cr13<br>3Cr13<br>4Cr13 | 这 4 种钢从 1Cr13 到 4Cr13 由于含碳量逐渐增加，所以强度、硬度逐渐增大，而塑性、韧性及耐蚀性则降低<br>1Cr13 钢的耐蚀性与 0Cr13 基本相同，主要用于石油工业中处理含硫介质装置的零部件（如浮阀塔塔盘、浮阀、紧固件等），还可用于腐蚀性不强或防污染的设备（如维尼纶中不含乙酸介质的设备，碳酸氢铵离心机以及制药设备）。此外还可用于韧性要求较高，承受冲击载荷的零部件，如叶片、阀件等<br>2Cr13 适于制作泵轴，轴套，叶轮，双头螺柱，3Cr13 可制作强度硬度要求更高的结构件和耐磨件，如轴承，活塞杆，弹簧，耐蚀刀具等<br>1Cr13、2Cr13 可以焊接，焊前预热，焊后高温（700℃以上）回火<br>这类钢可在 550℃下长期使用，1Cr13 在 375～475℃略有热脆性 |

| 钢　号 | 主要性能与应用 |
| --- | --- |
| 1Cr19Ni9<br>1Cr18Ni9<br>0Crl8Ni9<br>00Cr19Ni10 | 这 4 种钢都是 18－8 铬镍奥氏体型不锈钢，它们的区别主要是含碳量级别不同，1Cr18Ni9 属高碳级，0Crl8Ni9 属低碳级，00Cr19Nilo 属超低碳级。碳含量的不同除影响机械性能外，会对钢的耐腐蚀性特别是产生晶间腐蚀的倾向产生很大影响。当含碳量超过 0.03% 时，不锈钢焊接后，在焊缝附近有可能产生晶间腐蚀。因而在有晶间腐蚀产生的条件下，1Crl8Ni9 一般不适于用作焊接结构材料。而 0Cr19Ni9 可用于薄截面尺寸的焊接件要较好解决防止晶间腐蚀问题，便是采用超低碳级的 00Cr19Ni10 钢，不过由于其含碳量低，钢的 $\sigma_b$ 与 $\sigma_s$ 均有所下降<br>这几种不锈钢的耐蚀性能是 在冷磷酸、硝酸及其他无机酸，多种盐及碱的溶液，有机酸，海水，蒸汽以及一系列石油产品中耐蚀性高。但对硫酸、盐酸、氢氟酸、氯、溴、碘，浓度大于 50% ～ 60% 的热磷酸，以及草酸、工业铬酸、熔融苛性钾及碳酸钠等化学稳定性差<br>0Crl8Ni9 抗高温氧化性能好，是在化工、原子能、食品设备中应用最广泛的不锈钢和耐热钢，除制作壳体外，还可作设备衬里、容器法兰衬环、紧固件、金属密封垫，还可制作 －196℃ 的深冷设备 |
| 1Crl8Ni9Ti | 1Crl8Ni9Ti 钢是在我国应用十分广泛的奥氏体不锈钢，钢中的 Ti 可以与碳形成稳定的碳化物 TiC，避免 $Cr_{23}C_6$ 在晶体上析出引起晶间腐蚀，所以焊接用的铬镍不锈钢常选用含钛的，但是钢中的 Ti 有可能与氮形成 TiN 夹杂物，当其呈链状分布时会使钢表面产生发纹，影响钢的表面质量，由于近年冶炼超低碳不锈钢的成本已大幅下降，用超低碳不锈钢取代含钛不锈钢已是一种趋势，所以在我国的钢板、棒材、钢管涉及不锈钢的材料标准中，虽然都保留了这种钢号，但是也都注明不推荐使用<br>1Crl8Ni9Ti 钢的室温、高温性能与 0Crl8Ni9 基本相似，使用场合也相同，工作温度 －196 ～ 600℃，用于抗空气氧化时可用到 800 ～ 850℃ |

| 钢　号 | 主要性能与应用 |
| --- | --- |
| 0Cr18Ni10Ti（321） | 0Cr18Ni10Ti 与 1Crl8Ni9Ti 相比含镍稍多，奥氏体组织较稳定，有较好的热强性和持久断裂塑性，适用于石油化工热交换器，耐蚀耐热构件，大型锅炉的过热器、再热器，其抗高温氧化温度为 705℃ |
| 0Crl7Ni12Mo2（316）<br>0Cr18Ni12Mo2Ti<br>00Crl7Ni14Mo2（316L）<br>0Crl9Ni13Mo3（317）<br>00Cr19Nil3Mo3（317L） | 这 5 种钢是 GB 150 推荐使用的含有钼元素的奥氏体铬镍不锈钢钢号，在 Cr－Ni 不锈钢中加入 Mo 后可提高钢在还原性介质中的耐蚀性 ，提高抗孔蚀和缝隙腐蚀能力，在这 5 种钢中 Mo 含量越高，碳含量越低耐蚀性越好<br>这 5 种钢可以承受任何常用形式的冷加工，如冷轧、冷拔、深冲、弯曲、卷边、胀管等。热加工则以超低碳的 00Crl7Nil4Mo2 和 00Crl9Nil3Mo3 钢最易，过热敏感性也低， 5 种钢均在固溶状态下使用<br>5 种钢的焊接性能很好 |

## 表 4－18　压力容器用高合金钢钢板的化学成分(摘自 GB 4237,GB 4238)

| 序号 | 牌　号 | 化　学　成　分(%) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Mo | 其　他 |
| 1 | 0Cr18Ni9(304) | ≤0.07 | ≤0.01 | ≤2.0 | ≤0.035 | ≤0.030 | 17.0～19.0 | 8.0～11.0 | － | |
| 2 | 0 Cr18Ni10Ti (321) | ≤0.08 | | | | | 17.0～19.0 | 9.0～12.0 | － | Ti≥5×C% |
| 3 | 0 Cr17Ni12Mo2 (316) | | | | | | 16.0～18.0 | 10.0～14.0 | 2.0～3.0 | |
| 4 | 0 Cr18Ni12Mo2Ti | | | | | | 16.0～19.0 | 11.0～14.0 | 1.8～2.5 | Ti=5×C%～0.07 |
| 5 | 0 Cr19Ni13Mo3(317) | | | | | | 18.0～20.0 | 11.0～15.0 | 3.0～4.0 | |
| 6 | 00 Cr19Ni10 (304L) | ≤0.03 | | | | | 18.0～20.0 | 8.0～12.0 | － | |
| 7 | 00 Cr17Ni14Mo2 (316L) | | | | | | 16.0～18.0 | 12.0～15.0 | 2.0～3.0 | |
| 8 | 00 Cr19Ni13Mo3 (317L) | | | | | | 18.0～20.0 | 11.0～15.0 | 3.0～4.0 | |
| 9 | 1 Cr18Ni9Ti | ≤0.12 | | | | | 17.0～19.0 | 8.0～11.0 | － | Ti≥5(C%－0.02)～0.08 |
| 10 | 00 Cr18Ni5Mo3Si2 | ≤0.03 | 1.3～2.0 | 1.0～2.0 | ≤0.03 | | 18.0～19.5 | 4.5～5.5 | 2.5～3.0 | N≤0.1 |
| 11 | 0 Cr13Al | ≤0.08 | ≤1.0 | ≤1.0 | | | 11.5～14.5 | － | － | Al=0.1～0.3 |
| 12 | 0Cr13 | | | | ≤0.035 | | 11.5～13.0 | － | － | |

**注**：1.国家质量技术监督局 1999 年颁布的《压力容器安全技术监察规程》(简称《容规》)第 11 条对压力容器专用钢材的磷硫含量的规定更为严格,即：P≤0.030%,S≤0.020%。本表中的 P、S 含量已超过《容规》规定,但材料标准未修订前仍视为有效。

2.序号 1～9 是奥氏体型钢；00 Cr18Ni5Mo3Si2是奥氏体－铁素体型钢；0 Cr13Al是铁素体型钢,0Cr13 是半马氏体型钢①。

3.1Cr18Ni9Ti是作为耐热钢板从 GB 4238 中摘引的,在 GB 150 中不推荐这一钢号。

① 将 0Cr13 归入马氏体型不锈钢是依据 GB 4237

表 4－19　压力容器用高合金钢钢板的力学性能和工艺性能

（摘自 GB 4237、GB 4238）

| 序号 | 钢　号 | 热处理状　态 | 拉伸试验 | | | 硬度试验 | | | 弯曲试验 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 屈服强度 $\sigma_{0.2}$ MPa | 抗拉强度 $\sigma_b$ MPa | 伸长率 $\delta_5$ (%) | HB | HRB | HV | 180° $d$——弯心直径 $a$——钢板厚度 |
| 1 | 0Cr18Ni9(304) | 固溶 | ≥205 | ≥520 | ≥40 | ≤187 | ≤90 | ≤200 | 不作 |
| 2 | 0 Crl8Ni10Ti(321) | | | | | | | | |
| 3 | 0 Crl7Ni12Mo2(316) | | | | | | | | |
| 4 | 0 Cr18Ni12Mo2Ti | | | ≥530 | ≥35 | | | | |
| 5 | 0 Cr19Nil3Mo3(317) | | | ≥520 | | | | | |
| 6 | 00 Cr19Ni10(304L) | 固溶 | ≥177 | ≥480 | ≥40 | | | | |
| 7 | 00 Cr17Nil4Mo2(316L) | | | | | | | | |
| 8 | 00 CrNi13Mo3(317L) | | | | ≥35 | | | | |
| 9 | 1 Cr18Ni9Ti | | ≥205 | ≥520 | ≥40 | | | | |
| 10 | 00 Cr18Ni5Mo3Si2 | | ≥390 | ≥590 | ≥20 | － | ≤30 | － | |
| 11 | 0 Cr13Al(405) | 退火 | ≥177 | ≥410 | ≥20 | ≤183 | ≤88 | ≤200 | $a<8$mm　$d=a$<br>$a\geq 8$mm6　$d=2a$ |
| 12 | 0 Crl3 | | ≥205 | | ≥20 | | | | $d=2a$ |

注：1. 304、321、316、317、405 和 1Cr18Ni9Ti 兼可作耐热钢钢板。

2. 表中所列钢板的许用应力见表 8－9。

在表 4－18 和表 4－19 所汇编的 12 个钢号中，序号 1～5 是低碳级的奥氏体不锈钢，序号 6～8 三个钢号是超低碳级的奥氏体不锈钢，连同 1Crl8Ni9Ti（序号 9）在内，这 9 种不锈钢的化学成分除碳含量有区别外，主要在铬、镍、钼含量上有所不同，而这些不同对钢板力学性能的影响并不很大，同时可以发现，屈服强度不高是这类钢的最大不足。

### （二）耐热钢

普通碳钢的机械强度在 350℃以上有极大的下降，而在 570℃以上又会发生显著的氧化，为了适应现代高温高压技术发展的需要，所以产生了耐热

钢。

耐热性是包括热安定性与抗热性的一个综合概念。所谓热安定性是指金属对高温气体($O_2$、$H_2S$、$SO_2$、$H_2$)腐蚀的抵抗能力,而抗热性则是指金属在高温下对机械载荷的抵抗能力。

提高钢的热安定性的途径是在钢中溶入铬、铝、硅等元素。这些合金元素在高温含氧气体作用下会在钢的表面生成一层结构复杂的氧化物膜($Cr_2O_3$、$Al_2O_3$、$SiO_2$),这层膜阻止了金属铁原子与高温腐蚀性气体的接触,从而提高了钢材耐高温气体腐蚀能力。

为了增加钢的高温强度,可在钢中溶入镍、锰、铝、铬、钨、钒等元素。其中的镍或锰可使钢材保持为具有较高再结晶温度的奥氏体组织结构。而铝、钨、钒等元素均可和钢中的碳形成比碳化铁稳定的碳化物,这些碳化物分散度很大,硬度极高,从而延缓或阻止了蠕变的进行,使钢材获得较高的高温强度。

在表 4 – 18 和表 4 – 19 所汇编的 12 个钢号中,有 5 个钢号的钢板同时纳入了 GB 4238(耐热钢板),它们是 0Cr18Ni9,0Cr18Ni10Ti,0Cr17Ni12Mo2,0Cr19Ni13Mo3 和 0Crl3Al。

## 第五节　压力容器用钢板的检验

根据规定,用于制造压力容器的钢板在入库和使用前,容器制造厂应根据材料质量证明书进行表 4 – 20 所规定的检验。

表 6-20　用于制造压力容器的钢板入库和使用前的检验项目（由材料质量证明书提供）

| 钢板牌号 | 钢板标准号 | 需提供的化学成分 | 需提供的力学和工艺性能内容 | | | | | | | | | 超声波探伤 | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 屈服点 $\sigma_s$ 或 $\sigma_{0.2}$ | 抗拉强度 $\sigma_b$ | 伸长率 $\delta_5$ | 常温 $A_{KV}$ | 0℃ $A_{KV}$ | −20℃或−20℃以下 $A_{KV}$ | 弯曲试验 | 硬度 | 其　他 | | |
| Q235—B | GB 700—88 | C、Si、Mn、P、S | ○ | ○ | ○ | ○ | | | ○ | | | | |
| Q235—C | GB 912—89 | | ○ | ○ | ○ | | ○ | | ○ | | | | |
| Q235—D | GB 3274—88 | | ○ | ○ | ○ | | | ○ | ○ | | | | |
| 10 | GB 699—88 GB 711—89 | C、Si、Mn、P、S、Ni、Cr、Cu | | ○ | ○ | ◇ | | | ○ | | | | 表 6-1 表 6-2 |
| 15 | | | | | | | | | | | | | |
| 20 | | | | | | | | | | | | | |
| 锅用 B 级 | GB 712—88 | C、Si、Mn、P、S | ○ | ○ | ○ | | ○ | | ○ | | | | |
| 20R | GB 6654—1996 | C、Si、Mn、P、S | ○ | ○ | ○ | ○ | | | ○ | | | | |
| 16MnR | | | ○ | ○ | ○ | ○ | | ◇ | ○ | | | | |
| 15MnVR | | C、Si、Mn、P、S、V | | | | | | | | | | | |
| 15MnVNR | | C、Si、Mn、P、S、V、N | ○ | ○ | ○ | ○ | | | ○ | | 厚度大于 20mm 钢板、协议进行高温拉伸试验 | ◇ | 表 6-8 表 6-9 |
| 18MnMoNbR | | C、Si、Mn、P、S、Mo、Nb | | | | | | | | | | | |
| 13MnNiMoNbR | | C、Si、Mn、P、S、Ni、Cr、Mo、Nb | ○ | ○ | ○ | | ○ | | ○ | | | | |
| 15CrMoR | | C、Si、Mn、P、S、Cr、Mo | ○ | ○ | ○ | ○ | | | ○ | | | | |
| 14Cr1MoR | GB 150 附录 A | C、Si、Mn、P、S、Cr、Mo | | | | | | | | | | | |
| 07MnCrMoVR | | C、Si、Mn、P、S、Cr、Mo、V、Ni、B | ○ | ○ | ○ | | | ◇ | ○ | | | | 表 6-11 表 6-12 |
| 12Cr2Mo1R | GB 150 附录 H | C、Si、Mn、P、S、Cr、Mo | ○ | ○ | ○ | ○ | | | ○ | | | | |
| 07MnNiCrMoVDR | GB 150 附录 A | C、Si、Mn、P、S、Cr、Mo、V、B | ○ | ○ | ○ | | | ◇ | ○ | | | | |
| 16MnDR | GB 3531—1996 | C、Si、Mn、P、S、Al | | | | | | | | | | | |
| 15MnNiDR | | C、Si、Mn、P、S、Ni、V、Al | ○ | ○ | ○ | | | ◇ | ○ | | 可协议提高冲击功规定值 | ◇ | 表 6-13 表 6-14 |
| 09MnNiDR | | C、Si、Mn、P、S、Ni、Nb、Al | | | | | | | | | | | |
| 奥氏体型铬镍（钼）不锈钢 | GB 4237　92 GB 4238 −92 | C、Si、Mn、P、S、Cr、Ni(Mo、Ti) | ○ | ○ | ○ | | | | | ○ | | | 表 6-18 表 6-19 |
| 00Cr18Ni5Mn3Si2 | | | | | | | | | | | | | |
| 0Cr13Al | | C、Si、Mn、P、S、Cr、Al | ○ | ○ | ○ | | | | ○ | ○ | | | |
| 0Cr13 | | C、Si、Mn、P、S、Cr | | | | | | | | | | | |

注：1. 奥氏体型铬镍（钼）不锈钢包括：304、321、316、317、304L、316L、317L、0Cr18Ni12Mo2Ti、1Cr18Ni9Ti 9 个钢号；

2. ◇表示钢板出厂时必须提供的，○表示协议检验的。

# 第六节　锻件与紧固件

## 一、锻件

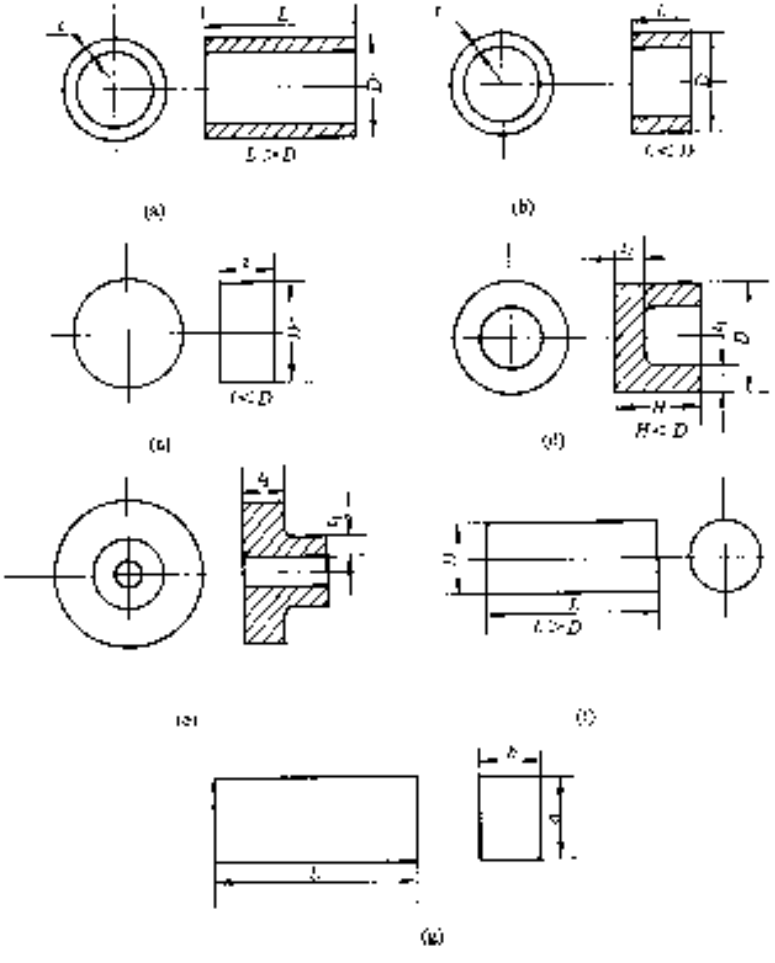


图 4－12　锻件形状与名称

**(一)锻件的名称和形状**

锻件按形状称其名(参看图 4－12),共六种,图 4－12(a)为筒形,图 4－12(b)为环形,图 4－12(c)为饼形,图 4－12(d)为碗形,图 4－12(e)为长颈法兰锻件,图 4－12(f)。(g)为条形(截面为圆形或矩形)锻件。

**(二)锻件的分类与应用**

锻件分为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ四个级别,每个级别的检验项目按表 4－20 的规定。

压力容器上使用的锻件不得低于Ⅱ级,当锻件的截面尺寸大于 300mm 时,或者是使用该锻件的容器盛装极度或高度危害的介质,且锻件截面尺寸达 50mm 时,锻件级别不得低于Ⅲ级。

设备总图的技术条件中应注明锻件级别,验收设备时应查验锻件质量证明书。证明书上的化学成分与力学性能均应符合表 4－21,表 4－22,表 4－23 规定。

在化工设备上锻件主要用于容器法兰、平盖、整锻件补强用元件等,表 4－22A 是摘自 JB 4726－2000 中的 6 个钢号锻件的化学成分及其力学性能(JB 4726 共推荐 11 个钢号),其中除 35 号钢外,均是容器法兰(JB/T 4700－2000)中规定使用的。

表 4－21　锻件的分级

| 锻件级别 | 检　验　项　目 | 检　验　数　量 |
|---|---|---|
| Ⅰ | 硬度(HB) | 逐件检查 |
| Ⅱ | 拉伸($\sigma_b$、$\sigma_{0.2}$、$\sigma_5$) | 同治炼炉号、同炉热处理的锻件组成一批,每批抽检一件 |
| Ⅲ | 拉伸($\sigma_b$、$\sigma_{0.2}$、$\sigma_5$) | |
| | 超声检测 | 逐件检查 |
| Ⅳ | 拉伸($\sigma_b$、$\sigma_{0.2}$、$\sigma_5$) | 逐件检查 |
| | 超声检测 | 逐件检查 |

表 4 – 22

A.碳素钢与低合金钢锻件的化学成分(摘自 JB/T 4726 – 2000)

| 序号 | 钢 号 | 化学成分(%) | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | C | Si | Mn | Mo | Cr | V | Nb | P | S | Ni | Cu |
| | | | | | | | | | ≤ | | | |
| 1 | 20 | 0.17 ~ 0.23 | 0.17 ~ 0.37 | 0.60 ~ 1.00 | – | ≤025 | – | – | 0.030 | 0.020 | 0.25 | 0.25 |
| 2 | 35 | 0.32 ~ 0.38 | 0.17 ~ 0.37 | 0.50 ~ 0.80 | – | ≤0.25 | – | – | 0.030 | 0.020 | 0.25 | 0.25 |
| 3 | 16Mn | 0.13 ~ 0.19 | 0.20 ~ 0.60 | 1.20 ~ 1.60 | – | ≤0.30 | – | – | 0.030 | 0.020 | 0.30 | 0.25 |
| 4 | 20MnMo | 0.17 ~ 0.23 | 0.17 ~ 0.37 | 1.10 ~ 1.40 | 0.20 ~ 0.35 | ≤0.30 | – | – | 0.025 | 0.015 | 0.30 | 0.25 |
| 5 | 15CrMo | 0.12 ~ 0.18 | 0.10 ~ 0.60 | 0.30 ~ 0.80 | 0.45 ~ 0.65 | 0.80 ~ 1.25 | – | – | 0.030 | 0.020 | 0.30 | 0.25 |
| 6 | 12Cr2Mo1 | ≤0.15 | ≤0.50 | 0.30 ~ 0.60 | 0.90 ~ 1.10 | 2.00 ~ 2.50 | – | – | 0.025 | 0.015 | 0.30 | 0.25 |

B.碳素钢与低合金钢锻件的力学性能(摘自 JB/T 4126 – 2000)

| 序号 | 钢 号 | 公称厚度 mm | 热处理状态 | 回火温度 ℃ ≥ | 拉伸试验 | | | 冲击试验 | | 硬度试验 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $\sigma_b$ MPa | $\sigma_s$,MPa ≥ | $\delta_5$(%) ≥ | 试验温度 ℃ | $A_{KV}$/J ≥ | HB |
| 1 | 20 | ≤200 | N | – | 390 ~ 540 | 215 | 24 | 20 | 34 | 106 ~ 159 |
| 2 | 35 | ≤100 | N | – | 510 ~ 670 | 265 | 181 | 20 | 24 | 136 ~ 200 |
| | | > 100 ~ 300 | N,N + T | 590 | 490 ~ 640 | 245 | 18 | 20 | 24 | 130 ~ 190 |
| 3 | 16Mn | ≤300 | N,N + T | 600 | 450 ~ 600 | 275 | 20 | 0 | 31 | 121 ~ 178 |
| 4 | 20MnMo | ≤300 | Q + T | 600 | 530 ~ 700 | 370 | 18 | 0 | 34 | 156 ~ 208 |
| | | > 300 ~ 500 | | | 510 ~ 680 | 350 | 18 | 0 | 34 | 136 ~ 201 |
| | | > 500 ~ 700 | | | 490 ~ 660 | 330 | 18 | 0 | 34 | 130 ~ 196 |
| 5 | 15CrMo | ≤300 | N + T | 620 | 440 ~ 610 | 275 | 20 | 20 | 34 | 118 ~ 180 |
| | | > 300 ~ 500 | Q + T | | 430 ~ 600 | 255 | 20 | 20 | 34 | 115 ~ 178 |
| 6 | 12Cr2Mo1 | ≤300 | N + T | 680 | 510 ~ 680 | 310 | 18 | 20 | 41 | 136 ~ 201 |
| | | > 300 ~ 500 | Q + T | | 500 ~ 670 | 300 | 18 | 20 | 41 | 133 ~ 200 |

注:1.根据需方要求,20 钢锻件 20℃冲击改作 0℃冲击,冲击功 $A_{KV} \geqslant 27J$。

2.当附加保证模拟焊后热处理试样的力学性能时,回火温度可另行规定。

除碳素钢与低合金钢锻件外,还有低温用钢锻件(JB/T 4727 – 2000)和不锈钢锻件 JB/T 4728 – 2000),表 4 – 23 给出了部分不锈钢锻件的力学性能。

表 4－23　不锈钢锻件的力学性能(摘自 JB/T 4728－2000)

| 钢　号 | 公称厚度 mm | 热处理状态 | $\sigma_b$ MPa | $\sigma_{0.2}$ MPa | $\delta_5$ (%) | HB |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | ≥ | | | |
| 0Cr13 | ≤100 | A(800～900℃缓冷) | 410 | 205 | 20 | 110～183 |
| 0Cr18Ni9(304) | ≤100 | S(1010～1150℃快冷) | 520 | 205 | 35 | 139～187 |
| | >110～200 | | 490 | 205 | 35 | 131～187 |
| 00Cr19Ni10(304L) | ≤100 | S(101～1150℃快冷) | 480 | 175 | 35 | 128～187 |
| | >100～200 | | 450 | 175 | 35 | 121～187 |
| 0Cr17Ni12Mo2(316) | ≤100 | S(101～1150℃快冷) | 520 | 205 | 35 | 139～187 |
| | >100～200 | | 490 | 205 | 35 | 131～187 |
| 00Cr17Ni14Mo2(316L) | ≤100 | S(101～1150℃快冷) | 480 | 175 | 35 | 128－187 |
| | >100～200 | | 450 | 175 | 35 | 121～187 |
| 0Cr18Ni10Ti(321) | ≤100 | S(920～1150℃快冷) | 520 | 205 | 35 | 139～187 |
| | >100～200 | | 490 | 205 | 35 | 131～187 |

## 二、紧固件

在压力容器中,紧固件主要用于法兰连接,关于法兰连接有两个标准,一个是容器法兰连接标准,另一个是管法兰连接标准,在这两个标准中对紧固件的型式、材料及选用均作了规定,这些规定将在第十章中介绍,这里仅就紧固件材料方面的基础知识作一简要说明,以便更好地理解和查用上述的两个标准。

### (一)紧固件分类

紧固件有专用级和商品级两类。专用级紧固件是由专用的材料制造的螺栓、螺柱、螺母,这些材料有指定的钢号,必须保证的化学成分和力学性能以及热处理规定。商品级紧固件不同于专用级紧固件的是,它不是借助于紧固件所用材料来规范其力学性能,而是用紧固件制造好以后所具备的部分力学性能来标记紧固件的性能等级。不同性能等级的紧固件有不同的力学性能要求,所以对于商品级紧固件来说,关心的不是制造紧固件所用材料的力学性能,而是要了解所选用的紧固件具有什么样的性能等级。下面就分别来讨论专用级紧固件与商品级紧固件。

## (二)专用级紧固件

按照 GB 150 的规定,压力容器专用级螺柱用钢给出了 15 个钢号,它们的力学性能应满足表 4 – 24 规定。在这 15 个钢号中,有 7 个被纳入了压力容器法兰连接紧固件标准(JB/T 4707 – 2000),在管法兰连接中大量使用的是商品级紧固件,只有在必须时才采用表 4 – 24 中的 35 CrMoA,25 Cr2MoVA,0 Cr18Ni9和 0 Crl7Ni12Mo2四种钢号制造的螺柱(HG 20613)。在上述两个法兰连接标准中与螺柱配用的螺母材料可参看第十章表 10 – 15 和表 10 – 31。

表 4 – 24　压力容器螺柱用钢的力学性能

| 序号 | 钢　号 | 标准号 | 热处理状态 | 回火温度℃ | 规　格 mm | $\sigma_b$ MPa | $\sigma_s(\sigma_{0.2})$ MPa | $\delta_5$(%) | $A_{KV}$ J |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 不　小　于 | | | |
| 1 | Q235 – A | GB 700 | 热轧 | | ≤40 | 375 | 225 | 26 | |
| 2 | 35 | JB 4726 | 正火 | | ≤100 | 510 | 265 | 18 | 20 |
| 3 | 40MnB | GB 3077<br>JB 4707<br>GB 150 | 淬火 + 回火 | ≥550 | ≤M22 | 805 | 685 | 13 | 34 |
| | | | | | M24 ~ M36 | 765 | 635 | | |
| 4 | 40MnVB | | 淬火 + 回火 | ≥550 | ≤M22 | 835 | 735 | 2 | 34 |
| | | | | | M24 ~ M36 | 805 | 685 | | |
| 5 | 40Cr | GB 3077<br>JB 4707<br>GB 150 | 淬火 + 回火 | ≥550 | ≤M22 | 805 | 685 | 13 | 14 |
| | | | | | M24 ~ M36 | 765 | 635 | | |
| 6 | 30CrMoA | | 淬火 + 回火 | ≥600 | ≤M22 | 700 | 550 | 15 | 61 |
| | | | | | M24 ~ M56 | 660 | 500 | | |
| 7 | 35CrMoA | | 淬火 + 回火 | ≥560 | ≤M22 | 835 | 735 | 13 | 54 |
| | | | | | M24 ~ M80 | 805 | 685 | | |
| 8 | 35CrMoVA | | | | M85 ~ M105 | 735 | 590 | | 47 |
| | | | 淬火 + 回火 | ≥600 | M52 ~ M105 | 835 | 735 | 12 | 47 |
| 9 | 25Cr2MoVA | | | | M110 ~ M140 | 785 | 665 | | |
| | | | 淬火 + 回火 | ≥620 | ≤M48 | 835 | 735 | 14 | 47 |
| 10 | 40CrNiMoA | | | | M57 ~ M105 | 805 | 685 | | |
| | | | | | M110 ~ M140 | 735 | 590 | | |
| | | | 淬火 + 回火 | ≥520 | M52 ~ M140 | 930 | 825 | 12 | 54 |

| 序号 | 钢　号 | 标准号 | 热处理状态 | 回火温度℃ | 规　格 mm | $\sigma_b$ MPa | $\sigma_s(\sigma_{0.2})$ MPa | $\delta_5$(%) | $A_{KV}$ J |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | 不　小　于 | | | |
| 11 | 1Cr5Mo | GB 1221 | 淬火＋回火 | ≥650 | ≤M48 | 590 | 390 | 18 | 34 |
| 12 | 2Cr13 | GB 12201 | 淬火＋回火 | ≥600 | ≤M27 | 635 | 440 | 20 | |
| 13 | 0Cr18Ni9 | GB 1220 | 固溶 | | ≤M48 | 520 | 205 | 40 | |
| 14 | 0Cr18Ni10Ti | GB 1220 | 固溶 | | ≤M48 | 520 | 205 | 40 | |
| 15 | 0Cr18Ni12Mo2 | GB 1220 | 固溶 | | ≤M48 | 520 | 205 | 40 | |

注：1.表中序号 3～10 合金结构钢的性能数据与 GB 3077 不尽相同，这是因为 JB%4707 和 GB 150 对它们作了调整，根据 GB 3077 规定，这种调整是允许的。

2.本表规定与容器法兰表 10－15(法兰、垫片、螺柱、螺母匹配表)和管法兰表 10－31(管法兰用紧固件)中的规定是一致的并稍有扩展。采用法兰标准时仍以表 10－15 和表 10－31 为准。

### (三)商品级紧固件

商品级紧固件是以紧固件的性能等级代替材料牌号。

1.螺栓、螺钉、螺柱的性能等级

螺栓(包括螺钉、螺柱，下同)的性能等级代号是用由“·”隔开的两部分数字组成，例如 3·6，9·8，12·9 等。如果将其视为一带有小数的数字时，则此数字的整数部分表示的是螺栓公称抗拉强度值(MPa)的 1/100，连同小数点的小数则表示螺栓公称屈服点($\sigma_s$ 或 $\sigma_{0.2}$)与公称抗拉强度($\sigma_b$)的比值(简称屈强比)。据此，性能等级为 3.6 的螺栓则表示此螺栓的公称抗拉强度是 300MPa，屈强比是 0.6，因此螺栓的公称屈强点是 180MPa。

商品级螺栓、螺钉和螺柱共有 10 个性能等级，其中屈强比为 0.6 的 3 个，即 3·6，4·6，5·6；屈强比为 0·8 的有 5 个，即 4·8，5·8，6·8，8·8，9·8；屈强比为 0.9 的有 2 个，即 10·9，12·9。

就钢材的力学性能而言，低碳钢的屈服点低、屈强比小，但它具有良好的塑性、性能等级 3·6，4·6，5·6 三种螺栓一般可用低碳钢制造。随着钢中碳含量增加，钢材屈服强度提高，但同时材料的屈强比也往往跟着增大，并损失部分塑性。性能等级 4·8，5·8，6·8 三种螺栓一般用中碳钢制造，其中 6·8 级螺栓的最小伸长率应控制在 8% 以上。性能等级为 8·8 的螺栓具有较好的综合机械性能，一般用低碳合金钢或中碳钢制造并经淬火加回火处理。性能等级更高的螺栓，其最小伸长率也必须保证在 8% 以上。商品级螺栓、螺钉和螺柱的力学性能应符合表 4－25 之规定。

## 表 4－25　螺栓、螺钉和螺柱的力学性能

| 机械性能 | | | 性能等级 | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 3·6 | 4·6 | 4·8 | 5·6 | 5·8 | 6·8 | 8·8 ≤M16 | 8·8 >M16 | 9·8 | 10·9 | 12·9 |
| 抗拉强度 $\sigma_b$/MPa | | 公称 | 300 | 400 | | 500 | | 600 | 800 | 800 | 900 | 1000 | 1200 |
| | | min | 330 | 400 | 420 | 500 | 520 | 600 | 800 | 830 | 900 | 1040 | 1220 |
| 维氏硬度 $HV_3$ 30 | | min | 95 | 120 | 130 | 155 | 160 | 190 | 250 | 255 | 290 | 320 | 385 |
| | | max | 250 | | | | | | 320 | 335 | 336 | 380 | 435 |
| 布氏硬度 HB $p=30D^2$ (HB≤140 时，$p=10D^2$) | | min | 90 | 114 | 124 | 147 | 152 | 181 | 238 | 242 | 276 | 304 | 366 |
| | | max | 242 | | | | | | 304 | 318 | 342 | 361 | 414 |
| 洛氏硬度 HR | min | HRB | 52 | 67 | 70 | 80 | 83 | 89 | – | | | | |
| | | HRC | – | | | | | | 22 | 23 | 28 | 32 | 39 |
| | max | HRB | 100 | | | | | | – | | | | |
| | | HRC | – | | | | | | 32 | 34 | 37 | 39 | 44 |
| 表面硬度 $HV_{0.3}$ | | max | – | | | | | | | | | | |
| 屈服点 $\sigma_s$/MPa | | 公称 | 180 | 240 | 320 | 300 | 400 | 480 | | | | | |
| | | min | 190 | 240 | 340 | 300 | 420 | 480 | | | | | |
| 屈服强度 $\sigma_{0.2}$/MPa | | 公称 | – | | | | | | 640 | 640 | 720 | 900 | 1080 |
| | | min | – | | | | | | 640 | 660 | 720 | 940 | 1100 |
| 保证应力 | $S_p/\sigma_{smin}$ 或 $S_p/\sigma_{0.2min}$ | | 0.94 | 0.94 | 0.91 | 0.94 | 0.91 | 0.91 | 0.91 | 0.91 | 0.91 | 0.88 | 0.88 |
| | $S_p$/MPa | | 180 | 230 | 310 | 280 | 380 | 440 | 580 | 600 | 660 | 830 | 970 |
| 伸长率 $\delta_5$(%) | | min | 25 | 22 | 14 | 20 | 10 | 8 | 12 | 12 | 10 | 9 | 8 |
| 楔负载强度 | | | 对螺栓和螺钉(不包括螺柱)的数值等于最小抗拉强度见 5.2 条 | | | | | | | | | | |
| 冲击吸收功 $A_{KV}$/J | | min | – | | | 25 | – | | 30 | 30 | 25 | 20 | 15 |
| 头部紧固性 | | | 在头部及钉杆与头部交接的圆角处不应产生任何裂缝 | | | | | | | | | | |
| 螺纹未脱碳层的最小高度 $E$ | | | – | | | | | | $\frac{1}{2}H_1$ | | | $\frac{2}{3}H_1$ | $\frac{3}{4}H_1$ |
| 全脱碳层的最大深度 $G$/mm | | | – | | | | | | 0.015 | | | | |

注：1.8·8 级第二栏(>M16)，对钢结构用螺栓为≥M12。

2.9·8 级仅适用于螺纹直径≤16mm 的规格。

3 当屈服点 $\sigma_s$ 不能测定时，允许以测量屈服强度 $\sigma_{0.2}$ 的方法代替。

用 0Cr18Ni9 或 00Cr18Ni10 等不锈钢制造的商品级螺栓，其性能等级有 A2－50 和 A2－70，代号后边的数字表示螺栓公称抗拉强度（MPa）的 1/10。

2.螺母的性能等级

公称高度≥0.8$D$（螺纹有效长度≥0.6$D$）的螺母，用螺栓性能等级标记中的第一部分数字标记，该螺栓为可与该螺母相配螺栓中最高性能等级的螺栓。例如与 8·8 级螺栓相配的螺母其性能等级为 8。

在管法兰连接中，其商品级紧固件的性能等级为 8·8，A2－50 或 A2－70。详见第十章表 10－31。

# 第七节　铸　铁

## 一、铸铁的分类

从化学成分上看，铸铁和碳钢一样也是铁碳合金，只是铸铁中碳与硅的含量均高于钢，对硫和磷等杂质的控制也比钢要松一些。普通铸铁的化学组成如下：碳 2%～4.5%，硅 0.5%～3%、锰 0.5%～1.5%；磷 0.1%～1.0%，硫不大于 0.15%。铸铁中也可溶入某些合金元素形成合金铸铁。从组织结构上看，铸铁是由钢的基体（金属基体）和散布在其中的（非金属）石墨所组成。

铸铁的性能，尤其是抗拉强度、塑性等，主要由金属基体的组织以及非金属石墨的形状、大小和分布情况来决定。

按照石墨化程度的大小和热处理方法的不同，铸铁的金属基体可以是铁素体、铁素体＋珠光体、珠光体、贝氏体、回火马氏体。所以即使是含碳量相同的铸铁，它们的机械性能也会因石墨化程度的不同而显示出极大的差异。石墨化程度越大，基体组织中 $Fe_3C$ 将越少，铸铁的强度和硬度也越低。就石墨的形状、数量和分布来说，细小并互相隔开的球状石墨比起粗大的片状石墨对金属基体的割裂程度显然要小得多，所以石墨呈球状的铸铁比起石墨呈

片状的铸铁其机械性能要好得多。

铸铁一般分为普通铸铁与合金铸铁两大类。普通铸铁包括:灰铸铁(GB 9439－88),球墨铸铁(GB 1348－88)和可锻铸铁(GB 9440－88)。合金铸铁包括:耐蚀铸铁(GB 8491－87)、耐热铸铁(GB 9437－88)和耐磨铸铁。

## 二、灰铸铁

### (一)灰铸铁的牌号、力学及工艺性能

1.加特征与牌号

灰铸铁的断面呈暗灰色,一般含碳量为 2.7%～4.0%,硅含量为 1%～3%,其中将近 80%的碳以片状石墨析出。石墨强度极低,它破坏了基体组织的连续性,所以灰铸铁的强度不高,脆性也较大,但耐磨性好。与其他金属材料相比,灰铸铁有优良的铸造性能、减振性、最小的缺口敏感性和良好的被切削性。灰铸铁件生产工艺简单,价格低廉,在工程中大量应用。

灰铸铁牌号用 HT(灰铸铁的汉语拼音字首)加上它的用单铸试棒作出的最低抗拉强度(单位为 MPa)组成,如 HT150、HT250 等。

2.力学性能

灰铸铁的抗拉强度与铸件壁厚有关,表 4－26 给出的是各种牌号铸铁、不同壁厚的铸件能够达到的抗拉强度参考值。当用一定牌号的铁水浇注壁厚均匀而形状简单的铸件时,由壁厚变化所造成的抗拉强度的变化可以从表 4－26 得到参考性数据。当铸件壁厚不均匀或有型芯时,该表仅能给出不同壁厚处的大致抗拉强度值,铸件设计应根据关键部位的实测值进行。

表 4－26　铸件的抗拉强度(GB 9439－88)

| 牌　号 | 铸件壁厚/mm | $\sigma_b$/MPa(≥) | 牌　号 | 铸件壁厚/mm | $\sigma_b$/MPa(≥) |
|---|---|---|---|---|---|
| HT100 | >2.5～10 | 130 | HT250 | >2.5～10 | 270 |
| | >10～20 | 100 | | >10～20 | 240 |
| | >20～30 | 90 | | >20～30 | 220 |
| | >30～50 | 80 | | >30～50 | 200 |

| 牌　号 | 铸件壁厚/mm | $\sigma_b$/MPa(≥) | 牌　号 | 铸件壁厚/mm | $\sigma_b$/MPa(≥) |
|---|---|---|---|---|---|
| HT150 | >2.5~10 | 175 | HT300 | >10~20 | 200 |
| | >10~20 | 145 | | >20~30 | 250 |
| | >20~30 | 130 | | >30~50 | 230 |
| | >30~50 | 120 | | | |
| HT200 | >2.5~10 | 220 | HT350 | >10~20 | 340 |
| | >10~20 | 195 | | >20~30 | 290 |
| | >20~30 | 170 | | >30~50 | 260 |
| | >30~50 | 160 | | | |

3.工艺性能

铸造　灰铸铁凝固温度范围较窄,熔点较低,有较好的流动性。铸造时由于石墨化时,体积的膨胀补偿掉冷却结晶时的收缩量,所以铸造收缩率只有0.8%~1%,高强度孕育铸铁可达1.5%。

热处理

(1)消除内应力的人工时效处理,加热温度500~550℃,保温时间4~8h,缓冷,可消除内应力90%以上。

(2)改善切削加工性的退火,加热至850~950℃,保温2~5h,使渗碳体分解,随炉冷却至400℃后空冷。

(二)灰铸铁的应用

1.一般应用

使用灰铸铁要扬长避短,仅提以下三点。

(1)高温生长性,灰铸铁不宜在350~400℃以上长期使用,否则将发生“长大”现象(参看本节耐热铸铁),长大了的铸件,机械性能急剧下降,所以蒸汽管路中铸铁最高使用温度不要超过300℃。

(2)灰铸铁的减振性优于钢,球墨铸铁和可锻铸铁,低牌号灰铸铁又优于高牌号灰铸铁,所以灰铸铁适用作机座等零件。

(3)灰铸铁的缺口敏感性比钢低很多,加上有较高的抗剪切强度和较好的耐磨性,所以灰铸铁用作疲劳应力较低的轴系材料比较合适。

2.用于压力容器

灰铸铁可以用于压力容器，但应遵守以下条件。

(1)铸铁牌号必须符号国家标准，并在产品质量证明书上注明铸造选用的材料牌号。

(2)不得用于盛装毒性程度为极度、高度和中度危害的介质以及设计压力大于等于 0.15MPa 的易燃介质压力容器的受压元件也不得用于管壳式余热锅炉的受压元件和移动式压力容器的受压元件。

(3)设计压力不得大于 0.8MPa，设计温度范围为 0～250℃。

(4)受压元件强度设计许用应力为设计温度下的抗拉强度除以安全系数 10.0。

## 三、球墨铸铁

球墨铸铁简称球铁，其基体中的石墨呈球状，对削弱基体和造成应力集中的作用较小，因而能充分发挥基体的作用，其力学性能优于灰铸铁，同时也具有灰铸铁的一系列优点，如良好的铸造性、减摩性、切削加工性和低的缺口敏感性等，甚至在某些性能方面可与锻钢相媲美如疲劳强度大致与中碳钢相近，耐磨性优于表面淬火钢等。

(一)牌号与力学性能

球墨铸铁的牌号以“球铁”的汉语拼音“QT”为首，后边跟两组数字，第一组三位数是球墨铸铁单铸试块的强度极限，第二组数字是该单铸试块的延伸率，详见表 4－27。由该表不难看出，显示在球墨铸铁牌号上的力学性能，是和球墨铸铁的基体组织密切有关的，基体组织为铁素体时，球墨铸铁的强度最低，但却具有一定的塑性，甚至还能承受一定的冲击值(表 4－27A)。如果球墨铸铁的基体组织为贝氏体或回火马氏体时，铸铁的 $\sigma_b$ 虽可高达 900MPa，但其延伸率却只有 2%。

顺便指出，球墨铸铁可以焊接，焊前应将铸件预热到 750～760℃(电弧焊)或 490～530℃(气焊)，焊后缓冷 70～100℃/h。为防止渗碳的形成，可用碳硅含量稍高的球铁焊条，焊缝中的镁应大于 0.035%。

表 4－27　球墨铸铁单铸试块的力学性能(GB 1348－88)

| 牌　号 | $\sigma_b$ MPa | $\sigma_{0.2}$ MPa | $\delta$(%) | 供　参　考 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | HB | 基体组织 |
| | 不　小　于 | | | | |
| QT 400－181 | 400 | 250 | 181 | 130～180 | 铁素体 |
| QT 400－15 | 400 | 250 | 15 | 130～180 | 铁素体 |
| QT 450－10 | 450 | 310 | 10 | 160～210 | 铁素体 |
| QT 500－7 | 500 | 320 | 7 | 170～230 | 铁素体＋珠光体 |
| QT 600－3 | 600 | 370 | 3 | 190～270 | 铁素体＋珠光体 |
| QT 700－2 | 700 | 420 | 2 | 225～305 | 铁素体 |
| QT 800－2 | 800 | 480 | 2 | 245～335 | 铁素体或回火组织 |
| QT 900－2 | 900 | 600 | 2 | 280～360 | 贝氏体或回火马氏体 |

表 4－27A　单铸试件 V 型缺口试样的冲击值(GB 1348－88)

| 牌　号 | 最小冲击值 $A_{KV}$/J | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 23℃±5℃ | | －20℃±2℃ | |
| | 三个试样平均值 | 个　别　值 | 三个试样平均值 | 个　别　值 |
| QT 400－18 | 14 | 11 | － | － |
| QT 400－18L | － | － | 12 | 9 |

注 字母 L 表示该牌号用在低温时。

**(二)球墨铸铁在压力容器上的应用**

用于压力容器时应满足的以下条件。

①牌号必须符合国家标准,并在产品质量证明书上注明选用的材料牌号。

②不得用于盛装毒性为极度、高度和中度危害的介质以及设计压力大于等于 0.15MPa 的易燃介质压力容器的受压元件,也不得用于管壳式余热锅炉的受压元件和移动式压力容器的受压元件。

③设计压力不得大于 1.6MPa,设计温度范围 －10～350℃。

④受压元件强度设计的许用应力,取设计温度下抗拉强度除以安全系数 8.0。

## 四、可锻铸铁

### (一)组织结构、分类与性能

可锻铸铁是由白口铸铁在固态下经长时间石墨化退火而得到的具有团絮状石墨的一种铸铁。铸铁中的石墨是在退火过程中通过渗碳体的分解($Fe_3C \longrightarrow 3Fe + C$)而形成的,因其形成条件不同,所以其组织形态也不同。在退火过程中,在通过共析反应时采用不同的冷却速度可以得到两种不同的基体组织,即铁素体和珠光体。它们对应的名称就叫做铁素体可锻铸铁(牌号用 KTH 为首)和珠光体可锻铸铁(牌号以 KTZ 为首)。

可锻铸铁的力学性能列于表 4 – 28。

与灰铸铁相比,可锻铸铁不但有较高的强度,并且还有较高的韧性和塑性,其延伸率最高可达 12%。由于它的含硅量比灰铸铁低,所以铁水的流动性差,冷却收缩量大,其铸造性能不如灰铸铁。可锻铸铁的被切削性、减振性和耐磨性均不及灰铸铁但优于钢。珠光体可锻铸铁可以通过淬火处理的加热使碳重溶,这样可以获得很高的硬度,使其耐磨性达到某些合金钢的水平。

可锻铸铁不能进行压力加工,切勿因名称引起误解。可锻铸铁的耐蚀性与球墨铸铁相近。

表 4 – 28　锻铸铁力学性能(GB 9440 – 88)

| 分　类 | 牌　号 | | 试样直径 $d$ mm | $\sigma_b$ MPa | $\sigma$ 0.2MPa | $\delta_5$ (%) ($L_0 = 3d$) | HB |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | A | B | | | | | |
| 铁素体可锻铸铁 | KTH 300 – 06 | | 12 或 15 | 300 | 200 | 6 | ≤150 |
| | | KTH 330 – 08 | | 330 | 200 | 8 | ≤150 |
| | KTH 350 – 10 | | | 350 | 200 | 10 | ≤150 |
| | | KTH 370 – 12 | | 370 | 200 | 12 | ≤150 |
| 珠光体可锻铸铁 | KTZ 450 – 06 | | 12 或 15 | 450 | 270 | 6 | 150 ~ 200 |
| | KTZ 550 – 04 | | | 550 | 340 | 4 | 180 ~ 250 |
| | KTZ 650 – 02 | | | 650 | 430 | 2 | 210 ~ 260 |
| | KTZ 700 – 02 | | | 700 | 530 | 2 | 240 ~ 290 |

注:B 系列为推荐牌号。

（二）应用

可锻铸铁适用于大批量生产的动态载荷下要求塑性和韧性较高，壁厚30mm以下的中小零件，如管件、弯头、三通、放水阀、阀壳等。可锻铸铁用于压力容器时必须遵从的条件与球墨铸铁相同。

## 五、耐蚀铸铁

耐蚀铸铁（牌号ST为首）的化学和电化学腐蚀原理以及提高耐腐蚀性的途径，基本上与不锈耐酸钢相同，也是借助加入大量的Si、Cr、Ni、Cu、Al等合金元素以提高铸铁基体组织的电位，并使铸铁表面形成一层致密的，具有保护性的氧化膜，从而达到耐蚀的效果。根据加入的主要合金元素的不同，耐蚀铸铁有高硅耐蚀铸铁，高铬耐蚀铸铁和高镍耐蚀铸铁。

（一）高硅耐蚀铸铁

高硅铸铁对含氧酸的耐蚀性很好，含Si量达14.5%的高硅铸铁对浓度在30%以下的沸腾硫酸具有极高的耐蚀性，把Si含量提高到16.5%，几乎能耐所有浓度的硝酸和硫酸的腐蚀。高硅铸铁也可用于处理铜盐和湿氯气，并且对任何浓度和温度的有机酸都极耐蚀。高硅铸铁对热的强碱耐蚀性差（还不如灰铸铁），对HF和氢氟酸也不耐蚀。

高硅铸铁的拉伸及抗弯强度都较低，性脆易裂，抵抗热冲击和机械冲击能力很差，铸件易产生气孔、裂纹等缺陷，而且难于进行机械加工。为了改善耐蚀铸铁的不良性能，可稍微降低Si含量，加入稀土元素，例如牌号为STSi11Cu2CrR的铸铁，该铸铁的硬度略有下降，脆性及加工性能有所改善，可以进行车削，钻孔，套丝。

由于高硅铸铁性脆的特点，在其铸件的结构设计上不应有锐角和急剧的截面过渡。对于重要设备的高硅铸铁铸件应在消除应力状态下使用。

高硅铸铁主要用于处理硝酸、硫酸、硫酸盐、醋酸，常温盐酸、脂肪酸等腐蚀性介质，它可以制成耐蚀离心泵、纳氏真空泵、旋塞、阀门、异形管和管接头，管道、文丘里管，旋风分离器，脱硝塔和漂白塔等。例如浓硝酸离心泵所处理的硝酸浓度可高达98%，处理硫酸和硝酸混合酸的换热器、填料塔，使用情况良好。

高硅铸铁铸件不要在有振动或温度剧变条件下使用，使用温度一般应低

于 80℃，使用压力不超过 0.4MPa。

（二）高铬耐蚀铸铁

高格铸铁含有 20% ~ 35% 的铬，其耐蚀性是由铁素体中固溶的铬提供的，铬含量越高耐蚀性越好。

高铬铸铁对各种浓度和温度的硝酸均耐蚀，但沸腾的浓硝酸除外，而高硅铸铁对热浓硝酸却有较好耐蚀性，可以互为补充。

高铬铸铁对于 79℃以下全浓度亚硫酸、造纸工业中的亚硫酸盐废液、室温下的次氯酸漂白液、浓度 5% 以下的冷硫酸铝以及中性的或者某些水解后产生的酸性盐类水溶液都是耐蚀的。它也可用于磷酸、硫酸铵、尿素、碳酸氢铵、氢氧化钠和氢氧化钾等介质。高铬铸铁不能用于盐酸、氯氟酸等还原性介质中。

高铬铸铁的机械性能比高硅铸铁好，而且可进行热处理提高机械性能，可进行机械加工。它可用于不受冲击、不需焊接的构件上代替 18 - 8、18 - 12 不锈钢使用。它的铸造性能好，耐热性好，可在 1100℃ 下工作，其耐磨性优于 18 - 8。可用来制造离心机件、阀件、过滤机件等。

高铬铸铁也不适用于温度急变的场合。

（三）高镍耐蚀铸铁

合 Ni14% ~ 35%，并且加有少量 Cr、Cu 或 Mo 的铸铁叫高镍铸铁。由于高含镍量，铸铁的基体组织是奥氏体，所以这种铸铁又称奥氏体铸铁。铸铁中的碳含量为 2.5% ~ 3%，以石墨状态存在的形态区分，一类叫高镍奥氏体灰铸铁（石墨呈片状），另一类叫高镍奥氏体球墨铸铁（石墨呈球状）。

高镍球墨铸铁的强度和韧性均高于奥氏体灰铸铁，它们均有良好的铸造性能与加工性能。

高镍耐蚀铸铁除了耐多种酸外，当镍含量超过 18% 或更高时，对于 260℃以下各种浓度的 NaOH 溶液耐蚀性都很好，这种铸铁在碱中使用要比在酸中使用更能体现其优越性。

高镍铸铁对海洋大气、海水和中性盐类水溶液都很耐蚀。在海水中，腐蚀速度随海水流速增大而增大，而且会出现一个峰值（峰值的腐蚀速度不超过 0.1mm/a），当超过这个峰值后，腐蚀速率会随流速增大而减小，这一性能使高镍铸铁作为耐海水腐蚀和冲蚀的材料是非常适用的。此外高镍铸铁抗

缝隙腐蚀和孔蚀的能力比不锈钢好，而且也可用于耐热和耐磨的场合。

## 六、耐热铸铁

铸铁的耐热性包括两个方面，一是高温下的抗氧化能力；二是高温下抗生长能力。普通灰口铸铁在高温下除了会发生表面氧化外，还会发生“热生长”现象，即铸铁的体积会产生不可逆的胀大，严重时甚至可胀大10%左右。热生长现象主要是由于氧化性气体滑石墨片的边界和裂纹渗入铸铁内部，与Si发生氧化作用，所生成的$SiO_2$体积变大，因而使铸件“长大”，这是原因之一，另外铸铁中的渗碳体不断发生分解，生成的石墨，其比容比渗碳体大3.5倍，是引起铸件长大的又一原因。为了提高铸铁的耐热性，可向铸铁中加入硅、铝、铬等合金元素，使铸铁在高温下在表面形成一层致密的氧化膜，如$SiO_2$、$Alo_2O_3$、$Cr_2O_3$等，以保护内层不被继续氧化。此外，这些元素还会提高铸铁的临界点，使铸铁在使用的温度范围内不发生固态相变（即不发生碳化铁分解），从而也可减少由此而造成的体积变化。实际上，耐热铸铁大多使用单相铁素体为基体组织，从根本上消除基体受热时发生渗碳体分解问题。另外，耐热铸铁中的石墨最好是呈球状，使其呈孤立分布，互不相连，不至于形成氧化性气体向铸铁内部渗入的通道。

根据上述的简单道理，耐热铸铁可以根据加入的主要合金元素的不同，分成铬系耐热铸铁（见表4－29中的RTCr，RTCr2，RTCr16）、硅系耐热铸铁（RTSi5、RQTSi4、RQTSi4Mo、RQTSi5）、硅铝系耐热铸铁（RQTAl4Si4、RQTAl5Si5）和铝系耐热铸铁（RTQAl22）。

表4－29　耐热铸铁的使用条件与应用举例

| 铸铁牌号 | 使　用　条　件 | 应　用　举　例 |
|---|---|---|
| RTCr | 在空气炉气中，耐热温度到550℃ | 炉条、高炉支梁式水箱、金属型、玻璃模 |
| RTCr2 | 在空气炉气中，耐热温度到600℃ | 煤气炉内灰盆、矿山烧结车挡板 |

| 铸铁牌号 | 使 用 条 件 | 应 用 举 例 |
|---|---|---|
| RTCr16 | 在空气炉气中耐热温度到 900℃，在室温及高温下有抗磨性。耐硝酸的腐蚀 | 退火罐、煤粉烧嘴、炉栅、水泥焙烧炉零件、化工机械零件 |
| RTSi5 | 在空气炉气中耐热温度到 700℃ | 炉条、煤粉烧嘴、锅炉用梳形定位板、换热器针状管、二硫化碳反应瓶 |
| RQTSi4 | 在空气炉气中耐热温度到 650℃，其含硅上限时到 750℃。机械性能抗裂性较 RQTSi5 好 | 玻璃窑烟道闸门、玻璃引上机墙板、加热炉两端管架 |
| RQTSi4Mo | 在空气炉气中耐热温度到 680℃，其含硅上限时到 780℃。高温机械性能较好 | 罩式退火炉导向器、烧结机中后热筛板、加热炉吊梁 |
| RQTSi5 | 在空气炉气中耐热温度到 800℃，硅上限时到 900℃ | 煤粉烧嘴、炉条、辐射管、烟道闸门、加热炉中间管架 |
| RQTAl4Si4 | 在空气炉气中耐热温度到 900℃ | 烧结机箅条、炉用件 |
| RQTAl5Si5 | 在空气炉气中耐热温度到 1050℃ | 焙烧箅条、炉用件 |
| RQTAl22 | 在空气炉气中耐热温度到 1100℃，抗高温硫蚀性好 | 锅炉用侧密封块、链式加热炉炉爪、黄铁矿焙炉零件 |

# 第八节　铜及铜合金

铜、铝、钛及其合金种类极多，在此只能对它们的牌号及在化工生产中最常用的一部分合金作介绍。

## 一、加工铜

加工钢是供压力加工用的纯铜，它具有高的导电性、导热性及良好的塑性，但强度不高（$\sigma_b = 200 \sim 250MPa$，$\delta \geqslant 30\%$）。冷加工后强度、硬度提高，但塑性下降。铜在低温下能保持较高的塑性和冲击韧性，它是制造深冷设备的良好材料。

铜的平衡电位很正，在酸中不发生放氢反应，因此在没有氧存在的情况下，铜在许多非氧化性酸中都是比较耐蚀的。但是在氧化性酸中铜不耐蚀。在氨和铵盐溶液中，当有氧存在时，由于生成可溶性的络离子 $Cu(NH_4)_2^{2+}$，故不耐蚀。所以在氨生产中使用的仪表、泵、阀门等均不能用铜制造。

铜在大气、水、中性盐及苛性碱中均相当稳定，但在氯，溴，二氧化硫，硫化氢等气体及潮湿大气中铜将会受腐蚀。

加工铜包括纯铜（代号 T1、T2、T3），无氧铜（TU1、TU2），磷脱氧铜（TP1，TP2）和银铜（TAg0.1）四种。加工钢产品有板、管、棒、带、箔、线。其导热系数在 20℃时为 380W/（m·K），线膨胀系数 $\alpha = 16.6 \times 10^{-16} 1/℃$，弹性模量 $E = 1.1 \times 10^5 MPa$。

## 二、加工黄铜

加工铜合金分加工黄铜，加工青铜和加工白铜三类。

加工黄铜有普通黄铜和多元黄铜之分。

### （一）普通黄铜

普通黄铜为铜和锌组成的二元合金，牌号用‘H’为首，后面的数字表示

在合金中的平均含铜量。普通黄铜中的锌含量从4%到41%不等，有10个牌号，在锌含量小于32%时，随锌含量增加，黄铜的 $\sigma_b$ 和 $\delta$ 同时增大，锌含量在30%～32%范围时，$\delta$ 具有最大值。所以H68和H70机械性能最好，H68板材与管材在退火状态下的呼 $\sigma = 294MPa$，$\delta_{10} = 40\%$，适于用冷冲压或深拉法制造各种形状复杂的零件。

普通黄铜最常见的腐蚀形式有二，一是脱锌，二是季裂。

脱锌多出现在含锌量较高的黄铜中，由于锌的电位远低于铜的电位，所以在中性溶液中一旦产生电化学反应时，锌总是作为阳极被首先溶解，铜则成多孔薄膜残留在表面，并与表面下的黄铜组成微电池，使黄铜成为阳极而加速被腐蚀。在黄铜中加入少量(0.02%～0.06%)As可以防止脱锌。

黄铜的季裂是指黄铜产品在存放期间会产生自动破裂的现象。当黄钢产品内存在有残余应力时，在氨，$SO_2$ 及潮湿空气等介质作用下会出现自裂，所以自裂实质上就是应力腐蚀。要避免自裂，应对黄铜产品或半成品进行低温(260～300℃)退火，在黄铜中加入少量As或Si也能降低黄铜的自裂倾向。

(二)多元黄铜

多元黄铜是在Cu－Zn合金中再加入少量其他元素(如锡、铅、铁、铝等)组成的三元、四元甚至五元的合金。其称呼是在黄铜前冠以第三种元素的名称，如锡黄铜，铝黄铜等。但合金牌号仍以“H”为首，后面加注第三种元素符号，如HSn70－1表示该合金是含Cu70%，含Sn1%，余为锌的锡黄铜。当合金中除Cu、Zn外有两种以上其他元素时，则用含量最多的第三种元素来称呼和表示其牌号，如HAl66－6－3－2表示的是含66%的Cu、6%的Al、3%的Fe、2%的Mn、余为锌的铝黄铜。

多元黄铜按加入第三种合金元素的名称命名共有七组，每组都有多种牌号，本书只介绍其中几种。

1.砷锡黄铜HSn 70－1

有良好的力学性能、冷热态加工性能都好，在大气、蒸汽、海水、油中有高的耐蚀性，易于焊接与钎焊，主要用作热交换器的换热管，退火状态下的 $\sigma_b$ 不小于294MPa，延伸率 $\delta_{10}$ 不小于38%。

2.铅黄铜HPb 59－1

铅的作用是提高黄铜的切削性能，使零件获得高的光洁度，同时提高合金的耐磨性。主要用于制造各种零件，如销子、螺钉、螺母、垫圈。

3. 砷铝黄铜 HAl 77 – 2

铝的作用是使合金表面能形成坚固的氧化膜，提高合金对气体、溶液、特别是对高速海水的耐蚀性。主要用于制作高强度的耐蚀管材，用于海水冷凝器。

4. 铁黄铜 HFe 59 – 1 – 1

铁的作用是细化晶粒和提高合金强度、韧性及耐磨性。可用来制作摩擦和受海水腐蚀的零件。

## 三、青铜

用除锌和镍以外的元素作为主要合金元素与铜组成的合金统称为青铜。青铜的牌号由“Q + 主添元素符号 + 除铜以外其他合金元素含量的百分数”组成。如 QAl9 – 4 为含 Al9%、含 Fe 4%、其余为铜的铝青铜。

青铜的种类很多，下面只介绍锡青铜，铝青铜和铍青铜三种。

### （一）锡青铜

锡青铜是 Cu – Sn 合金，二元锡青铜工业上用的不多，工业上使用的是多元锡青铜。

含铅的锡青铜 QSn 4 – 4 – 2.5（Sn：3% ~ 5%，Zn：3% ~ 5%，Pb：1.5% ~ 3.5%，其余为 Cu）主要用来制造耐蚀、耐磨、易切削零件或轴套、轴承内衬等零件。

含磷的锡青铜 QSn 6.5 – 0.4（Sn：6% ~ 7%，P：0.3% ~ 0.4%，Cu 余量）用于制作弹簧及其他弹性元件。

### （二）铝青铜

可利用淬火提高其抗拉强度（$\sigma_b$ 可达 700MPa 以上）；容易得到质地致密的铸件，耐磨损，耐寒冷，冲击时不发生火花。常用牌号有：含铁的铝青铜 QAl 9 – 4（Al：8% ~ 10%，Fe：2% ~ 4%，余为 Cu）、含铁锰的铝青铜 QAl 10 – 3 – 1.5 和含铁镍的铝青铜 QAl 10 – 4 – 4。

它们均可用作在高负荷、高速度下工作的耐腐蚀、抗摩擦的零件，如硫酸

铵分离机上的刮刀、扒齿、齿轮轴套、蜗轮、阀座、轴承等。

(三)铍青铜

被青铜是含豆 1.5% ~ 2.5% Be 的铜合金,淬火时效后的强度极限可达 1250 ~ 1500MPa,弹性极限为 700 ~ 780MPa,硬度(HB)达 350 ~ 400,而且耐蚀、耐磨、耐寒、耐疲劳,无磁性、冲击不发生火花、导电、导热性好,主要缺点是价格较贵。主要用作高级弹性元件和有特殊要求的耐磨元件,在高速高压下工作的轴承、衬套、齿轮等,常用的牌号有 QBe 2,QBe 1.9,QBe 1.7 等,牌号最后边的数字都是合金中的钞含量的百分数。

## 四、白铜

白铜是铜镍合金,只由铜、镍组成的合金叫普通白铜。在普通白铜内加入铁、锌、铝、锰等元素后得到的合金分别称为铁白铜、锌白铜、铝白铜、锰白钢。白铜牌号与青铜、黄铜类似,字首为‘ B ”,后边跟主添元素符号,如 BFe 30 - 1 - 1 就是含 30% Ni,1% Fe,1% Mn、余为 Cu 的铁白铜。

白铜的耐蚀性与纯铜类似,在众多牌号的白铜中,化工生产使用较多的是 B30、BFe 30 - 1 - 1,BFe 10 - 1 - 1,它们主要用作冷凝器、热交换器及各种耐蚀零件。用含 Ni 10% ~ 30% 的白钢代替黄铜不仅避免了脱锌腐蚀,而且使用温度范围及强度均有扩大和提高。在苛化法烧碱生产中,在水银法制碱和隔膜法制碱生产中,均可采用 B30 代替纯镍来制造膜式蒸发器,以节省大量镍。

用 BFe 30 - 1 - 1、BFe 10 - 1 - 1 连同前边提到的黄铜 H68A、锡黄铜 HSn70 - 1、铝黄铜 HAl 77 - 2 五种材料制作的换热用钢合金管,制定有专门标准(GB 8890),它们的力学性能及规格尺寸均可从标准中查得。

## 五、铸造铜合金

铸造铜合金牌号的表示方法与加工铜合金有些不同,它不分什么青铜、黄铜,一律以 ZCu 为首,如果是黄钢在 ZCu 后边跟 Zn,如果是青铜,后边跟 Sn、或 Pb、或 Al,再后边则是其他合金元素符号。这种合金及用途如下。

3 - 8 - 6 - 1 锡青铜的牌号为 ZCuSn3Zn8Pb6Ni1,元素符号后边的数字是该元素在合金中的百分含量。该合金耐磨性较好,易加工,铸造性能好,气密

性较好，耐腐蚀，可在流动海水中工作，可制作在各种液体燃料以及海水、淡水、蒸汽（≤225℃）中工作的零件，可作压力不大于 2.5MPa 的阀门和管配件；

5－5－5 锡青铜的牌号为 ZCuSn5Pb5Zn5，用作轴瓦、衬套、缸套、泵件压盖、蜗轮等；

17－4－4 铅青铜的牌号为 ZCuPb17Sn4Zn4，其耐磨性及自润滑性能好，易切削，适于制造高滑动速度轴承；

16－4 硅黄铜的牌号为 ZCuZn16Si4，它具有较高的力学性能，用于接触海水的管配件、水泵、叶轮、旋塞和在空气、淡水、油、燃料，以及工作压力在 4.5MPa 和 250℃以下蒸汽中工作的铸件。

铸造铜合金有近 30 个牌号，选用时可查有关手册。

### 六、铜及铜合金用于压力容器时的规定

（1）用于压力容器受压元件时，铜和铜合金均应采用退火状态。

（2）设计时采用的焊接接头系数，在相同的接头型式与射线探伤比例条件下的取值应比钢制容器的取值低 0.1。

## 第九节　铝及铝合金

工业上用的铝及其合金有两类：一类是变形铝及铝合金，另一类是铸造铝合金，本节只讨论变形铝及铝合金。

### 一、变形铝及铝合金的分类和牌号

变形铝及其合金现行使用的牌号有两种：一种是从过去一直使用下来的“沿用牌号”，另一种是与国际接轨的“四位数字体系牌号”，先按沿用牌号讨论变形铝及其合金的分类，然后再简要介绍四位数字体系牌号。

（一）变形铝

变形铝即工业纯铝，其杂质元素含量不超过 1%，根据杂质元素含量上限的控制要求不同有工业用高纯铝和工业用纯铝之分。工业用纯铝的牌号

以汉语拼音字母 L 为字头，其后为 1～6 的顺序号，顺序号越大，纯度越低。工业用高纯铝的牌号以 LG 为字头，其后也是顺序号，但顺序号小者纯度低。

（二）变形铝合金

变形铝合金是从化学成分和组织结构来说适于压力加工的铝合金，分两类，一类是热处理不强化的变形铝合金，另一类是热处理强化的变形铝合金。

热处理不强化的变形铝合金，其成分和组织都比较简单，有良好塑性，只能通过冷加工变形提高其强度，所以又称加工硬化铝合金。这种合金与其他铝合金相比具有优良耐蚀性，所以称其为防锈铝。防锈铝沿用的牌号是以汉语拼音字母 LF 为字头，后跟数字顺序号，有 LF2，LF3，LF5，…等。

热处理强化的变形铝合金，根据所加入的能起强化作用的元素以及所形成的强化相结构的不同，有硬铝、超硬铝和锻铝三种。它们所沿用的牌号分别用汉语拼音字母“LY”，“LC”和“LD”为字头，后跟数字顺序号。

纯铝和变形铝合金的分类、牌号和主要特点列于表 4－30。

（三）变形铝及铝合金（新）牌号表示方法

在表 4－30“牌号举例”一栏中，除了给出沿用的牌号外，还用括号标出了按 GB/T 16474－1996《变形铝及铝合金牌号表示方法》所规定的新牌号，这些新牌号是什么含义呢？

从表 4－30 所列出的新牌号不难发现有两种情况：一种是由四位阿拉伯数字或在四位数字后边还加一个英文字母 A 组成的牌号（加 A 的为数不多）。另一种牌号的第一、三、四位为阿拉伯数字，第二位为英文大写字母（表 4－30 中都是 A，实际上还可以是 B 或其他规定的大写英文字母）。这两种牌号表示方法，前者是由变形铝及铝合金国际牌号注册协议组织规定采用的四位数字体系牌号，而后者是 GB/T 16474－1996 规定的四位字符体系牌号。

表 4－30　纯铝和变形铝合金的类别、牌号和性能特点

| 类别 | 名称 | 合金系 | 牌号举例 | 主　要　特　点 |
|---|---|---|---|---|
| 纯铝 | 工业高纯铝 | | LG1（1A85）<br>LG2（1A90） | 轻金属，导电导热性好，随杂质含量增加导热导电耐蚀性均下限<br>强度不高但塑性好，低温性能好，随温度下降，强度、塑性均增加<br>在空气中极易氧化表面生成致密的氧化膜，膜受损时，只要有氧存在，膜可自动修复。铝在大气、淡水中有优良耐蚀性，也耐有机酸和溶剂的腐蚀，但在还原性环境、强酸、强碱中不耐蚀。在存在应力时，在水蒸气，含卤素溶液、氢气中有可能产生应力腐蚀。铝不耐碱腐蚀<br>无磁性，冲击不发生火花<br>可气焊、钨极氩弧焊、电弧焊。退火状态下冷态可塑性好。切削性不好 |
| | 工业纯铝 | | L1（1070A）<br>L2（1060）<br>L3（1050A）<br>L4（1035）<br>L5（1200）<br>L5-1（1100）<br>L6（8A06） | |
| 加工硬化合金 | 防锈铝 | A1－Mn | LF21（3A21） | Al－Mn 系和 Al－Mg 系合金均属热处理不强化的变形铝合金<br>Al－Mn 合金中 Mn 含量在 1.0%～1.6%时，合金不但有较高强度而且有良好塑性和工艺性能。Al－Mg 合金中，Mg 含量在 10%以下，合金有良好的加工塑性和可焊性。Al－Mg 合金强度随 Mg 含量增加而增加，而塑性下降不大。Al－Mg 系合金中均加有 0.15%～0.8%的 Mn，目的是细化晶粒提高强度<br>在铝合金中，Al－Mn 和 Al－Mg 合金最大特点是有优良的耐蚀性，所以称它为防锈铝合金 |
| | | Al－Mg | LF2（5A02）<br>LF3（5A03）<br>LF5（5A05）<br>LF6（5A06）<br>LF11 | |

| 类别 | 名称 | 合金系 | 牌号举例 | 主 要 特 点 |
|---|---|---|---|---|
| 热处理强化的变形铝合金 | 硬 铝 | Al－Cu－Mg | LY11(2A11)<br>LY12 (2A12) | 属热处理可强化的变形铝合金。可通过淬火,自然时效提高强度。在退火及刚淬火状态下塑性中等,点焊焊接性良好,用气焊和氩弧焊时有形成晶间裂纹的倾向。淬火和冷作硬化后被切削性尚好。耐蚀性不高 |
| | 超硬铝 | Al－Zn－Mg－Cu | LC4 (7A04)<br>LC9 (7A09) | 在变形铝合金中强度最高,超过硬铝,故称超硬铝,在相同强度水平下断裂韧性优于硬铝,有良好热加工性能。抗疲劳性能差。对应力集中敏感,有应力腐蚀倾向,耐热性低 |
| | 锻 铝 | Al－Mg－SI－CU | LD2 (6A02)<br>LD10 (2A14) | 有良好的热塑性,适于生产锻件,故有“锻铝”之称。LD2 合金的塑性最好,变形抗力也小,易于进行各种形式的压力加工。LD10 合金是最重要的一种锻铝合金,Cu 的含量较 LD2 高,$\sigma_b$、$\sigma_{T0.2}$均高于 LD2 |

无论是四位数字体系牌号,还是四位字符体系牌号,其第一位数字都表示铝及铝合金的组别,详见表 4－31。

表 4－31 铝和铝合金组别代号

| 组 别 | 牌号系列 |
|---|---|
| 纯铝(铝含量不小于 99.00%) | 1×××|
| 以铜为主要合金元素的铝合金 | 2××× |
| 以锰为主要合金元素的铝合金 | 3××× |
| 以硅为主要合金元素的铝合金 | 4××× |
| 以镁为主要合金元素的铝合金 | 5××× |
| 以镁和硅为主要合金元素并以 $Mg_2Si$ 相为强化相的铝合金 | 6××× |
| 以锌为主要合金元素的铝合金 | 7××× |
| 以其他合金元素为主要合金元素的铝合金 | 8××× |
| 备用合金组 | 9××× |

对照表 4－30 和表 4－31,可以看到在表 4－30 中,纯铝第一位数字是 1,铝锰合金第一位数字是 3,铝镁合金第一位数字是 5,……。

牌号中最后两位数字的含义对纯铝和铝合金是有区别的。1××表示

纯铝(其铝含量不小于 99.00%),其最后两位数字表示最低铝百分含量中小数点后面的两位,例如 1A90 表示铝含量不低于 99.90%,1060 表示铝含量不低于 99.60%。对于铝合金来说 2×××~8×××中的最后两位数字没有特殊意义,仅用来识别同一组中的不同合金。

那么在四位数字体系牌号中的第二位数字是什么意思呢?对于纯铝来说,如果第二位为 0,则表示其杂质极限含量没有特殊控制,如果是 1~9,则表示对一项或一项以上的单个杂质或合金元素的极限含量有特殊控制。对于铝合金来说,如果第二位数字是 0,则表示为原始合金,如果是 1-9,则表示为改型合金。

既然有了国际上的四位数字体系牌号,为什么我国 GB/T 16474 又制定出一个四位字符体系牌号来呢?这是因为我国的铝合金的化学成分,在主要元素方面与国际上是一样的或接近的,因此在第一位数字上,对于四位数字体系和四位字符体系二者都是一致的,但是在一些次要的合金元素种类和含量上,我国研制生产的和国际上已注册规定的就有可能一样,也有可能不一样。凡是一样的,就直接采用四位数字体系牌号,对于那些不一样的则就将第二位的数字改成英文字母了,于是四位数字体系就成了四位字符体系了。

在四位字符体系中,如果第二位的字母是 A,那就表示为原始纯铝或原始合金,如果是 B~Y 的其他字母则表示为原始纯铝或原始合金的改型,改型合金与原始合金相比,化学成分在规定的范围内有一些变化。

有一些四位数字体系的铝及铝合金牌号,除四位数字外,最后还有一个大写的英文字母(如表 4-30 中的 1070A)是什么意思呢?它表示的是某一国家新注册的与已注册的某牌号成分相似的纯铝或铝合金,譬如 1070 是已注册的含 99.70%的纯铝,除铝外还有 8~9 种其他元素,而 1070A 的化学成分与 1070 基本一样(仅 Zn 含量多 0.03%没有 1070 所含的 0.05%钒),只因其注册晚了,所以牌号后边加 A,(按国际字母表顺序,由 A 开始依次选用,但 I,O,Q 除外)。

## 二、变形铝及铝合金的性能和用途

我国现有 143 个加工铝和铝合金牌号,表 4-30 选编了其中的 20 个牌号,并按所属合金类别介绍了它们的性能特点。不同牌号的加工铝及铝合金

可以轧制成板材(GB/T 3880－1997),挤压成管材(GB 4437－84)、棒材(GB/T 3191－1998),型材($GB_n$ 222－84)及作锻件($GB_n$ 223－84)使用。在上述这些标准中分别给出了板、管、棒、型材及锻件所用铝合金的牌号,它们的规格尺寸以及力学性能。这些数据在进行铝合金设备设计时是必须知道的,但是限于篇幅本书不作摘编,需要时,读者可根据所提供的标准号查阅。

从使用来说表 4－30 所列出的纯铝、Al－Mn 和 Al－Mg 合金都可用来制作贮罐、塔器、热交换器、不污染产品的设备以及深冷设备。制作压力容器时,容器的设计压力不应大于 8MPa,设计温度应在 －269～200℃之间。如果使用的材料是 5A03,5A05,由于合金中的含镁量超过 3%,设计温度不应大于 65℃。强度计算中的焊接接头系数的取值与铜合金一致,也应比钢制压力容器的焊接接头系数取值低 0.1。

对于表 4－30 所列出的几种可以通过热处理强化的铝合金来说,它们大多以棒材供应,在化工上制作深冷设备中的螺栓及其他受力构件。

## 第十节　钛及钛合金

### 一、分类与牌号

纯钛有化学纯钛和工业纯钛之分,化学纯钛强度低,工业上较少使用。工业纯钛含有较多的氧、氮、碳及其他杂质元素(如铁)。如果把这些杂质元素看成是合金元素的话,不妨也可以认为工业纯钛是一种合金含量非常低的钛合金。事实上正是由于工业纯钛含有了一定量的杂质元素,才使它的强度提高很多,所以工业纯钛的牌号与一种钛合金的牌号有相同的“TA”字首,即 TA0,TA1,TA2,TA3 四种。

钛合金根据其组织结构不同有三种牌号,即“TA”;“TB”和“TC”。钛和铁类似,也是有两种晶格结构,在 882.5℃以下是密排六方晶格,叫 $\alpha$ 钛。在 882.5℃以上是体心立方晶格称为 $\beta$ 钛,正是由于有这种同素异构的转变,导

致了在钛中加入合金元素后，会得到不同的组织结构（类似于铁中加入碳后可以得到不同的铁碳含金组织结构），这些不同的组织形成的条件不同，性能各异，分别被称为 $\alpha$ 钛合金（合金牌号是 TA4，TA5，TA6 和 TA7），$\beta$ 钛合金（合金牌号 TB2，TB3，TB4）和（$\alpha+\beta$）钛合金（合金牌号 TC1、TC2、TC3、TC4）。

## 二、性能特点

不同牌号的钛合金由于其化学成分、组织结构各不相同，因而它们的力学性能、加工工艺性能以及化学耐蚀性能各具特点，在此不可能逐一地去介绍（需要时查阅手册），只能就其共有的一般特性作一简要介绍。

### （一）力学性能

部分钛合金的力学性能列于表 4－32。

表 4－32　部分钛合金的力学性能

| 牌号 | 室温力学性能，不小于 | | | | | | | | | 备　注 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 抗拉强度 $\sigma_b$ | | 屈服强度。$\sigma_{0.2}$ | | 伸长率 $\sigma$ | 断面收缩率 $\psi$ | 冲击值 $\alpha_k$ | | 布氏硬度 d（HB10/3000） | |
| | MPa | （kgf/mm²） | MPa | （kgf/mm²） | % | % | J/cm² | （kgf·m/mm²） | mm | |
| TA1 | 343 | （35） | 275 | （28） | 25 | 50 | – | – | – | |
| TA2 | 441 | （45） | 373 | （38） | 20 | 40 | – | – | – | |
| TA3 | 539 | （55） | 461 | （47） | 15 | 35 | – | – | – | |
| TA5 | 686 | （70） | – | – | 15 | 40 | 58.8 | （6.0） | – | |
| TA6 | 686 | （70） | – | – | 10 | 27 | 29.4 | （3.0） | – | |
| TA7 | 785 | （80） | – | – | 10 | 27 | 29.4 | （3.0） | 3.4～3.9 | |
| TB2 | ≤981 | （≤100） | – | – | 18 | 40 | 29.4 | （3.0） | – | 肝火性能 |
| 1373 | （140） | – | – | 7 | 10 | 14.7 | （1.5） | – | – | 时效性能 |
| TC1 | 588 | （60） | – | – | 15 | 30 | 44.1 | （4.5） | – | |
| TC2 | 686 | （70） | – | – | 12 | 30 | 39.2 | （4.0） | | |
| TC4 | 902 | （92） | 824 | （84） | 10 | 30 | 39.2 | （4.0） | ≥3.35 | |
| TC6 | 981 | （100） | – | – | 10 | 25 | 29.4 | （3.0） | 3.2～3.7 | |
| TC9 | 1059 | （108） | – | – | 9 | 25 | 29.4 | （3.0） | – | |
| TC10 | 1030 | （105） | – | – | 12 | 25 | 34.3 | （3.5） | – | 锻棒性能 |
| | 1030 | （105） | – | – | 12 | 30 | 39.2 | （4.0） | – | 轧棒性能 |
| TC11 | 1030 | （105） | – | – | 10 | 30 | 29.41 | （3.0） | 3.2～3.7 | |

注 :直径小于 20mm 的棒材，不测冲击值和布氏硬度。

(二)物理性能及加工工艺性能

(1)钛的线膨胀系数只有不锈钢的一半,是碳钢的三分之二,当用钛作碳钢设备衬里,或者用钛管作管壳式换热器管束时,要考虑应力的承受问题。

(2)钛的导热系数虽然比钢小 4.5 倍,但是由于钛具有较好的抗污染能力,使钛的传热效率并不低。

(3)钛的弹性模量只有钢的 55%左右,因此在设计抗弯构件和按刚性计算构件尺寸时,不能套用钢制设备结构尺寸。

(4)钛容易发生粘连,不宜作摩擦工件,钻孔,攻丝也比较困难。

(5)钛具有显著的回弹特性,其回弹能力是不锈钢成型时的 2 ~ 3 倍,所以钛设备最好不要冷冲压加工。钛在压力加工时的塑性变形范围小,容易产生破裂,所以不要设计变形量大的冷加工件。在用强度胀胀接换热器管子时,用钛管管子的外径与管板孔之间的间隙要小一些。

(二)耐蚀性能

钛是具有强烈钝化倾向的金属,在空气中能迅速生成一层稳定的氧化性保护膜。在各种浓度的硝酸中、在大多数碱溶液中,在众多的无机盐溶液中、在海水及天然水中以及在除甲酸、草酸和相当浓度柠檬酸以外的其他有机酸中,钛均有优异的耐蚀性。

在弱的还原性环境中钛仍可保持钝态,但在强的还原性酸中,钛会被腐蚀。

在高温盐类、湿氯气、各种漂白剂等腐蚀环境中具有耐蚀性,在海水中不产生点蚀和缝隙腐蚀,且具有较大的抵抗应力腐蚀破裂的能力。

## 三、应用

钛及钛合金可以制成板材(GB/T 3621 – 94),管材(GB/T 3624 – 1995)、专用换热器及冷凝器换热管(GB/T 3625 – 1995)、钛 – 不锈钢复合板(GB 8546 – 87)、钛 – 钢复合板(GB 8547 – 87)等,应用时请查相关标准。

钛材(包括合金及复合材料)用于压力容器时应遵守以下规定:

(1)设计温度:工业纯钛不应高于 230℃,钛合金不应高于 300℃,复合板不应高于 350℃;

(2)用于制造压力容器壳体的钛材应在退火状态下使用;

(3)钛材压力容器封头成形应采用热成形或冷成形后热校形。对成形的

钛－钢复合板封头，应作超声检测；

(4)钛材压力容器一般不要求进行热处理，对在应力腐蚀环境中使用的钛容器或使用中厚板制造的钛容器，焊后或热加工后应进行消除应力退火。钛复合板爆炸复合后，应作消除应力退火处理；

(5)钛材压力容器的下列焊缝应进行渗透检测。

①接管、法兰、补强圈与壳体或封头连接的角焊缝。

②换热器管板与管子连接的焊缝。

③钛－钢复合板的复层焊缝及镶条盖板与复合板复层的搭接焊缝。

# 第五章　高　压　容　器

## 第一节　概　述

随着现代化学工业的迅速发展，高压容器获得了越来越广泛的应用。如，石油加氢裂化工业中的高压设备压力为 8 ~ 70MPa；合成尿素中的高压设备压力为 20MPa；合成氨工业中的高压设备压力为 15 ~ 30MPa；高压聚乙烯工业中的高压设备压力为 200MPa。从各方面的技术应用表明，高压容器在现代工业中的应用是必不可少的，而且是得到迅速发展的一个领域。

高压操作可提高反应速度，改进热的回收，并能缩小设备体积，使装置紧凑等。要保证高压工艺过程的实现，高压容器（例如加氢反应器、氨合成塔等）是关键设备之一。因此，了解高压容器的结构原理和使用特点，对从事高压容器操作、管理和维修人员来说是非常重要的。

### 一、高压容器的结构特点

高压容器虽与薄壁容器一样也由筒体、筒体端部法兰、平盖（或凸形盖）、封头、密封结构以及一些附件组成（图 5 - 1），但因其工作压力较高，一旦发生事故危害极大，因此，对高压容器来说，强度及密封就显得特别重要。高压容器在结构上与薄壁容器也有不同：

（1）承受较大的工作压力（10 ~ 100MPa），壁厚较厚。我国一般规定径比 $K=\frac{D_o}{D_i}\geqslant 1.2$ 的容器属于厚壁容器，用于高压场合。

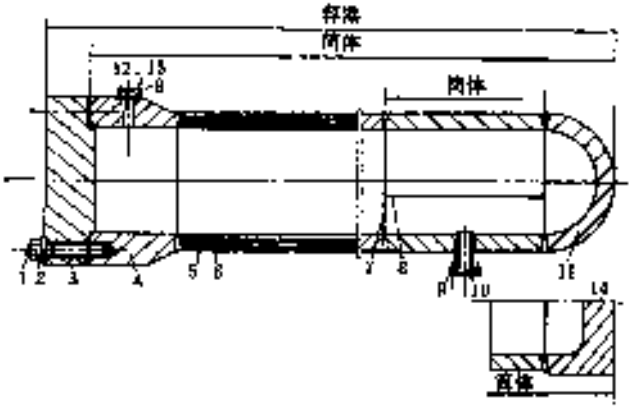



图 5－1　厚壁容器的结构

1－主螺栓；2－主螺母；3－平盖；4－筒体端部；5－内筒；6－层板层；7－环焊缝；8－纵焊缝；9－管法兰；10－接管；11－球形封头；12－管道螺栓；13－管道螺母；14－平封头

(2)化工高压反应设备常伴有高温、介质的强烈腐蚀作用，具有一定的工艺上的需求。例如尿素合成塔，为防止尿素溶液对器壁的强烈腐蚀，在筒体内表面覆盖了一层防腐蚀衬里。又如在 32MPa 下操作的氨合成塔，反应温度在 500℃ 左右，在这种操作条件下，若氢气扩散到材料筒壁材料中，将产生危害极大的晶间腐蚀，故在结构上使冷气沿筒体内壁下降到冷却器壁，从而消除了晶间腐蚀。这两种结构既防止了腐蚀又节约了贵重金属材料。

(3)密封结构复杂。高压容器的操作压力较高，一旦发生事故危害极大。因此，高压容器的密封就十分重要。压力高或直径较大的高压容器都采用自紧式密封，结构较薄壁容器密封复杂得多。近年来又发展了一些新型密封结构，如新型 B 型环密封，三角垫密封，金属 O 形环密封以及 C 形环密封，结构比强制密封简单、可靠。

(4)高压容器封头开始采用半球形，可以节省大量金属材料。

## 二、高压容器的结构型式

高压容器大多为圆筒形。由于具有较大的壁厚和制造方法的不同，出现了许多筒体结构型式。按组成结构，筒体可分为整体(单层)式与组合式两大类。由于制造形式的不同，单层式筒体又可分为整体锻造式、锻焊式、单层卷

焊式及电渣焊成型式等。组合式筒体也可分为多层式和缠绕式两种。多层式筒体包括多层包扎、多层热套、多层卷板式等；多层缠绕式筒体包括以各种形状的钢带连续缠绕的筒体，例如槽型钢带式、扁平钢带式、绕丝式等。下面对常用的几种高压厚壁筒体分别加以介绍。

(一)整体(单层)式

1.整体锻造式　这是最早采用的一种结构型式。其制造方法是，首先浇出大型钢锭，在其中心穿孔(一般采用水压机热冲孔)，然后加热至始锻温度，穿入芯轴，接着在水压机上锻造成筒体，最后再经机加工达到图纸所需的尺寸。整个筒体没有焊缝。如果筒体要求很长，则采用法兰连接。

整体锻造式筒体的优点是具有较高的可靠性。这是因为钢锭中的缺陷部分已被切除，而余下的部分经锻压后组织更严密，所以至今仍为许多国家采用。它的缺点是材料消耗量大，钢材利用率低(仅为 26～29%)，机械加工量大，生产周期长，成本较高，并且需要大型的冶炼、锻压、热处理与机加工设备。因此，这种筒体的直径和长度受到限制。一般超高压容器，例如聚乙烯反应器，因为尺寸较小，常采用这种型式，并选用高强度钢制造。

锻造式的应用范围：内径为 1500mm 以下，多数为 800mm；压力较高及超高压；各种温度。

2.单层卷焊式　单层卷焊式高压筒体是制造和使用较多的一种结构。这种结构是将厚钢板在大型水压机上卷成圆筒，然后焊接纵焊缝成为筒节，再将若干个筒节通过组焊环缝成为筒体。它的优点是结构较成熟，理论较完善；制造工艺简单，生产效率高；生产周期短，成本较低；可以利用调质等热处理方法提高材料性能；零件少，生产及管理方便。其缺点是钢板的综合机械性能不如薄钢板好；厚钢板供货困难，而且要有大型卷板机和热处理设备；另外厚钢板的转变温度较高，脆性破坏的可能性加大，一旦发生事故，可能导致重大损失。目前国内一些制造厂可冷卷钢板厚度为 90mm、热卷钢板厚度为 115mm 的高压筒体。

单层卷焊式的一般使用范围为：筒体内径 $D_1 = 400 \sim 3200$mm；压力为 10～100MPa；各种温度，壁厚不超过 120mm。

除了上面介绍的几种单层厚壁圆筒外，还有锻焊式、铸造式以及电渣焊

成型式等几种，但在应用上不如上面介绍的两种普遍。

以上所述的整体（单层）式厚壁圆筒有一个共同缺点，就是在承受内压力时应力沿壁厚分布不均匀，内壁应力大，外壁应力小。而且筒壁越厚，内外壁应力相差越大，因而材料不能得到充分应用。若用来处理有腐蚀性的介质，则整个筒壁都要用耐蚀材料制造，在经济上也不合理。此外，在制造上需要大型工艺设备，且单层卷焊式所需厚钢板韧性较差。强度较低。由于上述原因，便出现了组合式厚壁圆筒。

（二）组合式

1.层板包扎式　层板包扎式厚壁圆筒始于三十年代初，后为许多国家所采用。七十年代初，国外已能制造最大外径为 6000mm，最大壁厚为 533mm，最高操作压力为 290MPa，最大重量达 1000 吨的层板包扎式厚壁容器。我国自 1956 年试制成功以来，也已生产了许多台这种容器，并取得了一定经验。目前我国已建成了包扎直径为 4000mm 的大型包扎机，并开始投入使用。

层板包扎式厚壁容器，系由多个筒节经环焊缝焊接组装而成。每个筒节均由一个内筒及层板组成，如图 5－2 所示。内筒一般由厚度为 12～25mm 的中厚钢板卷焊而成。层板采用 6～12mm（我国多用 6mm）的薄钢板卷成瓦片形，逐层包覆在内筒外面，分别用钢丝绳扎紧，再焊接纵缝。由于焊缝冷却时收缩产生包扎力，使各层间紧密贴合。

这种筒体的优点是：采用薄板或中厚钢板，材质均匀，机械性能好。特别是冲击韧性好，具有良好的抗脆性破坏能力；层板纵缝错开，避免了裂纹沿壁厚传递；在每个筒节两端的层板上开有泄放孔，如内筒泄漏可及时泄压，并易于发现，完全性高；在腐蚀介质条件下，只需将内筒用耐蚀材料制造，而层板仍可采用普通碳钢板制造，节省了合金钢用量；制造条件要求不高，不需大型复杂设备，中小厂也能制造；且层板层数不受限制，可用于高压大直径的场合。这种筒体的主要缺点是：制造工艺多，生产周期长；存在深环焊缝，焊接质量不易保证；各层板包扎松紧不易控制，起不到施加预应力的作用。

这种筒体的质量在很大程度上取决于层板之间的贴合程度和深环焊缝的焊接质量。另外，这种筒体属于预应力（由层板的纵焊缝的收缩而产生）容器，焊缝一般不进行整体的焊接应力热处理。对于非调质型的高强度钢，环焊缝需经 600～650℃局部退火处理。

层板包扎式厚壁容器的制造范围：操作压力≤290MPa，操作温度 -30～350℃，直径 $D_{imin}$ = 380mm，$D_{omaz}$ = 6000mm，重量 850～1000 吨(最大)。

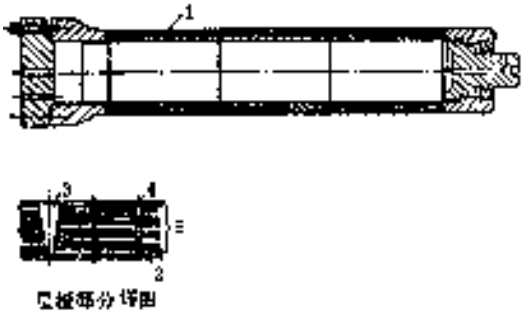



图 5-2　多层包扎式厚壁容器结构图

1-筒节；2-内筒；3-环焊缝；4-安全孔；5-层板部分

2.热套式　热套式厚壁筒体一般由二至四层中厚钢板(25～50mm)卷焊而成的圆筒经套合而成。目前有两种套合方法。一是分段套合，即以热套法先套合成筒节，然后经环焊缝焊接成筒体。这种方法技术成熟，应用较广。以双层热套为例，外筒内半径略小于内筒外半径(两者之差称为过盈量)，在常温下不能套合，套合时，先将外筒加热到一定温度(约 500℃)，使外筒膨胀，其内径相应增大到大于内筒外径时，再将冷的内筒迅速套入外筒而形成筒节。由于存在过盈量，外筒冷却后便收缩并紧紧地箍在内筒的外壁上，内筒受外压而产生环向压应力，外筒受内压而产生环向拉应力，统称为套合应力。这种筒体在承受内压时，应力分布更均匀，强度更高，见图 5-3(a)。另一种方法是整体热套，既先焊好内筒全长，然后分段热套外筒，外筒之间(轴向)不焊接。因此，容器轴向应力完全由内筒承受，见图 5-3(b)。这种方法使环焊缝较薄，易于保证焊缝质量，但若容器太长，整体套合不很方便。热套式筒体结构已成为目前世界上用得最多的厚壁容器之一。我国于 1975 年成功地制造了内径为 3200mm，壁厚为 150mm，套合面不经机加工的二层热套式氨合成塔。

热套式筒体的优点是：采用中厚钢板，材质较均匀，机械性能好；在腐蚀介质条件下，只需内筒采用耐腐蚀合金钢材，外筒可用一般钢材，比较经济；制造工艺、装备也较简单，容易操作，大中型制造厂都有条件生产。缺点是：在制造中钢材须经多次加热，机械强度有降低。

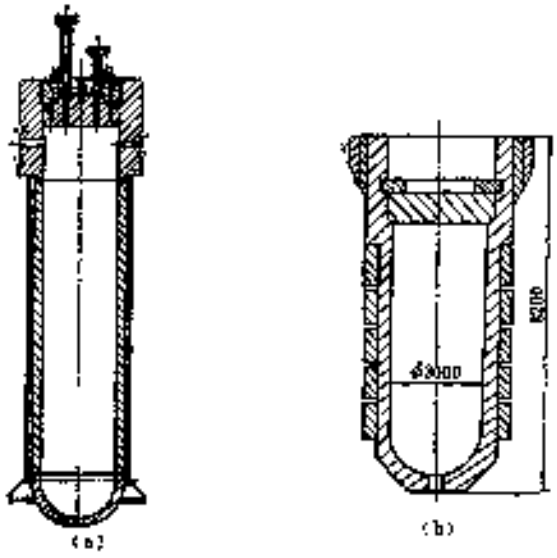


图 5－3　大型双层热套容器

(a)－用于合成氨的热套式容器；(b)－外筒环焊缝不焊的热套容器

热套式厚壁容器的制造范围是：操作压力 10～70MPa；筒体直径 760～4000mm；壁厚 50～500mm；重量最大 700 吨。

3.绕带式　绕带式厚壁容器有糟形钢带绕制式与扁平钢带绕制式两种。

(1)槽型钢带绕制式　这种容器是在内筒外面以一定的预应力缠绕数层槽型钢带制成的。槽型钢带的断面形状如图 5－4 所示。缠绕前根据钢带的断面形状与尺寸在内筒外面预先加工出三头螺纹槽，以便在缠绕第一层钢带时使其与内筒相互啮合。每层钢带的尾端与前一层已绕钢带互焊。其余各层钢带以同样方法缠绕，相邻两层钢带缝错开相互啮合。图 5－5 表示槽型钢带绕制式筒体的断面形。

缠绕是在特殊的机床上进行的。在绕制前，钢带经电加热，绕到筒体上以后，先喷空气冷却，使之收缩产生预应力，与内筒紧密贴合，从而使钢带能承受一定的轴向力。

槽型钢带绕制式筒体的优点是钢带除能承受环向应力外，还能承受轴向应力；没有深环焊缝。它的缺点是钢带尺寸公差要求严格，扎制比较困难；内筒须经机加工；带层之间存在啮合不良现象；钢带裂后不易修补；需要大型电加热设备。这种容器较少采用。

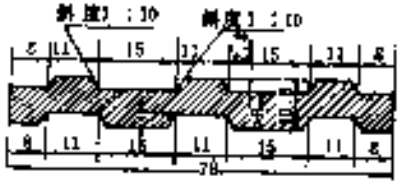


图 5－4　槽型钢带断面形状

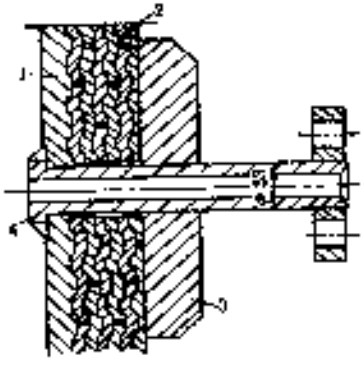


图 5－5　槽型钢带绕制式
容器圆筒的断面形状(带接管)
1－内筒；2－槽型带；3－箍；4－接管

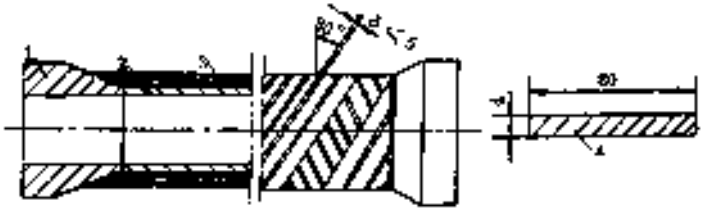


图 5－6　扁平钢带倾角错绕式厚壁容器筒体
1－筒体端部；2－内筒；3－钢带层；4－钢带横断面图

(2)扁平钢带绕制式　这种筒体是在内筒上以一定的预应力缠绕多层普通的扁平钢带而成。内筒壁厚一般为总厚度的 20～25%。内筒的制造要求同单层厚壁容器。钢带为 80×4(或其它规格)的碳钢或低合金钢盘状带，可用冷绕法以 10～30°的倾角错绕于内筒上。钢带两端与筒体端部焊接。缠绕层以左旋和右旋相间。一般钢带层取偶数层。由于相邻层钢带采取左、右旋方向错绕，因而这种筒体全称为“扁平钢带倾角错绕式筒体”，其结构如图 5

－6 所示。

钢带的预应力作用，使这种筒体的内筒发生环向和横向收缩，从而使容器在承受内压时的工作应力有所减小。同时，带层亦能与内筒一起承受环向应力及轴向应力。

这种结构的优点是：制造过程简单；节省材料；采用冷绕工艺，预应力可以控制；生产效率高，成本较低；没有深环焊缝；材料来源广泛。目前这种结构已广泛用于中 $\phi$500～1000mm 的小化肥高压容器（压力 30MPa 以下，温度 200℃ 以下），今后也可能向大型化发展。这是我国自己创造的一种结构。

（三）几种新型超高压厚壁圆筒

1.具有楔形块的厚壁圆筒　具有楔形块的厚壁圆筒，是由两部分组成（见图 5－7）的，内筒做成径向剖分结构，外筒为整体筒。前者由许多楔形块构成。楔形块的接触面经过研磨，并垫上薄的垫片，使介质只能与内表面接触，以防止内筒介质沿接触面泄漏。内筒的径向楔形块形成不连续结构，因此，内壁没有周向应力，从而提高了筒体的承载能力。

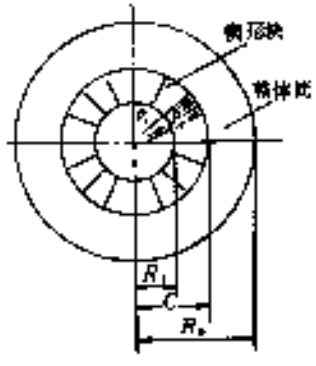



图 5－7　楔形块式厚壁圆筒

2.扇形块式厚壁圆筒　扇形块式厚壁圆筒的原理是基于消除厚壁圆筒承载时原来的环向应力（周向应力），而代之以沿整个壁厚的均匀拉伸应力，其结构如图 5－8 所示。圆筒壁沿圆周方向由许多扇形块组成，彼此似砖墙那样，一层一层叠在一起，并用柱销紧固。扇形块所形成的筒体内腔装有一薄衬里层或密封薄膜，以防止筒内流体介质的渗漏。容器的封头用连接柱销与筒体一道紧固。柱销承受轴向力。

按照这个原理所制造的厚壁圆筒，已在 22000 吨单缸水压机上使用。

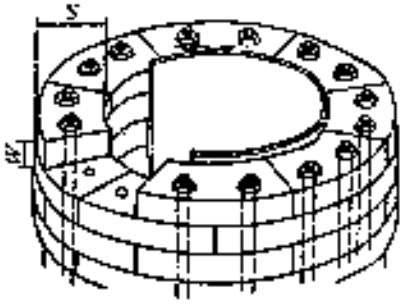



图 5－8　扇形块式厚壁圆筒

## 三、高压容器的材料

高压容器不同于中低压容器，其工作条件更加苛刻，对材料的要求也较高。高压容器所选用的材料应具有良好的综合机械性能和耐腐蚀性能，同时应符合经济、节约和适合国情的要求。

所谓良好的综合机械性能，是指强度高，塑性和韧性好，并具有良好的制造加工工艺性能。良好的耐腐蚀性能，是指材料耐腐蚀介质的腐蚀程度，除了不应影响设备使用寿命外，同时还不应影响产品质量。

我国目前所使用的高压容器用钢，均是由电炉、平炉或氧气转炉冶炼的镇静钢。

由于高压容器的结构型式和制造方法不同，受压部件工作条件的不同，因而对材料的要求也不尽相同。

对单层卷焊式容器，要求板材组织均匀，性能稳定，可焊性好，同一板厚截面性能一致，同时应具有良好的塑性和冲击韧性，一般要求延伸率 $\delta_s \geqslant 15\%$。

对多层包扎、多层卷板、槽型绕带、扁平绕带等容器来说，筒体焊后不宜进行热处理，因此，不宜选用通过焊后热处理方能保证其焊缝及热影响区机械性能的材料作为内筒和层板（钢带）的用材。此外，内筒因和高压介质直接接触，要求材料组织严密，能耐介质腐蚀，有较高的强度和塑性、韧性指标，并且有良好的可焊性。内筒板材要求逐张检验，不得有重皮、夹渣和裂纹等缺

陷。表 5－1 列出了我国制造高压容器的常用材料，供参考。

国外大型高压容器常用 490～588MPa 级的高强度钢制造，如 A302B、SB49、SPV55、A516—70、Welte－60、HT60、等。686～784MPa 级的高强度钢多用作多层包扎式高压容器的层板以及用于制造中低压大型球罐。

表 5－1　高压容器常用材料

| 名　称 | | 材　料 |
|---|---|---|
| 多层包扎式容器 | 内筒<br>层板 | 20g、16MnR、15MnVR、12Cr3MoA、20Cr3NiMoA、14MnMoVB<br>19gC、16MngC、15MnVgC、14MnMoVB |
| 型槽绕带式容器 | 内筒<br>钢带 | 209、16MnR、12Cr3MoA、18MnMoNbR<br>16Mn、15MnV |
| 扁平绕带式容器 | 内筒<br>钢带 | 20g、16MnR、15MnVR<br>A3、16Mn、15MnV |
| 单层卷焊式容器 | 筒体 | 20g、16MnR、15MnVR、12Cr3MoA、20Cr3NiMoA、18MnMoNbR |
| 锻造式容器 | 整体锻造式<br>锻焊式 | 32MnMoVB、34CrNi3Mo、14CrMnMoVB、35、20MnMo、20CrMo、12Cr3MoA，20Cr3NiMoA<br>20MnMo、20MnMoNb、20CrMo、20Cr3NiMo、12Cr3MoA |
| 顶盖 | | 20MnMo、20MnMoNb、35CrMo、14CrMnMoVB、32MnMoVB |
| 主螺栓 | | 35CrMoA、4OCr2MoV、45、25Cr2MoV、38CrMoA、40MnB、40MnVB、40Cr |
| 主螺母 | | 30Mn、30Mn 或 35CrMo、30Mn 或 30CrMO、30Mn 或 30CrMo、35 或 35Mn、40Mn、20Cr、35 |

注 主螺栓与主螺母为上下对应配合使用。

国内采用 350MPa 级的 16Mn、400MPa 级的 15MnV、500MPa 级的 14MnMoV 和 18MnMoNb 等钢种。近年来，多层热套式和多层包扎式高压容器试用 700MPa 级的 14MnMoVB 钢，同时，高压容器用材要符合相应的材料标准。

## 第二节　高压容器的密封

高压容器的密封，是高压容器的组成部分，对其要求也是相当苛刻的。高压容器的连续正常操作，在很大程度上取决于密封结构的完善程度。因此，掌握密封的结构原理，了解密封的影响因素，合理地选择密封结构是很重要的。

密封是将两种不同介质（具有不同压力、温度等参数）的空间相互隔开并封住。

使介质封住而不泄漏的基本原理是增加介质通过密封面的流动阻力。当介质通过密封面的压力降大于密封面两侧的压力差时，介质就被封住了。这种阻力的增加是依靠增大密封面上的密封比压来实现的。

根据密封的结构及机理，密封可分为静密封与动密封两大类。高压容器的密封是静密封，是由相互压紧的密封面取得的。当然在两密封面间放置一层能用较小压紧力就可变形的密封垫是必不可少的。首先，由螺栓通过法兰密封面，并通过密封面对密封垫施加压紧力。当压紧力达到一定值时，垫片（圈）被压实，密封面上凹凸不平的微隙被垫片的变形填满，这样就为防止介质泄漏形成了初始密封条件。形成初始密封条件时，在垫片单位面积上受到的压紧力，称为预紧密封比压。

由外部螺栓力来压紧顶盖与筒体端部法兰密封面间的密封垫片而形成的密封，称为强制式密封。它包括平垫密封和卡扎里密封。在强制密封中，预紧的垫片受到压缩。当介质压力升高时，密封面间的压力（密封比压）下降，垫片回弹。如果垫付具有足够的回弹能力，使密封面上的密封比压只降到不小于工作比压时，则密封面仍能保持良好的密封状态。如果垫片回弹能力不足，密封面上的比压降到工作比压以下，则将出现泄漏，密封失效。

利用筒体内部介质压力来压紧垫片而形成的密封，称为自紧式密封。在自紧式密封中，密封面上的比压由两部分组成；一是由垫片回弹形成的比压；另一是由介质压力作用于垫片，使垫片扩张后在密封面上所形成的比压。因

此，自紧式密封中，工作比压一般比预紧密封比压大。

自紧式密封可分为轴向自紧式密封与径向自紧式密封两大类。径向自紧式密封有双锥密封、三角垫密封、B 形环密封、透镜垫密封、八角垫密封及径向 C 形环密封等。轴向自紧式密封有伍德密封、楔形垫密封、平垫密封及 O 形环密封等。

## 一、强制式密封

### (一)平垫密封

图 5－9 所示为一平垫密封结构。这种密封结构与薄壁容器的法兰连接密封基本相同，在连接表面间放有用软材料制成的垫片。在螺栓预紧力作用下，接触面的不平处，亦即介质可能漏出的间隙或孔道，被挤压后塑性变形的垫片材料所填充，因而达到了密封的目的。但由于压力高，垫片密封比压大，所以选用的垫片也不一样。常用的垫片有退火铝(HB = 15 ~ 30)、退火紫铜(HB = 30 ~ 50)和 10 号钢等。

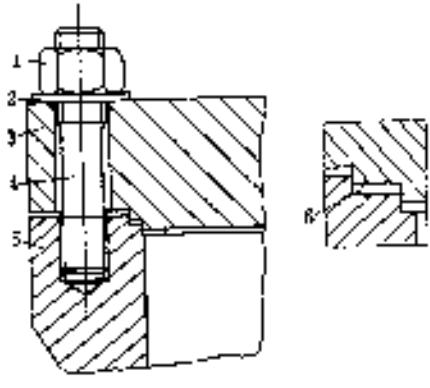



图 5－9　平垫密封结构

1－主螺母；2－垫圈；3－平盖；4－主螺栓；5－筒体端部；6－平垫片

为了改善密封性能，减小预紧力，一般在密封面上开 1 ~ 2 条三角形的沟槽，并且尽量使垫片不要过宽。过宽的垫片不仅要求预紧力大，而且密封不易加工平整，反而影响密封效果。平垫片的位置应尽量靠近筒体内壁，这样不仅可以减少总的介质压力，减少螺栓直径和个数，而且也可以减小螺栓中心圆直径，从而减小法兰尺寸。为防止垫片被压紧后向外侧塑性流动，垫片一般放在由顶盖和筒体端部所构成的密腔内(图 5－9 中 6 所指左右两侧)。

平垫密封的优点是,结构简单,使用经验较多,也比较成熟;垫片密封面加工容易、直径小、压力不高时密封可靠。缺点是,所需主螺栓尺寸较大,使结构笨重,装拆不便;在大直径、高温(200C°以上)或温度、压力波动较大时,密封性能差。平整密封的一般使用范围见表 5 – 2。

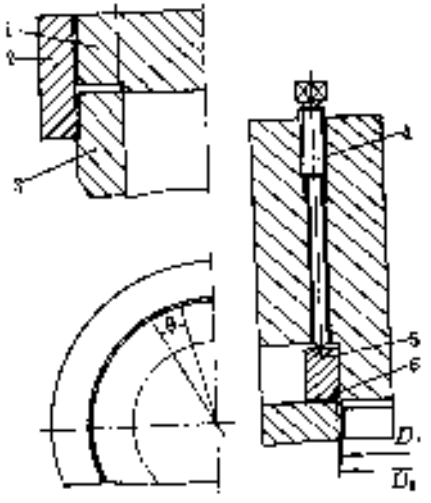



图 5 – 10　外螺纹卡扎里密封

1 – 平盖;2 – 螺纹套筒;3 – 筒体端部;4 – 预紧螺栓;5 – 压环;6 – 密封垫

表 5 – 2　平垫密封推荐使用范围

| 设计温度,℃ | 设计压力,MPa | 封口内径,mm |
|---|---|---|
| ≤200 | ≤20 | ≤ϕ1000 |
| | 20.1 ~ 30 | ≤ϕ800 |
| | 30.1 ~ 35 | ≤ϕ600 |

(二)卡扎里密封

卡扎里密封有三种型式,即外螺纹卡扎里密封(见图 5 – 10)、内螺纹卡扎里密封(见图 5 – 11)及改良卡扎里密封(图 5 – 12)。

这三种型式的卡扎里密封均属强制密封,它们的共同特点是,用压环和预紧螺栓将三角形垫片压紧来保证密封。和平垫密封不同的是介质作用于顶盖的轴向力,在外、内卡扎里密封中是由螺纹套筒来承担的,从而减轻了装拆时的工作量,使检修程序简化。而在改良卡扎里密封中仍有大螺栓承担轴

向力。保证密封比压的载荷都是由预紧螺栓承担。在操作过程中,若发现预紧螺栓有松动现象,可以连续上紧,因而密封可靠。

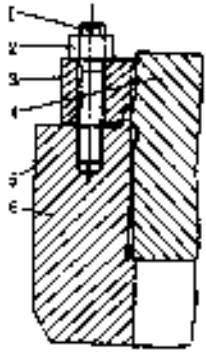


图 5－11　内螺纹卡扎里密封

1－螺栓 ;2－螺母 ;3－压环 ;4－平盖 ;5－密封垫 ;6－筒体端部

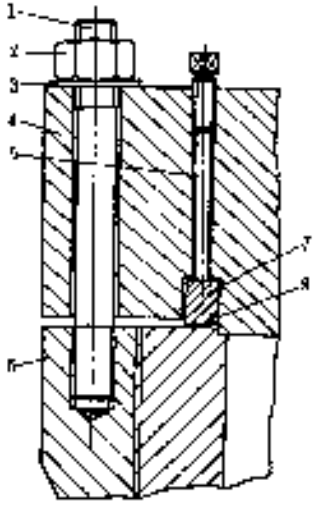


图 5－12　改良卡扎里密封

1－主螺栓 ;2－主螺母 ;3－垫圈 ;4－平盖 ;5－顶紧螺栓 ;6－筒体端部法兰 ;7－压环 ;8－密封垫

内螺纹卡扎里密封顶盖占用高压空间多,锻件尺寸大,螺纹受介质影响,工作条件差,上紧时不如外螺纹卡扎里密封省力。而改良卡扎里密封仍有大螺栓,从而使顶盖上螺栓增多,显得结构拥挤和笨重。所以这两种结构现在

已很少采用。结构较好的为外螺纹卡扎里密封,国内采用也比较广泛。

外螺纹卡扎里密封中的螺纹套筒,是一个带上下段锯齿螺纹的长套筒。为便于和平盖相互连接和拆卸,上段是开有六个间隔为 30°凹凸槽的间断螺纹(右螺纹),而下段则是连续螺纹(左螺纹)。装配时,先使套筒下段螺纹与筒体端部相连接,然后将盖(也切有六个 30°槽的间断右螺纹)插入套筒,再使套筒转过 30°,就可使平盖与筒体连接在一起了。为了避免压环的自由移动,有专门的拉紧螺栓将压环拉住。由于上段螺纹是间断的,其强度被削弱了。为了保证与下段螺纹强度相等间断螺纹的长度为连续螺纹的二倍。

外螺纹卡扎里密封的优点是:紧固件采用长套筒,省去了大直径螺栓;采用了开有凹凸槽的间断螺纹套筒,因而拆装方便;密封垫的预紧采用专门的预紧螺栓,在操作过程中如果发现泄漏可以连续上紧,故密封可靠。其缺点是结构仍较复杂,锯齿形螺纹加工困难,精度要求高。外螺纹卡扎里密封适用于大直径和较高压力的场合,一般用于 $D_i \geqslant 1000\text{mm}$, $t \leqslant 350°$, $p \geqslant 30\text{MPa}$ 的范围。

垫片材料与平垫密封相同。

## 二、自紧式密封

自紧式密封是依靠容器内部介质压力而获得良好密封的。自紧式密封的密封元件多数为弹性垫片,其特点是强度高,接触面积小,密封面加工精度要求严格,可重复使用。

### (一)楔形垫(又称 N.E.C 式)密封

如图 5-13 所示是一种塑性垫的轴向自紧密封。塑性楔形垫置于浮动顶盖与筒体端部之间,用主螺栓通过压环压紧。密封预紧力靠上紧主螺栓达到。操作时,内部介质压力作用于浮动端盖,使密封垫更加压紧,从而达到自紧密封。压力越大,密封力也越大,密封性能也就越高。

楔形垫密封的优点是密封可靠;螺栓预紧力较小;由于顶盖可以自由移动,在温度和压力有波动的情况下仍能保持良好的密封性能。缺点是塑性密封垫在密封过程中易被挤压在顶盖和压环的间隙中,使顶盖打开困难;结构较笨重,消耗金属量大;拆卸不方便;占有一定的高压空间。

楔形垫一般采用软金属，如退火紫铜、工业纯铁、软钢等。

楔形势密封一般适用于 $D \leqslant 1000\text{mm}$；$t \leqslant 350^{\circ}\text{C}$，$p \geqslant 32\text{MPa}$ 的场合。

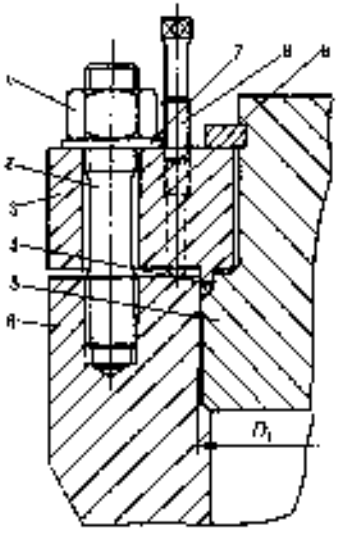


图 5－13　楔形密封结构

1－主螺母；2－主螺栓；3－压环；4－密封垫；
5－顶盖；6－筒体端部；7－垫圈；8－顶起螺栓；
9－卡环（由二个半圆环组成）

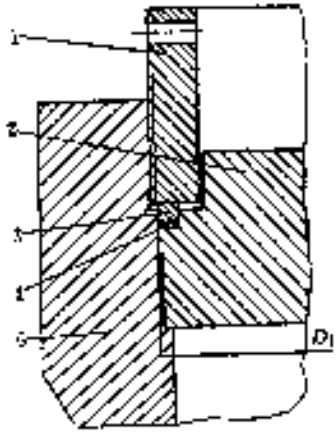


图 5－14　平垫自紧密封结构

1－螺纹套筒；2－顶盖；3－压环；4－平垫片；5－筒体端部

(二)平垫自紧密封

如图 5 – 14 所示是一种塑性垫的轴向自紧密封结构。它由螺纹套筒、浮动端盖、塑性密封垫和筒体端部等主要零部件组成。拧紧螺纹套筒,便产生密封预紧力。达到初始密封。操作时,在介质内压力作用下,顶盖轴向移动,使平垫进一步压紧,从而达到轴向自紧密封。

平垫自紧密封的优点是结构简单,密封可靠。缺点是垫片是由软金属制成,会紧紧挤压在顶盖、筒体端部和压环之间,拆卸困难;直径较大时使用经验不成熟。它一般用于 $D \leqslant 350\text{mm}$, $t \leqslant 350^{\circ}\text{C}$, $p \geqslant 100\text{MPa}$。

平垫的材料一般用退火紫铜(HB = 15 ~ 30)、退火铝(HB = 30 ~ 50)和 10 号软钢等。

(三)O 形环密封

O 形环密封是目前厚壁容器中比较新、效果比较好的一种密封结构。它可用于高温、高压、低温及低真空设备上。

目前所采用的金属 o 形环有下列三种型式;

(1)非自紧式 O 形环,见图 5 – 15(a);

(2)充气式金属 O 形环,见图 5 – 15(b);

(3)自紧式金属 O 形环,见图 5 – 15(C)。

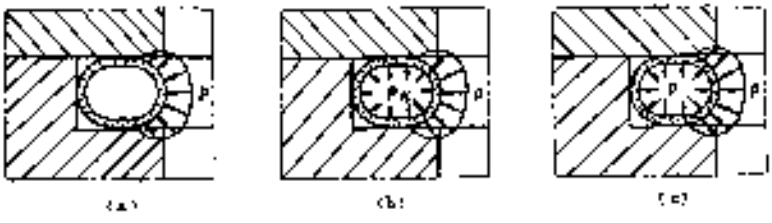


图 5 – 15　三种 O 形环密封的局部结构

(a) – 非自紧式 O 形环;(b) – 充气式 O 形环;(c) – 自紧式 O 形环

非自紧式金属 O 形环,是由金属管直接卷焊而成。其密封为线接触密封,在较小的螺栓预紧力作用下,即可达到预紧密封要求。操作时,依靠 O 形环自身的回弹,以及在工作条件下介质压力对管子一个侧面的作用,使环张开,紧贴密封面,达到密封。非自紧式 O 形环密封可密封真空、有较低压力及有腐蚀性的液体或气体。一般用于 $p < 7\text{MPa}$ 的压力容器。

充气式金属 O 形环密封,是在环腔内充入一定压力的惰性气体,在工作

时,随着温度的升高,使环张开,贴紧法兰密封面,再依靠螺栓拉紧来达到密封的。管内惰性气体压力一般为 $p = 3.5$、7.4、10.5MPa,并可根据实际情况予以增减。在高温下,O 形环的强度和弹性会降低,但由于高温下气体压力的增加而降低补偿,实际上增加了 O 形环的回弹能力,而使密封更加可靠。它常用于高压、高温(400 ~ 600℃)的场合。

自紧式 O 形环密封,是在环内侧钻有若干个小孔,压力介质可以通入,操作时依靠介质压力使环扩张开,依靠螺栓拉紧,紧贴法兰密封面达到密封。这种密封是一种轴向自紧式密封,是金属 O 形环中承压能力最高的一种结构。它适用于高压及超高压场合,最高使用压力可达 280MPa。

O 形环由无缝钢管(壁厚一般小于 1mm)弯制、并在管端焊接而成。要求表面粗糙度 $R_a$ 值小于 3.2μm(表面不电镀或不喷涂塑料时)。金属 O 形环均应放置于密封沟槽中使用,以防止高压时拉断或被挤出。

O 形环可视具体情况选取如下材料:

(1) – 60 ~ – 30℃ 时,选用奥氏体不锈钢、低碳钢、铜。

(2) – 30 ~ 50℃ 时,选用奥氏体不锈钢、铜、低碳钢、铝、蒙乃尔合金(一种镍、钴、铜合金)。

(3)50 ~ 200℃ 时,选用奥氏体不锈钢、低碳钢。

(4)200 ~ 350℃ 时,选用奥氏体不锈钢、因科镍(一种镍、铬、铁合金)。

(5)350℃ 以上时,选用因科镍,对充气式亦可采用 Cr18Ni8 不锈钢。

当密封活性介质和密封环表面粗糙度较差时,可电镀或喷涂高延性的补偿涂层材料,以提高密封性能。涂层材料按设计温度选取,见表 5 – 3。

表 5 – 3 不同温度 O 形环表面的涂层材料

| 设计温度,℃ | O 形环涂层材料 | 设计温度,℃ | O 形环涂层材料 |
|---|---|---|---|
| – 60 ~ 350 | 铜、银 | – 60 ~ 250 | 聚四氟乙烯 |
| > 350 | 银、金、铂 | —60 ~ 120 | 聚氯醚、聚三氟氯乙烯 |

O 形环密封的优点是预紧力小,结构简单,可以适应温度和压力有较大变化(波动)的情况。缺点是环端的对接焊要求较高,表面粗糙度值 $R_a$ 要求较小。

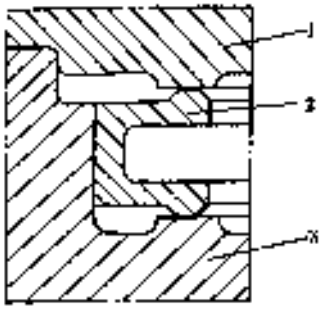


图 2－16　C 型环密封的局部结构

1－平盖或封头；2－C 形环；3－筒体端部

(四)C 形环密封

图 5－16 所示是一种典型的弹性垫轴向自紧密封。它是依靠环的上下两个凸出的圆弧面与端盖和筒体端盖的平面形成线接触而达到密封的。当拧紧螺栓时,C 形环受到轴向的弹性压缩,在环的两圆弧接触处产生密封比压。操作时,介质进入 C 形环的内腔,使 C 形环沿筒体轴向张开,以补偿端盖的轴向位移,并使密封比压随介质压力上升而增大,达到自紧密封的目的。

这种密封的优点是预紧力小、结构简单、使用卡箍连接时无主螺栓,装拆方便、密封环能重复使用。其缺点是对密封环及密封槽的加工要求高。为了降低密封面的加工精度要求,可在环上下密封面上放置软金属垫,如退火铝等。

C 形环密封的一般使用范围为 $D \leqslant 800\text{mm}$, $t \leqslant 200℃$, $p \leqslant 32\text{MPa}$。目前国内主要用于小化肥高压设备上,如铜液洗涤塔上。

(五)双锥密封

双锥密封是一种径向自紧密封,是近年来国内应用较多的一种自紧式密封结构。

双锥密封结构如图 5－17 所示。在双锥密封面上垫以厚度为 1mm 左右的软金属垫片,靠主螺栓压紧,使软垫片产生塑性变形,以达到初始密封。为了增加密封的可靠性,在双锥垫的密封面上开有二条半径为 1～1.5mm、深 1mm 左右的半圆形沟槽或深 1mm 左右的三角形沟槽。

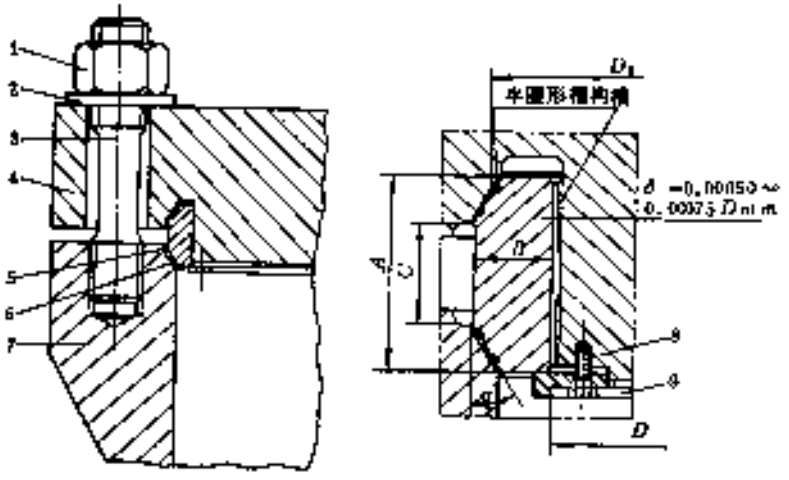



图 5－17　双锥密封结构

1－主螺母；2－垫圈；3－主螺栓；4－平盖；5－双锥环；6－软金属垫片；7－筒体端部；8－螺栓；9－托环

双锥环置于筒体与平盖之间，并借助托环托住，以便于装拆。托环用螺钉固定于顶盖的底部。

端盖的圆柱面对双锥环起支承作用。双锥环在安装时，其内侧面和端盖支承面处于间隙状态。预紧时，螺栓通过顶盖与筒体端部的锥面使环受到径向压缩，贴向端盖，与圆柱面成为一体。为限制双锥环的变形，使双锥环始终在弹性范围内，双锥环内侧面与端盖圆柱支承面之间的径向间隙应控制在 $\delta=(0.1\sim0.15)\%D_1$ 范围内（$D_1$ 为双锥环的内圆柱面直径）。端盖圆柱支承面上铣有几条纵向半圆形沟槽，以便操作时压力介质进入双锥环与端盖的环形间隙（径向间隙）中，使双锥环向外扩张，从而起到自紧密封作用。

双锥环的材料　由于双锥环在工作状态下靠径向弹性变形达到自紧，故应选用韧性较好的材料，如优质碳钢 20、25、35 号钢或低合金钢 16Mn、20MnMo、15CrMo 或 1Cr18Ni9Ti 等。垫片材料可选用退火紫铜（HB = 30 ~ 50）、退火铝（HB = 15 ~ 30）、纯铁、奥氏体不锈钢以及银等。

双锥密封的优点是结构简单，加工精度要求不高，易于制造，维护检修方便；可在较高压力和较大直径范围内使用；由于双锥环有径向自紧作用，因此在温度、压力波动不是很大的情况下仍然具有良好的密封作用；密封元件少，占据高压空间少；预紧力小，为 0.1 ~ 0.4 倍的介质轴向力，比平垫密封少的

多。缺点是与新型的自紧密封相比，结构仍较复杂，自紧作用较轴向自紧式差。

双锥密封适用于设计压力 6.4～35MPa，温度 0～400℃，封口直径 400～2000mm 的压力容器。

有关三角垫密封、B 形环密封、伍德密封、八角垫密封等的结构及应用，请参阅有关书籍。

## 第三节　高压容器主要零部件结构

高压容器的主要零部件是指端盖、筒体端部、卡箍及开孔补强。

### 一、高压容器的端盖

由于各种容器的密封结构不同，因此与其相适应的容器端盖结构也不同。在一般情况下，特别是小直径高压容器的端盖，比较常用的是平盖。超高压圆筒更是如此。因为平盖制造比较容易，适用于多种密封装置。平盖与筒体有两种连接方式，不可拆连接与可拆连接。前者是将平益与筒体直接焊在一起，后者是用连接件（如螺栓）将平益与筒体连接在一起。

（一）不可拆连接平盖

不可拆连接平盖有两种结构，如图 5－18 所示。常用的材料有 16Mn、20MnMo、15MnMoV、18MnMoNb、14MnMoVB、14CrMnMoVB、15CrMo、12Cr3MoA。

（二）可拆连接平盖

可拆连接平盖，据据密封结构的不同有多种结构，如图 5－19 所示。其中（a）用于平垫强制密封，（b）用于双锥环密封，（C）用于外螺纹卡扎里密封，（d）用于平垫自紧密封，（e）用于楔形垫密封，（f）用于径向 C 形环密封。

（三）球形及椭圆形端盖

高压容器（圆筒）的球形及椭圆形端盖，其结构与薄壁容器的封头相似，只是与筒体的连接结构有所不同。

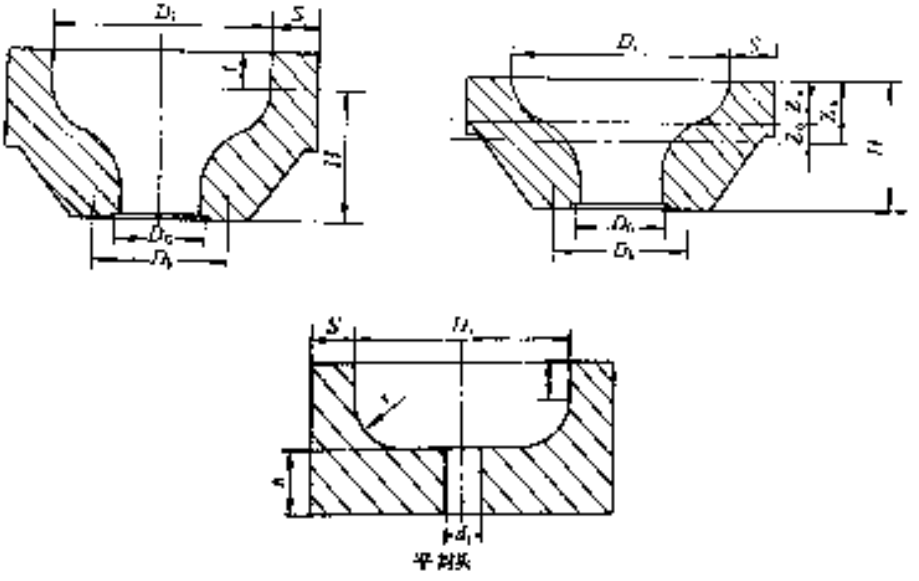



图 5－18　不可拆平盖形式

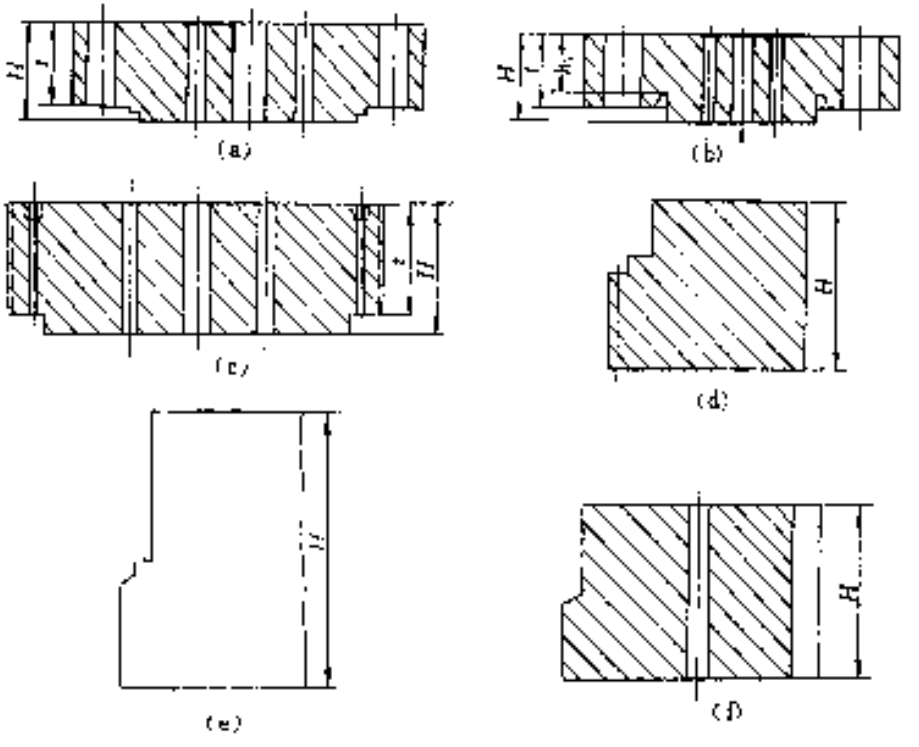



图 5－19　平盖形式

## 二、筒体端部

筒体端部的结构，随容器密封和制造方法的不同而异。有的随筒体一起锻出，有的焊于筒体上，有的用螺纹套合在筒体上。常用筒体端部结构见图 5－20 所示。

筒体端部材料一般与筒体相同。

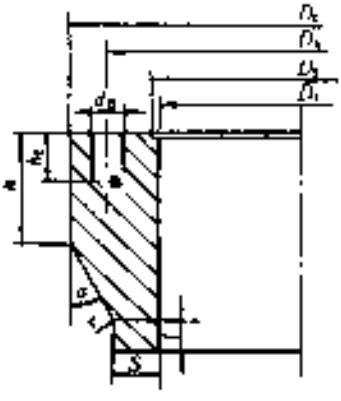


图 5－20　筒体端部结构

## 三、卡箍

卡箍被用作高压容器的紧固件，是避免采用大螺栓连接的一种方法。卡箍的结构较为紧凑，轻便，加工制造和安装都比较方便，适用于自紧密封的高压容器中，如 C 形环密封结构。

(一)卡箍的结构

卡箍的纵向剖面是凹形，一般可分为两块拼合式和三块拼合式两种。几块卡箍间用螺栓连接起来，其结构见图 5－21。

卡箍的纵断面在内侧的上下两个面是斜面。当紧固螺栓拧紧时，卡箍的每块都向中心靠拢。通过卡箍的这两个斜面与平盖和筒体端部上的斜面相互作用，就迫使密封件受压，以获得密封预紧力。为防止升压后卡箍的各块之间相互分开，斜面与水平面的倾角应小于摩擦角，一般 $\alpha$ 取 5～7°，以保证自锁。为了缓和应力集中，在卡箍的转角处应有圆角，并使这一转角半径尽可能大一些。

卡箍可用于 O 形、C 形和 B 形环等自紧密封。

(二)卡箍的材料

卡箍既受到轴向应力,又受到弯曲应力,所受的应力高而复杂,且一般用于大直径密封,因此,要求卡箍采用高强度钢材。建议采用下列材料:18-MnMoNb,14MnMoVB,20MnMo,32MnMoVB。

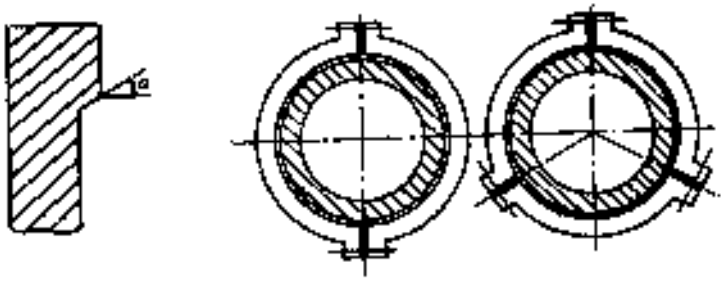


图 5－21　卡箍与紧固螺栓

## 四、高压容器的的开孔与补强

(一)开孔补强方法

高压容器开孔后,如果孔口较小可不予补强 如果开孔较大,会严重影响筒体的强度,因此,必须补强。目前,各国对于开孔补强的方法归纳起来,有以下三种:

1.等面积补强法　这种方法要求开孔后,必须在规定的加强区域内进行补强,补强所需的金属量必须等于因开孔挖去的金属量。等面积补强法偏于保守,补强区域比较分散,补强接管部分显得细而长,补强区内补强面积的计算也比较复杂。

2.弹性失效补强法　这种方法以弹性失效理论为基础,认为可以允许开孔范围的最大应力 $\sigma_{max}=1.5\sigma_s$,故补强用材料比等面积补强法少一些。弹性失效补强法只适用于 $d/D\leqslant\frac{1}{4}$ 的单孔补强($d$——接管的平均直径;$D$——筒体或球体的平均直径)。

3.塑性失效补强法　这种方法是在塑性失效理论与实践基础上提出来的方法。塑性失效补强法允许开孔接管周围的最大应力(峰值应力)可达到

材料屈服极限的两倍，即 $\sigma_{max} = 2\sigma_s$。这就是说设计时允许开孔周围出现局部的点屈服，而相邻的筒体或端盖部分材料仍处于弹一塑性状态。补强范围与孔的内直径、筒体的内直径、接管的壁厚、筒体的壁厚等尺寸有关。目前这种方法越来越受到重视。

（二）补强结构

对高压容器开孔补强结构的要求：

（1）单层高压容器筒体上开孔补强，应采用整体补强元件补强或厚壁接管全焊透结构；

（2）多层高压容器或扁平钢带高压容器上开孔补强，应采用厚壁接全焊透结构；

（3）高压容器顶盖和封头上的开孔补强，应采用整体元件补强或采用厚壁接管全焊透结构。

高压容器不采用补强圈补强结构，是因为补强圈与筒体间存在有间隙，传热效果差，容易产生附加温差应力，而且抗疲劳性能差。

图 5－22 为插入式补强接管，是一种比较好的接管补强结构。

图 5－23 为密集补强接管结构，其补强面积比较集中，靠近接管的根部与筒体连接处，是一种行之有效的补强结构。

图 5－24 为多层厚壁容器补强接管结构，其接管采用锻件。

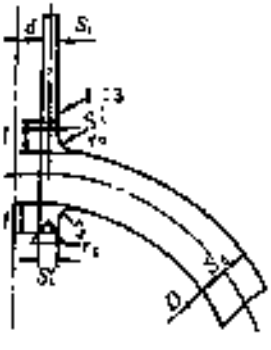


图 5－22 插入式补强接管

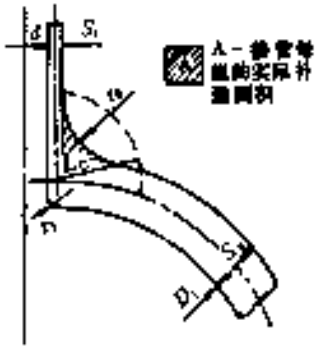


图 5－23 密集补强接管



图 5－24 多层厚壁容器补强接管

# 第四节　高压管件、阀件

因为化工生产过程是连续化的生产过程，所以高压容器的正常操作也是连续的。高压管件、阀件是高压设备安全正常运行的保证，其功用是按工艺流程，把各个高压设备和机器连接起来，以输送某种高压介质，完成规定的生产任务。

## 一、密封垫

### (一)透镜垫

透镜垫也称球面垫，主要用于高压管道的密封。高压容器的密封一般不采用透镜垫。透镜垫有两种，一种是有孔的，用于高压管道的法兰连接密封，见图 5－25，另一种是无孔的，用于高压管道的盲板密封，如图 5－26 所示。

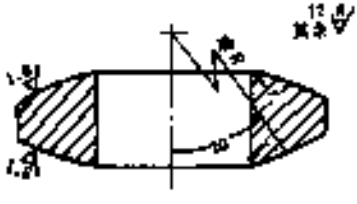


图 5－25　透镜垫

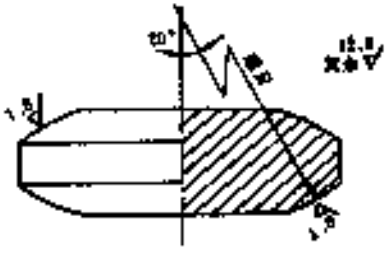


图 5－26　无孔透镜垫

制造透镜垫的材料见表 5－4，可以是锻材、轧材和管材。无孔透镜垫多用锻材和轧材，有孔透镜垫多用管材。

表 5－4　透镜垫常用材料

| 钢　号 | 温度,℃ | 钢　号 | 温度,℃ | 钢　号 | 温度,℃ |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | －30～200 | ICr18Ni12Mo2Ti | －30～200 | TA3、TC4 | －30～200 |
| 1Cr18Ni9Ti4 | | 0Cr17Ni13Mo2N | | 18Cr3MoWVA | 201～400 |
| Cr18Ni13Mo3Ti | | 00Gr17Ni14Mo2 | | 10MoWVNb | |

表 5－5　透镜垫热处理后的硬度

| 钢　号 | HB | 钢　号 | HB | 钢　号 | HB |
|---|---|---|---|---|---|
| 20 | ＜156 | 1Cr18Ni12Mo2Ti | ＜185 | TA3、TC4 | |
| 1Cr18Ni9Ti | ＜170 | 0Cr17Ni13Mo2N | ＜250 | 18Cr3MoWVA | ＜241 |
| Cr18Ni13Mo3Ti | ＜185 | 00Cr17Ni14Mo2 | | 10MoWVNb | ＜219 |

由于透镜垫用于高压密封,故对它的制造及检查要求比较高。一般要求经过热加工后的透镜垫应进行热处理,热处理后的硬度应符合表 5－5 透镜垫的粗糙度值产 $R_a$ 为 1.6$\mu$m,球形密封面上不得有刻线、刮伤、凹陷等缺陷 制造完了以后,应进行磁粉探伤,磁粉探伤和其它技术要求应符合 JB450—78 的规定。

(二)平垫

高压管道密封,除了用透镜垫外,还经常使用平垫。用于高压管道密封的平垫如图 5－27 所示。

平垫材料为 2 号铝($L_2$)板,且在退火状态下使用,退火后的硬度一般在 HB＝15～30 范围内。加工好的平垫密封面上不应有刻线、刮伤、凹陷等缺陷存在,以免影响密封。

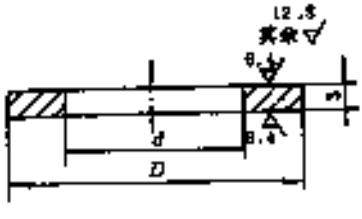



图 5－27　平垫

## 二、高压法兰盲板及螺栓

### (一)盲板

高压容器上的人孔、手孔或检修用孔及高压管道的密封,在正常操作时都要安装盲板。由于用途的不同,盲板的结构型式比较多,技术要求亦不相同。用作秀镜垫密封的盲板如图 5 – 28(a)所示;用作平垫密封的盲板如图 5 – 28(b)所示。盲板实际是一个圆平板,上面布置有与法兰连接用的螺栓孔。

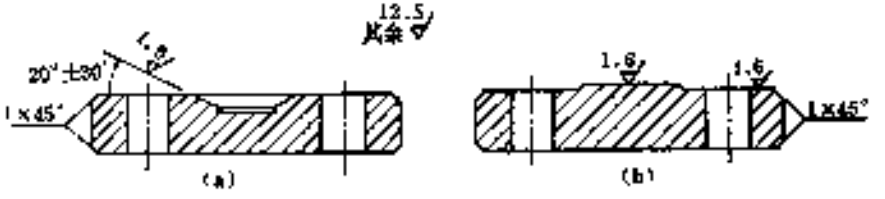



图 5 – 28　法兰盲板

在制造和安装时,应注意盲板的 $\sqrt{1.6}$ 密封面上不得有刻线、刮伤和凹陷等影响密封的缺陷。高压盲板适用于 16MPa$\leqslant p\leqslant$32MPa。一般可用 35 号钢制造。

### (二)高压螺栓

连接法兰的螺栓一般采用双头螺栓。这是因为一般螺栓从螺栓头过渡到螺杆的部分会产生很大的应力集中,从而容易断裂。此外,双头螺栓在一个螺母咬住的情况下,可以拧下另一个螺母而取下。高压双头螺栓型式如图 5 – 29 所示。高压双头螺栓中间部分车光到小径大小,并与螺纹部分有一较大的圆角半径 $r$,过渡,以降低螺纹部分与中间部分交界处的应力集中和螺栓由于温度改变而产生的附加应力,从而提高了双头螺栓的疲劳强度。

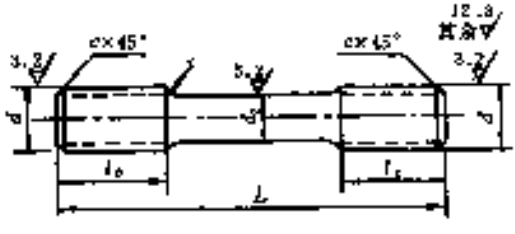



图 5 – 29　双头螺栓

高压螺栓制成以后，要进行探伤检查，并应进行化学处理，以防止大气腐蚀。

高压螺栓的材料一般为 40、40MnVB、35CrMoA，并进行热处理以改善材料的机械性能，提高螺栓的承载能力。

## 三、高压管子

输送高压介质的管道，不同于中低压管道。在高压操作时，管子应能承受高压介质的压力，耐高温和介质腐蚀。高压管子一般为无缝钢管。根据使用情况的不同，可分为化肥用无缝钢管、锅炉用无缝钢管等。一般石油、化学工业用高压无缝钢管的规格、材料及应用范围可参考附录 12、13。

高压管子按 GB6479—86 进行制造，按 GB5311—85 进行检验。

高压管子在与管子、管件连接时的接口形式有三种，如图 5－30 所示。其中(a)用于透镜垫密封，(b)用于焊接接头，(C)用于平垫螺纹法兰连接。

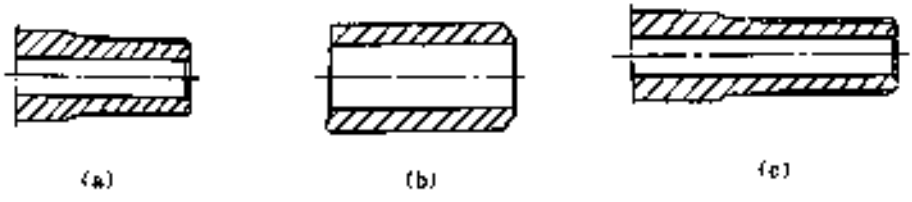


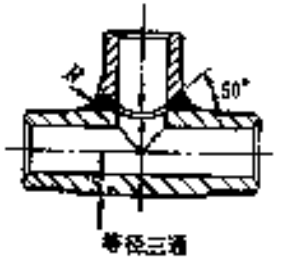
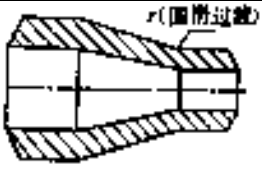
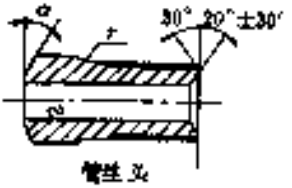
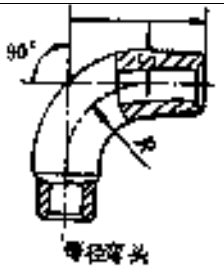
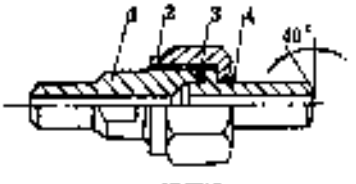

图 5－30　高压管接口型式

## 四、高压管件

管件是管路中的重要零件。它起着连接管子、改变管道方向、接出支管和封闭管路等作用。同一管件有时也能起几种作用。管件的种类和规格很多，常用的高压管件的种类及用途列于表 5－6，供参考。

高压管件一般采用锻钢锻制而成，要求严格检验，并符合一定的技术要求。

表 5－6　高压管件的种类及用途

| 种　类 | 用　途 |
| --- | --- |
|  等径三通 | 俗称“T形管”。用于由主管中接出支管、改变管路方向和连接三段公称直径相同的管子 |
|  异径管 | 俗称“大小头”。用以连接两段公称直径不相同的管子 |
|  管丝头 | 用于管道用透镜垫或平垫密封 |
|  等径弯头 | 俗称“弯头、肘管”等。用以改变管路方向和连接两段公称直径相同的管子，分为 45和 90两种 |
|  活管接 | 俗称“活接头、由壬”等。用以连接两段公称直径相同的管子 |

## 五、高压阀门

凡是用来控制流体在管路中流动的装置,通称为阀门或阀件。它的主要作用包括:

1.启闭作用——截断或沟通管内流体的流动;

2.调节作用——调节管内流体的流量;

3.节流作用——调节阀门开度,改变压力降,达到调节压力的作用。

另有一些阀件,能根据一定的因素来自动启闭,以控制流体的流量,维持一定的压力或其它作用。安全阀便是其中的一种。

现就化工生产中常用的几种高压阀门的结构和工作原理介绍如下。

(一)截止阀

高压截止阀,是利用阀瓣来控制启闭的阀门。高压截止阀一般是角式的,如图 5 – 31 所示。截止阀的主要启闭零件是阀瓣与阀座。改变阀瓣与阀座间的距离,即可改变通道截面的大小,以调节或关闭流体的流动。阀瓣与阀座需经研磨配合,以保证阀门的严密性。阀瓣与阀杆采用活动连接,以使阀瓣能正确座落在阀座上。为防止阀内高压流体沿杆漏出,装有两层填料密封。

阀瓣用 2Cr13 制造,并用 2Cr13 制的电焊条堆焊在阀座密封面上,以防止腐蚀和高压流体的侵蚀。填料则采用尼龙 1010。阀体一般采用铸钢或锻钢制造。阀门通过压套螺帽、活动接头连接在管路上(其间用铝垫密封),也可采用法兰连接。

安装截止阀时,必须注意流体的流向,使管路中的高压流体由下而上流过阀瓣。这样可以减小流体阻力,使开启较省力,关闭时填料函不与介质接触,易于检修。

截止阀的特点是:结构复杂,价格较贵,操作可靠,开启方便;易于调节流量;流体阻力较大;启闭缓慢,无水击现象。

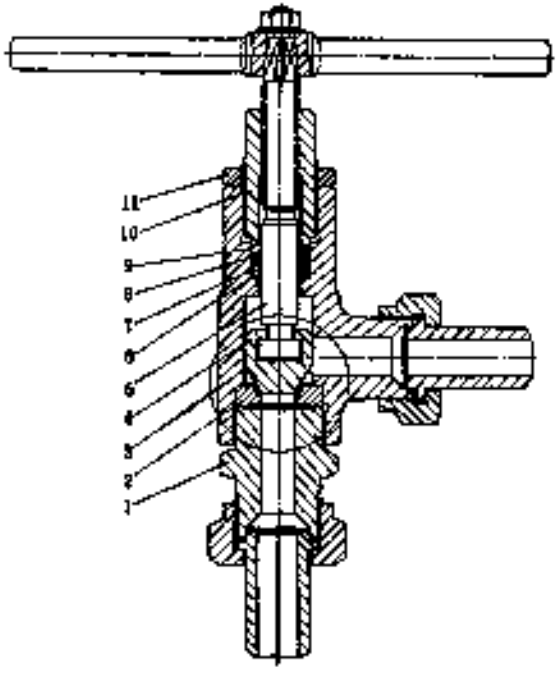



图 5－31　角式截止阀

1－阀接头；2－阀座；3－阀体；4－阀瓣；5－阀杆；6－填料座；7－中填料；8－上填料；9－填料垫；10－阀杆螺帽；11－销紧螺帽

(二)调节阀

调节闭即调节流体的流量和压力的阀门,主要是调节流量。最常用的是节流阀和针形阀。

1.高压节流阀　如图 5－32 所示。它与截止阀十分相似,仅在启闭件(阀瓣)的形状上有所不同。截止阀的阀瓣为盘状,节流阀的阀瓣为锥状或抛物线状。它能够准确地改变流量,也可用于压力的调节。

2.针形阀　高压针形阀如图 5－33 所示。因为阀杆为外形,故称为针形阀。它能够精确地控制流量,阀杆端部的斜面形成阀头,接头兼作管道连接件和阀座,两者在接触面处经过研磨达到良好的密封。主要用于压力计、温度计等测量仪表或分析取样等的小管道上。

(三)安全阀

安全阀是一种根据工作压力而自动启闭的阀门。即当容器内介质的压

力超过规定值时,阀门便自动开启并发出报警声,继而全开,排放一定量的介质,以防容器内的介质压
力继续升高 ;当压力降到规定值时,阀门便自动地及时关闭,从而保证设备安全运行。

安全阀的结构型式很多。按其整体结构及加载机构的形式可分为杠杆式、弹簧式和脉冲式三种。前者主要用于蒸汽锅炉上,而且都是随机配套供应。后者在石油化工压力容器上很少采用,只在大型电站的锅炉中使用。高压容器及高压管道上用的安全阀大都是弹簧式安全阀,如图 5 – 34 所示。

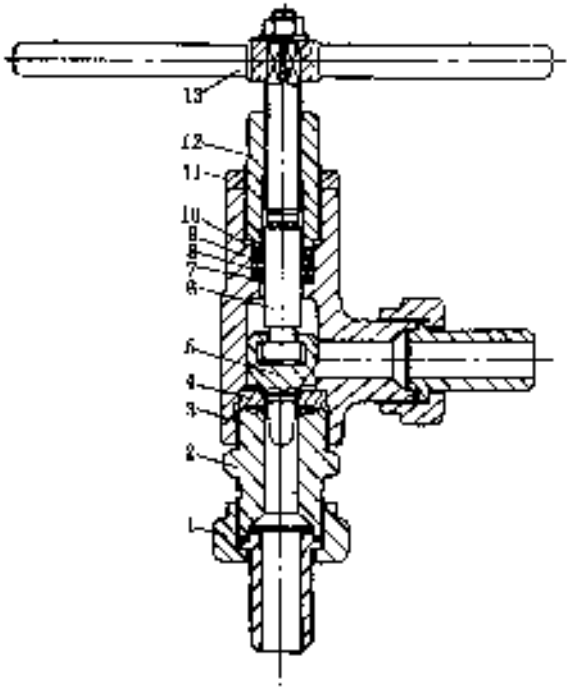



图 5 – 32　高压角式外螺纹节流阀

1 – 活管接 ;2 – 广底座 ;3 – 阀体 ;4 – 阀座 ;5 – 阀芯 ;6 – 阀杆 ;7 – 填料座 ;8 – 中填料 ;9 – 上填料 ;10 – 填料垫 ;11 – 锁紧螺母 ;12 – 阀杆螺母 ;13 – 手把

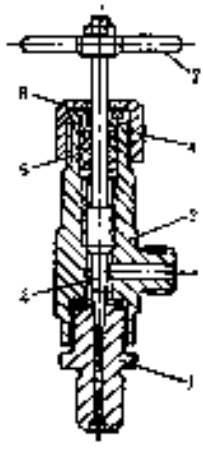


图 5－33　针形阀

1－接头；2－针形阀杆；3－阀体；
4－螺帽；5－填料；6－压盖；7－手柄

弹簧式安全阀，是利用压缩弹簧的作用力来平衡介质作用在阀瓣上的力的。应根据工作压力的大小来调节弹簧的压力，以限制阀瓣上的开启力。调节好弹簧的压力以后，应罩上安全罩，并加铁丝铅封，以防止乱动。

弹簧式安全阀结构紧凑，灵敏度高，安装位置不受严格限制，对振动不敏感，可用于振动或移动式的容器上。它的主要缺点是随着阀瓣的升高，弹簧压缩量增大，弹簧作用于闸瓣上的力也随之增大，因而不利于安全阀的迅速开启；在高温场合，弹簧的弹力会减小，使起跳压力不准确，所以常常要考虑隔热或散热问题，从而使结构变得复杂起来。安装时最好垂直安装，以免影响其动作。

高压安全阀一般用铸钢或锻钢制造。

（四）止回阀

止回阀或称止逆阀、单向阀。它是一种根据阀前后介质的压力差而自动启闭的阀门。它的作用是使介质只作一定方向的流动，而阻止其逆向流动。

高压止回阀的结构如图 5－35 所示。它是一种直通对夹式止回阀。安装时，只要方向正确，位置可以任意放置。高压止回阀一般用铸钢或锻钢制造。

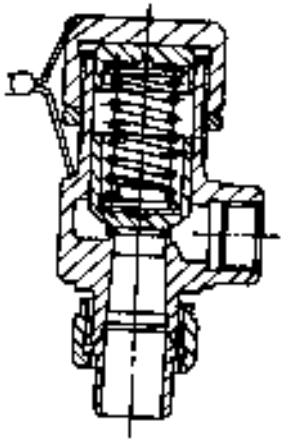


图 5－34　弹簧式安全阀

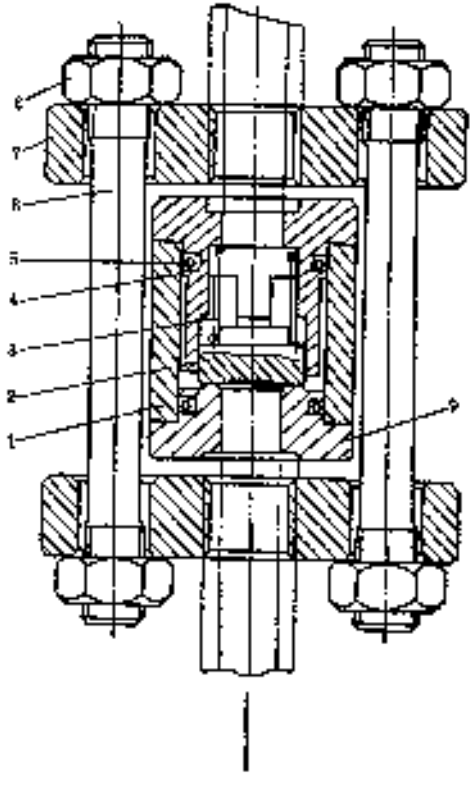



图 5－35　止回阀

1－阀体；2－阀瓣(2Cr13)；3－弹簧(50CrV)；4－盖；

5－O 型密封体；6－双头螺栓；7－法兰；8－螺帽；9－阀座

# 第六章　管壳式换热器

## 第一节　管壳式换热器的总体结构

管壳式换热器是把换热管束与管板连接后，再用筒体与管箱包起来，形成两个独立的空间：管内的通道及与其相贯通的管箱，称为管程空间（简称管程）；换热管（束）外的通道及与其相贯通的部分，称为壳程空间（简称壳程）。管壳式换热器的总体结构如下。

### 一、固定管板式换热器（图 6－1）

固定管板式换热器的两端管板，采用焊接方法与壳体连接固定，如图 6－1 所示。其结构简单而紧凑，制造成本低。在壳体直径相同时，排管数量最多，换热管束可根据需要做成单程、双程或多程。工程中应用广泛。缺点是壳程不能用机械方法清洗，检查困难。它适用于壳体与管子温差小或温差稍大但壳程压力不高以及壳程介质不易结垢，或结垢能用化学方法清洗的场合。当壳体与管子温差大时，可在壳体上设置膨胀节，以减小两者因温差而产生的热应力。

### 二、浮头式换热器（图 6－2）

所谓“浮头”指的是换热器两端的管板，一个是固定的，另一个则是浮动的（图 6－2）设计这种结构的目的是：①管束可以从壳体内抽出来，便于清洗；②管束的热变形不会受到壳体的约束、消除了热应力。然而，为实现上述目的也带来一些结构上的问题：①为了使管板浮动，在浮动管板与外部头盖

(即容器封头)之间要增加一个浮头盖以及相关的连接件(图 6－2－1),而且一旦这里的连接发生泄漏还不易发现。

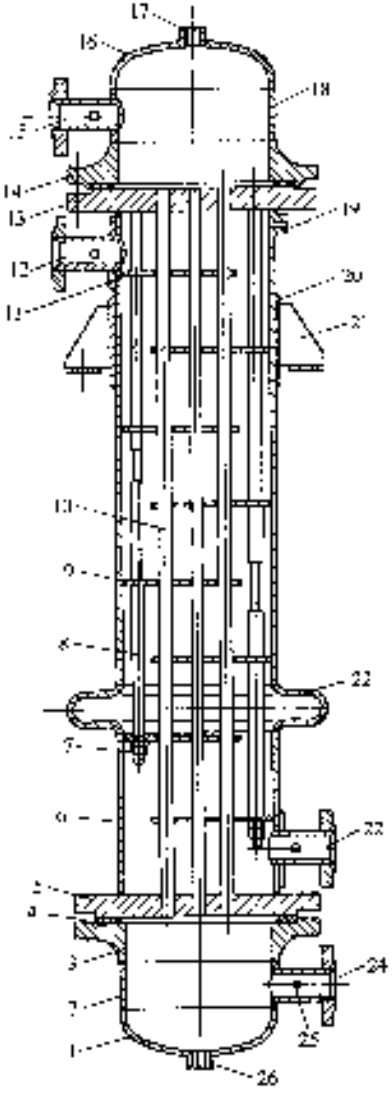



图 6－1　固定管板式换热器(图中件号见表 6－1)

②为使浮动管板能够随管束一起抽出,管束外缘与壳壁之间形成了一个宽度为 17～23mm 的环隙,不但减少了排管数目,而且容易引起壳程短路,为此需在折流板之间焊装纵向旁路挡板,它可随管束一起抽出(图 6－2－2)。

③为了减少装配与检修时抽装管束的困难,避免损坏折流板和支持板,

当换热器直径大于 800mm 或管束长度较大时，应在管束下方安装滑道，滑道结构类型有数种，图 6－2－3 所示换热器采用的是条板结构。

表 6－1　换热器（包括固定管板式、浮头式、U 形管式、填料函式）零部件名称总表

| 件　号 | 名　　称 | 件　号 | 名　　称 |
|---|---|---|---|
| 1 | 下管箱半椭球封头 | 27 | 防冲挡板（见图 6－23） |
| 2 | 下管箱短节 | 28 | 旁路挡板（见图 6－2－2） |
| 3 | 下管箱法兰 | 29 | 外头盖侧壳体法兰 |
| 4 | 密封垫圈 | 30 | 外头盖法兰 |
| 5 | 下管板（排液孔未画出） | 31 | 吊耳 |
| 6 | 壳体 | 32 | 排气孔 |
| 7 | 杆及紧固螺母 | 33 | 浮头（部件，见图 6－2－1） |
| 8 | 定距离 | 34 | 外头盖兰半椭球封头 |
| 9 | 弓形折流板（见图 6－19） | 35 | 排液口（见图 6－25） |
| 10 | 换热管 | 36 | 活动鞍座（S 型） |
| 11 | 接管补强圈 | 37 | 挡管（见图 6－2－2） |
| 12 | 壳程接管及管法兰 | 38 | 固定鞍座（*F*）型 |
| 13 | 上管板 | 39 | 滑道（见图 6－2－3） |
| 14 | 上管箱法兰 | 40 | 管箱侧壳体法兰 |
| 15 | 管程接管及法兰 | 41 | 固定管板 |
| 16 | 上管箱半椭球封头 | 42 | 分程隔板 |
| 17 | 管箱排气孔 | 43 | 内导流筒（见图 6－3－1） |
| 18 | 上管箱短节 | 44 | 中间挡板 |
| 19 | 壳程排气孔 | 45 | U 形换热管 |
| 20 | 耳式支座垫板 | 46 | 纵向隔板（双壳程） |
| 21 | 耳式支座 | 47 | 填料函 |
| 22 | 波形膨胀节（见图 6－17） | 48 | 填料 |
| 23 | 壳程接管及法兰 | 49 | 填料压盖 |
| 24 | 管程接管及法兰 | 50 | 浮动管板裙 |
| 25 | 仪表接口 | 51 | 活套法兰 |
| 26 | 管箱排液孔 | 52 | 剖分剪切环 |

注：从图 6－1 至图 6－4 共用本件号表，相同的零部件只在首先出现的那张图上编上序号。

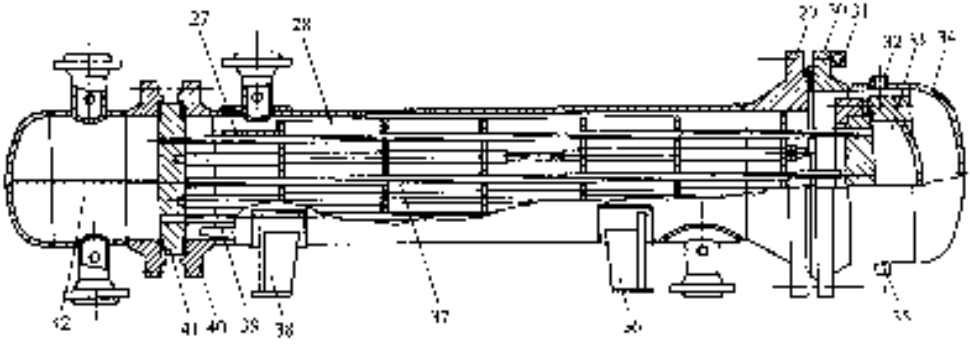


图 6－2　浮头式换热器(件号见表 6－1)

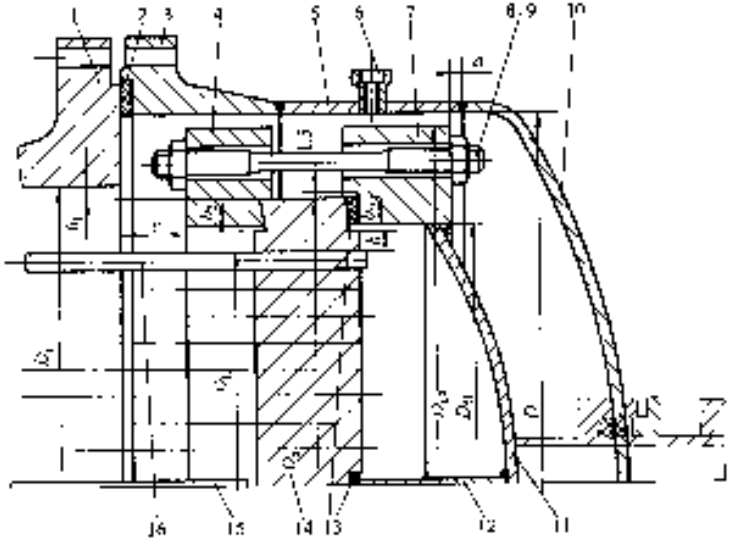


图 6－2－1

1－外头盖侧法兰；2－外头盖垫片；3－外头盖法兰；4－钩圈；5－短节；6－排气口或放液口；7－浮头法兰；8－双头螺柱；9－螺母；10－封头；11－无折边球面封头；12－分程隔板；13－垫片；14－浮头管板；15－挡管；16－换热管图中的结构尺寸如下

$a$——根据管束和壳体的伸缩量来确定

$c$——安装及拧紧浮头螺母所需空间尺寸，应考虑在各种情况下的热膨胀量，一般不小于 60mm；

$D_{fi}$——浮头法兰和钩圈的内直径，$D_{fi} = D_i - 2(b_1 + b_n)$，mm

$D_{fo}$——浮头法兰和钩圈的外直径，$D_{fo} = D_i + 80$，mm；

$D_i$——换热器圆筒内直径，mm；

$D_L$——布管限定圆直径，$D_L = D_i - 2(b_1 + b_2 + b)$

$D$——外头盖内直径，$D = D_i + 100$，mm；

$D_o$——浮头管板外直径，$D_o = D_i - 2b_1$，mm。

$b_1$，$b_2$，$b$ 见图 6－10，表 6－5，表 6－6。

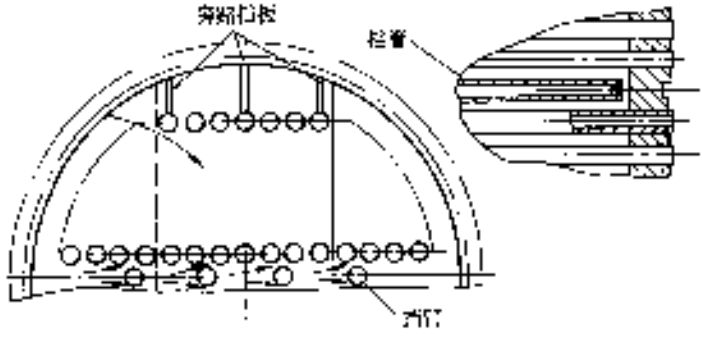


**图** 6－2－2　**浮头式换热器的旁路挡板和挡管**

**（可随管束一起抽出）**

**旁路挡板厚度可取与折流板等厚（见表** 11－11），**其数量** $DN < 500$ **取一对；**

$500 \leqslant DN < 950$，**取** 2 **对；**$DN \geqslant 1000$ **取** 3 **对**

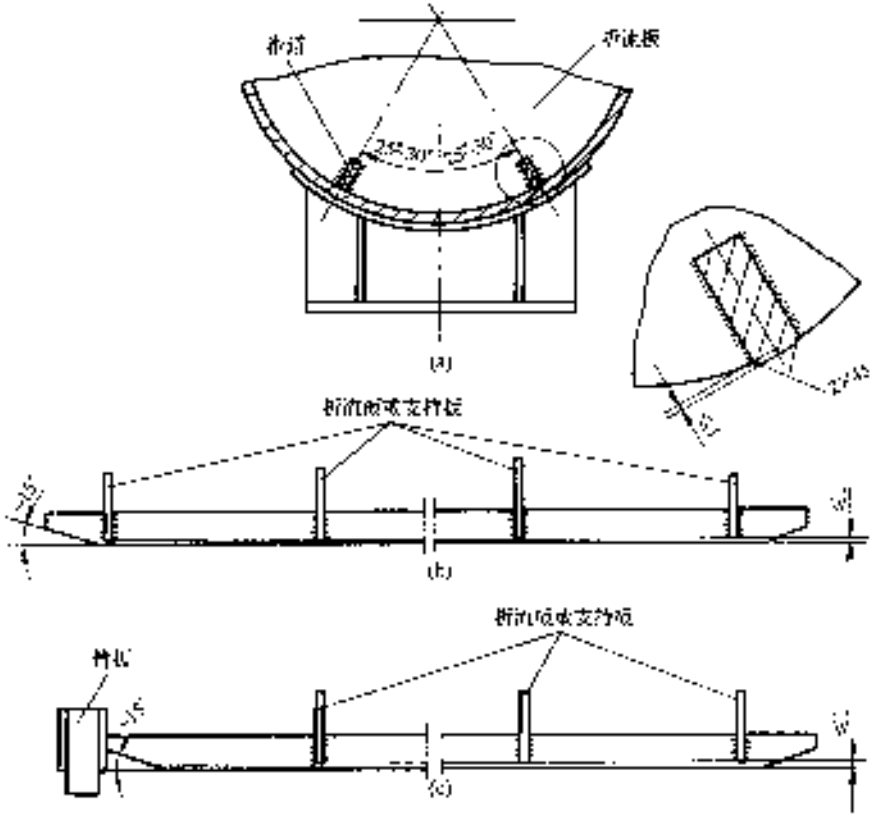


**图** 6－2－3

从以上几张浮头式换热器的结构图可见，浮头式换热器的结构复杂，金属消耗量大，造价高是其主要缺点。

## 三、U 形管式换热器

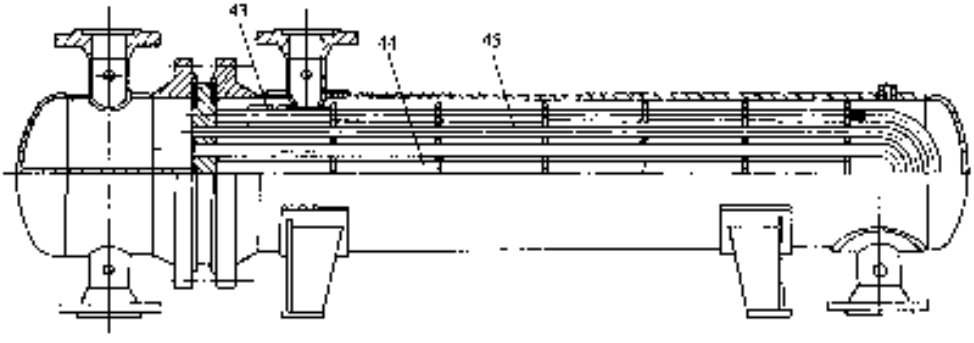


图 6－3　U 形管式换热器

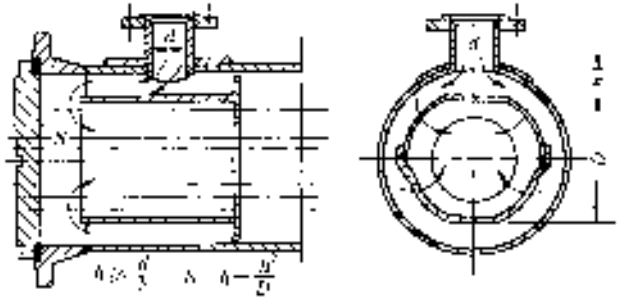


图 6－3－1　换热器中的导流筒

为了弥补浮头式换热器结构复杂的缺点，同时又保留换热管束可以抽出，热应力可以消除的优点，便出现了 U 形管式换热器（图 6－3），这种换热器只有一块管板，换热管弯成 U 形，管子的两端均固定在这仅有的一块管板上，将所有管子的入口端集中在半块管板上，出口端集中在另半块管板上，中间用管箱的分程隔板隔开。这种换热器虽然可以抽出清洗管外，但是管内的清洗却较为困难。U 形管的排列是由里向外，最里层的 U 形管必须保持一个最小弯曲半径（其值大约为换热管外径的 2 倍）于是导致壳程内出现了一个不能排管的条形空间，既影响结构的紧凑，又要安装防短路的中间挡板（件号

44)。而且这种换热器的内层换热管一旦发生泄漏损坏,只能堵塞而不能更换,所以它只适用于管壳温差大,管内介质清洁但压力较高的场合。这种换热器装有内导流筒(件号 43),目的是把进入壳程的流体引导至管束的端头,以充分利用换热面,同时兼有防冲板作用,导流筒结构见图 6 – 3 – 1。

## 四、填料函式换热器

是浮头式换热器的又一种改形结构(图 6 – 4),它把原置于壳程内部的浮头移至体外,并用填料函来密封壳程内介质的外泄。结构上的这种改动,除保留了管束可以抽出,热应力可以消除的优点外,还省去了浮头式换热器的外头盖,而且免除了内泄漏不易发现之忧。然而将原来的法兰连接静密封改为填料函式动密封以后,壳程介质的少量外泄往往就难于避免,从而对壳程介质的选择要规定某些限制,不但壳程介质的压力和温度不宜过高,而且介质应无毒、不易燃、不易爆等。

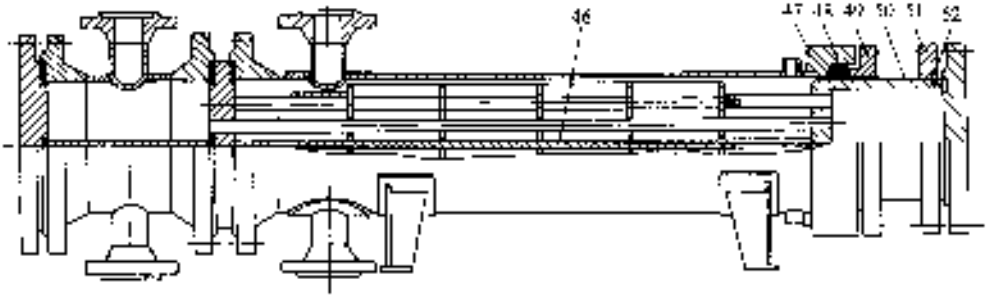


图 6 – 4　填料函式换热器

件号所代表的零件为这种换热器所专有,未标件号的零部件在前面均出现过,故不重复编号

图 6 – 4 – 1 是这种换热器填料函结构详图。

上面所介绍的四种管壳式换热器,如果从管束的热变形是否受限制和管束是否可以抽出清洗检修来说,实际上只是两类,而且它们在许多结构上有共同之处。下面,再就一些共同的结构问题作简要讨论。

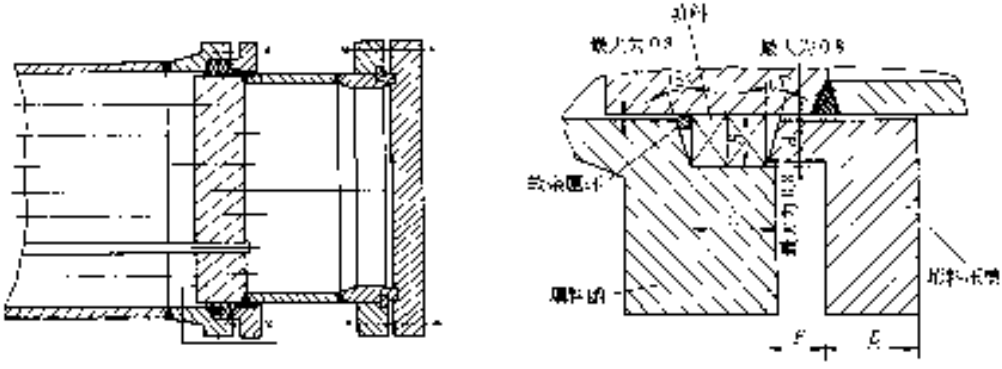


图 6－4－1　外填料函式浮头换热器的填料函结构

图中 $A$、$B$、$C$、$E$、$F$ 尺寸见 GB 151

# 第二节　管壳式换热器的主要零部件

## 一、壳体

### (一)固定管板式换热器中轴向内力的分析与计算

由于壳体与管束通过管板刚性连接在一起,所以它与一般容器壳体不同之处是,在确定其厚度时要验算其轴向应力。

1.由于介质内压引起的轴向力

图 6－5 是一台管程压力为 $p_b$、壳程压力 $p_s$ 的固定管板式换热器,为了暴露出壳体与管束内的轴向力 $N_s$ 与 $N_b$,利用截面法将换热器截成两部分,移去下半部分[图 6－5(b)],

便可列出留下上半部分的受力平衡式

$$N_b + N_s = p_s \cdot \frac{\pi}{4}(D_i^2 - nd_o^2) + p_b \cdot \frac{\pi}{4}(d_o - 2t)^2 \cdot n \qquad (6-1)$$

式中　$D_i$——壳体内径,mm;

$n$——换热管数目;

$d_o$——换热管外径，mm；

$t$——换热管壁厚，mm。

等式右边的各量虽均已知，但一个方程解不出 $N_b$ 与 $N_s$ 两个未知量。这是一个我们在第一章曾经提到但未解决的静不定问题。要想解出 $N_b$ 与 $N_s$ 这两个量，还要通过除了静力平衡关系以外的途径来寻找 $N_b$ 与 $N_s$ 的新关系。通常这个“新关系”可以从“变形关系”中找到①。假设换热器管板刚性很好，不发生弯曲变形，那么筒体与管束在轴向拉力作用下，它们的伸长量应该是相等的，即

$$\Delta l_s = \Delta l_b \tag{6-2}$$

而

$$\Delta l_s = \frac{N_S l}{E_s A_s}, \Delta l_b = \frac{N_b \cdot l}{E_b \cdot A_b}$$

于是可得到表示 $N_s$ 与 $N_b$“新关系”的补充方程

$$\frac{N_s l}{E_s A_s} = \frac{N_b l}{E_b \cdot A_b} \tag{6-3}$$

得

$$N_s = \frac{E_s A_s}{E_b A_b} \cdot N_b$$

若令

$$N = N_s + N_b$$

则由

$$N = \left(1 + \frac{E_s A_s}{E_b A_b}\right) N_b$$

得

$$\left.\begin{aligned} N_b &= N \frac{E_b A_b}{E_b A_b + E_s A_s} \\ N_s &= N \frac{E_s A_s}{E_b A_b + E_s A_s} \end{aligned}\right\} \tag{6-4}$$

若 $E_b = E_s$

则

$$N_b = N \frac{A_b}{A_s + A_b} \qquad N_s = N \frac{A_s}{A_s + A_b}$$

式(6-4)和式(6-5)说明壳体与管束各自的轴力在总轴力中所占的比例与

① 这是解静不定问题的通用方法 利用变形关系寻找补充方程。下边将要讨论的热应力问题会再次应用这个方法。

它们各自的抗拉刚度 $EA$ 或截面积 $A$ 在总抗拉刚度或总截面面积中所占的比例相同。

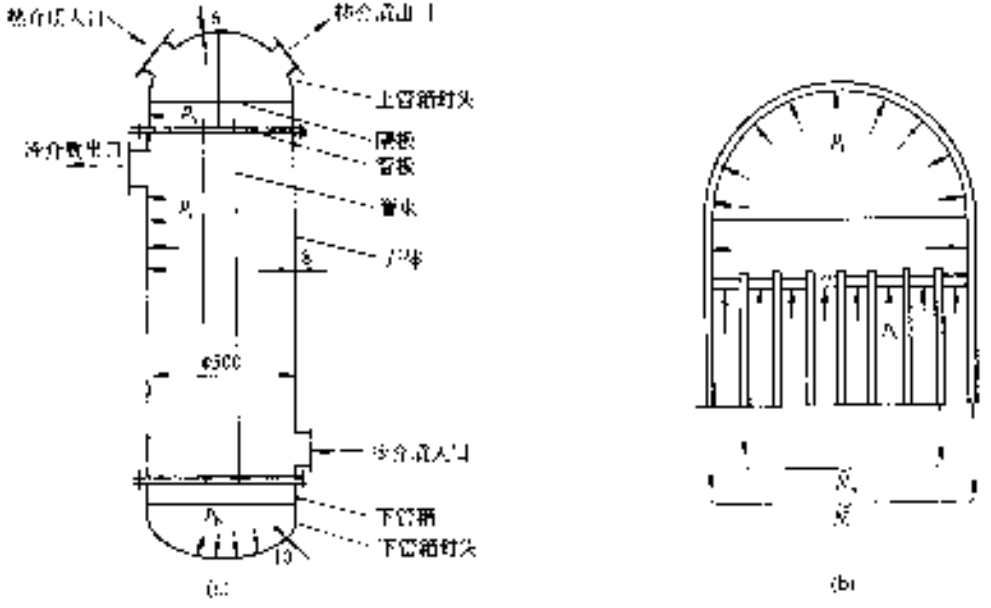



图 6－5　固定管板式换热器筒体的轴向受力分析

**例题 6－1**　图 6－5 所示换热器，其壳程压力 $p_s = 2.0\text{MPa}$，管壳压力 $p_b = 2.2\text{MPa}$，壳体直径 $D_i = 500\text{mm}$，壁厚 $\delta = 8\text{mm}$，换热管束由 172 根 $\phi 25 \times 2.5$ 无缝钢管组成，暂不考虑壳体与管束间的温差，试计算壳体与管壁内的轴向应力。壳体与管束材料均为碳素钢。

**解**

$$N = N_s + N_b = p_s \cdot \frac{\pi}{4}(D_i^2 - nd_o^2) + p_b \cdot \frac{\pi}{4}(d_o - 2t)^2 \cdot n$$

$$= 2 \cdot \frac{\pi}{4}(\overline{500^2} - 172 \times 25^2) + 2.2 \cdot \frac{\pi}{4}(25 - 2 \times 2.5)^2 \cdot 172$$

$$= 223839 + 118878 = 342717\text{N}$$

**因为**　$$A_s = \pi D\delta = \pi(500 + 8) \cdot 8 = 12767\text{mm}^2$$

$$A_h = n \cdot \pi d \cdot t = 172 \times \pi \times 22.5 \times 2.5 = 30395\text{mm}^2$$

**所以**　$$N_b = N \frac{A_p}{A_s + A_p} = 342717 \times \frac{30395}{43162} = 241344\text{N}$$

$$N_s = N\frac{A_s}{A_s + A_p} = 342717 \times \frac{12767}{43162} = 101373\text{N}$$

壳体内的拉应力　　$$\sigma_s = \frac{N_s}{A_s} = \frac{101373}{12767} = 7.94\text{MPa}$$

管束内的拉应力　　$$\sigma_s = \frac{N_b}{A_b} = \frac{241344}{30395} = 7.94\text{MPa}$$

因为壳体与管束的 $E$ 值相等，而且壳体与管束的轴向弹性拉伸应变值也是一样的，所以壳体与管束内的轴向应力相同是理所当然的。

从以上分析可见，固定管板式换热器的壳体，在承受介质内压时，由于有管束的帮助，其轴向应力比一般容器还要小，所以由内压引起的轴向应力在总的轴向应力中占的比例很小主要需要考虑的是下面要讨论的热应力。

2.由于管束与壳体的温差引起的热应力

固定管板式换热器的壳体与管束是通过管板刚性地连接在一起，在室温 $t_0$ 下装配好以后，壳体与管束的温度相同，相互之间没有制约因而不存在相互制约产生的内力。

(1)换热器工作时的变形分析

换热器工作时(不考虑管程与壳程内的压力)，假设管内通过的是高温流体，致使管束的温度从原来的 $t_0$ 升高到 $t_b$。假设壳程通过的是低温流体，壳体的温度从原来的 $t_0$ 只升高到 $t_s$，$t_s$ 显然低于 $t_b$。由于管束的温度升高值 $t_b - t_0$ 大于壳体的温升值 $t_s - t_0$，所以管束的热伸长 $\Delta l_{tb}$ 必定大于壳体的热伸长 $\Delta l_{ts}$ [图 6-6(a)]。但是管束与壳体通过管板相互连接在一起，于是两者相互间就有了牵制，牵制的结果是，管束的热伸长受到壳体的限制，使它少伸长一些，这个少伸长的热变形量转化成了弹性压缩变形 $\Delta l_{Qb}$，下标中的 $Q$ 就是壳体通过管板压缩管束的压力，这个力就是图 6-6(a)中的 $P_b$。与此同时，根据力的作用与反作用定律，管束将作用给管板一个大小相等、方向相反的推力 $Q$[①] 这个推力 $Q$ 将通过管板作用给壳体，这个力就是图 6-6(a)中的 $P_s$，壳体在这一拉力作用下将产生弹性伸长 $\Delta l_{Qs}$。于是管束的实际伸长 $\Delta l$

① $P_s = P_b = Q$ 这个受力平衡式中只知 $P_s = P_b$ 但等于多少是解不出来的，所以这又是一个静不定问题，需要通过变形关系式(6-5)或式(6-6)找补充方程。

(参看图 14－1)应该等于管束的热变形(伸长)$\Delta l_{tb}$减去被 $Q$ 力(即 $P_b$ 力)压缩回来的弹性变形量 $\Delta l_{Qb}$。而壳体的实际伸长也应是 $\Delta l$,它的数值应该等于壳体的热变形(伸长)$\Delta l_{ts}$加上被 $Q$ 力(即 $P_s$ 力)拉长的弹性变形量。这样一来我们便可得如下等式,即

$$\Delta l = \Delta l_{tb} - \Delta l_{Qb} = \Delta l_{ts} + \Delta l_{Qs} \tag{6－5}$$

称为固定管板管壳式换热器的变形协调方程式。

如果将式(6－5)变换一下,可得下式

$$\Delta l_{tb} - \Delta l_{ts} = \Delta l_{Qb} + \Delta l_{Qs} \tag{6－6}$$

式 6－6 与式(6－5)相比,虽然只是作了简单的数字上的‘移项’,但是,两个式子所反映的物理含意却截然不同。式(6－6)等号左端表示的是管束与壳体面构件的热变形之差值,而等式右端表示的则是用管束与壳体的弹性变形补偿了热变形的差值,因而式(6－6)反映出热应力产生的原因及其实质。

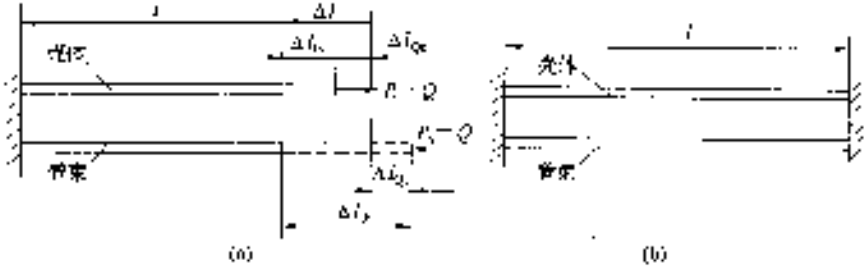


图 6－6　固定管板列管式换热器管束与壳体的变形情况示意

(a)管束与外壳的热变形及所受到的约束力;(b)温度升高后壳体与管束的最后位置(图中 $l_1 = l + \Delta l$)

(2)热变形与弹性变形的表达式

热变形遵从的是线膨胀定律,即

$$\left.\begin{aligned}\Delta l_{tb} &= \alpha_b \cdot l \cdot (t_b - t_0)\\ \Delta l_{ts} &= \alpha_s \cdot l \cdot (t_s - t_0)\end{aligned}\right\} \tag{6－7}$$

式中 $\alpha_b$ 和 $\alpha_s$ 分别是管束和壳体材料的线膨胀系数。$l$ 是管束长度。

弹性变形遵从的是虎克定律,即

$$\left.\begin{aligned}\Delta l_{Qb} &= \frac{P_b \cdot l}{E_b A_b} \\ \Delta l_{Qs} &= \frac{P_s \cdot l}{E_s A_s}\end{aligned}\right\} \tag{6-8}$$

式中 $P_b$ 和 $P_s$ 分别是管束受到的压力和壳体受到的拉力，$E_b$ 和 $E_s$ 是管束和壳体材料的弹性模量，$A_b$、$A_s$ 是管束与壳体的横截面面积。

(3)内力平衡关系

管束的部分热变形(伸长)受到壳体的阻止，壳体通过管板作用给管束的压力是 $P_b$。反过来，壳体受到管束热伸长的推拉，管束通过管板作用给壳体的拉力是 $P_s$。就管板的受力而言，$P_b$ 和 $P_s$ 是一对平衡力，即

$$P_b = P_s = Q \tag{6-9}$$

这是反映 $P_s$ 与 $P_b$ 两力关系的静力平衡式

(4)列管式换热器内的热应力

把式(6-9)代入式(6-8)，再将式(6-8)和式(6-7)代入式(6-6)，便可消去 $l$(即热应力与 $l$ 无关)，并解出 $Q$

$$Q = \frac{\alpha_b(t_b - t_0) - \alpha_s(t_s - t_0)}{\dfrac{1}{E_b A_b} + \dfrac{1}{E_s A_s}} \tag{6-10}$$

如果管束和壳体的材料相同，即 $\alpha_b = \alpha_s = \alpha$，$E_b = E_s = E$，则

$$Q = \frac{E \cdot \alpha(t_b - t_s)}{\dfrac{1}{A_b} + \dfrac{1}{A_s}} = \frac{E \cdot \alpha(t_b - t_s) A_b \cdot A_s}{A_b + A_s} \tag{6-11}$$

有了 $Q$ 就不难求出管束和壳体上的应力。

管束上的压缩热应力

$$T\sigma_b = \frac{Q}{A_b} = \frac{A_s}{A_b + A_s} \cdot E \cdot \alpha(t_b - t_s) \tag{6-12}$$

壳体上的拉伸热应力

$$T^{\sigma_s} = \frac{Q}{A_s} = \frac{A_b}{A_b + A_s} \cdot E \cdot \alpha(t_b - t_s) \tag{6-13}$$

从式(6-12)和式(6-13)不难看出

$$\frac{T\sigma_b}{T^{\sigma_s}} = \frac{A_s}{A_b}$$

这说明在相互约束的两个构件中，较大的热应力总是产生在具有较小横截面尺寸的构件中。

例题 6－2　有一台冷凝器，管束由 109 根 $\phi 25 \times 2$ 的 1Cr18Ni9Ti 的不锈钢管组成。壳体内径为 400mm，由 20R 钢板卷焊制成，壳体厚度为 6mm。两管板间距 1500mm。该冷凝器的操作条件是，被冷凝的蒸汽在管内，压力为 720mm Hg，冷凝温度 118℃。管间是冷却水，压力为 0.2MPa（表压），冷却水入口温度 28℃，出口温度 35℃，若这个冷凝器不装膨胀节，试计算热应力将有多大。

解　由于壳体与管束材料不同，所以应用式（6－10）计算壳体与管束相互约束的内力 $Q$，即

$$Q = \frac{\alpha_b(t_b - t_0) - \alpha_s(t_s - t_0)}{\frac{1}{E_b A_b} + \frac{1}{E_s A_s}}$$

根据冷却水的进出口温度，假设壳体壁温为 30℃，即 $t_s = 30℃$ 根据蒸汽冷凝温度（118℃），假设管壁温度为 100℃，即 $t_b = 100℃$

设备制造时装配温度假设为 $t_0 = 20℃$

壳体 20R 的线膨胀系数 $\alpha_s = 13 \times 10^{-6} 1/℃$

管子 1Cr18Ni9Ti 的线膨胀系数 $\alpha_b = 16.1 \times 10^{-6} 1/℃$

20R 的弹性模量 $E_s = 2.1 \times 10^5 MPa$

1Cr18Ni9Ti 的弹性模量 $E_b = 1.96 \times 10^5 MPa$（100℃时的值）

壳体横截面积 $A_s = \pi D \delta_e = \pi \times 406 \times 6 = 7650 mm^2$

管子的横截面积　$A_b = n \cdot \frac{\pi}{4}(d_0^2 - d_i^2) = 109 \times \frac{\pi}{4}[(25)^2 - (21)^2] = 15800 mm^2$

于是 $Q = \frac{16.1 \times 10^{-6}(100 - 20) - 13 \times 10^{-6}(30 - 20)}{\frac{1}{1.96 \times 10^5 \times 15800} + \frac{1}{2.1 \times 10^5 \times 7650}} = 1224900N$

壳壁所产生的热应力

$$T^{\sigma_s} = \frac{Q}{A_s} = \frac{1224900}{7650} = 160\text{MPa}$$

管子所产生的热应力

$$T^{\sigma_s} = \frac{Q}{A_b} = \frac{1224900}{15800} = 77.5\text{MPa}$$

根据上面的分析和计算可以发现，对于有些固定管板换热器来说，在很多情况下，热应力有可能达到相当可观的数值，甚至会出现强度上或稳定上的问题，所以如何减少热应力的问题是本章后面将关注的问题。

（二）壳体壁厚的确定

一般容器壳体壁厚主要是由环向薄膜应力（按第一或第三强度理论）决定的，对于固定管板式换热器由于有热应力存在，所以按环向应力确定壁厚以后还应视情况校核其轴向应力。由于管程和壳程所承受压力大小的不同，流经介质温度的不同，壳体的轴向应力 $N^{\sigma_s}$ 与 $T^{\sigma_s}$ 之和 $\sigma_s$ 可能是拉伸应力（多数情况），也可能是压缩应力（少数情况）。当壳体受轴向拉伸时，其强度条件是

$$\sigma_s^{①} = N^{\sigma_s} + T^{\sigma_s} + T^{\sigma_s} \leqslant 2[\sigma]^t\varphi \tag{6-14}$$

这里放宽限制条件达 $2[\sigma]^t\varphi$ 是因为考虑热应力 $T^{\sigma_s}$ 具有二次应力的性质。

当壳体受轴向压缩时，其压缩轴向总应力 $|\sigma_s|$ 应小于按第九章第七节方法计算出的 $B$ 值。

以上只针对换热器壳体介绍了它的轴向强度与轴向稳定校核，读者肯定能够想到换热器的管束所存在的轴向应力 $\sigma_b$，也存在着同样的问题，将在后边结合膨胀节的使用再来讨论这个问题。

换热器壳体的公称直径以 400mm 为基数，以 100mm 为进级挡。和卷制容器筒体稍有不同的是，必要时也可采用 50mm 为进级挡。$DN \leqslant 400\text{mm}$ 的壳体，可以用钢管制作。

换热器壳体的最小壁厚远大于一般容器，其规定列于表 6-2 中。

① 本小节中的 $\sigma_s$ 与 $\sigma_b$ 分别表示壳体与管子中的轴向合应力，不要误认为是材料的屈服限与强度限。

表 6－2A　碳钢和低合金钢壳体的最小壁厚/mm

| 公称直径 | 400～≤700 | >700～≤1000 | >1000～≤1500 | >1500～≤2000 | >2000～2600 |
|---|---|---|---|---|---|
| 浮头式、U形管式 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 |
| 固定式管板 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |

注 表中数据包括 $C_2$（$C_2$ = 1mm）。

表 6－2B　高合金钢壳体的最小壁厚/mm

| 公称直径 | 400～≤500 | >500～≤700 | >700～≤1000 | >1000～≤1500 | >1500～≤2000 | >2000～2600 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 最小厚度 | 3.5 | 4.5 | 6 | 8 | 10 | 12 |

## 二、管箱

管箱是由封头、管箱短节、法兰连接、分程隔板等零件组成。增加短节的目的（见图 6－1 至图 6－4）是保证管箱有必要的深度安置接管和改善流体分布，在前边介绍的四种换热器中，图 6－1 是单管程的，所以它的管箱中没有分程隔板。另外三种均是双管程换热器，它们的前管箱都有一块分程隔板，分程隔板与管板之间是借助密封垫片压紧密封，密封垫片置于管板的隔板槽中。分程隔板与管箱之间采用焊接，当管箱采用平板形封头时（图 6－4），分程隔板与封头之间也可采用密封垫片密封。

管箱隔板厚度的计算及其与管板间的垫片密封结构、尺寸等在 GB 151 中都有具体规定，设计时应该查阅。

## 三、管束

### 1.换热管的尺寸规格及材料

换热器的管子是传热元件，管子尺寸的大小对传热有很大影响，当采用小直径的管子时，换热器单位体积的传热面积大些，设备较紧凑，单位传热面的金属消耗量小，管内给热系数可提高。但传热面积一定时，管径小则制造麻烦、费用高，而且管径小流体阻力大容易结垢，也不易机械清洗，因此多用于较清洁的流体。

常用换热管的规格和尺寸见表 6－3。

表 6－3　换热管材料、规格、尺寸/mm

| 材　料 | 碳钢、低合金钢 | | 不锈钢 | | 铝、铝合金 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 标　准 | GB/T 8163<br>GB 9948 | | GB 13296<br>GB 9948<br>GB/T 14976 | | GB/T 6893 | |
| 尺　寸 | 外　径 | 厚　度 | 外　径 | 厚　度 | 外　径 | 厚　度 |
| | ≥14～30 | 2～2.5 | ≥14～30 | >1.0～2.0 | ≤34 | 2.0～3.5 |
| | >30～50 | 2.5～3.0 | >30～50 | >2.0～3.0 | 36～50 | |
| | 57 | 3.5 | 57 | | >50～55 | |
| 材　料 | 钛、钛合金 | | 铜 | | 铜合金 | |
| 标　准 | GB/T 3625 | | GB/T 1527 | | GB/T 8890 | |
| 尺　寸 | 外　径 | 厚　度 | 外　径 | 厚　度 | 外　径 | 厚　度 |
| | 10～30 | 0.5～2.5 | 10 | 1.0～3.0 | 10～12 | 1.0～3.0 |
| | >30～40 | | 11～18 | | >12～18 | |
| | >40～50 | | 19～30 | | >18～25 | |
| | | | | | >25～35 | |

考虑钢管的轧制长度及材料的合理利用，换热管的长度推荐采用：1.0；1.5；2.0；2.5；3.0；4.5；6.0；7.5；9.0；12.0(m)。

U 形管弯管段的弯曲半径 $R$ 应不小于两倍换热管外径。

换热管允许按规定要求进行拼接。

2. 管子的排列

管子的排列形式有正三角形排列(图 6－7)和正方形排列(图 6－8)两种。如果取三根管子的连心线所构成的三角形来看，前者是等边三角形，后者为直角等腰三角形。在管间距和布管区均相同的条件下，三角形排列的布管数较多。它与正方形排列的另一个不同点是：正方形排列的管束在相邻两排管子之间(图 6－8 沿 45°方向)具有一条直线通道，便于用机械方法清洗管间。而三角形排列由于不具有这种较宽的直线通道，因而只适用于清洁的壳程介质。

从壳程流体的流动方向看，三角形排列又可分成正三角形排列与转角正三角形排列，如图 6－7 所示管束，当流体沿垂直方向流过管束时，该管束为正三角形排列；当流体沿水平方向流经该管束时(这时分程隔板槽应垂直安

置),它就变成转角正三角形排列了。同理,正方形排列的管束也可根据流体流动方向的不同,区分成正方形直排列(流体沿图 6-8 中 $v_1$ 方向流动,这时分程隔板槽应逆时针转 45°)和转角正方形排列(当流体沿垂直方向流动时)。

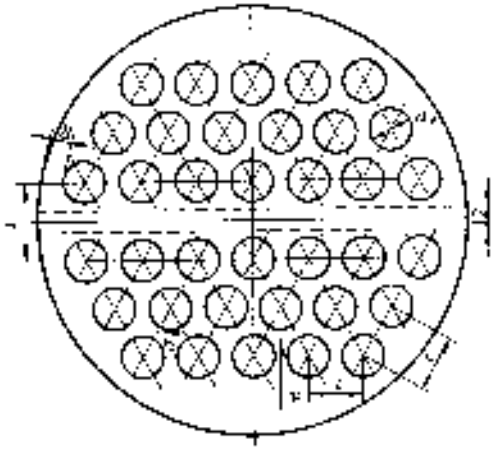


图 6-7　正三角形排列的管束(壳程流体按 $v_1$ 流向)和转角正三角形排列的管束(壳程流体按 $v_2$ 流向)

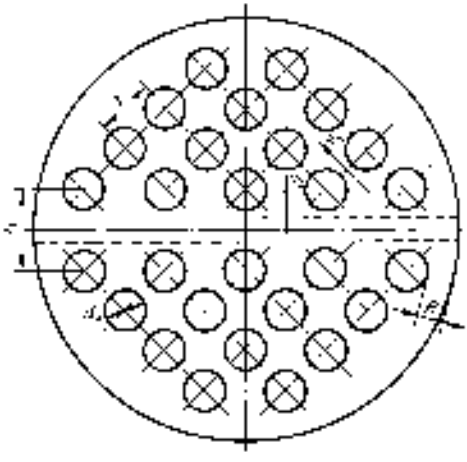


图 6-8　正方形排列的管束(壳程流体按 $v_1$ 流向)和转角正方形排列的管束(壳程流体按 $v_2$ 流向)

上述不同的排列方式将影响对流传热系数的高低，采用正三角形排列会获得较高的对流传热系数，而正方形直排列的对流传热系数最低。

3.管间距（换热管中心距）

管间距指的是相邻两根管子的中心距用 $t$ 表示，减小管间距可提高对流传热系数，但它受到管板强度和管子与管板连接工艺要求的限制。

对于多程换热器，由于管板上有宽度为 12mm 的分程隔板槽（图 6－7 中的虚线），因而在槽两侧管子之间的距离 $t_1$ 也相应加大。

表 6－4 给出了使用不同外径的换热管时应采用的管间距 $t$ 和 $t_1$。

表 6－4　换热管中心距/mm

| 换热管外径 $d$ | 10 | 12 | 14 | 16 | 19 | 20 | 22 | 25 | 30 | 32 | 35 | 38 | 45 | 50 | 55 | 57 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $t$ | 13～14 | 16 | 19 | 22 | 25 | 26 | 28 | 32 | 38 | 40 | 44 | 48 | 57 | 64 | 70 | 72 |
| $t_1$ | 28 | 30 | 32 | 35 | 38 | 40 | 42 | 44 | 50 | 52 | 56 | 60 | 68 | 76 | 78 | 80 |

注：1.换热管间需要机械清洗时，应采用正方形排列，相邻两管间的净空距离（$t-d$）不宜小于 6mm，对于外径为 10，12 和 14（mm）的换热管的中心距分别不得小于 17，19 和 21（mm）。

2.外径为 25mm 的换热管，当用转角正方形排列时，其分程隔板槽两侧相邻的管中心距应为 32mm×32mm 的正方形对角线长，即 $32\sqrt{2}$mm。

4.最大布管圆直径 $D_L$。

固定管板式与 U 形管式换热器的最大布管圆直径（图 6－9）$D_L$：$D_L = D_i - 2b_3$，$b_3 = 0.25d$，一般不小于 8mm。

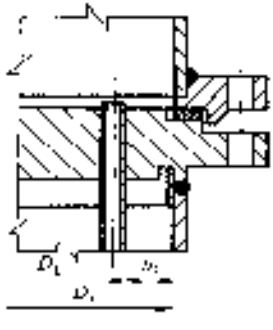


图 6－9　固定管板式与 U 形管式换热器的最大布管圆直径

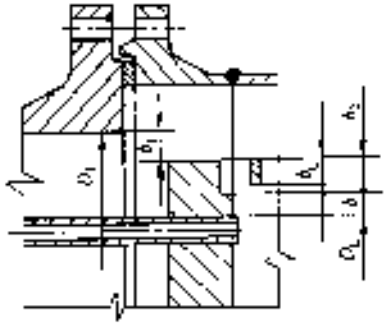


图 6－10　浮头式换热器最大布管圆直径

浮头式换热器最大布管圆外径(图 6－10) $D_L = D_i - 2(b_1 + b_2 + b)$，其中 $b_2 = b_G + 1.5\text{mm}$；$b_1$ 与 $b_G$ 见表 6－5，$b$ 见表 6－6。

表 6－5　　mm

| $D_i$ | $b_G$ | $b_1$ |
|---|---|---|
| ≤700 | ≥10 | 3 |
| >700 | ≥13 | 5 |

表 6－6　　mm

| $D_i$ | $b$ |
|---|---|
| <1000 | >3 |
| 1000～2600 | >4 |

5.换热管与管板的连接

换热管与管板的连接形式有胀接、焊接、胀焊并用三种。无论采取何种形式，要求满足的基本条件有两个：一是良好的气密性，二是足够的结合力。

(1)胀接　胀接是用胀管器将管板孔中的管子强行胀大，使之发生塑性变形，并与仅发生弹性变形的管板孔紧密贴合，借助于胀接后管板孔的收缩所产生的残余应力箍紧管子四周，从而实现管子与管板的连接。由于胀接靠的是残余应力，而残余应力会随着温度的升高而降低，所以胀接连接的使用温度不能大于 300℃，设计压力不超过 4MPa。而且操作中应无剧烈的振动，无过大的温度变化及无严重的应力腐蚀。外径小于 14mm 的换热管与管板的连接也不宜采用胀接。

当管板与换热管采用胀接时，管板的硬度应大于换热管的硬度以保证管

子发生塑性变形时管板仅发生弹性变形。同时还需要考虑管板与换热管两种材料的线膨胀系数 $\alpha$ 的差异大小。由于胀接时的室温与换热器的操作温度往往相差很大，如果管板与换热管材料的 $\alpha$ 值相差较大，那么会在二者之间产生过大的热应力，从而影响胀接的强度与气密性。

采用胀接连接的换热管材料一般选用 10、20 优质碳钢，管板则用 25、35、Q255 或低合金钢 16Mn、Cr5Mo 等。

(2)焊接　焊接与胀接相比较有如下优点：

①管孔不需开槽且其表面粗糙度要求不高，管子端部不需退火和磨光，因此制造加工较简便。

②强度高、抗拉脱力强，而且气密性也好。

缺点是管子破漏需拆卸更换时，若无专用刀具，则较拆卸胀接管子要困难，故一般采用堵死的方法。另外，焊接残余应力和应力集中有可能带来应力腐蚀与疲劳破坏。

只要材料的可焊性允许，焊接连接可用于广泛的场合。由于单纯的焊接连接在管子与管板孔之间形成环隙，为了减少间隙腐蚀、提高连接的强度，改善连接的气密性，可以采用胀、焊联用的结构。

(3)胀焊并用　根据对胀、焊所起作用的要求不同，胀焊并用结构又可分成两种：

①强度胀加密封焊，对胀接的要求是承受管子载荷，保证连接处的密封，而焊接起的作用，仅仅是辅助性的防漏。这种连接的结构形式见图 6－11[①]

②强度焊加贴胀，用焊接保证强度和密封，贴胀是为了消除换热管与管板孔间的环隙，以防止产生间隙腐蚀并增强抗疲劳破坏能力。这种连接的结构形式见图 6－12。

6.单位长度换热管束的传热面面积表

换热器的换热面积是它的主要参数之一，换热面积的大小直接取决于换热管束的规格，尺寸和数量。最常使用的换热管是 $\phi 25 \times 2.5$(mm)，管间距为 32mm，若采用三角形排列，在各种公称直径壳体内的排管数 $n$ 及每米长管束的换热面面积 $F$ 列于表 6－7。

① 换热管与管板间的单一胀接和单一焊接的结构图可查阅 GB 151。

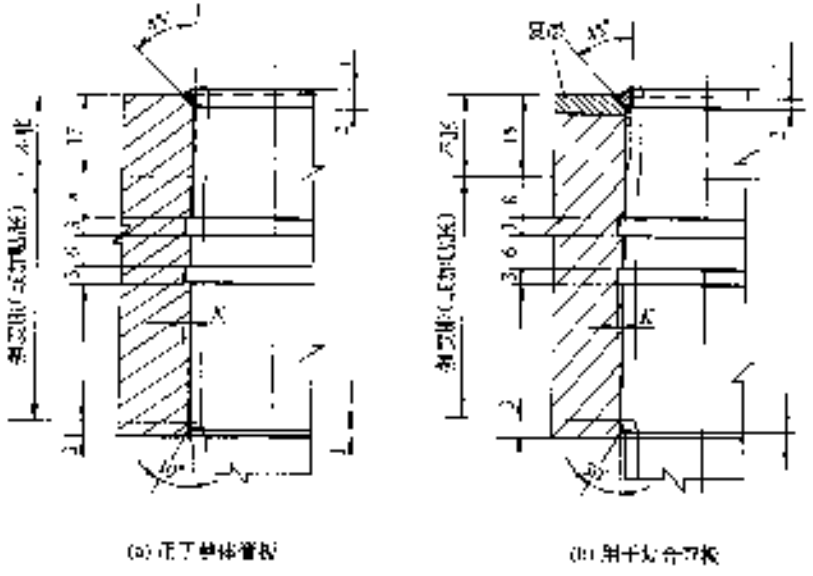


图 6－11　换热管与管板间的强度胀加密封焊

焊接只起防止泄漏作用，管孔内所开槽深 $K$ 在 0.3～0.8mm，胀接时管壁金属发生塑性变形填充槽内，借以提高换热管承受轴向载荷的能力

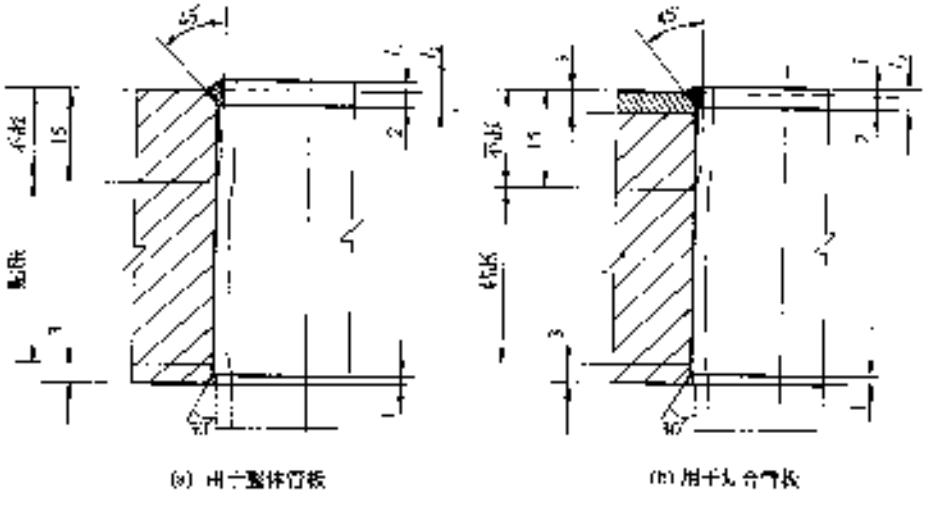


图 6－12　换热管与管板之间的强度焊加胀贴

换热管伸出管板的高度 $l_1$ 与换热管直径有关。$d \leqslant 25$mm 时，$l_1$ 取 1mm，$d = 32.38$mm，$l_1 = 2$mm；$d = 45.57$mm 时，$l_1 = 3$mm，焊角高度 $l_2$ 不得小于换热管壁厚的 1.4 倍。贴胀的目的是防止缝隙腐蚀

表 6－7　每米长换热管束(ϕ25，$t$ = 32)的传热面面积/$m^2$

| 公称直径 $DN$ | 159 | 219 | 273 | 325 | 400 | 450 | 500 | 600 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 排管数目 $n$ | 6 | 20 | 38 | 57 | 96 | 137 | 172 | 247 |
| 1m 长传热面 $F$ | 0.47 | 1.57 | 2.98 | 4.48 | 7.54 | 10.76 | 13.51 | 19.40 |
| 公称直径 $DN$ | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1300 | 1400 |
| 排管数目 $n$ | 355 | 469 | 605 | 749 | 931 | 1117 | 1301 | 1547 |
| 1m 长传热面 $F$ | 27.88 | 36.86 | 47.52 | 58.83 | 73.12 | 87.73 | 102.18 | 121.5 |

| 公称直径 $DN$ | 1500 | 1600 | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 排管数目 $n$ | 1755 | 2023 | 2245 | 2559 | 2833 | 3185 |
| 1m 长传热面 $F$ | 137.84 | 158.89 | 176.32 | 200.98 | 222.50 | 250.15 |

注 :壳体公称直径 $DN$ 单位 mm,传热面 $F$ 单位 $m^2$,表中 $F$ 数据是按照换热管外径计算的。

## 四、管板

### (一)管板受力的定性分析

看图 6－1 所示换热器,该换热器的管板结构和受力具有以下特点。

(1)它是一个被密布的管孔所削弱了的圆形平板,在这个平板的两侧均作用有均布载荷(管程介质与壳程介质的压力),当把它作为一个受均布载荷的圆形平板考虑时,应只考虑其中一侧的压力,而且要考虑管孔对板的强度与刚度的削弱。因此管板的强度及计算厚度显然与管孔的布置直接有关,这是管板计算与一般的圆形平板计算的区别之一。

(2)管板是被支承在由管束所构成的弹性基础上。由于管束的端部是刚性固定在管板上,当管板在流体压力作用下产生弯曲变形时,管束中的每一根管子要发生沿轴线方向的伸长或缩短变形,管板弯曲时,挠度大的地方,管子的轴向变形大,挠度小的地方,管子的轴向变形小,伴随管子发生轴向变形的同时,管板就要受到每根管子作用给它的弹性反作用力。管板挠度大的地方,这个弹性反作用力也大。当管子比较稠密地分布在管板上时,这种离散的弹性反力就可以看成是连续分布的、支承着管板的弹性基础上的面积力了。这个力的分布和大小显然与管子的尺寸($d$,$\delta_b$,$l$)和分布有关,而且它又直接影响着管板的强度计算结果。

(3)管板不但与管束而且与壳体均是刚性连接,壳壁的热变形及由壳程

压力 $p_s$ 和管程压力 $p_b$ 引起的壳壁轴向伸缩(这里指的是没有管束存在时壳壁的伸缩)会受到管束和管板的约束,从而在管板上就要受到壳壁作用给它的力和力矩。这些力的大小显然与管束与壳体的温差、材质、尺寸等因素有关,因此这些因素也都将影响管板的强度计算结果。

(4)当管板兼作法兰时,管板对法兰除有加强作用外,法兰力矩反过来对管板应力也有影响,因而几决定法兰力矩的参数都会影响管板尺寸的确定。

仅从上边粗略的定性分析中便可以看到:计算管板厚度所要考虑的因素是非常多的,本门课程不讨论管板厚度的计算。下面摘引部分常用的兼作法兰的固定式换热器管板厚度表,供参考。

(二)管板厚度表(表 6-8)

换热器管板的计算十分复杂,一般均采用计算机计算,为便于应用,下边提供一管板厚度表,但在使用时应该注意以下一些条件。

(1)表中的设计压力,在确定管板厚度时应按壳程设计压力 $p_s$ 与管程设计压力 $p_b$ 中之大者选取。当设计压力 $< 1.0$MPa 时,按 $PN = 1.0$MPa 选定。

表 6-8 管板厚度表

| 序号 | 设计压力 $p$ MPa | 壳体内直径×壁厚 $D_i \times \delta$ mm | 换热管数目 $n$ | 管板厚度 $t$/mm | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $\Delta t = \pm 50$℃ | | $\Delta t = \pm 10$℃ | |
| | | | | 计算值 | 设计值 | 计算值 | 设计值 |
| 1 | 1.0 | 400×8 | 96 | 33.8 | 40.0 | 25.6 | 32.0 |
| 2 | 1.0 | 450×8 | 137 | 34.9 | 40.0 | 26.5 | 32.0 |
| 3 | 1.0 | 500×8 | 172 | 35.1 | 40.0 | 27.4 | 32.0 |
| 4 | 1.0 | 600×8 | 247 | 35.7 | 42.0 | 29.1 | 34.0 |
| 5 | 1.0 | 700×8 | 355 | 36.4 | 42.0 | 30.6 | 36.0 |
| 6 | 1.0 | 800×10 | 469 | 44.1 | 50.0 | 35.4 | 40.0 |
| 7 | 1.0 | 900×10 | 60 | 44.3 | 50.0 | 37.2 | 42.0 |
| 8 | 1.0 | 1000×10 | 749 | 44.9 | 50.0 | 38.7 | 44.0 |
| 9 | 1.0 | 1100×12 | 931 | 50.7 | 56.0 | 43.0 | 48.0 |
| 10 | 1.0 | 1200×12 | 1117 | 51.5 | 56.0 | 44.3 | 50.0 |
| 11 | 1.0 | 1300×12 | 1301 | 52.3 | 58.0 | 45.7 | 52.0 |
| 12 | 1.0 | 1400×12 | 1547 | 52.9 | 58.0 | 46.9 | 52.0 |

| 序　号 | 设计压力 $p$ MPa | 壳体内直径×壁厚 $D_i \times \delta$ mm | 换热管数目 $n$ | 管板厚度 $t$/mm | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $\Delta t = \pm 50$℃ | | $\Delta t = \pm 10$℃ | |
| | | | | 计算值 | 设计值 | 计算值 | 设计值 |
| 13 | 1.0 | 1500×12 | 1755 | 53.6 | 60.0 | 48.1 | 54.0 |
| 14 | 1.0 | 1600×14 | 2023 | 61.7 | 68.0 | 53.2 | 58.0 |
| 15 | 1.0 | 1700×14 | 2245 | 62.4 | 68.0 | 54.5 | 60.0 |
| 16 | 1.0 | 1800×14 | 2559 | 62.9 | 68.0 | 55.6 | 62.0 |
| 17 | 1.0 | 1900×14 | 2833 | 60.5 | 66.0 | 55.5 | 62.0 |
| 18 | 1.0 | 2000×14 | 3185 | 61.5 | 66.0 | 56.5 | 62.0 |
| 19 | 1.6 | 159×4.5 | 6 | 24.2 | 30.0* | 23.6 | 30.0 |
| 20 | 1.6 | 219×6 | 20 | 26.3 | 32.0* | 25.7 | 32.0 |
| 21 | 1.6 | 273×8 | 38 | 29.7 | 36.0* | 28.5 | 36.0 |
| 22 | 1.6 | 325×8 | 57 | 32.2 | 38.0* | 29.8 | 36.0 |
| 23 | 1.6 | 400×8 | 96 | 36.5 | 42.0 | 33.0 | 40.0 |
| 24 | 1.6 | 450×8 | 137 | 37.6 | 44.0 | 34.1 | 40.0 |
| 25 | 1.6 | 500×8 | 172 | 38.7 | 46.0 | 35.4 | 42.0 |
| 26 | 1.6 | 600×8 | 247 | 10.1 | 46.0 | 36.7 | 44.0 |
| 27 | 1.6 | 700×10 | 355 | 46.4 | 52.0 | 41.1 | 48.0 |
| 28 | 1.6 | 800×10 | 469 | 47.4 | 54.0 | 43.7 | 50.0 |
| 29 | 1.6 | 900×10 | 605 | 48.2 | 54.0 | 45.3 | 52.0 |
| 30 | 1.6 | 1000×10 | 749 | 48.9 | 56.0 | 46.8 | 54.0 |
| 31 | 1.6 | 1100×12 | 931 | 56.6 | 64.0 | 53.0 | 60.0 |
| 32 | 1.6 | 1200×12 | 1117 | 57.4 | 64.0 | 54.6 | 62.0 |
| 33 | 1.6 | 1300×14 | 1301 | 65.3 | 72.0 | 60.1 | 66.0 |
| 34 | 1.6 | 1400×14 | 1547 | 66.1 | 72.0 | 61.7 | 68.0 |
| 35 | 1.6 | 1500×14 | 1755 | 63.9 | 70.0 | 61.8 | 68.0 |
| 36 | 1.6 | 1600×14 | 2023 | 64.7 | 72.0 | 63.2 | 70.0 |
| 37 | 1.6 | 1700×14 | 2245 | 65.6 | 72.0* | 64.3 | 70.0 |
| 38 | 1.6 | 1800×14 | 2559 | 66.3 | 72.0* | 65.4 | 72.0 |
| 39 | 1.6 | 1900×14 | 2833 | 66.7 | 74.0* | 66.6 | 74.0 |
| 40 | 1.6 | 2000×14 | 3185 | 67.9 | 74.0* | 67.9 | 74.0 |

| 序号 | 设计压力 $p$ MPa | 壳体内直径×壁厚 $D_i \times \delta$ mm | 换热管数目 $n$ | 管板厚度 $t$/mm | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $\Delta t = \pm 50$℃ | | $\Delta t = \pm 10$℃ | |
| | | | | 计算值 | 设计值 | 计算值 | 设计值 |
| 41 | 2.5 | 159×4.5 | 6 | 24.6 | 32.0* | 24.6 | 32.0 |
| 42 | 2.5 | 219×6 | 20 | 27.9 | 34.0* | 27.9 | 34.0 |
| 43 | 2.5 | 273×8 | 38 | 326 | 40.0* | 32.6 | 40.0 |
| 44 | 2.5 | 325×8 | 57 | 35.2 | 42.0* | 35.2 | 42.0 |
| 45 | 2.5 | 400×8 | 96 | 39.4 | 46.0 | 38.8 | 46.0 |
| 46 | 2.5 | 450×8 | 173 | 40.8 | 48.0 | 39.1 | 46.0 |
| 47 | 2.5 | 500×8 | 172 | 41.8 | 48.0 | 40.7 | 48.0 |
| 48 | 2.5 | 600×10 | 247 | 49.4 | 56.0 | 46.4 | 52.0 |
| 49 | 2.5 | 700×10 | 355 | 50.6 | 58.0 | 47.9 | 54.0 |
| 50 | 2.5 | 800×10 | 469 | 52.5 | 58.0 | 50.3 | 56.0 |
| 51 | 2.5 | 900×12 | 605 | 57.9 | 64.0 | 55.9 | 62.0 |
| 52 | 2.5 | 1000×12 | 749 | 59.8 | 66.0 | 57.6 | 64.0 |
| 53 | 2.5 | 1100×14 | 931 | 66.4 | 72.0 | 64.4 | 70.0 |
| 54 | 2.5 | 1200×14 | 1117 | 67.9 | 74.0* | 65.5 | 72.0 |
| 55 | 2.5 | 1300×14 | 1301 | 69.8 | 76.0* | 69.8 | 76.0 |
| 56 | 2.5 | 1400×16 | 1547 | 76.3 | 82.0* | 76.3 | 82.0 |
| 57 | 2.5 | 1500×16 | 1755 | 77.7 | 84.0* | 77.7 | 84.0 |
| 58 | 2.5 | 1600×18 | 2023 | 79.4 | 86.0* | 49.4 | 86.0 |
| 59 | 2.5 | 1700×18 | 2245 | 84.9 | 92.0* | 84.9 | 92.0 |
| 60 | 2.5 | 1800×20 | 2559 | 86.3 | 92.0* | 86.3 | 92.0 |
| 61 | 4.0 | 159×4.5 | 6 | 31.1 | 38.0* | 31.1 | 38.0 |
| 62 | 4.0 | 219×6 | 20 | 35.2 | 42.0* | 35.2 | 42.0 |
| 63 | 4.0 | 273×8 | 38 | 38.7 | 46.0 | 38.7 | 46.0 |
| 64 | 4.0 | 325×9 | 57 | 43.5 | 50.0 | 43.5 | 50.0 |
| 65 | 4.0 | 400×10 | 96 | 50.2 | 56.0 | 50.2 | 56.2 |
| 66 | 4.0 | 450×10 | 137 | 52.6 | 60.0 | 52.6 | 60.0 |
| 67 | 4.0 | 500×12 | 172 | 57.9 | 66.0 | 57.9 | 66.0 |
| 68 | 4.0 | 600×14 | 247 | 66.4 | 74.0 | 66.4 | 74.0 |

| 序　号 | 设计压力 $p$ MPa | 壳体内直径×壁厚 $D_i \times \delta$ mm | 换热管数目 $n$ | 管板厚度 $t$/mm | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $\Delta t = \pm 50$℃ | | $\Delta t = \pm 10$℃ | |
| | | | | 计算值 | 设计值 | 计算值 | 设计值 |
| 69 | 4.0 | 700×14 | 355 | 70.5 | 76.0 | 70.5 | 76.0 |
| 70 | 4.0 | 800×14 | 469 | 74.1 | 80.0* | 74.1 | 80.0 |
| 71 | 4.0 | 900×16 | 605 | 81.1 | 88.0* | 81.1 | 88.0 |
| 72 | 4.0 | 1000×18 | 749 | 88.4 | 96.0* | 88.4 | 96.0 |
| 73 | 4.0 | 1100×18 | 931 | 90.9 | 98.0* | 90.9 | 98.0 |
| 74 | 4.0 | 1200×20 | 1117 | 97.7 | 104.0 | 97.7 | 104.0 |
| 75 | 6.3 | 159×6 | 6 | 41.9 | 54.0 | 41.9 | 54.0 |
| 76 | 6.3 | 219×9 | 20 | 44.3 | 56.0 | 44.3 | 56.0 |
| 77 | 6.3 | 273×11 | 38 | 53.7 | 66.0 | 53.7 | 66.0 |
| 78 | 6.3 | 325×13 | 57 | 61.4 | 74.0 | 61.4 | 74.0 |
| 79 | 6.3 | 400×14 | 96 | 71.2 | 84.0 | 71.2 | 84.0 |
| 80 | 6.3 | 450×16 | 137 | 77.9 | 92.0 | 77.9 | 92.0 |
| 81 | 6.3 | 500×16 | 172 | 83.5 | 96.0 | 83.5 | 96.0 |
| 82 | 6.3 | 600×20 | 247 | 98.8 | 112.0 | 98.8 | 112.0 |
| 83 | 6.3 | 700×22 | 355 | 111.9 | 124.0 | 111.9 | 124.0 |
| 84 | 6.3 | 800×22 | 469 | 117.5 | 130.0 | 117.5 | 130.0 |

(2)因为壳体与管束尺寸均会直接影响管板厚度的计算值,所以在表中同时给出了相应的壳体内径 $D_i$,壁厚 $\delta$ 以及换热管数目 $n$。换热管的规格是中 $\phi 5 \times 2.5 \times 6000$(mm),采用三角形排列,管间距为 32mm。对称布管,壳体上接管的最大公称直径可取壳体公称直径的 1/3。

(3)表中的管板厚度是按壳体不带膨胀节计算的。

(4)管板、换热管、壳体及管箱短节的材料选定如下:

①管板材料为 16Mn(锻件),按设计温度 200℃定许用应力 $[\sigma]^{200} = 140$MPa。

②换热管材料为 10 钢,$[\sigma]^{200} = 104$MPa。

③壳体与管箱短节材料

$p \leqslant 6.3$MPa　$D_i \leqslant 325$mm 时用 20 无缝钢管;

$p \leqslant 0.98$MPa　$D_i \leqslant 2000$mm 及 $p \leqslant 1.6$MPa　$D_i \leqslant 1500$mm 时,用 20R 卷制。

$p$、$D_i$ 超过上述范围时，一律用 16MnR 钢板卷制

(5)与管板相连的管箱法兰及螺栓垫片材料应按压力容器法兰标准。

(6)换热管与管板的连接除 $PN = 6.3$MPa 及打‘ * ’者为焊接连接外，其余均采用胀接连接。

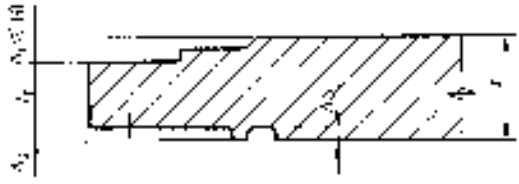


图 6 – 13　管板与法兰的实际厚度

(7)表中管板厚度的设计值 $t$ 是由计算厚度 $t_0$、壳程侧结构槽深 $\Delta S$(见图 6 – 13)、管程侧管板腐蚀裕量 $C_t$ 三者之和，并圆整为 2 的倍数得到的。这个设计厚度一旦确定以后，还要从这个厚度减去为满足密封与焊接需要的结构厚度 $\Delta_1$ 与 $\Delta_2$，剩下来的厚度 $t_f$ 便是这个兼作法兰用的管板实际的法兰厚度。如果将这个管板延长部分的法兰厚度和与其相配的管箱法兰厚度相比较，不难发现 $t_f$ 总是小于管箱法兰厚度，这是因为管板法兰得到了管板加强的缘故。

(三)管板与筒体的焊接连接

延长部分兼作法兰的管板与筒体连接的焊接接头示于图 6 – 14。不带法兰的管板与圆筒、管箱圆筒连接的焊接接头可查阅 GB 150 附录 G。

(四)管板与管箱法兰的密封连接

固定管板式换热器管板与管箱法兰的连接密封示于图 6 – 15。浮头式、U 形管式、填料函式换热器管板与筒体法兰、管箱法兰的连接密封示于图 6 – 16。

## 五、波形膨胀节

(一)波形膨胀节的作用

前已提及在固定管板式换热器中热应力有可能达到很大的数值，以例题 6 – 2 为例，壳壁上所产生的热应力 $T^{\sigma_s} = 160$MPa，管子所产生的热应力 $T\sigma_b = 77.5$MPa。于是有人提出：既然壳壁上产生的应力过大，是不是可以增加壳壁的厚度来降低应力值呢？不妨按照这种思路进行一下计算。在例题 6 – 2

中，原来给的壳体有效厚度是 6mm，现在将它增大到 8mm，其他尺寸及操作条件都不变，这时壳壁和管束中的热应力会发生怎样的变化呢？

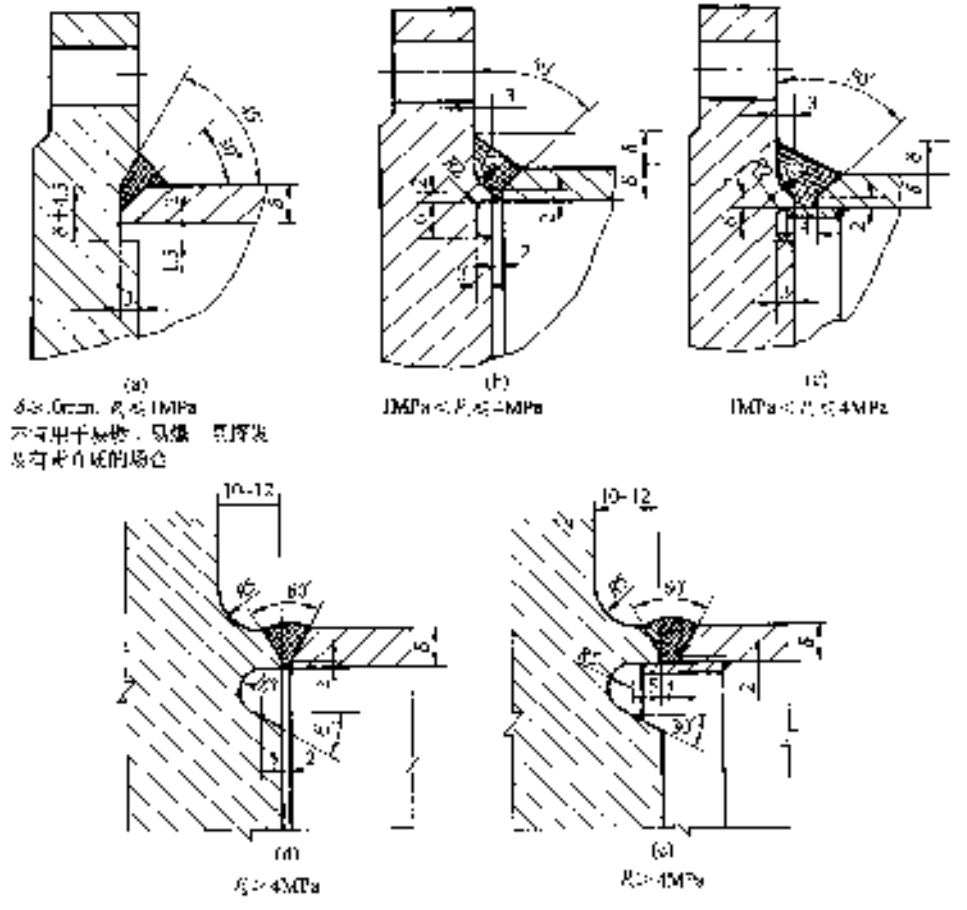


图 6－14　兼作法兰的管板与筒体连接的焊接接头

得知壳体的热变形 $\Delta l_{ts}$ 不受壳体厚度的影响，增大壳体壁厚并不会改变式(6－5)左端的管束与壳体间的热变形之差的数值，因而需要转化为弹性变形的量也不会改变，然而由于壳体壁厚增加，壳体的轴向抗拉刚度加大，会使相同数量的热变形转化为弹性变形时所需的 $Q$ 力(即 $P_b$ 与 $P_s$)增加，虽然由于壳体有效厚度增大，壳体内的热应力会稍有下降，但是 $Q$ 力的增大会大幅度地提高管束内的应力。这可从以下的计算予以证明：

壳体有效厚度增加到 8mm 时，$A_s = \pi D \cdot \delta_e = \pi \times 408 \times 8 = 10254\text{mm}^2$，于是根据式(6－10)可求得 $Q$ 值为：

$$Q=\frac{16.1\times10^{-6}(100-20)-13\times10^{-6}(30-20)}{\dfrac{1}{1.96\times10^{5}\times15800}+\dfrac{1}{2.1\times10^{5}\times10254}}=1470850\text{N}$$

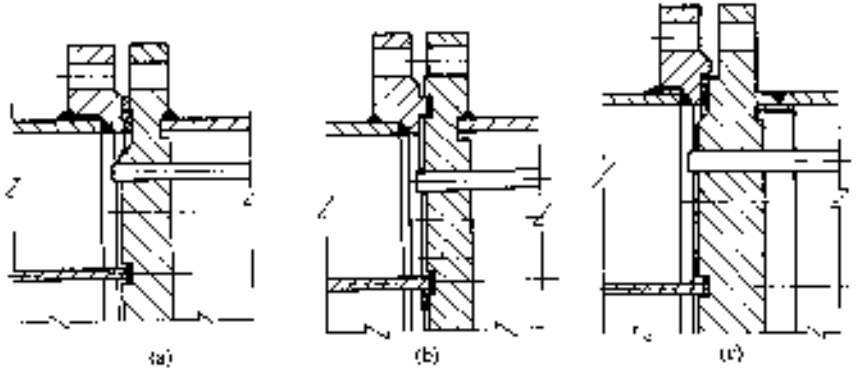


图 6－15　固定管板式换热器管板与管箱法兰的连接密封

**壳壁内的热应力**

$$T^{\sigma_s}=\frac{1470850}{10254}=143.4\text{MPa}$$

**管束内的热应力**

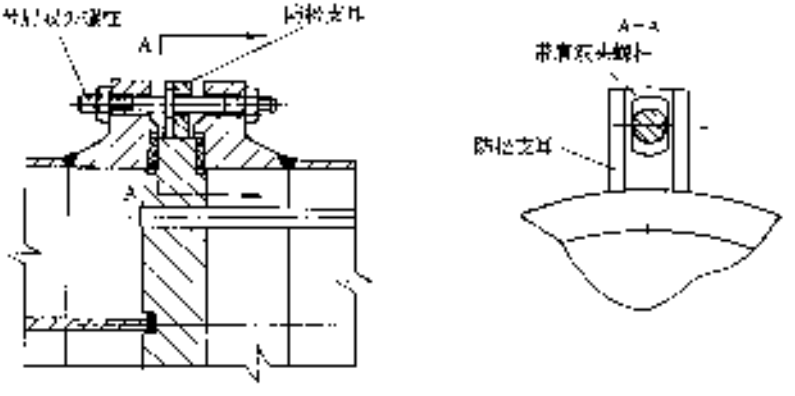



图 6－16　浮头式，U 形管式，填料函式换热器管板与筒体、管箱法兰的连接密封

公称直径小于或等于 800mm 时，设两个防松支耳，公称直径大于 800mm 时，设四个防松支耳。防松支耳应均匀对称布置。

当需要将浮头式或 U 形管式换热器的管束从壳体中取出，清洗管子的外表面时，应先卸下壳体法兰上的螺母，反之当只清洗管程时，只需卸下管箱法兰螺母

$$T\sigma_b = \frac{1470850}{15800} = 93.1\text{MPa}$$

与例题 6－1 所得结果比较，壳壁内的热应力虽然从 160MPa 降至 143.4MPa，减少了 10.4%，但是管束的热应力却从 77.5MPa 增至 93.1MPa，增加了 20%。所以用增加壳体厚度的办法来减小器壁内热应力的思路是不对的，因为它从根本上违背了处理热应力问题的原则。减小热应力的原则是要立足于减少对热变形的限制。而增加壳体壁厚只能增大对管束热变形的限制，因而是错误的。

正确的作法是在换热器壳壁上安装膨胀节（图 6－1），以例题 6－2 所给冷凝器为例，如果安装膨胀节后，其轴向力 $Q$ 可从 $1224.9\times10^3$N 下降到 3780N。壳体上的热应力则从 160MPa 降低到 0.74MPa，只有原来的 0.5%。这说明，对于两个刚性连接在一起的构件，如果由于互相牵制而有可能产生热应力时，那么降低这两个构件中任何一个的刚度，都可以减小热应力。波形膨胀节正是在这样的思路下产生的。在图 6－1 中的换热器上就装有波形膨胀节。

（二）波形膨胀节的安装条件

并不是所有的固定管板换热器都须要安装波形膨胀节。当下述的三个条件中任何一个不能满足时，必须加膨胀节，这三个条件是

（1）换热器的壳体和管束的轴向应力满足强度条件，即

$$\sigma_s \leqslant 2[\sigma]^t\varphi \text{ 和 } \sigma_b \leqslant 2[\sigma]^t\varphi \qquad (\varphi \text{ 是焊接接头系数})$$

（2）换热器的壳体和管束的轴向压缩应力满足稳定条件，即

$$\sigma_s \leqslant [\sigma_{cr}] = B$$

$$\sigma_b \leqslant [\sigma_{cr}] = \varphi[\sigma] \qquad (\varphi \text{ 是换热管的折减系数})$$

（3）换热管与管板为强度胀时，管板与换热管间的拉脱力 $q$ 应不超过许可值$[q]$，即

$$q = \frac{\sigma_b \cdot a}{\pi dl} \leqslant [q] \qquad (6-15)$$

式中　$a$——一根换热管管壁的横截面面积 $\text{mm}^2$；

$d$——换热管外径，mm；

$l$——胀接长度，mm。

许用拉脱力$[q]$为：

管端不卷边，管板孔不开槽时，$[q]=2.0\text{MPa}$；

管端卷边或管板开槽时，$[q]=4.0\text{MPa}$；

如果换热管焊在管板上时，$[q]\leqslant 0.5[\sigma]_b^t$，这里的$[\sigma]_b^t$是换热管材料在设计温度$t$时的许用应力，$q$应按焊缝截面计算。

（三）波形膨胀节的结构与尺寸

波形膨胀节的结构示于图6－17。最常见的是用单层钢板冲压成型，可冲成数块瓦块状‘整波’，然后用数条纵焊缝连成一个完整的膨胀节（结构代号ZD），也可以冲压成两个半波，再用环焊缝对接成形（结构代号HF），对接焊缝均应采用全熔透结构，并进行无损探伤。

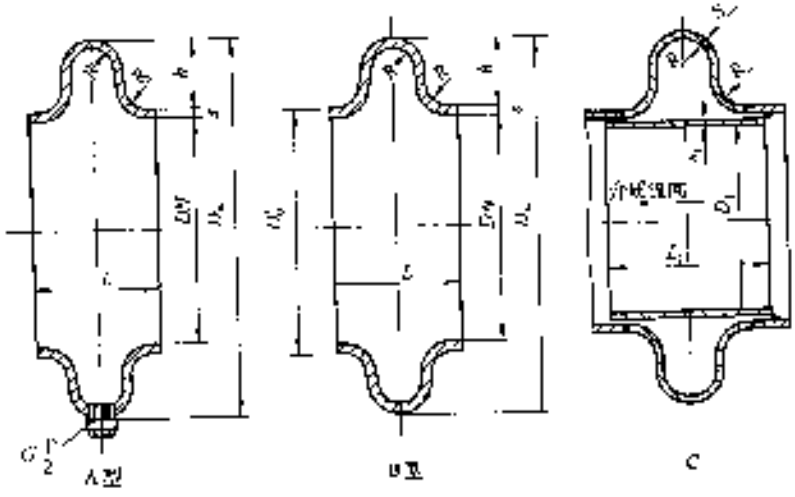


图6－17　波形膨胀节

A型—表示带丝堵，适用于单层无疲劳设计要求的膨胀节。B型—表示无丝堵，适用于单层与多层有疲劳设计要求的膨胀节。C—表示带内衬套的膨胀节。LC用于立式，WC用于卧式容器

影响波形膨胀节挠性的几何尺寸主要是波高与壁厚，在壁厚不变的条件下，将单层壁改为多层，会减小膨胀节工作时壁内的弯曲应力。

（四）膨胀节的轴向弹性刚度

图6－18表示的是膨胀节在轴向拉力$F$作用下所发生的轴向位移$\Delta l$。膨胀节的轴向弹性刚度用$K$表示，它的含意是在保持膨胀节处于完全弹性变形条件下，单位轴向位移（即膨胀节的单位补偿量）所需要的轴向力，即

$$K = \frac{F}{\Delta l} \quad \text{N/mm}$$

$K$ 值的大小取决于膨胀节尺寸和材料的 $E$ 值。

(五)膨胀节的补偿量

为了保证膨胀节在完全弹性的条件下安全工作,它的补偿量是有限度的。

根据换热器工作时的壳壁温度 $t_s$,管壁温度 $t_b$ 装配温度 $t_0$ 以及壳体和管子的线膨胀系数,可以算出换热器所需要的热变形补偿量 $\Delta l_{tc}$

$$\Delta l_{tc} = [\alpha_b(t_b - t_0) - \alpha_s(t_s - t_0)L \qquad (16-16)$$

若 $\Delta l_{tc} < [\Delta l]$,用一个单波膨胀节。

若 $\Delta l_{tc} > [\Delta l]$,则需用两个或更多的膨胀节。

根据单波膨胀节的实际补偿量和该膨胀节的轴向刚度便不难算出安装膨胀节以后壳壁内热应力的降低幅度。

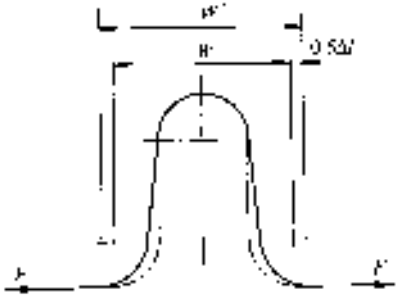


图 6-18　膨胀节在 $F$ 力作用下的变形 $W' = W + \Delta l$

(六)不同工作温度下的许用压力

与法兰等标准件一样,波形膨胀节的许用工作压力可能高于、等于或低于其公称压力,这主要取决于膨胀节材料和它的工作温度,详见表 16-10。

表 6－12　波形膨胀节在不同温度下的许用工作压力(摘自 GB 16749—1997)

| 公称压力 *PN* MPa | 波形膨胀节材料 | 工作温度/℃ | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 100 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 |
| | | 许用工作压力/MPa | | | | | | | | |
| 0.25 | Q235－B | 0.25 | 0.25 | 0.23 | 0.21 | 0.19 | 0.17 | | | |
| | 0Cr19Ni9,0Cr18Ni11Ti | 0.30 | 0.30 | 0.28 | 0.26 | 0.25 | 0.24 | 0.23 | 0.22 | 0.21 |
| 0.6 | Q235－B | 0.60 | 0.60 | 0.56 | 0.50 | 0.46 | 0.41 | | | |
| | 0Cr9Ni9,0Cr18Ni11Ti | 0.72 | 0.72 | 0.67 | 0.63 | 0.60 | 0.57 | 0.55 | 0.53 | 0.52 |
| 1.0 | Q235－B | 1.0 | 0.94 | 0.84 | 0.77 | 0.69 | | | | |
| | 16MnR | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 0.91 | 0.84 | 0.79 | | | |
| | 0Cr19Ni9,0Cr18Ni11Ti | 1.2 | 1.2 | 1.12 | 10.5 | 1.0 | 0.96 | 0.92 | 0.89 | 0.87 |
| 1.6 | 20R | 1.69 | 1.69 | 1.60 | 1.43 | 1.31 | 1.19 | | | |
| | 16MnR | 1.60 | 1.60 | 1.60 | 1.46 | 1.35 | 1.27 | | | |
| | 0Cr19Ni9,0Cr18Ni11Ti | 1.92 | 1.92 | 1.80 | 1.69 | 1.60 | 1.54 | 1.48 | 1.43 | 1.39 |
| 2.5 | 20R | 2.64 | 2.64 | 2.50 | 2.23 | 2.05 | 1.86 | | | |
| | 16MnR | 2.50 | 2.50 | 2.50 | 2.29 | 2.11 | 1.98 | | | |
| | 0Cr19Ni9,0Cr18Ni11Ti | 3.00 | 3.00 | 2.82 | 2.64 | 2.50 | 2.41 | 2.32 | 2.23 | 2.17 |
| 4.0 | 20R | 4.22 | 4.22 | 4.00 | 3.57 | 3.28 | 2.99 | | | |
| | 16MnR | 4.00 | 4.00 | 4.00 | 3.67 | 3.88 | 3.17 | | | |
| | OCr19Ni9,0Cr18Ni11Ti | 4.80 | 4.80 | 4.51 | 4.23 | 4.00 | 3.85 | 3.71 | 3.57 | 3.48 |

以上四张指导选用膨胀节的表 6－10 只是从《压力容器波形膨胀节》(GB 16749—1997)中摘选的一小部分内容,该标准中规定膨胀节所使用的材料共 12 种,本书只摘选了 5 种,膨胀节的公称直径最大为 2000mm,本书只摘选到 *DN* = 1000mm,所以在必要时,读者尚需直接查阅该标准。

## 六、折流板和支持板及其固定结构

### (一)作用与结构

在对流传热的换热器中,安置折流板是为了提高壳程介质流速,强化传热效果。对于卧式的换热器,折流板还具有支撑换热管束的作用,但由于其主要作用是前者,所以仍称折流板。然而对于卧式冷凝器来说,由于蒸汽冷凝时的传热系数与蒸汽在壳程内的流动状态无关,这时装设折流板的目的主要是为了支撑管束,所以在卧式冷凝器中就改称它为支持板了,而且其数量也会少一些。

常见的折流板有弓形和圆环形两种,其中弓形更常用。单弓形折流板示于图 6 – 19,圆环形折流板示于图 6 – 20。

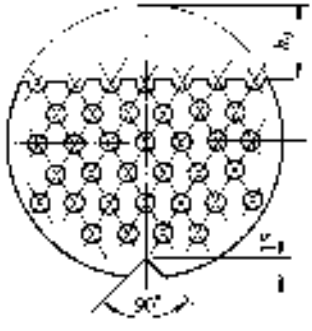


图 6 – 19　单弓形折流板

缺口弦高 $h_0$ 一般取 0.20 ~ 0.45 倍的圆筒内直径,原则是使流体通过缺口时与横过管束时的流速相近

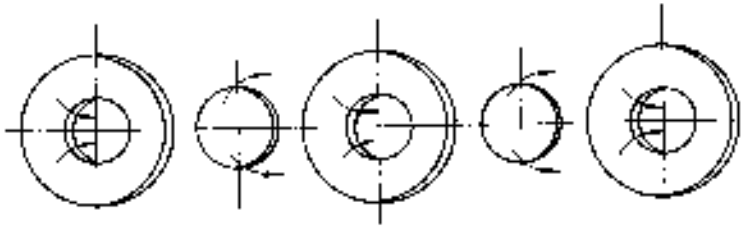
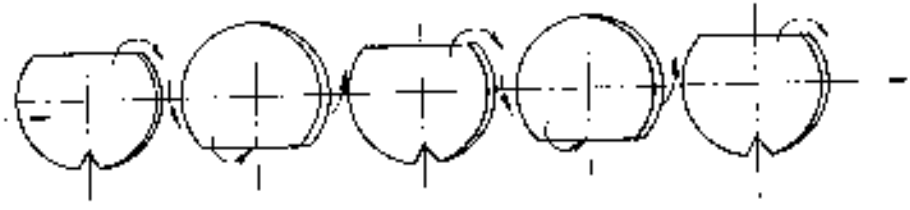


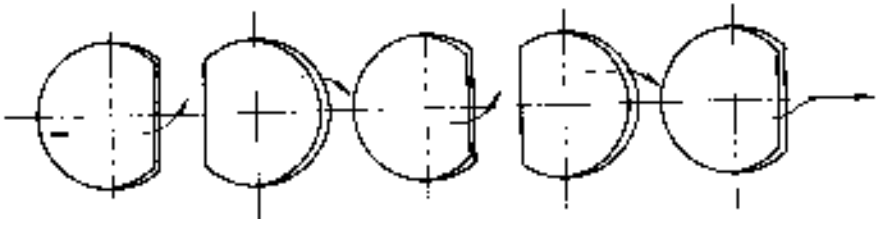
图 6 – 20　圆环形折流板

卧式容器采用单弓形折流板时,缺口切面还有一个是水平还是垂直安放

的问题(图 6－21)。在这两种排列方式中,缺口上下排列使用较多(蒸汽在壳程内冷凝时不宜采用)。为了排除滞留于折流板间的积液,应在折流板的下方开一三角形或半圆形缺口,缺口大小可取折流板面积的 0.4%～1%。



(a)缺口上、下方排列(常用)



(b)缺口左右方排列

图 6－21　单弓形折流板的安置方式

## (二)尺寸

为减小壳程流体沿折流板四周或穿过孔隙流动,折流板的外径及其管孔直径均应提出尺寸允差要求,详见表 6－13 和表 6－14

表 6－13　折流板外直径/mm

| 壳体公称直径 *DN* | <400 | 400～<500 | 500～<900 | 900～<1300 | 1300～<1700 | 1700～≤2000 | 2000～≤2300 | 2300～≤2600 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 折流板名义外直径 | *DN*－2.5 | *DN*－3.5 | *DN*－4.5 | *DN*－6 | *DN*－8 | *DN*－10 | *DN*－12 | *DN*－14 |
| 折流板外直径允许偏差 | 0<br>－0.5 | | 0<br>－0.8 | | 0<br>－1.2 | | 0<br>－1.4 | 0<br>－1.6 |

注:1.用 *DN*≤426mm 无缝钢管作筒体时,折流板名义外径按钢管实际内径减 2mm。

2.对传热影响不大时,折流板外径的允许偏差允许大一倍。

表 6－14　拆流板或支持板上管孔直径及允差(Ⅱ级换热器)/mm

| 管子外径 | 14 | 16 | 19 | 25 | 32 | 38 | 45 | 57 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 管孔直径 | 14.6 | 16.6 | 19.6 | 25.6 | 32.8 | 38.8 | 45.8 | 58.0 |
| 允差 | +0.40<br>0 | | | | +0.45<br>0 | | +0.50<br>0 | |

注：Ⅰ级换热器折流板尺寸及允许偏差需查 GB 151。

为保证折流板及支持板必要的刚度，其厚度不得小于表 6－15 之规定。

表 6－15　折流板或支持板的最小厚度/mm

| 壳体公称直径 $DN$ | 最大无支承间距 | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ≤300 | >300<br>≤600 | >600<br>≤900 | >900<br>≤1200 | >1200<br>≤1500 | >1500 |
| 159～325 | 3 | 4 | 5 | 8 | 10 | 10 |
| 400～700 | 4 | 5 | 6 | 10 | 10 | 12 |
| >700～900 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 | 16 |
| >900～1500 | 6 | 8 | 10 | 12 | 16 | 16 |
| >1500～≤2000 | — | 10 | 12 | 16 | 20 | 20 |
| >2000～≤2600 | — | 12 | 14 | 18 | 20 | 22 |

## (三)间距

折流板间距过大会影响传热效果，支持板间距过大会使换热管产生过大挠度，所以它们的最大间距不得超过表 6－16 之规定。在通常情况下，折流板的最大间距不大于筒体内径，最小间距不小于筒体内径的 1/5，且不小于 50mm。

表 6－16　支持板与折流板的最大间距/mm

| 换热管外径 $d$ | 10 | 14 | 19 | 25 | 32 | 38 | 45 | 57 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 最大无支撑跨距 | — | 1100 | 1500 | 1850 | 2200 | 2500 | 2750 | 3200 |

注　碳钢管最高使用温度 400℃，不锈钢管最高使用温度 540℃，超过这些温度界限时表中的最大间距要相应减小即乘以 $(E^t/E^{400})^4$ 或 $(E^t/E^{540})^4$ 系数，(这里 $E^t$，$E^{400}$，$E^{540}$ 分别是材料在设计温度 $t$℃，400℃，540℃的弹性模量)。

## (四)固定

折流板和支持板是用拉杆固定的，常用的拉杆形式有两种，见图 6－22，

(a)图为拉杆定距管结构,适用于换热管外径大于或等于 19mm 的管束。(b)图是拉杆与折流板点焊结构,适用于外径小于或等于 14 mm 的管束。

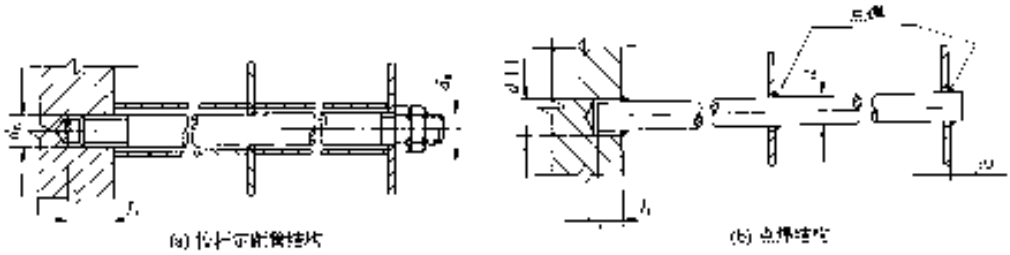


图 6－22　拉杆结构

拉杆应尽量均匀布置在管束的外边缘。对于大直径的换热器,在布管区内部或靠近折流板缺口处应布置适当数量的拉杆,任何折流板应不少于 3 个支承点。

拉杆的数量与筒体直径及拉杆直径有关,详见表 6－17。而拉杆直径的选定则与换热管的外径有关,详见表 6－17 下边的注。

表 6－17　拉杆的数量与直径

| 公称直径 *DN* / mm<br>拉杆直径 / mm | 159～325 | ≥400～<700 | ≥700～<900 | ≥900～<1300 | ≥1300～<1500 | ≥1500～<1800 | ≥1800～<2000 | ≥2000～<2300 | ≥2300～≤2600 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 4 | 6 | 10 | 12 | 16 | 18 | 24 | 28 | 32 |
| 12 | 4 | 4 | 8 | 10 | 12 | 14 | 18 | 20 | 24 |
| 16 | 4 | 4 | 6 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 |

注 在保证大于等于本表所给定的拉杆总截面积的前提下,拉杆的直径和数量可以变动,但其直径不得小于 10mm,数量不少于 4 根。换热管外径为 10mm 时,拉杆直径取 10mm;换热管外径为 14mm 和 19mm 时,拉杆直径取 12mm;换热管直径等于或大于 25mm 时,拉杆直径取 16mm。

## 七、其他结构

### (一)防冲与导流装置

为防止壳程进口接管处壳程流体对换热管的直接冲刷,可设置壳程的防冲挡板,其结构示于图 6－23。

若管程采用轴向入口接管或换热管内流体速度超过 3m/s 时,在管箱内

也应设防冲挡板,以减少流体的不均匀分布和对换热管和管板的冲蚀。

用于 U 形管式换热器中的导流筒已在前边(图 6 – 31)作了介绍,这里不再重复。

(二)扩大管

若壳程介质是蒸汽,则可采用扩大管以起缓冲作用。在扩大管内应加两块导流板,见图 6 – 24。

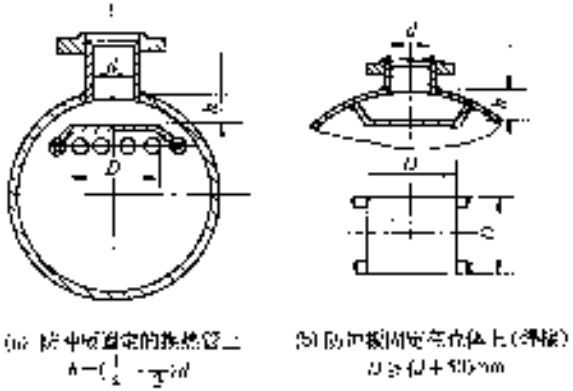


图 6 – 23　换热器壳程入口处的防冲挡板

最小厚度碳钢 4.5mm,不锈钢为 3mm

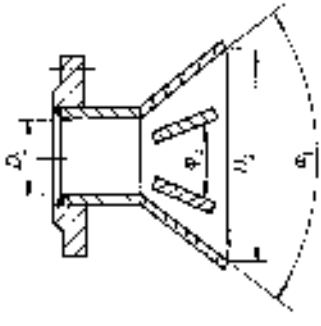


图 6 – 24　换热器壳程入口管的扩大管

若进入壳程的介质是气体(蒸汽)则可采用扩大管以起缓冲作用

$$\frac{D_2}{D_1}=1.3-1.5,\varphi_1=60^\circ,$$

$$\varphi_2\approx 30^\circ$$

### (三)排液孔与排气孔

换热器壳程与管程的最高点要设排气孔,以备试压时排除气体。在最低点要设排液孔,以充分排除残液。排液孔与排液孔的结构示于图 6 – 25。

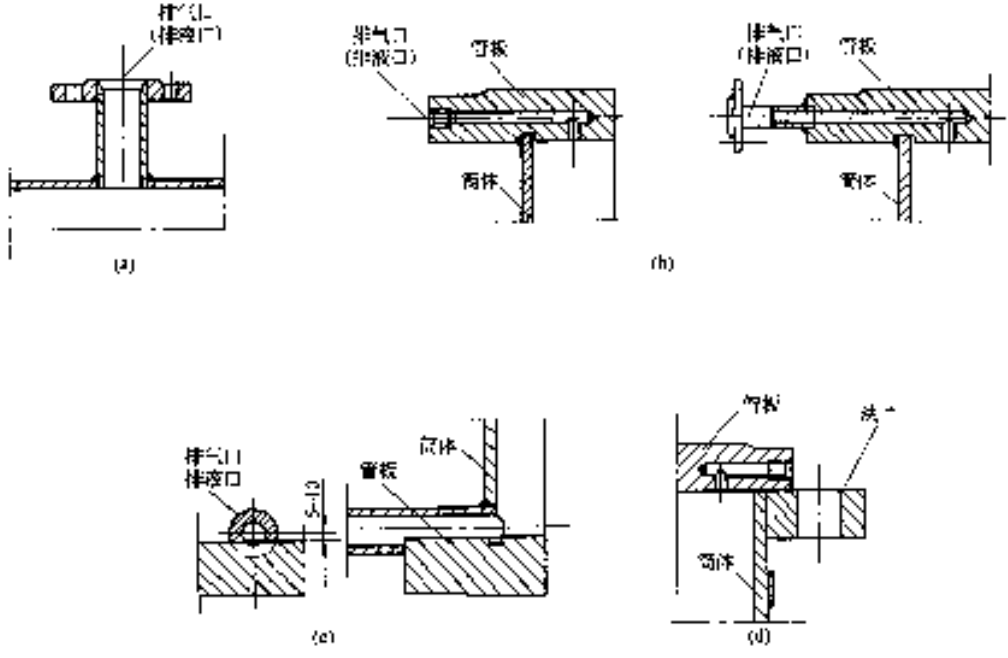


图 6 – 25　换热器上的排气孔与排液孔

# 第七章 塔 设 备

在石油、化工生产中，气液两相直接接触进行传质、传热的过程是很多的，如精馏、吸收、气体增湿等。这些过程大多是在塔内进行的，即塔设备是气、液传质设备。

所谓传质过程，就是物质通过扩散作用从一相转移到另一相的过程，也就是通常所说的物质传递过程，亦称扩散过程。在气液两相进行质量传递的过程中同时伴有传热过程发生。传质广泛用于均相混合物系（空气、石油等）的分离。

塔设备为传质过程提供适宜的外界条件，除了维持一定的压力、温度、规定的气液流量等工艺条件外，还从结构上保证蒸汽与下降的液体有充分的接触空间、接触时间和接触面积，以达到比较理想的传质、传热效果。因此，塔设备是石油、化工生产中必不可少的重要设备。它的投资金额，在石油、化工设备的总投资中占有相当大的比重（约占 22%），而在苯蒸馏成套设备中可高达 76% 在石油炼厂中，塔设备钢材的重量占全厂设备总重量的 25 ~ 30%。由于生产规模越来越大，增设备也趋于大型化。现在塔直径已达 10 ~ 15m，直径为 18m 的塔的设计也在酝酿中，塔的高度达数十米以上甚至百米，重量可达数百吨。

在传质过程中常用的塔设备，大致可分为两大类，填料塔和板式塔。

（1）填料塔　填料塔是化工生产中常用的一种气、液传质设备。它的结构比较简单，塔内装有填料层。填料层的作用是使向下流动的液体与向上逆流的气体在填料层表面充分接触，从而达到传质目的。

（2）板式塔　在石油、化工生产中，当生产量较大时，一般都采用板式塔。在板式塔中，塔内设有许多块塔盘，相邻两塔盘间有一定的距离。气、液两相

传质就是在塔板上进行的。

本章主要介绍填料塔及板式塔的结构。

# 第一节 填 料 塔

填料塔是一种连续式气、液传质设备。在石油、化工生产中，填料塔广泛用于气体吸收、真空蒸馏和具有腐蚀性物料的传质过程。填料塔的特点是结构简单，装置灵活，造价低，阻力小，并具有良好的耐腐蚀性能。

## 一、总体结构

填料塔由塔体、液体分布装置、填料、再分布器、栅板（填料支承结构）以及气、液的进出口管等部件组成，其典型结构如图 7－1 所示。由进液管来的液体，通过分布装置洒到填料层上，继而沿填料表面缓慢下流；与此同时，来自塔下部进气管的气体，穿过栅板沿着填料间隙上升。这样，气、液两相沿着塔高连续逆流接触，从而达到传质的目的。

塔体是一个圆筒体，设有上下封头和人孔，其结构见第一章的内容。

## 二、液体分布装置

液体分布装置的作用是，把来自进液管的液体均匀地分布到填料层的表面上，使填料层表面能够全被润湿。

液体分布装置的结构必须合理，否则将导致液体分布不良，减少填料的润湿表面积，影响填料塔的处理能力和分离效率。液体分布装置的结构必须满足的要求是：能均匀分散液体；不易被堵塞；尽可能不要很大的压头；结构简单，制造和检修方便等。液体分布装置的结构型式很多，国内常见的有下列几种。

## (一)管式分布器

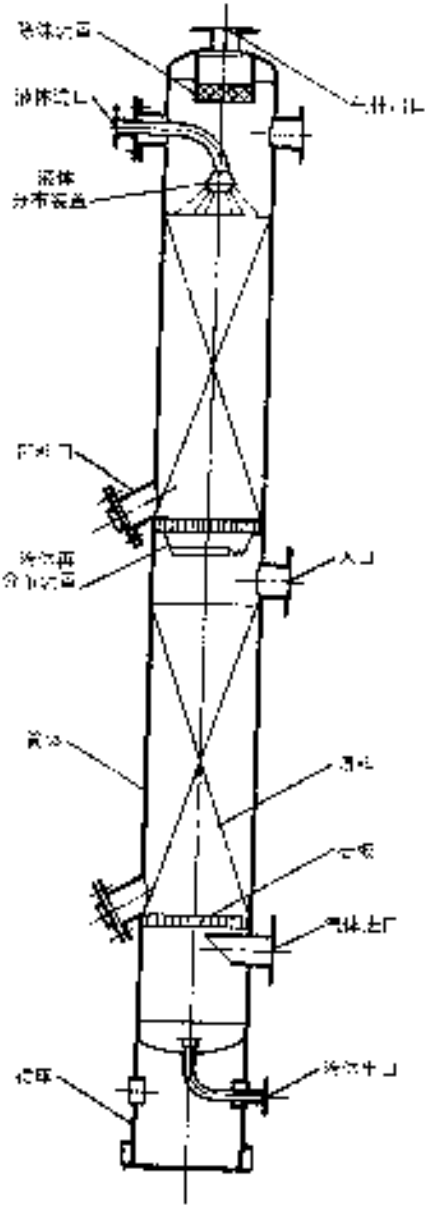


图 7－1　填料塔总体结构

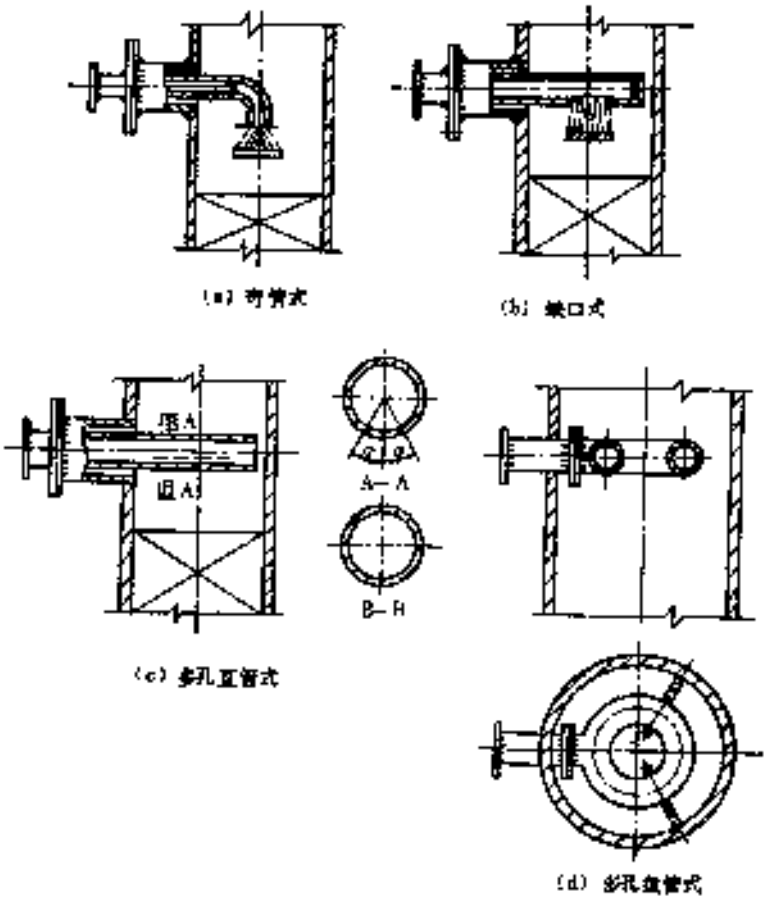



图 7－2　管式分布器

图 7－2 所示为几种结构简单的管式分布器。其中(a)为弯管式;(b)为缺口式。这两种管式分布器的特点是液体直接向下淌出,适于直径较小(300mm 以下)的塔。为避免液体直接冲击填料,还可在液体流出口下方,设一溅液板(圆形挡板)。(a)、(b)结构的优点是结构简单,其缺点是淋洒面积小,而且不均匀。(c)为多孔直管式,可用于直径 800mm 以下的塔。它是在管底部钻了 3～5 排 $\phi$4～$\phi$8 的小孔,小孔面积总和约等于管截面积。(d)为多孔盘管式,一般环管直径取 $D_1 = (0.6 \sim 0.8) D_i$($D_1$——环管的中心回直径),环状管的下面开有 3～5 排 $\phi$4～$\phi$8mm 的小孔,小孔总面积与直管式相同。它多用于直径为 800～1200mm。的塔。(C)、(d)结构的优点是结构简单,制造和安装方便。缺点是喷淋面积小,不够均匀,而且液体要求清洁,否

则小孔易堵塞。

(二)喷头式分布器

喷头式分布器又称莲蓬头式分布器,如图 7－3 所示。它是应用最普遍的液体分布器。其结构简单,喷洒较均匀。蓬蓬头可以做成半球形、碟形或椭圆形。它悬于填料上方中央处,液体经小孔分股喷出。缺点是容易堵塞。适用于清洁的液体,且塔直径小于 600mm。

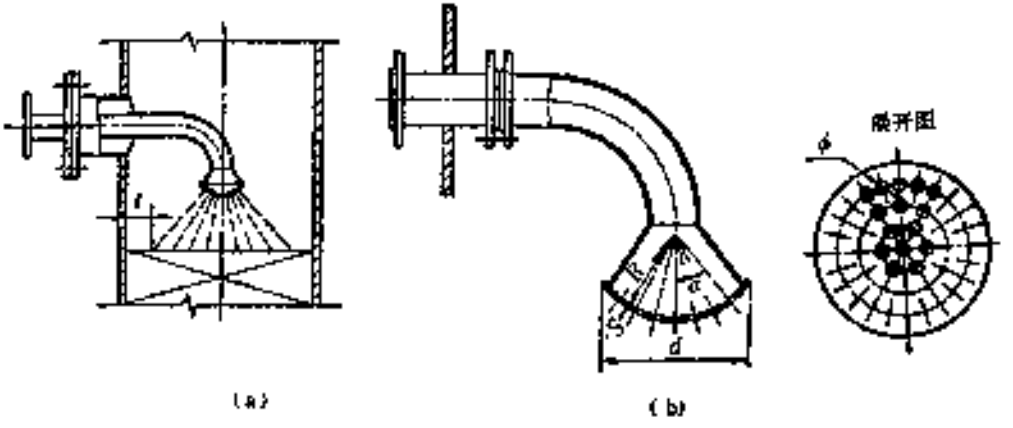



图 7－3　莲蓬头式分布器

(三)盘式分布器

盘式分布器是一种液体分布较好的结构。如图 7－4 所示结构是一种经常用的盘式分布器。流体通过进液管加到缓冲管而流入分布盘上,然后通过分布盘内的溢流短管,溢流淋洒到填料层上。而气体则通过塔壁和分布盘之间的空间上升。溢流短管一般按等边三角形排列,焊接或胀接到分布盘的分布板上。为了减小溢流管上缘不够水平时液流的不均匀度,通常在管口上刻有凹槽或齿形。分布盘周边焊有三个耳座,通过耳座上的螺钉把分布盘支承在支座上。拧动螺钉,可把分布盘调整到水平位置,以便液体全部通过溢流管而均匀地把液体淋洒在填料层上。分布板上还应钻有直径约 3mm 的小泪孔,以便停车检修时将液体排净。在通常的设计中,溢流管直径不小于 15mm,以避免堵塞。溢流短管的长度。一般取管径的(2.5～3)倍。溢流管中心距约为管直径的 2～3 倍。

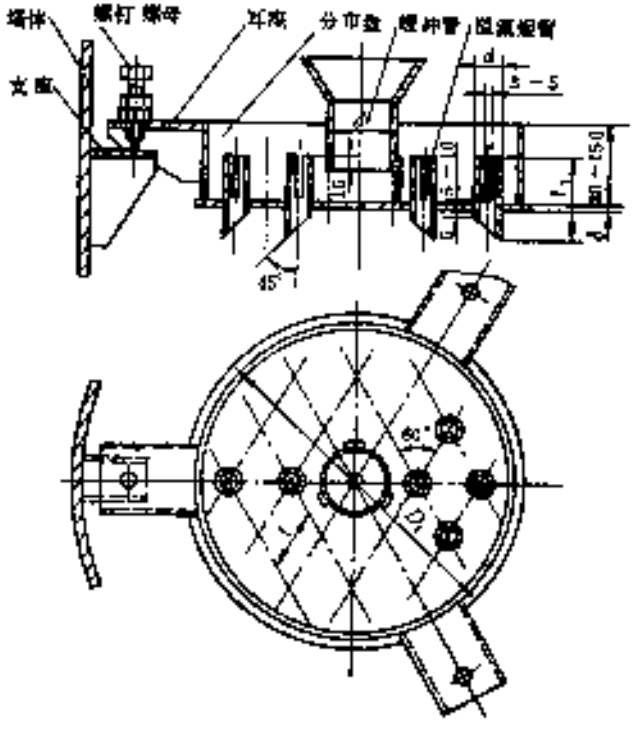



图 7 – 4　盘式分布器

盘式分布器结构简单,流体阻力小,液体分布比较均匀。这种分布器适用于直径大于 800mm 的塔。

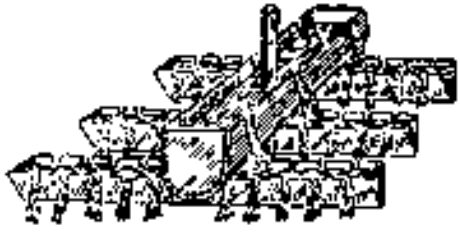


图 7 – 5　分布槽

当直径大于 3m 时,若仍用盘式分布器,则板上的液体高差较大。此时不宜使用盘式分布器,而应选用槽形分布器,如图 7 – 5 所承。液体由中央处加入,再由顶槽流入下面的分布槽中,然后再分成一支支细流淋洒下来。分布槽的开口可以是矩形或三角形。分布槽可以做得很大,适用于大型塔设备。其缺点是要求严格的水平,安装困难。

反射板式分布器　反射板式分布器，是利用液体冲击反射板（可以是平板，凸板或锥形板）的反射飞散作用而分布液体，如图 7－6 所示。液体循中心管流下，冲击后分散为液滴，并向各个方向飞溅。反射板中央钻有小孔，以喷淋填料的中间部分。为了使飞溅更为均匀，可由几个反射板组成宝塔型喷淋器，如图 7－7 所示。宝塔型喷淋器的优点是喷洒半径大（可达 3000mm），流体流量大，结构简单，不易堵塞。缺点是当改变流体流量或压头时，要影响喷淋半径，因此必须在恒定情况下操作。

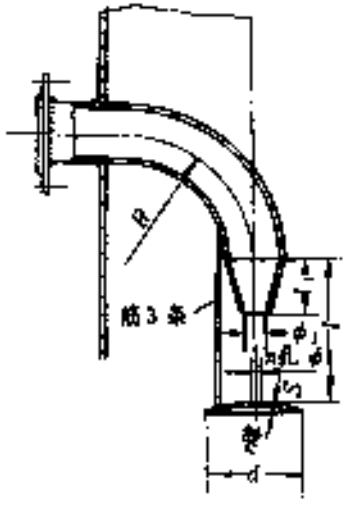



图 7－6　反射板式分布器

（四）液体再分布器

当液体流经填料层时，液体有流向器壁造成“壁流”、导致分布不均匀的倾向。随着填料层的增高，“壁流”现象加剧，严重时可使塔中心的填料不能被润湿而形成“干锥”，直接降低了传质效率。因此，在结构上宜采取措施，使液体流经一段距离后再分布，以便在整个高度内的填料都得到均匀润湿。

设置液体再分布器时，必须考虑到：再分布器的自由截面不能过小（约等于填料的自由截面积），否则将会使压降增加过大；结构要简单，强度要足够，能承受气、液流的冲击；便于拆装。常用液体再分布器有分配锥和具有通孔的分配锥，如图 7－8 所示。

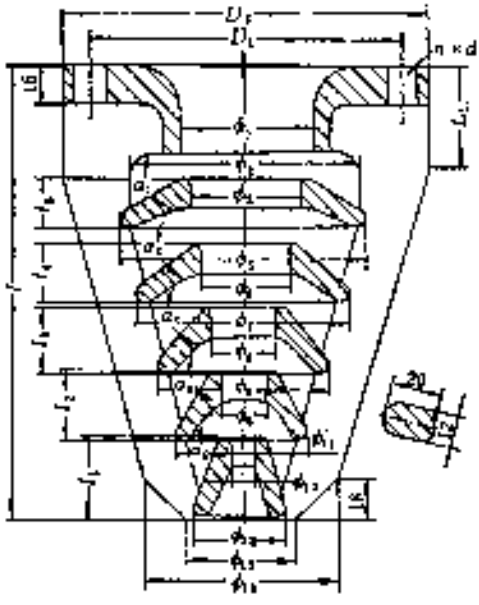


图 7－7　宝塔式分布器

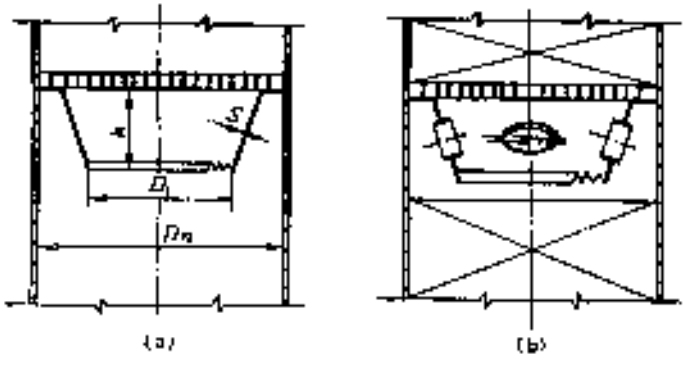



图 7－8　液体再分布器

图 7－8(a)所示的分配锥，是常用的液体再分布结构。其作用是将沿器壁下流的液体再导致中央。这种结构适用于小直径的塔(塔径在 1000mm 以下)。圆锥直径一般为(0.7～0.8)$D_i$，锥高 $h=(0.1\sim0.2)D_i$，壁厚取 3～4mm。这种结构的缺点是使设备在分配锥处的截面缩小，锥内气体流动受到扰动，压强降较大。具有通孔的分配锥(图 7－8(b))是在分配锥上开设四个管孔。这样，气体通过分配锥时，不致速度过大而影响操作。具有通孔的分配锥可用于直径较大的塔中。

对于大直径的塔，可采用槽形再分布器，如图 7－9 所示，它具有更大的自由截面。这种再分布器，是由焊在壳体上的窄槽构成，并带有 3～4 根导管。沿壁流下的液体流入环槽中，再沿管于流到塔的中央去。

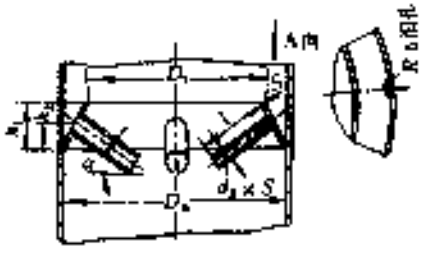


图 7－9　槽形再分布器

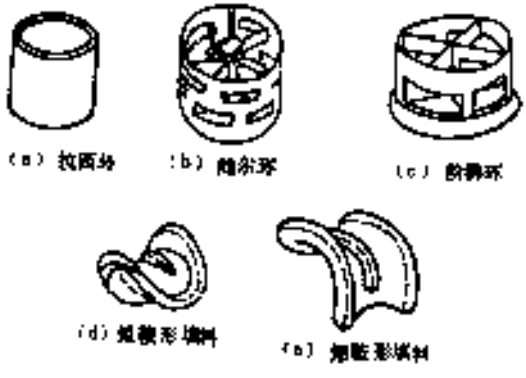


图 7－10　几种实体填料的形状

再分布器的间距一般取 $H \leqslant 6D_1$（$D_i$——塔体内径），对于较大的塔（例如增径大于 1000mm），可取 $H \leqslant (2 \sim 3)D_{ic}$

## 三、填料

填料是填料塔的核心部分。填料塔操作性能的好坏与所选用的填料有直接关系。工程上所用的填料大致可分为实体填料与网体填料两大类。实体填料由陶瓷、金属或塑料制成，包括拉西环、鲍尔环、阶梯环、弧鞍形和矩鞍形填料以及实体波纹填料等；网体填料由金属网制成，如鞍形网、$\theta$ 网环、压延孔环以及复笠网（图 7－12）。

1.拉西环　拉西环是填料中使用最早的，如图 7－10(a)所示。拉西环通常用陶瓷或金属做成，常用的是高度与外径相等的圆筒体。

在机械强度许可的情况下,环的壁厚应尽量减小,以提高空隙率,降低堆积密度。拉西环在塔内有乱堆和整砌两种充填方式。为了提高填料底层的抗压能力,应采用外径 50mm 以上的填料整砌,上层则采用 50mm 以下的拉西环乱堆。乱堆装卸方便,但压力降较大。

拉西环的主要缺点是液体分布不均匀,容易产生壁流和沟流现象,操作弹性范围较窄,效率较低,气体阻力较大等。

2.鲍尔环　鲍尔环是普通拉西环壁上沿周向开有两排长方形窗孔,被切开的环壁形成叶片,一边仍与壁相连,另一端向环内弯曲,并在中心与其它叶片相接,上下两层窗孔的位置是错开的,如图 7－10(b)。窗孔的总面积一般为整个壁面积的 35%左右。由于环壁窗孔可供气、液流通,故使环的内壁面得以充分利用,增加了气、液两相的接触机会,使气液分布更加均匀,提高了塔的生产能力和传质效率,降低了塔内的气体阻力,增大了塔的操作弹性。

3.弧鞍形填料　弧鞍形填料是一种表面全部呈展开状、没有内表面的填料,用陶瓷烧成,其形如马鞍,如图 7－10(d)所示。弧鞍形填料的表面利用率好,气体通过填料层时压力降也小。缺点是壁较薄,容易破碎。由于其两面是对称的结构,有时会使填料送合,影响它的性能。

4.矩鞍形填料　矩鞍形填料是弧鞍形填料的一种改进形式,如图 7－10(e)所承。这种填料两面不对称,且大小不等,不会产生迭合,强度也较弧鞍形填料高。它的流体阻力小,处理物料能力大,具有较大的孔隙率,传质效果较好,比鲍尔环制造方便,且易于用陶瓷等廉价的耐腐蚀材料制造,是一种性能优良的填料。

5.阶梯环　阶梯环填料是近年来新发展的填料,与鲍尔环相似,环壁上开有窗孔,环内有两层十字形翅片,两层翅片交错 45°,如图 7－10(c)所承。阶梯环比鲍尔环短,其圆筒部分的高度仅为直径的一半。圆筒一端有向外翻边的喇叭形,其高度约为全高的 1/5。这种填料具有形状不对称的特点,在填料层中减少了填料环的相互重迭。填料之间呈点接触,增加了空隙率,并使填料的表面得到充分利用,可使液体不断得到更新,因此使压降降低。与鲍尔环相比,阻力约可降低 25%,生产能力约可提高 10%。

国内已试制的阶梯环尺寸只有 $\phi$25 及 $\phi$50 两种。

6.波纹板填料　波纹板是属于整砌类型的填料。它是将许多片波纹型

薄板垂直反向地叠在一起，组成盘状，见图 7－11。各层薄板的波纹成 45°角，两盘与盘之间的填料成 90°交错排列，这样有利于液体重新分布和气液接触。气体沿波纹槽内上升，其压力降较乱堆填料低。另外，由于其结构紧凑，具有很大的比表面，因而传质效率较高。

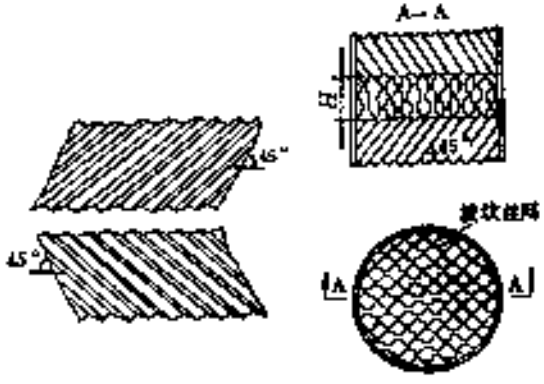



图 7－11　波纹板填料

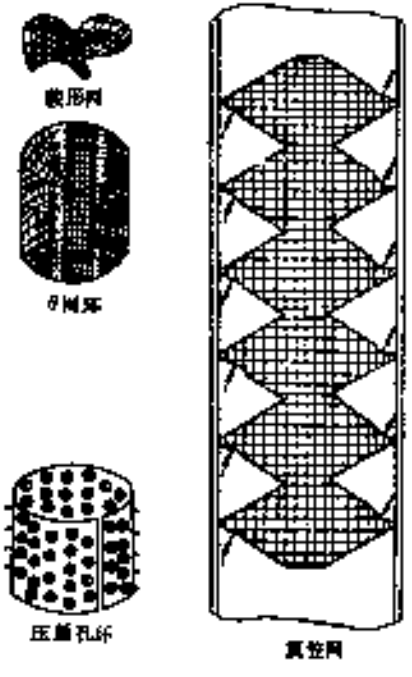


图 7－12　几种网体填料的形状

波纹填料的缺点是 对容易结疤，有固体析出，聚合或液体粘度较大的物系不宜使用 在大塔中，波纹板填料重量大，造价高 装卸填料不如乱堆填料

方便,清理较困难 ;要达到全部润湿,则对液体分布器要求较高。

波纹板填料的制作材料,可根据物料的温度及腐蚀性,采用铝、碳钢、不锈钢、陶瓷、塑料、纸浸树脂及玻璃丝布浸树脂(玻璃钢)等。

7.丝网填料　气液传质设备中,除了前面介绍的一些通用实体填料外,当分离精度要求较高时,也采用一些高效填料。它们一般是由丝网体做成一定的形状,所以称为丝网填料,如图 7 – 12 所示。

由于丝网材料较为细薄,填料可以做成较小的尺寸,因而比表面积大 ;空隙率大,阻力小 ;传质效率高,操作弹性大。丝网填料适用于精密精馏及高真空精馏装置,为难分离物系、热敏性物系及高纯度产品的精馏提供了有效手段。

但丝网填料在使用条件上也是有一定限制的,在多数场合下不可能代替常用的实体填料。丝网填料价格昂贵,而且很难大量供应 ;不适于有腐蚀性及污垢的物料 ;使用时要采取适当的预润湿措施,要求操作时十分平稳 ;装填料时要松紧适当,上下均匀,如果处理不当,常会造成很多困难 ;拆修不便,拆卸后的填料大部分不能再使用。所以,应根据具体情况选用。

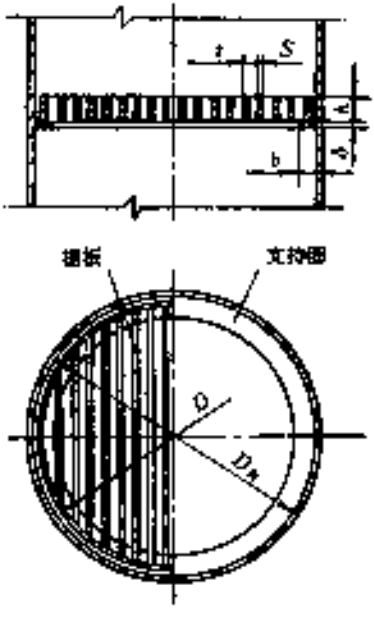



图 7 – 13　整块式栅板

## 四、栅板结构

在工业填料塔中，最常用的填料支承结构是栅板，如图 7－13、图 7－14 所示。采用栅板结构时要注意以下几点：

(1)栅板必须有足够的强度和耐腐蚀性。

(2)栅板必须有足够的自由截面，一般应和填料的自由截面大致相等 构成栅板的扁钢条的间距($t$，－$S$)，如图 7－13 和图 7－14 所承，约为填料环外径的 60～80%。如自由截面太小，需增板栅板间距时，则底层必须放置外径大的填料。

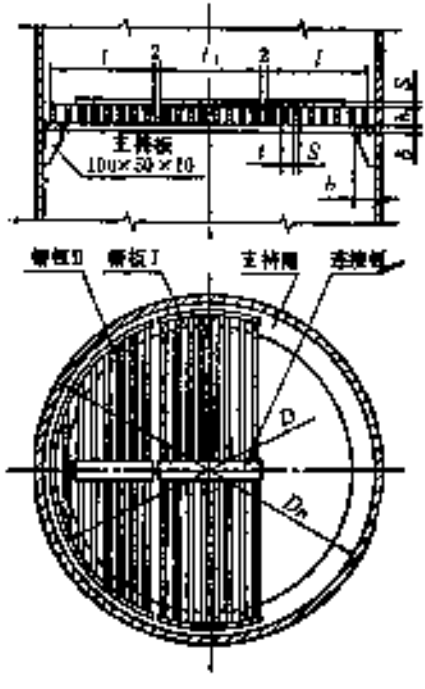



图 7－14　分块式栅板

(3)栅板可以做成整块的或分块的。对于小直径的塔($D_i \leqslant 500$mm)，采用结构简单，制造方便的整块式，如图 7－13 所示；对于大直径的塔，可将栅板分成数块，如图 7－14 所承。一般在直径为 600～800mm 时可以分成两块；直径在 900～1200mm 时，分成三块；直径大于 1400mm 时，分成四块。应使每块的宽度为 300～400mm 之间，以便拆卸时能进出入孔。

栅板在塔内的安装，如图 7－13 和图 7－14 所承。栅板一般放在支承圈上，支承圈可以焊在墙壁上（对于整块栅板，图 7－13）或支在焊于塔壁上的支持板上（图 7－14）。

## 五、接管结构

填料塔的进出气管，其结构如图 7－46～图 7－48 所承。

填料塔底的液体出料管，要考虑防止破碎资环的堵塞，并便于清理。常用的、效果较好的液体出料管结构如图 7－15 所承。

填料塔需要有填料卸出口，以便检修时将填料卸出。大直径塔的填料卸出口结构与人孔相似；小直径塔的填料卸出口一般开设在栅板附近的上方，见图 7－1。

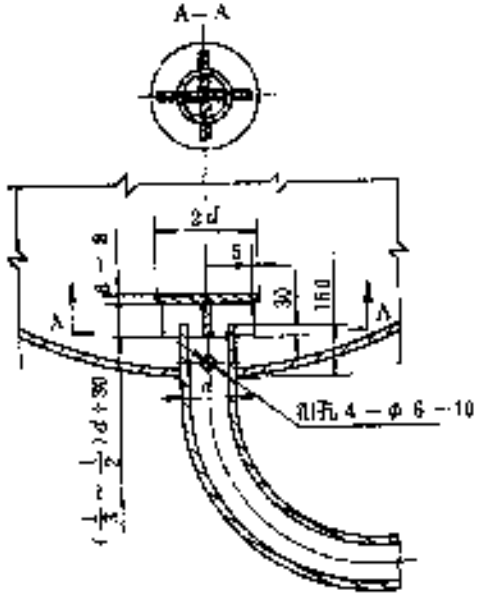



图 7－15　液体出口管

# 第二节　板　式　塔

在石油、化工生产的塔设备中，板式塔所占的比例比填料塔要大的多，约占增设备总数的 80%。当生产量较大时，一般都采用板式塔。它广泛用于蒸馏、吸收等传质过程。板式塔与填料塔相比，具有生产能力大，传质效率高，操作弹性大等优点。但板式塔的结构也较复杂，制造成本较高，处理腐蚀物料时增板要用不锈钢或钛等金属制造，成本更高。

## 一、板式塔的总体结构及分类

### (一)总体结构

增设备露天放置，其外壳多用钢板焊成。若外壳采用铸铁制造，则往往以每一层塔板为一节，然后用法兰连接。

板式塔除装设塔板、降液管以及各种物料的进出口之外，还有很多附属装置，如除沫器、人孔(手孔)、裙座，有时外部还有扶梯和平台。此外，在塔上有时还焊有保温材料的支持圈。为了检修方便，有时在塔顶装有可转动的吊柱。图 7 – 16 为一板式塔的总体结构简图。

板式塔是逐级接触型的气液传质设备。气液通过塔板时，穿过板上的液层进行传质过程，见图 7 – 16 的节点放大图。

一般说来，各层板的结构是相同的，只有最高一层、最低一层和进液层的结构和塔盘间距有所不同。最高一层塔板与塔顶的距离常高于一般塔盘间距，以便能良好地除沫。最低一层塔板到塔底的距离也比一般塔板间距大，以便有较大的塔底空间贮液，保证液体能有足够贮存(10 ~ 15min 的存留时间)，使塔底液体不致流空。塔底与再沸器间有管道连接，大多是直接通入由塔底再沸器来的蒸汽。有时则在塔底釜中设置列管或蛇管换热器，将釜中液体加热汽化。若是直接蒸汽加热，则在釜的下部装一鼓泡管，直接通入加热蒸汽。进料塔盘与上一层塔盘的间距也比一般间距大。对于急剧汽化的液体，在进料塔盘上需装上挡板、衬板或除沫器。在这种情况下，进料塔盘的距

离还得加大一些。此外开有人孔的塔盘间距也较大，一般为 700mm。

（二）板式塔的类型

根据塔盘结构的不同（增板上气—液接触元件的不同），板式塔可分为泡罩塔、筛板塔、穿流多孔板塔、舌形塔、浮动舌开塔、浮动喷射塔、浮阀塔和 Vst 塔等。

目前从国内外实际使用情况看，主要的塔板类型为泡罩塔、筛板塔及浮阀塔，后两者使用尤为广泛。因此，我们仅对这三种塔作一简单介绍，其它类型塔请参阅有关专著。

1.泡罩塔　泡罩塔是气液传质设备中应用最早的塔型之一，广泛用于精馏、吸收、解吸等传质过程。

泡罩塔由装有泡罩的塔板和一些附属设备构成。泡罩塔板由泡罩、升气管、溢流堰、降液管等组成，如图 7－17 所承。圆形泡罩罩在升气管的正中上部，泡罩的底部开有齿缝，下层塔板上升的气流（蒸汽）从升气管中上升，折流向下通过与泡罩间的圆环形通道，再从齿缝变成气泡喷出，气泡通过塔板上的波层，使气液两相充分接触，达到传质的目的。泡罩安装要求水平，齿缝必须没有残缺，而且必须浸于液体之中，否则会造成气、液接触不均匀，影响传质效果。

泡罩的形式很多，用得最广泛的为圆筒形泡罩，如图 7－18 所承。泡罩的直径一般为 80、100 和 150mm，也有小到 $\phi$25mm 的特制小泡罩。通常大塔用大泡罩，小塔用小泡罩。泡罩底部所开的齿缝形状有矩形、三角形和梯形

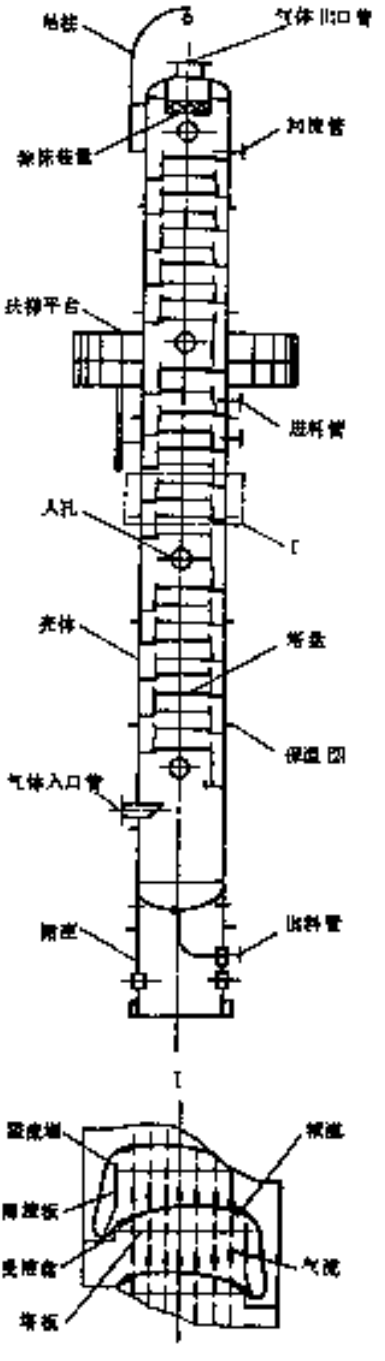



图 7－16　板式塔总体结构简图

三种，常用的是矩形齿缝。齿缝宽度为 3 ~ 15mm，常用 4 ~ 6mm，高度常用 20 ~ 40mm，数目为 30 个左右。齿缝的下端有敞开和带边缘的两种，图 7 - 18 所示为带边缘的。泡罩采用正三角形排列，可充分利用塔板的有效面积，气液接触亦较好。

升气管是使下层塔板上的蒸汽上升到该层塔板的通道（它一定要高于溢流管）。升气管顶部上缘应高出齿缝顶部约 12mm，以免操作时液体溅入升气管内。

溢流管是使上层塔板上的液体流到下层塔板上的通道，其顶部应露出塔板一定高度（该高度即为溢流堰的高度），以使塔板上能保持一定高度的液层。溢流管的下部一定要伸到下一层塔板的液层中，以形成液封，使上升蒸汽不能从溢流管中通过。

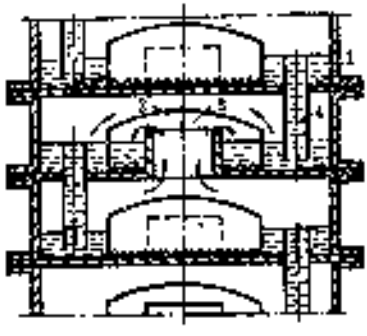


图 7 - 17　泡罩塔示意图

1 - 塔板；2 - 泡罩；3 - 气体通道；4 - 溢流管

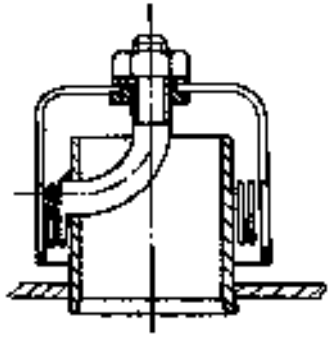


图 7 - 18　泡罩

泡罩塔的主要优点是：液体不易泄漏；具有较大的操作弹性；操作比较稳

定 处理能力和塔板效率都比较高。缺点是结构复杂,安装、检修不方便 造价高 塔板压力降较大。因此,现在新建的化工厂很少采用泡罩塔。

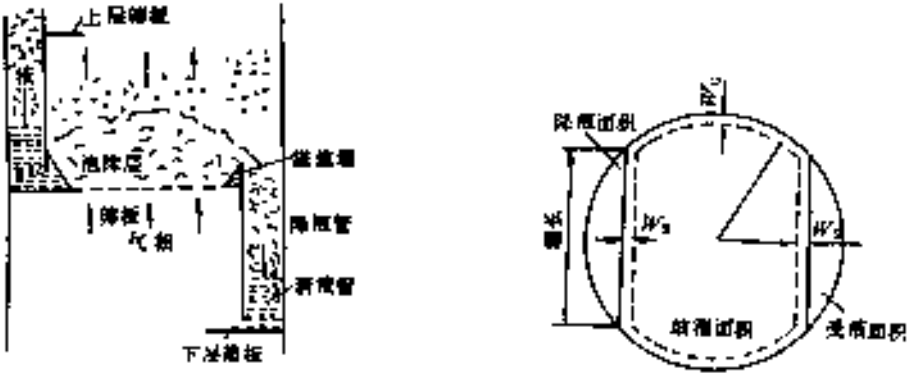


图 7 – 19　筛板塔结构示意图

2. 筛板塔

筛板塔也是一种应用较早的塔型。筛板塔的塔板由开有大量小孔(筛孔)、溢流堰、降液管及无孔区等几部分组成,如图 7 – 19 所示。图中所示为单溢流型筛板。中间虚线范围内是开有筛孔的鼓泡区,塔内上升的气体通过筛孔分成许多细股的气流,从液层中鼓泡而出,在与液体接触的过程中鼓泡传质和传热 左右两边的弓形面积上不开孔,一边用来设溢流堰和降液管,称为降液面积。溢流堰的作用,是使板上维护一定的液层高度,从而使气液能充分接触 另一边接受从上层塔板流下的液体,称为受液盘。在受液与塔板开孔区之间,有一个宽度为 $W_s$ 的区域不开孔,从而使降液管底部流出的清液能均匀地布在整个塔板上,并可避免气泡倒窜入降液管。在溢流堰和塔板开孔之间,也留有一个不开孔的塔板宽度 $W_s$,用以减少气泡随液流进入降液管,并且可使液体溢流稳定,称为安全区。$W_s$ 值一般为 70mm 左右。在开孔区和塔壁之间留有不开孔的边缘区 $W_c$,以便在塔圈上固定塔板。$W_c$ 值一般为 25 ~ 50mm。

筛孔直径和开孔率,是影响筛板塔操作的重要因素。一般工业塔中,常用的筛孔直径为 3 ~ 8mm,普通情况下推荐使用 4 ~ 6mm。筛孔在塔板上为三角形排列。筛孔小,加工麻烦,操作时易被团相杂质堵塞 筛孔大,容易发生泄漏,使操作弹性下降。

筛板塔与泡罩塔比较有如下优点：生产能力大，比同塔径的泡罩塔可增加 10～15%；效率提高 15%左右；板压力降低 30%左右；另外筛板塔结构简单，消耗金属少，塔板的造价可减少 40%左右，也便于安装检修。

筛板塔的主要缺点是：筛孔易生锈和堵塞，操作弹性小，塔的安装质量要求高。

3.浮阀塔

浮阀塔板的结构和泡罩塔板相似，只是用浮阀代替了升气管和泡罩。浮阀装在塔板的阀孔上。操作时，气体通过阀孔使阀上升，随后穿过环形缝隙，并从水平方向进入液层。浮阀的开启程度可随气体负荷的大小而自行调整。当气体速度较大时，浮阀开启的距离也大；气体速度较小时，浮阀升起的距离也小。这样，当气体负荷在一个较大的范围内变动时，浮阀只发生缝隙开度的相应变化，而缝隙中的气流速度几乎保持不变，从而可以始终保持操作稳定和较高的效率。

浮阀是浮阀塔的主要零件，其结构型式很多，有盘形浮阀和条形俘阀。目前最常用的是盘形浮阀中的 V—1 和 V—4 型，前者为标准型。国内目前采用的浮阀有五种，见表 7－1，其中 V—1 型浮阀最常用。

浮阀的排列　浮阀在塔板上的布置一般按正三角形排列，也可以采用等腰三角形排列。中心距有 75mm，100mm，125mm，150mm 等几种。

在正三角形排列中，又有顺排和叉排两种（图 7－20）。一般采用叉排。叉排时，相邻两阀容易被吹开，液面梯度小，鼓泡均匀。

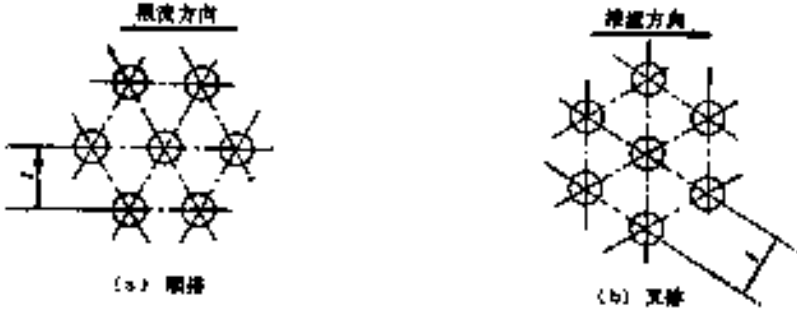
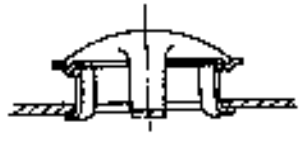



图 7－20　浮阀排列形式

表 7－1　浮阀型式

| 型式 | F1 型(V—1 型) | V——4 型 | V——6 型 |
|---|---|---|---|
| 简图 |  |  |  |
| 特点 | 1.结构简单,制作方便,省材料<br>2.有轻阀(25g),重阀(33g)两种,我国已有标准(JB111—68) | 1.阀孔为文丘里型,阻力小,适于减压系统<br>2.只有一种轻阀(25g) | 1.操作弹性范围很大,适于中型试验装置和多种作业的塔<br>2.结构复杂,重量大,阀重为52g |
| 型式 | 十字架型 | A　型 | V－0 |
| 简图 |  |  |  |
| 特点 | 1.性能与 V—1 型无显著区别<br>2.处理易结垢或易聚合物料效果较好<br>3.制造与安装较复杂 | 1.性能及用途同 V—1,但结构较复杂<br>2.国外有做成多层型的 | 塔板本身冲制而成,节省材料 |

浮阀塔的优点是:处理能力大,比同塔径的泡罩塔可增加 20～40%,接近于筛板塔;操作弹性大,一般约为 5～9,比筛板塔、泡罩塔的操作强度大得多;塔板效率高,比泡罩塔高 15%左右;塔板压力降小,在常压塔中,每块塔板的压力降一般为 30～50N/$m^2$;液面梯度小,对粘度稍大以及有一般聚合现象的物料也能正常操作;结构简单,制造、安装容易,检修方便,其制造费用仅为泡罩塔的 60～80%;使用周期长。因此,它是目前较多使用的精馏设备。缺点是要求浮阀有较好的耐腐蚀性,以防止锈死在塔板上,故一般用不锈钢

制造,造价较高;在处理粘度较大的物料方面不及泡罩塔可靠。

浮阀塔广泛用于精馏、吸收以及脱吸等传质过程中。

## 二、塔盘结构

塔盘是板式塔完成传热、传质过程的主要部分。它包括塔盘板、溢流堰、降液管(板)、受液盘、塔盘支承等几部分。塔盘板上,根据要求不同可装有泡罩、浮阀或开有筛孔。

塔盘在结构方面要求有一定的刚度,以维护水平;塔盘与塔壁之间应有一定的密封,以防止气液短路;塔盘应便于制造、安装和维修,并且成本要低。

从装配特点来分,塔盘有整块式和分块式两种。当塔径在 800 ~ 900mm 以下时,一般采用整块式塔盘;当塔径在 800mm 以上时,人已能在塔内进行装拆塔板或其它附件,而且整块式塔盘的刚度不够,结构显得复杂,制造也困难,因此采用分块式塔盘。对于塔径在 800 ~ 900mm 之间的塔,整块式、分块式塔盘都可以,可根据制造和安装的具体情况而定。

### (一)整块式塔盘

1. 带有整块式塔盘的塔节

当塔径 $D_g < 800 \sim 900$mm 时,为了便于安装和检修,塔盘板只能做成整块式的。相应地塔要分成若干个塔节,塔节与塔节之间用法兰连接,如图 7 – 21 所示。每个塔节中安装若干个塔盘,塔盘与塔盘之间用管子支撑,并保持所需要的间距。图 7 – 22 为整块式塔盘中的定距管式塔盘结构。每个塔节的长度受塔径大小的影响而不同。当塔径小于 500mm 时,安装塔盘只能用手臂伸入塔节内操作,塔节不宜过长,一般在 1000mm 以下,当塔径为 600 ~ 700mm 时,安装塔盘可将上身伸入塔节内操作,塔节长度可相应加长到 1200 ~ 1500mm;当塔径大于 800mm 时,人可进入塔节内安装,塔节可以长一些,但一般也不超过 2000 ~ 2500mm。因为定距支撑结构受到拉杆长度和塔节塔盘数的限制,所以一节中增盘数不希望超过 5 ~ 6 块,否则会使安装困难。塔节中的塔盘数与增径和塔盘间距有关。

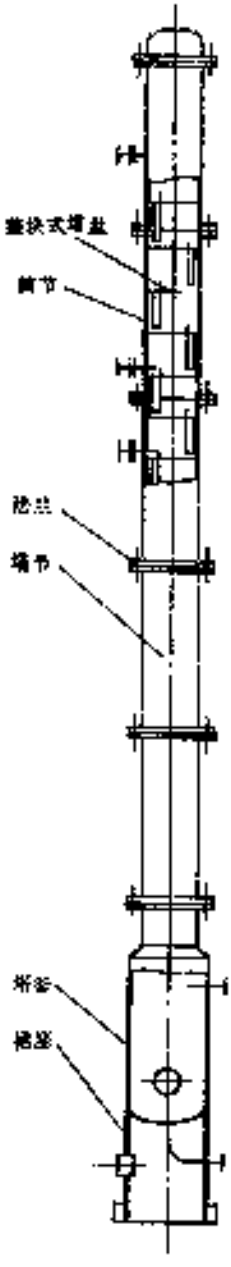



**图 7 – 21　带有整块式塔盘的板式塔总体结构简图**

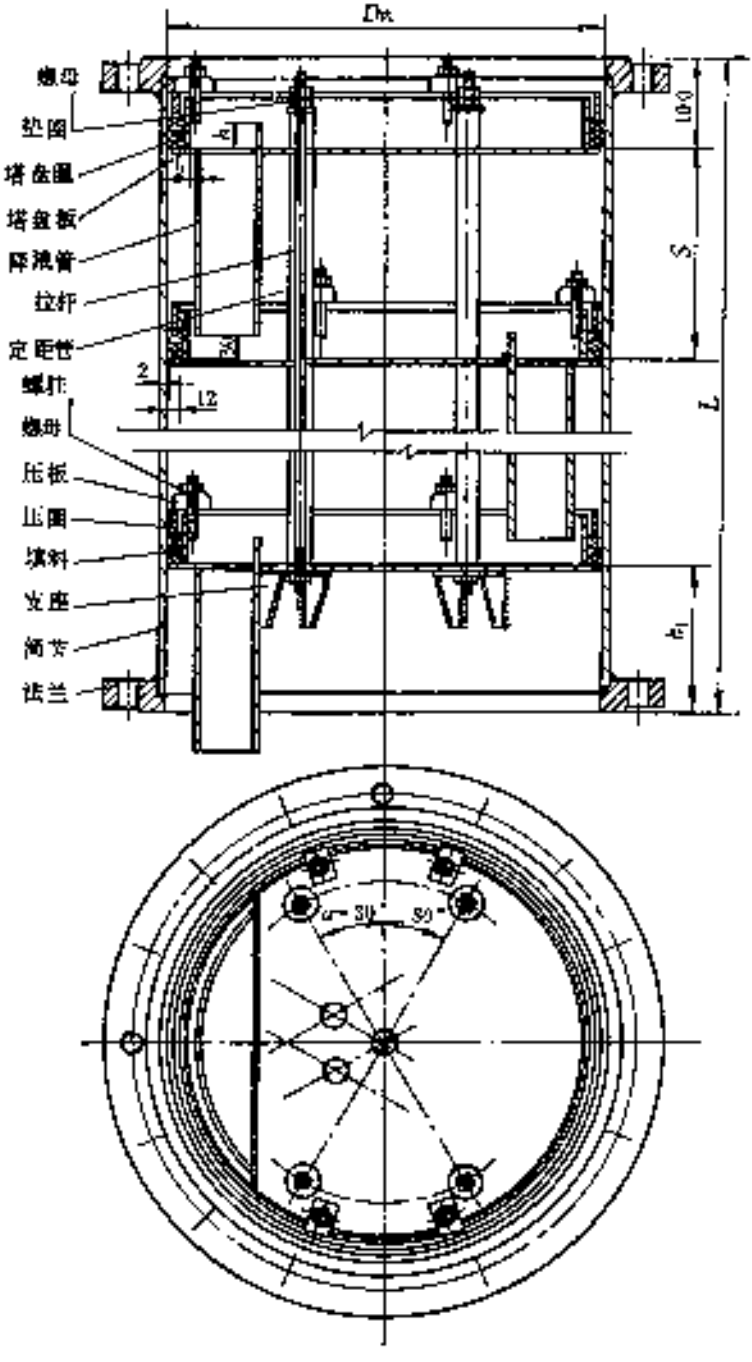



**图 7－22　带有整块式塔盘的塔节结构**

## 2.塔盘结构型式

整块式塔盘由整块式塔板、塔盘圈和带溢流堰的降液管组成。常用的几种塔板结构见图 7－23。角焊结构的塔盘制造方便，但易产生焊接变形；翻边结构的塔盘，可以整体冲压（图 7－23（c））或另做一个塔盘圈与塔板对焊（图 7－23（d））。塔盘圈的高度 $h_1$ 一般 70mm，但不得低于溢流堰高。塔盘圈与塔壁间隙一般为 10～12mm。密封填料支承圈用 $\phi$8～10mm 圆钢焊成，其焊接位置随填料层数而异，一般为 30～40mm。

塔盘板厚度　当介质腐蚀轻微时，采用碳钢塔板，厚度为 3～4mm；当介质腐蚀严重时，采用不锈钢塔板，厚度为 2～3mm。

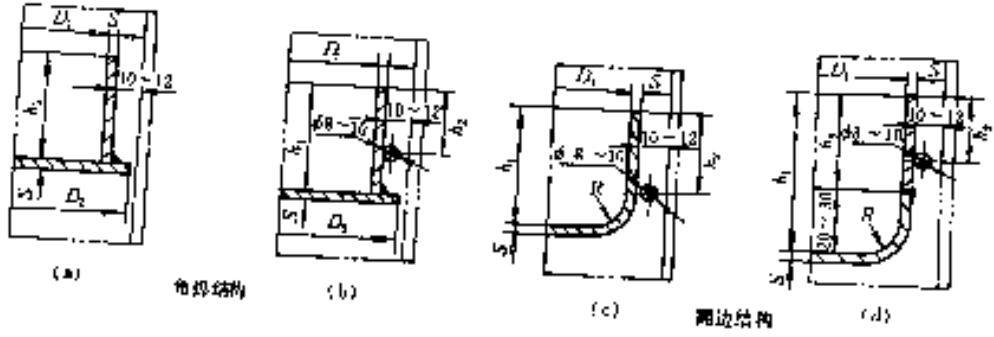



图 7－23　塔板结构型式

3. 密封结构

在整块式塔盘结构中，为了便于往塔节筒体内安装塔盘，塔盘与塔壁间需留有一定的间隙。为了防止气体由此间隙通过，必须将此间隙密封起来。常用的密封结构见图 7－24。图中（a）适用于塔盘圈比较低的情况，（b）及（c）适用于塔盘圈比较高的情况。密封填料一般采用 $\phi$10～12mm 的石棉绳，放置 2～3 层。填料上放置压圈，材料与塔板相同。每个压圈想有两个吊耳，以便拆卸。再在压圈上放置压板，材料与塔板相同。然后拧紧焊于塔盘圈上的螺栓螺母，便可达到密封塔盘与塔壁、塔壁与塔盘板的目的。

4. 降液管

降液管结构有弓形和圆形两大类。常用的是弓形降液管，如图 7－25 所示，它由平板和弧形板焊接而成。由图 7－25 可以看出，平板上部肩架作为溢流堰。安装时，可使降液管架在塔盘板上，便于装配焊接。

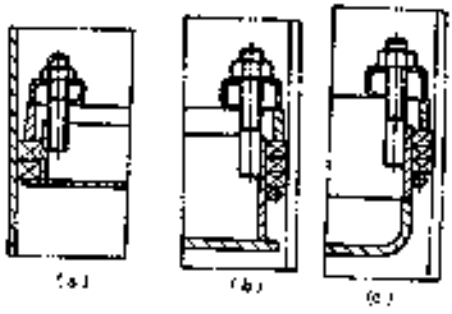


图 7－24　整块式塔盘与塔壁的密封装置

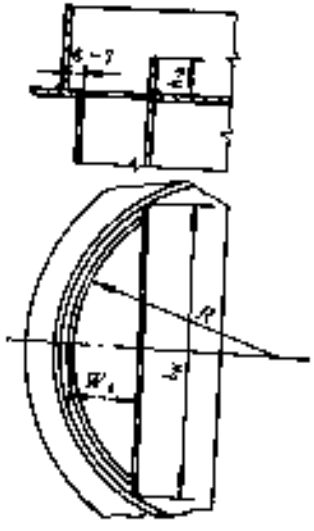


图 7－25　弓形降液管结构

降液管的材料与塔盘板材料相同。板厚 2～3mm。

降液管出口处的液封，由下一层塔盘受淹盘来保证。但在塔的最下层培盘降液管尖端应设有液封槽。弓形降液管液封槽结构见图 7－26。

5. 定距管支撑结构

塔盘的支撑结构有定距省支撑和重叠支撑两种。由于定距管支撑结构简单，装拆方便，使用可靠，在塔节长度不大（< 1800mm）时，被广泛采用。

定距管支撑结构见图 7－27，是先将 3～4 个支座焊在塔壁上，然后用定距管和拉杆把塔盘紧固在塔体上。定距管除了支撑塔盘外，还起保持塔盘间距的作用。

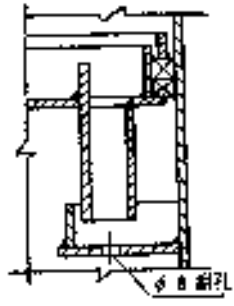


图 7－26　弓形降液管的液封槽

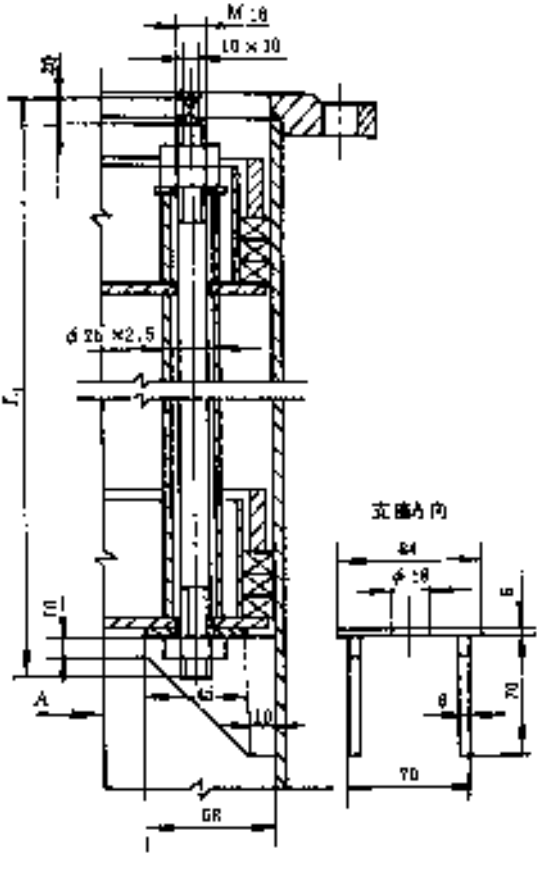



图 7－27　定距管支撑结构

## (二)分块式塔盘

当塔径≥800mm 时,人已可以进人塔内安装和检修塔盘及内件,因此增板可分成数块。此时塔身为一整体圆筒,不分塔节。

在分块式塔盘中，当塔径在 800 ~ 2400mm 时，可采用单溢流型塔盘，塔径在 2000 ~ 2400mm 以上时，可采用双溢流型塔盘。本节只介绍单溢流型塔盘结构，双溢流型塔盘可参阅有关书籍和文献。

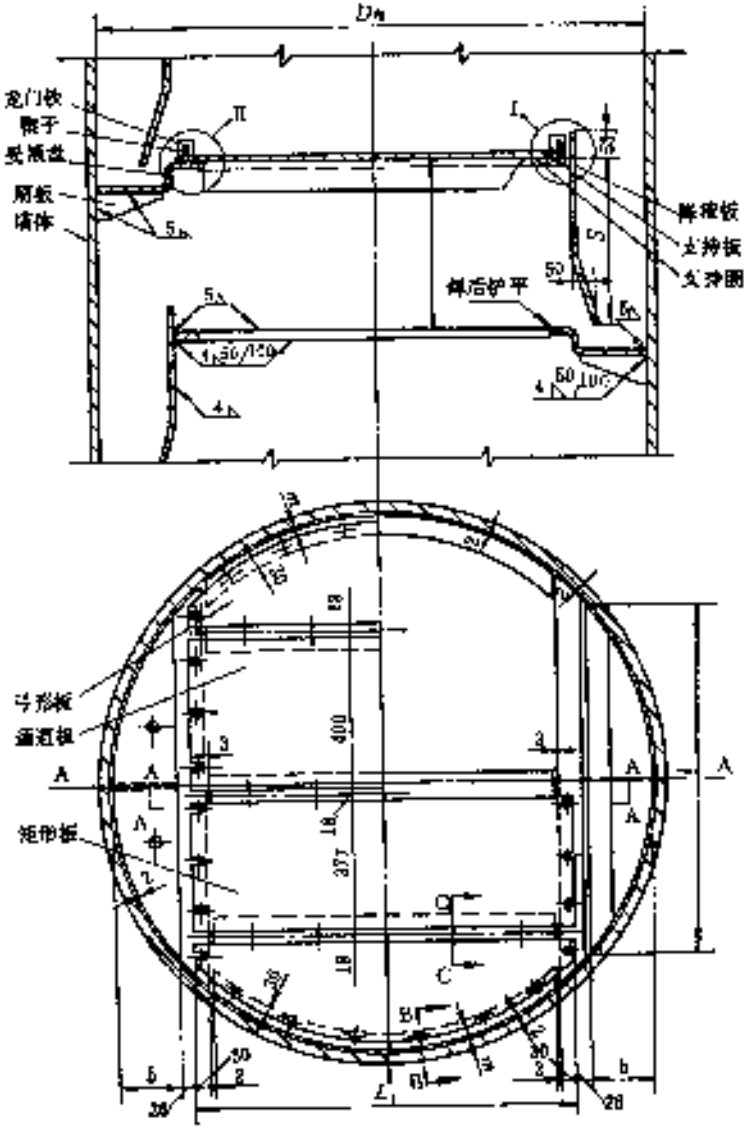



图 7 – 28　单流分块式塔盘结构

图 7 – 28 是单溢流型分块式塔盘装配图。为了便于了解塔盘结构，主视图上，上层装有塔板，下层未装塔板，只画出塔盘固定件。俯视图上作了局部

拆卸剖视,把左右四分之一的塔节卸掉,以便显露出塔板下面的塔盘固定件。由图 7 – 28 可知,塔盘上的塔板分成数块,靠近塔壁的两块是弓形板,其余是矩形板。为了检修方便,矩形板中间的一块作为通道板。塔板的分块与塔径的大小有关。塔径为 800 ~ 1200mm 时,一般分为三块 ;塔径为 1400 ~ 1600mm 时,分成四块,塔径为 1800 ~ 2000mm 时,分为五块 ;塔径为 2200 ~ 2400mm 时,分为六块。不管塔板分为几块中间必须有一块通道板。

弓形板放在支持圈、支持板和受液盘上 ;矩形板放在支持板、受液盘和弓形板上 ;通道板放在支持板、受液盘、矩形板和弓形板上。各分块塔板用楔子和龙门铁把它们紧固在支持板、支持圈和受液盘上。龙门铁焊在支持板和受液盘上。支持板、支持圈、降液板和受液盘,作为支持塔板的固定元件焊接在塔壁上。当塔径 > 1600mm 时,受淹盘下面尚需放一块筋板加固。

1.塔板结构

塔板结构应简单,有足够的刚性,便于制造、安装和检修。自身梁式塔板(图 7 – 29(a))能满足这些要求,从而得到广泛应用。有时也采用槽式(图 7 – 29(b))结构。本节只介绍自身架式塔板结构。

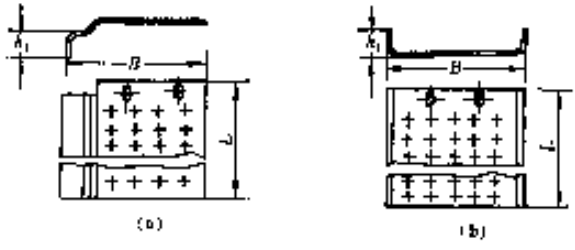


图 7 – 29　分块的塔盘板

(a) – 自身架式 ;(b) – 槽式

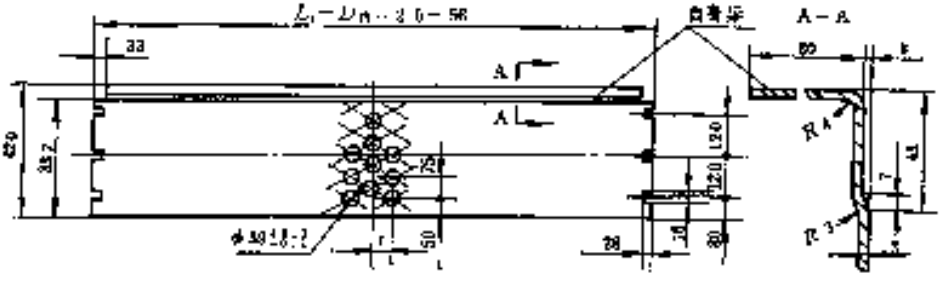


图 7 – 30　矩形板

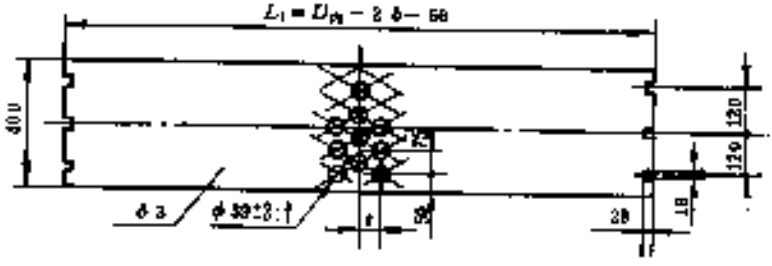


图 7－31　通道板

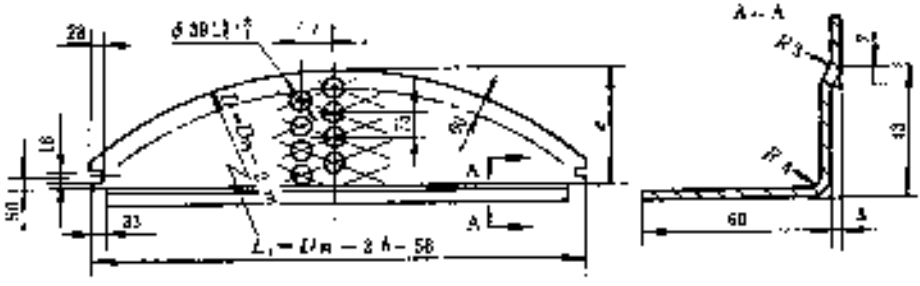


图 7－32　弓形板

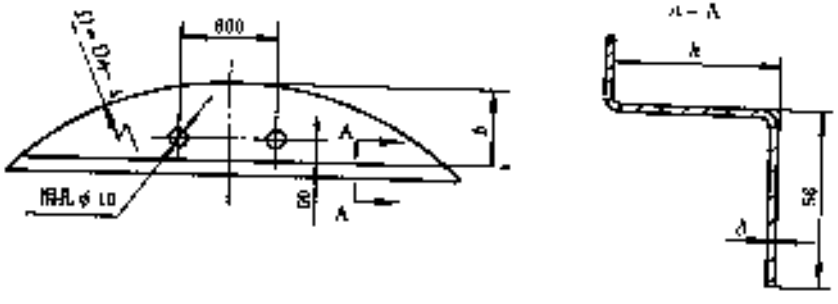


图 7－33　受液盘

**矩形板**　图 7－30 所示为自身梁式矩形板，梁和板构成一个整体。矩形板的一个长边无自身梁，另一边有自身梁。

板上一部分载荷由自身梁来承担。按工艺要求在板上布置阀孔（或筛孔）。长边尺寸与塔径、堰宽有关，短边宽度统一取 420mm，以便塔板能够通过 $\phi$450mm 的人孔。

（1）通道板　图 7－31 所承为一通道板结构。它是无自身梁的一块矩形平板。按工艺要求，在板上布置阀孔（或筛孔）。通道板搁在弓形板或矩形板

的自身梁上。长边尺寸与矩形板相同,短边长统一取 400mm。

(2)弓形板　图 7 – 32 所示为弓形板。弦边作成自身梁,其长度与矩形板相同。弧边直径 $D$ 与塔径 $D_g$ 和弧边至塔壁的间隙有关。

矩形板、通道板和弓形板的厚度:碳钢为 3 ~ 4mm,不锈钢为 2 ~ 3mm。

2.受液盘结构

受液盘有凹形和平板形两种结构型式。图 7 – 33 为常用的凹形受液盘,其深度可由工艺条件决定,有 50、125、150mm 三种,常用的为 50mm。受液盘板厚与塔径有关,当 $D_g$ = 800 ~ 1400mm 时,板厚 $\delta$6 = 4mm;$D_g$ = 1600 ~ 2400mm 时,$\delta$ = 6mm。凹形受液盘上还应开一定数量的泪孔。在检修前停止操作后,泪孔可在半小时内使凹形受液盘里的液体流净。

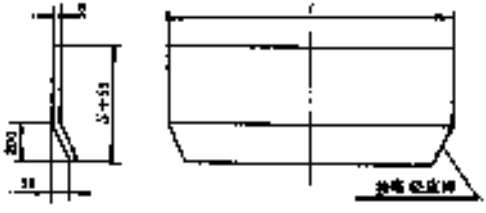


图 7 – 34　固定式降液板

3.降液板结构

降液板有固定式和可拆式两种结构型式。当物料清洁而又不易聚合时,可采用固定式降液板结构,如图 7 – 34 所示。降液板长度就是堰长,高度与板间距有关。在物料腐蚀严重或容易聚合的情况下,常采用可拆式降液板,其结构如图 7 – 35 所示。它是由上降液板、可拆降液板和连接板构成,三者用螺栓连接起来。检修时,松掉螺母就可把降液板拆下来。

4.紧固件结构　连接分块式塔盘的紧固件有两种,龙门楔子紧固件和螺纹卡板紧固件。

龙门楔子紧固件为我国首创。它具有结构简单,线拆方便,不需特殊钢材等优点,目前在我国广泛使用。

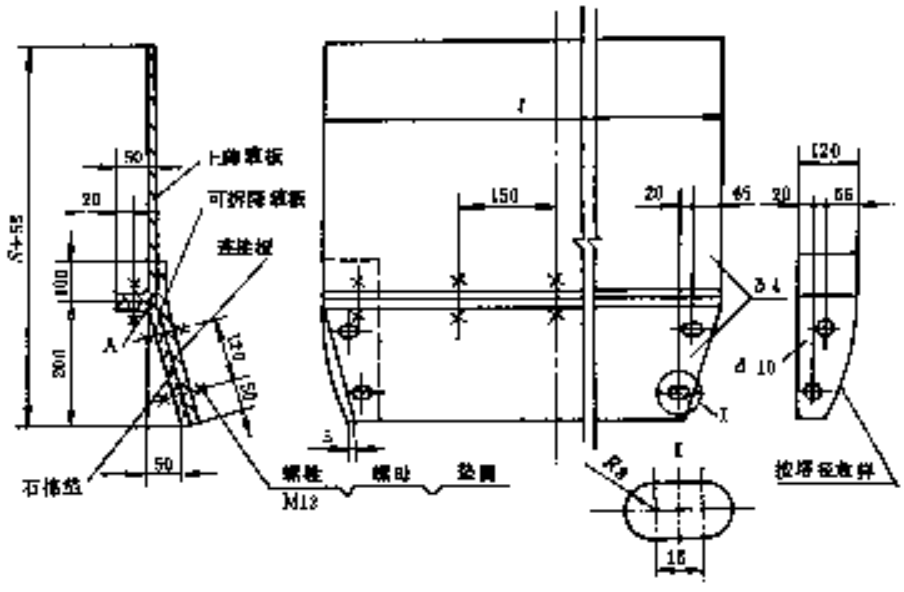



图 7 – 35　可拆式降液板

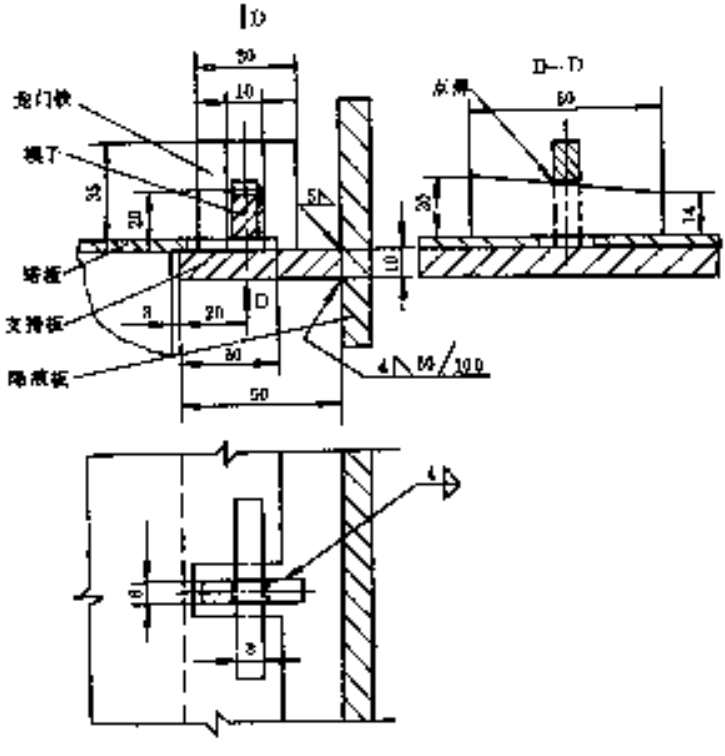



图 7 – 36　塔板与支持权的连接

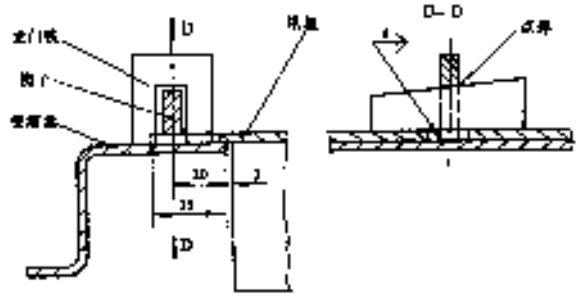


图 7－37　塔板与受液盘的连接

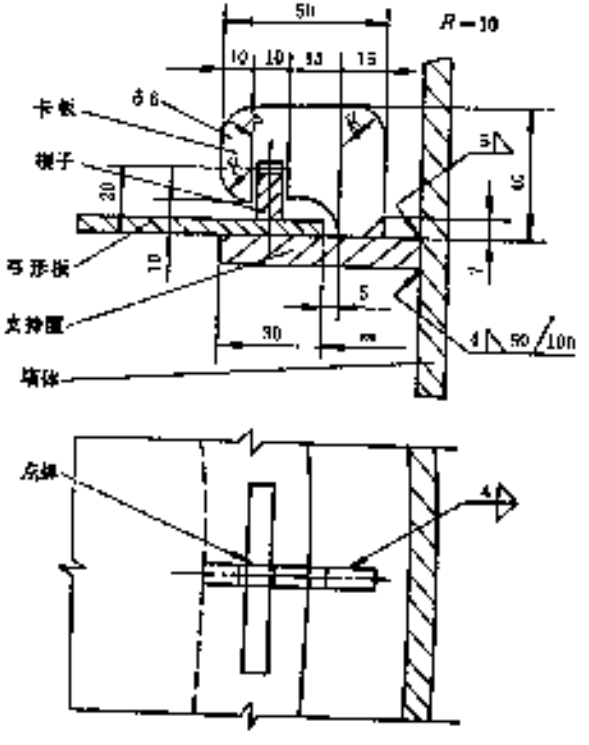



图 7－38　弓形板与支持圈的连接

图 7－36～图 7－39 所示为几种塔板连接中所使用的龙门楔子紧固件结构。在图 7－36、图 7－37 和图 7－39 中，龙门铁分别焊在支持板、受液盘和矩形板的自身梁上。安装时，将塔板或通道板开槽对准龙门铁，放置塔板后将楔子打入龙门铁的开口中，楔子就把塔板压紧在支持板、受液盘或矩形板上。为防止松动，可把楔子大端与龙门铁点焊住。焊点应不影响塔板外形和

再次安装。在图 7－38 中，弓形板靠近塔壁部分（弓形部分）不开槽，所以用卡子代替了龙门铁。安装时先放好塔板，再在安装位置把卡板焊在支持板上，然后把楔子打入卡板开口中，并与卡板点焊在一起。这样楔子就把塔板压紧在支持板上。

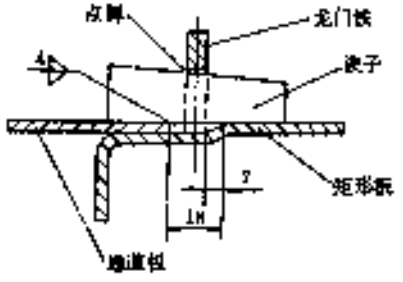



图 7－39　通道板与矩形板的连接

图 7－40 为一典型的螺纹卡板紧固件结构。螺纹与卡板焊成一个整体，当拧紧螺母时，通过椭圆垫板和卡板，把塔板紧固在支持圈上。对于碳钢塔板，卡板、椭圆垫板和螺母用 A3F 材料，螺栓用 2Cr13 材料。对于不锈钢塔板，除螺母用 Cr17 外，其余均用 1Cr18Ni9Ti 材料。

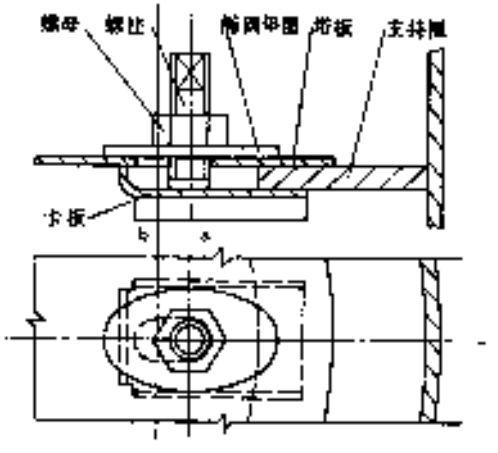



图 7－40　卡板紧固件

由于螺纹卡板紧固件的螺栓需用特殊钢，加工量大，造价高，而且装拆麻烦，目前我国逐渐减少了使用。

## 三、接管结构

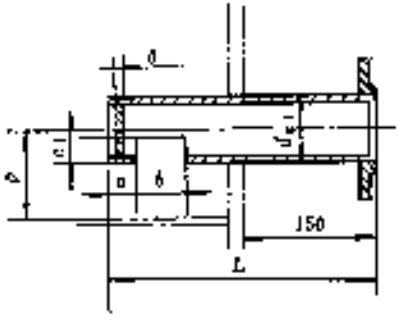



图 7－41　进料管

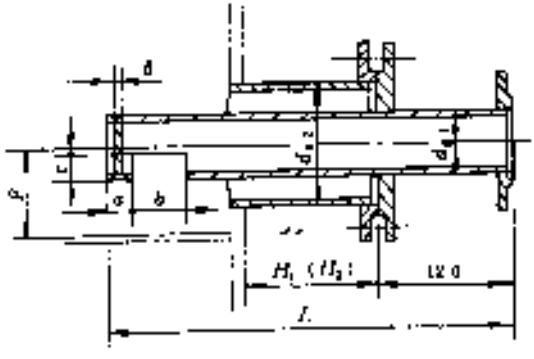



图 7－42　带套管的进料管

### (一)进料管和回流管

表 7－2　进料管尺寸(mm)

| 内管 $d_{g1}\times S_1$ | 外管 $d_{g2}\ S_2$ | $a$ | $b$ | $c$ | $\delta$ | $H_1$ | $H_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 25×3 | 45×3.5 | 10 | 20 | 10 | 5 | 120 | 150 |
| 32×3.5 | 67×3.5 | 10 | 25 | 10 | 5 | 120 | 150 |
| 33×3.5 | 57×3.5 | 10 | 32 | 15 | 5 | 120 | 150 |
| 45×3.5 | 76×4 | 10 | 40 | 15 | 5 | 120 | 150 |
| 57×3.5 | 76×4 | 15 | 50 | 20 | 5 | 120 | 150 |
| 76×4 | 108×4 | 15 | 70 | 30 | 5 | 120 | 150 |
| 89×4 | 108×4 | 15 | 80 | 35 | 5 | 120 | 150 |
| 108×4 | 133×4 | 15 | 100 | 45 | 5 | 120 | 200 |
| 133×4 | 159×4.5 | 15 | 125 | 55 | 5 | 120 | 200 |
| 159×4.5 | 219×6 | 25 | 150 | 70 | 5 | 120 | 200 |
| 219×6 | 273×8 | 25 | 210 | 95 | 8 | 120 | 200 |

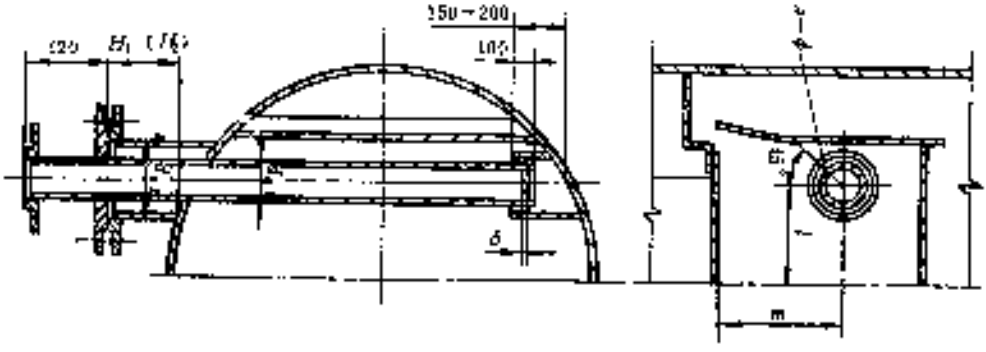



图 7－43　防泛进料管

当塔径≥800mm 时，人可进入塔内检修，且在物料清洁不易聚合的情况下，一般采用如图 7－41 所示的简单结构的进料管(或回流管)。其尺寸见图 7－41 和表 7－2。

当塔径＜800mm 时，人不能进入塔内检修，此时进料管一般采用带夹套的可拆结构，如图 7－42 所示。其尺寸见图 7－42 和表 7－2。

进料管距塔板的高度 $p$ 和管长 $L$ 由工艺决定。

对于容易起泡的物料，进料管插入降液管中可能造成液泛。为了防止发生液泛，可采用如图 7－43 所示的进料管结构。管上开有 1～2 排小孔，小孔轴线与降液板的夹角接近 45°。小孔直径和数量一般按孔面积为进料管面积的 1.3～1.5 倍取值。

(二)出料管结构

当塔支座直径小于 800mm 时，塔底出料管一般采用如图 7－44 所示的结构。为了便于安装，先将弯管段焊在封头上，再把支座焊在封头上，最后把法兰短节焊在弯管上。

当塔支座直径大于或等于 800mm 时，塔底出料管可采用如图 7－45 所示的结构。在出料管上焊有三块支承扁钢，以便将出料管活嵌在引出管通道里，安装、检修都方便。为了便于安装，出料管外形尺寸 $m$ 应小于裙座内径，引出管通道应大于出料管法兰外径。

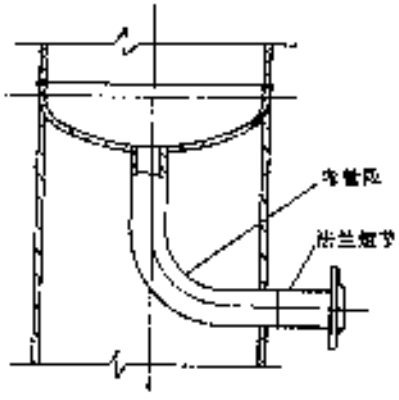


图 7－44　$D_1 < 800$mm 时的出料管

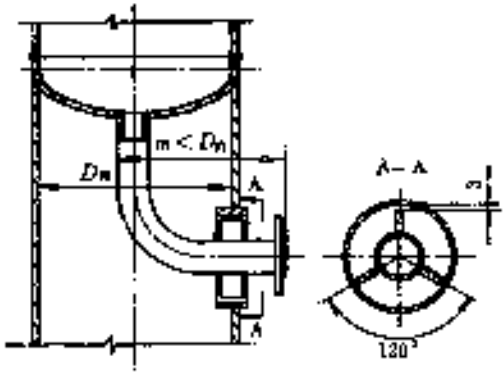



图 7－45　$D_1 \geqslant 800$mm 时的出料管

## (三)进气管结构

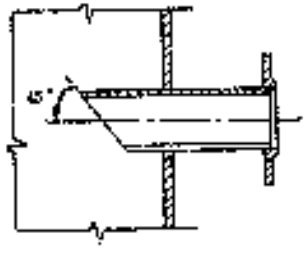



图 7－46　进气管

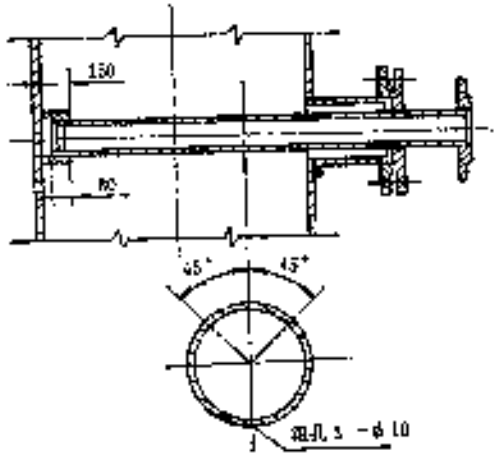



**图** 7 – 47　**开有小孔的进气管**

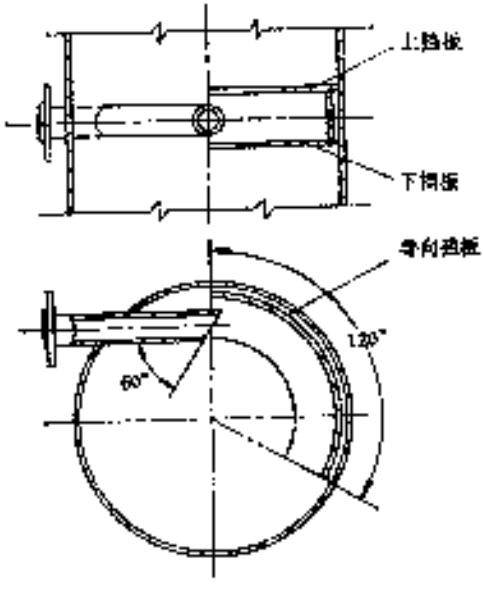



**图** 7 – 48　**切向进料管**

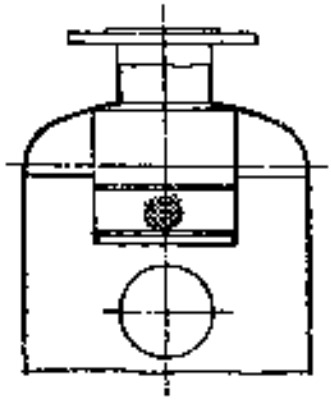


图 7－49　小型除沫器安装型式

当气体分布要求不高时，普遍采用图 7－46 所承的进气管。为了防止液体淹没气体通道，进气管应安装在最高坡面以上。

当增径较大，进气要求均匀时，一般采用图 7－47 所承结构的进气管。管上开有三排出气小孔。当蒸汽由直接加热釜液产生时，蒸汽进入管安装在液面以下，管上小孔朝下或斜下方。而一般进气管应安装在浪面以上，小孔朝上方或外斜上方。

当进塔物料为气液混合物时，为了使物料经过气液分离后再参加化工过程，一般采用切向进料管结构。如图 7－48 所承即为一塔内装有气液挡板的切向进料管。气液混合物由切向进料管进塔后，沿着上下导向挡板流动，经过旋风分离过程，液体向下，气体向上，然后参加化工过程。

## 四、除沫装置

除沫装置用以分离塔中气体夹带的滚滴，从而保证效率。并改善塔后操作。在各种除沫装置中，丝网除沫器是在石油、化工设备中得到广泛应用的除沫装置，实践表明效果良好。丝网除沫器适用于洁净的气体。当气液中含有粘粘物时，容易堵塞网孔，不宜采用。

丝网除沫器结构及安装型式如图 7－49～圈 7－52 所示。当除沫器直径较小（在 500～600mm 以下），且与出气口直径相近时，采用图 7－50 所示的结构，并安装在塔顶出气口处（图 7－49）；当除沫器直径与塔体直径相近时，采

用图 7－52 所示的结构，并安装在塔顶人孔以下（图 7－51）。除沫器与塔盘的间距，一般大于塔板间距。

丝网除沫器的丝网，多用 40～100 标准型丝网，丝网宽度为 100mm。丝网材料有镀锌铁丝和不锈钢（1Cr18Ni9Ti），也有尼龙和聚四氟乙烯。

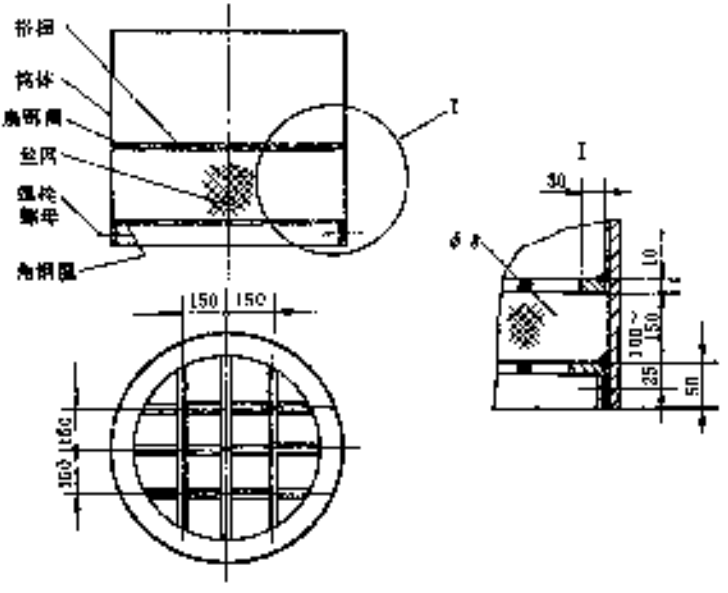



图 7－50　小型除沫器结构

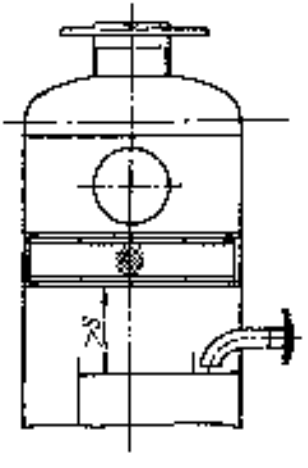


图 7－51　大型除沫器安装型式

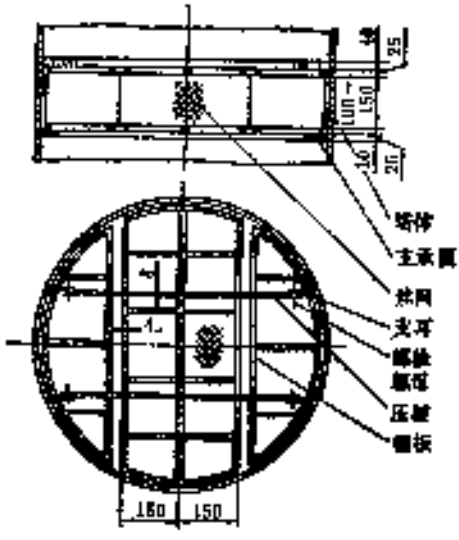



**图** 7 – 52　**大型除沫器结构**

# 第八章　化工设备故障诊断技术

## 第一节　故障诊断基本概念

### 一、故障诊断技术的定义及故障诊断的目的

机械设备在运行过程中，由于疲劳损伤、磨损、腐蚀以及操作不当均会产生故障。故障的出现，轻则影响机械设备的正常运行，重则带来生命和财产的巨大损失。因此，及时发现并排除故障具有重要意义。故障诊断技术正是在这一背景下产生的。

实施故障诊断的依据是，运行中的机械设备，其内部的零件、部件必然要受到机械应力、热应力、化学应力以及电气应力等多种物理作用，随着时间的推移，这种物理作用的累积，将使机械设备正常运行的技术状态不断发生变化，随之可能产生异常、故障或劣化状态。伴随着这些作用和变化，又必然会产生相应的振动、声音、温度以及磨损碎屑等二次效应。机械设备故障诊断技术即是依据这种二次效应的物理参数，来定量地掌握机械设备在运行中所受的应力、出现的故障和劣化、强度和性能等技术状态指标 预测其运行的可靠性和性能 如果机械设备存在异常，则进一步对异常原因、部位、危险程度等进行识别和评价，确定其改善方法和维修技术。

所谓机械设备故障诊断技术，是指利用测取机械设备在运行中或相对静态条件下的状态信息，通过对所测信号的处理和分析，并结合诊断对象的历史状况，来定量识别机械设备及其零部件的实时技术状态，并预知有关异常、故障和预测其未来技术状态，从而确定必要对策的技术。

机械故障诊断实施包括两个部分，其一是简易诊断技术，主要是由现场作业人员实施的初级技术，职能是对设备的运行技术状态迅速而有效地做出概括的评价，并在诊断对象中判定“有些异常”的机械设备；其二是精密诊断技术，主要是由机械故障诊断的专门技术人员实施的高级技术，职能是对采用简易诊断技术判定为“有些异常”的机械设备进行专门的、深入的分析和处理，并进一步确定异常和故障的性质、类别、部位、原因、程度，乃至说明异常和故障发展的趋势及影响等等，为故障预报、控制、调整、维修、治理等方面提供决策依据。所以，精密诊断技术是机械设备故障诊断技术的关键。

根据上述分析，不难总结出故障诊断的目的应是：

①及时而正确地对各类运行中机械设备的种种异常或故障做出诊断，以便确定最佳维修决策；

②保证各类机械设备无故障、安全可靠地运行，以便发挥其最大的设计能力和使用有效性；

③为下一代机械设备的优化设计、正确制造提供反馈信息和理论依据，以保证设计、制造出更符合用户要求的新一代产品。

## 二、故障诊断技术的分类

故障诊断技术的分类方法很多，但主要是按诊断参数和诊断目的进行分类。

### (一)按诊断的物理参数分类

从诊断技术研究的角度，常接诊断的物理参数分类，其分类名称和检测参数见表 8－1。

表 8－1　按诊断的物理参数分类

| 诊断技术名称 | 检测参数 |
|---|---|
| 声振诊断技术 | 平稳振动、瞬态振动、噪声、声阻、超声以及声发射等 |
| 温度诊断技术 | 温度、温差、温度场以及热象等 |
| 污染诊断技术 | 气、液、固体的成分变化，泄漏及残留物等 |
| 无损诊断技术 | 裂纹、变形、斑点及色泽等 |
| 综合诊断技术 | 各种物理参数的组合与交叉 |

(二)按诊断的目的要求分类

1.功能诊断和运行诊断

对于新安装的或刚维修的机械设备及部件等,需要判断它们的运行工况和功能是否正常,并根据检测与判断的结果对其进行调整,这就是功能诊断;而运行诊断是对正在运行中的机械设备或系统进行状态监测,以便对异常的发生和发展能进行早期诊断。

2.定期诊断和连续监控

定期诊断是间隔一定时间对服役中的机械设备或系统进行一次常规检查和诊断;而连续监控则是采用仪表和计算机信号处理系统对机械设备或系统的运行状态进行连续监视和检测。这两种诊断方法的选用,需根据诊断对象的关键程度、其故障影响的严重程度、运行中机械设备或系统的性能下降的快慢程度以及其故障发生和发展的可预测性来决定。

3.直接诊断和间接诊断

直接诊断是直接根据关键零部件的状态信息如轴承间隙、齿面磨损、轴或叶片的裂纹以及腐蚀条件下管道的壁厚等来确定其所处的状态,直接诊断迅速而可靠,但往往受到机械结构和工作条件的限制而无法实现。而间接诊断是通过机械设备运行中的二次诊断信息来间接判断关键零部件的状态变化。由于多数二次诊断信息属于综合信息,因此,在间接诊断中出现伪警和漏检的可能性会增大。

4.在线诊断和离线诊断

在线诊断一般是指对现场正在运行中的机械设备进行自动实时诊断;而离线诊断则是通过磁带记录仪将现场测量的状态信号录下,带回实验室后再结合诊断对象的历史档案作进一步的分析诊断。

5.常规诊断和特殊诊断

常规诊断就是在机械设备正常服役条件下进行的诊断,大多数诊断都属于这一类型。但在个别情况下,需要创造特殊的服役条件来采集信号,例如,动力机组的起动和停机过程要通过转子的扭振和弯曲振动的几个临界转速,必须采集在起动和停机过程中的振动信号,而这些振动信号在常规诊断中是采集不到的,因而需要采用特殊诊断。

# 第二节　故障诊断技术与设备

## 一、声振诊断技术

各种机械设备、组成它们的零部件以及安装它们的基础，都可以认为是一个弹性系统。在一定条件下，弹性系统在其平衡位置附近作往复直线或旋转运动，这种每隔一定时间的往复性微小运动，称为机械振动。机械设备又常处在空气或其他介质中，机械振动将使介质振动形成振动波，机械的噪声就是不规则的机械振动在空气中引起的振动波，因而从本质上讲噪声也是振动。因此，将利用振动测量和噪声测量及它们的分析结果来识别机械设备故障的技术统称为声振诊断技术。在有些文献中，也可以将它们分开来形成振动诊断技术和音响诊断技术。

故障的声振识别通过将被测声振信号的特征量值与特征量限值相比较实现。在绝对标准中，利用被测声振信号的特征量值与标准特征量值相比较；在相对标准中，利用被测声振信号的特征量值与正常运行时的特征量值相比较；在类比标准中，利用同类设备在同种工况条件下的声振信号的特征量值相比较，做出有无故障的判断。

### （一）振动诊断技术

振动诊断技术形成的诊断系统可分为两类：简易诊断仪和精密诊断系统。简易诊断仪通常是便携式测振仪，它的组成如图 8－1 所示，测量放大器将测振传感器感受的振动信号放大，而后通过检波器以振动的峰值或有效值显示，从而了解机械的振动状态。




图 8－1　简易诊断仪

精密诊断系统可有两种形式：一种适用于点检，即定期对被监测或诊断的设备进行检测，将振动信号记录在磁带记录器上，而后在实验室的数据处

理机上或计算机上进行分析和处理，从而达到监测和诊断的目的。另一种是在线监测和诊断系统，它既可以监测机械的工作状态，通过检波器直接进入显示装置和控制器，预报可能出现的故障状态和停机处理；对于精密诊断系统，又可以通过中央处理机处理和分析后，给出分析结果去判断故障部位和原因，做出维修对策。现代化的生产线，大都是大型的、连续的和自动化的装备组成，都带有这种由微机分析和控制的在线监测和诊断系统。复杂的带有推断过程的系统有时又称为专家系统。

（二）音响诊断技术

利用音响的差异进行机械设备的故障诊断是一个古老而又常用的方法。过去是靠人耳的感觉和经验来实现监测和判断，今天是利用对声波的测量和分析来实施诊断的。

声波是振动在空气介质中的传播。当振源的频率在 20～20 000 Hz 之间时，振源引起的波动称为有声波，人的耳朵可以感受它。当振源的频率低于 20Hz 或高于 20 000 Hz 时，人耳无法听到，低于 20 Hz 的波动称为次声波；高于 20 000 Hz 的波动称为超声波。超声波诊断技术将在无损检测探伤中介绍，而音响诊断技术只是从有声波的角度，特别是利用噪声的测量和分析来识别故障。

在机械设备中，由于机械由很多运动着的零部件组成，因此，有很多个振源引起声波。这些不同频率、不同声强的声波无规律的混合就组成了机械的噪声，在故障诊断中所碰到的声波大部分是噪声。故障的识别就是要从这些噪声中提取由故障源引起的噪声。因此，要进行噪声测量，通常的测量系统包括传声器、测量放大器或声级计、磁带记录器及信号分析仪。

传声器也称话筒，用来感受空气中的噪声并将其转换为电信号。声级计用来将传声器测得的信号进行放大及其他处理。磁带记录器用来将电信号记录于磁带中而使之可以重现。信号分析仪用来对信号进行分析处理，以便识别噪声源，进而可获得故障点。

## 二、温度诊断技术

温度异常是机械设备故障的“热信号”，许多受了损伤的机件，其温度升高总是先于故障的出现。通常，当机件温度超过其额定工作温度，且发生急

剧变化时,则预示着故障的存在和恶化。因此,监测机件的工作温度,根据测定值是否超过温升限值可判断其所处的技术状态,这就是温度诊断技术。

若将采集到的温度数据制成图表,并逐点连成直线,利用该直线的斜率,可对机件进行温度趋势分析 利用求出该直线的斜率值,还可推算出某一时刻的温度值,将此温度值与机件允许的最高温度限值比较,可以预报机件实际温度的变化余量,以便发出必要的报警。在某些情况下,如温度变化速度太快可能引起无法修复的故障时,则可中断机械运转。

采用温度诊断所能发现的常见故障有发热量异常、流体系统故障、滚动轴承损坏、保温材料的损坏、机件内部缺陷、电气元件故障、非金属部件的故障、疲劳过程。

采用温度诊断技术时,准确地测量温度是非常重要的。常用的测温方法有热电偶测温、热电阻测温。红外测温等。

红外测温的原理是 :比可见红光波长更长的辐射光线称为红外线。红外线虽是人们眼睛看不见的光线,但它是具有较高热效应的辐射光线。除了太阳能辐射红外线外,凡温度高于绝对零度( - 273.15℃)的任何物体都能辐射红外线,而且物体的温度越高,发出红外线的能量越多,红外测温就是利用这种特性对物体的温度进行测量的。

红外测温的装置有红外测温仪、红外热象仪。常用的红外测温仪有辐射测温仪、单色测温仪、比色测温仪等。辐射测温仪是利用热电传感元件,通过测量物体热辐射全部波长的总能量来确定被测物体表面温度 ;单色测温仪是通过测量物体热辐射中某一波长范围内所发出的辐射能量来确定被测物体表面温度 ;比色测温仪是通过测量物体热辐射中两个不同波段的辐射能量的比值来确定被测物体表面温度。

红外热象仪能把物体发出的红外辐射转换成可见图像,这种图像称为热象图或温度图。由于热象图包含了被测物体的热状态信息,因而通过热象图的观察和分析,可获得物体表面或近表面层的温度分布及其所处的热状态。由于这种测温方法简便、直观、精确、有效,且不受测温对象的限制,因而有着广阔的应用前景。热象仪在温度诊断中已广泛用于探测化工设备和管道中的腐蚀、减薄、沉积、泄漏、烧蚀和堵塞等故障。

在红外测温装置中,用于感受红外辐射能量并将其转换成与被测温度有

关的电信号的器件称为红外探测器。按其工作原理可分为热敏探测器和光电探测器两类。热敏探测器是利用红外辐射的热效应制成的,采用热敏元件;光电探测器是利用光电元件受到红外辐射时产生的光电效应,将红外辐射能量转变为电信号。

## 三、污染诊断技术

污染诊断是以机械设备在工作过程中或故障形成过程中所产生的固体、液体和气体污染物为监测对象,以各种污染物的数量、成分、尺寸、形态等为检测参数,并依据检测参数的变化来判断机械所处技术状态的一种诊断技术。目前,已进入实用阶段的污染诊断技术主要有油液污染监测法和气体污染物监测法。

### (一)油液污染监测法

各类机械的流体系统,如液压系统、润滑系统和燃油系统中的油液,均会因内部机件的磨损产物和外界混入的物质而产生污染。被污染的油液将带着污染物到达系统的有关工作部位,当污染程度超过规定的限值时,便会影响机件和油液的正常工作,甚至造成机件损伤或引起系统故障。油液中各种污染物形态及其引起的故障如表 8 – 2 所示。显然,流体系统中被污染的油液带有机械技术状态的大量信息。所以,根据监测和分析油液中污染物的元素成分、数量、尺寸、形态等物理化学性质的变化,获取机件运行状态的有关信息,从而判断机械的污染性故障和预测机件的剩余寿命,这就是油液污染监测法。

表 8 – 2　油液污染引起的典型故障

| 污物形态 | 污　物　的　危　害 | 引　起　的　故　障 |
|---|---|---|
| 固体物 | 是最常见和危害最大的一种。会造成零件运动表面磨损、刮伤或撕落;易淤积于系统的管道、缝隙或小孔中,使阻尼增大 | 机件磨损、发热、卡死、工作压力降低或动作失调 |
| 水　　分 | 使油液乳化,降低润滑性能;与油液中的硫或氯结合产生硫酸或盐酸;与添加剂或其他污物结合时生成有害的粘结、胶状或结晶物质 | 润滑不良、渗漏及堵塞或工作压力降低 |

| 污物形态 | 污 物 的 危 害 | 引 起 的 故 障 |
| --- | --- | --- |
| 空 气 | 液压系统中的油液混入空气,使油液的容积弹性系数降低,失去刚性以及气蚀、氧化机件等 | 机件动作失灵、反应变慢,振动、噪声或造成润滑不良引起发热 |
| 化学物 | 油液中氯化溶解物与水分结合,产生有腐蚀作用的盐酸 油液因高温氧化作用而生成硫、氧化碳 遇水时产生有腐蚀作用的硫酸和碳酸 表面活性媒介物会使系统中的污物分散到油液中去而不易清除,降低过滤器过滤能力 | 机件腐蚀,油液变质,增加油液污染而引起故障 |
| 微生物 | 油液在一定温度环境下会生长细菌、霉菌、原生物及藻类等微生物,改变化学成分、降低粘度和润滑性能、破坏油膜的形成以及生成有腐蚀作用的硫酸、硝酸等有害物 | 油液变质、机件腐蚀和润滑不良 |

由于流体系统油液污染引起的任何故障都可能对整机造成严重危害,因而在国内外都十分重视这类故障监测方法和装置的研究。已进入实用阶段的监测方法很多,其中常用的方法可分为两类,一类是通过监测油液中固体污染物元素成分、含量、尺寸分布和颗粒形态等参数的变化,来判断机件磨损部位和严重程度的方法,如油液污染度监测法、磁性碎屑探测法、油液光谱分析法等。另一类是通过监测油液的物理化学特性和污染程度的变化,来判断油液本身的污染状态和故障趋势的方法。

油液污染度监测法是通过测定单位容积油液中固体颗粒污染物的含量,以此反映系统或零件所受颗粒污染物的危害程度。可细分为称重法、计数法、光测法、电测法、淤积法等。

磁性碎屑探测法的基本原理是采用带磁性的探头插入润滑系统输油管道内,收集润滑油内的残渣,并用肉眼或低倍放大镜来观察残渣的数量、大小和形状等特征,据以判断系统中零件的磨损状态。该方法适用于探测油液中残渣颗粒尺寸大于 $50\mu m$ 的情况,特别是对于捕捉某些机件在磨损后期出现的颗粒尺寸较大、而且其中大部分是铁的磨损微粒的情况,它是一种简便而有效的探测手段。

油液光谱分析法是指利用原子发射光谱或原子吸收光谱分析油液中金

属磨损产物的化学成分和含量，从而判断机件磨损的部位和磨损严重程度的一种污染监测方法。光谱分析法对分析油液中有色金属磨损产物比较适用。例如，油液中铜和铅的污染物发生在装有铜、铅轴承的发动机中。通过光谱分析，根据油液中铜、铅元素的出现及其含量，便可定性地判断发动机的磨损零件是铜－铅轴承，同时还可以定量地判断轴承的磨损程度。

在两类监测方法中，通常都可以采用各种相应的监测仪器和装置。表 8－3 为油液污染监测的主要分析项目及其装置。

表 8－3　油液污染监测的主要分析项目及其装置

| 诊断方法 | 油液分析项目 | 试验装置 | 故障诊断内容 |
|---|---|---|---|
| 零件磨损状态的监测诊断 | 磨损金属种类、成分、形态 | 磁性探测装置，发光分光装置，原子吸收分光光度计、铁谱仪 | 异常磨损的部位及磨损严重程度 |
| 油液污染状态的监测诊断 | 混入的颗粒状金属，添加剂 | 发光分光装置，原子吸收分光光度计 | 空气滤清器的异常及使用的油量 |
| | 油液粘度 | 毛细管粘度计，回转式粘度计 | 油液老化变质及油液更换期 |
| | 不溶解成分 | 离心分离器，光圈滤光器 | 滤清器异常、油液更换期及燃烧异常的出现 |
| | 碱值 | 自动滴定装置，光点检验 | 机油更换期 |
| | 燃料稀释度 | 蒸馏装置 | 燃烧系统异常 |
| | | 涡流裂纹水分计，红外分光装置 | 冷却水泄漏 |
| | 氧化物 | 红外分光装置 | 异常高温，冷却水泄漏 |

### （二）气体污染物监测法

机械在故障形成过程中或在错误控制下，常常会产生各种气体或液体污染性物质，例如，电气系统故障形成过程中产生的溶解气体 密封性故障形成过程中产生的漏失气体或液体 以及发动机或烟通排放的废气等。这些污染性物质本身也携带着机件的故障信息，对这些污染性物质的性质、数量和成分进行监测和分析，同样能判断机械设备所处的技术状态。所以，气体污染物监测法也成为污染诊断技术的另一个主要研究内容。

已用于故障诊断的气体污染监测方法主要有三类，即用于判断电气故障的溶解气体分析法；用于判断发动机故障的泄漏气体分析法和排放气体分析法。

## 四、无损诊断技术

无损诊断是在不损伤和不破坏被检物（原材料、零部件和焊缝等）的前提下检查被检物表面及内部缺陷的一种技术手段，又称为无损检测或无损探伤。

无损诊断方法有多种，生产中最常用的为射线探伤、超声波探伤、磁粉探伤及渗透探伤。射线和超声波探伤主要用于探测被检物的内部缺陷；磁粉探伤用于探测表面和近表面缺陷；渗透探伤则用于探测表面开日的缺陷。

（一）射线探伤

射线探伤是检查材料内部缺陷比较成熟的一种方法，它是利用射线能够穿透物质的特性来检测缺陷。目前应用最广泛的是 X 射线和 γ 射线，高能 X 射线在工业上也逐渐得到应用。

射线探伤的基本原理是利用射线的能穿透物质、能被物质吸收衰减及能使胶片感光的性质，将带暗盒的胶片置于被照物体背后，射线穿透被照物体（工件）后使胶片感光，如图 8－2 所示。胶片冲洗烘干后根据底片上黑度大小和影像可判断缺陷：工件无缺陷部位射线穿透后衰减均匀，底片感光强度一样（黑度均匀）；有缺陷部位当射线穿透时衰减较无缺陷部位小，因而感光强度大，使底片上有缺陷部位的黑度加深，底片上的黑色影像（斑点、条纹等）即表示缺陷的存在。缺陷在射线透照方向上的尺寸愈大，即射线经过缺陷的路程愈长、底片上明暗差别也愈大，故根据底片上影像黑度的深浅在一定程度上能定性地看出缺陷的“厚度”。

X 射线探伤所用设备称为 X 射线机。X 射线机是由 X 射线管、高压发生装置、控制机构和冷却装置几部分组成。X 射线管是一个发射 X 射线的二极管，由管体、阴极、阳极组成，如图 8－3 所示。

管体为一高真空度的玻璃泡，用以支撑钨制阴极和阳极靶。在 X 射线管两端加上 100～420kV 的高压电后，射线管的阴极发射电子，在电场力作用下高速撞击阳极靶，就产生了 X 射线。高压发生装置实际上是一个变压和

整流装置，为 X 射线管提供高压直流电流，以加速电子。控制机构主要是控制和调整 X 射线机的各种工作状态，并对 X 射线机起保护作用，防止突然加上高电压致使 X 射线管或机器损坏。冷却装置是使阳极靶冷却，避免钨极的烧损。

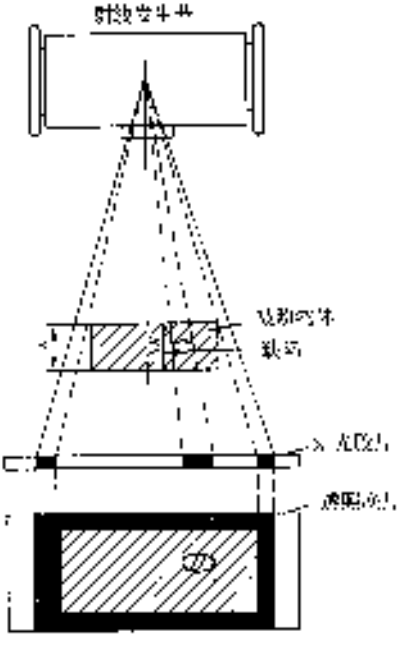


图 8－2　射线探伤的基本原理

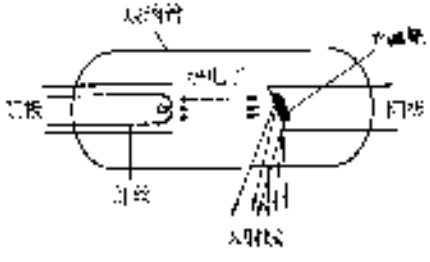


图 8－3　X 射线管

工业 X 射线探伤中广泛使用的 X 射线机有移动式和便携式两类。移动式 X 射线机的特点是管电流较大，输出的射线强度高，但设备比较笨重，只适用于室内和工作条件比较稳定的场合。典型的移动式 X 射线机有 XY－1502/4 型、XY－3010/3 型和 XY－4010/3 型。便携式 X 射线机体积小、重量

轻、结构紧凑，很适合于现场作业。典型的便携式 X 射线机有 XXQ2005 型、XXQ－2505 型、XXQZ－2005 型、XXQZ－2505 型。

γ 射线探伤机由射线源（放射性同位素如 $Co^{60}$、$Cs^{137}$、$Ir^{192}$ 等）、铅制移动保护套、铅室和钢丝软管等组成，探伤时可通过手把操纵软管内钢丝方便地将铅制保护套内的射线源移至曝光窗口进行照相。典型的 γ 射线探伤机如国产 GL－3 型 γ 自动探伤仪。

除了以上射线探伤机外，高能 X 射线探伤机、工业 X 射线电视装置、X 射线计算机断层分析（X 射线 CT）设备在工业射线探伤中也已得到应用。

（二）超声波探伤

超声波探伤是利用超声波射入被检物，由被检物内部缺陷处反射回来的伤波来判断缺陷的存在、位置、性质和大小等。

超声波的产生常采用压电法。压电法的原理是：晶体沿一定方向受力（拉或压）而伸长或缩短时在表面产生电荷的现象称为压电效应，具有压电效应的晶体称为压电晶体。常见的压电晶体有石英（$SiO_2$）、钛酸钡（$BaTIO_3$）、钛酸铅（$PbTiO_2$）和锆钛酸铅（$PbZrTiO_3$）等。若在压电晶体上沿电轴方向加交变电场，则晶体会沿一定方向变形（伸长或缩短），这种现象叫逆压电效应，也叫电致伸缩现象。超声波的产生就利用了晶体的逆压电效应，如图 8－4 所示，晶片两面镀银作电极，接上脉冲高频交变电压，则晶片会沿厚度方向伸缩产生振动，当其频率达到 20kHz 以上时就产生了超声波。相反，如果高频机械振动（超声波）传到晶片使晶片发生振动，则晶片两电极间就产生了与超声波频率相同的高频脉冲电压（压电效应），超声波的接收利用了这一原理。超声波的产生和接收实际上是电能与机械能的相互转换过程，即：

$$\text{电能} \underset{\text{接收超声波}}{\overset{\text{产生超声波}}{\rightleftharpoons}} \text{机械能}$$

用于无损探伤的超声波，常用频率为 1～5MHz。由于超声波在无限大介质中传播时，是一直向前传播并不改变方向，但遇到声阻抗不同的两种异质界面时会发生反射和折射现象，即有一部分超声波在界面上返回第一介质，另一部分透过介质交界面折射进入第二介质。超声波探伤就是利用超声波在介质中的这种传播特性来实现的。

超声波探伤的基本原理如图 8－5 所示。由探头发射出 1～5MHz 的超声

波脉冲 T,并射入被检物内,当射入的声波碰到被检物另一侧底面时,即会被反射回来而被探头接收,并称之为底面回波 B 如果被检物内部存在缺陷,射入的超声波碰到缺陷后也会立即被反射回来而由探头查收,而称它为缺陷回波 F。由探头发射和接收的超声波信号均可转换成为电信号,并通过荧光屏显示出来。根据反射回来的底面回波 B 和缺陷回波 F 之间的信号差别,便可在荧光屏上判断出缺陷的存在、性质、部位及其大小。

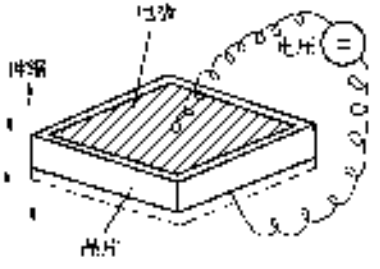


图 8－4　超声波的产生

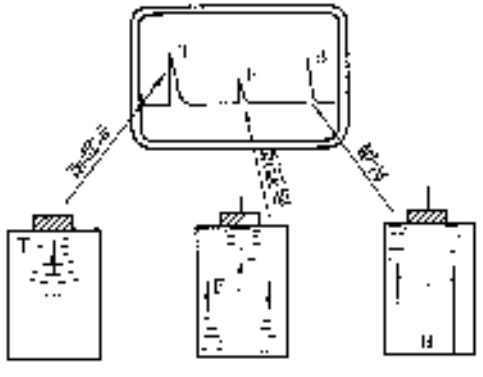


图 8－5　超声波探伤的基本原理

超声波探伤是用探伤仪进行的,目前使用最广的是 A 型探伤仪。A 型探伤仪主要由同步电路(触发电路)、时基电路、发射电路、接收电路、探头及显示器(示波管)等组成,其原理框图见图 8－6。仪器工作时,同步电路发出指令,使各部分“同时起步”,协调工作。发射电路又称高频脉冲电路,在同步电路触发下产生高频电压加在探头晶片上,使晶片产生逆压电效应而发射出超声波。接收电路通过探头晶片的压电效应使工件内部反射的声波信号转换为电信号并进行放大、检波加到显示器的垂直偏转板上,在荧光屏的纵坐标上显示出来,以便于观察和测量。时基电路又称扫描电路,产生锯齿波电压

加在显示器上产生一水平扫描线，扫描线的长短与时间成正比。A 型探伤仪根据缺陷的高度、缺陷波在水平扫描线上的位置来判断缺陷大小、位置及性质。常用 A 型探伤仪有 CTS－220A、CTS－230A、CTS－260A 等型号。

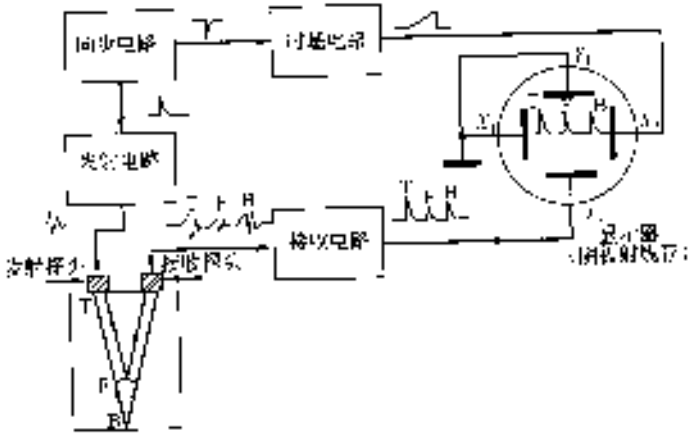


图 8－6　A 型探伤仪

（三）磁粉探伤

如图 8－7 所示，磁粉探伤的基本原理是：当铁磁材料被磁化时，若材料中无裂纹、气孔、非磁性夹渣等缺陷，则磁力线均匀分布穿过工件；若材料内部有缺陷，由于缺陷的磁阻较大，磁力线会绕过缺陷发生弯曲；当缺陷位于浅表或表面开口时，磁力线绕过缺陷时会在表面产生一漏磁场，漏磁场能够吸附具有高磁导率的三氧化二铁、四氧化三铁等强磁性粉末（简称磁粉），从而显示出缺陷的位置和形状。

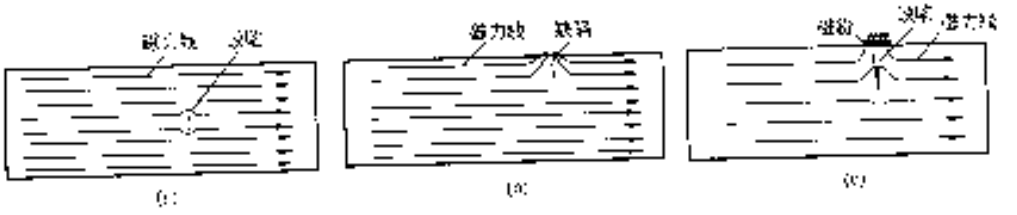


图 8－7　磁粉探伤的基本原理

探测中采用的磁粉有荧光磁粉和非荧光磁粉两种，采用荧光磁粉时，需要紫外线照射被测机件，在缺陷处因聚集着荧光磁粉而发出黄绿色的荧光。对于形状规则的机件，能够采用光电转换系统，将荧光信号进行放大和信息

处理,可达到自动探测的目的。

磁粉探伤设备有通用型、专用型、便携型和固定型等多种形式,各种类型的设备其主体都是磁化装置,其他装置如磁悬液喷撒器、紫外灯、退磁机和零件传送机构等则是根据需要而适当配置的附件。磁化装置用于对强磁体零件进行磁化。该装置能产生大电流,称为磁化电流,磁化电流产生作用于零件上的磁场。

(四)渗透探伤

渗透探伤是目前常用的一种表面开口缺陷检测方法,它是借助液体对微细孔隙的渗透作用使浸涂或喷涂在工件表面渗透力很强的液体(渗透剂)渗入工件表面的微小缺陷内,待清除表面残留的渗透液后,再喷涂显像剂,利用毛细管作用又将留在缺陷内的渗透液由显像剂吸出表面形成色痕,从而显示出缺陷,如图 8－8 所示。

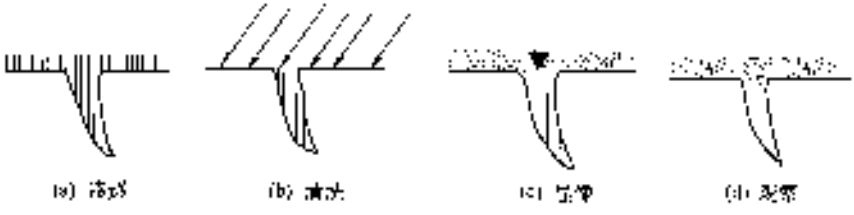


图 8－8　渗透探伤原理

根据渗透材料不同,渗透探伤分荧光探伤和着色探伤两种。荧光探伤所用渗透液中含有荧光物质,渗入缺陷内的荧光剂需经紫外灯照射激发其发出荧光,在黑暗处观察才能显现缺陷。着色探伤渗透液中含有色泽鲜艳的红色染料,在可见光下即可观察缺陷。

## 五、综合诊断

机械设备的故障具有两重性:即一方面表现为一种故障症状是多种机械故障所具有的共同现象,如不正常的振动和声响现象是诸如齿轮、轴承损坏后所共有的现象。因此,这种特性决定了利用一种检测方法只能检测机械有无毛病,而不能确定什么毛病及何种部位。另一方面,同样一种机械故障也将表现出多种症状(现象),如轴承的某滚道或弹子碎裂,也就可能出现振动现象的明显变异、轴承座温升的增高等等。这一特性决定了:对于同一种机

械故障可用不同的方法去诊断。这就给交叉诊断打下基础，当然，为了减少诊断的工作量，要研究这些方法或技术中，哪一种最敏感和最有效，而后制定出可行的诊断程序。

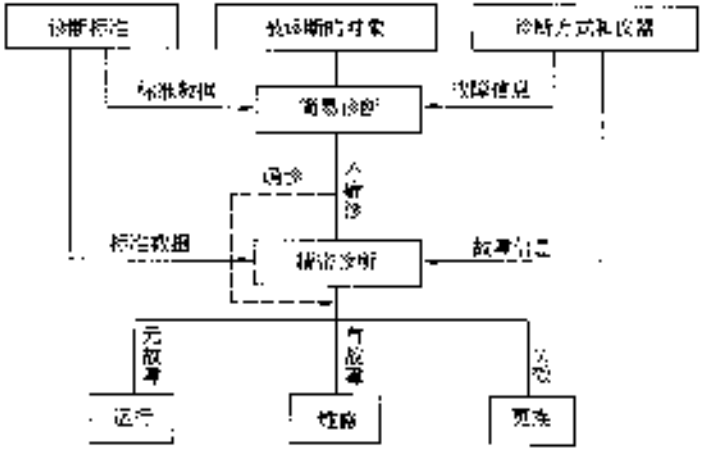


图 8－9　故障诊断的一般程序

一个复杂的生产系统往往由多个机器组合而成，且一个机械又可能由多个承担相同或不同任务的部件或零件组成，这就使一个复杂的生产系统的故障具有很强的不确定性，增加了机械故障诊断技术的复杂性和困难程度。因此，对于一个生产系统，如果只是想发现有无故障，只要根据诊断对象可能产生的故障，选择一种最敏感的检测仪器就可能获得故障信息。如果要想知道故障的类型、性质、产生的部位、程度和可能发展的趋势以及决定要采取的维修策略，必须从不同的角度，采用不同的方法去捕捉不同的故障现象，根据不同故障现象可能反映的故障进行交叉判断，它们的交叉点就可能是需要确定的故障，这就是交叉诊断法，因为是从各个方面进行诊断的，又称之为综合诊断。

机械设备的诊断程序一般先简后繁，且尽可能地用一种方法就能确诊。如果采用简单诊断就能确诊，就能采取一定方式的维修技术使之恢复。对于那些通过简易诊断只发现了故障现象，而无法确定其性质、部位、程度、形成的原因时，则继续采用精密诊断的方法，从不同的角度进行交叉诊断，达到确诊的目的。诊断的一般程序如图 8－9 所示。

# 第三节　故障诊断技术在化工设备中的应用

化工设备的主要特点如下。

1.工作条件的复杂性

化工设备的内部都通过或存放各种不同的流体工作介质,这些工作介质大多是高温的、高压的、有毒的、可燃的或者是腐蚀性的流体。

2.泄漏失效的综合性

由于工作介质的温度、压力以及腐蚀性等因素的综合影响,极易使设备内部潜在的缺陷发展成破损,或者使其密封失效,无论是破损或是密封失效,都会迅速引起工作介质的泄漏。

3.泄漏故障的危害性

化工设备的泄漏故障轻则造成工作介质和能量流失,影响经济效益,污染环境,使设备工作不稳定和工作效率下降;重则损害人体健康,甚至由此引起设备和人身事故。

由上述特点可见,可以通过泄漏监测和诊断的方法来发现化工设备的故障和确定故障部位。下面讨论化工设备故障诊断的各种方法。

## 一、化工管道的故障诊断

在石油、化工部门中,管道起着重要的作用,而且数量庞大。由于管材性能的局限性、管子质量缺陷、管子弯头设计不合理、管子对热胀冷缩的适应性差以及操作不当或管道系统的振动等,可能造成管道的破坏而导致泄漏。而由于化工介质易燃、易爆、有毒的特点,一旦泄漏将导致严重后果。因此,对化工管道泄漏故障的监测与诊断就成为化工设备故障诊断研究的主要对象之一。

### (一)给水管道的泄漏检测

给水管道漏水的检查方法一般有:检漏法、听漏法、观察法。

1.分区装表检漏法

这是一种比较可靠的检漏方法，做法是将给水管网分段进行检查。在截取长度为 50m 内的管段上，将两端堵死，设置压力表并充水检查，如果压力下降，说明此管段有漏水现象，如压力表的指针不动，说明无漏水。然后将被割断的管端接起来，再隔断下一段，继续进行检查，直至找到漏水地点。此法的缺点是停水时间长，工作量较大。

2.听漏法

一般采用测漏仪器听漏。测漏仪器有 听漏棒、听漏器和电子检漏器等。其原理都是利用固体传声与空气传声以找寻漏水部位。

采用听漏棒或其他类型测漏仪器时，必须在夜深人静时进行。其方法是在沿着水管的路面上，每隔 1～2m 用测漏器听一次，遇到有漏水声后，即停止前进，进而寻找音响最大处，确定漏水点。

3.观察法

此种方法是从地面上观察漏水迹象，如地面潮湿 路面下沉或松动 路面积雪先融 虽然干旱，但地上青草生长特别茂盛 排水检查井中有清水流出；在正常情况下水压突然降低等都是管道漏水迹象，根据这些直接看到的情况确定漏水位置。此方法准确性较差，一般需用测漏仪器辅助。

(二)地下输油管道的泄漏诊断

埋在地下的输油管道，由于受到土层、地形和地面上建筑物等条件的限制，检漏十分困难，目前主要采用放射性示踪法和声发射相关分析法进行泄漏诊断。放射性示踪法使用一种小型的放射性示踪检漏仪，可用于直径为 150mm 以上油管的检漏，一次检查长度约为 5000m 轻油管道。这种检漏仪性能稳定可靠，检漏速度较快，它能探测到漏油量为 1L、放射性强度为 15～20μC 的渗漏点。

声发射相关分析法的原理是 由于油管破损处发出的泄漏声通过管道向破损点左右传播，因而可以采用声发射原理进行检漏，该方法是在漏油管段的两端布置传感器进行测定，然后通过互相关函数曲线，由最大延时 τm 和钢管传声的速度，就可以计算出破损处位于两个检测点中心的方向和距离。此法确定破损位置的误差在几十厘米以内，是比较有效的方法。对海底石油管道和天然气管道破损检测均用此技术。

（三）可燃性气体管道的泄漏监测

可燃性气体系指天然气、煤气、液化石油气、烷类气体、烯类气体、乙酸、乙醇、丙酮、甲苯、汽油、煤油、柴油等。

目前，可燃性气体的监测检漏工作可采用各种监测报警装置来进行。当有关设备或管道泄漏的可燃性气体达到某一值时，监测报警装置中的传感器立即发生作用，使报警装置自动报警。使人们有充分的时间采取有效措施，避免事故的发生。

在石油化工企业中常用的监测报警装置有防爆式 FB－4 型可燃气体报警装置、监控式 BJ－4 型可燃气体报警器、携带式 TC－4 型可燃气体探测器等。

## 二、压力容器的故障诊断

压力容器的故障诊断采用无损诊断技术，除了射线探伤、超声波探伤、磁粉探伤、渗透探伤等常规无损诊断技术外，一些新技术如声发射检测技术、激光全息摄影检测技术等在压力容器的故障诊断中已逐渐得到推广和使用。

（一）常规无损诊断技术

各种常规无损诊断技术的诊断内容、方法、要点及所用仪器等，见表 8－4 所示。

（二）声发射检测技术

声发射检测技术用于压力容器的故障诊断，其主要目的在于及时了解容器内部的缺陷，在加压情况下，裂纹生成和发展的状况，以便采取措施修补或预报结构的破损，防止灾难性事故突然发生。

当物体（试件或产品）受外力或内应力作用时，缺陷处或结构异常部位因应力集中而产生塑性变形，其储存能量的一部分以弹性应力波的形式释放出来，这种现象称为声发射。而用电子学的方法接收发射出来的应力波，进行处理和分析以评价缺陷发生、发展的规律和寻找缺陷位置的技术统称为声发射检测技术。

表 8－4　常用压力容器故障诊断方法

| 检查内容 | 检查方法及仪器 | 检　查　要　点 | 说　　明 |
| --- | --- | --- | --- |
| 内部腐蚀 | ①用超声波厚度测定器检查，可以测定的最高温度为 400～600℃<br>②使用 192 铱射线检查<br>③腐蚀测定器<br>④液体组成分析及 pH 测定 | ①气、液相腐蚀情况不同，塔顶部与塔底部的腐蚀情况也不同<br>②在流体进入测接管口正面等流体冲击的部位与接管口周围产生等流体搅拌现象的部位，其腐蚀度大<br>③小口径接管口，其厚度比主体薄的先穿孔的情况是较多的。另外其顶端直接管因凝聚作用而产生加速腐蚀<br>④因保温条件的差异而产生腐蚀的差别<br>⑤流体的场合，塔槽的焊接部分会受到选择性的腐蚀<br>⑥衬垫部分的母材腐蚀 | 通常使用的是超声波法。适用于掌握塔、槽、罐腐蚀发展状态的定点、定期的厚度测定（要注意在高温的部分容易出现偏厚的测定值）。表示方法有模拟式和计数式两种。在单纯的比较测定或厚度检查方面，以后一种表示方法较为方便，但由于探头接触不良而易产生误差 |
| 外部腐蚀 | ①肉眼检查<br>②使用 192 铱射线检查 | ①室外保温施工的机器，温度在 100℃以下，由于雨水的浸入容易受到外部腐蚀；另外即使是高温但更换频度剧烈的部件也容易腐蚀<br>②保温材料变质会带来腐蚀性<br>③长期经外来微量的腐蚀性流体的影响亦会促其腐蚀（例如从坑槽内升起的腐蚀性流体的蒸气） | 192 铱射线照相的方法适用于保温保冷方面的小口径接管口的厚度测定或旋入部分的厚度测定（使用放射性物质要严格注意法令规定） |

| 检查内容 | 检查方法及仪器 | 检　查　要　点 | 说　　明 |
| --- | --- | --- | --- |
| 有无裂缝 | ①肉眼检查<br>②渗透探伤检查<br>③磁粉探伤<br>④敲打检查<br>⑤超声波检查 | ①压缩机周围振动大的部分的接管口根部等容易产生应力集中的部分<br>②高温机器支架固定部、管架加强部等容易产生热应力集中的部分<br>③高强度钢焊接部位 | 外面的缺陷可利用磁粉探伤或渗透探伤来检查；内侧的裂缝则使用超声波斜角探伤来检查 |
| 有无泄漏 | ①发泡剂(肥皂水、发泡油等)<br>②气体检测量<br>③目视。根据涂料的剥落污染情况判断 | ①热应力和热膨胀等引起的显著变形的地方<br>②装上、拆下频率大的接管口法兰<br>③塔、槽、罐侧缘中有接头的场合，容易成为漏洞 | 发泡剂用于检查气体介质目视适用于检查液体介质可燃性物质可用气体检测器吸取有可能泄漏部位的气体来检测 |

声发射检测技术的特点，是能够使被检测的对象(缺陷)能动地参加到检测过程之中。它是利用物体内部的缺陷在外力或残余应力的作用下，本身能动地发射出声波来判断发声地点(裂源)的部位和状况。根据所发射声波的特点和诱发声波的外部条件，既可以了解缺陷的目前状态，也能了解缺陷的形成过程和在实际使用条件下扩展和增大的趋势。这是其他无损检测方法所做不到的。所以，又把声发射检测技术称为动态无损检测技术。

由于声发射检测技术是一种动态无损检测方法，而且，声发射信号来自缺陷本身，因此，根据它的强弱可以判断缺陷的严重性。一个同样大小、同样性质的缺陷，当它所处的位置和所受的应力状态不同时，对结构的损伤程度也不同，所以它的声发射特征也有差别。明确了来自缺陷的声发射信号，就可以长期连续地监视带缺陷的设备运行的安全性，这是其他损检测方法难以实现的。

1.水压试验时的声发射监测

压力容器水压试验时的声发射监测已达到工业实用阶段。因为这种试验属于出厂检验项目,一旦发现问题,易于及时返修;并且试验仅为简单的应力循环,环境噪声比较小,容易提高信噪比;此外,厚壁大型压力容器以及高强度钢的应用,水压试验时低压破坏事故增多,迫切需要安全报警。

水压试验时,如果在额定的试验压力下,基本上没有声发射信号,则可认为在此工作载荷下不会引起有害缺陷。如果在该试验压力之前就出现大量声发射信号,则反映容器内部有危险性缺陷,应及时停止试验,确定缺陷位置并用其他无损检测方法复查,评定检修。

试验前,一般先在带有预制裂纹的模拟容器上进行探索试验,而后在被检容器上正式试验。美国、日本和欧洲等先后颁发了压力容器水压试验时的声发射检测标准和推荐的操作方法。在这些标准中都规定了适用范围、试验目的、试验人员水平、试验方法和程序、记录格式等。对声发射的评级方法通常规定如下:

A 级:严重信号,升压和降压全过程中频发出现的信号,需用其他无损探伤方法加以证实。

B 级:一般重要信号,可以报告和记录,以作为后来的比较之用。

C 级:无需作进一步评价,可不必记录。

2.容器定期检修时水压试验的声发射监测。

根据凯塞尔的声发射不可逆效应,压力容器一旦承受过压力,如果在检修时再次进行压力试验,而压力又不超过前者时,是不会出现声发射的。但如果容器在运转中由于疲劳等原因出现了裂纹,或者原有的裂纹扩展了,则在较低的压力下,就会有声发射信号产生。正是运用这一原理,对已投产的容器进行定期检查。

显然,容器定期检修时水压试验的声发射监测是容易进行的。但是,有人指出凯塞尔效应几乎都是研究者在实验室确认的现象。在容器上试验时,荷兰的 Nielsen 和日本的稷玑野英二等都发现,凯塞尔效应有若干恢复现象,这一点在进行容器定期检查的声发射监测时必须注意。

3.容器爆破试验的声发射监测

在很多承压容器的模拟试验中,需要进行爆破试验,研究在增加压力和温度时裂纹的扩展过程。在进行试验时,用声发射技术可以监测加压和爆破

试验的全过程，包括裂纹的形成、扩展直到最后的断裂。根据试验结果，可在容器破损（即在表面上可以看出破损的象征时）之前 8 ~ 10min 可靠地做出预报。所以，声发射技术是预报容器破裂的一种非常及时而灵敏的手段。

4.运行中压力容器的声发射监测

压力容器投入运行以后，在不同的温度、压力往复和腐蚀性介质下工作，迫切需要经常了解容器的安全情况。当有危险性缺陷出现时能进行预报而及时停止运行，以防止重大事故发生。尤其对核压力容器的安全运行进行声发射监测，更有着重要的意义。

在用声发射装置监听运行中的承压容器时，需保证在高温下换能器和前置放大器能长期稳定地工作。另外，在运行条件下环境噪声比较复杂，如何提高信噪比也是一个关键。

对高温核容器或化工容器的监测，可以采用波导管（或杆）的方法，将声发射信号引出，再通过耦合在波导管上的换能器进行监测。

# 第一章　化学工业主要产品

## 第一节　化工资源概况

### 一、世界资源结构及利用现状

自然界包括地壳表层、大陆架、水圈、大气层和生物圈等，其中蕴藏着的各类资源是可供化学加工的初始原料，这些资源除矿物、生物资源外，还包括水、空气以及生产和生活中的一些废弃物等。

矿物资源包括金属矿、非金属矿和化石燃料矿。金属矿多以金属氧化物、硫化物、无机盐类形态存在；非金属矿以化合物形态存在，其中含硫、磷、硼的矿物储量比较丰富；化石燃料包括煤、石油、天然气等，它们主要由碳和氢组成。虽然化石燃料只占地壳中总碳质量的 0.02%，却是目前人类最常利用的能源，也是最重要的化工原料。目前世界上 85% 左右的能源与化学工业均建立在石油、天然气和煤炭的基础上。石油炼制、石油化工、天然气化工、煤化工等在国民经济中占有极为重要的地位。由于矿物是不可再生的，因此，节约和充分利用矿物资源十分重要。

生物资源来自农、林、牧、副、渔的植物体和动物体，它们提供了诸如淀粉、蛋白质、油料、脂肪、糖类、木质素和纤维素等食品与化工原料，天然的颜料、染料、油漆等产品也都取自植物和动物。由于农林副产物的资源往往比较分散，且有区域性特点，产量受季节性限制，往往不能适应大型企业发展的需要，但其可繁殖性显示了这类资源的优越性，开发以生物质为原料生产化工产品的新工艺、新技术将是重要的课题之一。应注意的是必须合理利用生

物资源,保护生态环境,使资源利用与环境的可持续发展要求相结合。

水资源在化工生产中的应用很普遍:水可溶解固体、吸收气体;可作为反应物参加水解、水合等反应,可作为加热或冷却的介质;可吸收反应热并汽化成具有做功本领的高压蒸汽。虽然地球上水的面积占地球表面的70%以上,但是可供使用的淡水量只占总水量的0.3%,因此节约和保护淡水资源、提高水的循环利用率刻不容缓。

空气也是一种宝贵的资源。从空气中提取的高纯度的氦、氖、氪、氙等气体,广泛应用于高精尖科技领域;空气的主要成分氮气和氧气更是重要的化工原料,例如空气经过深度冷冻分离得到的纯氧和纯氮,广泛用于冶金、化工、石油、机械、采矿、食品等工业部门和军事、航天领域。随着近年来膜分离技术的发展,使从空气中分离更多有用的组分成为可能。

## 二、我国的资源状况

我国幅员辽阔,资源丰富,自然资源总量排世界第七位,已探明的矿产资源总量约占世界的12%,居世界第三位,仅次于美国和俄罗斯。在化石资源总量和已探明的储量中,煤炭约占90%以上。长期以来,煤炭在我国一次能源生产和消费构成中约占2/3以上,是全世界少有的以煤为主的能源大国。我国的石油资源约占世界总量的2.3%。我国的石油消费呈现高速增长的势头,年均增长率高达7.3%,年均增加量11.80Mt,石油生产量已远不能满足石油消费需求的增长,因此,寻找石油替代能源十分紧迫。我国有丰富的天然气资源,探明的天然气贮量很大,已形成陕甘宁、新疆地区、四川东部三个大规模的气区,海上油田也有较大的天然气储量。我国也是世界上水资源较为丰富的国家之一,在我国广阔的土地上有许多源远流长的大江、大河,以及数量众多的中小河流和湖泊。

由于我国人口众多,人均资源占有量则相对较少,已探明的煤炭储量占世界储量的11%,人均占有量却不到世界平均水平的一半;石油人均占有量仅为世界平均水平的1/10;人均矿产资源占有量列世界第53位。因此,人均资源的相对不足,已越来越成为制约中国经济、社会可持续发展的一个关键因素,这也是我国积极发展可再生资源,开辟新的资源供应渠道的一个重要原因。我国的可再生资源十分丰富,若能充分开发利用,有可能解决我国所

需要的大部分能源。近 20 年来，新资源与可再生资源在中国得到了巨大的发展，并将逐步向商品化资源的方向发展。

## 第二节　化学工业主要产品网络

### 一、煤化工产品

煤(coal)是自然界蕴藏最丰富的自然资源，已知煤的储量要比石油储量大十几倍。煤由合碳、氢的多种结构的大分子有机物和少量硅、铝、铁、钙、镁等无机矿物质组成。根据成煤过程的程度不同，可将煤分为泥煤、褐煤、烟煤、无烟煤等。不同品种的煤具有不同的元素组成。表 1－1 列举了不同种类煤的元素组成。

表 1－1　煤的元素组成/%

| 煤的种类 | | 泥煤 | 褐煤 | 烟煤 | 无烟煤 |
|---|---|---|---|---|---|
| 元素分析 | C | 60～70 | 70～80 | 80～90 | 90～98 |
| | H | 5～6 | 5～6 | 4～5 | 1～3 |
| | O | 25～35 | 15～25 | 5～15 | 1～3 |

煤可为能源、化工和冶金提供有价值的原料。以煤为原料，经过化学加工转化为气体、液体和固体燃料及化学品的工业，称为煤化学工业(简称煤化工，chemical processing ofcoal)。煤化工始于 18 世纪后半叶，19 世纪形成了完整的煤化学工业体系。煤化工的利用途径有以下几种。

(一)煤的干馏

将煤隔绝空气加热，使其分解成焦炭、煤焦油、粗苯和焦炉气的过程称为煤的干馏(coal carbonization)。根据加热温度的不同，煤的干馏可分为高温干馏和低温干馏两类。

(1)高温干馏(炼焦)　煤在炼焦炉中隔绝空气于 900～1100℃进行干馏的过程称为高温干馏。高温干馏产生焦炭、焦炉气、粗苯和煤焦油。其中焦

炭可用于冶金工业炼铁或用来生产电石；而焦炉气则是热值很高的气体燃料，同时也是宝贵的化工原料，它的主要成分（体积分数）是氢（54%～63%）和甲烷（20%～32%）；粗苯主要由苯、甲苯、二甲苯和三甲苯所组成，也含有少量不饱和化合物、硫化物、酚类和吡啶；将粗苯进行分离精制，可以得到多种重要的芳香烃原料；煤焦油是黑褐色的油状粘稠液体，组成十分复杂，目前已验证出煤焦油中约有400～500种有机物，含有多种重芳烃、酚类、烷基苯、吡啶、萘、蒽、菲及杂环化合物等。煤焦油是生产有机原料较有价值的高温干馏产品之一，可用它来制取塑料、染料、香料、农药、医药、溶剂等产品。

（2）低温干馏　这是煤在较低的温度（500～600℃）下进行干馏的过程。低温干馏产生半焦、低温焦油和煤气等产物。由于终温较低，分解产物的二次热解少，故产生的焦油中除含较多的酚类、烷烃和环烷烃外，芳烃的含量则很少，它是人造石油的重要来源之一，而半焦经气化可制合成气。

（二）煤的气化

煤的气化（coal gasification）是指以固体燃料煤或焦炭为原料，在高温（900～1300℃）下通入气化剂，使其转化成主要含氢、一氧化碳、二氧化碳等混合气体的过程。利用干馏制取化工原料，只能利用煤中一部分有机物质，而煤的气化则可利用煤中几乎全部合碳和氢的物质。煤气化常用的气化剂主要是水蒸气、空气或氧气。生成气体的组成取决于固体燃料性质、气化剂的种类和气化条件。

煤的气化是获得基本化工原料——合成气（$CO + H_2$）的重要途径。合成气是合成氨、甲醇以及 $C_1$ 化工产品的基本原料，同时也可作气体燃料使用，与固体燃料相比它是一种具有广泛用途的理想燃料，不仅输送、使用方便，容易贮存、管理，而且出厂时经过脱硫、脱氰处理，减轻了对环境的污染，热效率也比燃煤高。因而广泛用于钢铁工业、化学工业、商业及民用。

（三）煤的液化（coal liquefaction）

煤的液化是指煤经化学加工转化成为液体燃料的过程。煤的液化可分为直接液化及间接液化两类。

煤的直接液化也称为煤的加氢液化，是指在高温（420～480℃）、高压（10～20MPa）下，采用加氢方法使煤转化为液态烃的过程。由于供氢方法和加

氢深度的不同，有不同的直接液化法。加氢液化产物称为人造石油，可进一步加工成各种液体燃料。直接液化中所用的氢气通常用煤与水蒸气气化反应制取。煤的直接液化法由于氢耗高、压力大，因而设备投资大，成本较高。

煤的间接液化是指将煤首先制成合成气，然后通过催化剂作用将合成气转化成烃类燃料、含氧化合物燃料（如低碳混合醇、二甲醚等）。由于甲醇、低碳醇的抗爆性能优异，可替代汽油，而二甲醚的十六烷值很高，是优良的柴油替代品。近年来，还开发了甲醇转化为高辛烷值汽油的技术，更促进了煤间接液化技术的发展。

由煤获取化工产品的网络如图 1－1 所示。

## 二、石油化工产品

石油（oil）是一种有气味的粘稠液体，色泽有黄色、褐色或黑褐色，色泽深浅一般与其密度大小、所含组分有关。石油是由众多碳氢化合物组成的混合物，成分复杂，随产地不同而异。石油中所含的化合物可分为烃类、非烃类、胶质和沥青四大类，几乎没有烯烃和快烃。石油中含量最高的两种元素是 C 和 H，其质量分数分别为碳 83% ~ 87%，氢 11% ~ 14%，此外还含有少量氧、氮、硫等元素。




图 1－1　以煤为原料的主要化工产品网络简图

自 20 世纪 50 年代开始，石油化工蓬勃发展，至今，90％左右有机化工产品的上游原料来自于石油和天然气。从地下开采出来未经加工处理的石油

称为原油。为了充分利用宝贵的石油资源，原油通常不直接使用，需要进行一次加工和二次加工，在生产出汽油、航空煤油、柴油和液化气等产品的同时，制取各类化工原料。一次加工方法包括常压蒸馏和减压蒸馏。常减压蒸馏是石油加工方法中最简单、也是历史最悠久的方法。

常压蒸馏又称为直馏（直接蒸馏），是在常压和 300～400℃条件下进行的蒸馏。在常压蒸馏塔的不同高度可分别采出汽油、煤油、柴油等油品，塔底剩余组分为常压重油。常压重油中含重柴油、润滑油、沥青等高沸点组分，要在常压下继续蒸出这些油品则必须采用更高温度，但在 350～400℃以上时，这些大分子组分容易分解，从而严重影响油品质量。若将常压重油于负压和 380～400℃的温度下进行减压蒸馏，不仅能防止油品的炭化结焦，而且还能降低热能消耗，有助于加快蒸馏速率。

原油经脱盐、脱水处理后，预热到 200～240℃，进入初馏塔，塔顶温度控制在 140℃，塔顶得到的产品经冷凝分离得“拔顶气”和“轻汽油”，前者主要组分为丁烷（40%～50%）、丙烷（约 30%）、乙烷（2%～4%）及少量 $C_5$ 以上组分，一般用作燃料；轻汽油（石脑油）是催化重整生产芳烃或生产乙烯的原料。初馏塔底油经加热至 360～370℃，送常压塔分出 50～140℃的轻汽油，160～280℃的煤油、260～300℃的轻柴油、300～350℃的重柴油，它们均可作为生产乙烯的原料；而轻汽油和重油则分别是催化重整和催化裂化的原料。常压渣油再进入加热炉，加热至 380～400℃，进入减压蒸馏塔，得到减压馏分油，可作为催化裂化和加氢裂化的原料；减压渣油可作为加氢裂化的原料，或用于生产石油或石油沥青。

原油经蒸馏得到的直馏汽油量有限，而且主要成分是直链烷烃，其辛烷值低，质量差，从数量和质量上不能满足交通事业和其他工业部门燃料油品的要求。为了提高汽油产量和质量，往往把蒸馏后所得的各级产品再进行二次加工。二次加工的方法很多，下面简要介绍几种常用的加工过程。

（一）催化裂化

催化裂化（catalytic cracking）是以重质馏分油为原料，在催化剂作用下于 0.1～0.3MPa 和 450～530℃进行裂化的过程。催化裂化是炼油工业中广泛采用的一种裂化过程。由于有催化剂硅酸铝的存在，使裂化过程可以在比较

低的温度和压力下进行，而且能促进异构化、芳构化、环构化等反应的发生，因此可得到高辛烷值的汽油。

催化裂化使大分子烃类化合物裂化而转化成高质量的汽油，并副产柴油、锅炉燃油、液化气等产品。裂化产物的一般分布为：汽油产率 30% ~ 60%，催化裂化汽油的辛烷值比常压直馏汽油高；柴油产率≤40%，该馏分中含有较多的烷基苯和烷基萘，可以提取出来作为化工原料；气体产率约 10% ~ 20%，烃类中 $C_3$、$C_4$ 烯烃可达一半左右，是宝贵的化工原料；而 $C_3$、$C_4$ 烷烃则为民用液化气，甲烷和氢是合成氨、甲醇及碳一化工产品的原料。

(二)加氢裂化

加氢裂化(hydrocracking)是指在催化剂及高氢压下，加热重质油使其发生一系列加氢和裂化反应，最后转变成航空煤油、柴油、汽油等产品的过程。加氢裂化所用的催化剂有贵重金属(Pt，Pd)和非贵重金属(Ni，Mo，W)两类，多以固体酸(如硅酸铝分子筛等)为载体。

加氢裂化可以使产品中的不饱和烃及重芳烃含量显著减少，还使硫、氮、氧和重金属等从烃类化合物中分解脱除，从而提高了油品的质量。而且大量氢气可以抑制脱氢缩合反应，产品油中不含焦油，催化剂上也不结焦。

加氢裂化后正构烷烃和异构烷烃所占比例相当高，重芳烃减少，是优质的航空煤油和柴油。此外，加氢裂化柴油也可作为裂解制烯烃的原料。加氢裂化已成为现代炼油厂的主要加工方法之一。

(三)催化重整

催化重整(catalytic reforming)是将适当的石油馏分在贵金属催化剂 Pt(或 Rh，Re，Ir 等)作用下，进行碳架结构的重新调整，使环烷烃和烷烃发生脱氢芳构化反应而形成芳烃的方法。催化重整不仅能提供高辛烷值的汽油，而且能提供苯、甲苯、二甲苯等芳烃原料及液化气和溶剂油，并副产氢气。

催化重整于 20 世纪 40 年代已工业化，最初用来生产高辛烷值的汽油，现在已成为将石油馏分经过化学加工转变成芳烃的重要方法之一。催化重整通常选取沸程为 60 ~ 200℃的汽油馏分作为原料油，是由于这一范围内含有 $C_6$ ~ $C_8$ 的烃类较多。重整过程对原料杂质的含量有严格的要求。经重整后得到的重整油含有 30% ~ 60% 的芳烃，还含有烷烃和少量环烷烃。将重

整油中芳烃经抽提分离后，余下部分称为抽余油，它既可作商品油，也可作为裂解

（四）热裂解

热裂解（pyrolysis）是指将烃类加热到 750 ~ 900℃使其发生裂解的过程。烃类热裂解的主要目的是为了得到乙烯和丙烯。

热裂解的原料可以是乙烷、丙烷、石脑油以及煤油、柴油等。裂解气中除大量的乙烯、丙烯和十二碳烯等烯烃外，还有氢气、$C_1$ ~ $C_4$ 烷烃。对裂解气进行进一步分离后还可得到多种重要的有机化工原料。

以石油为原料的主要化工产品网络如图 1 - 2 所示。

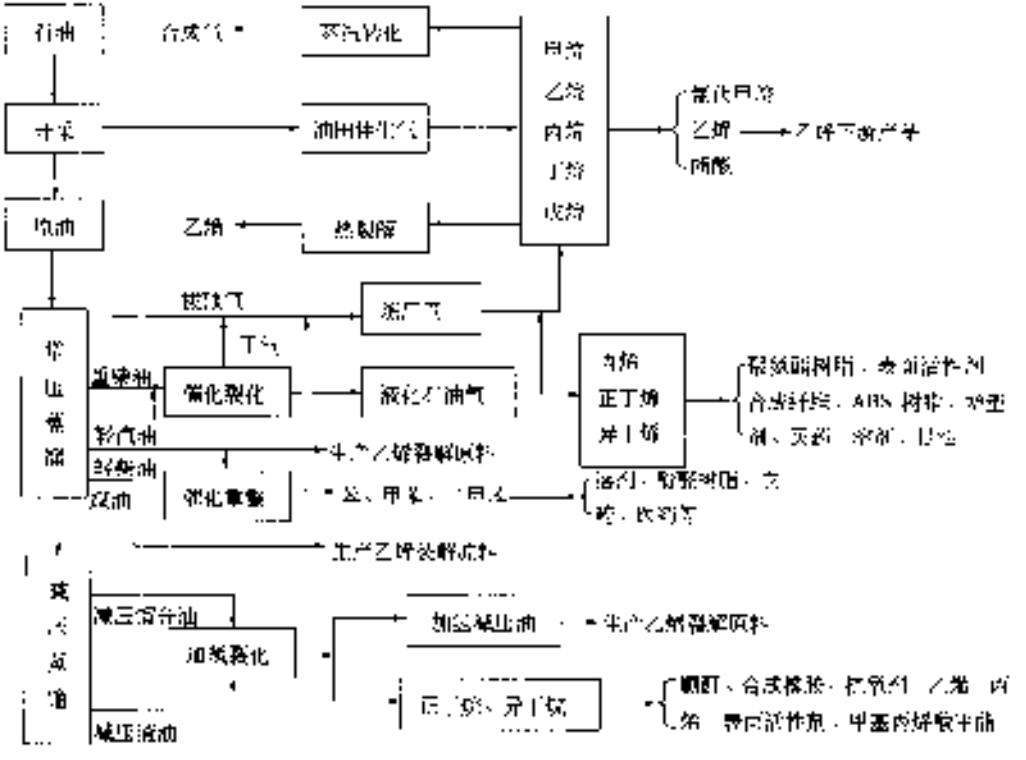



图 1 - 2　以石油为原料的主要化工产品网络简图

## 三、天然气化工产品

天然气（natural gas）是由埋入冲积土层中的大量动植物残骸经过长时期密闭，由厌氧菌发酵分解而形成的一种可燃性气体。天然气除含有主要成分

甲烷外,还有乙烷、丙烷、丁烷等各种烷烃及硫化氢、氮、二氧化碳等气体。

根据天然气中甲烷和其他烷烃含量的不同,通常将天然气分为于气和湿气两种。干气也称为贫气,甲烷含量高于 90%,其他烷烃则很少,多由开采气田得到,个别气田的甲烷含量高达 99.8%。湿气又称为富气,除含甲烷外,还有相当数量的其他低级烷烃。湿气往往和石油产地连在一起,油田气就是开采石油时析出的含烷烃的气体,故又称为油田伴生气或多油天然气。

天然气的热值高,污染小,是一种清洁能源,在能源结构中的比例逐渐提高。目前,天然气在世界一次能源的消费中的比重已占到 23.6%,成为仅次于石油和煤炭的第三大能源。它同时又是石油化工的重要原料资源。

天然气的化工利用主要有以下几个方面。

(1)天然气经蒸汽转化后的转化气可用于生产一系列产品　天然气的一大用途是制造氨和氮肥——尿素,后者是当今世界上产量最大的化工产品之一,目前中国开采的天然气中有一半以上用于制造氮肥;氨也是制造硝酸及许多无机和有机化合物的原料;而由天然气制氢是当前工业制氢的主要工艺之一。此外,由天然气制成合成气后,再进一步合成甲醇,开创了廉价制取甲醇的生产路线。以甲醇为原料,可合成汽油、柴油等液体燃料和醋酸、甲醛、甲基叔了基醚等一系列化工产品。由合成气经改良费托法合成汽油、煤油、柴油已建成一定规模的工厂,而合成气直接催化转化为低碳烯烃、乙二醇的工艺也正在开发之中。

(2)天然气直接用于生产各种化工产品　天然气中甲烷可直接在催化剂作用下进行选择性氧化,生成甲醇和甲醛;在有氧或无氧条件下催化转化成芳烃;甲烷催化氧化偶联生成乙烯、乙烷等。

(3)天然气的热裂解　天然气在 930 ~ 1230℃时裂解生成乙炔和炭黑。从乙炔出发可制氯乙烯、乙醛、醋酸、氯丁二烯、1,4 - 丁二醇、1,4 - 丁炔二醇等。炭黑则可作为橡胶的补强剂和填料,也可作油墨、电极、电阻器、炸药、涂料等的原材料。

(4)甲烷经氯化、硝化、氨氧化和硫化制化工产品　如氢氰酸、氯化甲烷、二硫化碳等。

(5)湿性天然气中 $C_2 \sim C_4$ 烷烃的利用　湿性天然气中 $C_2 \sim C_4$ 烷烃可经

深冷分离出来，是热裂解制取乙烯、丙烯的优良原料，许多国家都在提高湿性天然气在制取烯烃原料中的比例。

以天然气为原料的主要化工产品网络如图 1－3 所示。

## 四、农林副产品的化工利用

农林产品及其在加工过程中排出的下脚料（如花生壳、玉米芯、麦秆、米糠等）中含有较丰富的生物有机质（即生物质），这些物质若被当作燃料烧掉或被扔掉，一方面造成资源浪费，另一方面还会造成环境污染。若能把它们利用起来，加工成基本有机化工原料，就能提高其经济价值。我国土地辽阔，有着丰富的农、林产品资源，仅农作物秸秆每年就约有 7 亿多吨，除用作饲料和建筑材料外，每年还有约 200～300Mt 的剩余量堆在田头、路边未能很好利用；再加上以农林产品和生物质为原料的工业企业也产生数以亿吨计的采伐加工残余物和有机固体垃圾，如能很好地将其利用，就能产生巨大的经济效益。

利用生物资源获取有机化工原料和产品，已有悠久的历史。长期以来，人类就知道从棉花、羊毛和蚕丝获得纤维，用纤维素加工成纸，用油脂制造洗涤剂。早在 17 世纪，人们就已知道用木材干馏来制取甲醇。近年来，在生物质的利用方面进行了更为广泛的研究，例如利用生物质液化制酒精、气化发电和作为民用燃气等技术都取得了一定的进展。

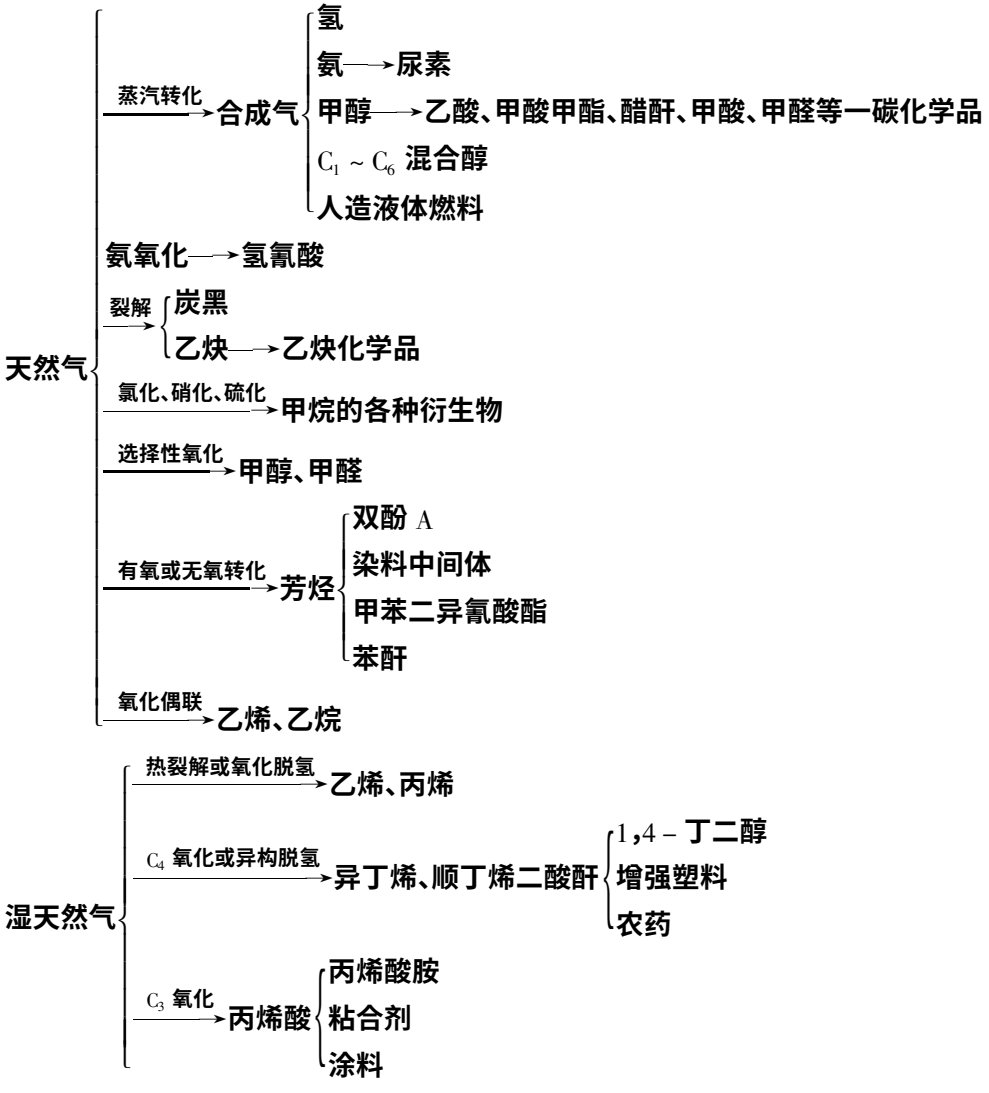



图 1 - 3　以天然气为原料的主要化工产品网络简图

下面介绍几类生物质实现化工利用的途径。

1. 含糖或淀粉物质的化工利用

含糖或淀粉的物质种类很多，如粮食、糖类、各种薯类或野生植物的根和果实，这类物质经水解后得已糖，己糖再经发酵后可以制取酒精、丁醇和丙酮。

水解是指将植物中所含的多糖（$(C_6H_{10}O_5)_n$）（纤维素和淀粉均为多糖）用水使其转化为单糖的过程，也称为“糖化”。如将含淀粉的物质先进行蒸煮，

使淀粉糊化，再加入一定量的水，冷却到 60℃左右，并加入淀粉酶，淀粉则最终水解成葡萄糖（单糖）。

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow n(C_6H_{12}O_6)$$

（淀粉）　　（葡萄糖）

将单糖用酵母菌进行发酵，便可得到酒精。

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

酒精是替代石油的最理想燃料，巴西已普遍使用 60% 酒精 + 33% 甲醇 + 7% 汽油的车用燃料。利用生物质制酒精是一种比较成熟的技术，新西兰利用甜菜、松树生产酒精，基本满足了全国运输的需要。瑞典利用树汁生产酒精，相当于石油消耗量的 50%。美国用 90% 的汽油添加 10% 的酒精，取名为“汽油醇”，用量占全国汽油总量的 70%。此外，酒精脱水就能得到乙烯，从乙烯出发，可以得到合成树脂、合成橡胶、合成纤维等化工产品 利用植物生产可降解塑料即将成为现实，因此用生物原料替代化工原料前景十分乐观。

若使用菌种为丙酮 – 丁酮菌，则从淀粉水解、发酵即可得到丙酮、丁酮和乙醇等化工产品。

2. 含纤维素物质的化工利用

自然界中合纤维素的物质很多，常用来加工成化工原料的是木材加工过程中所得到的下脚料（如木屑、碎木、枝桠等）及一些农副产品废料和野生植物（如芦苇、玉米秆、稻秆、棉籽壳、甘蔗渣等）。用它们可以加工生产得到甲醇、乙醇、乙酸、丙酮、糠醛等化工产品。

植物纤维中的纤维素和半纤维素，都是高分子多糖（纤维素是多缩己糖，半纤维素是多缩戊糖和多缩己糖），经水解后可分别得到葡萄糖和戊糖。进一步加工可以得到甲醇、乙醇、乙酸、丙酮、糠醛等基本化工产品。

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \longrightarrow n(C_6H_{12}O_6)$$

（多缩己糖）　　（葡萄糖）

$$(C_6H_8O_4)_n + nH_2O \longrightarrow n(C_5H_{10}O_5)$$

（多缩戊糖）　　（戊糖）

工业上糠醛常用来生产糠醛树脂、顺丁烯二酸酐、丁二烯、合成纤维、医

药等。到目前为止,由含多缩戊糖的农副产品水解制取糠醛是工业上生产糠醛的惟一方法。

木材的化学加工除水解法外,还可用干馏的方法,即在隔绝空气的密闭设备中,用加热的方法使木材中的组分进行热分解。干馏的结果可得到固体产物木炭(可用作燃料和活性炭),液体产品本焦油(可提取酚、醚、浮选剂、木材防腐油、沥青等)和甲醇、醋酸、丙酮等多种化工产品。

综上所述,利用生物质资源经过酶或化学物质的催化作用可获得多种基本有机化工的原料或产品,而一些产品从生物质资源制取,至今仍是惟一或较方便的途径。生物质的利用前景广阔,利用现代科学技术,实现生物质替代石油是完全可能的。

## 五、矿石的化工利用

目前,世界上已知的矿物质有 3000 多种,工业上常用的约有 300 多种,仅为生产无机盐原料的矿物质就约有 100 余种,但常用的只有 20 多种。可供生产化工基本原料和产品的化学矿产种类很多,除用作生产化肥、酸、碱、无机盐的重要原料外,还用于国民经济其他部门。

磷矿和硫铁矿是化学矿山产量最大的两个产品。磷矿是生产磷肥、磷酸、单质磷和磷酸盐的原料。85%以上的磷矿用于制造磷肥,还可用来制造黄磷、赤磷和磷酸及各种磷酸盐。而磷酸盐又用于制糖、医药、合成洗涤剂、饲料添加剂等行业。硫铁矿主要用于制硫酸,世界上硫酸总产量的一半以上用于生产磷肥和氮肥。

除了少数品位高的矿石开采出来不需经初步加工即可利用外,大多数矿石需要在开采前进行选矿和初步加工,以除去其中的杂质。焙烧(包括煅烧)是一种最常用的矿石热化学加工方法,它是在高温下,使矿石发生化学变化或物理变化,以便于对矿石作进一步处理的过程。煅烧是焙烧的一种,它是将矿石在高温下处理,使矿石分解出二氧化碳和水的过程。石灰石加热放出二氧化碳,明矾石加热放出结晶水都是锻烧的例子。图 1 – 4 列出了常见的几种矿石的化工利用途径。

我国的化学矿产资源丰富,已探明储量的化学矿产有 20 多个品种,如硫铁矿、天然硫磺、磷矿、钾盐、钾长石、明矾石、蛇纹石、化工用石灰岩,硼矿、芒

硝、天然碱、石膏、钠硝石、镁盐、沸石岩、重晶石、碘、溴、砷、硅藻土等。以磷矿资源为例，我国磷矿资源十分丰富，约占世界磷矿资源总量的 10%，仅次于摩洛哥、南非、美国，名列第四位，其中绝大多数又集中在西南和中南地区，云、贵、川、鄂、湘五省蕴藏量约占全国总储量的 90%。目前，我国已经形成了一个比较完整的矿石加工利用工业体系，生产的化学肥料和无机化工产品品种齐全，但由于多数矿产属两种以上矿物伴生，是含多种有用组分的综合性矿床，如贵州省瓮福磷矿区的沉积磷块岩同时含有储量可观的碘，因此提高矿石资源的综合利用，实施科学的矿床开发技术，其经济效益必将会大大提高。

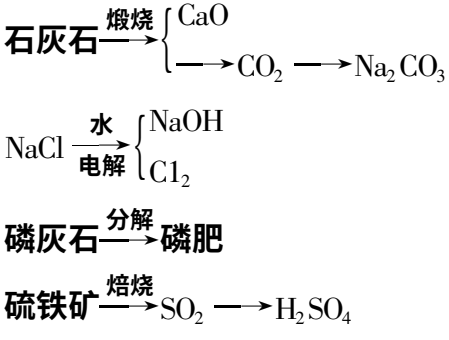



图 1－4　常见矿物质的化工利用

## 六、再生资源的开发利用

随着社会工业化程度和人民生活水平的日益提高，产生的工业“三废”和生活垃圾越来越多，若直接排放和丢弃到环境中会造成巨大的危害。若作为再生资源，经过物理和化学的加工，可成为有价值的产品和能源，这不仅可以节约自然资源，而且是治理污染、保护环境的有效措施。未来物质生产的特点之一将是越来越完善和有效地利用这些“废料”和“垃圾”。

工农业生产和日常生活废料原则上都可以回收处理、加工成有用的产品。例如将废塑料重新炼制成液体燃料的方法已经有工业装置建成，重炼的方法也很多。例如焦化法，是将废塑料与石油馏分混合，并在 250～350℃下熔化成浆液，然后送焦化炉加热处理，产生气体、油和石油焦。气体产物中主要含有重要的基础化工原料如氢、甲烷、乙烷、丙烷等。石油焦用于炼铁和制造石墨电极等。液体产物送至分馏塔，可得到焦化汽油、焦化瓦斯油和塔底

馏分油，进一步加工生产汽油、煤油和柴油等燃料。

合碳的废料也可通过部分氧化法转化为小分子气体化合物，然后再加工利用。例如，使部分聚烯烃类塑料在富油雾化燃料的火焰内发生部分氧化反应，放出大量热，使剩余的聚烯烃发生吸热的裂解反应，产生氢气、甲烷、一氧化碳等气体混合物。

# 第二章　化工产品实验室分析检测基本方法

化学工程与工艺专业实验中基本参数有温度、压力、流量、组成及其他物性。而对这些基本参数的正确测试和控制，直接关系到实验的结果。本章简单介绍一些测量和控制方法。

## 第一节　温度的测量与控制

温度是表征物体特性的最基本的物理量之一，也是国际单位制（SI 制）中规定的七个基本量之一，它的测量与控制至关重要。

温度的检测与控制一般借助于仪表来完成的。检测仪按作用可分为测温元件、测量仪表和控制仪。测温元件有接触式与非接触式两大类。接触式包括热膨胀式，热电偶与热电阻三种；非接触式分为辐射法、量度法与比色法。测量仪表主要功能是检测显示和记录，有自动平衡记录仪、数字显示仪等。控制仪主要功能是对被控对象进行调控。随着电子技术的飞速发展，新一代具有人工智能控制仪已被使用，它可与计算机联网进行集散控制的技术已得到广泛采用。

# 一、测温元件

## (一)热膨胀式温度计

热膨胀式温度计是根据某些物质受热膨胀的原理制成的。通常有三种：玻璃管液体温度计、压力式温度计和双金属温度计，其中又以玻璃管液体温度计为最简单常用。

玻璃管液体温度计由装有工作液体的玻璃感温泡、玻璃毛细管和刻度标尺三部分构成。其工作原理是基于工作液体在玻璃管中的热膨胀或冷收缩作用。当温度发生变化时，感温泡和毛细管中的液体体积也随之变化，引起毛细管中液柱的弯曲而升高或降低，通过标尺即可读出不同的温度数值。液体受热或受冷后体积膨胀或收缩的关系式用下式表示：

$$V_{t2} - V_{t1} = V_{t0}(a - a')(t_2 - t_1)$$

式中 $V_{t0}, V_{t1}, V_{t2}$——在温度 0℃，$t_1, t_2$ 时的体积；

$a, a'$——液体、玻璃的体膨胀系数。

从上式可见，选择体膨胀系数 $a$ 值大的工作液体有利于提高温度测量的精度。根据所用工作液体不同，其测温范围也不同。通常用水银和酒精为工作液体，水银温度计的测温范围为 $-30 \sim 300$℃，最高可达 600℃，酒精温度计多用于常温和低温的测量中，测温范围为 $-100 \sim 75$℃。

玻璃管液体温度计又有棒式、内标式和外标式之分，其中棒式又可分为直式和角式(90℃、135°等)。

由于玻璃管液体温度计具有结构简单，使用方便，价格便宜，测量也较精确等优点，因此，在实验和生产中都获得了广泛的应用。

使用玻璃管液体温度计应该注意下列事项：

①温度计应经过校验，特别是用于测量要求较高的场合，只有经校验合格的温度计才能在现场使用。

②对于不同的测量场合，温度计插入深度要符合规定。对于全浸式玻璃管温度计，当在使用时不能按全浸条件进行时，必然会给示值读数带来误差，其误差随着测量温度升高而增大。为减少误差，可按下式计算修正值对露出液柱的影响进行修正。

$$C_s = KN(t_1 - t_2)$$

式中　$K$——温度计内工作液体相对于温度计玻璃管的膨胀系数差(对水银温度计此值通常为 0.000161/℃)；

$N$——露出液柱的度数,以温度计标尺的度数表示；

$t_1$——被测温度(一般可用温度计指示值代替)；

$t_2$——利用辅助温度计测出的露出液柱的平均温度,辅助温度计一般应放置在露出液柱高度的 1/3 处。

③测量零上较高或零下较低温度时要注意事先将温度计预热或预冷。

④水银温度计应按凸形弯月面顶点切线处读数,酒精温度计则按凹形弯月面取低点的切线处读数。

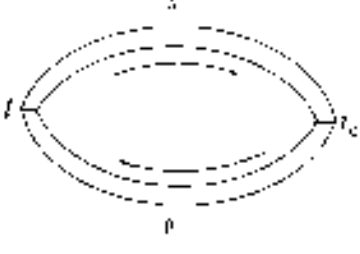
⑤被测物质的容量应超过温度计感温泡内液体容量几百倍。

⑥温度计插入恒温介质中一般要经过 5 ~ 10min,待温度达到稳定后才读数。

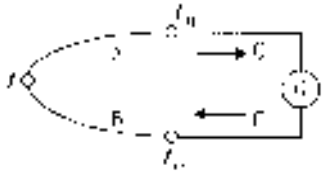
⑦使用时注意轻拿轻放,避免剧烈振动,使用完毕要放在盒内,决不可将温度计倒置。

(二)热电偶温度计

热电偶温度计具有灵敏度高、使用方便,测温范围宽及便于远距离测量等优点,在温度测量中占有重要地位。又由于热电偶温度计的体积小,热惯性小,便于安装等优点,所以特别适于测量物体体内温度、表面温度及动态温度等。



附图 2－1　在 $t$，$t_0$ 温差情况下,回路中产生的热电势



附图 2－2　接入第三导线

如附图 1 所示，热电偶温度计由两根不同材质的金属 A 和 B 焊在一起而组成。由于不同材质的金属其自由电子密度不同，密度大的向密度小的方向扩散，在一个特定的温度条件下，这个过程达到动态平衡。失去电子一方为正极，得到电子一方为负极，形成了电位差 $E$，并与温度成函数关系，

$$E_{AB(t,t_0)} = e_{AB(t)} - e_{AB(t_0)}$$

由上式可见总电势 $E_T$ 即 $E_{AB(t,t_0)}$ 与热电偶两端温度 $(t, t_0)$ 有关，$t_0$ 设定在 0℃(冷端)，那么 $E_{AB(t,t_0)} = e_{AB(t)}$ 成一个单一的函数关系，即热电势的大小只与温度有关，与其长度、直径大小无关。

在实际使用中如附图 2 所示，自由端(冷端)打开接上补偿导线 C，根据能量守恒原理，多种金属组成的闭合回路中尽管材质不同，但只要接点温度相同，那么，这个闭合回路中的总电势等于零，即

$$E_T = e_{AB(t)} + e_{BC(t_0)} + e_{CA(t_0)}$$

$$e_{AB(t_0)} + e_{BC(t_0)} + e_{CA(t_0)} = 0$$

$$-e_{AB(t_0)} = e_{BC(t_0)} + e_{CA(t_0)}$$

可得

$$E_T = e_{AB(t)} - e_{AB(t_0)}$$

因此，接入补偿导线时，只要自由端接点在同一温度下对总电势 $E_T$ 无影响。

补偿导线是由价格便宜的金属组成，在 0 ~ 100℃范围内热电势的变化与热电偶材质的热电特性相一致。因此，补偿导线的引入关键是解决了自由端移至一个温度较恒定的环境内，保证了测量的正确性。

常用的热电偶与补偿导线见附表 8。

由于温度参数与许多物理现象和化学特性有着密切的关系，当选用一支热电偶时要知道其测量准确性如何，必须要进行校正。

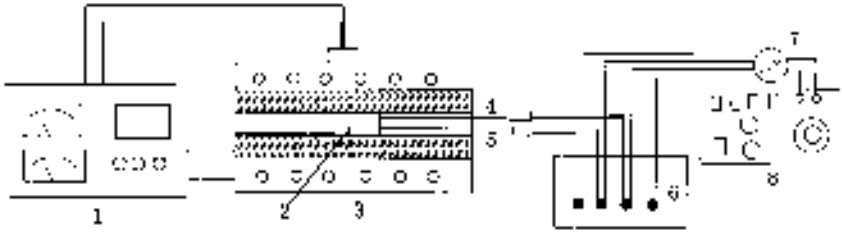
热电偶的校正装置如附图 3。

校正操作步骤如下：

①检查待校、标准热电偶接点和连线是否良好。

附表 2－8　常用热电偶与补偿导线

| 热电偶 | 分度号 | | 极性 | 识　别 | 补偿导线 | 温度范围 | 材　　质 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 铂铑－铂 | LB－3 | S | +<br>－ | 硬<br>软 | 铜(红)＋<br>镍铜(白)－ | －20～1300℃，<br>短期 1600℃ | 90%Pt，10%Rh<br>100%Pt |
| 镍铬－镍硅(镍铝) | EU－2 | K | +<br>－ | 与磁有作用<br>与磁没作用 | 铜(红)＋<br>康铜(白)－ | －50～1000℃，<br>短期 1200℃ | 9%～10%Cr，含 Si＜0.6%，余为 Ni 等<br>2%～3%Si，余为 Ni |
| 镍铬－考铜 | EA－2 | E | +<br>－ | 色暗<br>银灰 | 镍铬(褐)(绿)＋<br>考铜(白)－ | －50～600℃，<br>短期 800℃ | 含 Cr≤0.6%，余为 Ni 等，56%Cu44%Ni |




附图 2－3　热电偶校正实验装置示意图

1－精密温控；2－恒温金属块；3－电阻炉；4－待校热电偶；
5－标准热电偶；6－冰水浴；7－转换开关；8－电位差计

②按附图 3 接好线路，将待校、标准热电偶的工作端插入恒温金属块送入电炉恒温段。

③将热电偶自由端与连线导线的接点放在冰浴槽中。

④启用温控仪，缓慢升温至第一校正点温度并达到使其恒温后，用电位差计进行检测。以下述步骤进行巡回检测，在巡回检测时炉温应保持恒定。

标准→待校 1→待校 2……

标准←待校 1←待校 2……←

⑤待升至检测的上限温度后，再依次降温，重复测取不同温度下的热电势。

⑥全部数据测完后，关闭电位差计和温控仪，让电炉自然降温。

⑦校正温度低于 300℃，可用标准温度计进行校正。

⑧数据处理，可用校正曲线图或回归法进行列表处理。

(3)热电阻温度计

热电阻温度计的作用原理基于物质在温度变化时本身电阻值也随之发生变化的特性来测量温度。热电阻温度计具有线路简单、测量灵敏、敏感元件稳定,且能用于自动记录和远距离控制,是使用得比较广泛的一种测温元件。在此列出两种常用的热电阻温度计,便于使用时参考。

①纯铂电阻　分度号 Pt100　$R_0 = 100\Omega$

温度在 0 ~ 650℃,$R_t = R_0(1 + At + Bt_2)$

温度在 0 ~ −200℃,$R_t = R_0[1 + At + Bt^2 + C(t - 100)t^3]$

分度常数　$A = 3.96847 \times 10^3$　　(1/℃)

$B = -5.847 \times 10^{-7}$　　$(1/℃)^2$

$C = -4.22 \times 10^{-12}$　　$(1/℃)^4$

②铜电阻　分度号 G　　$R_0 = 50\Omega$

在 −50 ~ 150℃范围内钢电阻的电阻值变化是成线性的。可用下式计算:

$$R_t = R_0(1 + \alpha t)$$

式中　$\alpha = 4.25 \times 10^3 (1/℃)$;

$R_0$——0℃时热电阻的电阻值,Ω;

$R_t$——温度为 $t$ 时热电阻的电阻值,Ω;

$t$——被测介质温度,℃。

热电阻温度计在使用时应注意下列几点。

①感温元件之间和感温元件与外壳之间应有良好的绝缘。

②测量变化的温度时,常有动态误差存在,必须注意选择具有适当时间常数(热情性)的温度计。

③测量电阻温度计的电阻值时,不论采用什么方法都会有电流通过,电流的热效应必将使感温元件自身温度上升,这称为温度计的自热现象。为了使自热现象对测量影响不超过一定限度,标准铂电阻温度计使用电流规定不超过 1mA,对于一般电阻温度计,要求工作电流不超过 6mA,这时自热现象对测量的影响不超过 0.1℃。

## 二、温度测量及控制仪表

感温元件只是将被测对象温度变化转变成相应的物理量。而将这些物理量反映出来,即通过测量仪表来显示和记录。控制仪是依据设定的要求对被控对象加以调控。以下将实验室常用的测量仪表和控制仪作简单的介绍。

(一)温度测量仪表

温度测量有 XWC 系列的自动平衡记录仪、数字温度仪,UJ 系列的电位差计等。XWC、UJ 系列仪表均利用平衡电桥法进行测量的,消除了电流及接线电阻的影响,所以被广泛采用。XWC 系列仪表通常作为监视及记录用,均设置了冷端温度补偿。UJ 系列仪表常用在精确测量,冷端温度补偿有两种方法:a)设置冰浴;b)将实测的 mV 值加上环境温度相应的 mV 值,即为测温对象的实际温度。

(二)温度控制仪表

温度控制仪的种类较多,一般温控调节手段有三种:P(比例)、PI(比例/积分)和 PID(比例/积分/微分)。选用何种类型仪表主要依据被控对象的精度要求和选用何种测温元件而定。随着电子技术飞速发展,由先进的集成模块组成的 AI 系列人工智能调节仪已被广泛采用。此类仪表可提供极丰富的功能,如温度控制时,适用于多种测温元件,在高精度控制中,采用了先进的 AI 人工智能法,对 PID 算法加以改进、保留,又加入一些模糊调节算法的规则,达到无超调、高控精度等效果。此类仪表备有通信接口,可与计算机联网,进行在线检测和控制,实现集散控制,还具有在强干扰环境下保持精确测量及稳定工作等优点。

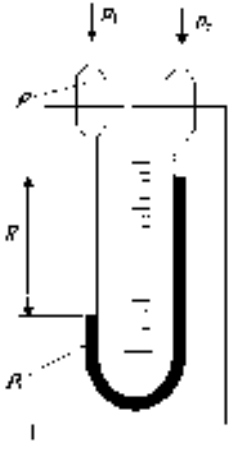
# 第二节　压力的测量与控制

压力是流体静止或流动过程中的重要参数,专业实验中,压力测量与控制是基本的实验手段。

## 一、压力的测量

### (一)液柱式压力计

液柱式压力计基本原理是流体静力学中的连通器原理。从液柱的高度差显示压力,液柱式压力计中的介质有蒸馏水、汞、酒精、甘油等。



附图 2-4 U 型管压力计

U 型管压力计可用来测量气体或液体的压力。U 型管内的指示液必须与被测流体不互溶,其密度 $\rho_0$ 应大于被测流体的密度 $\rho$,见附图 2-4。U 型管压力计量管口两端分别与两个取压口相连接,两点的压差由液柱高度差 $R$ 显示。

$$\Delta p = p_1 - p_2 = Rg(\rho_0 - \rho) = Rg\rho_0(1 - \rho/\rho_0)$$

当指示液的密度 $\rho_0$ 比被测流体密度 $\rho$ 大得多时 $\rho/\rho_0 \ll 1$,此时上式可简化为,

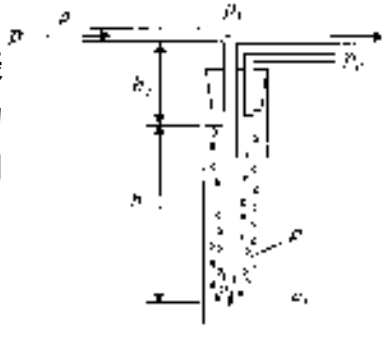
$$\Delta p = Rg\rho_0$$

U 型压力计是实验室最为常用的。当两点压差极小,对测压要求很高时,可采用双液柱式,斜管式、补偿式,钟罩式等微差压计进行检测。

### (二)弹簧式压力计

弹簧式压力计又谓压力表。有普通压力表和精密压力表两类。根据被测流体介质和压力大小等情况,压力表有各类型号可选用。使用时应根据使用要求选择合适的压力表。

## 二、压力的控制



附图 2-5 稳压管

实验中常需恒定系统压力。对于封闭系统这是不成问题的,但对于流动系统,这却也是一种基本实验手段。控制压力稳定的关键在于控制上游压力恒定,即控制系统进口压力为给定值。常用的控制压力方法主要是利用流体力学原理的稳压

管或利用机械作用原理的稳压阀。

(一)稳压管

如附图 2－5 所示,稳压管为一套管,内管与气相连通,套管内装有与气体不互溶的液体,可用水、盐水、甘油等。$p$ 为上游气源压力,$p_1$ 为控制点压力,即为进入系统的压力,$p_2$ 为稳压管底部压力,于是有

$$p_2 \approx p_a + h_2\rho g + h_1\rho_0 g$$

$$p_2 \approx p_1 + h_2\rho g + h_1\rho g$$

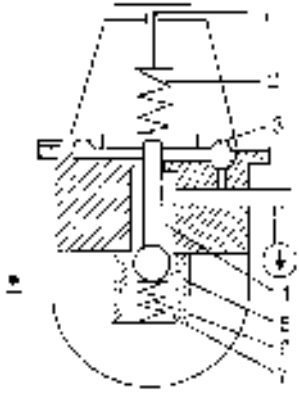
联立两式得,

$$p_1 = p_a + h_1 g(\rho_0 - \rho) = p_a + h_1 g\rho_0(1 - \rho/\rho_0)$$

由于气体的密度远低于液体,所以 $\rho/\rho_0 \ll 1$,上式简化为

$$p_1 = p_a + h_1\rho + h_1\rho_0 g$$

当 $p < p_1$ 时,系统失稳。当维持 $p > p_1$ 时,通过稳压管的气相管必然放走部分气体,而使控制点处气相压力降至 $p = p_1$,从而达到稳压效果。



附图 2－6　稳压阀

1－调整螺杆；　2－给定弹簧；　3－膜片

挡板；　4－阀杆；　5－球阀；

6－小弹簧；　7－过滤器

(二)稳压阀

稳压阀用于气源压力控制。如附图 2－6 示意,当顺时针旋动调整螺杆(逆时针放松螺杆,关闭稳压阀)达一定开启度时,上游气体通过稳压阀降至一定压力后流出,而当上游压力稍有波动时,通过反馈孔作用于膜片和给定

弹簧,使流出压力趋近给定值。对稳压要求不高,可采用减压阀。如与钢瓶配套的氧气减压阀和氢气减压阀,又如空气减压过滤器等。稳压要求较高时,可采用专门的减压稳压阀系列产品。

(三)稳压罐

由于稳压的目的多半是为了稳流,在稳压要求较低的情况下,可采用大容量的缓冲罐或者稳压瓶,以达到短时稳压稳流作用。

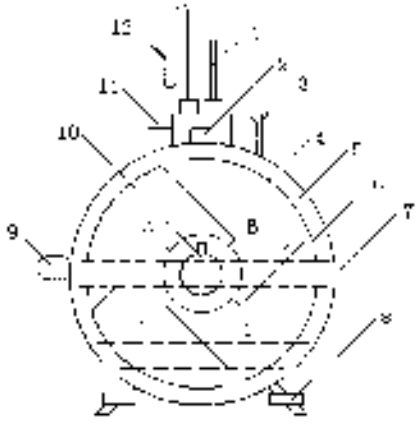
## 第三节　流量的测量与控制

流动实验系统对流量的测量和控制是必不可少的。流量测量方法有直接法和间接法两种。直接法有湿式流量计、盘式流量计、齿轮流量计等,是以单位时间内从测量腔室内所排出流体的固定容积数量作为测量依据;间接法是以测量与流量有对应关系的物理量的变化为依据,算出实际流量,有毛细管流量计、转子流量计、孔板流量计、电磁流量计、质量流量计等。

### 一、湿式流量计(又叫量气表)

(一)构造

如附图 7 所示,湿式流量计内有一个转鼓并分为四个相等的气室 A、B、C、D,当气体通过进气口(10)到湿式流量中心孔进入转鼓小室 A,在气体对气壁的压力下,转鼓便以顺时针方向旋转,随着 A 气室漂浮出水面而升高,B 室因转鼓轴的移动而浸入水面,同时 B 室中气体从(6)排往空间(5)由出气口(11)导出,与此同时 D 室随之上升,气体开始进入 D 室。由于各小室的容积是一定的,故转鼓每转动一周,所通过气体的体积是四个室容积的总和。由转鼓带动指针与计数器即可直接读出气体的体积流量。



附图 2－7　湿式流量计

1－温度计；2－水平仪；3－加水漏斗；4－转鼓；5－转鼓和外筒夹层空间；6－转鼓各室末端；7－外筒；8－调节水面螺丝；9－溢流水管；10－进气口(后面)；11－出气口；12－压力计

(二)使用方法

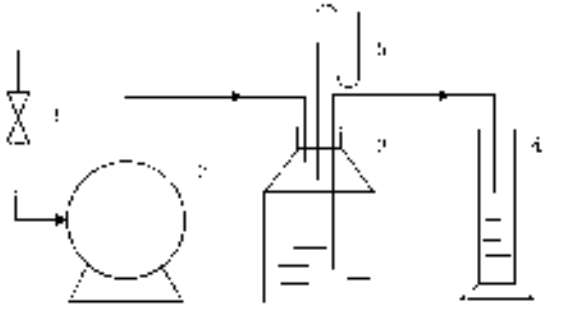
使用前应使流量计放置水平,然后从进水漏斗注水,至溢流管有水溢出为上。水温与环境温度相差不超过 Z℃。

若在低于 0℃的温度下进行测量,需用氧化镁溶液或甘油来代替水。

湿式气体流量计适用于测量惰性气体或不易溶于封闭液的气体,当被测流体具有腐蚀性组分时,需先经吸收器除掉腐蚀性气体组分后,方可进入流量计。湿式流量其测量误差在 ± 5% 左右。流量计在不用时应将封闭液排出,用蒸馏水冲洗后吹干,放置干燥处保存。

(三)湿式流量计的校正

如附图 2－8 所示,校正前先使流量计转动一周,视指针是否均匀转动。若转动均匀,方可开始校正。先向集气瓶中注水,同时向 U 型压力计加水至适当高度。打开进气阀并调节开度,根据 U 型压力计两侧液位差,控制气体进入湿式流量计的流量大小,每次收集指针转动 0.5L 刻度时的水量。读取量筒中水的体积即为流量计校正值,重复 2～3 次,每次的差值在 5% 以内,校正即完毕。记录指针转动一周收集水的量,计算相对误差。



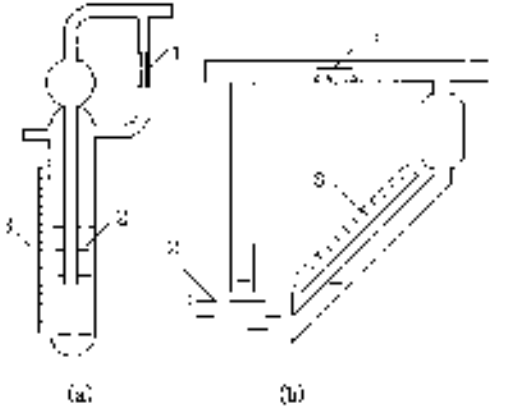
附图 2－8　校正湿式流量计装置图

1－阀门；2－湿式流量计；3－集气瓶；4－量筒；5－压力计

## 二、流速流量计

流速流量计的测量原理是基于气体通在毛细管或锐孔时由于动能与静压能之间的转换而在两个管端形成压力差，利用流速及所示压力差之间的一定比例关系，测出单位时间内通过流速流量计的气体流量，见附图 2－9。

流速流量计在使用前，应预先标定流量系数，使用中应对被测气体进行净化，气源开启时应缓慢，防止损坏流量计或将指示剂冲入毛细管。



附图 2－9　毛细管流量计图

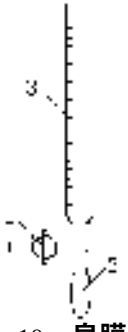
1－毛细管；2－指示液；3－标尺

毛细管流速流量计适用于测定低气速（< 10L/h）。毛细管径大小的选用，取决于气体的流量大小，因此可依据测定流量值配置一套各种大小不同孔径的毛细管，选用适合要求的毛细管。

压力计的指示液常用的是有色的水、石蜡油、汞等，应视气体的性质、溶解度、温度和化学反应的性质等具体情况而定。

## 三、皂膜流量计

皂膜流量计是一种简单易行的流量计量仪。它的部件仅为一根带有刻度的量气管，见附图 2－10 所示，下端套上橡皮滴头。使用时当待测气体处于稳定状态通过量气管后，挤捏橡皮滴头使皂液上升并超过下部气体进气口，便形成一薄膜而被气体向上平推 ;此刻选择量气管下部某一刻度值按下秒表，待皂膜至上部某一刻度值时再按下秒表。上下二刻度的差值除以秒表所示时间，即为单位时间气体流动的体积。皂膜流量计一般用于测定小气量的准确计量和其他气体流量计的校核。




附图 2－10　皂膜流量计

1－考克；2－滴头；3－量气管

皂膜流量计使用应注意如下几点。

(1)皂膜流量计的刻度值应先用标准量具校核。

(2)所选用的皂膜的粘度和表面张力应适中。

(3)操作时不要形成过多的皂膜层。

(4)上下刻度的差值尽可能大，减小测量误差。

(5)量气管刻度值标定和校核时的温度若与使用时的温度相差较大时，应运用理想气体状态方程对所测体积进行温度校正。

## 四、转子流量计

转子流量计为一根内部空间呈锥形的玻璃管，上有刻度，内装一转子，可

视流量大小用不同材质制成。当被测流体以一定流量通过转子流量计时,在转子的上、下端形成一个压差,该压差形成了升力。当升力足够大时,使转子上浮,随着转子上浮,环隙面积增大,环隙中的流速减小,转子两端面上的压差也随之减小。当转子浮升至某一高度,转于所受的升力恰好等于其净重时,转子便悬浮在此高度上。此刻通过转子最大截面处与玻璃管上刻度,视水平切点上的读数为该流体的流量值。

转子流量汁使用时应注意如下几点。

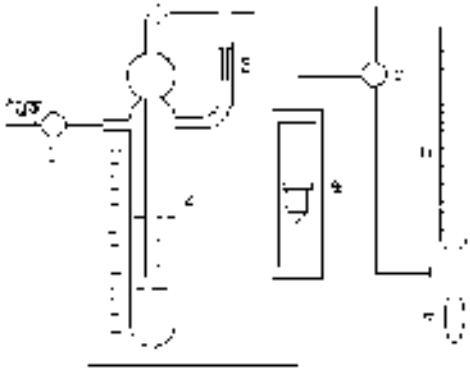
(1)流量计应垂直安装,使用前应检漏。

(2)流量计前应设置净化措施,避免机械杂质进入。

(3)用于气体的转子流量计,应在进入前先脱水或除掉液沫。

(4)流量计的读数应经过校正后才为流体的实际流量。

流速流量计,转子流量计校正方法如下。



附图 2 – 11　校正流速流量计
或转子流量计装置图

1 – 阀门; 2 – 流速流量计; 3 – 毛细管;
4 – 转子流量计; 5 – 三通考克;
6 – 皂膜流量计; 7 – 橡皮滴头

校正装置如附图 2 – 11 所示。气源可由空气压缩机的压缩空气经缓冲器提供或由高压钢瓶气提供,经调节阀,由小至大,缓慢进行。切不可一下于打开阀门,因气流过大而造成流速流量计中的指示液溢出。经调节阀的调节使流速流量计内的指示液面稳定在某一刻度值上,挤捏皂沫流量计的橡皮滴头,在流体的作用下使皂膜平推上移,此时按下秒表,记录皂膜移动一定体积

所需时间，每点重复 2～3 次，取其平均值。转子流量计的校正（气体），只要调整三通考克 5 的导向即可按上述方法进行校正。并作出纵坐标为液位高度（或转子流量计上的刻度），横坐标为流速流量计流量（转子流量计的流量）的校正曲线图。

一般上述装置适用于 20L/h 小范围内，若流速大于此值，则可用标准的湿式流量计进行校正，只要在装置的出口处加接已校好的湿式流量计即可。

## 五、质量流量计

目前广泛使用的各种流量计，从原理上看都是测量体积流量。由于流体的体积大小受温度、压力等的影响，因此，当被测流体温度、压力变化时，应把所测的体积流量换算成标准状态的值。事实上，当温度、压力频繁变动时，进行及时换算是很困难的。因此，在这种情况下需要精确测量流量时，可采用测质量流量的方法。

测量质量流量的方法有直接法和间接法两种。直接法是应用质量流量计直接测量质量流量，如科里奥利力式质量流量计、热式流量计、双涡轮质量流量计、动量矩式质量流量计和惯性力式质量流量计等；间接法是对测量的体积流量进行温度和压力的动态补偿，补偿结果得到质量流量。

## 六、柱塞式计量泵

柱塞式计量泵用于精确定时定量地向常压或高压容器，管道输送不带固体颗粒的液体，并在额定范围内任意连续可调。可根据不同的需要做成一体双缸和一体三缸的计量泵。

### （一）工作原理

泵体是由驱动机、变速箱、偏心轮箱及泵头调节机构所组成。计量泵采用电动机直联变速机构蜗轮、蜗杆，带动与蜗轮同一轴上的偏心轮转动，在偏心轮和弹簧的推动下，滑杆带动柱塞作往复运动，通过单向阀的作用完成吸送液过程。旋转调量手柄，可在不停机的情况下调节柱塞行程，以控制流量的大小。

### （二）操作注意事项

（1）泵的进出口管路应密封，且不能有急剧转弯。

(2)严禁在吸入压头大于排出压力的情况下使用。

(3)输送的介质应无杂物,若有杂质应在管路上放置可拆式过滤器。

(4)高压情况下使用时,应在排出管至容器之间装上止逆阀。

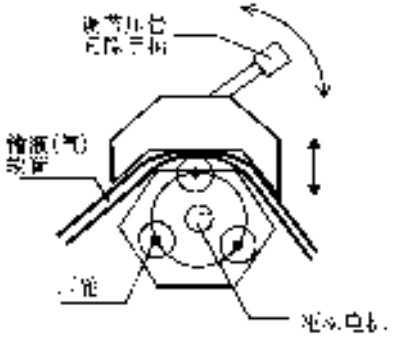
(5)泵体发现有异常振动和响声,应立即停车检修。

(6)通常厂方是以常温清水作为介质进行测校的,在实际使用中由于介质对象不同,应重新进行校正。一般是通过旋转手柄来调整,从 0 ~ 100% 全行程校正。

(7)泵长期不用,应将缸内介质排放干净,并用清洗液连续抽打 5 分钟,封住进出口,外露表面涂上防锈油,存放在干燥处。

## 七、蠕动泵

蠕动泵广泛应用于精细化工,生物化工等科研与生产上。如附图 2 – 12 所示,其基本的工作原理是:电动驱动器以一定的转动频率(在一定范围内可无节调速),带动压轮作顺时针(或逆时针)方向转动,由于输液(气)软管受挤压、进口端产生负压将输液(气)提起,由出口端将管内的输液(气)排出。通过调节驱动电机(步进电机或直流电机)的转速和微调压管间隙及选用不同孔径的输液软管来控制输液(气)的流量。一般使用在常压或微压、输液(气)温度不高的场合中。



附图 2 – 12　蠕动泵原理示意图

# 第四节　实验室常用辅助设备

实验室中有些设备具有通用性，通常又是必不可少的，本文介绍一些常用的辅助设备的主要功能及使用方法。

## 一、电热设备

电热设备是基于电流通过导体使温度升高的热效应而设计的加热设备。依据不同的需求设计出各种类型，如管式电炉、电热恒温干燥箱、高温电炉等。

### (一)管式电炉

管式电炉的作用是升温加热和提供恒温热源。由耐火材料制成的管形炉膛内外之间的空槽中均匀地串有电热丝，外层包着保温材料，外壳包上铁架和铁皮而组成。工作温度可达 950℃。使用注意事项如下。

①被加热物不得与炉膛在高温下发生任何作用。

②初次使用或长期未用的电炉升温时要缓慢，一般升至 150℃左右维持一小时后再续继升至设定温度。

③管式电炉的升温不得超过铭牌额定的最高温度，测控温点应在炉膛的恒温段上。

④停用时应切断电源并使其自然冷却。

### (二)高温电炉

高温电炉又谓马弗炉，常用于实验室化学分析与物理测定等。高温电炉的炉膛由耐高温而无涨缩碎裂的材料制成，炉膛内外壁空间均匀地串有电热丝或排放硅碳加热棒，外层包着耐火砖，耐火土等。外壳包上铁皮，炉门用耐火砖制成，中间有一小孔，嵌一片透明的云母片，便于观察炉内升温情况。使用方法和注意事项如下。

①应放置在稳固的水泥台上，温控仪应与电炉相隔一定距离以防止热干扰。

②连接热电偶至温控仪的导线，应用补偿导线，连接时正负极不可接反。

③初次或长期未使用而再次使用时，应进行烘炉干燥。

④易燃、易爆，加热后挥发出有毒或腐蚀性气体的物品不允许在高温炉内加热。

⑤炉膛内要保持清洁，周围不允许堆放易燃易爆物品。

⑥工作温度不得超过额定温度，并要经常观察，防止失控而损坏仪器设备甚至酿成事故。

⑦用毕后应切断电源，但不能立即打开炉门，以免炉膛骤冷碎裂。可先开一条小缝加快降温，最后用坩埚钳取出被加热的器物。

⑧高温炉不用时，应将炉门关好，防止耐火材料受潮气侵蚀。

(三)电热恒温干燥箱

电热恒温干燥箱简称烘箱，用在烘焙、干燥，热处理等方面。工作温度可从室温加 10℃起升至铭牌规定的额定值。老式的温控是通过旋钮指示刻度来设定的，最终以烘箱顶部的玻璃水银温度计示值为准。现在控温方式已有很大的改观，采用数显温控仪进行温度预设定、检测、自动控制及报警装置。恒温灵敏度达 ±1℃，工作室的温度由于数显而直观易读。使用方法和注意事项如下。

①接通电源后，先预设置到所需温度，将加热转换开关至“2”位置，此时为全功率加热，然后闭合鼓风机开关。

②当工作室温度接近设定温度时，可将转换开关至“1”位置，减小加热功率，以免引起热量过冲。

③烘箱为作防爆型的，不允许带有易燃易爆或加热后有挥发性的毒物和腐蚀性气体的物品放入箱内干燥处理。

④烘箱使用温度不能超过铭牌上的额定温度值。

⑤被烘物品如试样、药品等应盖好，以防烘箱内的灰尘和铁锈因鼓风而玷污。

⑥用毕后应先关闭鼓风机，加热转换旋钮至“断”，控温仪回至“0”处，然后切断电源。

## 二、制冷设备

制冷设备是利用高压的液体制冷剂，当压力骤然降低的情况下，液体制冷剂迅速沸腾蒸发并吸热的物理现象而设计的。制冷设备种类不少，如低温浴槽、冰柜、冰箱等。

电冰箱是实验室常用设备之一，它由箱体、制冷系统、电气系统，自动控制和附件四部分组成。电冰箱适用于低温保存样品、试剂和菌种等，冰箱的冷冻室可制冰块或用于小型物品的冻结。它的使用方法和注意事项如下：

①电冰箱的放置应离壁 100mm，以保证冷凝器对流效率高。

②冰箱温度调节时，不可一次调得过低，以防冻坏箱内的物品。

③冰箱内蒸发器由于结霜而使制冷效果下降，对于无自动化霜功能的冰箱，应及时进行手动或人工化霜。

④一般冰箱是非防爆型的，因此是不允许易燃易爆物品存放，对于具有强烈气味的物品，须密封后放入，以防污染。

⑤长期不使用，应将里外擦净，箱门略留缝隙。应避免日光的直射，并远离热源。

## 三、其他辅助设备

实验室除上述电热设备，制冷设备外的电动辅助设备的类型是很多的。常用的如 :真空泵、空气压缩机、电动搅拌器、离心机、球磨机等。

(一)旋片式真空泵

实验室常用的真空泵为旋片式真空泵，它的结构和工作原理如附图 2－13 所示。旋片式真空泵利用两块能滑动旋片的转子，偏心地装在腔内，并且分隔进、排气口。旋片借弹簧的弹力作用，使旋片与腔内壁紧密接触，而将腔分为两个部分。因此，当转子转动带动旋片在腔内旋转时，使进气口方面的腔室逐渐扩大容积，吸入气体。另一方面是对已吸入的气体压缩，由排气阀排出，达到抽气获得真空的目的。泵的全部机件都浸在真空油内，油起着油封、润滑和冷却作用。使用注意事项如下。

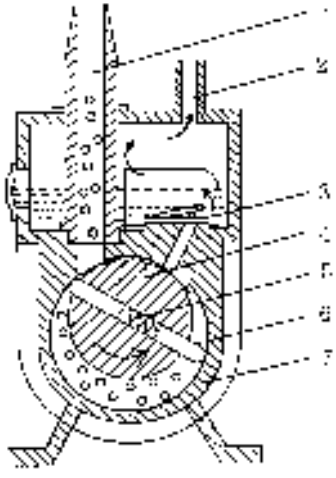
①真空泵所抽的气体应干燥、清洁。如果必须利用真空泵抽吸对黑色金属有腐蚀性的气体或含有水汽的气体时，应加过滤和吸附装置，并应经常洗

涤、更换泵内污油。

②旋片式真空泵不适于把气体由一容器抽送至另一容器的输气泵使用。

③旋片式真空泵进气口敞开通大气的连续工作时间不得超过 5min。

④真空泵与真空系统或被抽气容器连接管道应尽可能短,并应尽量减少接头。

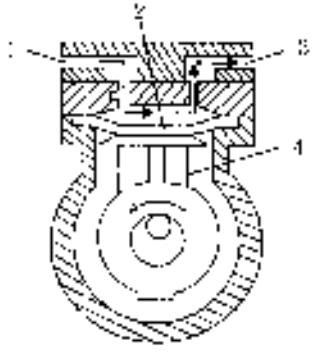


附图 2 – 13　真空泵

1 – 进气口；2 – 排气口；3 – 排气阀；

4 – 转子；5 – 弹簧；6 – 旋片；7 – 定子

⑤真空泵在停车前,必须在泵的进气口先通入大气,以免泵内真空油在大气压作用下倒流入真空系统。



附图馆 2 – 14　无油压缩机〗

1 – 进气口；2 – 橡胶膜；3 – 出气口；4 – 连杆

(二)无油气体压缩机

无油气体压缩机是为科研提供纯洁气体的微型压缩机,见附图 2 - 14。它的工作过程可描述为:电动机驱动偏心轴旋转,偏心轴每转一周,连杆带动橡胶膜上下往复动作一次,完成一次气体压缩工作循环。当偏心轴向下旋转,连杆及膜片向下运动时,进气阀片打开,常压空气经过初滤器进入膜腔,此时排气阀处于关闭;当偏心轴向上旋转时,连杆及膜片向上运动,进气阀关闭,排气阀打开,将膜腔气体压入冷却管道,进行降温,再至分水滤气器粗除水并滤气,所获气体经调压至输气罐而输出。无油气体压缩机的使用方法如下:

①接通电源,指示灯亮。当转动'开、关'手柄后,电动机运转,压缩机工作。

②将调压阀调至所需输出压力。本机可调输出压力为 0.1 ~ 0.3MPa,最高工作压力为 0.3MPa,严禁超压工作,以免造成事故。

③本机应放置在清洁、干燥处工作,进气过滤器要经常清洗以保持进气口畅通和排气稳定。

④对于要求输入气体严格干燥的仪器,应在仪器前加接除水器。

(三)电动离心机

电动离心机主要是利用离心机高速旋转时产生的离心力,使沉淀与溶液分离而设计的。它适用于半微量沉淀的分离,及一般不易过滤的各种粘度较大的溶液,乳浊液或油类溶液分离等。离心机有多种类型,可依据不同要求选用。现对实验室常用的具有套管的密封离心机使用方法作简单介绍。

①离心机放置应平稳,处于水平位置。

②离心管必须是对称放置,若管为单数,应再加一管装有同样重量的水量的离心管,并调整对称。

③启动离心机时应逐渐加速,若发现异样,应立即停机检查,排除故障后再工作。

④关闭离心机时同样要逐渐减速,让其自然停止,不得用手强制停止。

⑤密封式离心机在工作时要盖好盖子,当机完全停转后,方可打开盖子,取出离心管,确保安全。

⑥离心机的套管要保持清洁,管底可垫上橡皮、泡沫塑料等缓冲物,以免试管破碎。

# 第三章　化工实验基本操作与技术

## 第一节　概　述

作为精细化工实验的基础，本章将着重介绍精细化工实验中常用的基本操作和技能，并对一些细节和容易被忽视的问题进行阐述。本章的许多内容属于有机化学实验的基本操作和方法，在此将突出精细化工实验的特点，并增加一些常规实验操作之外的方法和技巧。其中一些内容，如薄层分析、纸色谱以及仪器分析等，将在第六章讨论；而一些现代实验技术或一般实验室较难实现的操作，本章只作简单介绍。

进行精细化工实验应养成良好的习惯，遵守必要的规则：

①实验前进行细致充分的准备，实验过程中应小心谨慎，避免发生割伤、烧伤、烫伤、中毒、触电、以至火灾、爆炸等事故，能够进行复杂、危险性高的操作，并且能够正确使用剧毒药品。

②实验过程中推荐使用标准磨口仪器，因为它具有组装方便、易拆卸、气密性好、通用性强等优点。常用的磨口包括 14/20 和 19/22 两种规格（前一数字表示磨口大端直径，后一数字表示磨口长度）。使用时应注意保持清洁，使用前用少量真空脂或凡士林涂在磨口表面，可避免磨损，而且拆卸方便。在强碱性或高温条件下应多涂一些，并在实验过程中适当转动，以防磨口间的粘结。实验后立即拆卸并用乙醇、丙酮或洗液等洗净，洗后将磨口分开放置。

③严禁加热密闭体系，必须通大气或接减压装置（高压反应除外），以免发生冲料或爆炸。

④废酸、废碱、毒性较大的有机溶剂及强腐蚀性物质不能倾入水槽，应集中处理。

⑤对于危险性较大的实验，应佩带胶皮手套、护目镜等必要的防护用具，而且能够熟练使用通风橱。一旦中毒应及时处理或送医院治疗。如果发生气体中毒，应该立即转移至室外，呼吸新鲜空气；当吸入少量氯气或溴气时，可用碳酸氢钠溶液漱口。

⑥必须以科学的态度对待实验，应该仔细观察实验现象，善于思考，并及时作好实验记录。实验记录务必清楚、真实，而且应该妥善保存实验记录。

## 第二节　熔点、沸点及凝固点的测定

### 一、熔点及其测定

熔点是固体物质的固液两态在大气压力下达到平衡（固液共存）时的温度。许多物质固态与液态之间的平衡随温度的变化是非常敏锐的，通常纯有机化合物有固定的熔点，即使有少量分解，自初熔至全熔的温度（熔程）不超过 0.5～1.0℃。但某些脂肪酸、羧酸盐、氨基酸以及糖类化合物在较宽的温度范围内熔化（而且部分分解）。此外，有些化合物受热到一定温度开始分解，没有明显的熔点，只有分解温度。

化合物中可熔性杂质的存在使化合物的熔点降低，熔程增大。因此，受热时部分分解的物质（分解产物相当于可熔性杂质）熔程较长。在精细化工实验中常利用测定熔点的方法来鉴定有机原料、中间体以及精细化工产品的结构或评价其纯度，这种方法简便、迅速、经济。例如，如果未知物与已知物的外观、气味等相同，而且熔点很接近，认为二者可能为同一物质；若所测样品较纯物质的熔点低且熔程较长，则认为其纯度较低。

测定混合熔点的方法也可用于鉴定制备的化合物是否为目的产物。两个样品为同一物质时，以任意比混合，熔点不变；如果混合后熔点明显降低且熔程增大，则二者为不同物质。如果混合后熔点升高，可认为两种物质相互

作用形成了熔点较高的新化合物;如果混合熔点较低但熔程很短,则可能形成了共熔体。

(一)温度计的校正

精细化工实验中所涉及的固体有机化合物的熔点一般为 50 ~ 350℃,测定精度只要求准确到 0.1℃,使用水银温度计即能满足要求。用水银温度计测定温度时往往会产生误差,这主要是由于温度计的毛细管粗细不均或刻度不准确;温度计与待测体系未达到热量平衡,两者温度有差异;读数时水银柱液面、刻度和眼睛未处于同一平面;或者温度计测量较高温度时(大于 150℃),外露汞柱受环境影响使记录的温度比实际温度稍低等。因此,使用前需对温度计进行校正。

(1)以标准温度计为标准,与待校正的温度计同时测定某一体系的温度,将对应值一一记录下来,并作校正曲线。标准温度计一般指数支量程为 50℃、刻度以 0.1℃为间隔的精密温度计。如果无标准温度计,可以用纯物质的熔点或沸点作为标准进行校正。常用的标准化合物如表 3 - 1 所示,可根据所测样品熔点的温度范围选择几种进行校正。

表 3 - 1　校正湿度计常用化合物及其熔点(m. p.)

| 化　合　物 | m.p./℃ | 化　合　物 | m.p./℃ | 化　合　物 | m.p./℃ |
|---|---|---|---|---|---|
| 对硝基甲苯 | 51.65 | 尿　素 | 132.8 | 邻苯二甲酰亚胺 | 233.5 |
| 萘 | 80.25 | 水杨酸 | 158.3 | 对硝基苯甲酸 | 241.0 |
| 乙酰苯胺 | 114.2 | 琥珀酸 | 182.8 | 酚　酞 | 265.0 |
| 苯甲酸 | 122.36 | 蒽 | 216.2 | 蒽　醌 | 286.0 |

(2)露茎校正　由温度计水银柱露出待测体系外部分的温度与待测体系温度不同而造成的误差可用下式进行校正:

$$\Delta = k \cdot N \cdot (t_0 - t_s)$$

式中,$\Delta = t - t_0$,为读数的校正值;$t_0$ 是温度计读数,$t$ 是温度准确值;$t_s$ 指露出待测体系外的水银柱的有效温度(可由放置在露出部分中间位置处的另一温度计测得);$N$ 是水银柱露出待测体系外的读数;$k$ 是水银对于玻璃的相对膨胀系数,约为 0.00016。通常,校正值 $\Delta$ 的范围是:当 $t = 200$℃时,$\Delta = 2 \sim 5$℃;当 $t = 300$℃时,$\Delta = 3 \sim 10$℃。例如,当测定某一体系的温度 $t$ 时,温度计

读数 $t_0$ 为 245℃，温度计露出部分读数 $N$ 为 150℃，环境温度 $t_s$ 为 40℃，则计算出差值为 4.9℃，校正后实际温度 $t$ 为 249.9℃。由此可见通过露茎校正的方法可避免产生较大的误差。

（二）熔点的测定

测定熔点的方法主要包括毛细管法和显微熔点测定法两种。

（1）熔点管　熔点管为内径 1～1.5mm、长约 6～7cm、一端封闭的薄壁毛细管，有市售品，也可自己拉制。选一根干净、壁厚 1mm 左右、内径 8～10mm 的玻璃管，置于酒精喷灯或煤气灯火焰上加热。均匀转动玻璃管，待烧成红黄色时从火焰上移走玻璃管，平稳地沿水平方向旋转拉动，即可拉制成内径为 1～1.5mm 的毛细管。将毛细管截成长约 13cm 的小段，两端在火焰上熔封，然后存放于试管中。用时将毛细管截开，即得到两根干燥无尘的熔点管。

（2）毛细管法测定熔点的实验装置　毛细管法测定熔点的实验装置主要包括图 3－1 所示的几种。

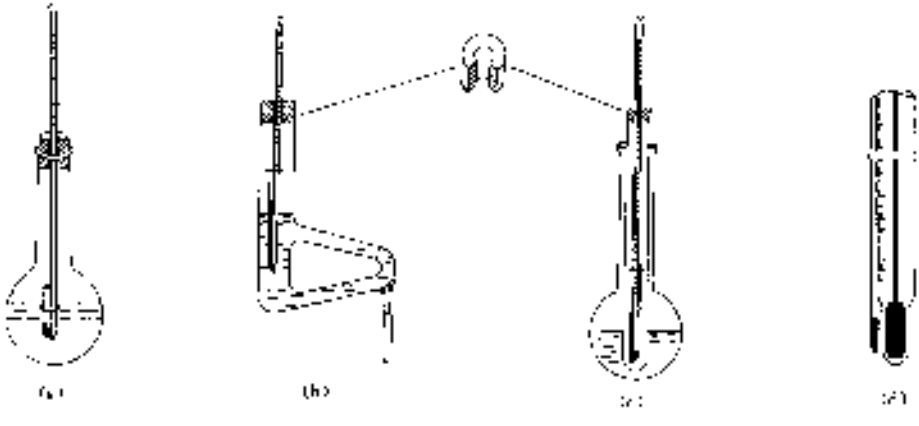


图 3－1　测定熔点的实验装置

其中实验装置（a）最为简便，能较快地达到热平衡，但升温速度不易控制，温度不易保持，实验装置（b）较（a）有较大改进 这里推荐使用双浴式测定熔点的实验装置（c），它具有受热均匀，温度计不接触加热介质等优点。实验装置（c）将温度计穿过一个有缺口的软木塞固定在试管中，试管中可以是空气或某种液体，缺口可防止试管内部压力过大，炸裂试管。试管放入熔点浴中，烧瓶的长颈和试管的长度可防止介质溢出和冒烟，并可减少由于温度计

汞柱外露所引起的误差。

熔点浴的介质常用浓硫酸,可加热至 240 ~ 250℃,并可多次使用。硫酸变黑时加入一粒硝酸钾晶体,可使其脱色并提高加热温度。如果样品熔点低于 95℃,也可用水代替浓硫酸。有时也采用液体石蜡、甘油或硅油等作为熔点浴介质。

(3)测定熔点的操作　将少许干燥的样品研成粉末,放在干净的表面皿或玻璃片上。将熔点管的开口端插入样品中,重复几次使样品挤入熔点管,然后将熔点管封闭端向下通过一根长玻璃管(50 ~ 100cm)自由落下,使样品墩实。重复上述操作至熔点管中样品高度为 3mm 左右。用剪刀剪一小段软胶管,将装有样品的熔点管固定在温度计上,使熔点管内样品位于温度计水银球的中部〔(见图 3 - 1(d))〕。将温度计插入试管中,使温度计距试管底部 5 ~ 10mm。试管底部应处于熔点浴中部,约距烧瓶底部 10 ~ 15mm。熔点浴液面应高出温度计水银球 10 ~ 15mm。缓慢加热观察样品变化。

如果不知道样品熔点的大致范围,应按 10 ~ 12℃/min 的速度升温粗测其熔点值,再仔细测量。开始时可快速升温(10℃/min)。当温度升至低于熔点 15 ~ 20℃时,逐渐降低加热速度。当低于熔点 5 ~ 10℃时,控制升温速度为 1 ~ 2℃/min,以使熔点管温度与温度计指示温度相一致。当接近或达到熔点时,升温速度应降至 0.2 ~ 0.5℃/min,但必须保证温度持续上升,不能停止或下降。注意观察样品的变化情况。开始时毛细管中样品塌落并有润湿现象,继而出现小液滴,表示样品开始熔化,此时温度为始熔温度。继续缓慢升温至微量固体样品消失,成为透明液体,此时温度为全熔温度。例如,对硝基苯腈在 147.2℃开始萎缩、塌落,148.0℃有液滴出现,149.0℃熔为透明液体,结果记录为 熔点 147.2 ~ 149.0℃。此外,还应注意观察并记录样品的变色、分解及结块等现象。

测定熔点时至少要重复两次,进行第二次测量时,熔点浴温度需降至低于样品熔点 20 ~ 25℃以下,再将样品放入。如果待测的两或三个样品熔点相差 10℃以上,可将分别装有以上样品的两或三根熔点管一起缚在温度计上连续测量。一般固体的蒸气压很小,可忽略压力对熔点的影响。但易升华物质的蒸气压较高,应采用两端封闭的毛细管测定其熔点。

(4)显微熔点测定法及其它　显微熔点测定法是采用显微熔点测定仪测

定熔点，即在显微镜下观察样品的熔化过程并记录熔化温度。此法样品用量少，能精确观测物质受热变化过程。同时可采用能自动绘制熔化曲线的先进仪器。

根据固体粉末熔化后透光率明显增大的特点，人们研制了微机自动熔点仪，测量范围 0～300℃，测定精度 ±0.5℃，升温速度可小至 0.1℃/min。另外，采用差热分析仪也能获知样品的熔化情况。

## 二、沸点及其测定

### (一)沸点

沸点是指当液体的饱和蒸气压与外界压力相等(液体开始沸腾)时的温度，它是物质的一个重要物理常数。可根据沸点的高低将液体物质、有机溶剂进行分离、提纯，也可用沸点来鉴定化合物或估计其纯度。

纯液体的沸程一般为 0.5～1℃，杂质的存在往往使沸程增大。杂质对液体沸点的影响与液体本身及杂质的性质有关。当液体中含有强挥发性杂质时，沸点显著降低；当杂质与样品的沸点相近且两者之间作用较弱时，沸点变化不大；而当液体中溶有不挥发性固体杂质时，往往引起沸点升高。有许多混合液还可形成具有固定沸点的共沸混合物。通常少量杂质的存在对液体沸点的影响不如对熔点的影响显著，因此对于物质的鉴定和纯度的估计来说，沸点不如熔点意义大。另外，液体的沸点随外界压力的变化而改变，外界压力越大，沸点越高。因此，记录液体的沸点要注明外界压力，如不指明则认为是标准大气压(101.3kPa)下的沸点。

在精细化工实验中，除用测定沸点的方法来鉴定中间体或产品性质外，常用沸点和沸程作为有机溶剂纯度的指标，或在蒸馏、分馏时控制馏分的沸程。

### (二)蒸馏法测定沸点

简单蒸馏的方法常用于测定液体的沸点和沸程(参见本章 2.3.1)。如果只有少量样品，可用简单蒸馏法粗测液体沸点(如图 3－2 所示)。取 2～3ml 待测沸点的液体和一粒沸石放入带有支管的试管中，把带有温度计的软木塞塞在试管上，温度计的水银球高出液面 4～5cm，不要与试管壁接触。缓慢加热试管底部，直到液体平稳沸腾。控制加热程度使冷凝液连续从温度计

末端滴下,速度以每 2 ~ 3s 一滴为宜,温度计读数基本不变,此温度即为液体的沸点。停止加热使温度下降 10 ~ 20℃,重复实验,核对测得的沸点。

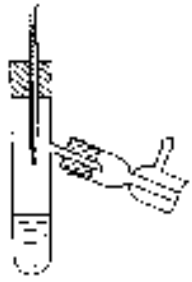


图 3 – 2　简单蒸馏法
测定液体沸点

(三)微量法测定沸点

如图 3 – 3 所示,将一端封闭的长 5cm、内径 3 ~ 4cm、壁厚 1 ~ 2mm 的粗毛细管(沸点管)缚在温度计上。滴入 4 ~ 5 滴待测样品。取一根内径约 1mm 的一端封闭的毛细管(内管),开口向下浸入样品中,然后将沸点管同温度计一起浸入大试管或其它热浴中。缓慢加热至从内管内冒出一连串的气泡,停止加热使气泡缓和下来。仔细观察,在最后一个气泡刚出现而又将缩回内管的瞬间,温度计读数即为此液体的沸点,这时毛细管内液体的蒸气压恰好等于外界气压。重复 1 ~ 2 次,误差应小于 1℃。

## 三、凝固点及其测定

凝固点是指液体物质在冷却凝固(固 – 液共存)时的平衡温度。纯物质冷却时,在凝固之前温度随时间均匀下降。开始凝固后由于放出凝

固热,体系将保持固 – 液两相共存的平衡温度不变,直到全部凝固,温度又均匀下降。混合物凝固时,最初形成的固体通常具有不同于液体的组成,而固体的形成又改变了剩余液体的组成,这样凝固点就逐渐降低。同样,当样品中含有杂质时,往往也引起凝固点的降低和凝固点范围的增大。杂质含量越多,凝固点越低。而所含杂质不同,凝固点降低的程度也不同。在精细化工实验中常利用这一特点来鉴定化合物的纯度,凝固点成为某些物质的纯度和质量的重要指标。例如,减压蒸馏后苯酚的凝固点可由 38.2℃提高至 40.9℃。对于凝固点(或熔点)低于 40℃的物质,测定凝固点比测定熔点更方

便。通常有机化合物的凝固点比熔点低一些,尤其是含有较多杂质的物质。

在液体凝固时常发生过冷现象,即在低于凝固点的温度下液体仍不凝固。当继续降温时,液体会突然凝固,凝固热将使体系温度回升,而后温度保持相对恒定,直到全部液体凝固后才会下降。实际应用中常利用液体的这一特点测定凝固点,即把冷却后回升的最高温度作为凝固点。



图 3－3　微量法测定液体沸点

测定凝固点的实验装置如图 3－4 所示,内管 A 装有待测液体,将 A 固定在套管 B 内,再把 B 置于冷浴中。A 中插有温度计和搅拌器,温度计距内管底部约 1cm,搅拌器应该能够上下自由活动而不碰温度计。在冷浴内也可使用搅拌器。测定凝固点的关键是控制过冷程度。开始降温时不断搅拌液体样品,降温速度应尽量缓慢。当温度回升时停止搅拌,注意观察,待回升的温度相对恒定时记下温度,即为样品的凝固点。重复测量 2～3 次,各测定值误差应小于 0.5℃。

应当指出,在测定凝固点时,不同的操作者因测定手法不同而导致不同的结果,有时甚至相差较大。最好能找到标准样品进行平行对比测量。

## 四、其它物理常数的测定

在精细化工实验中通常需要测定物质的密度、折光率、旋光度及表面张力、粘度等物理常数。密度瓶能够较准确地测得液体密度值。

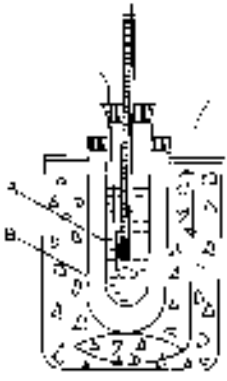


图 3－4　凝固点的测定

其原理是测定相同温度、相同体积的水和待测液体的重量，再由水的密度计算出待测液体的密度，也可使用密度计测定液体的密度，将密度计放入液体中，稳定后直接读出液体的密度值。测定密度可用于鉴定物质、测定化合物水溶液的浓度、称量(移取)液体和选择萃取剂等。

密度瓶也可用于测定固体粉末的密度。方法是将一定重量的固体粉末加至密度瓶内，再注入已知密度并可充分润湿该粉末的液体，以使固体粉末吸附的气体全部排出。也可将密度瓶抽真空，以利于气体的排出。最后，由密度瓶的体积、固体粉末的重量和液体的密度计算出固体粉末的实际密度值。例如，要测定有机颜料酞菁蓝 BGS 的密度，准确称取 BGS 0.1g 加入密度瓶中，用无水乙醇充分润湿颜料并补充乙醇至密度瓶刻度，称量密度瓶与颜料、乙醇的总质量 $m$ 总。已知密度瓶体积 $V$ 及重量 $m$、乙醇的密度 $\rho_{乙醇}$，可计算出颜料的密度 $\rho$：

$$\rho = \frac{0.1}{V - \dfrac{m_{总} - m - 0.1}{\rho_{乙醇}}}$$

在实际应用中还需要测定颜料、染料、粉末涂料等粉状产品的表观密度 $\rho_t$，以表征它们的松散程度。测定方法是将一定重量的固体粉末装入带有刻度的量管中，墩实之后，由测得的体积计算其表观密度。这种方法主要用于对不同样品的表观密度进行比较，因为墩实的程度不同，表观密度值也不同。

折光率或折光指数 $n$ 是物质的特性常数，对固体、气体、液体都可以测得折光率。液体化合物的折光率是重要的物理常数，可作为其纯度的标志。样品的实测折光率越接近纯品的折光率，其纯度就越高。折光率也可用于鉴定未知物，液体有机化合物的折光率在 1.3400～1.5600 之间。化合物的折光率与入射光波长、温度、压力等有关，折光率一般指标准大气压下，20℃或 25℃、入射光波长为 589nm 时的值。通常用阿贝折射仪测定液体的折光率，因为它重复性好、准确度高。在精细化工实验中，尤其是对于高纯液体产品的鉴定可采用此法。具体操作和仪器参见有关文献。

具有手征性的化合物能使偏振光的振动平面旋转一定角度，该角度称为旋光度。手征性化合物也称为光学活性物质。在精细化学品中，某些医药、农药、香料、中间体以及其它功能性化合物属于光学活性物质。我们可利用测定旋光度来鉴别光学活性物质或测定其含量。如果测定含有两种对映异构体（a 和 b）的样品中各异构体的含量，测得样品的旋光度为 $a$，纯 a 的旋光度为 $a_{纯}$，则旋光纯度为：$x = a/a_{纯}$。

$$\text{a 的含量} = \left(x + \frac{100 - x}{2}\right) \times 100\%$$

$$\text{b 的含量} = \frac{100 - x}{2} \times 100\%$$

例如，测得香芹酮对映体混合物的旋光度为 $-55°$，纯（－）香芹酮的旋光度为 $-62°$，利用上式可求得旋光纯度为 88%，（－）对映体含量为 94%，（＋）对映体含量为 6%。

测量旋光度时，常将样品溶解到水、乙醇或氯仿等非手征性溶剂中进行测量。旋光仪主要由光源、起偏器、样品池、检偏器及恒温装置组成，具体操作参见有关文献。

粘度常常是鉴定精细化学品质量的一个重要指标，特别是对于涂料、油墨、药剂等。根据流体性质的不同有不同的粘度测量方法，而且有时还需测定不同剪切速率下的粘度值。实验中常用粘度杯（测粘杯）测定高粘度流体的粘度。其原理是使一定体积的流体通过容器底部的小孔溢出，记下从液体开始流下至液体流完的时间。时间越长，粘度越大。此外，粘度的测定还可采用重力法（压片法）、旋转法、振动法及光干涉等方法。其中，采用旋转法可测定不同剪切速率下的粘度值。

## 第三节　分离与提纯技术

在精细化工实验中，分离与提纯技术具有重要意义。一方面，只有原料和中间体具有足够高的纯度，才能使合成的精细化学品得到令人满意的收

率,并减少副反应的发生;另一方面,只有精细化学品的纯度达到一定指标,才能具有特定的应用性能。尤其是某些功能性化合物,甚至要求产品纯度达到 99.9%以上。这里主要介绍蒸馏、重结晶、过滤和萃取等常规分离与提纯技术。

## 一、蒸馏与精馏

蒸馏是利用液体混合物中各组分挥发度的不同而达到分离和提纯目的的方法,蒸馏是应用最为广泛的分离和提纯液体的方法,用于提纯溶剂、产品精制及副产物分离等。它包括简单蒸馏、减压蒸馏、精馏和水蒸气蒸馏。

### (一)简单蒸馏和减压蒸馏

简单蒸馏是一次蒸馏,即不断将蒸出的蒸气直接冷凝,收集不同沸程的馏分,直至大部分液体被蒸出。由于蒸气中或多或少地含有沸点较高的组分,所以通过一次简单蒸馏难以达到液体混合物的完全分离。但在下列情况下采用简单蒸馏可使产物纯度达到 95%以上,诸如各组分沸点相差较大(大于 100℃);沸点虽相差较小,但较高沸点组分的含量小于 10%。

图 3-5 为简单蒸馏的装置。必须根据水银球的上端与蒸馏头侧口下缘平齐来确定温度计的位置,以保证水银球被蒸气充分包围。当蒸馏对热不稳定的物质时,应采用少量多次的方法,避免物质受热时间过长。

对于沸点为 40~150℃的液体采用简单蒸馏是合适的。沸点过低的液体挥发性大,冷凝效果差;沸点过高的物质易发生分解。当蒸馏沸点大于 150℃的液体时,应采用空气冷凝管,以免冷凝管局部骤然遇冷而破裂。此外,还应注意在加热前加入 1~2 粒沸石,但不要在沸腾或接近沸腾时加入,以防引起强烈暴沸。用过的沸石经洗涤、干燥后方可重复使用。不能将物料蒸干,尤其是蒸馏过程中有固体析出时,防止冲料和爆炸。蒸馏速度以每秒蒸出 1~2 滴为宜,温度计水银球上应保持有液滴,以保证温度计读数为馏出液沸点,蒸馏体系保持气液平衡,从而达到有效分离。在蒸馏前通冷凝水,如果忘记,应等到冷凝管冷却后再通,以防炸裂。蒸馏中强烈发泡时,可加入几滴辛醇或硅油进行消泡。

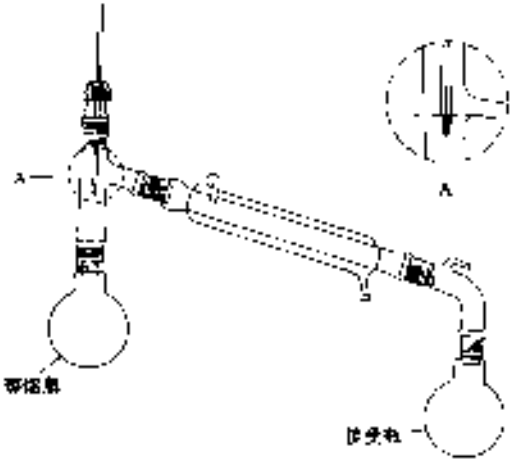


图 3 – 5　简单蒸馏装置

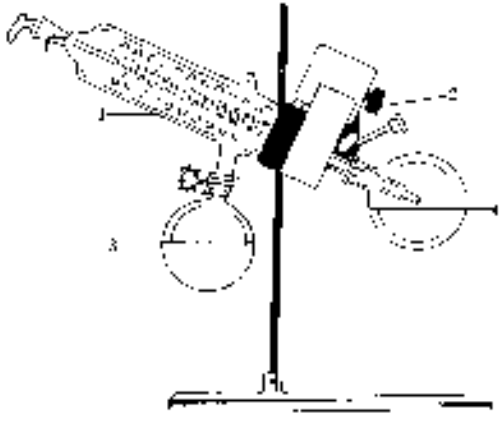


图 3 – 6　旋转蒸发器

1 – 冷凝管；　2 – 变速马达；

3 – 收集冷凝液的烧瓶；　4 – 烧瓶

实验室中还常采用图 3 – 6 所示的旋转蒸发器进行蒸馏。操作时烧瓶不断旋转，液体受热均匀，不会暴沸，而且蒸发速度快，尤其适于蒸馏大量溶剂。使用时先将系统抽真空，再与大气隔绝，然后调节烧瓶转速，加热蒸发溶剂。

对于受热易分解的物质可进行减压蒸馏，使其沸点大大降低。一般压力降至 3325Pa(25mmHg)时，高沸点化合物(沸点为 250 ~ 300℃)的沸点下降 100 ~ 125℃；当压力小于 3325Pa 时，压力每降低一半沸点下降 10℃左右。实际应用中可采用图 3 – 7 所示的压力 – 沸点关系图估算某 – 化合物在不同压力

下的沸点。例如一物质常压下沸点为 200℃，求其在 4kPa（30mmHg）时的沸点。可在图中找出相应的常压沸点（200℃），压力 4kPa（30mmHg），连接两点并延长，即得减压下的沸点（100℃）。如需了解压力与沸点关系的详细情况可查阅有关手册。

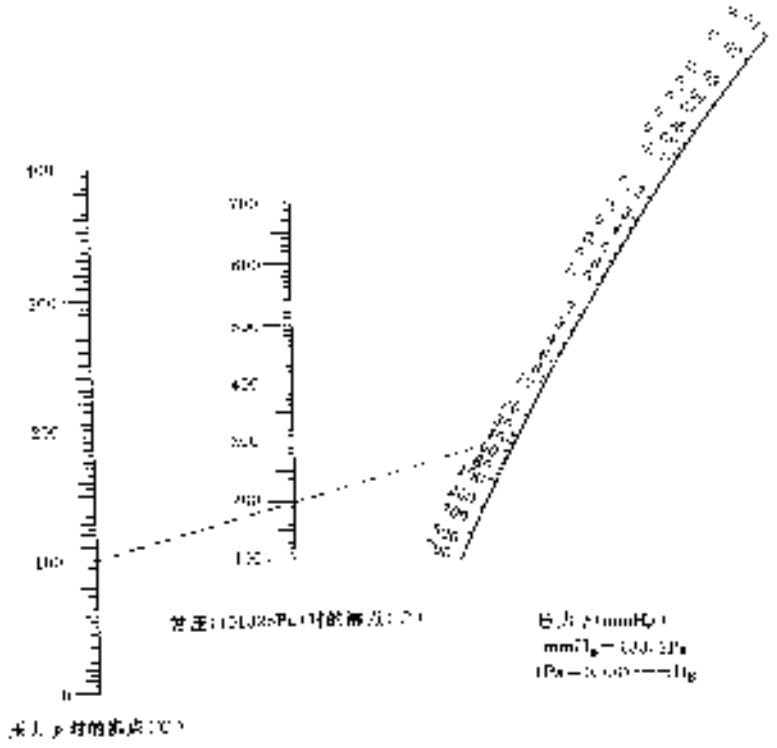


图 3－7　压力－沸点关系图

减压蒸馏装置如图 3－8 所示，包括蒸馏、减压、缓冲和测压四部分。接受馏分的装置有多种，如燕尾管（a）、多足接受管（b）和旋转接受器（c）。减压蒸馏过程中，采用毛细管（或称起泡管）使沸腾平稳，同时通过软胶管上的螺旋夹控制进气量的大小。在蒸馏易氧化物质时，可在毛细管外端接一个充满 $N_2$ 或 $CO_2$ 气体的大橡皮球，防止蒸馏的物质被空气氧化。有时也采用电磁搅拌以防止暴沸。

减压蒸馏前应检查系统是否漏气，然后加入待蒸馏液体，加入量不要超过蒸馏瓶容积的一半。减压至压力恒定后开始加热，控制加热速度，收集不同沸程的馏分。蒸馏完毕，移去热源。降温后慢慢开启缓冲瓶活塞放气。压

力恢复正常后关闭真空泵。

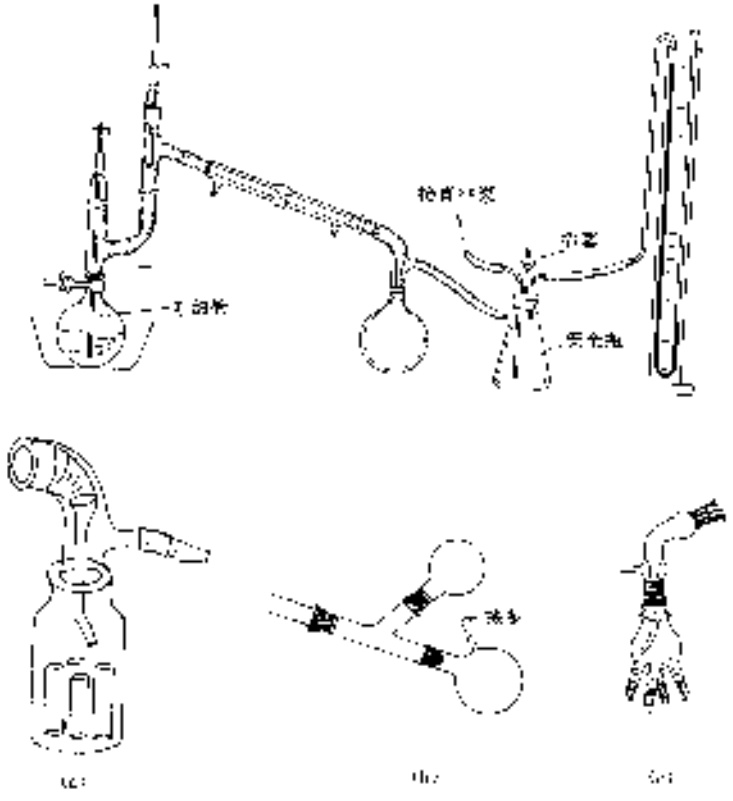


图 3－8　减压蒸馏装置

对于仅提纯几毫升液体的半微量操作，可采用图 3－9 所示的装置。装置(b)用于除去少量不挥发性杂质或防止样品由于受热时间过长而分解或聚合。例如将 1,6－亚胺〔10〕轮烯(Ⅰ)的粗产物(1.5g)放入滴液漏斗中，通水冷却，由 A 接真空系统。减压至 0.133Pa，开动电磁搅拌 B，缓慢加热至 110℃，滴加(Ⅰ)的粗产物，保持在烧瓶底部的蒸馏物几乎全部蒸发时，再滴下一滴(Ⅰ)的粗产物。纯(Ⅰ)在 C 处冷凝，流集于 D 处，称量为 1.3g，收率为 87%，而采用常规装置，收率仅为 50%～60%。

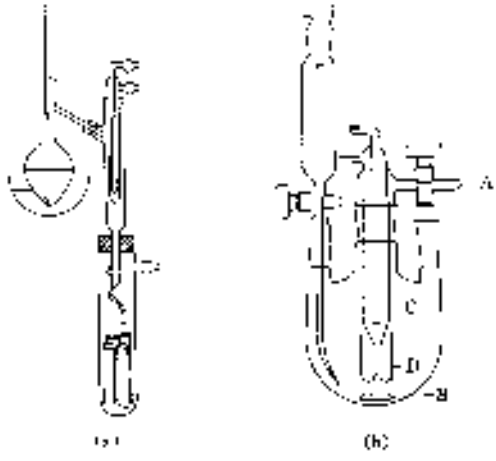


图 3－9　少量物质的减压蒸馏

(二)精馏

为有效地分离和提纯两种或多种沸点相差较小的液体化合物,需采用精馏(或分馏)的方法。

精馏的装置如图 3－10(a)所示,由蒸馏瓶、精馏柱、蒸馏头和受器四部分组成。其中最主要的部分是精馏柱,它决定精馏的效率。在精馏过程中,蒸气沿精馏柱上升,部分冷凝,沿柱流下。柱子下端比上端温度高,冷凝液又重新被气化。随蒸气的不断上升产生一连串的冷凝和气化过程,使气相中易挥发组分的含量逐渐增多。最后,柱顶蒸气几乎全部是易挥发组分,而蒸馏烧瓶内难挥发组分较多。由此可见,有效精馏的条件是:精馏柱内气液相应紧密接触,以利于传热;精馏柱自下而上保持一定的温度梯度和压降;精馏柱应具有足够的高度与效率;蒸馏应进行得慢而均匀,使大部分液体能够从柱中返回。为使保温良好,可用石棉绳、铝箔、玻璃毛等使精馏柱隔热,避免热量损失。

实验中可根据分离的难易程度、蒸馏物的多少及蒸馏所需压力范围来选择精馏柱。当精馏少量较易分离的液体时,可采用韦氏精馏柱或旋纹柱〔见图 3－10(b)和(c)〕,但其分离效率较低。在精馏柱内装填各种填料可增加气液两相间的接触面积,提高精馏效率。常用的填料有玻璃毛、玻璃珠、碎瓷

片、瓷环以及螺旋形、马鞍形等各种金属片，加填料后的精馏柱适用于量大、较难分离的样品。

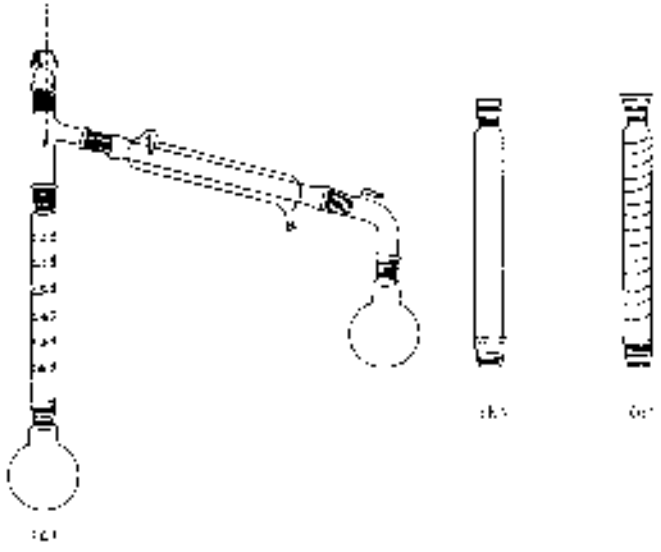


图 3－10　精馏装置

精馏柱最上端冷凝下来的液体回流到柱中的液量与移去液量的比值称为回流比。回流比越大，精馏效率越高，但能耗大，精馏时间加长。当回流比为零时，对于各组分沸点之差小于 40℃的液体混合物，一般不能精馏出纯度高于 95%的馏出液。

对于沸点较高的液体混合物，可进行减压精馏。操作时应保持压力恒定，而且要求精馏柱内压力降尽可能小。否则精馏效率低或温度过高，产品易分解。

(三)水蒸气蒸馏

水蒸气蒸馏用于常压下沸点较高或在较高温度下容易分解的物质的蒸馏。主要是利用被蒸馏分与水不相混溶，使被分离的物质能在比原沸点低的温度下沸腾，生成的蒸气和蒸汽一同逸出，经凝缩后分为两液层，从而达到分离的目的。

根据分压定律，当水与不溶于水的有机化合物共热时，整个系统的压力等于各组分的饱和蒸气压之和：

$$p = p_{H_2O} + p_i$$

式中，$p$ 为总蒸气压、$p_{H_2O}$ 和 $p_i$ 分别为水和有机化合物的饱和蒸气压。$p_{H_2O}$ 和 $p_i$ 只与温度有关，而与混合物组成无关。达到一定温度时 $p$ 与大气压(外界压力)相等，液体沸腾，而且蒸气组成保持不变。因此，水蒸气蒸馏时要求被提纯的物质不溶或难溶于水；与水不发生反应；在 100℃左右有一定的蒸气压(大于 500Pa)。

水蒸气蒸馏可用于提纯在常压蒸馏时易发生氧化、聚合或分解的高沸点有机化合物，也可用于除去混合物中的树脂状或不挥发性杂质，还可用于从含有较多固体的反应液中分离出被吸附的溶剂。

水蒸气蒸馏的装置由水蒸气发生器和蒸馏装置两部分组成，如图 3－11 所示。水蒸气发生器有金属桶式和圆底烧瓶两种。蒸馏时应采用安全管，以免压力过大。水蒸气发生器与蒸馏装置之间的连接采用气液分离器或 T 形管，以便于不断放出冷凝的水。如果只有少量物质，可省去水蒸气发生器，直接加热水和有机物的混合液，使有机物蒸气和蒸汽一同逸出，并可通过滴液漏斗不断补加水。

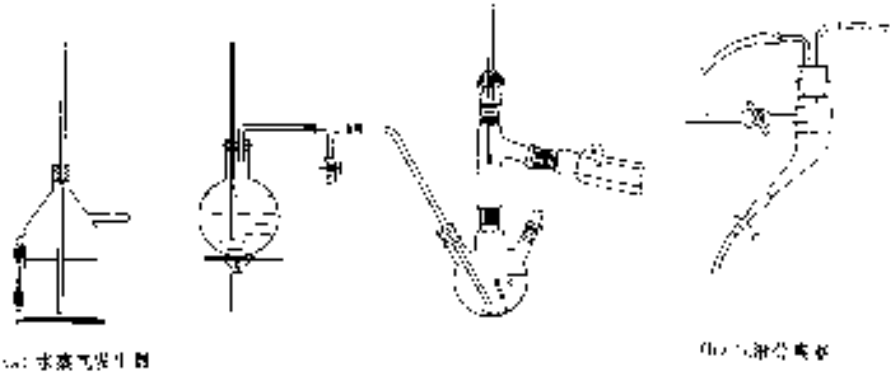


图 3－11　水蒸气蒸馏装置

对于饱和蒸气压较低的物质，可采用图 3－12 所示的回流式水蒸气蒸馏装置。如果馏出物密度小于水的密度，打开活塞 A 和 B，使水经 T 管流回 D 瓶中，待馏出物在 P 管中积存量较大时，开启活塞 C 放出；如果密度大于水的密度，将 B、C 关闭，使水经 P 管上端溢流到 D 瓶内。

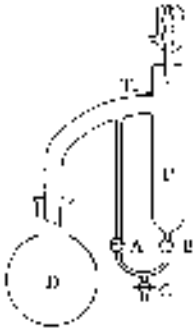


图 3－12　回流式水蒸气蒸馏装置

另外，水蒸气蒸馏时，应在加热前向水蒸气发生器中加入沸石，使水蒸气平稳地生成。蒸馏速度以每秒 2～3 滴为宜。当蒸馏烧瓶内液体量增至烧瓶容积的 2/3 以上时，可适当加热蒸馏烧瓶。当蒸馏温度接近或等于 100℃、且馏出液澄清透明时，停止蒸馏，注意先通大气后再撤热源，以免物料倒吸至水蒸气发生器中。

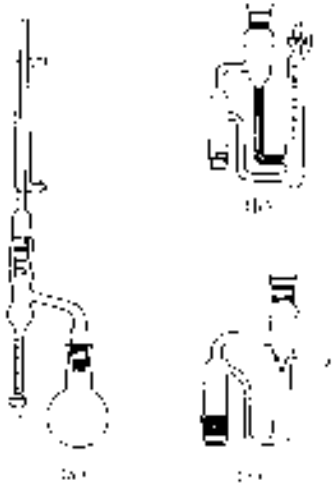


图 3－13　分水器

(四)分水器

实验中常利用某些溶剂与水形成共沸物的特点不断蒸除反应生成的水，使反应顺利进行。所用溶剂既可作为反应介质也可用作带水剂。当溶剂密度比水小时(如苯、甲苯)，可采用图 3－13(a)所示的分水器，少量水可直接计量，也可由底部旋塞放出。当使用密度比水大的溶剂(如氯仿、四氯化碳

等)时,可采用图 3 – 13(b)和(c)所示的分水器,但应注意在使用前用所选溶剂充满分水器,以避免生成的水流回反应容器。

## 二、重结晶与升华

重结晶是常用的提纯固体化合物的方法,它是根据化合物在热溶剂中比在冷溶剂中更易溶解,而杂质难溶或低温下溶解度仍较大,从而达到化合物与杂质分离的目的。重结晶往往导致物料损失,可溶性杂质越多物料损失越大,所以只有杂质含量较少时重结晶才是有效的。重结晶的操作过程是将不纯物溶于热溶剂中,然后趁热过滤除去不溶性杂质,再冷却析出晶体,过滤并干燥。显然,选择合适的溶剂是重结晶的关键。

### (一)重结晶溶剂的选择

重结晶用溶剂必须与被提纯化合物不发生反应,而且被提纯的化合物应该在较高的温度下溶解度大,在室温或低温下溶解度很小;杂质不溶于该溶剂或低温时溶解度大;该溶剂容易从被提纯的物质中除去;此外,重结晶用溶剂应具有价格便宜,沸点较低,容易回收等优点。实际应用中,可借助资料、手册了解待提纯物在溶剂中的溶解情况,再通过实验进行选择。通常取少量待提纯样品实验在不同溶剂中的溶解度。如果在室温下不易溶、加热或沸腾后全溶,冷却后大部分析出,则此溶剂适用。

如果单一溶剂不能满足重结晶的要求,可选用混合溶剂。但要求两种溶剂互溶,样品易溶于其中之一而难溶于另一溶剂。将样品溶于沸腾的易溶溶剂中,趁热滴入另一溶剂。如果溶液变混浊,加热或滴入易溶溶剂可以使溶液澄清透明,然后再冷却观察析出情况。也可根据待提纯样品的性质,选两种或多种溶剂按一定比例混合好,进行溶解度实验。表 3 – 2 列出了重结晶常用的有机溶剂及特性。

表 3 – 2　重结晶常用有机溶剂及特性

| 溶剂 | 沸点/℃ | 适用范围 | 配伍溶剂 |
|---|---|---|---|
| 水 | 100 | 盐、羧酸、酰胺 | 丙酮、醇、乙腈 |
| 乙醚 | 34.6 | 低熔点化合物 | 丙酮、烃类 |
| 甲醇 | 64.7 | 一般化合物、酯、硝基化合物、溴化物 | 水、乙醚、苯 |

| 溶剂 | 沸点/℃ | 适用范围 | 配伍溶剂 |
|---|---|---|---|
| 乙醇 | 78.3 | 一般化合物、酯、硝基化合物、溴化物 | 水、烃、乙酸乙酯 |
| 丙酮 | 56.1 | 一般化合物、酯、硝基化合物、溴化物 | 水、烃、乙醚 |
| 石油醚 | 30～90 | 烃　类 | 除水、乙醇外 |
| 环己烷 | 80.8 | 烃　类 | 除水、乙醇外 |
| 苯 | 80.1 | 芳香化合物、烃类 | 乙醚、乙酸乙酯、烃类 |
| 乙酸乙酯 | 77.1 | 一般化合物、酯 | 水、乙醚 |
| 乙酸甲酯 | 57.1 | 一般化合物、酯 | 乙醚、烃类 |
| 二氯甲烷 | 40.8 | 低熔点化合物 | 乙醚、烃类 |
| 氯仿 | 61.2 | 一般化合物、氯化物 | 乙醇、烃类 |
| 四氯化碳 | 76.8 | 非极性化合物、酰氯 | 乙醚、苯、烃类 |
| 乙腈 | 81.6 | 极性化合物 | 水、乙醚、苯 |
| 二□烷 | 102 | 酰　胺 | 水、苯、烃类 |
| 吡啶 | 115.6 | 高熔点难熔化合物 | 水、甲醇、烃类 |
| 乙酸 | 118 | 盐、酰胺、羧酸 | 水 |
| 甲基羟乙基醚 | 124 | 糖　类 | 水、苯、乙醚 |

**(二)重结晶步骤**

(1)溶解待提纯化合物先在烧瓶中加入待重结晶样品和少量溶剂,搅拌下加热至沸腾,然后在缓缓沸腾下逐渐加入溶剂,溶剂量刚好使样品全部溶解。也可事先按实验结果加入适当比例的溶剂和样品,加热至沸腾使样品溶解,有时还需较长时间的回流。如果用水作溶剂,可在烧杯或锥形瓶里进行重结晶 如果采用有机溶剂,必须在锥形瓶或圆底烧瓶里进行回流,避免溶剂损失。一般应使溶剂过量 5%～20%,以免热过滤时因温度降低和溶剂挥发而使晶体过早析出。如果样品因含杂质而带有颜色,可加入适量(2%～5%)活性炭脱色,此法特别适用于吸附少量高聚物、树脂状杂质和其它反应副产物。

(2)热过滤　待提纯样品的热饱和溶液往往遇冷即析出晶体,所以必须趁热过滤,以除去不溶性杂质。热过滤时,可将漏斗放入保温套中保温过滤,也可将漏斗、吸滤瓶预热。热过滤过程中应尽量避免析出晶体。如果有晶体

析出，将滤液转移至锥形瓶中加热至全溶，再缓慢冷却，必要时可补加少量溶剂。热过滤应尽量快速进行，并可适当减压抽滤，但压力不能过低，以免溶剂挥发损失甚至沸腾。如果样品中没有不溶性杂质，可以不进行热过滤。

(3)析出晶体、过滤与干燥　热过滤后将澄清的滤液静置结晶。不宜骤冷、搅拌或振动，以免晶体过细，混入杂质。也不宜使晶体过大，导致结晶中含有溶剂或夹带杂质。如果晶体很难析出，可适当蒸发溶剂，用冰水浴冷却、用玻璃棒摩擦器壁或放入少量该样品的结晶作为诱发结晶的晶种以促使晶体析出。然后过滤，用少量新鲜溶剂洗涤。最后，选择适当的干燥方法干燥，并分析晶体的纯度。

(三)升华

对于某些蒸气压较高(大于 200Pa)而所含杂质蒸气压很低的固体化合物，可采用升华的方法进行提纯，即直接蒸发固体化合物并重新结晶析出。升华可得到高纯度化合物，这对于制备高纯试剂以及合成某些用量小、质量要求高的中间体、医药和助剂等精细化学品具有重要意义，尤其是用于提纯易潮解或在溶剂中易发生缔合、离解的高活性物质。

一般极性较弱并且具有高度对称结构的固体物质的蒸气压较高。表 3－3 列出了一些固体化合物的蒸气压及熔点。

表 3－3　一些固体化合物在熔点时的蒸气压

| 化合物 | 熔点时蒸气压/Pa | m.p./℃ | 化合物 | 熔点时蒸气压/Pa | m.p./℃ |
|---|---|---|---|---|---|
| 樟　脑 | 49320 | 179 | 苯甲酸 | 800 | 122 |
| 碘 | 12000 | 114 | 对硝基苯甲醛 | 1.2 | 106 |
| 萘 | 933 | 80 | 蒽醌 | 250℃升华 | 381 |

升华发生在固体表面，因此，样品应研磨得很细，使其具有较大的比表面积。升华的速度应适当，过快易形成微晶，产品纯度降低 过慢则很难收集到较多的升华物质。实验中常通过调节温度、压力以及待升华物与冷却面之间的距离来控制升华速度。

最简单的升华装置如图 3－14(a)所示。在蒸发皿上放入待提纯物，上面盖一张穿有密集小孔的滤纸，以防止升华物返回蒸发皿。滤纸上倒置一个比蒸发皿直径略小的玻璃漏斗，在漏斗顶部塞上棉花或玻璃毛，以防蒸气逸

出。缓慢加热蒸发皿至适当温度，一定时间后升华物就凝结在滤纸和漏斗壁上，用刮刀刮下得到纯产品，常压升华还可采用图 3－14(b)和(c)所示的装置。

许多常压下难以升华的物质减压后易升华，而且可显著降低升华温度，因此，减压升华更为常用。其装置如图 3－14(d)和(e)所示。装置(d)可有效防止升华后的物质落回并避免沾污，尤其适用于半微量操作。

## 三、过滤与离心分离

过滤和离心分离是分离固液混合物的重要方法，即可从液体中除去固体杂质，也可从溶液中收集固体物质。过滤可分为常压、减压及加压过滤三种。离心分离还可用于液－液分离和液－固分离等。在精细化工实验中，反应后处理、原料提纯以及产品精制均需采用过滤和离心分离技术。

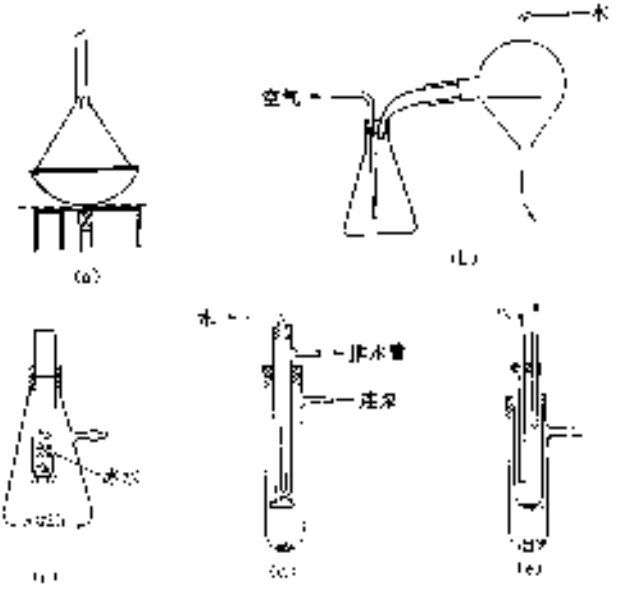



图 3－14　升华装置

### (一)过滤介质

常用的过滤介质包括滤纸、玻璃砂层、滤布以及助滤剂等。在实际应用中依据过滤条件和待滤物料的性质选择不同的过滤介质。其中，滤纸可分为定性滤纸和定量滤纸。定量滤纸是预先用盐酸和氢氟酸处理过、除去了大部

分杂质的滤纸，灰分极少，主要用于定量分析。实验中一般常用定性滤纸。根据细孔大小滤纸分为“粗”、“中等”、“较细”和“细”四种规格，可根据需要选择。

采用锥形漏斗过滤时，滤纸可折成滤锥〔如图 3－15(a)所示〕或折成槽纹滤纸〔如图 3－15(b)所示〕。滤锥表面光滑，容易收集固体，但滤纸的利用率低，过滤速度慢。槽纹滤纸过滤速度快，但不易收集固体，适用于除去不溶性固体杂质的过滤，如重结晶时热过滤和活性炭脱色等。

对于强腐蚀性液体的过滤需用玻璃砂或耐酸漏头，如图 3－16 所示。其滤层是由均匀多孔的玻璃砂制成，具有很强的耐腐蚀性能，但不适于过滤强碱性液体。过滤后用刮刀刮下固体，滤斗用洗液或强酸浸泡洗净。

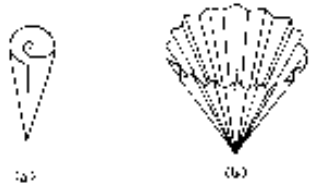


图 3－15　滤纸的折叠方法

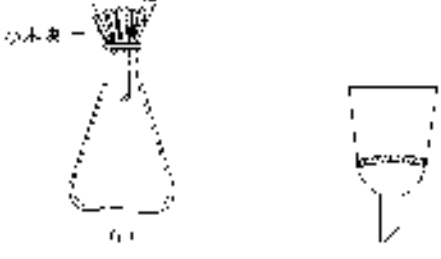


图 3－16　玻璃砂漏斗

当滤液中的固体颗粒很细时，采用硅藻土、石棉丝、玻璃毛等助滤物质可避免固体微粒穿过或堵塞过滤介质，也可用滤布代替滤纸，因为滤布具有机械强度高、易收集团体物质、可重复使用等优点。滤布材料经常采用聚丙烯、尼龙布等。

(二)重力过滤法

重力过滤(即常压过滤)是借助重力使液体通过过滤介质滤出的方法，一

般采用锥形玻璃漏斗，如图 3－15(c)所示。重力过滤法简便易行，但过滤速度慢。重力过滤时滤纸的边缘要比漏斗的边缘低 5～15mm，防止液体外溢。同时滤纸应贴紧漏斗内壁。倾倒液体时液面应低于滤纸边 2～3mm。为加快过滤速度，可先将上层清液倾出，再过滤残渣。洗涤时也可采用这一方法，每次加入洗涤剂后静置或离心分离，先倾出清液，最后转移、过滤固体。

(三)减压过滤

减压过滤也称为抽滤或真空过滤，具有过滤速度快、处理量大的特点。减压过滤的装置由真空泵、缓冲瓶、布氏漏斗和吸滤瓶组成。缓冲瓶可调节压力大小、使压力稳定，并可防止真空泵中的水倒吸进吸滤瓶或者滤液进入真空泵。过滤少量物料可采用图 3－17(b)或(c)所示的装置。对于熔点低或重结晶时需低温析出的物质应进行低温过滤，可采用图 3－17(d)所示的装置。

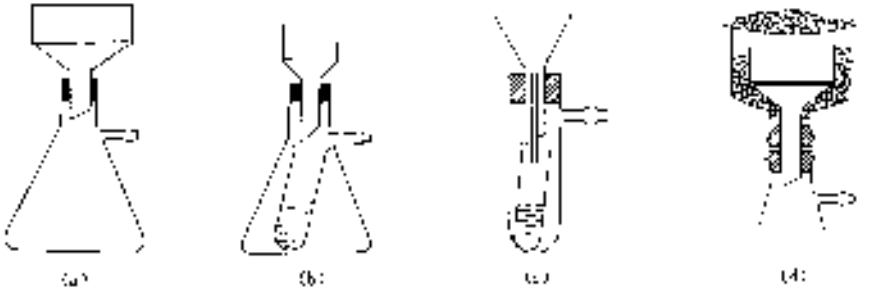


图 3－17　减压过滤装置

减压过滤的过程如下：将圆形滤纸放在布氏漏斗上，润湿后压平并抽气使滤纸贴紧在滤板上。倾倒物料进行过滤。过滤后压紧滤饼，直至无滤液滴出，用少量溶剂洗涤。卸下吸滤瓶，关闭真空泵。将滤饼转移至表面皿、托盘或厚纸上，用少量溶剂润湿，取下滤纸，干燥滤饼。减压过滤过程中应该注意，漏斗的大小要适中，滤饼不宜太厚，以防吸滤和洗涤不匀；过滤速度要适当，过快时易形成裂缝，不利于洗涤；必要时应将滤饼打浆洗涤。

(四)热过滤

对于随温度降低而易结晶析出的悬浮物料，应采用保温过滤。常压热过滤时尽量使用茎短且粗的漏斗，以防结晶析出，堵塞漏斗。减压热过滤时压力不要太低，而且必须接缓冲瓶，如有必要可用冰水浴冷却缓冲瓶。为防止

溶剂蒸发及热量散失,热过滤时还应将漏斗口用表面皿盖住,并将吸滤瓶置于适当温度的热浴中保温。常用的热过滤装置如图 3 – 18 所示。其中图 3 – 18(c)为改进装置,具有操作方便、快速、不堵塞滤纸和漏斗,减少溶剂用量以及物料损失少等优点;而且它可以代替索氏萃取器,提高萃取温度,使萃取效率提高 1 ~ 2 倍。

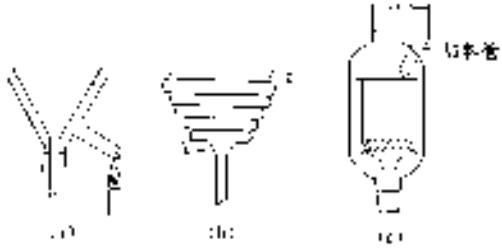


图 3 – 18　热过滤装置



图 3 – 19　简易自动过滤装置

(五)其它过滤方法

(1)简易自动过滤装置　装置如图 3 – 19 所示,细口瓶 A 盛有待过滤悬浮物料,橡皮塞 B 上连有两根细玻璃管 C 和 D。可通过调节 A 与漏斗 E 的高度以及管 C 插入漏斗 E 中的深度控制供液量。管 C 下端的出口比滤纸上沿稍低一些,但略高于 D 管出口。这样,通过管 C 间断地补充空气以调节细 D 瓶 A 内 D 管下端与其出口处的压差,使液体流出或停止。使用时先用打气球从上端吹气,使细口瓶 A 内压力升高,液体经管 D 流入漏斗,形成虹吸后即可自动供液。此装置特别适用于含少量沉淀的大量液体的过滤。

(2)处理少量沉淀的过滤管　通过滤纸过滤,在转移滤饼时难免造成沉淀物损失。尤其是沉淀量较少时,沉淀物附着在滤纸上无法取下。采用图 3 – 20 所示的装置可避免沉淀损失。图中过滤管 E 是外径为 6 ~ 10mm 的玻璃管,一端稍加收缩呈喇叭口。A 是过滤管 E 喇叭口上的玻璃棉或熔结了一小片烧结玻璃的过滤片。B 是套在管口处的软质橡胶管,便于过滤管 E 与容器底部接触,使沉淀集中。C 是滤液容器。操作时适当减压,由过滤管 E 吸出滤液,固体则留在试管 D 中。还可加入洗涤液洗涤沉淀。最后,固体可与过滤管一起进行下一步处理或直接干燥。



图 3 – 20　过滤管

(3)微量物料的加压过滤装置　遇到微量悬浮液需过滤时,采用图 3 – 21 所示的注射器进行加压过滤可避免常规减压过滤造成的溶剂蒸发或发泡损失。注射器应选用直径较小的,如医用 2ml 注射器可加压至 1MPa 过滤管可由直径 5mm 的玻璃管烧制而成。过滤材料可采用石棉丝。将长的石棉丝在过滤管中填充至约 5mm 厚,再将短石棉丝与水拌和后用水冲洗到长石棉丝上,然后抽真空使其形成薄而致密的过滤层。

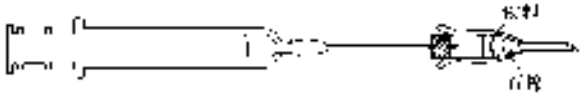


图 3 – 21　微量物料的加压过滤装置

(六)离心分离

将盛有悬浮液物料的离心管放在离心机中高速旋转,受离心力作用,沉淀聚集在管底,清液留在上层,从而达到固液分离。离心分离主要适用于分离少量物料,特别是沉淀微细难以过滤的物料。使用时将装有试样的离心管对称地放在离心机套管中,管底衬以棉花。操作时应缓慢加速,而目不能强制离心管停止旋转。离心分离后,用毛细吸管小心地将清液吸出。必要时可

加入洗涤液洗涤，继续进行离心分离，直至分离效果令人满意为止。分离后的沉淀可直接在离心管中抽真空或加热干燥（如图 3－22 所示）。

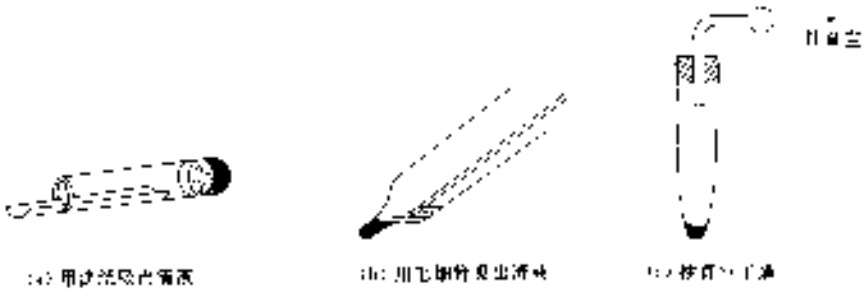


图 3－22　离心分离后物料的处理

一般固体有机物的密度较小，离心分离时要求转速较高。目前已采用各种超速离心机，用于密度相差极小的液－液、液－固分离，并可用于分离和提纯病毒、DNA、核糖核酸和脂蛋白等。此外，各种大容量离心机（如规格为 4ml × 250ml、4 × 400ml 的离心机）也已在实验室中得到广泛应用。

# 第四节　萃取技术

从固体或液体混合物中分离所需要的化合物经常采用萃取的方法。它是利用化合物在两种不互溶（或微溶）的溶剂中（或两种固体物质在同一溶剂中）溶解度不同以分离混合物中组分的方法。萃取是精细化工实验基本操作之一。

## 一、萃取原理

一种物质在两种互不相溶的液相中的分配符合能斯特分配定律：

$$c_A / c_B = K$$

式中，$c_A$、$c_B$ 分别为萃取剂和被萃取溶液的物质的量浓度；$K$ 为分配系数。上式说明该物质在两相中的浓度之比为常数 $K$。一般 $K$ 值近似等于该物质单独在两相中的溶解度之比，它取决于温度以及溶剂和被萃取物的性质，而

与物质的最初浓度、物质与溶剂的质量无关。

从上式可以看出，只有一种物质在两种溶剂中的溶解度之差很大时萃取才是有效的。当 $K \geqslant 100$、所用萃取剂的体积与原溶液体积大致相等时，一次简单萃取可将 99% 以上的该物质萃取至萃取剂中；而当 $K < 100$ 时，必须用新鲜溶剂多次萃取才能达到要求。另外，分离的难易程度可用分离系数 $\beta$ 表示：

$$\beta = K_1 / K_2$$

式中，$K_1$、$K_2$ 为两种物质的分配系数。当 $\beta \geqslant 100$ 时，一次萃取即可达到令人满意的分离；而当 $\beta < 100$ 时，必须进行多次萃取或采用液相色谱、薄板色谱或纸色谱等分离方法。

多次用少量溶剂萃取比用总量相同的溶剂一次萃取的效果好，尤其是当分配系数较小时效果更好。一般有：

$$W_n = W_0 \left(\frac{KV}{KV + S}\right)^n$$

式中，$W_n$ 为 $n$ 次萃取后原溶液中所剩被萃取物的质量；$W_0$ 为被萃取物的总质量；$V$ 为原溶液的体积；$S$ 为加入萃取剂的总体积；$K$ 为分配系数。通常萃取次数 $n$ 取 3 ~ 5 为宜。当 $n \geqslant 5$ 时，再增加萃取次数，$W_n$ 值变化很小。

## 二、萃取剂的选择

萃取剂必须易溶解被萃取的物质，而且不溶或微溶于被萃取物质所在的溶液（原溶液）。萃取剂对原溶液中所含有的其它物质溶解度很小，而且萃取后易从萃取剂中将被萃取物分离出来。另外，萃取剂最好与原溶液密度相差较大。常用的萃取剂有水、石油醚、二氯甲烷、氯仿、四氯化碳以及乙醚等。混合溶剂的萃取效果常比单一溶剂好得多，乙醚 – 苯、氯仿 – 乙酸乙酯（或四氢呋喃）都是良好的混合溶剂。当从水相萃取有机物时，向水溶液中加入无机盐能显著提高萃取效率，这是由于分配系数发生了变化。对于酸性萃取物应向水溶液中加入硫酸铵；对于中性和碱性萃取物直用氯化钠。

实际应用中常采用一些可以与被萃取物反应的酸、碱作为萃取剂。例如，用 10% 的碳酸钠水溶液可以将有机羧酸从有机相萃取至水相，而不会使酚类物质转化为溶于水的酚钠，所以酚类物质仍留在有机相。但用 5% ~

10%的氢氧化钠水溶液却可以将羧酸和酚类物质一起萃取到水相。另外,用5%～10%稀盐酸可以萃取有机胺类化合物,而且加碱中和后又析出有机胺类化合物,这种方法也常称作洗涤。应当注意的是,有机酸的碱性水溶液或有机碱的酸性水溶液对于中性有机化合物具有一定的溶解度,必要时必须用有机溶剂反提(至少两次)以保证萃取产品的纯度。此外,还可以加入螯合剂、离子对试剂等进行螯合萃取和离子缔合萃取,这种方法具有很高的选择性。

## 三、萃取步骤

实验室的萃取操作通常在分液漏斗中进行。将待萃取的溶液倒入分液漏斗中,加入萃取剂,塞紧塞子。轻轻旋摇后,右手握住漏斗颈,食指压紧漏斗塞,左手握在放液的活塞处,拇指压紧。将漏斗放平或大头向下倾斜,轻轻振荡(见图 3－23 所示),然后开动活塞放气。反复振荡、放气后静置分层,将下层液体放出,上层液体由上口倾出。静置分层时,应小心辨认水层和有机层,因为有机层既可能在上层,也可能在下层。



图 3－23　萃取操作

有时需要对待萃取体系进行适当的预处理。例如,以高锰酸钾在吡啶－水介质中氧化侧侧芳烃时,生成的酸以钾盐形式存在,为了用水把它从大量的二氧化锰悬浮液中萃取出来,应先彻底蒸除吡啶。否则,吡啶将进入萃取液,酸析时造成产品的溶解损失。同样地,当以有机溶剂对反应产物进行萃取时,必须从反应系统中蒸除水溶性溶剂,如低级醇及四氢呋喃等。

有些萃取体系两相密度相差较小或形成稳定的乳浊液而难以分层,可将分液漏斗在水平方向上缓慢旋摇以消除界面上的泡沫;也可通过过滤除去引起乳化的树脂状或粘液状悬浮物;在有机层中加入乙醚(使有机层密度减小)或在水层加入氯化钠、硫酸铵和氯化钙等无机盐(使水层密度增大)也可促使分层;有时改变 pH、离心分离和加热等也可破坏乳化。

萃取过程中,由于两相内存在溶解热、反应热以及溶剂化热,有机溶剂易于受热挥发,如果不注意可能导致事故发生。对于乙醚、二氯甲烷等低沸点溶剂,必须先将被萃取液冷却至较低温度后方可倾入。而且加入后不能立即振荡,应慢慢翻转漏斗,随即开启旋塞卸压。此后振荡的激烈程度也要逐渐加强。在用碳酸盐或碳酸氢盐萃取强酸时,更应该注意经常释放产生的二氧化碳气体。如果预计气体生成量较大,最好先将有机相和水相在烧杯中混合,再转入分液漏斗。

为分离出已萃取至萃取剂中的产物,可采用蒸馏、蒸发溶剂及酸碱中和等方法。从有机相中分离出溶质后,往往需加入硫酸镁、氯化钙及硫酸钠等干燥剂进行干燥。

## 四、其它萃取方法

### (一)从固体中提取物质

根据固体混合物中各组分在某一溶剂中溶解度的不同,可利用萃取的方法使组分分离。实验室常采用索氏革取器〔见图 3 – 24(a)〕。提取前,将滤纸卷成筒状,其直径略小于提取筒的内径,一端用线扎紧 或将滤纸卷成一端

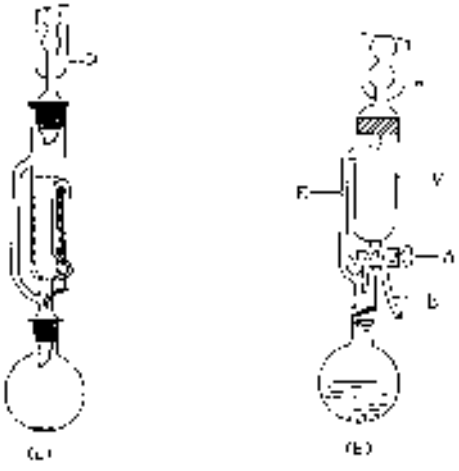


图 3 – 24　从固体中萃取物质

封口的杯状 ;也可采用粗玻璃管,底端用滤纸封住。将物料研细装入纸筒,放入提取筒中。烧瓶中加入溶剂和 1 ~ 2 粒沸石,加热至沸腾并回流。当提取筒内液面超过虹吸管上端后,提取液自动流入下端烧瓶中。保持回流数小

时,直至大部分可溶解物质被提取出来。

使用图 3 – 24(b)所示的分离管 V 可使萃取操作连续进行。通过控制活塞 A 和回流速度以调节分离管 V 内的液面,使萃取液不间断地流回到烧瓶中,萃取效率适当提高。萃取完毕,关闭旋塞 A,继续蒸发溶剂到分离管 V 中,并通过管 B 放出,使被萃取下来的物质富集于烧瓶中。此装置还可用于水蒸气蒸馏或用作分水器。



图 3 – 25　热逆流提取装置

1 – 热逆流提取器;　2 – 虹吸管

图 3 – 25 所示的热逆流提取器不仅使萃取过程连续化,而且提高了萃取温度,使提取效率大大提高,尤其适用于从固体样品中提取微量组分。热逆流提取器是一种类似冷凝管的双层管,外层管内径约为 6cm,长约 30cm,下部有蒸气入口 A,上部有蒸气出口 B。内管内径为 4.5cm,长 27cm,下部有溶剂入口 C,上部有提取液出口 D。内管下部装有玻璃丝或石棉,中部装固体样品,顶部装有一层细沙,以防止固体物料泛出。

热逆流提取器的工作原理是:三口烧瓶中的溶剂经虹吸管(2)导入提取

器内管。通过旋夹(1)调节流速,以保证物料与溶剂有充分的接触。溶剂自下而上对固体物料进行动态连续提取,浓度不断增大,直至出口 D,流入烧瓶。不断加热烧瓶,溶剂蒸气由 A 进入提取器外管,使内管保温,再由出口 B 经 Y 型管导入冷凝器,被冷凝的溶剂由管(2)流回烧瓶,完成一次循环。用此装置提取黄芩很中的黄芩甙,不仅提取效率高、速度快,而且提取液澄清透明,效果很好。

(二)连续液 – 液萃取

借助图 3 – 26 所示的穿流器,用少量萃取剂就可以对液体进行连续萃取,图中(a)、(b)分别适用于萃取剂比萃取液的密度小或大的情况。萃取剂被连续蒸发、冷凝后经过一个多孔的分布器以细流分布状态穿过被萃取的溶液,然后经溢流管回到烧瓶。应该注意到,由于液体受热膨胀,采用轻质萃取剂时,不能把下层液相装至溢流管处,以防流入蒸馏烧瓶。采用重质萃取剂时,在加入被萃取液之前应先加入少量萃取剂,否则少量未被革取的液体会被压入烧瓶。



图 3 – 26　连续液 – 液萃取

(三)超临界流体萃取技术

超临界流体(SCF)是指在操作压力和温度均高于临界点时,密度接近液体,而扩散系数和粘度均接近气体的物质(或混合物)。SCF 的性质介于气体

和液体之间,具有优异的溶剂性质,可用于提取有用组分或脱去有害杂质。最常用的 SCF 是二氧化碳、水、甲苯等。SCF 萃取技术已广泛应用于食品工业、医药行业、石油化工、精细化工等的分离、提纯和浓缩等操作过程。

SCF 萃取的过程是:将原料经过除杂质、粉碎或轧片等一系列预处理,然后装入萃取塔中。固体物料的可溶解组分进入 SCF 相,并随之流出萃取塔。经过减压和调温,SCF 相密度降低,并选择性地分离萃取物的各组分。SCF 再经降温和压缩回到萃取塔循环使用。SCF 萃取装置由萃取塔、分离器、热交换器、压缩机及其它辅助设备组成。

目前,SCF 技术已用于石蜡烃、芳香族化合物及环烷烃同系物的分离精制,如从己内酰胺、已二酸、二甲基色胺(DMT)等的水溶液中回收有机物。此外,SCF 技术在分离醇 – 水共沸混合物、回收烷基铝催化剂、再生润滑油及活性炭等方面取得很大进展。SCF 技术在精细化工,尤其是在食品工业中的作用将越来越重要。

## 第五节　干燥技术

干燥技术是指通过加热、蒸馏、加入干燥剂等方法除去原料、有机溶剂、中间体或精细化学品中的水分和少量低沸点溶剂。如溶剂的除水精制、产品干燥以及溶剂、原料的保干等。常用的干燥方法包括自然风干、红外线干燥、加热烘干、真空干燥、分子筛脱水以及用干燥剂吸水等。干燥过程可分为气体、液体和固体干燥三种。

### 一、干燥剂

评价干燥剂的重要指标是干燥强度和干燥容量。干燥强度是指使待干燥体系干燥的程度,一般由干燥剂吸水后形成水合物的水蒸气压决定,水蒸气压越低,干燥强度越大。干燥容量是指单位重量干燥剂能够吸收的水量,干燥剂的分子量越小、形成稳定水合物后含的水分子越多,其于燥容量越大。对于金属钠、五氧化二磷、氧化钙等能与水起反应生成新化合物的干燥剂,干

燥容量由其与水反应的情况决定。另外，干燥剂颗粒大小、温度、干燥剂与体系的接触时间等也影响干燥效果。常用干燥剂的性能如表 3－4 所示。

干燥时，除要求干燥剂有足够高的干燥容量和干燥强度外，还要求干燥剂不能与被干燥物发生反应，而且易与干燥后的化合物分离。对于含水较多的体系，先采用蒸馏、加热或冷凝等方法除水，再使用干燥容量大的干燥剂，最后用高强度干燥剂干燥。

表 3－4 常用干燥剂的性能及应用

| 干燥剂 | 与水作用的产物 | 适　用　范　围 | 禁用范围 | 水蒸气压(20℃)/Pa | 备　注 |
|---|---|---|---|---|---|
| 无水氯化钙 | $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ | 烃、卤代烃、烯、酮、醚硝基化合物、中性气体 | 醇、胺、氨、酚、酯、酸、酰胺及醛、酮 | 26 | 吸水量大、作用快、效率低、价廉 |
| 硫酸钠 | $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ | 酯、醇、醛、酮、羧酸、腈、酚、酰胺、卤代烃、硝基化合物 | | 255(25℃) | 吸水量大、作用慢、效率低 |
| 硫酸镁 | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | 酯、醇、醛、酮、羧酸、腈、酚、酰胺、卤代烃、硝基化合物 | | | 比硫酸钠作用快、效率高 |
| 硫酸钙 | $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ | 烷烃、芳烃、醚、醇、醛、酮 | | 0.5 | 作用快、吸水量小、效率高 |
| 碳酸钾 | $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ | 酮、醇、酯、胺、碱性杂环化合物 | 酚及酸性化合物 | | |
| 浓硫酸 | $H_3O^+ \cdot HSO_4^-$ | 脂肪烃、烷基卤代物 | 烯、醚、醇及碱性化合物 | 0.65 | 效率高 |
| 氢氧化钾 | | 胺、碱性杂环化合物 | 醇、酯、醛、酮、酚及 | 0.3(KOH) | 快速、效率高 |
| 氢氧化钠 | | | 酸性化合物 | 19(NaOH) | |
| 金属钠 | | $H_2 + NaOH$ | 醚、烃、叔胺 | 卤代烃、醇等 | 效率高，作用慢干燥后需蒸馏 |

| 干燥剂 | 与水作用的产物 | 适 用 范 围 | 禁用范围 | 水蒸气压(20℃)/Pa | 备 注 |
|---|---|---|---|---|---|
| 五氧化二磷 | $H_3PO_4 \cdot HPO_3$ $H_4P_2O_7$ | 醚、烃、卤代烃、腈、二硫比碳 | 醇、酸、胺、酮、氯化氢、氟化氢、碱 | | |
| 氢化钙 | $H_2 + Ca(OH)_2$ | 碱性、中性、弱酸性化合物 | 对碱敏感的化合物 | | 效率高,作用慢<br>干燥后需蒸馏 |
| 氧化钙 | $Ca(OH)_2$ | 低级醇、胺 | | | 效率高、作用慢 |
| 氧化钡 | $Ba(OH)_2$ | | | | |
| 高氯酸镁 | | 气体 | 易氧化液体 | 0.07 | 适于化学分析 |
| 硅胶 | | 保干器中适用 | 氟化氢 | 0.8 | |
| 3A、4A、5A分子筛 | 物理吸附 | 各类有机物 | | 0.1 | 可再生回用 |

## 二、气体的干燥

对于氩气、氮气和氦气等化学惰性气体,可使其通过洗气瓶中的浓硫酸得以干燥。干燥装置如图 3 – 27 所示。作为干燥剂的浓硫酸的用量不超过洗气瓶体积的一半。

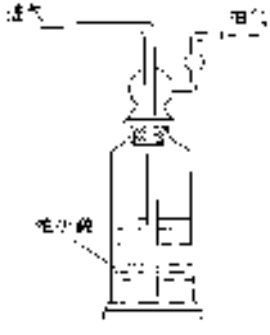


图 3 – 27 洗瓶干燥气体

如图 3 – 28 所示,气体也可在干燥塔内用固体干燥剂进行干燥。干燥剂

的颗粒大小要适当，过小则间隙太小，气体不易通过 过大则减少了干燥剂与气体的接触面积，影响干燥效果。对于易吸湿结块的干燥剂（如五氧化二磷），应掺混在石棉纤维、玻璃毛等惰性支撑物上，以保障气体畅通。



图 3－28　干燥塔

干燥气体

对于沸点较高的气体，还可用冷阱使水和其它可凝结的杂质冷凝而除去。常用的冷却介质包括冰/甲醇、干冰或液态空气等。由于水在 －70℃下蒸汽压仅为 0.2Pa，这种方法干燥效率很高，而且可避免气体被干燥剂沾污。

## 三、液体的干燥

液体的干燥主要有分子筛脱水、干燥剂干燥以及共沸蒸馏等方法。用干燥剂干燥时，将粉状干燥剂与液体混合，充分振摇，水分含量达到要求后将干燥剂滤出。分批加入干燥剂可提高干燥效果。由于干燥剂完全形成含水量、高的水化物的时间较长，要达到干燥要求，其实际用量应为理论用量的 5～10 倍。有时加入干燥剂后会形成水相，这是由于干燥剂吸水后形成的水溶液与原溶液不互溶造成的。可先将水相吸出，再加入新鲜干燥剂。

分子筛属于天然或人工合成的沸石型水合硅铝酸盐，具有多孔的骨架结构。骨架结构中具有孔径均匀的通道和排列整齐、内表面积相当大的孔穴。只有比孔穴孔径小的分子才能进入孔穴，从而使不同大小的分子得以分离。用分子筛除去有机溶液中的水分是实验室中常用的方法。分子筛包括 3A、4A 和 5A 三种型号，其孔径分别为 0.32～0.33nm、0.42～0.47nm 和 0.49～0.55nm。它们脱水快、容量大，并可做成适宜的形状，只要在真空下或干燥空气中于 400℃加热即可再生。通常将分子筛散放于待干燥的液体中，充分振

摇，干燥一定时间后过滤分离。也可将分子筛装入干燥过的细长棉布袋，再放入待干燥的液体中，干燥后将袋子取出即可。

在精细化工实验中还经常采用共沸蒸馏法以除去液体中的水分，特别适用于干燥有机溶剂。向溶剂中加入另一种能与水形成较低沸点的共沸物的溶剂，加热蒸馏，使水分以共沸物的形式蒸出。例如在制备无水乙醇时，由于水、乙醇和苯三者形成共沸物，可在 95% 的乙醇中加入适量的苯进行共沸蒸馏。前段馏分为水、乙醇和苯的三元共沸物，然后乙醇和苯的二元混合物被蒸出，直至无苯后沸点升高，最后馏出物中占 99% 以上的为无水乙醇。

此外，由于金属钠、氧化钙、氢化钙和五氧化二磷等可与水反应生成稳定的化合物，而且具有很高的干燥强度，所以一些不与此类干燥剂作用的液体（如二氯甲烷、二硫化碳、乙腈等溶剂）可在这些干燥剂的存在下进行蒸馏，能够比较彻底地除去水分。例如，二氧六环经氢氧化钾充分干燥，再与金属钠加热回流 12h，使金属钠保持光亮。最后在金属钠存在下蒸馏，收集 101℃ 的馏分，可制得无水二氧六环。

## 四、固体的干燥

许多精细化学品，如医药、染料、颜料、助剂、洗涤剂、食品添加剂等对水分含量有一定的要求，必须进行干燥。实验中常根据被干燥物质的性质选择适当的干燥方法。

(1)自然风干　这是最简便、最经济的干燥方法。将滤饼压干，薄薄地摊开在滤纸上，盖上另一张滤纸，在空气中晾干即可。该方法干燥动力小，适用于熔点较低、对热不稳定且易干燥的物质，尤其是用于除去固体中的乙醚、丙酮等低沸点溶剂。

(2)加热干燥　对于热稳定的固体物质，可放在烘箱内烘干。加热温度应至少低于待干燥物熔点 20～30℃，以免变色或分解。一般电热烘箱的温度波动范围为 5～10℃，升温时的余热会使温度超过预定温度，所以应调节至温度相对恒定时再放入待干燥物。尽量避免放入太湿的待干燥物，以防对烘箱造成锈蚀。另外，也可采用红外灯或专用的红外线加热烤箱，该法具有穿透性强、干燥速度快等优点。

(3)干燥器内干燥与保干　不宜加热、含水量少且较难干燥的固体物料

可在干燥器中进行干燥。常用的干燥剂有氯化钙、硅胶等。干燥器也常用于酸酐、甘油、五氧化二磷等易吸潮物料的保干。真空干燥器比一般干燥器的干燥强度大得多。如图 3 – 29 所示，真空干燥器底部放有干燥剂，瓷板上放置待干燥物。干燥过程中，由顶部活塞抽真空使系统内达到一定的真空度，关上活塞，放置一定时间。在通入空气时，应尽量缓慢，以免空气吹散被干燥的物质。如果一次干燥不能达到要求，可以重复以上操作。



图 3 – 29　真空干燥器

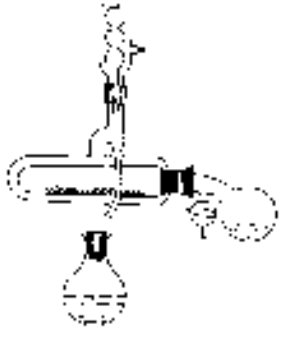


图 3 – 30　真空干燥枪

(4)减压恒温干燥枪干燥法　此法效率很高，特别适于干燥少量样品。干燥枪如图 3 – 30 所示。使用时将样品放在夹层内，连接盛有五氧化二磷等干燥剂的曲颈瓶，然后抽真空、关闭活塞，并加热溶剂至回流，使溶剂的蒸气充满夹层的外层。这样，样品就在恒温减压下被干燥。干燥过程中应每隔一定的时间抽真空，以保持真空度。

(5)气流干燥法　有些固体物料用常规的干燥方法容易引起微细粒子聚集、结块，难以粉碎。而一些精细化工产品，如颜料、医药等，需要在高度分散

状态下使用,这就要求产品干燥后容易再分散。采用气流干燥法可在干燥的同时将产品粉碎,避免固体粒子聚集。目前此法已在实验室中采用。气流干燥过程如下:在一个细孔圆盘上放有直径为 3 – 5mm 的玻璃珠和瓷珠,在圆盘底部向上鼓风,使小球在上面呈流化状态。待干燥的浆状物料由顶部逐渐加入。随水分的蒸发和气化以及小球之间的滚动、挤压,浆状物料被干燥成细粉状,被热风吹出,进入旋风分离器分离。最后,干燥好的细粉落入容器中。整个干燥过程连续进行,可通过调节风量、风温、加料速度以及换用不同规格的旋风分离器等达到不同的干燥和粉碎效果。

与气流干燥法原理类似,旋转闪蒸干燥法是在不断搅拌、粉碎的同时,蒸发物料中的水分。干燥后的产品颗粒微细、容易分散。此法也已应用于精细化学品,如染料、颜料、医药等的干燥。

## 第六节　气体的导入与计量

在精细化工实验中经常遇到有气体参与的反应与操作,如催化加氢、以氯气进行氯化、三氧化硫磺化以及水蒸气蒸馏、惰性气体保护反应等。气体的导入与计量直接影响反应的正常进行。

常用的氮气、氩气、氦气、氢气、氧气、氯气、二氧化硫等气体一般贮存于特制的高压钢瓶中,钢瓶上附有特定的标志。其中贮存氢气、一氧化碳、甲烷等易燃易爆气体的钢瓶的封闭螺纹是左向的(即左闭右开),而贮存其它气体的是右向的。钢瓶上还配有减压阀,以便调节和测量压力。减压阀的开关与常规阀门相反,也是左向的。有时可用氧气袋或图 3 – 31 所示的装置来贮存和移取少量气体,从上端漏斗不断加水将气体由出口排出。

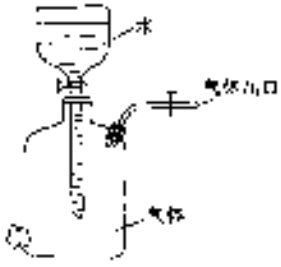


图 3－31　贮存和
移取少量气体

一些实验中会产生或逸出有刺激性的气体，如氯化氢、溴化氢、硫化氢等，必须使用气体吸收装置进行吸收。常用的气体吸收装置见图 3－32 所示，其中(a)用于吸收少量气体，漏斗可略微倾斜；(b)使气体通过玻璃管鼓泡吸收，如果发生倒吸应及时采取措施；(c)可快速吸收大量有害气体，水自上端流下，并在恒定的平面上从吸滤瓶支管溢出，引入水槽，粗玻璃管应恰好伸入水面，被水封住。

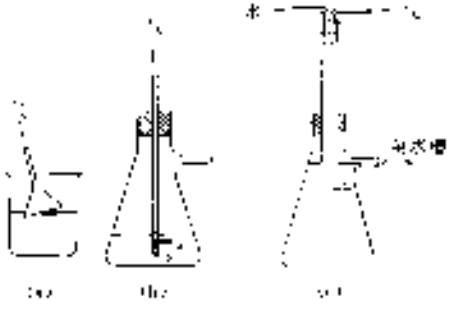


图 3－32　气体吸收装置

## 一、气体的导入

气体导入时，先流经缓冲瓶以使压力稳定。气体再经过一个安全瓶，其体积应该能够容纳全部反应液，有时还需连接气体净化装置。气体导入反应液时，一般应将导管伸到液面以下。为了使气体在液体中很好地分散，可以通过多孔的玻璃板导入气体。

如果有固体析出(如水蒸气蒸馏时析出固体产品)或反应液中含有固体颗粒，容易堵塞导气管口。这时可采用直径较大的导气管，或者仅仅增大导

气管末端的直径。例如把一个直形干燥管用胶管连接到导管上〔见图 3－33(a)〕;也可采用图 3－33(b)所示的装置,当导气管被堵住时,用细玻璃棒捅开而不必打开装置。

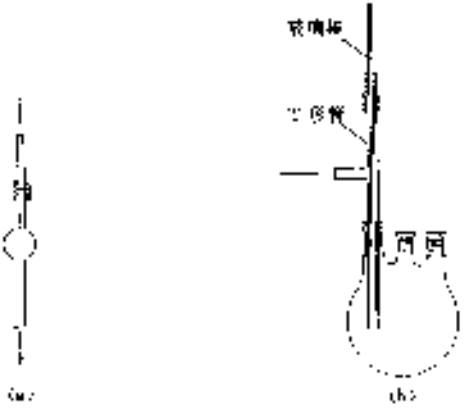


图 3－33　气体导入装置

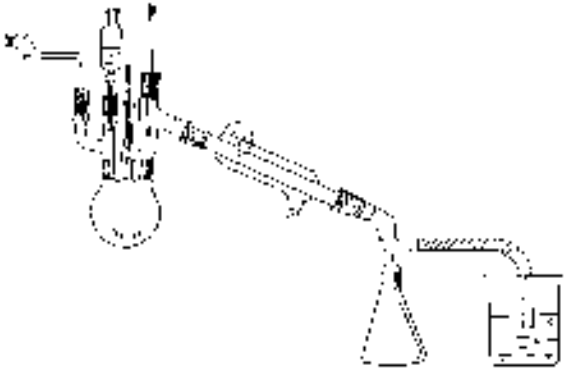


图 3－34　气体保护反应的装置

在导入气体的过程中会出现正压或形成负压,发生液体倒吸或气体逸出,所以应安装安全装置。例如,进行反应或处理对空气敏感的物料时,需用惰性气体保护(如图 3－34 所示)。这样既可以使系统维持一定正压,又可以在出现负压时使外界空气不能进入。为此需要一个调压的液封装置,可以在惰性气体出口处接上单向通气管,并将其伸入水中。如图 3－35(a)所示,通气管的制作方法是将一个薄的橡皮膜 C 绷紧在端面磨平的玻璃管 A 上,橡皮膜 C 的外面再套上一小段乳胶管 B(内径 5mm、外径 7mm),然后用针刺出

四个小孔(如 D 所示)。当体系内形成负压时,水不能进入,也不会使系统内压力过高。这种通气管还能用于吸收气体。

采用上述通气管仅适于压力变化较小的情况。

压力变化较大时可采用呼吸式液封管。如图 3－35(b)所示,液封管由液体室 A 和缓冲室 B 组成(A 管长度以 60～80cm 为宜)。D 是细长玻璃管,C 处开有小孔。对于只需保持微弱正压而不出现负压的系统,将 E 管连接在系统的旁路上,作为进气管。A 内装有液体石蜡,系统的压力由 D 管内升起的液柱高度显示。当压力超过 D 管高度所限范围时,A 中液体被压入 B 室,气体由 C 孔和支管 F 排出。压力恢复平衡后,B 中液体经 C 孔流回 A 管,恢复正常工作,而空气不会进入该系统。

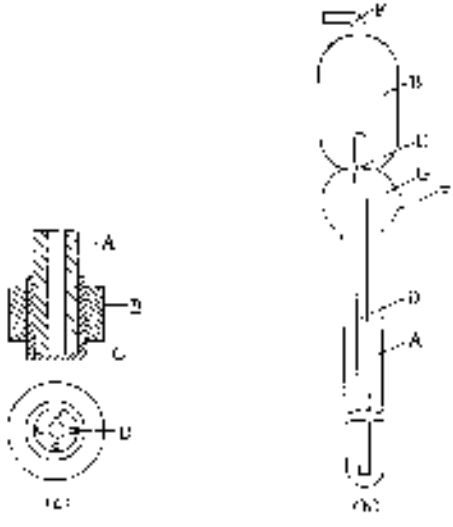


图 3－35　液封装置

(a)单向通气管　(b)呼吸式液封管

正压较高时,将支管 F 与反应系统支路连接,作为进气管。在 A 中放入水银,当系统正压超过限定范围时,气体从 D 管下端鼓泡,经支管 E 排出;而当系统产生负压时,水银沿 D 管上升。

## 二、气体的计量

气体的计量是指测量气体的体积或质量。实验中可把气体收集在有刻度的容器(如量筒、气量计)中,或用计量泵和气表等直接测量气体的体积。

也可采用流速计或转子流量计间接测得。对于反应生成的少量气体,可将其通入充满肥皂泡的带有刻度的玻璃管中,以肥皂泡薄膜上升的高度计量气体体积。采用图 3 – 36 所示的装置可以计量参与反应的气体体积。反应前移动平衡瓶使液面与贮气瓶液面持平,记下刻度。反应后再使两液面持平,读出另一刻度值。两数值之差为贮气瓶内气体消耗的体积。根据大气压、温度等可计算出气体的质量。

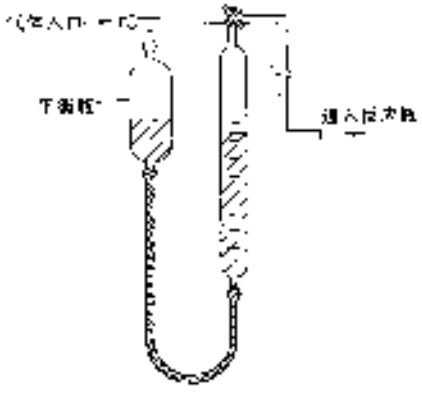


图 3 – 36　计量气体的平衡瓶

通过体积较大的气密注射器可以转移并计量少量气体,如图 3 – 37(a)所示。使用前向注射器的油槽中加入一小滴硅油或矿物油,再装上针管。然后采用图 3 – 37(b)所示的装置经过一个隔膜从钢瓶中吸取气体。先用气体冲洗系统,在针头仍处于隔膜内的情况下关闭注射器上的旋塞。气体注入反应系统时可先通过一个鼓泡器调压,打开旋塞使多余气体冒出。当针筒内压力与大气压相等时,将气体注入反应系统。此操作可重复进行。

图 3 – 38 所示的流速计,是根据 U 型管两端水银柱的高度差来计算气体流量的大小。通常在使用前用已知流量的相应气体进行校正,不同流量对压差作图,绘制标准曲线。使用时参照标准曲线由压差直接读出流量的大小。因为不同气体有不同的标准曲线,而且参照标准曲线要求气体流量必须稳定,所以在使用中有一定限制。

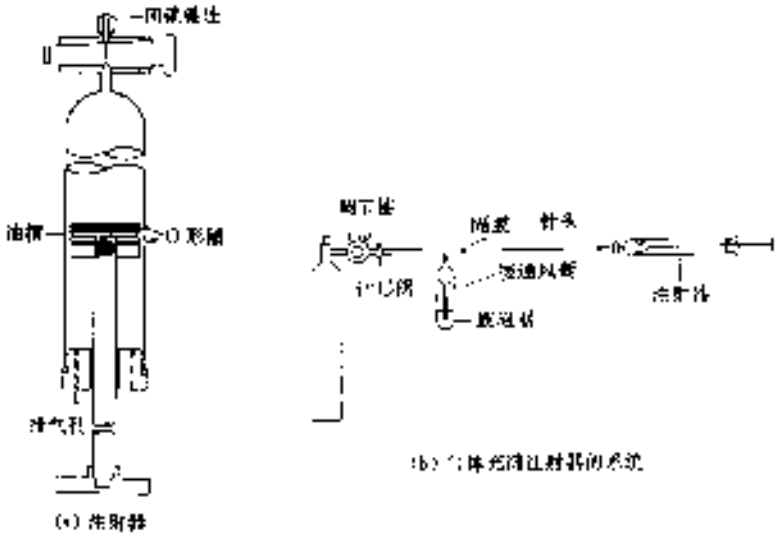


图 3－37　注射器移取气体

气体流量较大时,可采用转子流量计测量。但它不适于测量少量气体,而且测量精度低。

如图 3－39 所示,对于沸点较高的气体,如丁二烯、三氧化硫、氨气等,可在冷浴中使其凝结,再以液态计量。冷凝气体时,先用氮气冲洗装置,并在通氮气的条件下将刻度管冷却到足够低的温度。打开钢瓶阀门,使气体冷凝在刻度管内 ;也可迅速拆下刻度管,套紧、称重,再重新装好。使用气体时,撤去冷浴,让气体通过干燥的安全阱蒸发,进入反应瓶。

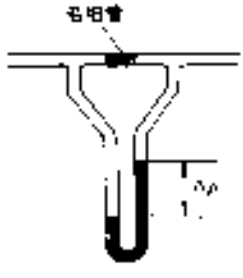


图 3－38　流速计

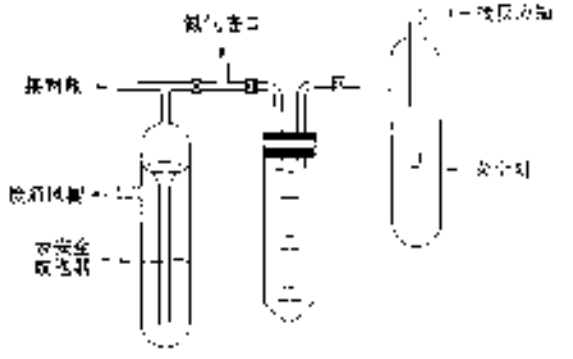


图 3－39　可凝结气体的计量装置

# 第七节　加压、减压操作

## 一、加压操作

在精细化工实验中经常遇到高温高压的反应，有时反应在所用溶剂沸点以上的温度下进行，有时以高浓度气体作为反应试剂，这些反应均要在密闭装置中于一定压力下完成。如果反应物料较少且压力较低，可采用封管；而反应物料较多、压力较高的操作必须在耐高压的压热釜中进行。

封管由耐压玻璃制成，反应温度可达到 400℃，压力达到 2～3MPa。将反应混合物用长颈漏斗小心地装入封管底部，至少留 75% 的剩余空间。将封管开口端熔封，放于管式炉中，然后调节温度、进行反应。反应结束，待封管冷却后取出。配戴好护目镜后，将封管上半部分截断，取出反应物。封管常用于化合物结构分析中的热裂解试验等方面。

在实验室中，利用压热釜进行高压反应比较安全，而且易于控制。釜体以高强度的镍铬不锈钢制成，具有良好的耐腐蚀性能。其工作压力为 9.8～29.4MPa，只有当实际耐压能力相当于工作压力的 2～3 倍时才能确保安全，而且常配有防爆膜。在压热釜中最好使用强力电磁搅拌，也可以采用振荡搅拌（即将小型压热釜上下或左右振荡）。如果采用机械传动搅拌，需要解决轴

与釜之间的动密封问题，而且使用压力不能太高，一般仅用于大型高压釜或反应物料粘度很大的情况。玻璃高压釜能直接观察反应过程，并可弥补不锈钢压热釜在耐腐蚀方面的不足，人们已设计制造了多种规格的玻璃高压釜。

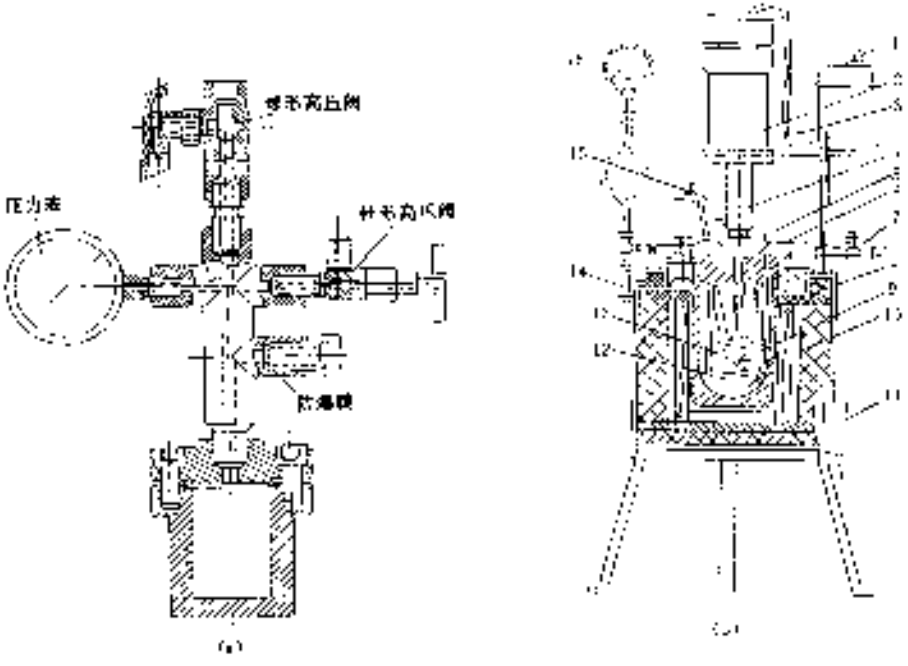



图 3－40　磁力搅拌式高压釜

1－电机；2－磁联轴器；3－测速线包引线；4－冷水夹套；5－装料口；6－釜盖；7－针形阀；8－釜体；9－加料管；10－加热炉；11－加热炉接线端子；12－冷却管；13－搅拌浆；14－安全阀；15－热电偶；16－压力表

图 3－40(a)所示为一种小型磁力搅拌式高压釜，釜体与釜盖通过‘O’型环密封。从顶部球形高压阀加入气体或液体反应物料，由侧面针形阀可以抽出或加入气体。高压釜采用油浴加热。在油浴下面安装磁力搅拌器，搅拌转子置于釜中，如果需要测温，可在釜盖钻孔，焊接不锈钢温度计套管，装配适当的热敏元件。这种装置简单实用，工作压力可达到 10MPa，特别适用于必须在无水无氧条件下进行的高压反应。

图 3－40(b)所示为一种磁力拖动搅拌式高压釜，容量较大(0.5～10L)，最高工作压力达到 20MPa。它的搅拌器被连接在一块永久磁铁上，当外面的磁铁被电机驱动后，封在釜内的搅拌器也随之被拖动，从而达到搅拌的目的。

釜上还配有压力表、热电偶、冷却管及安全阀等部件。

压热釜多用于催化氢化。下面以催化氢化为例介绍压热釜的使用过程。打开釜盖,放在支架上,将反应物、溶剂加入高压釜中,总液量不得超过釜容积的一半。加入催化剂,然后将釜体与釜盖的密封面擦拭干净,不得留有固体颗粒。盖上釜盖,拧紧螺母,用带螺母的紫铜导管把进气阀与钢瓶连接起来。由放气阀抽真空,排出釜内空气后,充氢气至釜压为 1.0 ~ 1.5MPa,关闭进气阀。观察压力计读数是否变化。如果变化,说明漏气,可用肥皂泡查出漏气处。先打开放气阀,抽真空排出釜内氢气,然后进行检修,排除故障。重复充氢气、排空三次可将釜内空气排净(也可用氮气驱除氧气,更为有效)。最后,按最高工作压力限制范围内分次充氢气,拧紧进气阀。注意压力表读数在几分钟内是否下降,如果读数不变,缓慢升温、搅拌,进行反应。实验结束,待压热釜完全冷却后,缓慢放压至常压,打开釜盖,处理反应物并清洗釜体及各部件。

压热釜必须放置在符合特殊要求的防火防爆实验室中,而且应备有必要的安全设施。加热反应时,还要保持通风良好,尽量避免无关人员在现场。实验内不应放置易燃易爆的溶剂和药品。漏气或有其它异常声响时,都应立即断电。严禁使用对压热釜有腐蚀性的气体或溶剂进行反应。

## 二、减压操作

前面介绍的减压蒸馏、真空干燥和抽滤均属于减压操作。这里主要对真空的产生、压力测量和真空操作中需注意的问题等加以讨论。

### (一)真空的产生

实际应用中,真空可分成以下的压力范围:“粗”真空(压力 1000 ~ 101325Pa)、“次高”真空(压力 0.1 ~ 1000Pa)和“高真空”(压力小于 0.1Pa)。实验中可用简易的水流喷射泵(见图 3 - 41)、循环水真空泵、油泵及空气泵等产生真空。水流喷射泵利用水高速射流时静压能转换为动能而产生真空,吸入的气体混入水中并随之排出泵外。简易的水流喷射泵价格低、操作简单。当水压较高、温度较低时,它可以产生 0.8 ~ 15kPa 的低压。但它耗水量很大,而且抽气量小,一般仅用于抽滤。

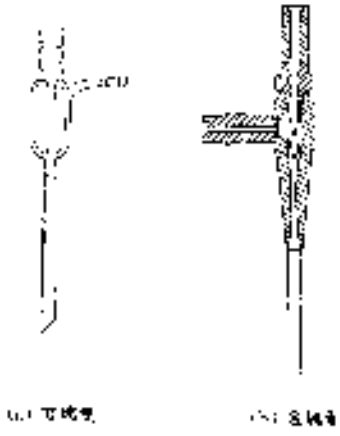


图 3－41　简易水流真空泵

循环水真空泵依据水在泵体内的离心运动产生真空。工作时泵体内需不断补充水，将水加至箱体内循环使用，并定期更换。真空泵长期不用时，将水排空并涂防锈油。循环水真空泵的真空度受水蒸气压的限制，温度越低真空度越高，压力可低至 0.5～1kPa。

油泵多为旋片式真空泵，可达到‘次高’真空。但使用时应避免易凝结的蒸气或腐蚀性气体进入泵体。油泵一般不能连续工作过长时间，否则易发热使油挥发。此外，应定期检修、及时换油。如果要获得‘高’真空，就必须采用油扩散泵或汞扩散泵。

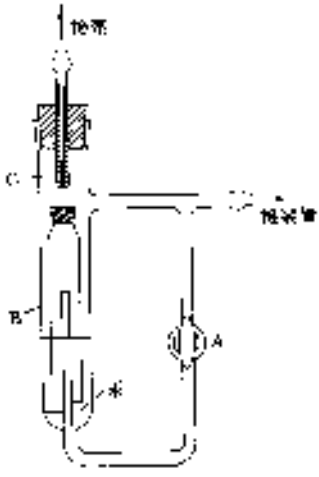


图 3－42　恒压器

要保持系统内压力恒定必须使用恒压器。如图 3－42 所示，恒压器主要部件是置于水银中的浮筒 B，它的上端装有一个软橡皮塞，开动真空泵，在预期的压力即将达到时，关闭旋塞 A，使浮筒 B 内气体与系统隔开，从而起到调节真空度的作用。当系统内压力降低到一定限度时，浮筒 B 内气体膨胀，使之上浮，将毛细管 C 封闭；当系统内压力上升，浮筒下降，使毛细管 C 畅通，系统内的气体被抽走，压力保持恒定。当压力恒定的要求较高时，可将多个恒压器串联使用。

(二)压力测量

实验室中常用装有水银的各种形状的玻璃管测量压力。这些压力计分为开口式和闭口式两种。如图 3－43(a)所示，开口式压力计是装有水银的 U 型管，一端通大气，一端连接待测压力系统。通常将压力计固定在装有标尺的木板上。为防止汞蒸发，可在两端汞柱上加少量煤油。实际应用时，根据两管水银柱的高度差 $\Delta h$ 计算系统内压力。一般管高为 80～100cm，可测量真空度和小于大气压力的正压。使用时应注意防止水银冲出管外。

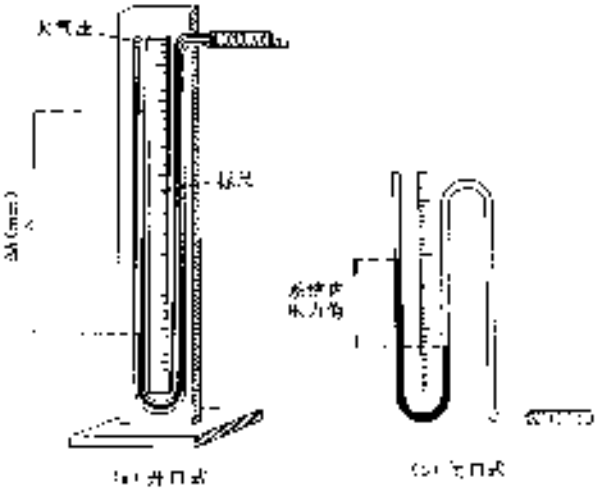


图 3－43　水银压力计

闭口式压力计是一端封闭的 U 型管，仅适用于测量真空度。如图 3－43(b)所示，管内装汞，在封闭端形成真空，压力接近于零。U 型管两端的汞柱高度差即为系统内的压力。一般管高 20～30cm，用于测量 0.1～2kPa 的压力。闭口式压力计结构紧凑、使用方便，但水银的装填比较麻烦。

由于玻璃管粗细不均、读数时易产生误差，上述两种压力计只能精确到 100Pa。如果要测量低于 100Pa 的真空，常采用麦氏真空规，它能够方便地测量 10Pa 以下的压力，测量低限为 10mPa。其原理是波义尔定律。图 3－44 所示的转动式麦氏真空规结构紧凑、使用方便。

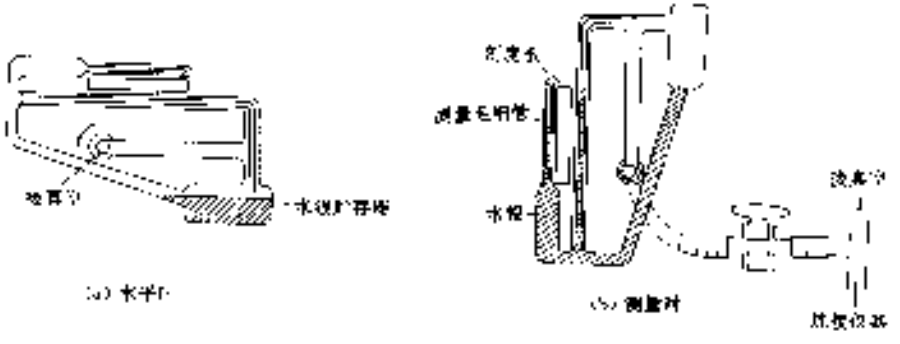


图 3－44　麦氏真空规

### (三)真空操作

实验室中进行真空操作时,为防止液体倒吸或压力计内水银冲出,应在真空泵和系统之间连接体积较大的安全瓶,如图 3 – 45 所示。安全瓶上连有通大气的胶管和螺旋夹,并可直接连接气压计。对于高真空操作,还必须在系统与泵体之间连接冷阱(见图 3 – 46),以保护真空泵。因为进行真空操作要求系统气密性好,所以常用真空脂涂抹装置的磨口接头,用胶管和橡皮塞连接玻璃管。而且实验前应检查是否漏气。

有时空气骤然进入被加热的装置,会形成有机物蒸气与空气的混合物,从而引起爆炸。所以操作结束后,应待系统冷却至适当温度再通大气,压力恢复正常后才能关真空泵。

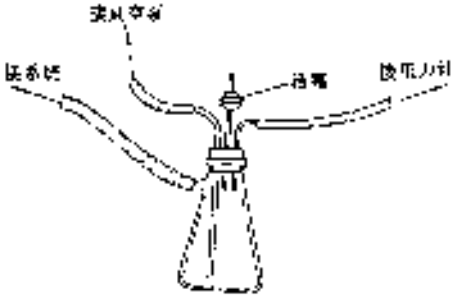


图 3 – 45　安全瓶

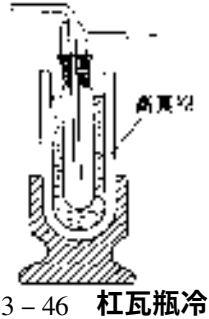


图 3 – 46　杜瓦瓶冷阱

# 第八节　加热、冷却和搅拌

## 一、加热

精细化工的各种反应与操作都必须在一定的温度范围内进行，必须通过加热和冷却来进行热量交换。加热可分为直接加热和间接加热，其中直接加热升温速度快，但容易导致加热不匀、局部过热。

实验中常用的热源包括酒精灯、煤气灯、电热板、电热套（温包）、电炉、烘箱、红外线加热器以及马福炉等，可依据反应和操作的特性选择。对于易燃易爆的有机溶剂严禁用明火加热 抽滤瓶、样品瓶、冷凝管等仪器不能直接加热。常用几种热源的最高温度如下：

| | |
|---|---|
| 酒精灯 | 1000 ~ 1200℃ |
| 煤气灯 | 700 ~ 1200℃ |
| 煤气吹管 | 1600℃ |
| 管式炉铂丝 | 1300℃ |
| 电炉 | 1800℃ |
| 烘箱 | 300℃ |

采用不同加热介质作为热浴，可以进行间接加热。这种方法加热均匀，温度易于控制。常用加热浴列于表 3 – 5。使用热浴时，被加热容器不能触及热浴的底部或器壁，热浴的液面应稍高于被加热容器内的液面。如果加热介质蒸发较快，应及时补充加热介质。

表 3－5　加热浴一览表

| 类别 | 加热介质 | 容器 | 使用温度/℃ | 注意事项 |
|---|---|---|---|---|
| 水浴 | 水 | 铜锅等 | ≤95 | 使用无机盐水溶液可提高沸点，如饱和氧化钙水溶液可达到180℃ |
| 蒸气浴 | 水 | | ≤95 | （加入无机盐一般用于所需加热温度稍高于100℃的情况） |
| 油浴 | 各种植物油、甘油、石蜡油等 | 铜锅等 | ≤250 | 250℃以上冒烟或燃烧；切勿溅入水 |
| 砂浴 | 细砂 | 铁盘 | 高温 | 升温要慢，使受热均匀，温度很难控制 |
| 盐浴 | 硝酸钠和硝酸钾等量混合物 | 铁锅 | 220～680 | 切勿溅入水，应将无机盐保存于干燥器中 |
| 金属浴 | 低熔点金属合金 | 铁锅 | 金属不同，温度不同 | 加热至350℃以上可能氧化 |
| 酸浴 | 浓硫酸 | 烧瓶 | ≤250 | 加入30%～40% $K_2SO_4$ 可使温度升至300～350℃ 吸水后温度下降 |
| 空气浴 | 空气 | 温包等 | ≤300 | 易引起局部过热 |

最常用的热浴是空气浴，例如采用电热套（或称温包）加热反应器。电热套由玻璃纤维包裹电热丝盘绕而成，呈半球形，可接调压器以调节加热温度，常用于保温或回流反应。用电热套进行蒸馏时应注意，随着烧瓶内物质的减少，容易造成容器壁过热，产生不良后果。

对于钾、钠等遇水着火甚至爆炸的物质严禁用水浴加热。使用油浴时不能有水混入，加热时也不能有水溅入，以免液体飞溅发生烫伤。

在加热或保温过程中，可通过调节热源与热浴距离的远近或用电压调节器控制温度。如果要长时间保持温度恒定，需采用接触点温度计。当达到预定温度时，接触点温度计毛细管内的细金属丝与水银面相接触，使继电器断开，停止加热；当温度下降后，金属丝与水银面断开，继电器接通，继续加热。但使用接触点温度计时应考虑到余热的作用，以防温度过高。

## 二、冷却

在精细化工实验中，不仅在回流反应、蒸馏、升华等操作过程中需用冷凝管通冷却水进行冷却，有时还需要采用特定的冷却剂，以便在较低温度下进行反应、分离以及提纯等。例如芳胺重氮化反应一般在 0 ~ 5℃下进行；而重结晶时低温可使晶体快速完全地析出。常用的冷凝装置如图 3 – 47 所示。

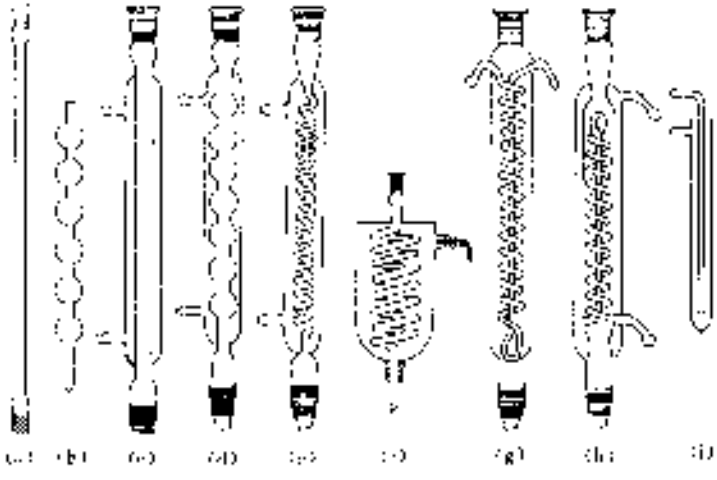


图 3 – 47　冷凝器

常用的冷却剂是水、冰 – 水混合物、干冰、液氮等，它们的温度范围列于表 3 – 6。当温度高于 – 10℃时，可用玻璃或瓷质容器盛放冷却剂。温度要求更低时应采用图 3 – 46 所示的杜瓦瓶冷阱，采用干冰、液氮等作冷却剂。在使用低于 – 20℃的冷却剂时，不能用手直接接触，以免发生冻伤。对于要求长期低温保存的物质，应将其密封在适当的容器中，放入冰箱。

表 3 – 6　常用冷却剂的组成与冷却温度

| 冷却剂及其组成 | 可冷却的最低温度/℃ | 冷却剂及其组成 | 可冷却的最低温度/℃ |
|---|---|---|---|
| 碎冰(冰水混合物) | 0 | 干冰 + 丙酮 | – 78 |
| 氯化钠(1 份) + 碎冰(3 份) | – 20 | 干冰 + 乙醚 | – 100 |
| 六水氯化钙(10 份) + 碎冰(8 份) | – 30 | 液氨 + 乙醚 | – 116 |
| 液氨 | – 50 | 液氮 | – 195.8 |
| 干冰 + 乙醇 | – 72 | | |

除冰箱、冷冻机和杜瓦瓶冷讲外，新型半导体致冷器件已在实验室中应

用。半导体致冷(或称电子冷冻、温差致冷)器件是由特殊的半导体材料制成,可微型化,能长时间连续运转,无噪声,并能实现高精度温度控制,使用极为方便。目前,国外生产的半导体致冷仪器有数百种之多,国内也有生产,最低致冷温度可达到 -60℃。

## 三、搅拌

搅拌作用可使反应体系中各相充分接触,提高传质效率。也可以使加入的物质迅速均匀地分散在溶液中。还能使体系温度均匀,避免局部过热,促使反应顺利进行。所以搅拌是精细化工实验中重要的基本操作。

常用搅拌器形式如图 3-48 所示。其中搅拌器(a)、(b)、(d)、(g)适于在圆底烧瓶中使用。框式搅拌器(c)和锚式搅拌器(e)适于在烧杯中使用。搅拌器(f)特别适用于熔融钠的分散,但对粘度高的体系不适用。刮壁式搅拌器(g)和小螺旋桨式搅拌器(d)适于粘稠和固液混合的反应物料。电磁搅拌器(h)能在完全密闭的装置内进行搅拌,它是由电机驱动磁铁旋转,磁铁带动反应器中包有玻璃、聚四氟乙烯等的小铁棒转动而达到搅拌的目的。此外,气体在液相鼓泡、振摇、超声波振荡等也起到搅拌作用,实验室中也经常采用。

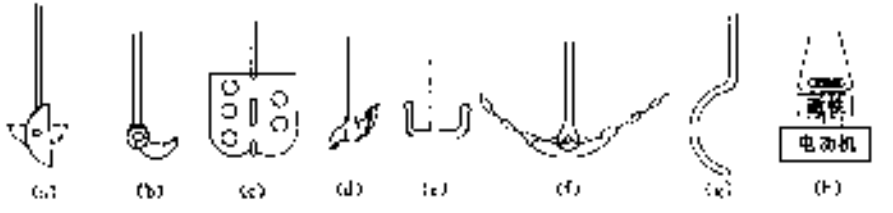



图 3-48　搅拌器形式

通常使用磨口或聚四氟乙烯搅拌套管使搅拌器振动平稳。采用磨口搅拌套管时,可在搅拌轴和套管上套一截软胶管,为了便于在常压、温度较低的情况下使用,通常在胶管与搅拌轴之间涂甘油或蓖麻油润滑,以减少阻力。使用聚四氟乙烯套管时,可用封盖压上一个内径与搅拌轴相同的橡胶垫圈,以实现良好的密封〔如图 3-49(d)所示〕。对于较高温度下的回流反应,也可用软而薄的聚四氟乙烯生料带缠绕在搅拌轴上,再用压盖压紧即可。对于毒性较大的常压反应,还可采用液封装置〔见图 3-49(b),常用水、甘油或汞

进行液封。由精密套管和精确配合的搅拌轴(误差 ±0.01mm)组成的精磨搅拌器〔见图 3－49(c)〕可用于体系内正压较低的情况下,但其价格较高,而且在高速旋转下易发热,所以转速应低于 600r/min。

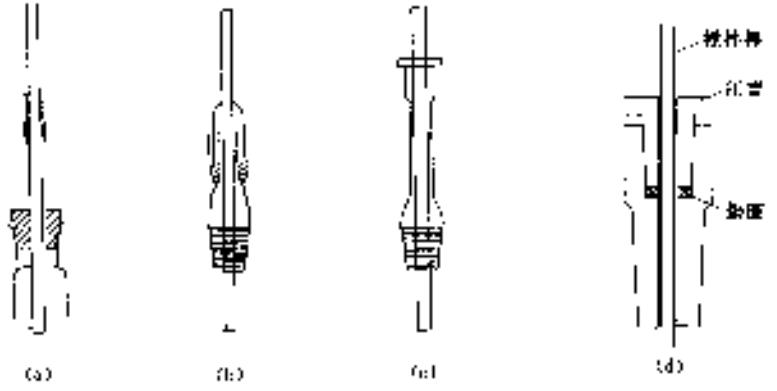


图 3－49　搅拌器密封

# 第四章　化学危险物质分析检测

随着科学技术的进步，越来越多的化学物质造福于人类，但同时也为人类与环境带来了极大的威胁。目前，在世界存在的60余万种化学物品中，大约3万余种具有明显或潜在的危险性。这些化学危险品在一定的外界条件下是安全的，但当其受到某些因素的影响时，就可能发生燃烧、爆炸、中毒等严重事故，给人们的生命、财产造成重大危害。因而人们应该更清楚地去认识这些化学危险品，了解其类别、性质及其危害性，应用相应的科学手段进行有效的防范管理。

## 第一节　化学危险物质的分类和特性

### 一、化学危险物质及其分类

化学危险物质是指具有燃烧、爆炸、毒害、腐蚀等性质，以及在生产、贮存、装卸、运输等过程中易造成人身伤亡和财产损失的任何化学物质。

化学危险物质按其危险特性，根据中华人民共和国国家标准《危险货物分类和品名编号》(GB 6944—86)和《常用危险化学品的分类及标志》(GB 13690—92)可分为八大类：即爆炸物质，压缩气体和液化气体，易燃液体，易燃固体、自燃物质和遇湿易燃物质，氧化剂和有机过氧化物，有毒物质，放射性物质，腐蚀物质。这种分类基本与现行的国际分类标准保持一致。

第一类：爆炸物质

本类化学物质指在外界作用下(如受热,受压,撞击等),能发生剧烈的化学反应,瞬时产生大量的气体和热量,使周围压力急骤上升,发生爆炸,对周围环境造成破坏的物质,也包括无整体爆炸危险,但具有燃烧、抛射及较小爆炸危险的物质。

第二类 :压缩气体和液化气体

本类化学物质系指压缩、液化或加压溶解的气体,并应符合下述两种情况之一者。

①临界温度低于 50℃,或在 50℃时,蒸气压大于 294kPa 的压缩或液化气体。

②温度在 21.1℃时,气体的绝对压力大于 294kPa ;或在 37.8℃时,雷德蒸气压大于 275kPa 的液化气体和加压溶解的气体。

第三类 :易燃液体

本类化学物质系指易燃的液体、液体混合物或含有固体物质的液体,但不包括由于其危险特性已列入其他类别的液体。闭杯试验问点等于或低于 61℃。

第四类 :易燃固体、自燃物质和遇湿易燃物质

易燃固体系指燃点低,对热、撞击、摩擦敏感,易被外部火源点燃,燃烧迅速,并可能散发出有毒烟雾或有毒气体的固体,但不包括已列入爆炸物质范围的物质。

自燃物质系指自燃点低,在空气中易发生氧化反应,放出热量,可自行燃烧的物质。

遇湿易燃物质系指遇水或受潮时,发生剧烈化学反应,放出大量的易燃气体和热量的物质 ;有的不需明火,即能燃烧或爆炸。

第五类 :氧化剂和有机过氧化物

氧化剂系指处于高氧化态,具有强氧化性,易分解并放出氧和热量的物质。包括含有过氧基的无机物,其本身不一定可燃,但能导致可燃物的燃烧,与松软的粉末状可燃物能组成爆炸性混合物,对热、震动或摩擦较敏感。

有机过氧化物系指分子组成中含有过氧基(—O—O—)的有机物,其本身易燃易爆,极易分解,对热,震动或摩擦极为敏感。

第六类 :有毒物质

本类化学物质系指进入机体后,累积达一定的量时,能与体液和器官组织发生生物化学作用或生物物理学作用,扰乱或破坏机体的正常生理功能,引起某些器官和系统暂时性或永久性的病理改变,甚至危及生命的物质。经日摄取半数致死量:固体 $LD_{50} < 500mg/kg$;液体 $LD_{50} < 2000mg/kg$;经皮肤接触 24h,半数致死量 $LD_{50} < 1000mg/kg$;粉尘、烟雾及蒸气吸入半数致死量 $LC_{50} < 10mg/L$ 的固体和液体。

第七类:放射性物质

本类物质系指放射性比活度大于 $7.4 \times 10^4 Bq/kg$ 的物质。

第八类:腐蚀物质

本类化学物质系指能灼伤人体组织并对金属等物品造成损坏的固体或液体。与皮肤接触在 4h 内出现可见坏死现象,或温度在 55℃时,对 20 号钢的表面均匀年腐蚀率超过 6.25mm/a 的固体或液体。

## 二、化学危险物质造成化学事故的主要特性

化学危险物质所以有危险性,能引起事故甚至灾难性事故,与其本身的特性有关。主要特性如下。

### (一)易燃易爆性

易燃易爆的化学品在常温常压下,经撞击、摩擦、热源、火花等火源的作用,能发生燃烧与爆炸。

燃烧爆炸的能力大小取决于这类物质的化学组成。化学组成决定着化学物质的燃点、闪点的高低、燃烧范围、爆炸极限、燃速、发热量等。

一般来说,气体比液体、固体易燃易爆,燃速更快。这是因为气体的分子间力小,化学键容易断裂,无需溶解、溶化和分解。

分子越小,分子量越低其物质化学性质越活泼,越容易引起燃烧爆炸。由简单成分组成的气体比复杂成分组成的气体易燃、爆,含有不饱和键的化合物比含有饱和键的易燃、易爆,如火灾爆炸危险性 $H_2 > CO > CH_4$。

可燃性气体燃烧前必须与助燃气体先混合,当可燃气体从容器内外逸时,与空气混合,就会形成爆炸性混合物,两者互为条件,缺一不可。而分解爆炸性气体,如乙烯、乙炔、环氧乙烷等,不需与助燃气体混合,其本身就会发

生爆炸。

有些化学物质相互间不能接触，否则将发生爆炸，如硝酸与苯，高锰酸钾与甘油等。

由于任何物体的摩擦都会产生静电，所以当易燃易爆的化学危险物品从破损的容器或管道口处高速喷出时能够产生静电，这些气体或液体中的杂质越多，流速越快，产生的静电荷越多，这是极危险的点火源。

燃点较低的危险品易燃性强，如黄磷在常温下遇空气即发生燃烧。某些遇湿易燃的化学物质在受潮或遇水后会放出氧气引燃，如电石、五氧化二磷等。

（二）扩散性

化学事故中化学物质溢出，可以向周围扩散，比空气轻的可燃气体可在空气中迅速扩散，与空气形成混合物，随风飘荡，致使燃烧、爆炸与毒害蔓延扩大。比空气重的物质多漂流于地表、沟、角落等处，可长时间积聚不散，造成迟发性燃烧、爆炸和引起人员中毒。

这些气体的扩散性受气体本身密度的影响，相对分子质量越小的物质扩散越快。如氢气，其扩散速度最快，在空气中达到爆炸极限的时间最短。气体的扩散速度与其相对分子质量的平方根成反比。

（三）突发性

化学物质引发的事故，多是突然爆发，在很短的时间内或瞬间即产生危害。一般的火灾要经过起火、蔓延扩大到猛烈燃烧几个阶段，需经历几分钟到几十分钟，而化学危险物品一旦起火，往往是轰然而起，迅速蔓延，燃烧、爆炸交替发生，加之有毒物质的弥散，迅速产生危害。许多化学事故是高压气体从容器、管道、塔、槽等设备泄漏，由于高压气体的性质，短时间内喷出大量气体，使大片地区迅速变成污染区。

（四）毒害性

有毒的化学物质，无论是脂溶性的还是水溶性的，都有进入机体与损坏机体正常功能的能力。这些化学物质通过一种或多种途径进入机体达一定量时，便会引起机体结构的损伤，破坏正常的生理功能，引起中毒。

## 三、影响化学危险物质危险性的主要因素

化学物质的物理、化学性质与状态可以说明其物理危险性和化学危险性。如:气体、蒸气的密度可以说明该物质可能沿地面流动还是上升到上层空间,加热、燃烧、聚合等可使某些化学物质发生化学反应引起爆炸或产生有毒气体。

(一)物理性质与危险性的关系

(1)沸点　在 101.3hpa(760mmHg)大气压下,物质由液态转变为气态的温度。沸点越低的物质,气化越快,易迅速造成事故现场空气的高浓度污染,且越易达到爆炸极限。

(2)熔点　物质在标准大气压(10.3kPa)下的溶解温度或温度范围。熔点反映物质的纯度,可以推断出该物质在各种环境介质(水、土壤、空气)中的分布。熔点的高低与污染现场的洗消、污染物处理有关。

(3)液体相对密度　环境温度(20℃)下,物质的密度与 4℃时水的密度(水为 1)的比值。当相对密度小于 1 的液体发生火灾时,用水灭火将是无效的,因为水是沉至在燃烧着的液面的下面,消防水的流动性可使火势蔓延。

(4)蒸气压　饱和蒸气压的简称。指化学物质在一定温度下与其液体或固体相互平衡时的饱和蒸气的压力。蒸气压是温度的函数,在一定温度下,每种物质的饱和蒸气压可认为是一个常数。发生事故时的气温越高,化学物质的蒸气压越高,其在空气中的浓度相应增高。

(5)蒸气相对密度　指在给定条件下,化学物质的蒸气密度与参比物质(空气)密度(空气为 1)的比值。当蒸气相对密度值小于 1 时,表示该蒸气比空气轻,能在相对稳定的大气中趋于上升。在密闭的房间里,轻的气体趋向天花板移动或自敞开的窗户逸出房间。其值大于 1 时,表示重于空气,泄漏后趋向于集中至接近地面,能在较低处扩散到相当远的距离。若气体可燃,遇明火可能引起远处着火回燃。如果释放出来的蒸气是相对密度小的可燃气体,可能积在建筑物的上层空间,引起爆炸。常见气体的蒸气相对密度见表 4 – 1。

表 4－1　常见气体的蒸气相对密度

| 气体 | 蒸气相对密度 | 气体 | 蒸气相对密度 | 气体 | 蒸气相对密度 |
|---|---|---|---|---|---|
| 乙炔 | 0.899 | 氢 | 0.07 | 氮 | 0.969 |
| 氨 | 0.589 | 氯化氢 | 1.26 | 氧 | 1.11 |
| 二氧化碳 | 1.52 | 氰化氢 | 0.938 | 臭氧 | 1.66 |
| 一氧化碳 | 0.969 | 硫化氢 | 1.18 | 丙烷 | 1.52 |
| 氯 | 2.46 | 甲烷 | 0.553 | 二氧化硫 | 2.22 |
| 氟 | 1.32 | | | | |

(6)蒸气/空气混合物的相对密度指在与敞口空气相接触的液体或固体上方存在的蒸气与空气混合物相对于周围纯空气(20℃,空气为 1)的密度。当相对密度值≥1.1 时,该混合物可能沿地面流动,并可能在低洼处积累。当其数值为 0.9～1.1 时,能与周围空气快速混合。

(7)闪点　在大气压力(10.3kPa)下,一种液体表面上方释放出的可燃蒸气与空气完全混合后,可以闪燃 5s 的最低温度。闪点是判断可燃性液体蒸气由于外界明火而发生间燃的依据。闪点越低的化学物质泄漏后,越易在空气中形成爆炸混合物,引起燃烧与爆炸。

(8)自燃温度　一种物质与空气接触发生起火或引起自燃的最低温度,并且在此温度下无火源(火焰或火花)时,物质可继续燃烧。自燃温度不仅取决于物质的化学性质,而且还与物料的大小、形状和性质等因素有关。自燃温度对在可能存在爆炸性蒸气/空气混合物的空间中选择使用电气设备是非常重要的,对生产工艺温度的选择亦是至关重要的。

(9)爆炸极限　指一种可燃气体或蒸气与空气的混合物能着火或引燃爆炸的浓度范围。空气中含有可燃气体(如氢、一氧化碳、甲烷等)或蒸气(如乙醇蒸气、苯蒸气)时,在一定浓度范围内,遇到火花就会使火焰蔓延而发生爆炸。其最低浓度称为下限,最高浓度称为上限,浓度低于或高于这一范围,都不会发生爆炸。一般用可燃气体或蒸气在混合物中的体积分数表示。根据爆炸下限浓度,可燃气体可分成两级,如表 4－2 所示。

表 4－2　可燃性气体分级

| 级　别 | 爆炸下限(体积分数) | 举　例 |
|---|---|---|
| 一级 | ＜10% | 氢、甲烷、乙炔、环氧乙烷 |
| 二级 | ≥10% | 氨、一氧化碳 |

(10)临界温度与临界压力　气体在加温加压下可变为液体,压入高压钢瓶或贮罐中,能够使气体液化的最高温度叫临界温度,在临界温度下使其液化所需的最低压力叫临界压力。

(二)其他物理、化学危险性

电导性小于 104pS/m 你的液体在流动、搅动时可产生静电,引起火灾与爆炸,如泵吸、搅拌、过滤等。如果该液体中含有其他液体、气体或固体颗粒物(混合物、悬浮物)时,这种情况更容易发生。

有些化学可燃物质呈粉末或微细颗粒物(直径小于 0.5mm)状时,与空气充分混合,经引燃可能发生燃爆,在封闭空间中,爆炸可能很猛烈。

有些化学物质在贮存时生成过氧化物,蒸发或加热后的残渣可能自燃爆炸,如醚类化合物。

聚合是一种物质的分子结合成大分子的化学反应。聚合反应通常放出较大的热量,使温度急剧升高,反应速度加快,有着火或爆炸的危险。

有些化学物加热可能引起猛烈燃烧或爆炸,如:自身受热或局部受热时发生反应,将导致燃烧,在封闭空间内可能导致猛烈爆炸。

有些化学物质在与其他物质混合或燃烧时产生有毒气体释放到空间,如:几乎所有有机物的燃烧都会产生 CO 有毒气体;再如:还有一些气体本身无毒,但大量充满在封闭空间,造成空气中氧含量减少而导致人员窒息。

强酸、强碱庄与其他物质接触时常发生剧烈反应,产生侵蚀等作用。

(三)中毒危险性

在突发的化学事故中,有毒化学物质能引起人员中毒,其危险性就会大大增加。

# 第二节　化学危险物质的贮存安全

## 一、化学危险物质贮存的安全要求

化学危险品仓库是贮存易燃、易爆等化学危险品的场所，仓库选址必须适当，建筑物必须符合规范要求，做到科学管理，确保其贮存、保管安全。故在化学危险品的贮存保管中要把安全放在首位。其贮存保管的安全要求如下：

①化学物质的贮存限量，由当地主管部门与公安部门规定；

②交通运输部门应在车站、码头等地修建专用贮存化学危险物质的仓库；

③贮存化学危险物质的地点及建筑结构，应根据国家有关规定设置，并充分考虑对周围居民区的影响；

④化学危险物品露天存放时应符合防火、防爆的安全要求；

⑤安全消防卫生设施，应根据物品危险性质设置相应的防火、防爆、泄压、通风、温度调节、防潮防雨等安全措施；

⑥必须加强出入库验收，避免出现差错。特别是对爆炸物质、剧毒物质和放射性物质，应采取双人收发、双人记账、双人双锁、双人运输和双人使用的“五双制”方法加以管理；

⑦经常检查，发现问题及时处理，根据危险品库房物性及灭火办法的不同，应严格按表 4－3 的规定分类贮存。

## 二、化学危险物质分类贮存的安全要求

### (一)爆炸性物质贮存的安全要求

爆炸性物质的贮存按原公安、铁道、商业、化工、卫生和农业等部门关于“爆炸物品管理规则”的规定办理。

表 4－3　化学危险物品分类贮存原则

| 组　别 | 物　质　名　称 | 贮存原则 | 附　注 |
|---|---|---|---|
| 爆炸性物质 | 叠氮铅、雷汞、三硝基甲苯、硝化棉(含氮量在 12.5%以上)、硝铵炸药等 | 不准与任何其他种类的物质共同贮存,必须单独贮存 | |
| 易燃和可燃气液体 | 汽油、苯、二硫化碳、丙酮、甲苯、乙醇、石油醚、乙醚、甲乙醚、环氧乙烷、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、煤油、丁烯醇、乙酸、丁醛、氯苯、松节油、樟脑油等 | 不准与其他种类的物质共同贮存 | 如数量很少,允许与团体易燃物质隔开后共存 |
| 压缩气体和液化气体 | ①可燃气体:氢、甲烷、乙烯、丙烯、乙炔、丙烷、甲醚、氯乙烷、一氧化碳、硫化氢等 | 除不燃气体外,不准与其他种类的物质共同贮存 | 氯兼有毒害性 |
| | ②不燃气体:氮、二氧化碳、氖、氩、氟里昂等 | 除可燃气体、助燃气体、氧化剂和有毒物质外,不准与其他种类物质共同贮存 | |
| | ③助燃气体:氧、压缩空气、氯等 | 除不燃气体和有毒物质外,不准与其他种类的物质共同贮存 | |
| 遇水或空气能自燃物质 | 钾、钠、磷化钙、锌粉、铝粉、黄磷、三乙基铝等 | 不准与其他种类的物质共同贮存 | 钾、钠须浸入石油中,黄磷须浸入水中 |
| 易燃固体 | 赛璐珞、赤磷、萘、樟脑、硫磺、三硝基苯、二硝基甲苯、二硝基萘、三硝基苯酚等 | 不准与其他种类的物质共同贮存 | 赛璐珞须单独贮存 |
| 氧化剂 | ①能形成爆炸性混合物的氧化剂:氯酸钾、氯酸钠、硝酸钾、硝酸钠、硝酸钡、次氯酸钙、亚硝酸钠、过氧化钠、过氧化钡、30%的过氧化氢等<br>②能引起燃烧的氧化剂:溴、硝酸、硫酸、铅酸、高锰酸钾、重铅酸钾等 | 除惰性气体外,不准与其他种类的物质共同贮存 | 过氧化物、有分解爆炸危险,应单独贮存。过氧化氢应贮存在阴凉处,表中的两类氧化剂应隔离贮存 |
| 毒害物质 | 氯化苦、光气、五氧化二砷、氰化钾、氰化钠等 | 除不燃气体和助燃气体外,不准与其他种类的物质共同贮存 | |

①爆炸性物质必须存放在专用仓库内。贮存爆炸性物质的仓库禁止设在城镇、市区和居民聚居的地方。并且应当与周围建筑、交通要道、输电线路等保持一定的安全距离。

②存放爆炸性物质的仓库,不得同时存放相抵触的爆炸物质。并不得超过规定的贮存数量。如雷管不得与其他炸药混合贮存。

③一切爆炸性物质不得与酸、碱、盐类以及某些金属、氧化剂等同库贮存。

④为了通风、装卸和便于出入检查,爆炸性物质堆放时,堆垛不应过高过密。

⑤爆炸性物质仓库的温度、湿度应加强控制和调节。

(二)压缩气体和液化气体贮存的安全要求

①压缩气体和液化气体不得与其他物质共同贮存;易燃气体不得与助燃气体、剧毒气体共同贮存;易燃气体和剧毒气体不得与腐蚀性物质混合贮存;氧气不得与油脂混合贮存。

②液化石油气贮罐区的安全要求。液化石油气贮罐区,应布置在通风良好且远离明火或散发火花的露天地带。不宜与易燃、可燃液体贮罐同组布置,更不应设在一个土堤内。压力卧式液化气罐的纵轴,不宜以对着重要建筑物、重要设备、交通要道及人员集中的场所。

液化石油气罐既可单独布置,也可成组布置。成组布置时,组内贮罐不应超过两排。一组贮罐的总容量不应超过 $6000m^3$。

贮罐与贮罐组的四周可设防火堤。两相邻防火堤外侧的基脚线之间的距离不应小于 7m,堤高不超过 0.6m。

液化石油气贮罐的罐体基础的外露部分及贮罐组的地面应为非燃烧材料,罐上应设有安全阀、压力计、液面计、温度计以及超压报警装置。无绝热措施时,应设淋水冷却设施。贮罐的安全阀及放空管应接入全厂性火炬。独立贮罐的放空管应通往安全地点放空。安全网和贮罐之间安装有截止阀,应常开并加铅封。贮罐应设置静电接地及防雷设施,罐区内的电气设备应防爆。

③对气瓶贮存的安全要求。贮存气瓶的仓库应为单层建筑,设置易揭开的轻质屋顶,地坪可用沥青砂浆混凝土铺设,门窗都向外开启,玻璃涂以白

色。库温不宜超过 35℃,有通风降温措施。瓶库应用防火墙分隔为若干单独分间,每一分间有安全出入口。气瓶仓库的最大贮存量应按有关规定执行。

对直立放置的气瓶应设有栅栏或支架加以固定,以防止倾倒。卧放气瓶应加以固定,以防止滚动。盛气瓶的头尾方向在堆放时应一致。高压气瓶的堆放高度不宜超过五层。气瓶应远离热源并旋紧安全帽。对盛装易发生聚合反应的气体的气瓶,必须规定贮存限期。随时检查有无漏气和堆垛不稳的情况,如检查中发现有漏气时,应首先做好人身保护,站立在上风处,向气瓶倾浇冷水,使其冷却后再去旋紧阀门。若发现气瓶燃烧,可以根据所盛气体的性质,使用相应的灭火器具。但最主要的是用雾状水去喷射,使其冷却再进行扑灭。

扑灭有毒气体气瓶的燃烧,应注意站在上风向,并使用防毒面具,切勿靠近气瓶的头部或尾部,以防发生爆炸造成伤害。

(三)易燃液体贮存的安全要求

①易燃液体应贮存于通风阴凉处,并与明火保持一定的距离,在一定区域内严禁烟火。

②沸点低于或接近夏季气温的易燃液体,应贮存于有降温设施的库房或贮罐内。盛装易燃液体的容器应保留不少于 5% 容积的空隙,夏季不可曝晒。易燃液体的包装应无渗漏,封口要严密。铁桶包装不宜堆放太高,防止发生碰撞、摩擦而产生火花。

③闪点较低的易燃液体,应注意控制库温。气温较低时容易凝结成块的易燃液体,受冻后易使容器胀裂,故应注意防冻。

④易燃、可燃液体贮罐分地上、半地上和地下三种类型。地上贮罐不应与地下或半地下贮罐布置在同一贮罐组内,且不宜与液化石油气贮罐布置在同一贮罐组内。贮罐组内贮罐的布置不应超过两排。在地上和半地下的易燃、可燃液体贮罐的四周应设置防火堤。

⑤贮罐高度超过 17m 时,应设置固定的冷却和灭火设备;低于 17m 时,可采用移动式灭火设备。

⑥闪点低、沸点低的易燃液体贮罐应设置安全阀并有冷却降温设施。

⑦贮罐的进料管应从罐体下部接入,以防止液体冲击飞溅产生静电火花

引起爆炸。贮罐及其有关设施必须设有防雷击、防静电设施，并采用防爆电气设备。

⑧易燃、可燃液体桶装库应设计为单层仓库，可采用钢筋混凝土排架结构，设防火墙分隔数间，每间应有安全出口。桶装的易燃液体不宜于露天堆放。

（四）易燃固体贮存的安全要求

①贮存易燃固体的仓库要求阴凉、干燥，要有隔热措施，忌阳光照射，易挥发、易燃固体应密封堆放，仓库要求严格防潮。

②易燃固体多属于还原剂，应与氧和氧化剂分开贮存。有很多易燃固体有毒，故贮存中应注意防毒。

（五）自燃物质贮序的安全要求

①自燃物质不能与易燃液体、易燃固体、遇水燃烧物质混放贮存，也不能与腐蚀性物质混放贮存。

②自燃物质在贮存中，对温度、湿度的要求比较严格，必须贮存于阴凉、通风干燥的仓库中，并注意做好防火、防毒工作。

（六）遇水燃烧物质贮存的安全要求

①遇水燃烧物质的贮存应选用地势较高的地方，在夏令暴雨季节保证不进水，堆垛时要用干燥的枕木或垫板。

②贮存遇水燃烧物质的库房要求干燥，要严防雨雪的侵袭。库房的门窗可以密封。库房的相对湿度一般保持在 75％以下，最高不超过 80％。

③钾、钠等应贮存于不含水分的矿物油或石蜡油中。

（七）氧化剂贮存的安全要求

①一级无机氧化剂与有机氧化剂不能混放贮存；不能与其他弱氧化剂混放贮存；不能与压缩气体、液化气体混放贮存；氧化剂与有毒物质不得混放贮存。有机氧化剂不能与溴、过氧化氢、硝酸等酸性物质混放贮存。硝酸盐与硫酸、发烟硫酸、氯磺酸接触时都会发生化学反应，不能混放贮存。

②贮存氧化剂应严格控制温度、湿度。可以采取整库密封、分垛密封与自然通风相结合的方法。在不能通风的情况下，可以采用吸潮和人工降温的方法。

(八)有毒物质贮存的安全要求

①有毒物质应贮存在阴凉通风的干燥场所,要避免露天存放,不能与酸类物质接触。

②严禁与食品同存一库。

③包装封口必须严密,无论是瓶装、盒装、箱装或其他包装,外面均应贴(印)有明显名称和标志。

④工作人员应按规定穿戴防毒用具,禁止用手直接接触有毒物质。贮存有毒物质的仓库应有中毒急救、清洗、中和、消毒用的药物等备用。

(九)腐蚀性物质贮存的安全要求

①腐蚀性物质均须贮存在冬暖夏凉的库房里,保持通风、干燥,防潮、防热。

②腐蚀性物质不能与易燃物质混合贮存,可用墙分隔同库贮存不同的腐蚀性物质。

③采用相应的耐腐蚀容器盛装腐蚀性物质,且包装封口要严密。

④贮存中应注意控制腐蚀性物质的贮存温度,防止受热或受冻造成容器胀裂。

## 第三节　化学危险物质的运输安全

化工生产的原料和产品通常是采用铁路、水路和公路运输的,使用的运输工具是火车、船舶和汽车等。由于运输的物质多数具有易燃、易爆的特征,运输中往往还会受到气候、地形及环境等的影响,因此,运输安全一般要求较高。

### 一、化学危险物质运输的装配原则

化学危险物质的危险性各不相同,性质相抵触的物品相遇后往往会发生燃烧爆炸事故,发生火灾时,使用的灭火剂和扑救方法也不完全一样,因此为保证装运中的安全,应遵守有关装配原则。

包装要符合要求,运输应配戴相应的劳动保护用品和配备必要的紧急处理工具。搬运时必须轻装轻卸,严禁撞击、震动和倒置。

## 二、化学危险物质运输安全事项

### (一)公路运输

汽车装运化学危险物品时,应悬挂运送危险货物的标志。在行驶、停车时要与其他车辆、高压线、人口稠密区、高大建筑物和重点文物保护区保持一定的安全距离,按当地公安机关指定的路线和规定时间行驶。严禁超车、超速、超重,防止摩擦、冲击,车上应设置相应的安全防护设施。

### (二)铁路运输

铁路是运输化工原料和产品的主要工具。通常对易燃、可燃液体采用槽车运输,装运其他危险货物使用专用危险品货车。

装卸易燃、可燃液体等危险物品的栈台应为非燃烧材料建造。栈台每隔60m设安全梯,以便于人员疏散和扑救火灾。电气设备应为防爆型。栈台应备有灭火设备和消防给水设施。

蒸汽机车不宜进入装卸台,如必须进入时应在烟囱上安装火星熄灭器,停车时应用木垫,而不用刹车,以防止打出火花。

装车用的易燃液体管道上应装设紧急切断阀。

槽车不应漏油。装卸油管流速也不易过快,连接管应良好接地,以防止静电火花的产生。雷雨时应停止装卸作业,夜间检查不能用明火或普通手电筒照明。

### (三)水陆运输

船舶在装运易燃易爆物品时应悬挂危险货物标志,严禁在船上动用明火,燃煤拖轮应装设火星熄灭器,且拖船尾至驳船首的安全距离不应小于50m。

装运闪点小于28℃的易燃液体的机动船舶,要经当地检查部门的认可,木船不可装运散装的易燃液体、剧毒物质和放射性等危险性物质。

装卸易燃液体时,应将岸上输油管与船上输油管连接紧密,并将船体与油泵船(油泵站)的金属体用直径不小于2.5mm的导线连接起来。装卸油时,应先接导线,后接管装卸 当装卸完毕,先卸油管,后拆导线。

还应注意,卸货完毕后必须彻底进行清扫。对装过剧毒物品的船和车,卸货结束,立即洗刷消毒,否则严禁使用。

## 三、化学危险物质的包装及标志

### (一)包装

化学危险物品的包装应遵照《危险货物运输规则》、《气瓶安全检查规则》和原化学工业部《液化气体铁路槽车安全管理规定》等有关要求办理。

### (二)包装标志

为了给人们以醒目的提示和指令,便于安全管理,凡是出厂的易燃、易爆、有毒等产品,应在包装好的物品上牢固清晰印贴专用包装标志。包装标志的名称、适用范围、图形、颜色和尺寸等基本要求,应符合我国 GB 190—85《危险货物包装标志》的规定。

# 第一章　化工工厂设计总论

一个新的化工工程项目，从立项、建设、完成施工并投入生产，整个工作可分为设计、制造、安装和试车等几个阶段，其中设计是最基础和最重要的工作之一。为了从特定的原料得到所需的产品，化工设计采用相关的单元过程及单元操作，设计出优化的工艺流程，并根据工艺条件选择合适的设备，设计合理的工厂布局以满足生产的要求，同时进行有关非工艺类和工程经济的设计事项。

化工设计是科学与艺术相结合的一项工程，是将实验室的研究成果转化为工业生产的一项具有创造性的劳动。所谓科学即设计人员运用化学工程与工艺的基础知识，解决工程中的有关问题。化工设计还必须考虑技术与经济的结合，例如，在反应器优化设计中，反应器的设备费用并不一定是最低的。如果一种设计，其反应器的设备费用最低，而离开反应器后的物料处理所需的费用比反应器的设备费用更高时，寻求反应器设备费用最低的设计方案显然是不合适的，因此在设计中应考虑总过程的经济性。所谓艺术，是当遇到化学工程与工艺的基础知识不能解决的问题时，需要通过实验或凭借经验来正确决策，利用所获得的资料及数据解决工程问题。所以化工设计需要有创造性的劳动，才能使工程更完善、更有效，并达到一次开车成功。

在化工设计中，应努力做到：

(1)符合国家的经济政策和技术政策，合理运用国家的财富和资源；

(2)工艺上可靠，经济上合理；

(3)尽可能吸收最新科技成果，力求技术先进，经济效益更大；

(4)不造成环境污染；

(5)符合国家工业安全与卫生要求。

化工设计是由各个专业许多设计人员共同创造的集体成果,它需要设计人员在外部约束条件的制约下,以化工工艺专业为龙头,设计人员紧密配合、精心设计,具有高度的责任心,构思各种可能的方案,经过反复比较,选择其中优化的方案。

做好化工设计不是一件容易的事,设计人员应当具备各个方面的知识,例如熟悉化工生产的特性及产品的工艺流程,了解先进的生产技术,掌握各种化工设备的性能及计算方法。对设计中所涉及的规范标准了如指掌,会作经济分析,遵循设计管理的规章制度等等。

工艺设计人员还要通过调查、参观、查资料、作计算等工作,逐渐掌握新产品新工艺的流程及设备。在设计中切不可一知半解,否则会走弯路,甚至返工,延误设计时间,造成经济损失,这些都对工程建设不利。

所以高度的责任心是一个设计工作者应具备的最重要的素质。此外,经常接触实际,积累经验也是非常重要的。

# 第一节　化工厂概况

## 一、化工厂分类

化工行业范围很广,主要有:化学肥料工业、无机化学工业、有机化工原料、石油化工、合成橡胶工业、合成纤维工业、合成树脂和塑料、染料涂料工业、农药工业、医药工业、精细化工等。化工厂是生产这些化工产品的场所。化工产品涉及到各行各业,与人们的吃、穿、用有着密切的关系。我国的化学工业为工业、农业、医药和国防等各部门和各行业生产了数以万计的化工原料和化工产品。

(一)化工生产的特点

(1)工艺流程复杂。化工生产从特定的原料出发,一般通过化学反应生产某种产品,大多数反应都不是一次完成的,而是经过几个甚至十几个反应

才能完成，除了反应外还需经过产品提纯、精制、贮存等过程。例如以硫铁矿为原料生产硫酸，则需经过焙烧、气体净化、转化、吸收等过程才能完成；又如以苯磺化法生产苯酚，则需经过苯的磺化。中和、碱熔、酸化、粗馏、精馏等过程才能完成。与此同时还需伴随着大量的辅助工程和公用工程，使得化工生产的流程更具复杂性。

(2)操作状态变化大。任何产品的生产都是在一定的状态条件下进行的，诸如温度、压力、流速等。化工产品生产操作状态有些是在高温高压、低温高压条件下进行的，而这个条件是其他行业一般不需要的。我国设计的合成氨，操作压力达 30MPa，温度达 500℃；而操作压力在 10MPa 以上，温度在 105℃以上的化工工艺流程应用也较多。此外，在乙烯深冷分离流程中压力在 3.5MPa 以上，温度在 -170℃以下者也有之。

(3)流体输送多。与其他行业不同，化工生产绝大多数流程是流体流程，因此化工装置管道最多(约占安装工程用工的 40%左右)，与之相应的输送设备如泵、压缩机、风机在工程中所占比例也很高。

(4)具有腐蚀性。化工生产过程的介质很多，pH 值常大于或小于 7，如强酸和强碱，它们对金属有着强烈的腐蚀性。此外，农药、医药等的生产同样也具有腐蚀性，如尿素、一氯醋酸、卤化物等。因此，除了对设备、管道的材质有特殊要求外，还要求对化工厂的建、构筑物采取衬里、防腐涂料等防腐蚀措施。

(5)具有毒性。在化工生产中，很多化工产品都是有毒的，国家《职业性接触毒物危害程度分级》中绝大部分都是化工产品。这些都对化工生产装置操作的安全卫生等方面提出了特殊要求。

(6)易燃、易爆性。在化工生产中原料及产品有些是易燃易爆的。如一氧化碳、氢气、烷烃、烯烃、炔烃类及其衍生物，特别是苯、甲苯的硝化物是属于炸药一类的物质。

生产这些产品的装置建设对防爆要求很高，尤其是对电气工程、自动化仪表工程的要求更高。

(7)非标设备多。化工生产过程的各个单元大部分是在静止设备如反应器、换热器、蒸馏塔、结晶器、蒸发器、容器中进行的，另外由于化工生产大多数物料是流体，故原料、半成品、成品的贮存多采用贮罐、球罐、油罐、气柜一

类的大型容器，使化工生产的非标设备非常多。

（二）化工厂分类

（1）按产品分类，可分为日用化工厂、石油化工厂、农药化工厂、橡胶厂、塑料厂等种类繁多的化工厂。

（2）按生产规模分类，可分为大型化工厂（一般年生产能力在 100kt 以上的），例如扬子乙烯、安庆石油化工总厂等；中型化工厂（年生产能力在 10kt ~ 100kt），例如合肥化工厂、合肥化肥厂等；小型化工厂（年生产能力在 10kt 以下的），例如乡镇企业的生产规模各类规模的划分标准见表 1 - 1。

表 1 - 1　化学工业基本建设大、中、小型建设项目划分标准

| 名　称 | 计算单位 | 大　型 | 中　型 | 小　型 | 备　注 |
|---|---|---|---|---|---|
| 硫铁矿 | 年产硫铁矿（kt） | 1000 以上 | 200 ~ 1000 | 200 以下 | |
| 磷矿 | 年产磷矿（kt） | 1000 以上 | 300 ~ 1000 | 300 以下 | |
| 石从石矿 | 年产石灰矿（kt） | 1000 以上 | 500 ~ 1000 | 500 以下 | |
| 合成氨厂 | 年产合成氨（kt） | 150 以上 | 45 ~ 150 | 45 以下 | |
| 硫酸厂 | 年产硫酸（kt） | 160 以上 | 80 ~ 160 | 80 以下 | |
| 烧碱厂 | 年产烧碱（kt） | 30 以上 | 7.5 ~ 30 | 7.5 以下 | |
| 纯碱厂 | 年产纯碱（kt） | 400 以上 | 40 ~ 400 | 40 以下 | |
| 磷肥厂 | 年产磷肥（kt） | 500 以上 | 200 ~ 500 | 200 以下 | |
| 乙烯厂 | 年产乙烯（kt） | 40 以上 | 20 ~ 40 | 20 以下 | |
| 化学纤维单体 | 年产化学纤维单体（kt） | 40 以上 | 5 ~ 40 | 5 以下 | |
| 合成橡胶厂 | 年产合成橡胶（kt） | 30 以上 | 5 ~ 30 | 5 以下 | |
| 塑料厂 | 年产塑料（kt） | 30 以上 | 10 ~ 30 | 10 以下 | |
| 农药厂 | 年产化学农药（kt） | 30 以上 | 3 ~ 30 | 3 以下 | |
| 橡胶轮胎加工厂 | 年产橡胶轮胎（万套） | 100 以上 | 20 ~ 100 | 20 以下 | |
| 化工联合企业 | 3 个品种都达到中型标准即为大型 | | | | 根据国发[1987]23 号文规定 |
| 其他化学工业 | 总投资（万元） | 5000 以上 | | 5000 以下 | |
| 机械厂 | 年产化工设备（kt） | 20 以上 | 5 ~ 20 | 5 以下 | |
| 炼油厂 | 年加工原油（kt） | 2500 以上 | 500 ~ 2500 | 500 以下 | |

（3）按生产方式分类，可分为连续操作和间歇操作。

生产连续与否由生立规模和产品的特性而定。一般大、中型化工厂多数

是连续生产的，而小型企业以间歇生产方式居多。

(4)按生产技术的先进程度分类，可分为现代化及技术水平一般的化工厂。现代化的化工厂生产技术采用微机控制，自动化程度较高；技术水平一般的化工厂，少有或没有微机控制，大部分生产环节靠常现的仪表或人工控制。

## 二、化工厂组成

各式各样的化工厂，不论其产品的种类、规模、生产方式或生产技术的先进程度不同，企业的结构基本上是类同的。

(一)化工厂结构

(1)人：化工厂的人员配置，有机关人员、工程技术人员(如总工程师、工程师、技术员等)，操作人员及后勤行政人员(如财务等)。

(2)财：化工厂的资金，分为固定资产及流动资金两大类。

(3)物：化工厂的物资包括各种机器设备、材料及各种仪表等。

(4)产：上述的人、财、物都是为生产服务的，而生产需要依靠科学技术，科学技术先进，企业的经济效益上升。

(5)供：为了使生产能顺利地进行，应当及时向生产部门提供所有的原材料及必要的机器设备，提供检修所需的一切物资，以利检修顺利进行，完成维修任务。

(6)销：化工厂生产出来的合格产品，在满足用户要求的前提下，应尽快地销售出去，避免压库，使流动资金受阻，妨碍生产。销售渠道畅通与否，直接影响产量，也影响企业的经济效益。

(二)专业技术人员

化工厂中的专业技术人员主要包括以下五个专业：

(1)工艺：它的任务是管理从原料到半成品或成品的加工过程。

(2)设备：设备人员应当对化工设备的作用、构造、材料、性能、制造工艺、操作条件、安装、检修等有深刻的了解。生产正常时，应保证设备的完好率；提高生产能力时，应充分挖掘设备的潜力，保证设备运行可靠、安全、高效。

(3)自动控制：化工生产通过各种仪表显示操作参数，通过微机来控制生产，使工艺过程沿着给定的技术路线顺利进行。

(4)给排水:负责全厂的供水与排水。

(5)电气:负责化工厂的电缆、电网、各车间的动力用电负荷、照明负荷、电表、控制及维修等。

此外化工厂还有土建、热工等专业的技术人员。

(三)化工厂组成

一般化工厂是由生产部门以及辅助生产部门等组成的:

(1)生产部门:一般根据不同产品分成不同生产车间,在每个生产车间中又按工艺流程设置原料工段、生产工段、成品工段、回收工段等。

(2)辅助部门:原料及产品罐区或仓库、锅炉房、压缩空气站、冷冻站、循环水站、真空泵房、变电配电室、三废处理车间、机修车间、消防站等。

(3)行政、生活部门:行政办公楼、更衣室、浴室、食堂、医务室、门卫等。

## 第二节　化工厂设计立项过程

### 一、立项

建设单位在建设一个项目之前,首先要经过详细的调查,并报主管部门审批立项后,才能委托设计单位进行设计。立项情况一般根据项目的大小可分为三类:

(1)国家级大型项目。如上海宝山钢铁厂、300kt/a[①] 或更大的乙烯装置,这类项目要经过部委或国务院批准后才能立项,主要考虑此类重大项目在全国布局的合理及资金筹措,因为此类大型项目需投资几十亿至几百亿,需要积极的资金筹措方案。

(2)中型项目。由地方政府主管部门批准,这类项目主要考虑此地区的需求合理,由于资金相对较少,所以较易解决。

(3)小型项目。通常由化工厂本身发展需要而建设,只需报本地区主管

① a=年,下同。

部门批准即可立项，进行建设。

## 二、招标

为了使投资项目较好地建设，立项后，建设单位目前均采用招标方式，从投标的设计单位中选择设计方案优秀的单位委托设计。

在招投标中，要由有关专家严格审查并确定标的，超过与低于标的的设计方案都不是优化的方案，因此要严格把关，防止不正当的方式进行竞标。在设计与建设中还要防止多次转包，以保证工程质量。

经招标后，中标的设计单位以建设单位上级主管部门的批文为依据，同时根据建设单位提供的设计要求及设计参数开展工作。

## 三、项目建议书的编制

项目建议书（Item Suggestion）是基本建设程序中最初阶段的工作，是建设项目的轮廓设想和立项的先导，是为建设项目取得资格而提出的建议。设计单位接受有关部门的委托编制项目建议书，首先确定项目负责人，了解有关部门的意见，进行基础资料的调查和收集，综合分析，确定生产路线，进行厂址踏勘，了解建厂条件，提出总图（Assembly Drawing）设想，估算投资费用。项目负责人汇总资料编制成项目建议书。再发送至有关单位，由上级部门审批立项。在有些情况下，与建设单位或上级部门讨论项目意向时就须写出项目建议书，这就要求设计人员经验丰富，知识面广，对非工艺专业的内容也要熟悉。它应包括以下内容：

（1）项目建设的目的和意义，即项目提出的背景和依据，投资的必要性及经济意义；

（2）产品需求初步预测；

（3）产品方案和拟建规模；

（4）工艺技术初步方案（原料路线、生产方法和技术来源）；

（5）主要原材料、燃料和动力的供应；

（6）建厂条件和厂址初步方案；

（7）公用工程及辅助设施初步方案；

（8）环境保护；

(9)工厂组织和劳动定员估算；

(10)项目实施初步规划；

(11)投资估算和资金筹措方案；

(12)经济效益和社会效益的初步估算；

(13)结论与建议。

## 第三节　化工厂设计要求

要了解化工设计，必须首先从设计要求入手，本节介绍设计程序、设计管理、设计内容等，这些知识是从事化工设计的人员必须掌握的，也是从事化工科研及教学人员应了解的。

### 一、设计原则

#### (一)设计要求

化工装置是由各种单元设备以系统的、合理的方式组合起来的整体。它根据现有的原料和公用工程条件，通过经济合理的途径，生产出符合一定质量要求的产品，化工装置设计必须同时满足下列要求。

(1)产品的数量和质量指标。

(2)经济性：除了个别情况的生产装置是从产品的社会效益出发外，其余的装置不仅应该有利润，而目其技术经济指标应该有竞争性，即要求经济地使用资金、原材料、公用工程和人力。

(3)安全：化工生产中大量物质是易燃、易爆或有毒性的。因此，设计必须充分考虑各种明显的和潜在的危险，保证生产人员的健康和安全。

(4)符合国家和各级地方政府制订的环境保护法规，对排放的三废进行处理。

(5)整个系统必须可操作和可控制，可操作是指设计不仅能满足常规操作的要求，而且也能满足开停车等非常规操作的要求；可控制是指能抑制外部扰动的影响，系统可调节且稳定。

由此可见，设计是一个多目标的优化问题，不同于常规的数学问题，不是只有唯一正确的答案，设计人员在作出选择和判断时要考虑各种经常是相互矛盾的因素，即技术、经济和环境保护等的要求。在允许的条件范围内选择一个兼顾各方面要求的方案，这种选择或决策贯穿了整个设计过程。

(二)约束条件

设计是一种创造性的劳动，它是工程帅所从事的工作中最有新意、最能使人感到满足的工作之一。当一项设计任务提出时，设计人员从接受任务之时开始就要根据设计要求构思各种可能的方案，经过反复比较，选择其中优化的方案。在酝酿各种方案时必须广开思路，寻找各种可能性，然后根据一系列内部和外部约束条件，排除一些不合理或不可能的方案，使需要进一步开展工作的方案数减少。

对每一个不同的设计任务其外部和内部约束条件是不相同的，外部约束条件是指个随项目具体情况变化的，通常是指下列几项：

(1)政府制定的各种法律、规定和要求；

(2)各种自然规律；

(3)安全要求；

(4)资源情况；

(5)各种必须遵循的标准和规范；

(6)经济要求，如投资限额和投资回收期。

设计人员在外部约束条件的制约下，制订若干个可能的方案，若对这些可能的方案不加筛选就进行下一步工作，必然要浪费大量的人力和时间。因此，要根据一此原则或称为内部约束条件，排除一些不符要求的方案，这些嫩部约束条件是：

(1)生产技术，技术软件的来源，技术成熟程度，价格和使用条件；

(2)材料原材料、建筑材料、关键设备等供应的难易；

(3)时间，允许和需要的设计时间；

(4)人员，素质和数量；

(5)产品规格；

(6)建设单位的具体要求；

(7)建厂地区的具体情况。

经过内部约束条件的筛选，最后只得到一个可行方案的情况是很少的。因此，还要对保留的少数方案进行深入的分析研究，再根据设计要求进行筛选，不断优化工艺参数和结构，得到唯一的优化流程。若此流程经过安全和操作性能分析符合要求，此流程即为最终的工艺流程，可据此进行工程设计。

由于化工装置是一个由各种单元设备以系统的、合理的方式组合起来的整体，因此在进行过程合成与分析时必须从全系统出发，而不是从单元设备的角度出发，否则会得出从单元设备来看也许是正确的，但从全局来看却是不正确的结论。这一点正是化工装置设计与单元设备设计的差别，前者不仅要求设计人员掌握各单元设备的设计方法，而且还要求掌握化工系统工程的基本概念。

## 二、设计种类

从一个新产品或一个新技术的试验研究开始到进行工厂或装置的建设，整个阶段一般需要进行两大类的设计。第一类是新技术开发过程中的几个重要环节，即概念设计（Conceptual Design），中试设计（Pilot－plant Design）和基础设计（Foundation Design）等，这一类设计由研究单位的工程开发部门负责进行。若研究单位设计力量不足，可以委托设计单位或与设计单位合作进行。第二类是工程设计（Engineering Design），包括可行性研究（Feasibility Stuyn），初步设计（Preliminary Design），施工图设计（Detailed Design）等，这类设计是由设计单位负责进行。

另外设计单位所作的通用设计（复用设计）是为了在某些地区推广较成熟并已经通过生产实践考验的化工装置而编制的设计。还有‘因地制宜’设计是在采用通用设计时，根据建厂地区的具体情况对通用设计修改补充后所编制的设计。也可根据项目性质分为新建项目设计、技术改造项目的设计。一般情况下设计的工作重点都是工程设计，所以以后各章节讲的都是工程设计的内容，在此之前先简单介绍一下第一类的设计。

### （一）概念设计

概念设计是工程研究的一个环节，它是在应用研究进行到一定阶段后，按未来的二业生产装置所进行的假想设计。它的工作内容是根据研究提供的概念和数据，确定流程和工艺条件及主要设备的形式和材质，三废处理措

施等，最终得出基建投资和产品成本等主要技术经济指标。概念设计是设计与研究的早期结合，是一般工程经验与研究对象的特性相结合的一种好方式。通过概念设计，可以及早暴露研究工作中存在的问题和不足之处，从而能及时解决问题，缩短开发周期。

（二）中试装置设计

当某些开发项目不能采用数学模型法放大，或其中有若干研究课题无法在小试中进行，一定要通过相当规模的装置才能取得数据时，需进行中试，中试的目的是验证基础研究得到的规律，考察从小试到中试的放大效应，研究一些由于各种因素没有条件在实验室进行研究的课题，进行新设备、新材料、新仪器、新控制方案的试验。中试装置的设计在流程和设备结构的形式上不一定要与工业装置完全相同，但必须在实质上反映工业装置的特性和规律，能得到基础设计所需的全部数据，使得工业装置投产时不会出现没有预计到的问题。中试装置设计的内容基本上和工程设计相同，但规模小，若施工安装力量较强，可以不出管道、仪表、管架等安装图。

（三）基础设计

基础设计是一个完整的技术软件，是整个技术开发阶段的研究成果。一般情况下，应在研究内容全部完成并通过鉴定后进行。基础设计的内容包括将要建设的生产装置的一切技术要。它将作为工程设计的依据，合格的工程设计技术人员应能根据基础设计完成一个能顺利投产、达到一定产量和质量指标的生产装置。基础设计须详细说明工业生产过程、主要工艺特点、反应原理及工艺参数和操作条件。提出管道流程和控制方案，并对特殊管道的等级公称直径提出要求。确定流程中主要控制方案的原则、控制要求、控制点数据表、主要仪表选型及特殊仪表技术条件。说明装置危险区的划分，列出所处理介质的特性和允许浓度，安全生产、事故处理及劳动保护设置应用的特殊措施。

## 三、设计程序

本节所述设计程序是针对工程设计而言的。根据原化学工业部《化工设计管理标准》（1992）关于“设计工作基本程序”的规定，化工设计单位在化工基本建设过程中根据建设单位的委托，进行以下工作：

(1)接受委托,参加编制项目建议书;
(2)参加厂址选择,编制厂址选择报告;
(3)进行技术考察;
(4)编制预可行性研究报告;
(5)编制可行性研究报告;
(6)进行厂址复查;
(7)提出建厂区域地质初勘要求;
(8)开展初步设计;
(9)进行设备及主要材料的采购;
(10)提出详勘要求;
(11)开展施工图设计;
(12)配合现场施工;
(13)参加试车、考核;
(14)参加竣工验收;
(15)工程总结,设计回访;
(16)参加项目后评价。

将工程设计的基本程序用图表示则更加直观,见图 1 – 1。

设计人员按照设计工作的基本程序开展工作,小型建设项目的设计或特殊情况可按本程序合理简化。下面针对设计程序中的几个关键步骤进行说明。

(一)可行性研究报告的编制

可行性研究报告是基本建设前期工作的重要内容,是对基本建设项目的必要性和可行性分析预测的一种科学方法,是为建设项目正确决策,保证投入的资金能发挥最大效益所提洪的科学依据。可行性研究报告必须对建设项目在技术上和经济上的先进性、合理性进行全面分析论证,通过多方案比较,提出优化方案,给出评价意见。

可行性研究报告的编制必须有批准的项目建议书为依据,与委托单位签订合同。在主管部门的组织下,由主管部门、建设单位、设计单位组成建厂小组进行产品的国内外需求情况分析;市场预测、产品方案、生产规模、工艺技术路线的比较和确定;对几个可供选择的厂址从建厂条件方面进行分析论

证,提出推荐厂址的意见和理由。

对建厂的经济效益和社会效益进行较深度的评价,综述项目实施方案的企业经济效益和社会效益的情况及不确定性因素对项目经济效益的影响与风险程度,对三废治理方案、安全生产、环境保护设施的投资估计及环境质量作出评价,最终由项目负责人汇总资料编制成可行性研究报告。再发送至有关单位、上级部门审批。根据原化学工业部对‘可行性研究报告’的有关规定,可行性研究报告的内容如下:

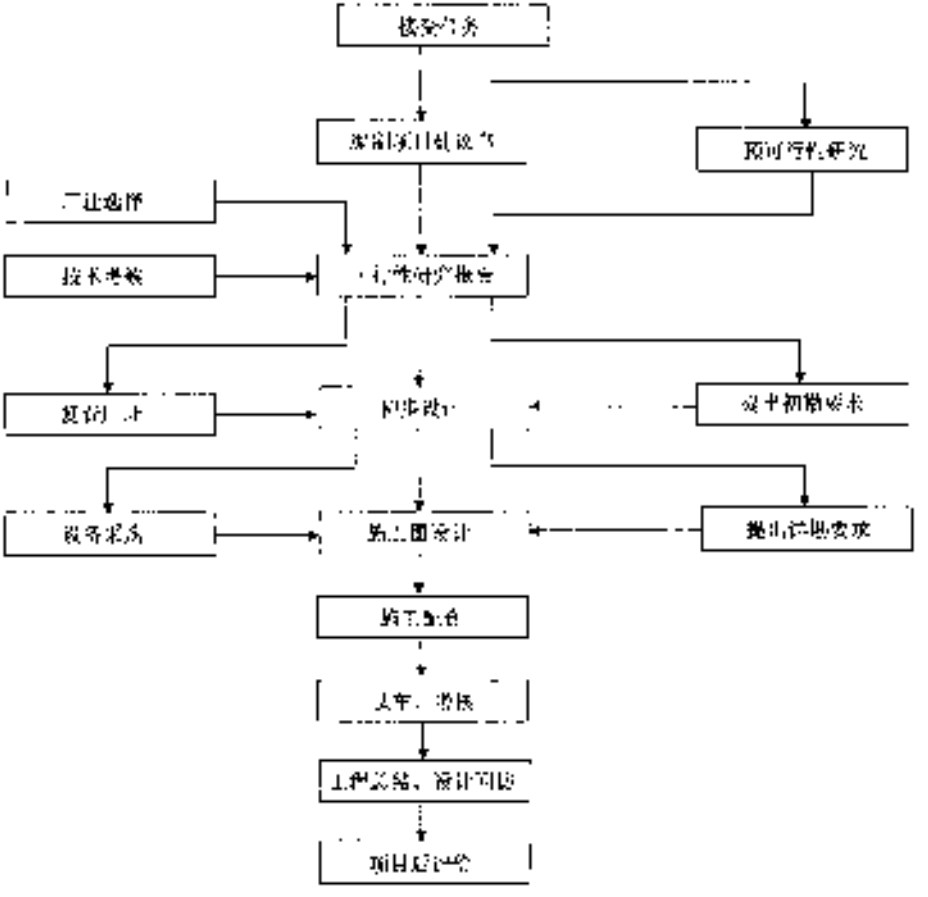


图 1－1　工程设计的基本程序

(1)总论:包括项目名称、主办单位名称、企业性质及法人、可行性研究的依据、可行性研究的主要内容和论据、评价的结论性意见、存在问题和建议等,并附上主要技术经济指标表;

(2)需求预测:包括国内外需求情况预测和产品的价格分析;

(3)产品的生产方案及生产规模;

(4)工、艺技术方案:包括工艺技术方案的选择、物料平衡和消耗定额、主要设备的选择、工艺和设备似采用标准化的情况等内容;

(5)原材料、燃料及水电汽的来源与供应;

(6)建厂条件和厂址选择布局方案;

(7)公用工程和辅助设施方案;

(8)节能;

(9)环境保护;

(10)劳动保护与安全卫生;

(11)工厂组织、劳动定员和人员培训;

(12)项目实施规划;

(13)投资估算和资金筹措;

(14)经济效益评价及社会效益评价;

(15)到结论:包括综合评价和研究报告的结论、存在问题及建议等内容。

(二)初步设计

初步设计是根据已批准的可行性研究报告,确定全厂性的设计原则、设计标准、设计方案和重大技术问题,如总工艺流程(Process Flow)、生产方法、工厂组成、总图布置、水电汽的供应方式和用量、关键设备及仪表选型、全厂的贮运方案、消防、职业安全、工业卫生、环境保护和综合利用等。编制出初步设计文件及概算文件。初步设计是确定建设项目的投资额、征用土地、组织主要设备及材料的采购以及编制施工图设计的依据,也是签订建设总承包合同,银行贷款及实行投资包干和控制建设工程拨款的依据。根据原化学工业部对‘初步设计说明书’的规定内容如下。

(1)总论;

(2)技术经济:基础经济数据,经济分析,附表;

(3)总图运输:厂址选择,总平面布置,坚向布置,工厂运输,工厂防护设施,排渣场,防护,绿化;

(4)化工工艺:原材料及产品的主要技术规格,装置危险性物料表,生产流程叙述,原材料、动力(水电气汽)消耗定额及消耗量,成本估算,车间定员,

管道材料等；(表格：设备一览表，综合材料表；图纸：带控制点的工艺流程图，物料流程图，设备布置图)

(5)空压站，氮氧站，冷冻站；

(6)外部工艺，供热管线；

(7)设备(含工业炉)：设备技术特征，主要设备总图；

(8)自动控制全厂自动化水平、信号及联锁，环境特征及仪表选型，复杂控制系统，动力供应等；

(9)供电：电源状况、负荷等级及供电要求，主要用电设备材料选择，总变电所及高压配电所，照明、接地、接零及防静电、车间配电、防雷等；

(10)电信；

(11)上建：气象、地质、地震等自然条件资料、地方材料、施工安装条件等，建筑设计、结构设计对地区性特殊问题的设计考虑，对施工的特殊要求、对建筑物内高、大、重的设备安装要求的说明等；

(12)给水排水：自然条件资料(气象资料、水文地质资料等)，给水水源及输水管道、给水处理，厂区给水、厂区排水、污水处理场、定员等；

(13)供热；

(14)采暖通风及空气调节；

(15)维修(机修、仪修、电修、建修)；

(16)中央化验室；

(17)消防；

(18)环境保护及综合利用：设计采用的环保标准，主要污染源及主要污染物，设计中采取的环保措施及简要处理工艺流程，绿化概况、其他环保措施、环境监测体制、外保设资概算、环保管理机构及定员等；

(19)劳动安全与工业卫生：生产过程中职业危险因素分析及控制措施，劳动安全及工业卫生设施，预期效果及防范评价、劳动安全与工业卫生专业投资情况；

(20)节能：主要耗能装置能耗状况，主要节能措施、节能效益等；

(21)概算。

(三)施工图设计

施工图设计是把初步设计中确定的设计原则和设计方案，根据建筑施

工、设备制造及安装工程的需要进一步具体化。满足建筑工程施工,设备及管道安装,设备的制作及自动控制工程等建设造价的要求。建设单位必须与设计单位签订设计合同以及其他外部条件的协议文件。本阶段的设计成品是详细的施工图纸,施工文字说明,主要材料汇总表及工程量。有条件的设计单位根据基建单位的要求还可以提供工艺管道施工模型。

该阶段工艺专业的设计内容主要包括:工艺图纸目录、带控制点的工艺流程图、公用工程系统图、设备布置图、设备一览表、管道布置图、管架管件图、设备管口方位图、设备和管路保温及防腐设计;设备专业有非定型设备制造图、设备安装图等;非工艺专业方面有土建施工图,供电、给排水、自控仪表线路安装图等等。除施工图外,还应附有各部分施工说明以及各部分安装材料表,便于设备订货与制造及安装材料的选购。

## 四、原始资料收集

接受设计任务后,设计人员必须认真周密地研究设计内容,构思设计对象的轮廓,考虑如何收集为设计所需的一切数据及资料。设计对象的情况是不同的,有些产品已经大规模生产;有些产品尚属试验阶段,只能向技术开发方收集基础设计的内容,查文献资料。但不论属于何种情况,为顺利开展设计工作,都必须收集有关资料。

### (一)原始数据及资料

1.基础资料

包括厂址区域的地形、气象、工程地质、水文地质等资料,人文及地理情况,矿产资源、技术经济条件,原材料、燃料及其他动力供应、交通运输及施工条件等情况。

2.生产方法及工艺流程资料

(1)各种生产方法及其工艺流程。包括主要原料路线、操作规程、控制指标、主要设备及防腐措施、综合利用情况、生产安全可靠性情况、每个工序的主要参数等。

(2)各种生产方法的技术经济比较。包括产品成本,原材料的用量及供应的可能性,水、电、汽的用量及供应,副产品的利用,三废处理,生产自动化水平,基本建设投资,占地面积,主要基建材料的用量,设备制作的复杂程度

等。

掌握了这些生产方法的资料后,就可以着手进行分析。必须对该种产品的现有生产方法所提出的新方法,以及尚未实现的方法作出全面分析。反复考虑主观和客观的条件,最后找出技术上最先进、经济上最合理,符合我国国情,切实可行的生产方法。选择生产方法及其工艺流程是极为重要的,因为它决定整个生产在技术上是否先进、经济上是否合理,是决定设计好坏的关键性因素。

3.工艺资料

(1)物料衡算:包括生产步骤和化学反应,各步骤所需原料、中间体的现格和物理化学性质;产品的规格和物理化学性质;各反应步骤的转化率、收率;每批加料量等。

(2)热量衡算及设备计算:包括原料、中间体、产品的比热容、生成热、燃烧热、导热系数、传热系数等与传热计算有关的热力学数据;各种温度、压力、流量、液面等生产控制参数;设备的容积、结构、材质、主要设备图;设备材料对介质的化学稳定性。

(3)车间布置:包括平面、立面布置情况;防火、防爆措施;设备的检修和吊装要求;控制室和配电室的布置。

4.其他资料

包括非工艺专业如自控、土建、电力、采暖通风、给排水、供热、废水处理等资料;概算资料;原材料供应,总图运输资料;劳动保护,安全卫生资料;三废排放及处理方法等。

(二)资料的来源

(1)设计单位的资料。包括可行性研究报告、设计前期工作报告、初步设计说明书、施工图及施工说明书、概(预)算书、标准设计图集、复用设计、标准与规范等。

(2)向科学研究单位收集有关资料。包括小试研究报告、中试研究报告及鉴定报告、中试试验生产工艺操作规程、中试装置设计资料、基础设计资料、有关产品或技术的国外文献。

(3)向有关生产单位收集资料。包括车间原始记录,各种生产报表,工艺操作规程,设备岗位操作法,设备维护检修规程,劳动保护及安全技术规程,

车间化验分析研究资料,工厂中心试验室的试验研究报告,供销科的产品目录和样本及有关设备的价格,全厂职工的劳动及福利资料等。

(4)向建设单位收集资料。包括厂址选择的原始资料,设计的基础资料如人文、地理、气象、水文、地质等资料,基本建设决算书,施工技术汇总,试车总结及原始记录。

(5)在设计过程中为设计的开展而进行的试验研究的有关资料

(6)有关产品、目录、样本销售价格等资料

(7)有关手册、工具书、杂志等书籍

文献和专利,各类化工过程与工艺设备计算书籍、各类生产调查报告、各类牛产工艺流程汇集、各类化工设计书籍。

由于技术的保密以及专利的限制,在生产装置所需数据中最重要的工艺数据及化学工程数据、应该由建设单位及相关的研究单位提供,部分查阅的数据主要提供设计时参考。

## 五、项目组织及设计机构

### (一)项目组织

工程设计将基础设计转化成工业装置建设所需的施工图纸,这需要众多的专业技术人员协助工作,解决一系列问题。因此,要有合理的项目组织,但其具体结构应根据项目的范围和复杂程度而异。大型工程项目设计需要的专业有:工艺(Chemical Process)、管道工程(Piping)、自动控制(Automatic Control)、设备(Mechanic)、安装(Installment)、土建(Civil)、电气(Electricity)、给排水(Water Supply and Sewage)、环境工程(Environment Engineering)、热力(Thermodynamic)、贮运(Store and Transport)、总图(Assembly Drawing)、采暖通风(Heating and Ventilate)、技术经济(Technological Economy)等专业。

每个项目设立一位项目负责人负责项目的进度,控制投资和各专业之间的协调。各专业设立分项负责人,负责本专业的技术问题和项木进度,对中小型项目,在多数情况下,项目负责人由工艺分项负责人兼任。对于大型项目则需设立专职的项目负责人。为了保证质量,每个专业有各专业技术负责人,负责对各个项目的重要设计内容进行审核,重大技术问题还需由设计院的总工程师审定。

1.组织设计班子,安排阶段设计计划

可行性研究报告经批准后,计划管理部门与建设单位签订设计合同;由院长任命设计总负责人或设计项目负责人(以下简称总负责人),计划管理部门同总负责人与各设计室商定落实专业负责人和主项负责人,组成工程设计组;计划管理部门与总负责人安排阶段设计计划,并下达给各设计室。

2.了解主管部门意见、进一步落实设计条件

总负责人组织工程设计组成员,研究可行性研究报告内容及上级审批意见,并提出工程的设计指导思想;总负责人组织有关专业,进行技术经济比较,若发现可行性研究报告有重大不合理的问题,应及时向主管部门反映并提出建议;总负责人根据建设单位提供的正式设计基础资料,组织有关专业人员进行复核,以保证设计质量。

3.确定全厂工艺生产总流程和全厂性的设计方案

工艺专业负责人组织有关人员设计全厂工艺总流程方案,经物料衡算、热量衡算,提出推荐方案,与总负责人研究后初步确定;总负责人根据全厂工艺流程方案,组织有关专业研究确定原材料和副产、品的综合利用,废水、废气、废渣的处理原则,提出工厂的组成和全厂单项工程的名称、规模以及技术要求;总负责人组织有关专业,编制设计方案,进行方案审核。根据审核意见与建设单位研究讨论修改后报院,由技术管理部门会同计划管理部门组织院级审查。

4.确定车间设计方案和各专业重大技术方案及设计标准

由主项负责人按工艺流程的要求,进行车间工艺流程方案的比较,经物料平衡、热量平衡和主要设备计算后,作出车间布置方案。组织有关专业互相研究协调,并经专业负责人认可,提出推荐方案;各专业根据总负责人和工艺专业的要求,提出本专业的重大技术方案、设计原则和设计标准,经专业组讨论补充后,提交总负责人审查。

5.估算工作时、安排工程进度

总负责人组织各专业按主项或专业估算设计工作量;各专业负责人配合总负责人编制设计开工报告;总负责人编制工程进度表;主管院长或总工程师批准开工报告;计划管理部门协助总负责人落实各专业人员配备。

6.开工报告

由主管院氏或计划管理部门负责人主持开工报告会,总负责人向参加本工程设计的全体人员和有关人员做开工报告。专业负责人组织本专业人员讨论开工报告,并做好签订协作表的准备。

(二)设计机构

1.机构分支

承接设计任务的单位是设计院,它是一个企业单位,院长为法人代表,全面负责设计院的生产经营、技术进步和行政管理工作。总工程帅协助院长负责全院的技术工作。总经济师协助院长负责全院经营管理、财务审计工作。下设计划管理部门和技术管理部门。计划管理部门负责经营计划工程设计的管理工作 技术管理部门负责设计质量、基础工作、技术开发等管理工作。化工行业的设计院设立有 :工艺、安装、配管、设备、土 建、结构、概算、总图、给排水、电气、仪表、采暖通风、电算等专业室作为生产部门。此外,非生产部门有完成、文印、资料、财务等。

2.质量保证体系

对于设计质量,设计院有一套庞大又完整的质量保证体系。工程成品的文件和图纸都需设计、校对、审核三级签字,特别重要的文件和图纸还需审定。各专业之间相关的义件和图纸需会签。项目完成还需作质量评定卡。与国际标准化组织质量保证体系相对应,我国工程设计行业现行的版本为GB/T19001 – 2000 – ISO9001 :2000 质量保证体系。

3.硬件、软件配备

设计院必须配备计算机并用局域网互联,配置各专业的计算及绘图软件,并要有打印机、绘图仪、晒图机、传真机等基本工作装备。

## 六、设计内容

以下从工艺工程师的角度出发,说明在项目和厂址确定后化工装置设计的内容和应考虑的问题,以便对设计工作的全貌有个总体的、概括的了解。

(一)设计原则

设计方案的选择是多种因素综合的结果,常不取决于某个单一的目标,而且有很多要求是相互矛盾的,如何决定取舍,常因建厂具体情况的不同而异。例如基建费用的大小与操作方便、生产稳定,究竟哪一个是矛盾的主要

方面？前者可以通过一个合适的经济评价判据来决定，后者则取决于设计人员或用户的主观判断，无法用定量的指标来表达。从这个意义上来讲，设计不仅是一种科学技术，也是一种艺术。为了使整个设计有统一的判别策略，不因人而异，在设计开始前应确定一些设计原则。

(1)技术经济评价指标的种类和数值：这是具体方案比较的依据，例如投资回收期小于六年、投资利润率大于15%等。

(2)要求生产的可靠程度：例如最低的生产能力不低于公称设计能力的95%等，由此决定设计裕量。

(3)生产能力波动的适应范围：例如要求最低操作负荷为正常操作负荷的50%，根据这个要求决定透平压缩机的防喘振措施、塔板流体力学等计算的下限。

(4)材质使用原则：以耐腐蚀材料为例，在通常情况下耐腐蚀性能愈好的材料价格愈高。因此，究竟采用什么材质应有统一的规定。

(5)自动化水平：自动化水平的高低取决于装置的安全要求、生产要求以及控制的投资和得益。如果建厂条件是劳动力富裕而资金短缺，则不应盲目追求高自动化水平。

(6)传动设备和易磨损、易腐蚀或易结焦设备的备用原则：设备是否备用可根据设备的平均故障工作时间，平均修复时间，装置的连续运转时间和利润等数据，用可靠性理论得出定量的结论。当没有可靠的数据时，应根据经验对装置的动设备作出统一的规定。

(7)考虑发展规划：有的设计项目因投资、市场需求和各配套装置的建设进度等原因需分期建设，若分期建设的间隔时间不长，则在第一期设计时应考虑后期建设的需要，例如在设备平面布置、设备的能力和主要管道的管径等方面应留有余地，以节省总投资和减少改造工作量。

以上内容不一定全部用文字写在设计文件上，但必须在设计开始前由项目负责人制订完毕，在设计单位内部各专业间统一执行。

### (二)设计基础

#### 1.年操作时间

年操作时间是指每年的自然日扣除大、中、小修和非正常停车时间后的实际生产时间，其数值随装置而异，要考虑下列因素：

(1)工艺介质的腐蚀性强弱；

(2)生产过程中有无结焦、聚合现象；

(3)设备备用系数的高低；

(4)建厂地区管理和操作水平；

(5)工艺成熟程度。

对于腐蚀性强或易聚合结焦而设备备用系数较低的装置，或第一次工业化的装置，采用较小的年操作小时，一般取 7 200 h；对于工艺成熟、工况稳定、工人操作水平高的连续化生产过程一般可取 8 000h。

2.原材料规格

化学品的浓度和纯度高时价格也高，因此应根据工艺过程情况，提出恰如其分的要求。对于原料的浓度和纯度要考虑如下因素。

(1)杂质对反应的影响，有的杂质在一定条件下会与反应物产生副反应，使收率降低和增加产品提纯的困难。

(2)杂质对催化剂的影响，是否会引起催化剂中毒或结焦。

(3)对于惰性杂质，考虑原料浓度降低后对主反应绝对速率和主副反应相对速率的影响。

(4)原料浓度对反应产物提纯系统的影响。

(5)提高原料浓度和纯度所需付出的代价。

(6)提高原料浓度，分离出的其他副产品的价值。

有时生产上需较高的纯度，而原料纯度尚不能满足时，设计应考虑设置相应的净化装置以达到工业生产所需的纯度。

3.产品规格

产品规格应符合国家标准，当生产新产品时，也应根据研究制订的标准执行。由于一个装置的产品即为另一个装置的原料，因此在决定产品规格时，需要考虑的因素与决定原料规格需要考虑的因素相同。

4.原材料消耗

对于绝大多数产品而言，占成本因素第一位的是原材料消耗。因此，原材料消耗应作为设计指标在设计开始前规定，然后通过合理组织流程和设定设计变量来实现这一指标。

若在确定原材料消耗定额后，经过系统物料和热量衡算得到的消耗定额

与原设定值不符，在流程一定的条件下，应判断原定工艺参数是否合适，若参数不合适则修改设定值，重新进行计算。若不能找到适宜的工艺参数则修改原定消耗定额，结束计算。若系统物料、热量衡算结果符合原定消耗定额，则继续进行单元设备计算，根据计算结果检查原定工艺参数是否合理。若不合理，修改原定消耗定额和工艺参数重新计算。整个设计过程是个反复分析计算，修改设定值，作出一系列判断的过程。

5.界区(Battery Limits)交接条件

生产装置占地面积的范围称为界区，界区交接条件指用管道输送的原料、产品和公用工程在界区边缘(界区线)交接处的温度、压力和状态。公用工程交接条件由公用工程的规格决定。

6.公用工程规格

(1)电气：应规定对输入的动力电源的要求：回路数；电压；电气设备(包括一般用电)使用的电压电量；电源配备；照明情况等。

(2)冷却水：应规定供水温度(根据气象条件决定最高供水温度，例如上海地区可取32℃)；供水压力(根据要求的回水压力加上热交换器阻力和管道系统阻力决定，一般为0.45MPa～0.50MPa)；回水温度(根据进水温度加5℃～15℃温差作为回水温度，一般回水温度不超过45℃)；回水压力(对于循环冷却水通常要求回水能直接流到冷却塔塔顶，不另设接力泵，一般要求不低于0.2～0.25MPa)；污垢系数(由水质处理费用和热交换器费用决定，大多数工程设计取污垢系数为0.000143$m^2$·℃/W)；

(3)蒸汽：根据生产需要决定蒸汽压力和温度，常用的蒸汽压力为：

| | |
|---|---|
| 超高压 | 11.5MPa(绝压) |
| 高压 | 10MPa(绝压) |
| 中压 | 2.5、4MPa(绝压) |
| 低压 | 0.4，0.5，0.6，1.3，1.6MPa(绝压) |

(4)仪表用空气：规定仪表用空气的规格、压力，正常：0.7MPa(绝)；最

高：0.9MPa(绝)；最低：0.4MPa(绝)。

(5)压缩空气：规定压缩空气的规格、压力。无特殊要求时，一般为：0.7MPa(绝)。

(6)冷冻。

7.公用工程消耗

根据系统物料、能量衡算结果，汇总公用工程消耗，列出单位时间和单位产品的消耗量。

8.催化剂、干燥剂、助剂及其他各种化学品用量

根据反应器、干燥器等单元过程计算结果和工艺要求决定。

9.三废的来源、数量、组成和建议的处理方法

三废是指废气、废水和废渣。三废处理是为了保护大气、水源和土壤。废气的来源有反应器、吸收塔、分离器等工艺设备的排放气、安全阀起跳或泄漏的排放气、火炬废气和各种加热炉及锅炉的烟道气。废水是指生产过程排放的有害液体，如酸性或碱性废水、含油污水、高温排水和有毒废水。废渣指废催化剂、废干燥剂、煤渣、结焦聚合物质等各种废固体物。

(三)工艺专业的主要设计内容

1.物料衡算和能量衡算

物料衡算意味着设计工作由定性转为定量。它是质量守恒定律的一种表现形式。进入过程或设备的物料质量等于操作后所得产物的质量加上损失物料的质量。据此即可求出物料的质量、体积和成分等数据，在此基础上可以正确地进行能量衡算、设备选择与设计、生产工艺流程设计。

能量衡算进入过程或设备的能量等于操作结束后所获得的能量加上损失的能量，即能量的收入等于能量的支出。根据能量衡算的结果，可以确定输入或输出设备的热量，加热剂和冷却剂的消耗量，同时结合设备设计，可算出设备传热面积。

物料衡算和能量衡算是工艺设计的基础内容。

2.物料流程图

物料流程图表示为 PFD(Process Flow Diagram)，是系统合成和过程分析的结果。它表示了流程、主要操作条件、物流组成、主要设备特性和主要控制要求，是所有成品中最重要、最本质、最基础的图纸。

3.工艺管道及仪表流程图

工艺管道及仪表流程图,也可称为带控制点的工艺流程图,表示为 PID (Piping and Insrtumentation Diagram),它是在 PFD 的基础上,确定工艺管道流程和控制方案,补充所有的开停车和正常操作所需的管道、检测、控制等。

在 PID 设计中管道直径的确定也是很重要的任务之一,管道直径的确定需根据一定的运算和经验来取得,若管径取得过大,将显著增加投资;但管径过小,又将使动力费用增加。要取一个管径使生产成本最低,这个管径称为经济管径(Economical Pipe Diameter)。

4.工艺设备设计

设备的设计与选择主要是通过工艺计算确定设备技术指标。化工设备有标准设备和非标准设备之分,标准设备的设计是通过工艺计算,算出机、泵等类型设备的工作能力及技术特性,从而选择相应的制作该设备的厂家及设备型号。非标准设备的设计是通过工艺计算,算出设备的能力、外形尺寸、安装尺寸等,将这些要求提交给设备专业作为非标设备设计的依据。

工艺设备设计的最终结果是‘设备一览表’和‘非标设备条件图”。

5.设备布置图

设备布置的任务是在节约用地,安全和便于生产操作的前提下,确定生产过程中使用的各种机器、设备的平面和空间位置,以满足安装、生产、维修的需要和物料与人员流动路线。设备布置必须遵守防火规范,按工艺流程的次序布置工艺设备,避免不必要的交叉和迂回。采用分区集中同类设备的方法,以便于操作、维修和安装,在设备的立面布置标高上应满足工艺要求。由于生产技术水平的提高或市场需要,工厂可能变化产品品种或工艺流程,设备有可能需要更新或增添,因此,工厂布置应留有发展余地。

6.管道布置图

化工管道设计大部分工作量都在施工图阶段进行,管道设计的内容有包括各种介质的管道材质、等级、阀门选择、管道布置、保温设计、管架敷设等。

7.材料统计

材料统计工作一般在施工图设计的最终阶段进行,它是将在管道布置图中管道上所出现的所有材料品种和数量进行统计,列成表,以供施工单位订货备料。

# 第四节　化工厂建设质量管理体系

化工厂建设的施工安装过程是按设计图纸施工的过程，设计的质量是化工项目建设质量的最直接反应。设计过程中任何粗心和疏忽都会对工程建设质量及化工生产造成损失。所以设计质量管理是极其重要的。目前化工设计行业中实施的质量管理体系为国际标准化组织的 JSO9000 质量体系。

ISO 是国际标准化组织的简称（International Organization for Standardization）。它的主要任务是制订国际标准，协调世界范围内的标准化工作。国际标准化组织的众多委员之一的“质量管理和质量保证技术委员会”（简称 ISO/TC176）其重大成果是制订了 ISO9000 系列国际标准及相关的配套标准，这套系列标准为各国开展质量保证和企业建立健全质量体系提供了有效的指导。为了使产品与技术在国际市场的竞争中不败，我国结合自己的管理情况制订了与国际接轨、通用性强、又适合国情的对照标准系列，以下为设计单位常用的质量标准：

（1）GB/T19000－2000（ISO9000：2000）：质量管理体系基础和术语；

（2）GB/T19001－2000（ISO9001：2000）：质量管理体系要求；

（3）GB/TI19004－2200（ISO9004：2000）：质量管理业绩改进指南。

在该体系中，设计成品被定义为设计输出，即设计文件、图纸、说明书及其他文件。从该定义划分定义域，可行性研究、方案设计、初步设计、施工图设计、阶段设计或某项设备设计，都可以是设计成品。以设计成品为对象把工程设计成品质量形成的全过程分为设计市场调研、合同评审、设计准备、设计和设计评审、文件印制和归档、外部评审、后制服务、回访与总结等 8 个阶段，有关各阶段的质量职能，概括如下：

（1）设计市场调研职能：预测或确定设计市场对设计或服务的需求；预测或确定设计市场对工程建设项目的宏观需要；针对调研结果向单位最高管理层提出制订对策的建议——调研报告；建立和实施用户信息反馈系统。

（2）合同评审职能：准确地了解用户的需要，并形成文件；使单位内部有

关方面均理解合同规定的“要求”，并确认“要求”的合理性以及本单位有能力满足所有的要求；“要求”以书面方式传达至该项目合同的执行人员。

(3)设计准备职能：合理配置设计项目的人力和其他资源；组织制订项目设计进度计划；搜集、分析、鉴定设计原始资料。

(4)设计及评审：将合同规定的要求以及社会要求转化为设计输入；通过方案构思和表述被确定的设计方案的各种作业技术和活动，使设计输入转化为设计输出；通过自校，评审设计输出是否满足了规定的要求；根据设计评审结果，修正设计输出。

(5)文件印制和归档职能：通过打字、印刷、复制、装订等作业活动，将设计输出转化为规格化的出版物；确保设计成品按规定计划完整完好地交付给用户；按质量体系文件要求及档案管理法规，将有关设计文件编目归档。

(6)设计单位在外部设计评审中的职能：选派合适的人员参加评审活动，接受评审，解释设计，解答质疑；了解评审意见，确定用户的补充要求；按照评审意见更改设计。

(7)后期服务职能：某阶段设计成品对下一阶段设计的服务，如：施工工地服务，投产、竣工、验收活动。

(8)回访总结职能：通过回访活动，搜集质量信息，为用户解决设计缺陷问题，满足用户的合理要求；通过总结，反馈信息，为质量改进提供依据。

# 第二章　化工厂布置设计

## 第一节　厂址选择

### 一、概述

化工厂布置是化工厂设计中的重要内容，主要包括三个方面：厂址选择、化工厂总平面布置和车间布置。

新建项目应根据国家规划和地区经济发展，选择适宜于建设该项目的地方进行建厂。例如在上海漕泾建立一个新的化工开发区域，内容包括 900kt 乙烯装置及高分子材料项目等，这就要选择一个较大面积的地方，故涉及的首要问题是土地资源。另外建厂还有许多规定和条文，这些内容主要可通过参加项目的建设了解和掌握，并应用于工作中。

化工厂总平面布置和车间布置是对化工厂各建构筑物及车间内的设备等设施配置安排合理的布局，便于生产维修，节省投资。这项工作要求工艺设计人员与总图、土建、设备、自控、电力、给排水等专业人员在密切合作下完成。

### 二、厂址选择的原则与指标

厂址选择是化工装置建设的一个重要环节，也是一项政策性、技术性很强的工作。厂址选择对工厂的建设进度、投资数量、经济效益、环境保护及社会效益等方面都有重大影响。由于只有厂址选择确定之后，才能估算基建投

资额和投产后的生产成本，才能对经济效益、环境影响、社会效益进行分析评估，判断项目的可行性，因此厂址选择工作是可行性研究的一部分，在有条件时，也可在编制项目建议书阶段进行。

(一)厂址选择的基本原则

根据我国国情，选厂工作是在长远规划的指导下选择符合建厂要求的厂址。选择厂址的原则有：

(1)厂址应符合国家工业布局，城市或地区的规划要求；

(2)厂址宜选在原料、燃料供应和产品销售便利的地区；

(3)厂址应靠近水量充足、水质良好的水源地。

(4)厂址应尽可能靠近原有交通线(水运、铁路、公路)，即交通运输便利的地区；

(5)厂址地区应具有热电的供应；

(6)选厂址时注意节约用地，不占用或少占用良田。厂区的大小、形状和其他条件应满足工艺流程合理布置的需要，并应有发展的余地；

(7)选厂时注意当地自然环境条件，并对工厂投产后可能造成的环境影响作出预评价；

(8)厂址应避开低于洪水位或在采取措施后仍不能确保不受水淹的地段；

(9)厂址附近应建立生产污水和生活污水的处理装置；

(10)厂址应不妨碍或不破坏农业水利工程，应尽量避免拆迁；

(11)厂址应避免建在地震、洪水、泥石流等自然灾害易发生地区，采矿区域，风景及旅游地，文物保护区，自然疫源区等。

全部满足以上各项原则是比较困难的，因此必须根据具体情况，因地制宜，尽量满足对建厂最有影响的原则要求。

参与厂址选择工作的设计单位要组建一个由若干个主要专业——工艺、土建、给排水、总图运输、电气、技术经济等专业组成的工作组，并由项目负责人主持工作。由于选厂工作涉及面很广，设计单位承担这项工作时，必须主动争取与业务主管部门，地方政府和建设单位的密切配合和支持，充分听取他们的意见并吸收其中的合理部分，才能将这项工作做好。

(二)拟定选厂指标

(1)似建工厂的产品方案和规模;

(2)工艺流程和生产特性;

(3)工厂的项目构成;

(4)所需原材料、燃料的品种和数量,供应及运输情况;

(5)全厂年运输量;

(6)全厂职工人数;

(7)水、电、汽等公用工程的耗量;

(8)三废排放量和可能造成的污染程度;

(9)辅助生活设施等特殊要求;

(10)工厂建设所需的面积及其要求。

拟定好选厂指标后,设计人员要踏勘现场,收集资料。踏勘地形图主要检验实际情况与所绘图纸是否相符,以确定如果选用,该区是否要进行重新测量以及厂区自然地形利用方法。在踏勘现场时,应注意核对所汇集的原始资料,并注意随时作出详细记录一般应踏勘两个以上厂址,经比较后择优建厂。

(三)方案比较和选厂报告

现场踏勘后,开始编制选厂报告。在现场工作的基础上,项目总负责人与选厂工作小组人员进行厂址方案的选择,经过综合、分析,对各方面的条件进行评估,然后作出结论性的意见,推荐出较为合理的厂址,将选厂报告及厂址方案图交主管部门审查。厂址选择报告内容如下:

(1)新建厂的工艺生产路线及选厂的依据;

(2)建厂地区的基本情况;

(3)厂址方案及厂址技术条件的比较,并对建设费用及经营费用进行评估;

(4)对各个厂址方案的综合分析和结论;

(5)当地政府和主管部门对厂址的意见;

(6)厂区总平面布置示意图;

(7)各项协议文件。

# 第二节　化工厂总平面布置设计

## 一、概述

在厂址选择后，化工厂的总平面布置图（习惯称为总图）设计的基本任务是结合厂区的各种自然条件和外部条件，确定生产过程中各种对象在厂区中的位置，以获得最合理的物料和人员的流动路线，创造协调而又合理的生产和生活环境，组织全厂构成一个能高度发挥效益的生产整体。

总平面布置图又称厂区布置，将生产、运输、安全、卫生、管理各部门及车间进行统筹安排，寻求物料和人员的最佳流动布局，因此是全局性的。

总图设计时要结合建厂地区的具体条件（如自然、气候、地形、地质、水文资料，以及厂内外运输、公共设施、厂区协作等），按照原料进厂到成品出厂的整个生产工艺过程，经济合理地布置厂区内的建、构筑物，搞好平面和竖向的关系 组织好厂内外交通运输等。工作中必须遵照国家的有关方针政策，充分利用厂址选择时提出的自然资源、运输、动力和水源等条件，结合地形、地质情况、厂区的卫生、防火的技术要求等因素，在充分做好调查研究的基础上进行分析综合。并须进行总图设计方案的比较，以达到工艺流程合理、总体布置紧凑、投资节省、用地节约、建成后能较快投产的目的。

## 二、布置原则及方法

为使化工厂运转正常，综合利用厂区的各种有利因素，总图的布置原则如下：

⑴满足生产和运输的要求：

①符合生产工艺流程的要求，避免生产流程的交叉往复，使物料的输送距离尽可能做到最短；

②供水、供热、供电、供汽及其他公用设施尽可能靠近负荷中心，使公用工程介质的运输距离最小；

③厂区内的道路径直短捷,人流与货流之间避免交叉和迂回。货运量大,车辆往返频繁的设施宜靠近厂区边缘地段;

④厂区布置还要求厂容整齐,厂区环境优美,布置紧凑,用地节约。

(2)满足安全和卫生要求:

①化工厂生产具有易燃、易爆和有毒有害等特点,厂区布置应严格遵守防火、卫生等安全规范、标准印有关规定;

②火灾危险性较大的车间与其他车间的间距应按规定的安全距离设计;

③经常散发可燃气体的场所,如易燃液体罐区等,应远离各类明火源;

④火灾、爆炸危险性较大和散发有毒害气体的车间、装置,应尽量采用露天或半敞开的布置;

⑤环境洁净要求较高的工厂应与污染源保持较大的距离。

(3)满足有关的标准和规范:

总平面布置图的设计应满足有关的标准和规范。常用的标准和规范有:《建筑设计防火规范》《工矿企业总平面设计规范》《化工企业总图运输设计规范》《炼油化工企业设计防火规范》《石油化工企业设计防火规范》《厂矿道路设计规范》《工业企业卫生防护距离标准》。

(4)为施工安装创造条件。工厂布置应满足施工和安装的作业要求,特别是应考虑大型设备的吊装,厂内道路的路面结构和载荷标准等应满足施工安装的要求。

(5)考虑工厂发展。为适应市场的激烈竞争,化工厂布置应为工厂的发展留有余地。

(6)竖向布置的要求,竖向布置主要满足生产工艺布置和运输,装卸对高程的要求。设计标高应尽量与自然地形相适应,力求使场地的土石方工程量为最小。

(7)管线布置,工程技术管网的布置及敷设方式等的合理对生产过程中的动力消耗以及投资具有重要意义。

(8)绿化,绿化是保护自然界生态环境的重要措施,化工厂绿化不仅可以美化环境,还可以减少粉尘等的危害,应与平面布置一起考虑。

## 三、平面布置

总图设计主要进行化工厂平面布置，即按照工艺路线考虑生产车间或界区的布置，然后根据考虑公用工程（锅炉房、水泵房、变电所）及辅助车间（机修车间、化验室、消防、环保、仓库等）和行政管理建筑物等的布置。在设计中，也可以根据交通运输（公路、铁路）、供电、给排水系统等这些现场条件来考虑工艺装置的位置。厂内服务设施（锅炉房、机修车间、办公室等）可以在工艺装置确定后，再确定它们的位置。最后考虑总图是否符合安全生产等原则。并与规定条文及标准要求进行对照检查，以验证总图设计的合理性。

（一）建构筑物的布置

生产工艺流程固然是工厂总平面布置的主要依据。但布置厂区建、构筑物时，主要考虑以下因素。

1.总体布置紧凑，节约建设用地，少占或不占农田

在总图布置时一定要合理紧凑地布置厂区建构筑物，减少堆场、管线及道路的占地面积。在总图设计中一般常采用以下方法。

（1）合理缩小建、构筑物间距。厂区用地中，建筑间距，道路占用地往往占很大比重。故在满足卫生、防火、安全等要求下，应合理地紧缩建、构筑物的间距。

（2）厂房集中布置或加以合并。实践证明，厂房集中布置或车间合并是节约用地、减少投资的有效方法。车间合并时，一般同类型的车间如机械、装配、工具、检修等冷加工车间可以合并，金属材料、总仓库、工具库等可以合并，成品库与最后一个生产工序合并。总之，只要能满足生产要求，技术经济合理，就应尽可能将建、构筑物加以合并。根据厂房合并程度的不同，一般有下列几种合并方式：

①水平方向合并（将几个生产性质相近的车间并成联合车间）；

②垂直方向合并（由单层改为多层）；

③混合方向（单层。多层合并相结合）。

上述方式各有优缺点，应视生产性质和需要而定。

充分利用厂区场地。总平面布置时应尽量利用厂区场地，减少用地面积。也可将各厂的水、电、蒸汽、排水等统一集中处理既可节约建设面积又降

低生产成本。

2.合理划分厂区,满足使用要求,留有发展余地

对于大型企业,根据各厂之间的关系及生产特点划分厂区,各生产区自成一个系统,便于生产和管理。各区除了满足目前的使用要求外,还应根据建设任务的要求,合理保留备用地,作为令后发展用地。

3.确保安全、卫生和不影响环境

化工厂建构筑物在平面相对位置初步确定后,就要进一步确定建筑物的间距。决定建筑物间距,除了防火、防爆、防振、防毒、防噪音、防尘、防辐射等防护要求和通风、采光等卫生要求的因素外,还有地形、地质条件、交通运输、管线布置等因素。

(1)防火要求。建筑物的防火间距是根据生产的火灾危害性、建筑物的耐火等级、建筑面积、建筑层数等因素确定的。一般建、构筑物的防火间距应符合防火的有关规定(石油化工企业设计防火规范 GB50160,1999 年版及建筑设计防火规范 GBJ16 - 87,2001 年局部修订版)。总平面布置对易燃材料的堆场、仓库及易发生火灾危险的车间,应布置在散发火花和明火火源的上风向,并保证有一定的防火距离。此外,在厂区内还须设置消防通道及设置消防站等设施。

(2)防爆要求。建、构筑物的防爆间距的确定,要同时考虑两建筑物的性质以及它们之间的相对位置关系,以防止相互影响而引起爆炸。如大型乙炔站(生产量在 100$m^3$/h 以上)与氧气站的最小间距应为 300m。与明火车间的最小距离为 50m,以免火花吹至乙炔排气管范围内而引起爆炸。一般讲,易爆炸车间均应布置在容易散发火花的车间的上风向。对于贮存易爆物的仓库,不仅要有一定的防护间距,而且要有可靠的防护设施。

(3)卫生要求。总平面布置不仅要满足车间的通风、朝向日照、采光等卫生要求,而且要考虑厂区的雨水排除,绿化布置,“三废”治理等要求,这些都应符合国家规定的卫生标准,防止污染环境、以保证人民健康。

三废治理是总图设计不可忽视的一个问题。总平面布置时,可将卫生要求相似的车间靠近布置,而将产生大量烟尘、粉尘、有害气体的车间和设备相对集中布置,并设置相应的三废治理装置,以达到国家允许的排放标准。

(4)防振、防震要求。建、构筑物的防振间距是由生产性质、结构措施、振

源情况等因素决定。总平面布置时，应尽可能地利用自然地形，将有防振要求的车间离开产生振源的地方。例如利用厂内的河滨把产生振源的车间和要防振的车间隔开，利用厂区的地形将产生振源的车间放在低处等。在地震区，建、构筑物的防震除采取抗震结构措施外，总图布置时，还应注意避免将建、构筑物一部分放在河滨或低洼处，而另一部分放在高处。

此外，还有防核辐射、防噪声、防尘等要求。总平面布置时，还要防止这一类建、构筑物（如放射性实验室、空压站、烟囱等）对居住区及有防护要求的生产区的影响，应保证有一定的防护距离，因此总图设计人员，应会同有关部门，合理确定防护措施。

4.结合地形地质，因地制宜，节约建设投资

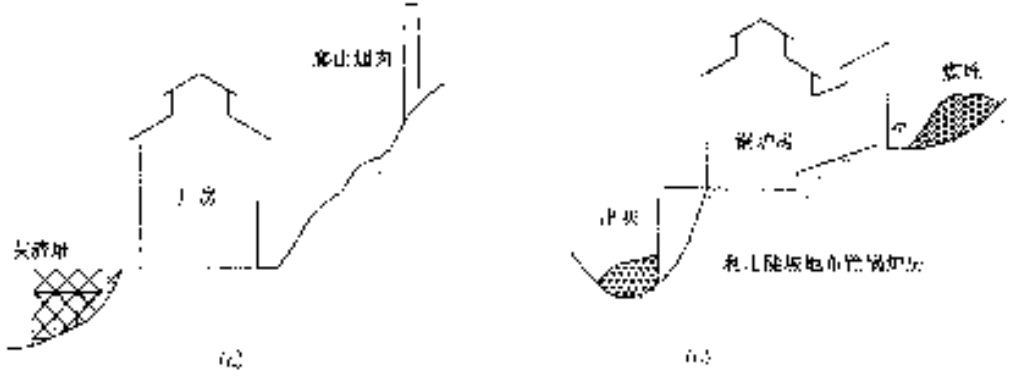


图 2－1　地形高差利用举例

总平面布置要同时考虑厂区的地形、地貌、工程地质、水文地质等条件，既要满足生产运输要求，安全可靠，又要力求土石方工程量最小，以达到工程技术上的经济合理。

地形高差较大时，应设计成不同宽度的台阶地。充分利用地形条件，工艺流程可从高处到低处，也可以利用地形高差，设置高位池槽，爬山烟囱等，如图 2－1 所示。

总平面布置还要考虑地质条件，特别是山区地质变化复杂，一般山顶土层为残积层，较坚硬稳定，是一种良好的地基，而山脚有时会碰到坡积层，容易滑动。因此，在这种地区建设项目时，一定要进行地质勘探，以免因山体滑坡使整个项目蒙受重大损失。布置建、构筑物时应注意避开岩溶、滑坡、断层等地质。负荷重大的建筑物不应布置在软弱或不稳定的地基上，以防塌方。

5.厂房具有特色,大方美观

建筑群体在满足生产工艺要求下,合理划分厂区,布置道路运输系统,进行管道综合、竖向布置,环境保护等设计外,它的空间及造型设计应具有特色,简洁、大方、美观、明朗,显示出工厂生气勃勃的形象。

(二)运输方式的选择

工厂常用的运输方式主要有铁路运输、公路(道路)运输、水路运输和其他特种运输(如架空索道、管道输送等等)。

厂内外运输方式应根据工厂的货运数量,货运流向,货运性质,货物(包括超限超重的设备)的单位重量和尺寸,以及工厂所在地区的交通运输条件等因素选定。

(1)水运,水运投资少。在工厂生产中如需要使用大量廉价的原料如煤、矿石、原油等,且工厂邻近海边,一般优先考虑水运。采用水运的条件是具有一定水深的航道及适宜建造码头的地方。

(2)公路运输,公路运输具有运输方便,灵活性大,适应性强等优点。因此一般货运量不太大的工厂、山区工厂和经常变动货运量的工厂多采用公路运输。

(3)铁路运输,具有运量大、速度快、不受气候条件的限制,保证性强,运费比公路运费低等优点(比水路运费高)。因此对货运吞吐量大,且就近铁路线,特别有自备的货车或槽车的,主要选择铁路运输,例如:

①一般年运量单向大于 60kt 或双向大于 100kt;

②有特殊要求者(如油品运输和大件运输);

③年运量未达到 a)项规定,但接轨条件较好,取送车方便,线路较短(一般专线长度小于 1km),且经济合理者。

(三)管线布置

在化工企业中,公用工程物系以及原料、成品等均利用管道输送,因而厂区内有庞大复杂的工程技术管网。工程技术管网的布置、敷设方式等对工厂的总平面布置、竖向布置和工厂建筑群体以及运输设计会产生影响。因此,合理地进行管线布置是至关重要的。工厂管线布置要求如下:

(1)管线采用平直敷设,与道路、建筑、管线之间互相平行或成直角交叉;

(2)管线布置应满足线路最短,直线敷设,尽量减少与道路交叉及管线间

的交叉；

(3)为了压缩管线占地，应利用各种管线的不同埋设深度，由建筑物基础外缘至道路中心，由浅入深地依次布置。一般情况下，它们的顺序是：弱电电缆、电力电缆、管沟(架)、给水管、循环水管、雨水管、污水管、照明电杆(缆)；

(4)管线不允许布置在铁路路基下面，但在道路外面则可以布置；

(5)管道不应重叠布置；

(6)主管应靠近主要使用设备单元，并应尽量布置在连接支管最多一边；

(7)考虑企业的发展，预留必要的管线位置；

(8)管线交叉时的避让原则是：小管让大管，易弯曲的让难弯曲的，压力管让重力管，新管让旧管等

此外，管线敷设应该满足各有关规范、规程、规定的要求。

(四)工厂绿化

工厂区的绿化设计，应与工厂总平面布置统一考虑，同时进行，并且应该与厂区的环境美化设计结合起来进行。化工厂绿化设计采用“厂区绿化覆盖面积系数”及“厂区绿化用地系数”两项指标，前者用来反映厂区绿化水平，后者反映厂内绿化用地状况。

## 四、竖向布置

竖向布置的任务是确定建构筑物的标高以合理地利用厂区的自然地形，使工程建设中土方工程量减少，并满足工厂排水要求。

1.基本要求

(1)确定竖向布置方式，选择设计地面的形式；

(2)确定全厂建构筑物的设计标高，与厂外运输线路相互衔接；

(3)确定工程场地的平整方案及场地排水方案；

(4)进行工厂的土石方工程规划，计算土石方工程量，拟定土石方凋配方案；

(5)确定设置各种工程构筑物和排水构筑物。

2.竖向布置应考虑的问题

(1)布置方式。根据工厂场地设计的整平面之间连接或过渡方法的不同，竖向布置的方式可分为平坡式、阶梯式和混合式三种。

①平坡式 整个厂区没有明显的标高差或台阶，即设计整平面之间的连接处的标高没有急剧变化或者标高变化不大的竖向处理方式称为平坡式竖向布置。这种布置对生产运输和管网敷设的条件较阶梯式好，适应于一般建筑密度较大，铁路、道路和管线较多，自然地形坡度小于 4‰的平坦地区或缓坡地带。采用平坡式布置时，平整后的坡度不宜小于 5‰，以利于场地的排水。

②阶梯式 整个工程场地划分为若干个台阶，台阶间连接处标高变化大或急剧变化，以陡坡或挡土墙相连接的布置方式称阶梯式布置。这种布置方式排水条件较好，运输和管网敷设条件较差，需设护坡或挡土墙，适用于在山区、丘陵地带的布置。

③混合式 在厂区竖向设计中，平坡式和阶梯式均兼有的设计方法称之为混合式。这种方式多用于厂区面积比较大或厂区局部地形变化较大的工程场地设计中，在实际工作中往往多采用这种方法。

(2)标高的确定。确定车间、道路标高，以适应交通运输和排水的要求。如机动区的道路，考虑到电瓶车的通行，道路坡度不超过 4‰(局部最大不超过 6‰)。

(3)场地排水。场地排水可分为两方面问题，一是防洪、排洪问题，即防止厂外洪水冲淹厂区，二是厂区排水问题，即将厂内地面水顺利排出厂外。

①防洪、排洪问题在山区建厂时，对山洪应特别给予重视。为了避免厂区洪水冲袭的危险，一般在洪水袭来的方面设置排洪沟，引导洪水排向厂区以外。

在平原地带沿河建厂，要根据河流历年最高洪水位来确定场地标高，一般重要建筑物的地面要高出最高洪水位。因此需要填高或筑堤防洪。

沿海边厂区场地，由于积水含有盐碱，不能流入老堤内污染水，故采取抽排堤外的方法。

②厂区场地的明沟排水与暗管排水两种方式可根据地形、地质、竖向布置方式等因素进行选择。

3.土(石)方工程量

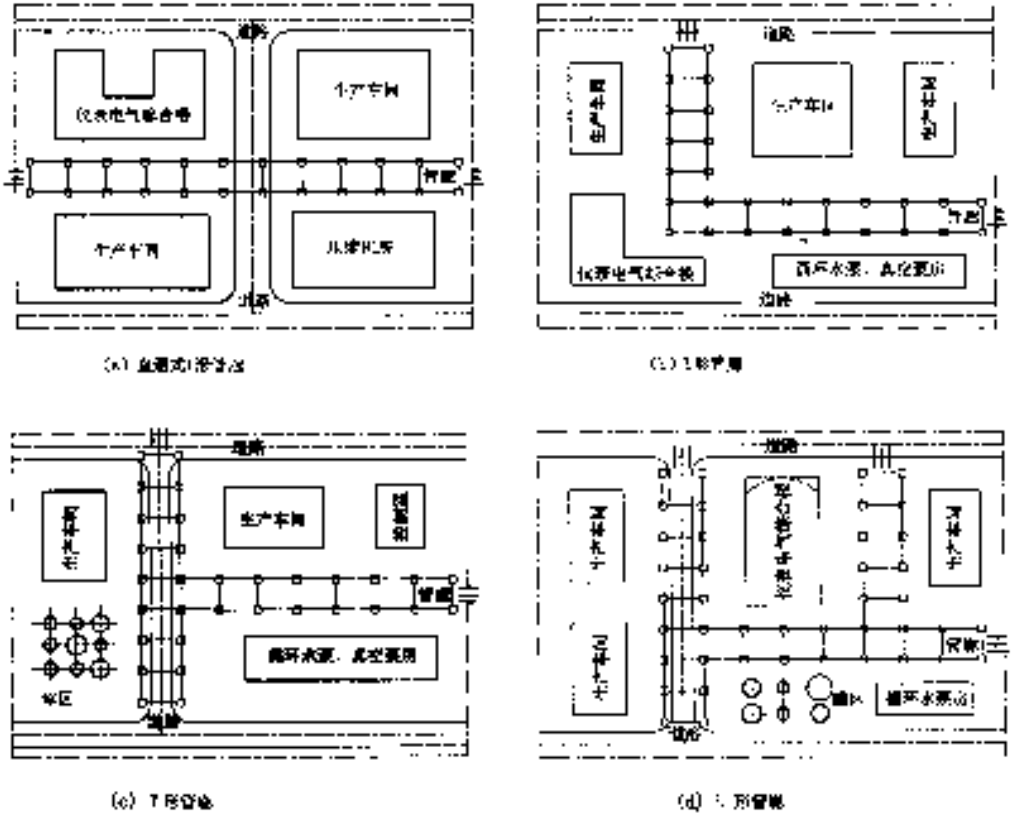
土石方工程量的计算是进行工厂土石方规划和组织土石方工程施工的依据，同时校核工厂竖向设计的合理性。因此也是各种竖向设计的主要内

容。

土石方的计算方法有方格网计算法,断面计算法,局部分块计算法和整体计算(又称方格网综合近似计算)法四种,方格网计算法和局部分块计算法精度高,工作量大 断面计算法和方格网综合近似计算法误差较大,但计算简便,能较快得出结果。因此在土石方量计算中常采用前者,而在方案比较中,主要采用后者。

## 五、管廊布置

大型装置的管道往返较多,为了便于安装及装置的整洁美观,通常都设集中管廊。


生产车间
生产车间
生产车间

廊布置在长方形装置并且平行于装置的长边，其两侧均布置设备，以节约占地面积，节省投资。图 2－2 为管廊布置的几种方案。

(2)管廊宽度根据管道数量、管径大小、弱电仪表配管配线的数量确定。管廊断面要精心布置，尽可能避免交叉换位。管廊上一般可预留 20% 的余量。

(3)管廊上的管道可布置为一层、二层或多层。多层管廊要考虑管道安装和维修人员通道。

(4)多层管廊最好按管道类别安排，一般输送有腐蚀性介质的管道布置在下层，小口径气液管布置在中层，大口径气液管布置在上层。

(5)管廊上必须考虑热膨胀，凝液排出和放空等设施。如果有阀门需要操作，还要设置操作平台。

(6)管廊一般均架空敷设，其最低高度(离地面净高度)一般要求为：横穿铁路时要求轨面以上 6.0m；横穿厂内主干道时 5.5m；横穿厂内次要道路时 4.5m，装置内管廊 3.5m，厂房内的主管廊 3.0m。

(7)管廊柱距视具体情况而定，一般在 4～15m 之间。

(8)一般小型管廊结构形式为单根钢或钢筋混凝土结构。大型管廊为节约投资，一般采用钢筋混凝土框架结构，也有采用钢筋混凝土立柱上加钢梁，这样既便于施工和安装管道，又便于今后增加或修改管道。

## 第三节　化工厂车间布置设计

### 一、概述

车间布置是设计中的重要环节，既要符合工艺要求，又要经济实用，合理布局。车间布局直接影响到项目建设的投资，建设后的生产运转正常，设备维修和安全，以及各项经济指标的完成。所以在进行车间布置要做到充分掌握有关资料，全面权衡，在布置时要做到深思熟虑，仔细推敲，以取得一个最佳方案。

车间布置设计是以工艺为主导，并在其他专业的密切配合下完成的。因此，在进行车间布置设计时，要集中各方面的意见，最后由工艺人员汇总完成。车间布置主要是设备的布置，工艺人员首先确定设备布置的初步方案，对厂房建筑的大小、平立面结构、跨度、层次、门窗、楼梯等以及与生产操作、设备安装有关的平台、预留孔等向土建专业提出设计要求，待厂房设计完成后，工艺人员再根据厂房建筑图，对设备布置进行修改和补充，最终的设备布置图（施工图）就作为设备安装和管道安装的依据。

（一）设计的基本依据

车间布置时，在总图的基础上明确车间的位置，熟悉生产工艺流程及有关物性数据，与车间等级相关的规范标准，了解土建、设备、仪表、电力、给排水等专业和机修、安装、操作、管理等方面的要求，并考虑运输、消防及它们之间的关系，对所设计的车间进行综合分析，才可能有一个完善的方案。

1. 常用的设计规范和规定

工程技术人员在设计时应熟悉并执行有关防火、防雷、防爆、防毒和卫生等方面最新的规范，目前常用的设计规范有：

（1）建筑设计防火规范 GBJI6－87（2001 修订版）；

（2）石油化工企业设计防火规定 GB50160－99；

（3）化工企业安全卫生设计规定 HG20571－95；

（4）工业企业厂界噪声标准 GB2348－90；

（5）爆炸和火灾危险环境电力装置设计规定 GB50058－92。

2. 基础资料

（1）工艺和仪表流程图（初步设计阶段）及管道和仪表流程图（施工图设计阶段）；

（2）物料衡算数据及物料性质（包括原料、成品的数量及性质，三废的数量及处理方法）；

（3）设备一览表（包括设备外形尺寸、重量、支承形式及保温情况）；

（4）公用系统耗用量，供排水、供电、供热、冷冻压缩空气、外管资料；

（5）车间定员表；

（6）厂区总平面布置草图。

3. 车间组成

一个较大的化工车间通常有：

(1)生产设施,包括生产工段、原料和产品仓库、控制室、露天堆场或贮罐区等；

(2)生产辅助设施,包括除尘通风室、机修间、化验室等；

(3)生活行政设施包括车间办公室、更衣室、浴室、厕所等；

(4)其他特殊用室,如劳动保护室,保健室等。

(二)设计方法和程序

1.设计内容

车间布置设计的内容可分为车间厂房布置和车间设备布置。车间厂房布置是对整个车间各工段,各设施在车间场地范围内,按照它们在生产中和生活中所起的作用进行合理的平面和立面布置。设备布置是根据生产流程情况及各种有关因素,把各种工艺设备在一定的区域内进行排列。在设备布置中又分为初步设计和施工图设计两个阶段,每一个设计阶段均要求平面和剖面布置。

车间布置设计中的两项内容是相互联系的,在进行车间平面布置时,必须以设备结构草图为依据,以此为条件,对车间内生产厂房。辅助厂房及其所需的面积进行估算。而详细的设备结构图又必须在已确定的车间厂房总布置图基础上进一步具体化。

2.设计程序

(1)初步设计。根据带控制点工艺流和图及设备一览表、物料贮存运输、生产辅助及生活行政等要求,结合布置规范及总图设计资料等,进行初步设计。设计的主要内容是：

①生产、生产畏助和生活行政设施的空间布置；

②决定车间场地与建筑物、构筑物的大小；

③设备的空间(水平和垂直方向)布置；

④通道系统、物料运输设计；

⑤安装、操作、维修所需的的空间设计；

最后结果是画出车间布置初步设计的平(剖)面图。

(2)施工图设计。由工艺专业与所有其他专业协商,进行布置的研究。车间布置初步设计和管道仪和表流程设计两项是这一研究的基本资料。这

一阶段的主要工作内容是：

①落实车间布置(初)的内容；

②绘制设备管口及仪表位置的详图；

③确定与设备安装有关的建筑与结构尺寸；

④确定设备安装方案；

⑤安排管道、仪表、电气管路的走向，确定管廊位置。

车间布置(施)的最后成果是绘制车间布置平(剖)面图，这是工艺专业提供给其他专业(土建、设备设计、电气仪表等)的基本技术条件。

3.车间布置应该考虑的问题

(1)满足工艺生产及设备维修的要求。

(2)有效地利用车间建筑面积和土地。

(3)使车间的技术经济指标先进合理。

(4)了解其他专业对本车间布置的要求。

(5)劳动保护及防腐蚀措施。

(6)力求本车间与其他车间之间输送管线最短。

(7)建厂地区的气象、地质、水文等条件。

(8)人流货流不要交错。

## 二、设计技术

车间布置是一项复杂细致的工作，工艺设计人员应根据工艺要求掌握全局，与各专业密切配合，做到统筹兼顾，使车间布局合理。同时设计中也要参照一些常规的技术处理方法。

### (一)厂房安排

根据生产规模、生产特点、厂区面积、厂区地形以及地质情况等对厂房进行安排。一般对生产规模较小，如精细化工厂，可将车间的生产、辅助、生活部门集中布置在一幢厂房内。对生产规模较大，如石油化工厂，易燃易爆厂房的安排主要采用单体式，即把原料处理、成品包装、生产工段、回收工段、控制室以及特殊设备，分别独立设置，分散成为许多单体。

### (二)厂房层数

根据工艺流程的需要将厂房设计成单层、多层或单层与多层相结合的形

式。一般,单层厂房的利用率高,建设费用低。厂房层数的设计要根据工艺流程的要求、投资、用地的条件等各种因素进行综合分析。

(三)厂房布置

1.平面布置

平面布置是根据生产工艺条件(包括工艺流程、生产特点、生产规模等)以及建筑本身的可能性与合理性(包括建筑形式、结构方案、施工条件和经济条件等)来考虑的。厂房的平面设计应力求简单,这会给设备布置带来更多的可变性和灵活性,同时给建筑的定型化创造有利条件。

(1)平面形式。

车间厂房的平面布置,其外形一般有Ⅰ型(长方形)、L型、T型和Ⅱ型等。长方形厂房是比较常用的形式,一般适用于中小型车间。其优点是施工方便,设备布置有较大灵活性,有利于今后的发展,也有利于采光和通风。但有时由于厂房总长度较长,在总图布置有困难时,为了适应地形的要求或者生产的需要,也有采用L型或T型的,这些形式适用于较复杂的车间,此时应充分考虑采光、通风、交通和立面等各方面的因素。至于Ⅱ型,由于平面形式复杂,用得较少,除了特殊需要外,一般不予采用。

厂房的结构形式是由工艺和建筑设计人员密切配合,全面考虑,进行多种方案的比较确定的,由于各厂的地形不完全相同,因此厂房的形式也要与之相适应。

(2)柱网布置和跨度。

厂房的柱网布置,要根据厂房结构而定,生产类别为甲、乙类生产,宜采用框架结构,采用的柱网间距一般为6m,当需要大于或小于6m时,宜采用300mm建筑模数的倍数增加或减少。丙、丁、戊类生产可采用混合结构或框架结构,开间采用4.5m或6m等。但不论框架结构或混合结构,在一幢厂房中不宜采用多种柱距。柱距要尽可能符合建筑模数的要求,这样可以充分利用建筑结构上的标准预制构件,节约设计和施工力量,加速基建进度。一般单层、多层厂房宜采用6×6m柱网的布置。

(3)厂房的宽度

为了尽可能利用自然采光和通风以及建筑经济上的要求,一般单层厂房宽度不宜超过30m,多层厂房宽度不宜超过24m,厂房常用宽度有9m,12m,

14.4m,15m,18m,也有用 24m 的。根据厂房中设备布置及人流和物料的运输要求,单层厂房常为单跨,即跨度等于厂房宽度,厂房内没有柱子。多层厂房若跨度为 9m,厂房中间若不立柱子,所用的梁就要很大,因而不经济。所以 6m 是常用的跨度,例如 12m,14.4m,15m,18m 宽度的厂房,常分别布置成 2－6,2－2.4－6,2－3－6,2－6－6 的形式,(2－2.4－6 表示三跨,跨度为 6m,2.4m,6m,中间的 2.4m 是内走廊的宽度)如图 2－3 所示。

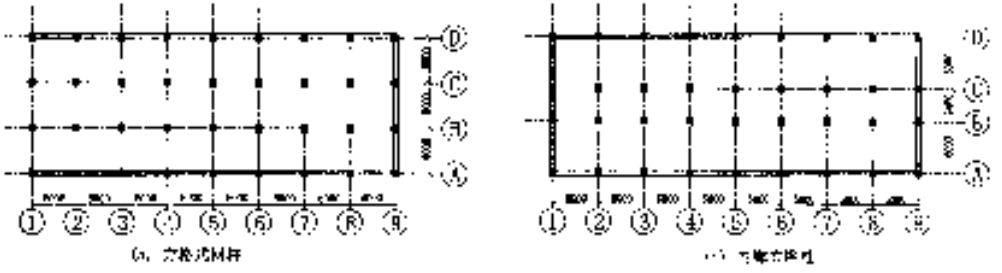


图 2－3　多层厂房网柱示意图

一般车间的短边(即宽度)常为 2～3 跨,其长边(即长度)则根据生产规模及工艺要求决定。在进行车间布置时,要考虑厂房安全出入口,一般不应少于两个。如车间面积小,生产人数少,可设一个,但应慎重考虑防火安全等问题(具体数值详见建筑设计防火规范)。

2.厂房垂直布置

厂房的高度,主要由工艺设备布置要求所决定。厂房的垂直布置要充分利用空间,每层高度取决于设备的高低、安装的位置、检修要求及安全卫生等条件。一般框架或混合结构的多层厂房,层高多采用 5m,6m,最低不得低于 4.5m,每层高度尽量相同,不宜变化过多。

在设计厂房的高度时,除设备本身的高度外,还要考虑设备顶部凸出部分,如仪表、阀门和管路以及设备安装和检修的高度,还要考虑设备内取出物的高度(如搅拌器等)。

在设计多层厂房时,应考虑承重大梁对净高度的影响。在决定厂房高度时,应尽量符合建筑模数的要求。

在有高温及有毒害性气体的厂房中,要适当加高建筑物的层高。

有爆炸危险的车间宜采用单层,厂房内设置多层操作台以满足工艺设备位差的要求。如必须设在多层厂房内,则应布置在厂房顶层。如整个厂房均

有爆炸危险,则在每层楼板上设置一定面积的泄爆孔。这类厂房还应设置必要的轻质屋面、或增加外墙以及门窗的泄压面积。泄压面积与厂房体积的比值一般采用 $0.05 \sim 0.1 m^2/m^3$。泄压面积应布置合理,并应靠近爆炸部位,不应面对人员集中的地方和主要交通道路。车间内防爆区与非防爆区(生活、辅助及控制室等)间应设防火墙分隔。如两个区域需要互通时,中间应设双门斗,即设两道弹簧门隔开。上下层防火墙应设在同一轴线处。防爆区上层不应布置非防爆区。有爆炸危险车间的楼梯间宜采用封闭式楼梯间。

3.设备布置

中小型化工厂的设备,一般采用室内布置,尤其是气温较低的地区。但生产中一般不需要经常操作的或可用自动化仪表控制的设备,如塔、冷凝器、液体原料贮罐、成品贮罐、气柜等都可布置在室外。需要大气调节温湿度的设备,如凉水塔、空气冷却器等也都露天布置或半露天布置。对于有火灾及爆炸危险的设备,露天布置可降低厂房的耐火等级。

(1)生产工艺对设备布置的要求。

①在设备布置时要满足工艺流程的顺序,保证水平方向和垂直方向的连续性。在设备布置时,应充分利用高位差布置有压差的设备。例如通常把计量槽、高位槽布置在最高层,主要设备如反应器等布置在中层,贮槽等布置在底层。这样既可利用位差进出物料,又可减少楼面的荷重,降低造价。在垂直布置时,应避免操作人员在生产过程中过多地往返于楼层之间。

②相同设备或同类型的设备应尽可能布置在一起,例如塔体集中布置,热交换器、泵成组布置在一处等。

③设备布置时,应留有一定的间隙,有利于操作及检修。

④运转设备应考虑其备用设备的位置。

⑤尽可能缩短设备间的管线。

⑥车间内要留有原料、中间体、产品贮存及运输、操作通道。

⑦考虑传动设备安装安全防护装置的位置。

⑧考虑物料的防火、防爆、防毒及控制噪声的要求,譬如对噪声大的设备,宜采用封闭式间隔等,生产剧毒物及处理剧毒物料的场所,要和其他部分完全隔开,并单独设置自己的生活辅助用室。

⑨根据生产发展的需要,适当预留扩建余地。

⑩设备之间或设备与墙之间的净间距大小，如表 2－1 所示，此数据适用于中小型工厂，可供一般设备布置时参考。

(2)设备安装专业对布置的要求。

①根据设备大小及结构，考虑设备安装、检修、拆卸及更换时所需要的空间、面积及运输通道。

②考虑设备安装和更换时能顺利进出车间。设置大门或安装孔，大门宽度比最大设备宽0.5m。不经常检修的设备，可在墙上设置安装孔。

③通过楼层的设备，楼面上要设置吊装孔。厂房比较短时，吊装孔设在靠山墙的一端。厂房长度超过 36m 时，则吊装孔应设在厂房中央。

④多层楼面的吊装孔应在每一层相同的平面位置。吊装孔不宜开得过大，一般控制在 2.7m 以内。

⑤考虑设备检修、拆卸等的起重运输设备。

表 2－1　设备的安全距离

| 序号 | 项　　目 | 净安全距离，m |
|---|---|---|
| 1 | 泵与泵的间距 | 不小于 0.7 |
| 2 | 泵与墙的距离 | 至少 1.2 |
| 3 | 泵列与泵列的距离(双泵列间) | 不小于 2.0 |
| 4 | 计量罐间的距离 | 0.4～0.6 |
| 5 | 贮槽与贮槽间的距离(指车间中一般小容积) | 0.4～0.6 |
| 6 | 换热器与换热器间的距离 | 至少 1.0 |
| 7 | 塔与塔的间距 | 1.0～2.0 |
| 8 | 离心机周围通道 | 不小于 1.5 |
| 9 | 过滤机周围通道 | 1.0～1.8 |
| 10 | 反应罐盖上传动装置离天花板距离(如搅拌轴拆装有困难时，距离须加大) | 不小于 0.8 |
| 11 | 反应罐底部与人行通道距离 | 不小于 1.8～2.0 |
| 12 | 反应罐卸料口与离心机距离 | 不小于 1.0～1.5 |
| 13 | 起吊物品与设备最高点距离 | 不小于 0.4 |
| 14 | 往返运动机械的运动部件与墙的距离 | 不小于 1.5 |
| 15 | 回转机械离墙间距 | 不小于 0.8～1.0 |
| 16 | 回转机械相互间距离 | 不小于 0.8～1.2 |

| 序号 | 项　　目 | | 净安全距离,m |
|---|---|---|---|
| 17 | 通廊、操作台通行部分的最小净空管道 | | 不小于 2.0~2.5 |
| 18 | 不常通行的地方,净高不小于 | | 1.9 |
| 19 | 操作台梯子的斜度 | 一般情况 | 不大于 45° |
| | | 特殊情况 | 60° |
| 20 | 控制室、开关室与炉子之间的距离 | | 不小于 15 |
| 21 | 工艺设备与道路间距 | | 不小于 1.0 |

(3)厂房建筑对设备布置的要求。

①笨重设备或运转时会产生很大振动的设备如压缩机、真空泵、粉碎机等,应该布置在厂房的底层,并和其他生产部分隔开,以减少厂房楼面的荷载和振动。如由于工艺要求离心机不能布置在底层时,应由土建专业在结构设计中采取有效的减震措施。

②有剧烈振动的设备,其操作台和基础不得与建筑物的柱、墙连在一起,以免影响建筑物的安全。

③布置设备时,要避开建筑物的柱子及主梁,如设备吊装在柱子或梁上,其荷重及吊装方式需事先告知土建专业人员,并与其商议。

④操作台必须统一考虑,以防止平台支柱林立。

⑤设备不应布置在建筑物的沉降缝或伸缩缝处。

⑥在厂房的大门或楼梯旁布置设备时,要求不影响开门并确保行人出入畅通。

⑦设备应避免布置在窗前,以免影响采光和开窗,如必需布置在窗前时,设备与墙间的净距应大于 600mm。

⑧设备布置时应考虑设备的运输线路、安装、检修方式,以决定安装孔、吊钩及设备间距等。

(四)车间辅助室和生活室的布置

(1)生产规模较小的车间,多数是将辅助室、生活室集中布置在车间中的一个区域内。

(2)有时辅助房间也有布置在厂房中间的,如配电室及空调室,但这些房间一般都布置在厂房北面房间。

(3)生活室中的办公室、化验室、休息室等宜布置在南面房间,更衣室、厕

所、浴室等可布置在厂房北面房间。

(4)生产规模较大时,辅助室和生活室可根据需要布置在有关的单体建筑物内。

(5)有毒的或者对卫生方面有特殊要求的工段必须设置专用的浴室。

(五)安全、卫生和防腐蚀问题

(1)要为工人操作创造良好的采光条件。布置设备时应避免影响采光。

(2)要最有效地利用自然对流通风,不宜将车间南北向隔断。对放热量大、有毒气体或粉尘的工段,在室内布置时应设置机械送排风装置,以满足卫生标准的要求。

(3)凡火灾危险性为甲、乙类生产的厂房,必须考虑:

a)在通风上必须保证厂房中易燃气体或粉尘的浓度不超过允许极限;

b)采取必要的措施,防止产生静电、放电以及着火的危险性;

c)凡产生腐蚀性介质的设备,其基础、设备周围地面、墙、梁、柱都需采取防护措施。

## 三、设备布置图绘制方法

1.设备布置图的内容

(1)厂房、建构筑物外形、轴线号、分总尺寸、标注建构物标高及厂房方位。

(2)全部设备的平面安装位置尺寸及方位、设备位号、设备名称及设备的特征标高。

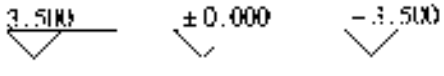
(3)操作平台的位置及标高。

(4)当设备布置平面图表示不够清楚时,绘制必要的剖视图。

2.设备布置图的绘制要求

(1)主标题栏中图纸名称写法。

①一张图纸上只绘一层平面时,则写“设备布置图,标高 X.XXX 平面”。标高以米为单位,计小数点后三位数,正标高前不写“+”号,负标高必须加“-”号,如 -X.XXX;“0”标高需写“±0.000”。在图中用如下形式表示:



②一张图纸只绘一个视图的则写“设备布置图 X－X 剖视”。剖视图编号用大写英文字母，例如“A－A 剖视”。

③一张纸有两个以上平面或剖视图时，应写出所有平面及剖视的名称，如：设备布置图标高 X.XXX；X.XXX 平面，设备布置图 X－X 剖视；设备布置图标高 X.XXX 平面，X－X 剖视。每个图面下方也标注 X.XXX 平面或 X－剖视，如各图面比例不同，还应在粗实线下方写出比例，如：

$$\frac{5.100\ \text{平面}}{\text{M1:50}} \qquad \frac{\text{A－A 剖视}}{\text{M1:25}}$$

④当一张图纸上只画一层平面中的某一部分时，应在图名后面写明轴线编号，例如设备布置图标高 X.XXX 平面轴线②～⑧。

(2)比例：在图面饱满、表示清楚的原则下，应尽可能选用 1:100，在特殊情况下可采用 1:50。

(3)线条要求。

①设备、设备附件、传动装置等外形用粗实线(0.9mm)绘制，支架、耳架用中粗实线(0.6mm)绘制，若设备或附件太小，用粗实线不能表示清楚时局部可用中粗线(0.6mm)绘制。

②安装专业设计的安装平台，操作平台用中粗实线(0.6mm)绘制。

③剖视符号的剖切用中粗实线，剖视符号的箭头方向线用细实线(0.3mm)绘制，符号用大写英文字母表示，字母书写方向与主题栏方向一致。

④穿孔的阴影部分，被剖切的墙柱均涂红色。

⑤建构筑物、设备基础、土建专业设计的大型平台及尺寸线用细实线(0.3mm)绘制。

⑥卧式设备和立式设备的法兰连接形式均画两条粗实线。

(4)尺寸标注。

设备定位以建筑轴线或柱中心为基准，标注的尺寸为设备中心与基准的间距。当总体尺寸数值较大，精度要求并不高时，允许将尺寸注成封闭链状，如图 2－4 所示。

当尺寸界线距离较窄没有位置注写数字时，尺寸线的起止点可不用箭头而采用 45°的细斜短线表示，此时最外边的尺寸数字可标注在尺寸界线的外侧，中间部分尺寸数字可分别在尺寸线上。下两边错开标注，必要时也可以

引出后再进行标注。

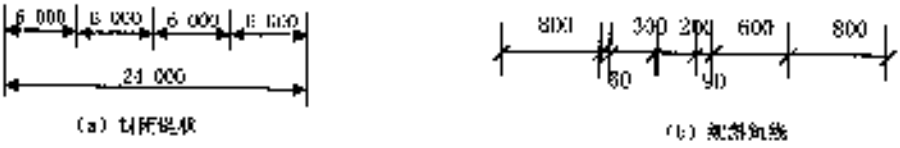



图 2－4　尺寸标注

(5)平面图。

①多层厂房应分层绘制平面图,有操作台的部分如表示不清楚,可绘局部平面图,即操作台平面图。

②表示厂房方位的方向标只在底层平面图上表示,方向标用细实线(0.3mm)绘制直径为 20mm 的圆,黑圆弧为 1/8 直径,箭头方向指北。

③主导专业的设备布置图中生活室及其他专业用房间,如变配电间和仪表控制室等,均应绘出,但只以文字标注房间名称。非主导专业的设备布置图,如附属于工艺厂房的冷冻站、仪表空压站等,则只需绘出与本专业设备布置有关的局部建筑。

④平面图上的设备均须按比例绘出俯视的简单外形,且需清楚表示设备本体、设备盖、传动装置的方位,为此在设备的主要特征管口旁须注管口符号(用英文字母表示)。当设备管口比较简单,方位显示明确时,可不注管口符号。有法兰和夹套的设备只绘法兰外径和筒体外径,无法兰、带有夹套的设备只绘夹套和筒体外径(不包括卧式设备),有法兰、无夹套的设备,绘法兰与筒体的外径。有支架或支座的设备应绘出支架或支座,有基础的设备应绘出基础外形,保温设备不必绘保温层。

⑤同一位号的两个以上设备,如管口方位和支承方式完全相同且外形比较复杂,可只绘其中一台的实际外形,其余几台可以简化表示,如泵类设备只画一个矩形方框,塔类设备只画一个圆。

⑥预留位置或第二期工程安装的设备用双点划线绘制,埋地设备和平台下面的设备或被遮盖的设备用虚线绘制,穿过楼板的设备应同时绘在该楼板所属平面和支承该设备的平面上。

⑦与建筑物无联系的室外设备绘在底层平面上。

⑧平面图的尺寸标注。尺寸均以毫米为单位。设备定位对不同类型设

备应分别以设备中心线,主要接管管口中心线标注基准线。用厂房作设备定位基准时,应采用建筑轴线或墙柱中心线作为基准线,相邻或较靠近的设备应尽量合用一个基准线。一张图纸上有两个以上的上下层平面时,应将下层平面画在下方,上层平面画在上方。上下层平面的轴线应对齐,建筑轴线号及尺寸可只标注在下层平面上。

(6)剖视图。

①当设备布置图在平面图上表示不够清楚时,应绘制必要的剖视图,绘制的剖视图应选择能清楚表示设备特征的视图,剖视方向如有几排设备,为使主要设备表示清楚,可按需要不绘出后排设备。

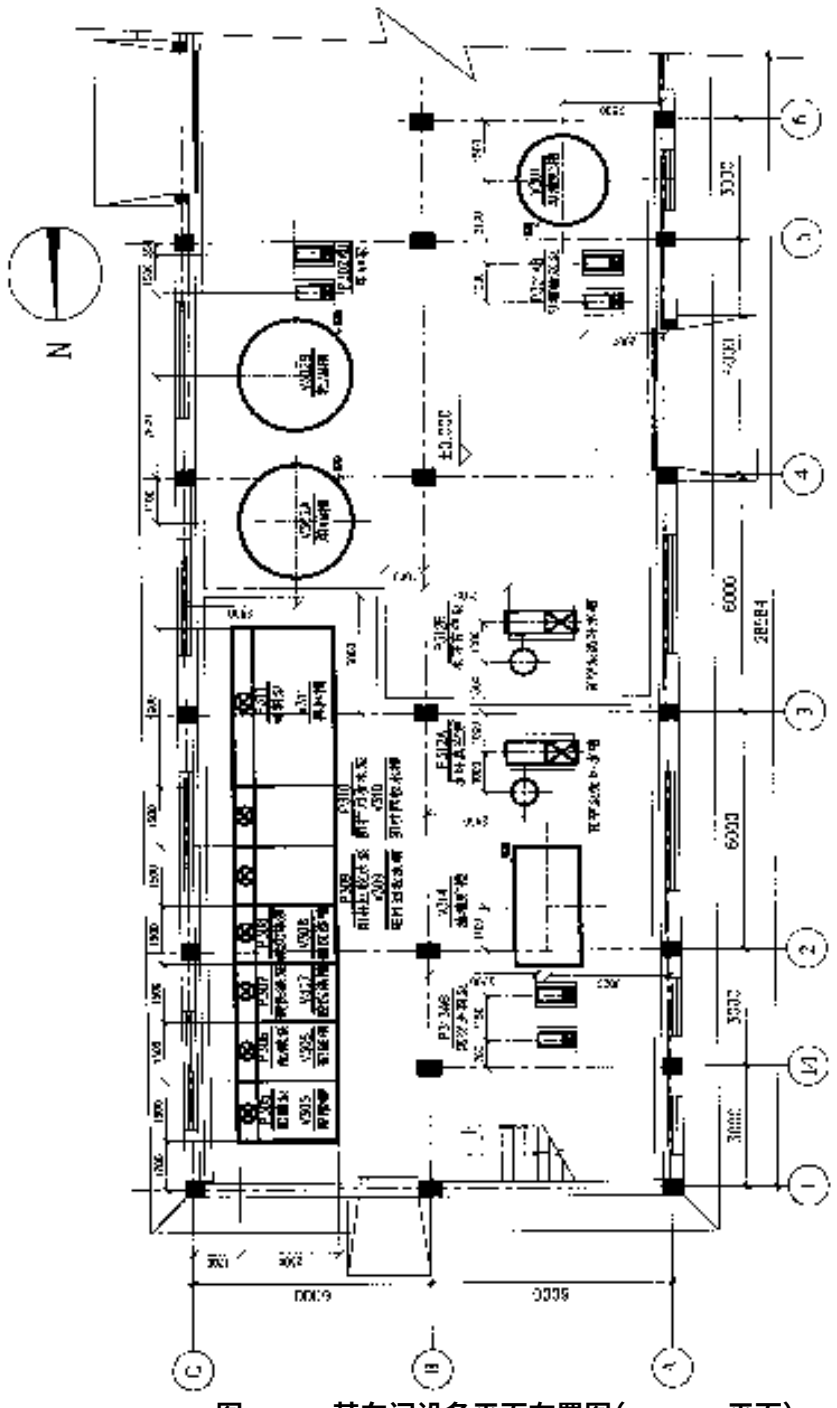
②剖视图上应标出轴线号,但不需要注轴线分总尺寸,被剖切的墙、柱、梁、楼板等部位涂红色。

③剖视图上的设备外形要求线条简单,表示清楚。如夹套设备只需画夹套外形,但应画出设备的支架、底座和传动装置等附件,保温设备不画保温层。

④剖视图还不能表示清楚的设备,可加绘局部剖视图。

⑤剖视图上的尺寸标注。各层楼面和平台的标高用细实线引至图面的一方标注。设备不注平面定位尺寸,需注设备特征高度,其尺寸标注基准线,以地坪或楼面为基准。卧式设备、立式设备的特征高度一般以支承点标高表示。

(7)设备布置图样图,图 2 – 5 为某车间底层设备平面布置图。


N
6000
6000
6000

## 四、单元设备布置方法

### (一)泵和压缩机

1.泵的布置。

小型车间生产用泵多数安装在抽吸设备附近,大中型车间用泵,数量较多,应该尽量集中布置。集中布置的泵应排列成一直线,可单排或双排布置,但要注意操作和检修方便。大型泵通常编组布置在室内,便于生产检修,如图 2-6 所示。

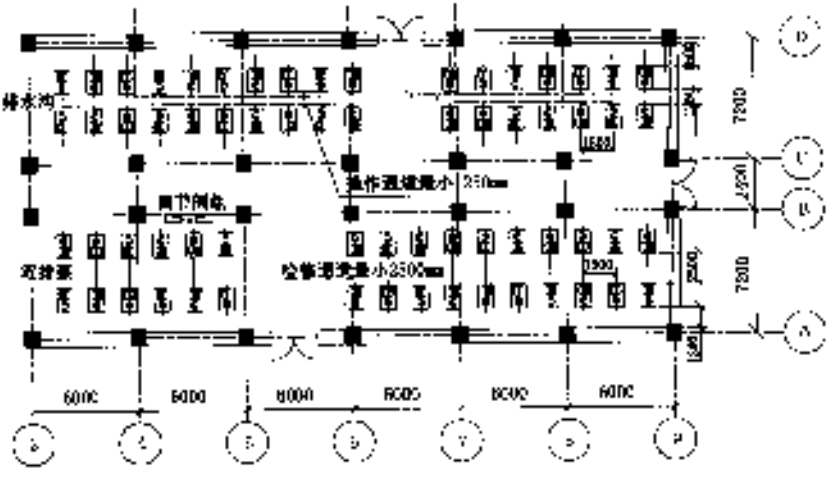



图 2-6　泵在管廊下或泵房中的典型布置

泵与泵的间距视泵的大小而定,一般不宜小于 0.7m,双排泵电机端与电机端之间的间距不宜少于 2m,泵与墙间的净间距至少为 0.7m,以利通行。成排布置的泵,其配管与阀门应排成一条直线,管道避免跨越泵和电动机。

泵应布置在高出地面 150mm 的基础上。多台泵置于同一基础上时,基础必须有坡度以便泄漏物流出。基础四周要考虑排液沟及冲洗用的排水沟。不经常操作的泵可露天布置,但电动机要设防雨罩,所有配电及仪表设施均应采用户外式的,天冷地区要考虑防冻措施。

重量较大的泵和电机应设检修用的起吊设备,建筑物高度要留出必要的净空。

2.压缩机的布置。

压缩机常是装置中功率最大的关键设备之一,所以在平面布置时应尽可

能使压缩机靠近与它相连的主要工艺设备。压缩机的进出口管线应尽可能的短和直。

(1)为了有利于压缩机的维护和检修,万便操作人员的巡回检测,压缩机通常布置在专用的压缩机厂房中。厂房内设有吊车装置。

(2)压缩机的基础应考虑隔振,并与厂房的基础脱开。

(3)中小型压缩机厂房一般采用单层厂房,压缩机基础直接放在地面上,稳定性较好。

大型压缩机多采用双层厂房,分上、下两层布置,压缩机基础为框架高基础,主机操作面、指示仪表、阀门组布置在上层,辅助设备和管线布置在下层。

(4)多台压缩机布置一般是横向并列(见图 2－7),机头都在同侧,便于接管和操作。

布置的间距要满足主机和电动机的拆卸检修和其他种种要求,如主机卸除机壳取出叶轮或活塞抽芯等工作。压缩机和电动机的上部不允许布置管道。主要通道的宽度应根据最大部件的尺寸决定,宽度不小于 2.5m 的压缩机,其通道宽度不小于 2.0m。

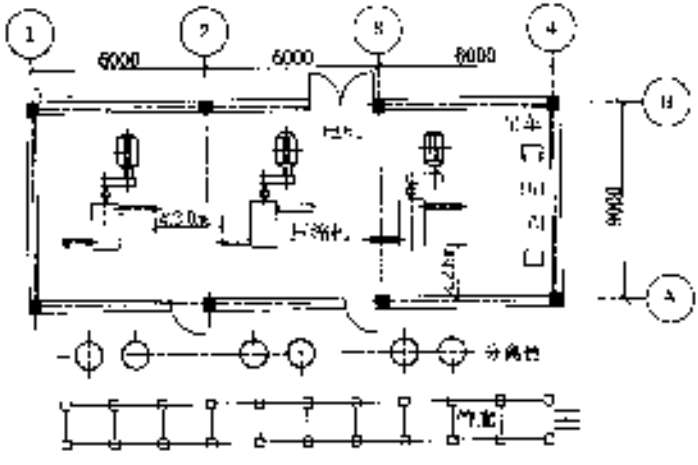



图 2－7　压缩机平面布置图

(5)压缩机组散热量大,应有良好的自然通风条件,压缩机厂房的正面最好迎向夏季的主导风向。空气压缩机厂房为使空气压缩机吸入较清洁的空气,必须布置在散发有害气体的设备或散发灰尘场所的主导风向上方位置,并与其保持一定的距离。处理易燃易爆气体压缩机的厂房,应有防火防爆的

安全措施,如事故通风、事故照明、安全出入口等等。

(二)容器

容器包括立式容器和卧式容器。装置内容器的容量不宜过大。从装置布置设计角度出发,中间储罐尽可能设在装置外作为中间储罐区,这样可以减小装置占地面积,对于安全生产和装置布置有利。

大型容器和容器组应布置在专设的容器区内。一般容器按流程顺序与其他设备一起布置。布置在管廊一侧的容器,如不与其他设备中心线或边缘取齐时与管廊立柱的净距可保持 1.5m。

1.立式容器的布置

立式容器的外形与塔类似,只是内部结构没有塔的内部结构复杂,塔和立式容器的布置可合并在一起。立式容器的布置方式和安装高度等可参考塔的布置要求,另外尚应考虑以下诸因素。

(1)为了操作方便,立式容器可以安装在地面、楼板或平台上,也可以穿越楼板或平台用支耳支撑在楼板或平台上。

(2)立式容器穿越楼板或平台安装时,应尽可能避免容器上的液面指示、控制仪表也穿越楼板或平台。

(3)立式容器为了防止粘稠物料的凝固或固体物料的沉降,其内部可能带有大负荷的搅拌器时,为了避免振动影响,应尽可能从地面设置支承结构,见图 2-8 所示。

(4)对于顶部开口的立式容器,需要人工加料时,加料点的高度不宜高出楼板或平台 1m,如高出 1m 时,应考虑设加料平台或台阶。

(5)为了便于装卸电动机和搅拌器,需设吊车梁。

(6)应校核取出搅拌器的最小净空。

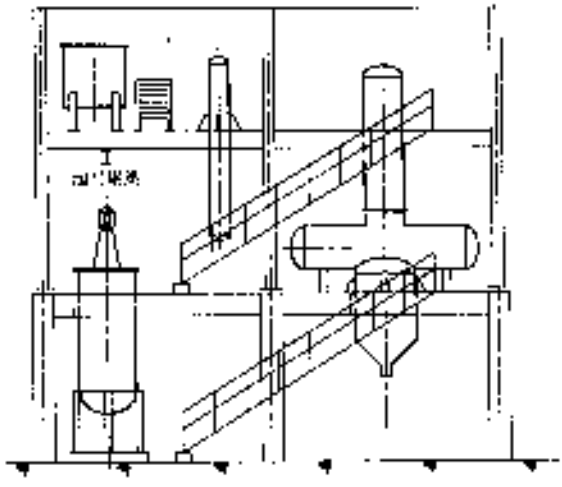


图 2－8　穿楼板的容器立面布置

2.卧式容器的布置

(1)卧式容器宜成组布置。成组布置的卧式容器宜按支座基础中心线对齐或按封头切线对齐。卧式容器之间的净空可按 0.7m 考虑。

(2)在工艺设计中确定卧式容器尺寸时,尽可能选用相同长度不同直径的容器,以利于设备布置。

(3)确定卧式容器的安装高度时,除应满足物料重力流或泵吸入高度等要求外,尚应满足下列要求:

①容器下有集液包时,应有集液包的操作和检测仪表所需的足够高度;

②容器下方需设通道时,容器底部配管与地面净空不应小于 2.2m;

③不同直径的卧式容器成组布置在地面或同一层楼板或平台上时,直径较小的卧式容器中心线标高需要适当提高,使与直径较大的卧式容器筒体顶面标高一致,以便于设置联合平台。

(4)卧式容器在地下坑内布置,应妥善处理坑内的积水和有毒、易爆、可燃介质的积聚,坑内尺寸应满足容器的操作和检修要求。

(5)卧式容器的平台的设置要考虑人孔和液面计等操作因素。对于集中布置的卧式容器可设联合平台,如图 2－9 所示。顶部平台标高应比顶部管嘴法兰面低 150mm。如图 2－10 所示,当液面计上部接口高度距地面或操作平台超过 3m 时,液面计要装在直梯附近。

## (三)换热器

化工厂中使用最多的是列管式换热器与再沸器都有定型的系列图可供选用,设备布置是将它们布置在适当的位置,决定支座等安装结构、管口方位等。必要时在不影响工艺要求的条件下,可以调整原换热器的尺寸和安装方式。

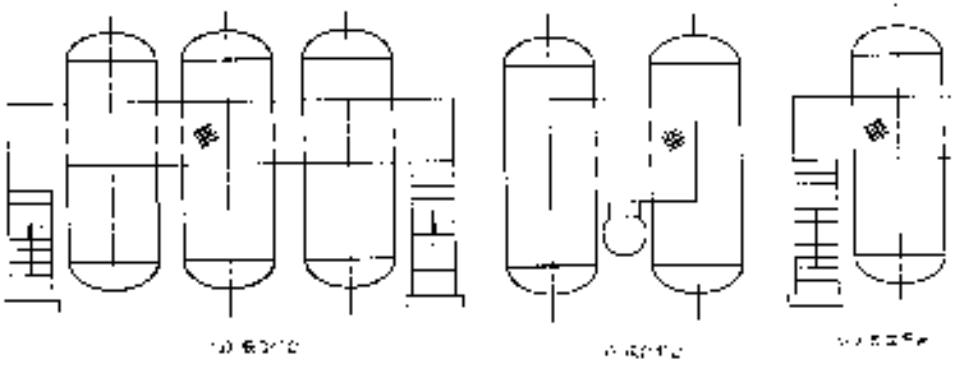


图 2-9　卧式容器的平台

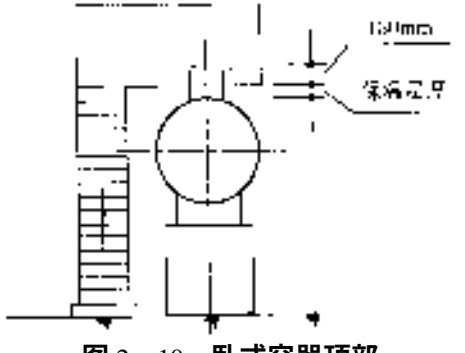


图 2-10　卧式容器顶部

### 平台标高的确定

(1)换热器的布置原则是顺应流程和缩短管道长度,故它的位置取决于与它密切联系的设备的位置。塔的换热器近塔布置,再沸器及冷凝器则与塔以大口径的管道连接,故应取近塔布置,通常将它分别布置在塔的两侧。热虹吸式再沸器是直接固定在塔上,采用口对口的直接连接。塔的回流冷凝器除要近塔外,还要靠近回流罐与回流泵。从容器(或塔底)经换热器抽出液体时,换热器要靠近容器(或塔底)使泵的吸入管道最短,以改善吸入条件。

(2)布置空间受限制时,如原来设计的换热器显得太长,可以换成一个短

而粗的换热器以适应布置空间的要求。一般从传热的角度考虑，细而长的换热器较有利。卧式换热器换成立式的以节约占地面积；而立式的也可换成卧式的以降低高度，可根据具体情况各取其长。

(3)换热器常采用成组布置，卧式换热器可以重叠布置，串联的。非串联的相同的或大小不同的换热器都可重叠。换热器重叠布置除节约面积外尚可合用上下水管。为便于抽取管束，上层换热器不能太高，一般管壳的顶部高度不能大于 3.6m，将进出口管改成弯管可降低安装高度。

(4)换热器外壳和配管净空对于不保温外壳最小为 50mm，对保温外壳最小为 250mm。

(5)两个换热器外壳之间有配管，但无操作要求时其最小间距为 750mm。

(6)塔和立式容器附近的换热器，与塔和立式容器之间应有 1m 宽的通道。两台换热器之间无配管时最小距离为 600mm。

换热器间的间距，换热器与其他设备的间距至少要留出 1m 的水平距离，位置受限制时，最少也不得小于 0.6m。见图 2－11 所示。

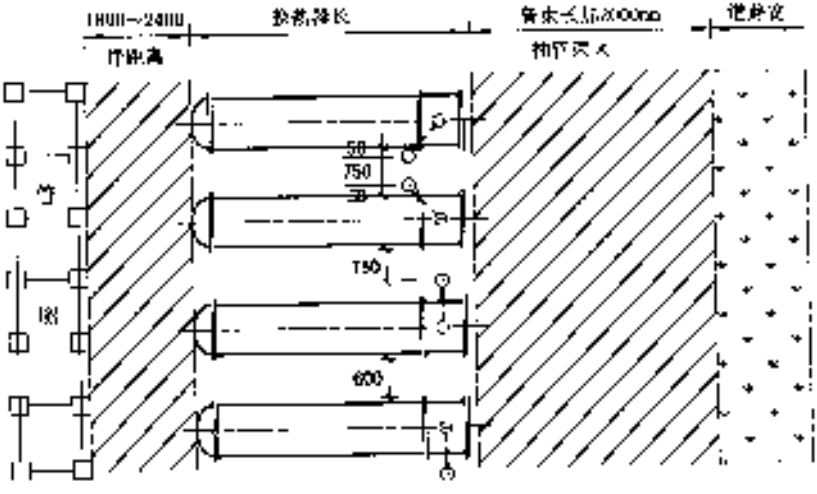



图 2－11　地面上的换热器布置

(四)罐区

罐区布置主要考虑的是安全问题。

1.液体罐区

(1)液体罐区尽量布置在工艺装置区的一侧，既有利于安全，又为将来工

艺装置或槽区发展提供方便。

(2)罐区设计要严格执行建筑设计防火规范及有关安全、卫生等标准及规定。

(3)罐区四侧都要有可以联通的通道。槽区通道的宽度要考虑消防车能方便进出。

(4)贮罐应成排成组排列。

(5)易燃易爆液体贮罐四周要设围堤或围堰。围堤的隔法和容积大小要根据贮存物料性质及贮罐大小、台数而定。一般单个贮罐的围堤容积应与贮罐容积相等,多台贮罐在采取足够措施后,容积可酌减,但不得少于最大罐的容积及贮罐总容积的一半,并要取得消防部门的同意。易燃易爆贮罐需有冷却措施,也可采用地下或半地下式安装,以避免太阳直晒,有利于安全。易燃易爆罐区宜布置在居民区下风向,减少对居民区的影响。

(6)液态燃爆危险品贮罐布置的间距(根据建筑设计防火规范 GBJ16－87,2001 修订版)。

(7)性质或灭火方法不同的介质和产品要编组分别贮存,不得布置在一个围堤内。

(8)所有进出物料用的输送泵不应布置在围堤内。

2.气体罐区

气体贮罐有常压及加压两种。常压贮罐主要有:湿式气柜,气柜压力略高出大气压几十毫米水柱。加压贮罐有压力贮罐、钢瓶等。无论哪种贮罐都必须遵守有关规范及要求布置和使用,特别是易燃易爆气体更应严格执行。某些专门罐区,如液化石油气站、氮氧站、液氯站等,更应执行其专用的各项标准和规范。

(五)加热炉的布置

(1)一般加热炉被视为明火设备之一,因此加热炉通常布置在装置区的边缘地区,最好在工艺装置常年最小频率风向的下风侧,以免泄漏的可燃物触及明火,发生事故。

(2)加热炉应布置在离含油工艺设备 15m 以外(只有反应器是例外)。从加热炉出来的物料温度较高,往往要用合金钢管道,为了尽量缩短昂贵的合金钢管道,以减少压降和温降,减少投资,常常把加热炉靠近反应器布置。

(3)加热炉与其他明火设备应尽可能布置在一起,几座加热炉可按炉中心线对齐成排布置。在经济合理的条件下,几座加热炉可以合用一个烟囱。

(4)对于设有蒸汽发生器的加热炉,汽包宜设置在加热炉顶部或邻近的框架上。

(5)当加热炉有辅助设备如空气预热器、鼓风机、引风机等时,辅助设备的布置不应妨碍其本身和加热炉的检修。

(6)两座加热炉净距不宜小于 3m。

(7)加热炉外壁与检修道路边缘的间距不应小于 3m。

(8)当加热炉采用机动维修机具吊装炉管时,应有机动维修机具通行的通道和检修场地,对于带有水平炉管的加热炉,在抽出炉管的一侧,检修场地的长度不应小于炉管长度加 2m。

(9)加热炉与其附属的燃料气分液罐、燃料气加热器的间距,不应小于 6m。

(六)釜式反应器

(1)釜式反应器通常是间歇操作。布置时要考虑便于加料和出料。液体物料通常是经高位槽计量后依靠位差加入釜中。固体物料大多是用吊车从人孔或加料口加入釜内,因此人孔或加料口离地面、楼面或操作平台面的高度以 800mm 为宜,见图 2 – 12 所示。

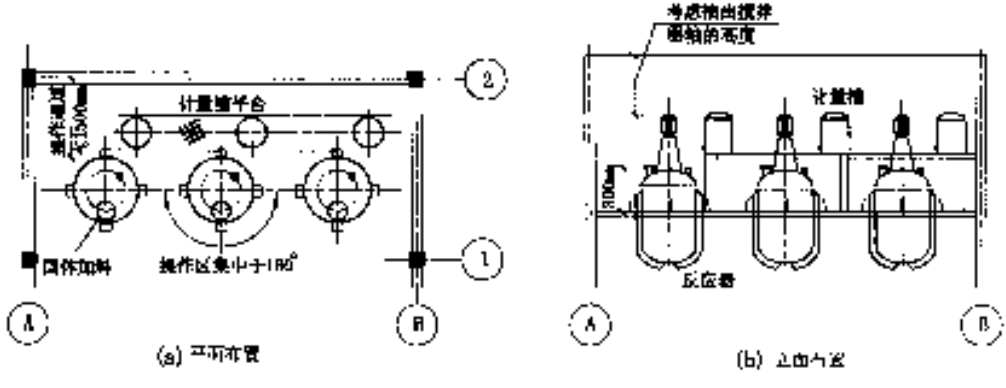



图 2 – 12　釜式反应器布置示意图

(2)釜式反应器一般用耳架支承在建(构)筑物上或操作台的梁上。对大型、重量大或振动大的设备,要用支脚直接支承在地面或楼板上。

(3)两台以上相同的反应器应尽可能排成一直线。反应器之间的距离,根据设备大小、附属设备和管道具体情况而定,管道阀门应尽可能集中布置在反应器一侧,以便于操作。

(4)带有搅拌器的反应器,其上部应设置安装及检修用的起吊设备。小型反应器如不设起吊设备,则必须设置吊钩,以便临时设置起吊设施。设备顶端与建筑物间必须留出足够的高度,以便抽出搅拌器轴等。

(5)跨楼板布置的反应器,要设置出料阀门操作台,反应物粘度大,或含有固体物料的反应器,要考虑疏通堵塞和管道清洗等问题。

(6)反应器底部出口离地面高度。物料从底部出料口自流进入离心机要有 1 ~ 1.5m 距离,底部不设出料口,有人通过时,底部离基准面最小距离为 1.8m,搅拌器安装在设备底部时设备底部应留出抽取搅拌器轴的空间,净空高度不小于搅拌器轴的长度。

(7)易燃易爆反应器,特别是反应激烈、易出事故的反应器,布置时要考虑足够的安全措施,包括泄压及排放方向。

(七)塔设备

大型塔设备多数露天布置,用裙式支座直接安装于基础上。多个塔可按流程一排布置,并尽可能处于一条中心线上。其辅助设备的框架及接管安排于一侧,另一侧作为安装塔的空间。塔上设置平台,互相连接既便于操作又起到结构上互相加强的好处。塔的四周应分几个区进行布置,配管区也称操作区,专门布置各种管道、阀门、仪表。通道区布置走廊、楼梯、人孔等。塔的安装高度必须考虑塔釜泵的净正吸入压头、热虹吸式再沸器的吸入压头。塔顶冷凝器回流罐可置于塔顶靠重力回流。塔的布置形式很多,要求在满足工艺流程的前提下,可把高度相近的塔相邻布置。

1.独立布置

单塔或特别高大的塔可采用独立布置,利用塔身设操作平台,供进出人孔、操作、维修仪表及阀门之用,平台的位置由人孔位置与配管情况而定,具体的结构与尺寸可由设计标准中查取。塔或塔群常布置在设备区外侧,其操作侧面对道路,配管侧面对管廊,以便于施工安装、维修与配管、塔的顶部常设有吊杆,用以吊装塔盘等零件。填料塔常在装料人孔的上空设吊车梁,供吊装填料。

2.成列布置

将几个塔的中心排成一条直线，并将高度相近的塔相邻布置，通过适当调整安装高度和操作点（适当改变塔板距。内部管道布置及塔裙高度）就可采用联合平台，既方便操作，投资又省。采用联合平台时必须允许各塔有不同的热膨胀。联合平台由分别装在各塔塔身上的平台组成，通过平台间的铰接或留有缝隙来满足不同的伸长量，以免拉坏平台。相邻小培间的距离一般为塔径的 3～4 倍。

3.成组布置

数量不多、结构与大小相似的塔可成组布置，如图 2－13 所示是将四个塔合为一个整体，利用操作台集中布置。如果塔的高度不同，只要求将第一层操作平台取齐，其他各层可另行考虑。这样，几个塔组成一个空间体系，增加了塔群的刚度，塔的壁厚就可以降低。

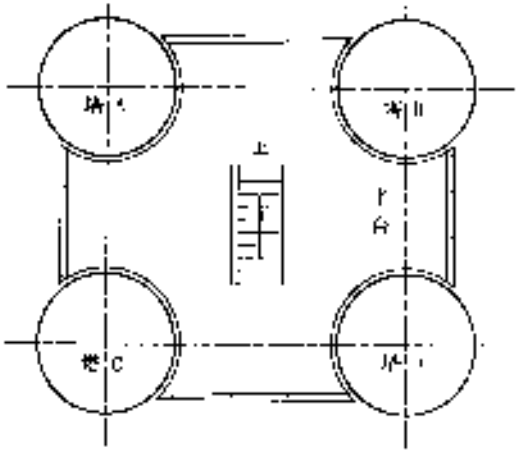


图 2－13　塔的成组布置

4.沿建筑物或框架布置

将塔安装在高位换热器和容器的建筑物或框架旁，利用容器或换热器的平台作为塔的人孔，仪表和阀门的操作与维修的通道，将塔与其辅助设备布置在一起，如图 2－14 所示。也可将细而高的或负压塔的侧面固定在建筑物或框架的适当高度，这样可增加刚度，降低壁厚。

5.室内或框架内布置

较小的塔常安装在室内或框架中，平台和管道都支承在建筑物上，冷凝

器可装在屋顶上或吊在屋顶梁下,利用位差重力回流。

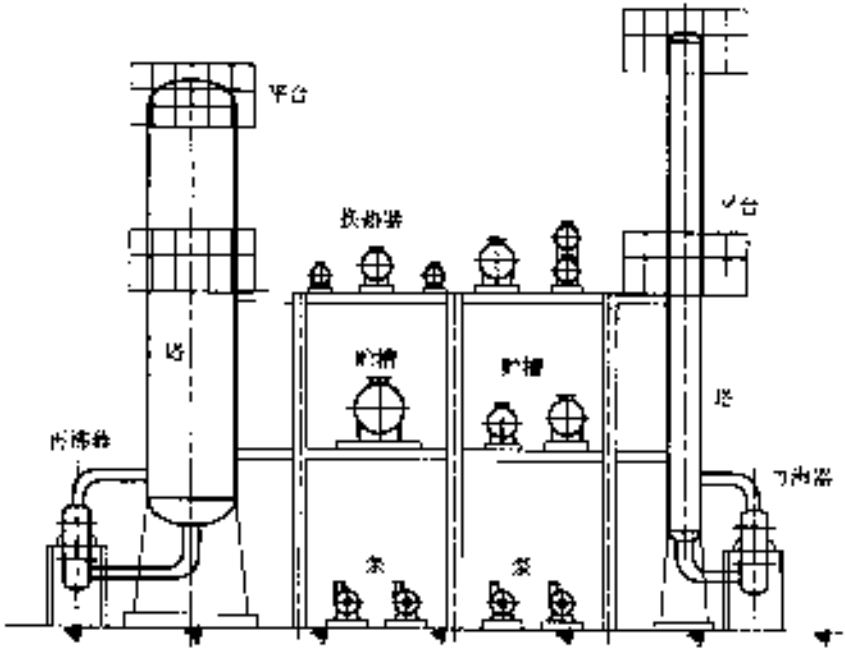


图 2 – 14　塔及辅助设备布置示意图

# 第三章　化工厂车间管路设计

## 第一节　车间管路设计的内容

(1)管子、管件和阀门的选择。

(2)管路布置设计。

(3)管路保温设计。

(4)管道支架的配置。

(5)管路的热补偿设计。

(6)编制管道安装材料表。

这些设计内容都在施工图设计文件中表现出来,计有下列图、表:

(1)管路布置图　有管路布置平面图和剖视图(或向视图)。

(2)管段图　表示一段管段在空间的位置,也叫空视图或单线图,它是一段管道的立体图样。

(3)管架和非标准管件图。

(4)管段表　管段表按管段列出管子的材料、规格尺寸和长度,管件、阀件的名称、型号、规格和数量,以及管道的试压、涂色和保温要求。

(5)管架表　列出标准和非标准管架的编号、标准号、名称和数量。

(6)综合材料表　包括管道安装材料和管架材料 ;设备支架材料、保温防腐材料。

(7)设备管口方位图。

## 第二节　化工用管

(1)铸铁管　铸铁管常用作埋于地下的给水总管及污水管,化工厂用来输送碱液及浓硫酸,但铸铁管不能用于输送蒸汽及在压力下输送爆炸性与有毒的气体。铸铁管的公称直径有 50mm,75mm,100mm,125mm,150mm,200mm,250mm,300mm,350mm,400mm,450mm,500mm,600mm,700mm,800mm,900mm 和 1000mm 多种。联接方式有承插式、单端法兰式和双端法兰武三种,联接件和管子一起铸出。

(2)硅铁管　高硅铁管与抗氯硅铁管适用于输送公称压力 $2,5\times10^5$ Pa 以下的腐蚀性介质,高硅铁能耐强酸,含钼的抗氯硅铁更可耐各种含量、温度的盐酸。

(3)水煤气管　水煤气管常用作给水、煤气、暖气、压缩空气、真空、低压蒸汽和凝液以及无侵蚀性物料的管道。水煤气管的极限工作温度为 175℃,且不得用以输送有爆炸性及有毒性的介质。水煤气管分为普通(公称压力 $10\times10^5$ Pa)与加强(公称压力 $16\times10^5$ Pa)两级,公称直径为 8～150mm。

(4)无缝钢管　无缝钢管在化工生产中应用很广泛,它的特点是品质均匀且强度大,可用来输送有压力的物料、水蒸气、高压水、过热水以及可输送可燃性和有爆炸危险的及有毒性的物料,极限工作温度为 435℃。若输送强腐蚀性或高温介质(达 900～950℃)则用合金钢或耐热钢制成的无缝钢管,例如镍铬钢能耐硝酸与磷酸的腐蚀,但它不宜用于输送具有还原性的介质。

(5)有色金属管

①铜管与黄铜管　多用作低温管道(冷冻系统)、仪表的测压管线或传送有压力的流体(如油压系统、润滑系统),当温度高于 250℃时不宜在压力下使用。

②铝管　常用来输送浓硝酸、醋酸、甲酸等物料,但不能抗碱,在温度大于 160℃时不宜在压力下操作,极限工作温度为 200℃。

③铅管　常用作硫酸管道或酸性物料管道,但由于强度低、重量大、抗热

性差等缺点，已逐步为耐酸合金管，尤其为塑料管所代替。铅管在温度大于140℃时，不宜在压力下使用，输送硝酸、次氯酸盐及高锰酸盐类等介质时不可采用铅管。

(6)有衬里的钢管　主要用于输送腐蚀性介质，由于有色金属较稀有且价格高，故可用作衬里以减少有色金属的消耗。衬里的金属材料有铝、铅等，也可用非金属材料如玻璃、搪瓷、橡胶或塑料等做村里材料。

(7)非金属管

①陶瓷管　化工陶瓷耐腐蚀性能好，能耐除氢氟酸、氟硅酸和强碱外的各种浓度的无机酸、有机酸和有机溶液的腐蚀，来源较广且价格便宜。缺点是性脆、强度低和不能耐温度剧变，常用作排除腐蚀性介质的下水管道和通风管道。

②硬聚氯乙烯管　对于任何含量的各种酸类、碱类和盐类都是稳定的，但对强氧化剂、芳香族碳氢化合物、氯化物及碳氧化物是不稳定的，可用来输送60℃以下的介质，也可用于输送0℃以下的液体。常温下轻型管材的工作压力不超过$2.5\times10^5$Pa，重型管材(即管壁较厚)的工作压力不超过$6\times10^5$Pa，它的优点是轻、抗蚀性能好，易加工，但耐热性差。

## 第三节　化工管路常用阀门和管件

### 一、化工管路常用阀门

化工生产中使用的阀门，按其作用有截止阀、调节阀、止逆阀、稳压阀、减压阀和转向阀等 按阀门的形状和构造区分有球心阀、闸阀、旋塞、蝶阀、针形阀等。下面介绍一些化工管路常用阀门。

(1)球心阀　球心阀又称截止阀，它的优点是易于调节流量，操作可靠，广泛用于各种受压流体管路，在蒸汽和压缩空气管路上也经常使用，但球心阀不能用于输送含有悬浮物和易结晶物料的管路。

(2)闸阀　闸阀又叫闸板阀，其特点是利用闸板升降进行启闭和调节流

量,闸阀的优点是阻力小,容易调节流量,既可用来切断管路又可用来调节流量,故广泛用于各种气体和液体管路上,但不宜用于流体中含有固体物质的管路,也不宜用于输送腐蚀性流体的管路。尺寸较大价格较贵也是其缺点。

(3)旋塞阀　旋塞阀又叫考克,优点是结构简单、体积小、启闭迅速、阻力小经久耐用。适用于含有悬浮物质和固体杂质的管路,但不能精确地调节流量是其缺点。旋塞只适合用于公称直径 15 ~ 80mm 的小口径管路以及温度不高,公称压力在 $10 \times 10^5$ Pa 以下的管路。

(4)蝶阀　蝶阀又叫翻板阀。由于蝶阀不易和管壁严密配合,所以只适用于调节流量,而不能用于切断管路。在输送空气和烟气的管路上经常用于调节流量。

(5)针形阀　针形阀的结构与球心阀相似,只是阀盘作成锥形,由于阀盘与阀座接触面大,所以它的密封性能好,易于启闭,容易操作,特别适用于高压操作和要求精确调节流量的管路。

(6)止逆阀　止逆阀又叫单向阀或止回阀,其作用是防止倒流,当工艺管路只允许流体向一个方向流动时要使用止逆阀,例如锅炉进水管,只允许软水进入锅炉,不允许锅炉内的水或蒸汽倒流,故在锅炉进水管路上设止逆阀。往复泵的进口和出口管路上也需要装设止逆阀以防止液体倒流。

(7)安全阀　它是一种能使设备自动泄压而防止超压爆炸的自动阀门,有杠杆重锤式安全阀和弹簧式安全阀两种,杠杆重锤式安全阀能耐高温,一般用在锅炉上 弹簧式安全阀不适用于高温管道,且需经常校验,但体积小,安装要求比前者低,是其优点。

(8)减压阀　减压阀的作用是能自动地将高压流体按工艺要求减为低压流体,通常在加压水蒸气和压缩空气管路上。

(9)疏水器　疏水器又叫阻气排水阀或凝液排除器,其作用是排除冷凝液而不让气体排出,一般用于蒸汽管路上或蒸汽加热器的冷凝水排除管路上。

## 二、化工管路常用管件

(1)法兰　化工管路中最常见的联接方式有法兰联接和焊接,法兰联接装拆方便,密闭可靠,适用的压力、温度和管径范围大,所以是化工管路中最

广泛使用的联接方法,因而法兰就是一种最常用的管件了。管道用法兰有化学工业部管法兰部颁标准,可根据公称压力,公称直径和操作温度来选用。

(2)法兰垫圈　它是法兰联接中必须使用的管路附件,在管路设计工作中主要是要选择合适的垫片材料,垫片材料由管路通过的介质的性质,最高工作温度和最大工作压力决定。可查阅有关手册确定。

(3)其他管件　管节(或叫内牙管)和外牙管一般用于小口径水煤气管的管路连接;活管接用于需要经常拆卸的水煤气管路;管堵用于堵塞管路端口;大小头用于改变管路的管径;弯头用于改变管路的方向,三通和四通用于管路的分流和合流。

# 第四节　公称压力和公称直径

公称压力和公称直径是管子、阀门和管件的两个特性参数,采用公称压力和公称直径的目的是使管子、阀门和管件的连接参数统一,利于装管工程的标准化。装管工程标准化可使制造单位能进行阀门、管件的大量生产,降低制造成本;由于标准化后容易购得,使用单位可以减少日常的贮备量,标准化还便于阀门、管件损坏后的更换;标准化的实行使设计单位的设计工作量也大大减少。

## 一、公称压力和公称压力系列

公称压力用符号 $P_g$ 或 $P_N$ 表示,通常大于或等于实际工作压力。一般来说,管路工作温度在 0 ~ 120℃范围内时,工作压力和公称压力是一致的,但当温度高于 120℃时,工作压力将低于公称压力。在不同温度下,工作压力与公称压力的关系如表 3 – 1 所示。

表 3－1　不同温度下工作压力与公称压力的关系

| 级别 | 工作温度/℃ | 公称压力 | 工作压力 | 级别 | 工作温度/℃ | 公称压力 | 工作压力 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ⅰ | 0～120 | 100 | 100×100% | Ⅳ | 401～425 | 100 | 100×51% |
| Ⅱ | 121～300 | 100 | 100×80% | Ⅴ | 426～450 | 100 | 100×43% |
| Ⅲ | 301～400 | 100 | 100×64% | Ⅵ | 451～475 | 100 | 100×34% |

公称压力从 0.25MPa(2.5kgf/cm$^2$)至 32MPa(320kgf/cm$^2$)共分为 12 级,它们是(以下用 kgf/cm$^2$ 为压力单位)2.5,6,10,16,25,40,64,100,160,200,250,320 等。按照目前的习惯,$P_g$2.5～$P_g$16 为低压,$P_g$16～$P_g$64 为中压。

## 二、公称直径和公称直径系列

公称直径用符号 $D_g$ 或 $D_N$ 表示,它与管子的实际内径相近,但不一定相等。凡是同一公称直径的管子,外径必定相同,但内径则因壁厚不同而异。例如,$\phi$57×3.5mm 和 $\phi$57×4.5mm 的无缝钢管,都称作公称直径为 50mm 的钢管,但它们的内径却分别为 50mm 和 48mm。

常用钢管的公称直径、外径及常用壁厚见表 3－2。

表 3－2　钢管的公称直径、外径及常用壁厚

| 公称直径 $D_g$/mm | 管子外径/mm | 常用钢管壁厚/mm | 公称直径 $D_g$/mm | 管子外径/mm | 常用钢管壁厚/mm |
|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 14 | 3 | 150 | 159 | 4.5 |
| 15 | 18 | 3 | 200 | 219 | 6 |
| 20 | 25 | 3 | 250 | 273 | 8 或 7 |
| 25 | 32 | 3.5 | 300 | 325 | 8 |
| 32 | 38 | 3.5 | 350 | 377 | 9 |
| 40 | 45 | 3.5 | 400 | 426 | 9 |
| 50 | 57 | 3.5 | 450 | 480 | 9 |
| 80 | 89 | 4 | 500 | 530 | 9 |
| 100 | 108 | 4 | 600 | 630 | 9 |
| 125 | 133 | 4 | | | |

水煤气钢管的公称直径用英寸表示,有⅛″,¼″,⅜″,½″,¾″,1″,1¼″,1½″,2″,2½″,3″,4″,5″,6″等。

# 第五节　管径和壁厚的确定

## 一、管径的确定

由选定的管内流体流速按下式计算管子内径，并修正到符合公称直径要求：

$$d=\sqrt{\frac{4V}{\pi u}}$$

式中　$V$——流体在操作条件下的体积流量，$m^3/s$；

$u$——流体的流速，$m/s$；

$d$——管子内径，m。

也可以用管径、流量、流速关系算图（图 3－1）查出管径。

各种条件下，各种介质的常用流速范围可参考表 3－3。

## 二、管子壁厚的确定

各种管材不同公称压力和公称直径的壁厚见表 3－4、表 3－5 和表 3－6。

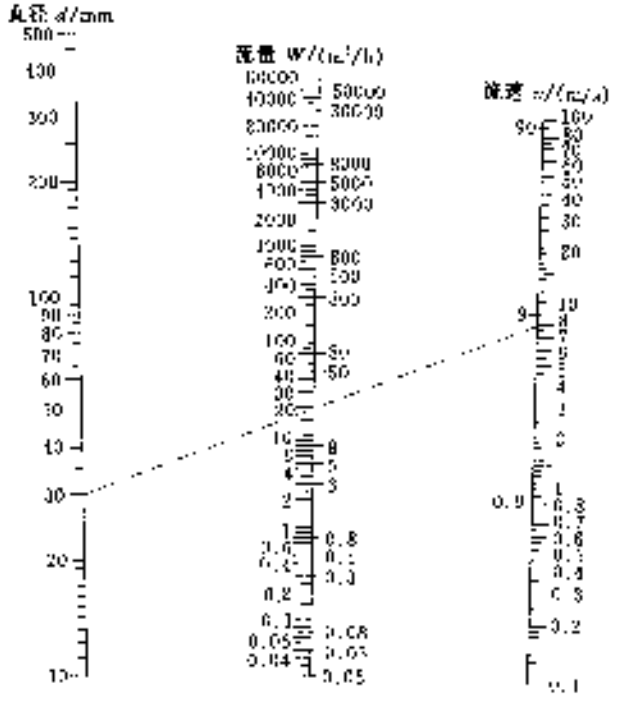


图 3－1　管径、流量、流速算图

表 3－3　管内流速范围

| 流体名称 | | 流速范围/(m/s) | 流体名称 | 流速范围/(m/s) |
|---|---|---|---|---|
| 饱和蒸汽 | 主管 | 30～40 | 0.6～1.0MPa | 10～15 |
| | 支管 | 20～30 | 1.0～2.0MPa | 8.0～10 |
| 低压蒸汽 < 1.0MPa | (绝压) | 15～20 | 2.0～3.0MPa | 3.0～6.0 |
| 中压蒸汽 1.0～4.0MPa | (绝压) | 20～40 | 3.0～25.0MPa | 0.5～3.0 |
| 高压蒸汽 4.0～12.0MPa | (绝压) | 40～60 | 煤气 | 2.5～15 |
| 过热蒸汽 | 主管 | 40～60 | | 8.0～10(经济流速) |
| | 支管 | 35～40 | 煤气　初压 200mm$H_2O$ | 0.75～3.0 |
| 一般气体(常压) | | 10～20 | 煤气　初压 6000mm$H_2O$ | 3.0～12 |
| 高压乏气 | | 80～100 | (以上主支管长 50～100m) | |

| 流　体　名　称 | 流速范围/(m/s) | 流　体　名　称 | 流速范围/(m/s) |
|---|---|---|---|
| 蒸汽(加热蛇管)　入口管 | 30～40 | 半水煤气0.01～0.15MPa(绝压) | 10～15 |
| 氧气 0.05MPa | 5.0～10 | 烟道气　烟道内 | 3.0～6.0 |
| 0.05MPa | 7.0～8.0 | 管道内 | 3.0～4.0 |
| 0.6～1.0MPa | 4.0～6.0 | 工业烟囱(自然通风) | 2.0～8.0 |
| 1.0～2.0MPa | 4.0～5.0 | | 实际 3～4 |
| 2.0～3.0MPa | 3.0～4.0 | 石灰窑窑气管 | 10～12 |
| 车间换气通风　主管 | 4.0～15 | 乙炔气 | |
| 支管 | 2.0～8.0 | $p_N$ <0.1MPa 为低压乙炔 | <15 |
| 风管距风机最远处 | 1.0～4.0 | $p_N$ =0.01～0.15MPa 为中压乙炔 | <8 |
| 最近处 | 8.0～12 | $p_N$ >0.15MPa 为高压乙炔 | ≤4 |
| 压缩空气 0.1～0.2MPa | 10～15 | 氢　气　真空 | 15～25 |
| 压缩气体　(真空) | 5.0～10 | 0.1～0.2MPa　(绝压) | 8～15 |
| 0.1～0.2MPa　(绝压) | 8.0～12 | 0.35MPa　(绝压) | 10～20 |
| 0.1～0.6MPa | 10～20 | 0.6kgf/cm$^2$ 以下 | 10～20 |
| 1.0～2.0MPa 以下 | 3.0～8.0 | 石灰乳(粥状) | ≤1.0 |
| 氮　气 5.0～10.0MPa　(绝压) | 2～5 | 泥　浆 | 0.5～0.7 |
| 变换气 0.1～1.5MPa　(绝压) | 10～15 | 液　氨　真空 | 0.05～0.3 |
| 铜洗前气体 32.0MPa　(绝压) | 4～9 | 0.6MPa　以下 | 0.3～0.5 |
| 蛇管内常压气体 | 5～12 | 10MPa,2.0MPa 以下 | 0.5～1.0 |
| 真空管 | <10 | 盐　水 | 1.0～2.0 |
| 真空蒸发器汽出口(低真空) | 50～60 | 制冷设备中盐水 | 0.6～0.8 |
| (高真空) | 60～75 | 泡罩塔液体溢流管 | 0.05～0.2 |
| 末效蒸发器汽出口 | 40～50 | 过热水 | 2 |
| 蒸发器　出汽口(常压) | 25～30 | 离心泵　吸入口 | 1～2 |
| 真空度 650～710mmHg 管道 | 80～130 | 排出口 | 1.5～2.5 |
| 填料吸收塔空塔气体速度 | 0.2～0.3至1～1.5 | 往复式真空泵　吸入口 | 13～16 |
| 膜式塔气体板间速 | 4.0～6.0 | | 最大 25～30 |
| 废　气　低压 | 20～30 | 油封式真空泵　吸入口 | 10～13 |

| 流体名称 | | 流速范围/(m/s) | 流体名称 | | 流速范围/(m/s) |
|---|---|---|---|---|---|
| 高压 | | 80~100 | 空气压缩机 | 吸入口 | <10~15 |
| 化工设备排气管 | | 20~25 | | 排出口 | 15~20 |
| 氢气 | | ≤8.0 | 通风机 | 吸入口 | 10~15 |
| 自来水 主管 0.3MPa | | 1.5~3.5 | | 排出口 | 15~20 |
| 支管 0.3MPa | | 1.0~1.5 | 旋风分离器 | 入气 | 15~25 |
| 工业供水 0.8MPa 以下 | | 1.5~3.5 | | 出气 | 4.0~15 |
| 压力回水 | | 0.5~2.0 | 结晶母液 | 泵前速度 | 2.5~3.5 |
| 水和碱液 0.6MPa 以下 | | 1.5~2.5 | | 泵后速度 | 3~4 |
| 自流回水 有粘性 | | 0.2~0.5 | 齿轮泵 | 吸入口 | <1.0 |
| 粘度和水相仿的液体 | | 取与水相同 | | 排出口 | 1.0~2.0 |
| 自流回水和碱液 | | 0.7~1.2 | 往复泵(水类液体) | 吸入口 | 0.7~1.0 |
| 在换热器管内水 | | 0.2~1.5 | | 排出口 | 1.0~2.0 |
| 蛇管内低粘度液体 | | 0.5~1.0 | 粘度 50cP 液体 | (φ25 以下) | 0.5~0.9 |
| 蛇管冷却水 | | <1 | 粘度 50cP 液体 | (φ25~50) | 0.7~1 |
| 石棉水泥输水管 φ50~250 | 下限 | 0.28~0.4 | 粘度 50cP 液体 | (φ50~100) | 1~1.6 |
| | 上限 | 0.9~1.5 | 粘度 100cP 液体 | (φ25 以下) | 0.3~0.6 |
| φ600~1000 | 下限 | 0.55~0.6 | 粘度 100cP 液体 | (φ25~50) | 0.5~0.7 |
| | 上限 | 2.2~2.6 | 粘度 100cP 液体 | (φ50~100) | 0.7~1 |
| 锅炉给水 0.8MPa 以上 | | >3.0 | 粘度 1000cP 液体 | (φ25 以下) | 0.1~0.2 |
| 蒸汽冷凝水 | | 0.5~1.5 | 粘度 1000cP 液体 | (φ25~50) | 0.16~0.25 |
| 凝结水(自流) | | 0.2~0.5 | 粘度 1000cP 液体 | (φ50~100) | 0.25~0.35 |
| 气压冷凝器排水 | | 1.0~1.5 | 粘度 1000cP 液体 | (φ100~200) | 0.35~0.55 |
| 油及粘度大的液体 | | 0.5~2 | 易燃易爆液体 | | <1 |
| 粘度较大的液体(盐类溶液) | | 0.5~1 | | | |

注：1mm$H_2O$ = 9.80665Pa。

1cP = 1mPa·s。

1mmHg = 133.322Pa。

1kgf/$cm^2$ 98066.5Pa。

## 表 3－4　无缝碳钢管壁厚/mm

| 材料 | $p_N$/MPa | $D_N$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 15 | 20 | 25 | 32 | 40 | 50 | 65 | 80 | 100 | 125 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 660 |
| | ≤1.6 | 2.5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 7 | 7 | 8 | 8 | 8 | 9 |
| | 2.5 | 2.5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 7 | 7 | 8 | 8 | 9 | 10 |
| 20 | 4.0 | 2.5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4 | 4.5 | 5 | 5.5 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 15 |
| 12CrMo | 6.4 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 | 14 | 16 | 17 | 19 | 22 |
| 15CrMo | 10.0 | 3 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4.5 | 4.5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 13 | 15 | 18 | 20 | 22 | | | |
| 12Cr1MoV | 16.0 | 4 | 4.5 | 5 | 5 | 6 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 13 | 15 | 19 | 24 | 26 | 30 | 34 | | | |
| | 20.0 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 13 | 15 | 18 | 22 | 28 | 32 | 36 | | | | |
| | 4.0T | 3.5 | 4 | 4 | 4.5 | 5 | 5 | 5.5 | | | | | | | | | | | | | |
| | ≤1.6 | 2.5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4.5 | 4 | 4 | 4.5 | 5.5 | 7 | 7 | 8 | 8 | 8 | 8 | 9 |
| | 2.5 | 2.5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4.5 | 4 | 5 | 4.5 | 5.5 | 7 | 7 | 8 | 9 | 9 | 10 | 12 |
| | 4.0 | 2.5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4.5 | 5 | 5.5 | 6 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 14 | 15 | 18 |
| 10 | 6.4 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 4 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 13 | 14 | 16 | 18 | 20 | 22 | 26 |
| Cr5Mo | 10.0 | 3 | 3.5 | 4 | 4 | 4.5 | 5 | 5.5 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 15 | 18 | 22 | 24 | 26 | | | |
| | 16.0 | 4 | 4.5 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 12 | 15 | 18 | 22 | 28 | 32 | 36 | 40 | | | |
| | 20.0 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 | 15 | 18 | 22 | 26 | 34 | 38 | | | | | |
| | 4.0 | 3.5 | 4 | 4 | 4.5 | 5 | 5 | 5.5 | | | | | | | | | | | | | |
| | ≤1.6 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4.5 | 5 | 5.5 | 6 | 6 | 6 | 6 | 7 |
| | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4.5 | 5 | 5.5 | 6 | 7 | 7 | 8 | 9 |
| | 4.0 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 16Mn | 6.4 | 2.5 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 | 13 | 14 | 16 | 18 |
| 15MnV | 10.0 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 | 19 | | | |
| | 16.0 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4.5 | 5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 | 16 | 19 | 22 | 25 | 28 | | | |
| | 20.0 | 3.5 | 4 | 4.5 | 5 | 5.5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 13 | 15 | 19 | 24 | 26 | 30 | | | | |

## 表 3－5　无缝不锈钢管壁厚/mm

| 材料 | $p_N$/MPa | $D_N$ | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 10 | 15 | 20 | 25 | 32 | 40 | 50 | 65 | 80 | 100 | 125 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 600 |
| | ≤1.0 | 2 | 2 | 2 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4 | 4.5 | | | |
| | 1.6 | 2 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4.5 | 5 | 5 | | | |
| 1Cr18Ni9Ti | 2.5 | 2 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 6 | 7 | | | |
| 含 Mo 不锈钢 | 4.0 | 2 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 3 | 3 | 3.5 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | |
| | 6.4 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 3 | 3 | 3 | 3 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 10 | 11 | 13 | 14 | | | |
| | 4.0T | 3 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4 | 4 | 4.5 | | | | | | | | | | | | | |

表 3－6　焊接钢管壁厚/mm

| 材料 | $p_N$/MPa | $D_N$ | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 200 | 250 | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 | 1400 | 1600 |
| 焊接碳钢管(Q235A.F) | 0.25 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 7 | 7 | 7 |
| | 0.6 | 5 | 5 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 7 | 7 | 7 | 7 | 8 | 8 | 8 | 9 | 10 |
| | 1.0 | 5 | 5 | 6 | 6 | 6 | 7 | 7 | 8 | 8 | 9 | 9 | 10 | 11 | 11 | 12 | |
| | 1.6 | 6 | 6 | 7 | 7 | 8 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | | |
| | 2.5 | 7 | 8 | 9 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 15 | 16 | | | | | | |
| 焊接不锈钢管 | 0.25 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4 | 4 | 4.5 | 4.5 | | | | |
| | 0.6 | 3 | 3 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4 | 4.5 | 5 | 5 | 6 | 6 | | | | |
| | 1.0 | 3.5 | 3.5 | 4 | 4.5 | 4.5 | 5 | 5.5 | 6 | 7 | 7 | 8 | | | | | |
| | 1.6 | 4 | 4.5 | 5 | 6 | 6 | 7 | 7 | 8 | 9 | 10 | | | | | | |
| | 2.5 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 9 | 10 | 12 | 13 | 15 | | | | | | |

# 第六节　管路布置设计

管路布置设计是车间管路设计中一项重要的内容，它通常是以带控制点工艺流程图、设备布置图、设备施工图以及土建、自控、电气、采暖通风、供排水、外管等有关专业的图纸和资料作为依据，对管路作出适合于工艺要求的布置设计。

管路的布置设计首先应保证安全、正常生产和便利操作、检修，其次应尽量节约材料及投资，并尽可能做到整齐和美观以创造美好的生产环境。

由于化工厂的产品品种繁多，操作条件不一（如高温、高压、真空及低温等）和输送的介质性质复杂（如易燃、易爆、有毒、有腐蚀性等），因此对化工管路的布置难以作出统一的规定，须根据具体的生产特点结合设备布置、建筑

物和构筑物的情况以及非工艺专业的安排进行综合考虑。下面给出管路布置设计的一般原则。

(1)布置管路时,应对车间所有的管路,包括生产系统管路,辅助生产系统管路,电缆、照明管路,仪表管路,采暖通风管路等作出全盘规划,各安其位。

(2)应了解建筑物,构筑物、设备的结构和材料,以便进行管路固定的设计(设置管架)。

(3)为便于安装、检修和管理,管路尽量架空敷设。必要时可沿地面敷设或埋地敷设,也可沿管沟敷设。

(4)管道不应挡门、挡窗;应避免通过电动机、配电盘、仪表盘的上空;在有吊车的情况下,管道的布置应不妨碍吊车工作。

(5)管路的布置不应妨碍设备、管件、阀门、仪表的检修。塔和容器的管路不可从人孔正前方通过,以免影响打开人孔。

(6)管路应成列平行敷设,力求整齐,美观。

(7)在焊接或螺纹连接的管路上应适当配置一些法兰或活接头,以利安装、拆卸和检修。

(8)管子与管子间,管子和墙间的距离,以能容纳活接头或法兰以及能进行检修为度,表 3-7 是管子与墙间的安装距离。

表 3-7　管子与墙间的安装距离/mm

| 公称直径 $D_g$ | | 25 | 40 | 50 | 70 | 80 | 100 | 125 | 150 | 200 | 250 | 300 | 350 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 管中心与墙面的距离 | 不保温管 | 110 | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 | 190 | 220 | 250 | 280 | 310 |
| | 保温管 | 130 | 140 | 150 | 170 | 170 | 190 | 210 | 230 | 260 | 290 | 320 | 350 |

(9)管廊上敷设管路的管底标高:采用低管架(不通行处)时,不小于 0.3m;采用中管架时不小于 2m;采用高管架时,若排管下面不布置机、泵最下层管路一般不低于 3.2m,若下面布置机、泵,则不低于 4m;当管路通过公路,不低于 4.5m,通过铁路不低于 6m,通过工厂主要交通干线时一般标高取 5m。

(10)当管路需要穿过墙或楼板时,要由工艺专业向土建专业提请预留孔或预埋套管。

(11)管子应尽量集中敷设,在穿过墙壁或楼板时,尤应注意。

(12)阀门和仪表的安装高度主要考虑操作的方便和安全,下列的数据可供参考。

| | | | |
|---|---|---|---|
| 阀门(截止阀、闸阀和旋塞等) | 1.2m | 温度计 | 1.5m |
| 安全阀 | 2.2m | 压力计 | 1.6m |

(13)输送有毒或有腐蚀性介质的管路,不得在人行道上空设置阀件、伸缩器、法兰等,以免管路泄漏时发生事故。

(14)输送易燃、易爆介质的管路,一般应设有防火安全装置和防爆安全装置如安全阀、防爆膜、阻火器、水封等。此类管路不得敷设在生活间,楼梯间和走廊等处。易燃易爆和有毒介质的放空管应引至高出邻近建筑物处。

(15)某些不能耐较高温度的材料制成的管道(如聚氯乙烯管、橡胶管等),应避开热管路。输送冷流体(如冷冻盐水)的管道与热流体(如蒸汽)的管道应相互避开。

(16)管道穿过防爆区时,管子和隔板间的孔隙应用水、沥青等封固,如不能固定地封住,可采用填料函式的结构。

(17)长距离输送蒸汽的管道应在一定距离处安装分离器以排除冷凝水。长距离输送液化气体的管道在一定距离处应装设垂直向上的膨胀器。

(18)管路排列的基本原则

垂直面排列:

①热介质管路在上,冷介质的管路在下;

②无腐蚀性介质的管路在上,有腐蚀性介质的管路在下;

③小管道应尽量支承在大管路上方或吊在大管路下方;

④气体管路在上,液体管路在下;

⑤不经常检修的管路在上,检修频繁的管路在下;

⑥高压介质管路在上,低压介质管路在下;

⑦保温管路在上,不保温管路在下;

⑧金属管路在上,非金属管路在下。

水平面排列(室内沿墙敷设):

①大管道靠墙,小管道在外;

②常温管道靠墙,热管道在外;

③支架少的靠墙,支架多的在外;

④不经常检修道靠墙，低压管道在外。

⑤高压管道靠墙，低压管道在外。

(19)坡度　气体和易流动的物料为 0.003～0.005，含固体结晶或粘度较大的物料，坡度取大于或等于 0.01。

(20)管沟底层坡度不应小于 0.002，沟底应尽可能高于地下水位。

(21)弯管的弯曲半径　碳钢管采用冷弯时，$D_g$15～25 的管子，弯曲半径取 2.5～3.5$D$($D$ 为管子外径)；对 $D_g$32～100 的管子，弯曲半径取 3.5～4$D$，采用热弯时，弯曲半径约为 3～4$D$。焊接弯头的弯曲半径推荐用 1.5$D$。不锈钢管：$D$15～100 的不锈钢管一般都采用冷弯，弯曲半径为 3.5～4$D$。

(22)管路各支点间的距离参考表 3－8。

表 3－8 钢管的允许最大跨度

| 外径/mm | 57 | 89 | 108 | 133 | 159 | 219 | 273 | 325 | 377 | 426 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 壁厚/mm | 2.75 | 3.25 | 7.35 | 4.0 | 4.5 | 6.5 | 7.5 | 8 | 8 | 9 |
| 跨度/m | 3.0 | 4.0 | 4.5 | 5.0 | 6.0 | 7.0 | 8.0 | 9.0 | 9.0 | 9.0 |

# 第七节　管路布置图

管道布置图归入施工图设计阶段的设计文件中，它是管道安装的施工依据。

本节介绍关于管道布置图的基本知识，目的在于使学生能读懂管道布置图，并能绘制简单的管道布置图。

## 一、视图的配置

管道布置图应完整地表示出车间内全部管道、阀门、管道上的仪表控制点、管件等的布置安装情况，以及设备的简单形状，建(构)筑物轮廓等。根据表达的需要，管道布置采用一组视图，它们是：平面图、剖视图、向视图和局部

放大图。图 3－3 是某工段的管道布置图。

从图 3－3 可以知道，通过 ±0.00 平面图、A－A 剖视图、B－B 剖视图以及 C 向视图，可把车间管道布置的要求表达清楚。

## 二、视图的画法

1.管道

(1)管道转折(见图 3－2)

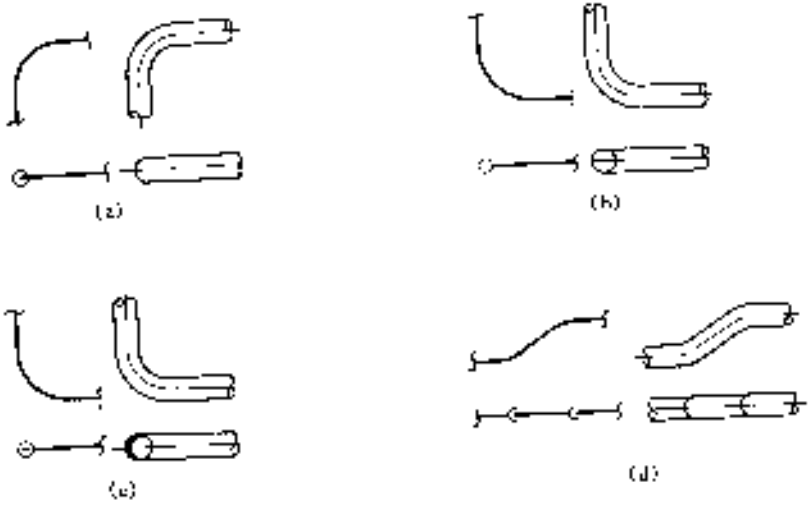


图 3－2　管道转折

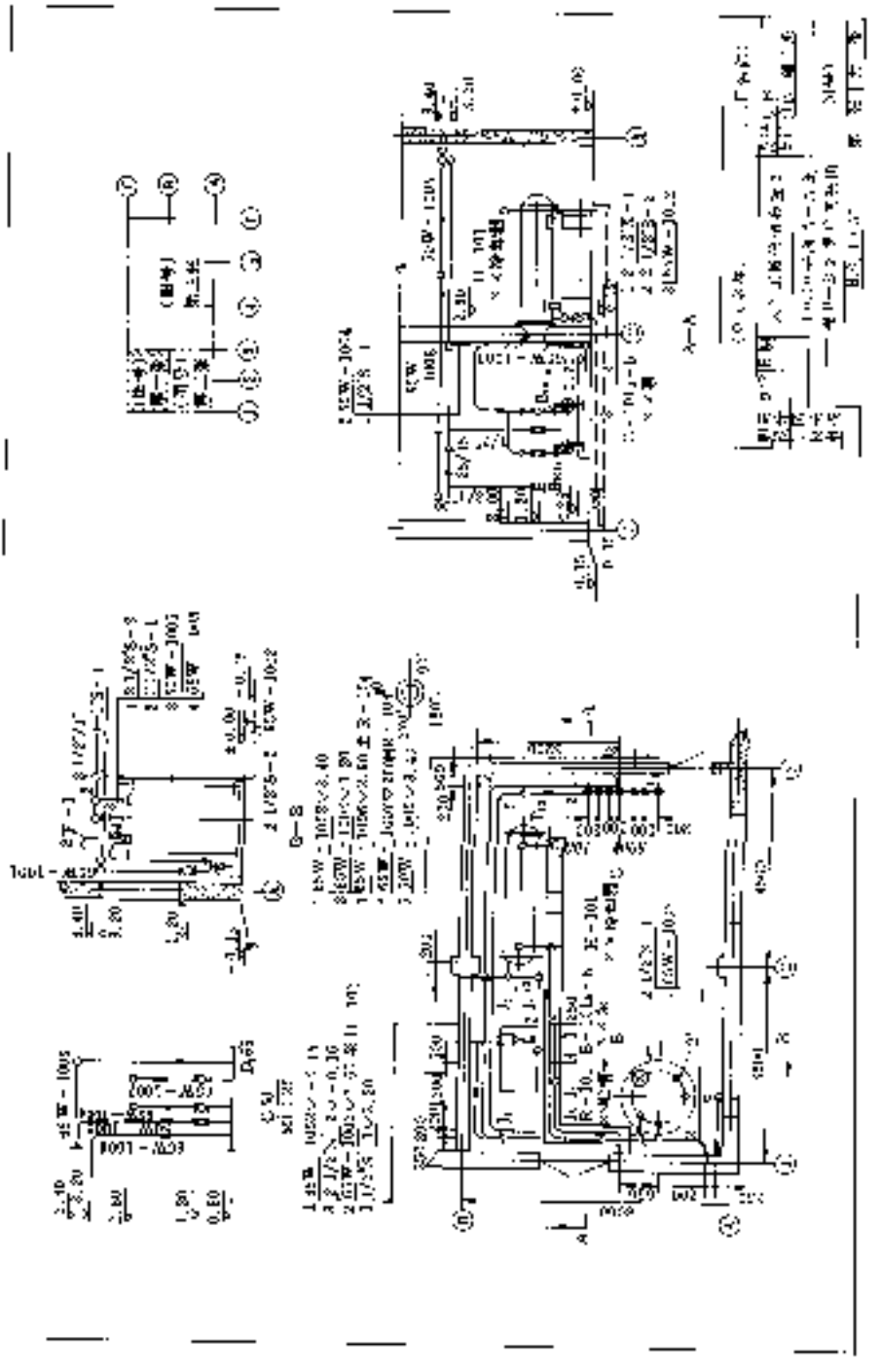


**图 3－3　管道布置图**

(2)管子交叉(见图 3－4)。

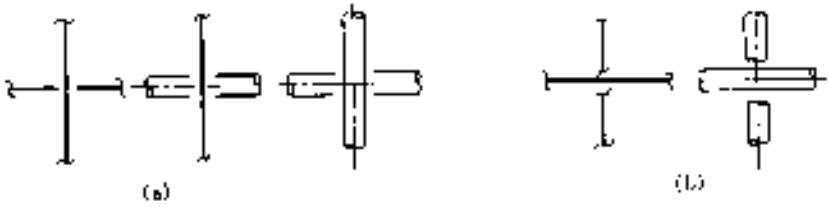


图 3－4　管子交叉

(3)管子重叠(见图 3－5。)

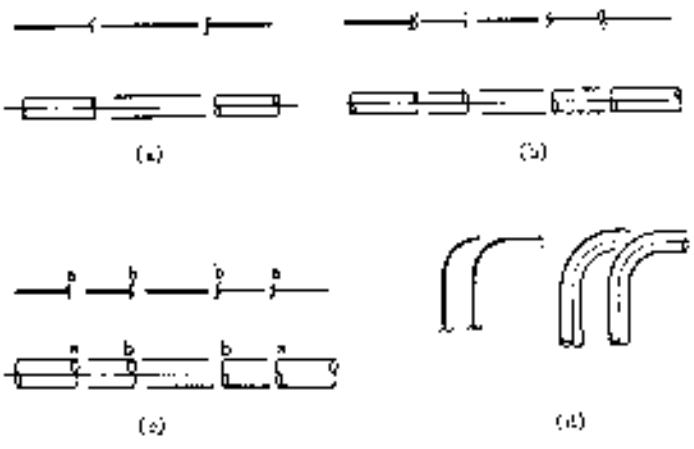


图 3－5　管子重叠

(4)管子分叉(见图 3－6)和管子变径(见图 3－7)。

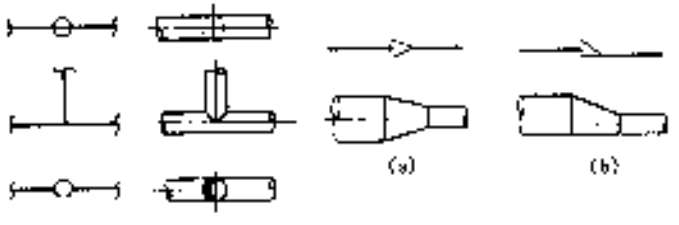


图 3－6　管子分叉　　图 3－7　管子变径

2.阀门　阀门以正投影原理用细线画出,手轮的安装方位也应表现出来,如图 3－8 所示。

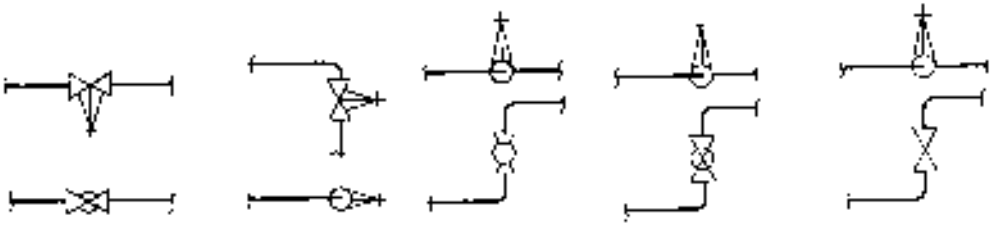


图 3－8　阀门的画法

3.建(构)筑物　建(构)筑物的表示要求和画法与设备布置图相同,用细线画出。

4.设备　由于设备在管道布置图中不是主要表达的内容,因此在图上用细线绘制,设备的图形不必详细画出,但设备上有接管的管口和备用管口则应全部画出。

5.管架　管架位置应在平面图上用符号表示见图 3－9。

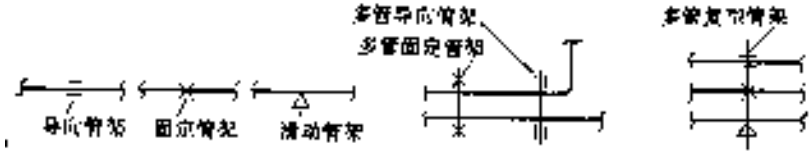



图 3－9　管架的表示方法

为了便于初学者掌握管道布置图的读图方法和画法,下面给出一段管道及有关装置的轴侧投影图和与之对应的正投影图(见图 3－10)。读者可先从轴侧投影图建立起该段管道的立体概念,然后再与正投影图对照,这样就能体会出管道布置图的视图表示方法了。

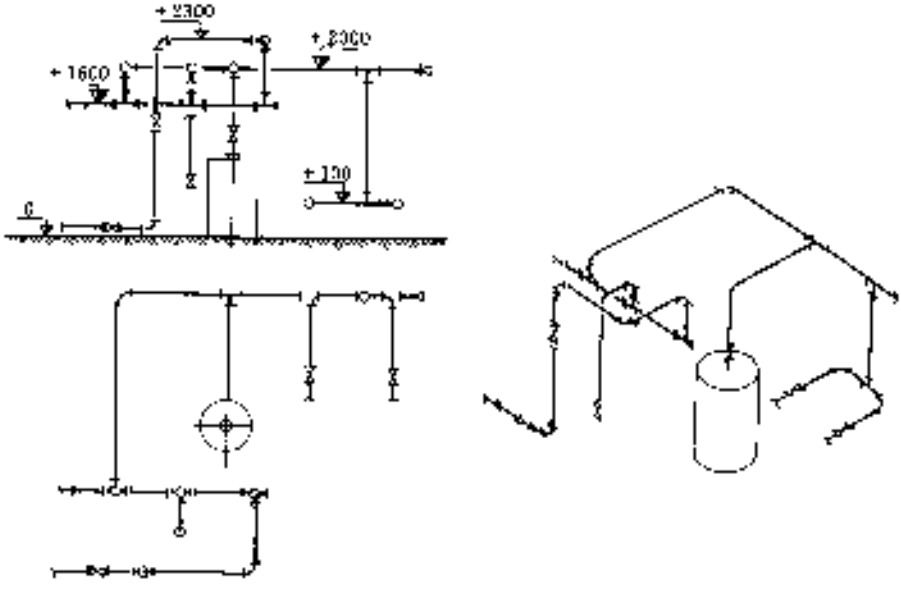



图 3－10　管道的轴侧投影与对应的正投影图

## 三、管路布置图的标注

(1)建(构)筑物　因为在管路布置图中,构成建(构)筑物的结构构件常被用作管道布置的定位基准,因此在各平面图和立面剖视图(或向视图)上都应明确标注建筑定位轴线的编号,以便识别。

(2)设备　设备在管路布置图上是管路布置的主要定位基准,因此设备在图上要标注位号以便识别,其位号应与该工程项目的带控制点工艺流程图和设备布置图一致。

(3)管道　应以平面图为主标注出所有管道的定位尺寸和安装标高,如果绘制立面图,则所有安装标高均应在立面剖视图或向视图上表示出来。

图上所有管道都应标注出公称直径,物料代号和管段序号。

(4)阀门和管件　一般不标注定位尺寸,竖管上的阀门和特殊管件有时在立面剖视圈或向视图中标出安装高度。

(5)管架　图上应在管架符号的旁边注以管架代号如图 3－2 中的 $J_A$、$J_B$ 和 $J_C$ 等。管架在平面图上画出后,一般不再标注定位尺寸。

# 第四章　化学工艺与环境保护

化工生产是采用化学反应和物理分离相结合的方法，使石油、煤、天然气、天然矿物、生物质加工为有机和无机化学品及合成材料等。化工生产在为国计民生提供日益丰富产品的同时，由于其化学反应途径和物理分离方法的复杂多样，选择性并非百分之百，所以在生产目的产物的同时也会生成其他一些化合物，它们将以气、液、固的状态出现，成为化工过程的废气、废水、废渣等“三废”，并经常造成大规模和恶性重度环境污染

实现化学工业可持续发展的关键是搞好环境保护，这需要化学工艺在几个不同的层次上开展工作。

第一层次是对污染进行更为有效的治理，实现达标排放。其目的是把生产中有害物质的近期危害限制在一定水平之内。

第二层次是通过工艺改造尽可能地在正常运行条件下把污染消化在企业内部。如：循环利用生产废水，在非事故条件下的最小排放，这类技术都是属于低层次的“末端”治理技术，也是 20 世纪内已经普遍采用的方法。

第三层次是用洁净的绿色化学工艺代替有污染的工艺。即在产品的源头和在生产过程中预防污染，而不是在污染产生之后再去治理，从而使清洁环境得到有效保障。

第四层次是建立“生态化工”的概念，即根据对产品和过程生命周期的分析，使用自然界代谢的全过程来规划生产。

# 第一节　工业污染源、污染分类和排放标准

化工过程三废的主要来源见图 4－1。

## 一、废气的主要污染源、污染分类和排放标准

(1)　污染源及其分类　化工废气的形成大致有如下几方面。

①化学反应不完全或副反应所产生的废气。在化工生产过程中，随着反应条件和原料纯度等不同，有一个转化率的问题。原料不可能全部转化为成品或半成品，而且，在进行主反应的同时，经常还伴随着一些不希望发生的副反应，副反应的产物有的可回收利用，有的则因数量不大、成分复杂，无回收价值，因而作为废料排出。

②物理分离过程中产生的废气，以及搬运、破碎、筛分及包装过程中产生的粉尘等。

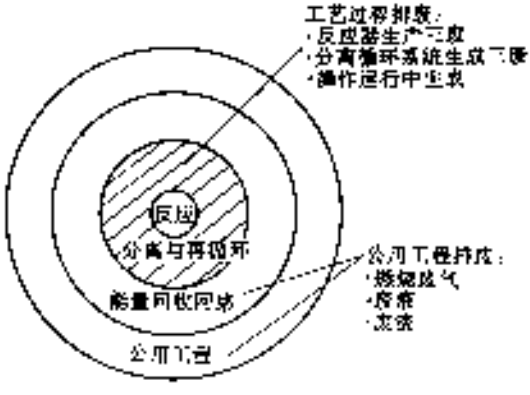



图 4－1　化工过程三废来源示意图

③非正常情况下的泄漏及开停车和其他不正常生产情况下的短期排空。

常见的化工废气有 硫化合物、氮氧化物、碳氧化物、碳氢化合物、臭氧和氟化物等，见表 4－1。

表 4－1　化工气态污染物主要污染源

| 污　染　物 | 主　要　污　染　源 |
| --- | --- |
| 烃类 | 轻质油品及烃类气体的储运设备，管线、阀门、机泵的泄漏，各种烃类氧化尾气，芳烃烷基化尾气，丙烯腈尾气等；氧化沥青、煤气发生、焦化等燃烧、蒸发和化学加工过程等 |
| 氮氧化物（$NO$、$NO_2$、$N_2O$） | 硝酸装置尾气、锅炉燃烧烟气、火炬、废渣焚烧尾气、己内酰胺生产尾气等 |
| 粉尘 | 催化剂制造、尿素粉尘、催化剂再生烟气、出焦操作、裂解炉、焚烧炉排放烟气等 |
| 硫化物（$SO_2$、$SO_3$、$H_2S$、$H_2SO_4$） | 煤或石油燃烧、加氢装置、脱硫装置、硫回收尾气 |
| 碳氢化物（$CO$、$CO_2$） | 催化裂化再生器烟气，焚烧炉，锅炉，加热炉等完全或不完全燃烧 |
| 氨 | 制冷过程、制氨工艺 |
| 臭味 | 甲胺磷、硫回收、甲硫醇等生产 |

废气按其形成的过程分为一次污染物和二次污染物。一次污染物是由污染源直接排入大气中，其物理和化学性状未发生变化的污染物，又称原发性污染物；二次污染物是排入大气中的一次污染物在物理、化学因素的作用下发生变化，或与大气环境中其他物质发生化学反应而形成物理、化学性状与一次污染物完全不同的新污染物，又称继发性污染物。如一次污染物二氧化硫在环境中发生化学反应，氧化成硫酸气溶胶。汽车废气中的氮氧化物和碳氢化合物在阳光照射下发生光化学反应，生成臭氧和醛类等，均为二次污染物。还原型大气污染主要是一次污染物的污染，而氧化型大气污染则主要是由二次污染物引起的污染。

根据废气发生源的不同，可分为各种不同性质的污染源。固定污染源主要指排放污染物的固定设施，如烟囱、生产场所等。移动污染源主要指排放污染物的交通运输工具。点污染源是指由污染源排放的污染物只构成小范围的大气污染。线污染源是指移动污染源在一定的路线排放的废气使整个路线成为一污染源。面污染源是指污染源排出的污染物构成较大范围的大气污染，如大的化学工业区，它是由许多点污染源集合而构成的。

污染物进入环境后，在环境介质（大气圈、水圈、土圈和生物圈）中经历着迁移、转化、积累和消失等过程。各种污染物由于来源及其物理化学性质不同，它们在环境中迁移的途径、转化的机制和消除的方式各不相同。

（2） 废气排放标准 是以实现环境空气质量标准为目标而对从污染源排入大气的污染物含量的限制。目的是保证污染物排放后经输送和扩散，它们在空气中的浓度不超过规定的环境空气质量标准。这种排放标准是直接控制污染物的排放量和进行净化装置设计的依据，也是环境管理部门进行环境空气质量监督的主要依据。我国制定的‘大气污染物排放标准’GB 16297－1996，对现有污染源大气污染物排放限值作出明确规定。

## 二、废水来源、分类和排放标准

### （一）废水来源及其种类

化工生产废水中的污染物往往根据产品类型而变化，废水中含有种类繁多的化学物质，例如，酚类化合物、硝基苯类化合物、苯胺类化合物、烃类化合物、有机溶剂等有机化合物以及含氟、汞、铬、铜等有毒元素的无机化合物，这些物质有些本身是无毒物质，但可对环境造成危害，称为有害废水，有些本身为有毒物质，直接或间接、近期或远期对人产生有害作用，称为有毒废水。废水中如果某一种成分在污染物中占首要地位，则常常以该成分取名，如含酚废水、含氰废水、含氮废水、含汞废水等。

根据废水中的主要成分，可分为有机废水、无机废水和综合废水。而根据废水的酸碱性，可分为酸性废水、碱性废水和中性废水。

根据废水对环境污染所造成危害的不同，可分为固体污染物、需氧污染物、营养性污染物、酸碱污染物、有毒污染物、油类污染物、生物污染物、感官性污染物和热污染等。

### （二）各种污染物及其水质指标

为了表征废水水质，规定许多水质指标，可以分为三大类。第一类，物理性水质指标，包括 感官物理性状指标，如温度、色度、嗅味、浊度、透明度等以及其他物理性状指标。如总固体、悬浮固体（SS）、溶解固体、可沉固体、电导率等。第二类，化学性水质指标，包括一般的化学性水质指标，如 PH、碱度、硬度、各种阴阳离子、总含盐量、一般有机物质等 有毒的化学性水质指标，如

重金属、氰化物、多环芳烃、各种农药等；有关氧平衡的水质指标，如溶解氧（DO）、化学需氧量（COD）、生化需氧量（BOD）、总需氧量（TOD）等。第三类，生物学水质指标，包括细菌总数、总大肠菌群数、各种病原细菌、病毒等。一种水质指标可能包括几种污染物；而一种污染物也可以属于几种水质指标。

水处理中经常用到的表示水质的名词术语见表 4－2。

表 4－2　表示水质的名词术语

| 术　语 | 含　义 |
| --- | --- |
| 色度 | 废水所呈现的颜色深浅程度。色度有两种表示方法：一是采用铂钴标准比色法，规定在 1L 水中含有氯铂酸钾 2.491mg 及氯化钴 2.00mg 时，也就是在 1L 水中含有铂 1mg 及钴 0.5mg 时所产生的颜色深浅为 1 度；二是采用稀释倍数法，将废水用水稀释成接近无色时的稀释倍数 |
| 浊度 | 表示水因含悬浮物而呈浑浊状态，即对光线透过时所发生阻碍的程度。水的浊度不仅与颗粒的数量和性状有关。而且与光散射性有关，我国采用 1L 蒸馏水中含有 1mg 二氧化硅为一个浊度单位，即 1 度 |
| 硬度 | 水的硬度是水中的钙盐和镁盐形成的，硬度分为暂时硬度（碳酸盐）和永久性硬度（非碳酸盐），两者之和称为总硬度。水中的硬度以“度”表示，1L 水中的钙和镁盐的含量相当于 1mg/L 的 CaO 时，叫做 1 德国度 |
| 溶解氧（DO） | 溶解在水中的分子态氧，叫溶解氧。它来自大气和水中化学、生物化学反应生成的分子态氮。20℃时，0.1MPa 下，饱和溶解氧含量为 $9\times10^{-6}$ |
| 化学需氧量（COD） | 表示水中可氧化的物质，用氧化剂高锰酸钾或重铬酸钾氧化时所需的氧量，以 mg/L 表示，它是水质污染程度的重要指标，可近似反映水中有机物的总量。但两种氧化剂都不能氧化苯、甲苯等芳香烃类化合物 |
| 生化需氧量（BOD） | 在有氧条件下，由于微生物（主要是细菌）的作用，使可降解的有机物氧化达到稳定状态时所需要的氧量。目前，国内外普遍采用在 20℃下，五昼夜的生化耗氧量作为指标，即用 $BOD_5$ 表示，单位为 mg/L |
| 总有机碳（TOC） | 水体中所含有机物的全部碳的数量。测定方法是将所有有机物全部氧化成 $CO_2$ 和 $H_2O$，然后测定所生成的 $CO_2$ 量 |
| 总需氧量（TOD） | 水体中总的碳、氢氮和硫等元素所需之氧量。测定全部氧化所生成的 $CO_2$、$H_2O$、NO 和 $SO_2$ 等的总需氧量 |

| 术　语 | 含　义 |
| --- | --- |
| 残渣和悬浮物 | 在一定温度下，将水样蒸干后所留物质称为残渣。它包括过滤性残渣（水中溶解物）和非过滤性物质（沉降物和悬浮物）两大类。悬浮物就是非过滤性残渣 |
| 电导度（EC） | 又称电导率，表示水中电离性物质的总数，间接表示了水中溶解盐的含量。是截面 $1cm^2$，高度为 1cm 的水柱所具有的电导。单位为西门子/厘米（S/cm） |
| pH 值 | 表示水的酸碱程度 |

如果废水中各种有机物的组成相对不变，则表示有机物含量的各个指标之间应当有一定的比例关系。一般来说，TOD > COD > $BOD_5$。$BOD_5$ 和 COD 的比值是衡量废水可生化处理性的一项重要指标，其比值越高，可生化性越好。一般认为，该比值大于 0.3 即适于进行生化处理。由于以 TOD 代表废水中的总有机物含量要比 COD 准确，所以用 $BOD_5$ 和 TOD 的比值来评价废水的可生化性往往得到更好的相关性。

（三）废水排放标准

为了保护水环境质量，控制水污染，除了规定地面水体中各类有害物质的允许标准值之外，还必须控制地面水体的污染源，对各类污染物的排放浓度作出规定。1988 年国家环保局颁布的《污水综合排放指标》（GB　8978－88）对石油化工等行业规定了排放标准，包括最高允许排水定额和相关的污染物最高允许排放浓度。

## 三、固体废物来源、分类和排放标准

（一）固体废物来源及种类

固体废物是指生产和生活过程中产生的固体和半固体物质，在固体废物中凡具有易燃性、腐蚀性、毒性、反应性和感染性的废物称为危险废物。化工废渣是指化工生产过程中产生的固体和泥浆废物，包括化工生产过程中排出的不合格产品、副产物、废催化剂以及废水处理产生的污泥等。化工废渣的性质、数量、毒性与原料路线、生产工艺和操作条件有很大的关系。

按照化学性质进行分类，一般将化工废渣分为无机废渣和有机废渣。

根据废渣对人体和环境的危害性不同，通常又可将化工废渣分为一般工业废渣和危险废渣。一般工业废渣常指对人体健康或环境危害性较小的废物，如硫铁矿烧渣和合成氨造气炉渣等。危险废渣则指的是具有毒性、腐蚀性、反应性、易燃易爆性等特性之一的废渣；铬盐生产过程中产生的铬渣，水银法烧碱生产过程中产生的含汞盐泥，各种有机化工生产过程中产生的含氮，硫、磷等有机废物。

（二）固体废物的排放标准

HG　20504－92"化工废渣堆埋场设计规定"对化工废渣填埋场的设计提出了较为明确的要求。

为禁止和限制向海洋投放固体废物，中国颁布的《中华人民共和国防治陆源污染损害海洋环境管理条例》已于 1990 年 8 月 1 日起实行。

在危险废物的环境管理方面，已经制订了 GB4284－84《农用污泥中污染物控制》、GB　6763—86《建筑材料用工业废放射性物质限制标准》、GB　8173－87《农用粉煤灰中污染物控制标准》、GB　12502—90《含氰废物污染控制标准》、GB　13015－91《含多氯联苯废物污染控制标准》。1985 年颁布的 GB 5085～5088—85《有色金属工业固体废物控制标准》虽然属于行业标准，但其中包括了重金属的鉴别值，对其他行业废物中的重金属污染控制也有参考价值。

## 第二节　废水的净化和利用

废水处理方法按对污染物实施的作用不同，大体分为物理处理法、化学处理法和生物处理法三类。

物理处理法是通过物理作用分离、回收废水中不溶解的悬浮状态污染物（包括油膜和油珠）的方法，可分为重力分离法，离心分离法和筛滤截留法等。属于重力分离法的处理单元有沉淀、上浮（气浮）等，相应使用的处理设备是沉砂池、沉淀池、隔油池、气浮池及其附属装置等。离心分离法使用的处理装置有离心分离机和水旋分离器等。筛滤截留法有栅筛截留和过滤两种处理

单元，前者使用的处理设备是格栅、筛网，而后者使用的是砂滤池和微孔滤机等。以热交换原理为基础的处理方法也属于物理处理法，其处理单元有蒸发、结晶等。

化学处理法是通过化学反应和传质作用来分离、去除废水中呈溶解、胶体状态的污染物或将其转化为无害物质的方法，在化学处理法中，以投加药剂产生化学反应为基础的处理单元有混凝、中和、氧化还原等；而以传质作用为基础的处理单元则有萃取、汽提、吹脱、吸附、离子交换以及电渗析和反渗透等。运用传质作用的处理单元既具有化学作用，又具有与之相关的物理作用，所以也可以从化学处理法中分出来，成为另一类处理方法，称为物理化学处理法。

化学处理法的主要对象是废水中的溶解态或胶态的污染物质。它既可使污染物与水分离，也能改变污染物的性质，如降低废水的酸碱度、去除金属离子、氧化某些物质等，因此可达到比物理法更高的净化程度。特别当要从废水中回收有用物质时，或当废水中含有某种有毒有害且不易被微生物降解的物质时，采用化学法处理最为适宜。由于化学法处理废水时常需采用化学药剂（或材料）、故运行费用一般较高，操作与管理的要求也较严格。通常，化学法还需与物理法配合使用，如化学处理之前，往往需用沉淀和过滤等手段作为前处理，在某些场合下，又需采用沉淀和过滤等物理处理手段作为化学处理的后处理。常用的化学处理方法有中和法、化学沉淀法、氧化还原法等。

生物处理法通过微生物的代谢作用，使废水中呈溶解、胶体以及微细悬浮状态的有机污染物转化为稳定、无害的物质的方法。根据作用微生物的不同，生物处理法又可分为好氧生物处理和厌氧生物处理两种类型。好氧生物处理法又分为活性污泥法和生物膜法两类。属于生物膜法的处理设备有生物滤池、生物转盘、生物接触氧化池以及最近发展起来的生物流化床等。厌氧生物处理法，又名生物还原处理法，主要用于处理高浓度有机废水和污泥。使用的处理设备主要有消化池。

废水中的污染物是多种多样的，不可能指望用一种处理单元就把所有的污染物除尽，往往需要通过由几种方法和几个处理单元组成的处理系统处理后，才能达到要求。

## 一、废水处理方法

废水中污染形式的多样性和污染物特性的各异性，决定了处理方法的多样性。现将常用的处理方法分别叙述如下。

（一）筛滤截留法

（1） 截留　通常都以格栅或筛网作为废水处理的第一个处理工序，其主要作用是去除废水中粗大的悬浮物质，以保护后续的处理设备（如泵），并防止管道堵塞。

（2） 过滤　在水处理技术中，过滤一般是指以具有孔隙的粒状滤料层，如石英砂等，截留水中的不溶污染杂质从而使水获得澄清的工艺过程。

废水进行过滤的主要目的有三个：一是去除二次沉淀池未曾去除的细小生物絮体或混凝沉泥池未曾去除的细小化学絮体；二是提高 SS、浊度、BOD、COD、磷、重金属、细菌和病毒等的去除率。三是为后续处理工序（如活性炭吸附）创造良好的水质条件。

粒状介质截留污染物的常用工作机理有三种，即阻力截留、重力沉降和吸附凝聚。在实际过滤过程中，上述三种机理往往同时起作用，只是依条件不同有主次之分而已。

进行过滤操作的构筑物被称为滤池，按采用的滤料类型分，有单层滤池、双层滤池和多层滤池；按作用动力分，有重力滤池和压力滤池；按构造特征分，有普通快滤池、虹吸滤池和无阀滤池。滤池通常设置于沉淀池之后。

影响滤池过滤性能的因素主要有两个方面：一是原水水质，其中最主要的是絮体的特性。小而密实的絮体易被滤料层截留，大而疏松的絮体难于被滤料层截留。二是滤层构造及工艺参数。双层滤料滤池及混合滤料滤池适用于处理废水。影响滤池过滤性能的工艺参数主要是过滤速度。过滤速度越小，出水水质越好；但由此引起的基建投资也大。

过滤过程使用最广泛的滤料是石英砂，它可以是河砂或海砂，也可以是采砂场取得的砂。此外，常用的还有无烟煤、石榴石、钛铁矿等。在轻质滤料中，高分子颗粒如聚苯乙烯球粒、聚氯乙烯球粒等也常被使用。

（二）沉淀法和浮上法

（1） 沉淀法　沉淀主要用于去除粒径在 20 ~ 100$\mu$m 以上的可沉固体

颗粒。胶体粒子和细微悬浮物的粒径分别为 1～100nm 和 1～10000nm，由于布朗运动、水合作用，尤其是微粒间的静电斥力等原因，胶体和细微悬浮物能在水中长期保持悬浮状态，因此，它们不能直接用重力沉降法分离，必须首先投加混凝剂破坏它们的稳定性，使其相互聚集为数百微米以至数毫米的絮凝体，才能用沉降、过滤和气浮等予以去除。

根据水中悬浮颗粒的浓度及絮凝特性（即彼此粘结、团聚的能力），沉淀可分为四种基本类型：自由沉淀、絮凝沉淀、拥挤沉淀、压缩沉淀。

沉淀的主要设备是沉淀池。沉淀池的工作原理是让待沉淀处理的水在池中缓慢地流动，使悬浮物在重力作用下沉降。对沉淀池的要求是能最大限度地除去水中的悬浮物，以减轻其他净化设备的负担并对后续处理起一定的保护作用。沉淀池的型式按池内水流方向的不同，可分为平流式、竖流式、辐流式和斜流式四种类型。四种沉淀池各具特点，可适用于不同场合。

沉淀池的主要功能是去除悬浮杂质。设计和运行良好的沉淀池，能够除去 50%～70%悬浮物。由于悬浮物中有大量有机物，沉淀池能使 $BOD_5$，去除率达到 25%～40%。

（2） 浮上法　调借助水的浮力，使水中不溶态污染物浮出水面，然后用机械加以刮除的水处理方法统称为浮力浮上法。根据分散相物质的亲水性强弱和密度大小，以及由此产生的不同处理机理，浮力浮上法可分为自然浮上法、气泡浮升法和药剂浮选法三类。

①　自然浮上法。是依靠水的浮力使密度小于 1 的强疏水性物质自发地浮到水面从而加以刮除的分离方法，主要用于粒径大于 50～60μm 的可浮油的分离，因而常称为隔油。目前常用的隔油池有平流式隔油池和斜板式隔油池两种。平流式隔油池的构造与平流式沉淀池相仿，在澄清区中油类上浮与水分离，同时其他固体杂质沉淀。截留下来的油类产品，由可以自由转动的集油管定期排除。废水在这种隔油池内的停留时间一般为 90～120min，池内水流平均流速一般为 2～5mm/s。平流式隔油池具有结构简单、管理方便、除油效果稳定的优点；其缺点是池体庞大，占地多。斜板式隔油池，斜板一般采用倾角为 45°的塑料波纹板，板间距为 30～40mm，可除去粒径大于 60μm 的油粒。油粒上浮速度可取 0.2mm/s。对于同等处理能力，斜板隔油池的容

积仅为平流式隔油池的$\frac{1}{2}\sim\frac{1}{4}$。

②　气泡浮升法(简称气浮)。就是在水中产生细微气泡,使乳化油或弱亲水性物质等粘附在气泡上一起浮升到水面而加以刮除的分离方法。若预先投加浮选剂将强亲水性物质表面转变成疏水性,然后再进行气浮即为浮选法,气浮法对含藻类多的低温、低浊度的废水处理效果比沉淀法显著。对于靠自然沉淀或浮上难以去除的悬浮物,常采用气浮法处理。

气浮法产生气泡的方法一般有两种:一是散气法,主要采用多孔的扩散板曝气和叶轮搅拌产生气泡,气泡直径较大;二是溶气法,常用的有加压溶气法和射流溶气法。目前加压溶气气浮法在水处理中应用较多。

加压溶气气浮工艺流程按加压水(即溶气用水)的来源和数量分为全部进水加压、部分进水加压和部分回流水力加压三种基本流程,以部分回流水加压应用最普遍。三种流程都由加压泵、溶气罐、释放器和气浮池等基本设备组成,见图 4-2。

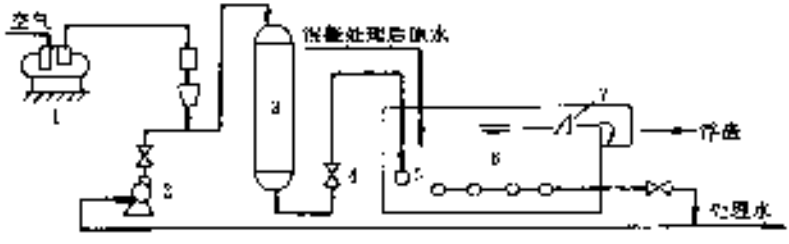



图 4-2　气浮流程的系统配置示意图

1-空气压缩机;2-加压泵;3-溶气罐;4-减压阀;5-释放器;6-气浮池;7-刮渣机

(三)中和法

中和法是利用碱性或酸性药剂将废水从酸性或碱性调整至中性附近的一类处理方法。当废水酸碱含量较高(约 3%以上)时,应首先进行酸、碱的回收。

1.酸性废水的中和处理

①　投药中和法。投药中和法采用的碱性药剂有石灰、废碱、石灰石和电石渣等。但最常用的是将石灰制成乳液投加,处理流程涉及以下设施:废水调节池、石灰乳配制槽、投药装置、混合反应池、沉淀池以及污泥脱水装置等。在混合反应池内,应进行必要的搅拌,防止石灰乳沉淀,废水在其中的停

留时间一般不大于 5min。沉淀池中产生泥渣容积约为废水量的 10% ~ 15%,可在干化床上脱水干化。投加石灰乳中和酸性废水,因其劳动条件差、污泥较多且脱水困难等原因,故多在酸性废水中含有金属盐类时采用。

② 过滤中和法。过滤中和法常以粒状的石灰石、大理石、白云石等作为中和滤料。酸性废水通过碱性滤料进行中和过滤。中和硫酸废水时,为防止生成硫酸钙垢层,宜采用白云石滤料。常用的过滤中和设备为升流式膨胀中和滤池和滚筒式中和滤池。

(2) 碱性废水的中和处理 碱性废水常采用废酸、酸性废水或烟道气进行中和处理,其工艺过程比较简单,主要是混合和接触反应,此处不详述。

(四)化学沉淀法

化学沉淀法是向水中投加某种化学药剂,使之与水中的溶解态杂质生成难溶于水的固体物质,形成沉渣,从而降低水中溶解杂质的含量。这种方法多用于给水处理中去除钙、镁硬度,废水处理中去除重金属离子(如汞、铜、铅、锌等),也可以去除废水中的营养性物质如磷等。

许多重金属离子都可以生成氢氧化物或硫化物沉淀,因此常通过加苛性碱(NaOH)或加石灰(CaO)调节废水的 pH 值,使其生成氢氧化物沉淀;或投加硫化钠、硫化氢、硫氢化钠等沉淀剂,使其形成硫化物沉淀。通常硫化物沉淀法可比氢氧化物沉淀法能更完全地去除重金属离于,且可分步沉淀,便于回收利用沉渣,但其处理费用较高,还常需投加凝聚剂以加强沉淀效果,故应用还不广泛。化学沉淀法形成的沉淀物中,往往有较高含量的重金属,故必须考虑其回收利用或加以妥善的处理。

通常当原水硬度或碱度较高时,可考虑用化学沉淀法作为离于交换软化的前处理,以节省离子交换的运行费用。

(五)氧化还原法

氧化还原法几乎可以处理各种工业废水,如含氰、酚、醛、硫化物的废水,以及脱色、除臭、除铁,特别适用于处理废水中难以生物降解的有机物。

1 氧化法

① 空气氧化。空气氧化就是利用空气中的氧来氧化废水中的有机物质和还原性物质。

② 臭氧氧化。臭氧氧化可用于水的消毒杀菌;除去水中的酚、氰等污

染物；除去水中铁、锰等金属离子；对废水的脱色；消除异味和脱臭以及降低COD、BOD等都有显著的效果。而且，剩余的臭氧很容易分解为氧，既不产生二次污染，又能增加水中的溶解氧。产生臭氧的方法很多，目前在工业上常用干燥空气或氧气经无声放电就地制取，不用储存和运输，管理操作比较方便。此法存在的主要问题是臭氧发生器耗电量大，电能利用率和臭氧利用率较低，成本较高。

③　过氧化氢氧化。作为一种清洁的强氧化剂，过氧化氢得到越来越多的应用。从原子经济性角度，过氧化氢是一种非常理想的氧化剂，提供一个氧原子，自身变成水，氧化选择性高，无污染。

④　氯化处理法。用来氧化废水中的一些有机物和还原性的有毒、有害物质（如氰化物、硫化物、酚等），以降低废水的BOD、脱色和消除异味等。常用的氯化处理药剂有液氯、漂白粉、次氯酸钠、三氯化铁和二氧化氯等。

2　还原法　在废水处理中，采用还原剂改变有毒、有害污染质的价态，可消除或减轻其污染的程度。常用的还原剂有铁粉（屑）、锌粉（屑）、硫酸亚铁、氯化亚铁、亚硫酸氢钠、二氧化硫以及硼氢化钠等。

（六）吸附法

常用的吸附剂有：活性炭、活化酶、磺化煤、焦炭、煤渣、腐殖酸、木屑和吸附树脂等。一般要求吸附剂具有吸附容量大、比表面积和孔隙率大、吸附速度快、选择性强且机械强度高等性能。上述吸附剂中以活性炭和吸附树脂在废水处理中应用较为普遍。

吸附的操作方式分为间歇式和连续式。连续吸附可采用固定床、移动床和流化床。固定床连续吸附方式是废水处理中最常用的。在一般的固定床吸附柱中，吸附剂层的总厚度为3～5m，分成几个柱串联工作，每个柱的吸附剂层厚度为1～2m。废水由上而下进行过滤吸附，过滤速度在4～15m/h之间，接触时间一般不大于30～60min。

我国于1976年建成第一套大型的炼油废水活性炭吸附处理的工业装置，其工艺流程如图4－3。

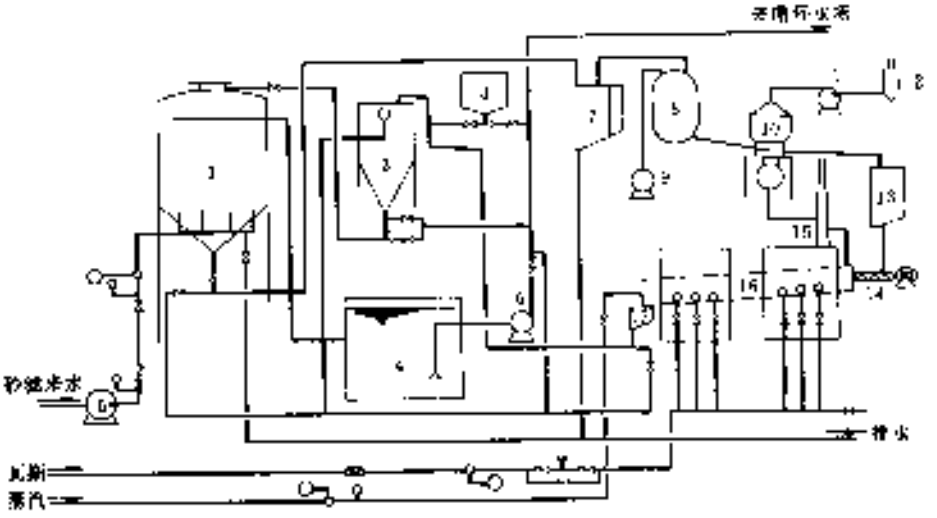


图 4－3　活性炭吸附流程示意图

1－吸附塔；2－冲洗罐；3－新炭投加斗；4－集水井；5,6－泵；7－脱水罐；8－储料罐；9－真空泵；10－沸腾干燥炉；11－引风机；12－旋风分离器；13－干燥罐；14－进料机；15－烟筒；16－再生炉；17－急冷罐

吸附饱和后的吸附剂需经再生后才能重复使用。再生方法主要有加热再生法、蒸汽吹脱法、溶剂再生法、臭氧氧化法、生物氧化法等。

由于吸附法对进水的预处理要求高，吸附剂价格较贵，因此多用于废水处理中的深度处理，去除难于生物降解或化学氧化的少量有害物质，去除色素、杀虫剂、洗涤剂以及某些金属离子，如汞、锑、铋、铬、镉、铅等场合。

(七)离子交换法

离子交换法是一种特殊的吸附过程，通常是可逆性化学吸附。离子交换法可用于工业废水软化与除盐、回收工业废水中的重金属、净化放射性物质。

离子交换剂有无机和有机离子交换剂两类。无机离子交换剂有天然沸石和合成沸石(硅铝酸盐)等。有机离子交换树脂的种类很多，主要有强酸阳离子交换树脂、弱酸阳离子交换树脂、强碱阴离子交换树脂、弱碱阴离子交换树脂、螯合树脂和有机物吸附树脂等。其中，螯合树脂是为了吸附水中微量金属而研制出来的；有机物吸附树脂对有机物有较高的吸附能力。离子交换树脂在水处理中比无机离子交换剂的采用广泛得多。

离子交换装置可分为固定床和连续床两大类，其运行操作包括交换、反

洗、再生、清洗四个步骤。反洗的目的在于松动树脂层。再生是交换反应的逆过程，它通过向饱和的树脂层中引入高浓度的溶液，将被吸附的离子置换出来，使树脂的交换能力得以恢复。清洗的目的是除去残留在树脂层中的再生废液。

（八）磁力分离法

磁力分离是利用磁场力截留和分离废水中污染物的方法。主要用于去除废水中磁性及非磁性悬浮物和重金属离子，对废水中有机物和营养物的去除也有帮助。使用较多的磁过滤器的主要部分为电磁铁和铁磁性过滤介质。其次为磁吸离器。

（九）膜分离法

膜分离法是利用特殊的薄膜对液体中的成分进行选择性分离的技术。包括电渗析、反渗透、超滤、渗透汽化（又称渗透蒸发）等。

（1）　电渗析　是在直流电场的作用下，利用阴、阳离子交换膜对溶液中阴、阳离子的选择透过性（即阳膜只允许阳离子通过，阴膜只允许阴离子通过），而使溶液中的电解质与水分离，以达到脱盐目的的一种物理化学过程。

电渗析系统由一系列阴、阳膜置于两电极之间组成。离子交换膜是电渗析器的关键部件，良好的电渗析膜应具备下列条件：①高的离子选择透过性；②低渗水性；③导电性好，膜电阻低；④良好的化学稳定性，能耐酸、碱、抗氧、抗氯；⑤足够的机械强度。电渗析法主要用以废水处理中重金属离子、放射性物质等的分离和浓缩回收。电渗析法对进水中的有机物、浊度、硬度及铁、锰含量等水质指标都有一定要求，达不到时需对废水进行必要的预处理。

电渗析的优点：只用电能，不需像离子交换那样要消耗大量酸碱，投资少处理量可以灵活调节；和离子交换配合使用，可制高纯水；装配方便，结构紧凑，占地面积小；操作可自动化，检修方便。

（2）　反渗透　实现反渗透过程必须具备两个条件：一是必须有一种高选择性和高透水性的膜；二是操作压力必须高于溶液的渗透压。

目前应用较为广泛的反渗透膜有醋酸纤维素膜和聚酰胺膜两种，常用的反渗透装置有管式、螺旋卷式、中空纤维式及板框式等。

在废水处理中，反渗透主要用于去除与回收重金属离子，去除盐、有机物、色度以及放射性元素等，渗透水可重复利用。

(3) 超滤 超滤与反渗透类似,也是依靠压力和膜进行工作。超滤膜的制膜原料也是醋酸纤维素或聚砜酰胺等,但超滤膜的孔比较大,能够在小的压力(几百千帕)下工作(反渗透通常在几千千帕的压力下工作),而且有较大的通水量。膜对溶质的截留性,取决于它们分子的大小、形状与性质。超滤一般用来分离分子量大于 500 的物质,如细菌、蛋白质、颜料、油类等,但不同型号的超滤膜,可截留不同分子量的物质。

(4) 渗透汽化 是利用膜对液体混合物中不同组分的溶解扩散性能不同,使不同组分通过膜的渗透速率不同来实现分离的具有相态变化的新型膜分离过程。液体混合物在膜的一侧与膜接触,其中易渗透组分较多地溶解在膜上,并较快地扩散通过膜,在膜地另一侧迅速汽化而被抽出,从而使易渗透组分在气室浓集,难渗透组分在原液室浓集。气室可以接真空系统,也可以用惰性气体吹扫,将渗透物带出。

渗透汽化过程主要使用复合膜与非对称膜。复合膜的复合层是起分离作用的活性层,需根据待分离组分的性质选用合适的复合层材料。采用非对称膜时,表皮层必须致密,否则分离选择性差,分离效果差。

渗透汽化用于含有机物特别是挥发性有机物(VOC)的废水处理中,已经有中试报道。

(十)生物处理法

生物处理法是利用微生物的作用,使废水中溶解状及胶体状有机物质得到氧化分解的方法。

生物处理的主要作用者是微生物,特别是其中的细菌。根据生化反应中氧气的需求与否,可把细菌分为好氧菌、兼性厌氧菌和厌氧菌。主要依赖好氧菌和兼性厌氧菌的生化作用来完成处理过程的工艺,称为好氧生物处理法,该法需要有氧的供应;主要依赖厌氧菌和兼性厌氧菌的生化作用来完成处理过程的工艺,称为厌氧生物处理法,该法要保证无氧环境。

生物处理主要用来去除废水中溶解的和胶体的可生化有机物。在处理过程中,这些有机物充作微生物的营养基质,通过微生物的新陈代谢作用,将其中的一部分转化为微生物的细胞物质,另一部分转化为比较稳定的化学物质(无机物或简单有机物)。仅在个别情况下,生物处理的主要对象可以是无机物(如好氧条件下进行的硝化处理对象是氨,厌氧条件下进行的反硝化处

理对象是硝酸盐)。

(1)　好氧生物处理　好氧生物处理时,在有足够溶解氧的供给下,一部分被微生物吸收的有机物氧化分解成简单无机物(如有机物中的碳被氧化成二氧化碳,氢与氧化合成水,氮被氧化成氨、亚硝酸盐和硝酸盐,磷被氧化成磷酸盐,硫被氧化成硫酸盐等)同时释放出能量,作为微生物自身生命活动的能源。另一部分有机物则作为其生长繁殖所需要的构造物质,合成新的原生质。有机物的这种生物转化过程可归纳为图 4－4 所示的好氧分解过程。



图 4－4　有机物的好氧分解过程

好氧生物处理有天然生物处理法(如生物塘、土地处理等)和人工生物处理法。常用的人工好氧生物处理法有活性污泥法和生物膜法两种。

①　活性污泥法。向富含有机污染质并有细菌的废水中,不断地通入空气,使其中的微生物生长繁殖一定时间后,就会出现絮花状的泥粒,它具有很强的分解有机物的能力,称之为活性污泥。活性污泥实际上是由微生物、微生物所吸附的有机物以及微生物代谢活动产物所组成的聚集体。只要轻轻搅动,它们就会悬浮在水中,稍一静止就会沉降下来。活性污泥法就是依靠在曝气池内呈悬浮、流动状态的活性污泥的凝聚、吸附、氧化分解等作用来去除废水中有机物的方法,又称悬浮生长法。

活性污泥对废水的净化作用,是通过两个步骤完成的。第一步称吸附作用,因为活性污泥具有很大的表面积,微生物分泌的多糖类粘液具有很强的吸附作用,故与废水接触后,很短时间便会有大量有机物被污泥所吸附,使废水中的 BOD 和 COD 出现较明显的降低。在这一阶段,也进行吸收和氧化的作用。第二步称分解代谢作用,即微生物对已吸附和吸收的有机质进行分解代谢,使一部分有机物转变为稳定的无机物,另一部分合成为新的细胞质,使废水得到了净化;同时通过氧化分解使达到吸附饱和后的污泥重新呈现活

性，恢复它的吸附和分解代谢能力。

活性污泥法的基本流程如图 4－5 所示。

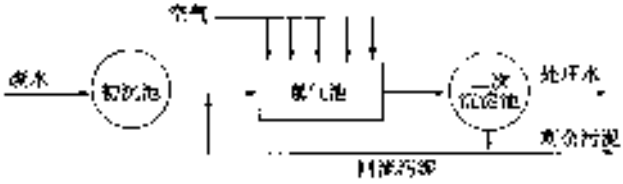


图 4－5　活性污泥法的基本流程

根据运行方式的不同，活性污泥法主要可分为普通活性污泥法（又称传统活性污泥法）、多点进水活性污泥法、吸附再生活性污泥法、延时曝气活性污泥法和完全混合活性污泥法等数种。

②　生物膜法。是使微生物群体附着于某种载体表面上呈膜状，并让它和废水接触而使之净化的方法，又称固定生长法。生物膜主要由细菌、真菌和原生动物组成。

在生物膜法净化构筑物中，填充着数量极多的挂膜介质，当有机废水均匀地淋洒在介质表层上时，便沿介质表面向下渗流，在充分供氧的条件下，接种的或原存在于废水中的微生物就在介质表面增殖。这些微生物吸附废水中的有机物，迅速进行降解有机物的代谢过程，逐渐在介质表面形成粘液状的、生长有极多微生物的膜，即生物膜。

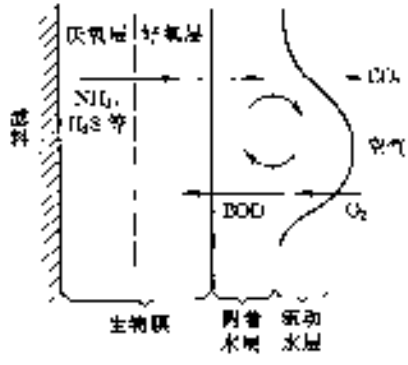


图 4－6　生物膜对废水的净化作用

图 4－6　为生物膜的结构示意图。生物膜具有很大的表面积，在其表

面有一层很薄的附着水层，附着水中的有机物大多已被生物膜所氧化，其浓度比进水中的有机物浓度低得多。因此，进入池内的废水沿膜面流动时，由于浓度差的作用，有机物会从废水中转移到附着水中去，进而被生物膜所吸附。同时，空气中的氧在溶入废水后，继而进入生物膜。在此条件下，微生物对有机物进行氧化分解和同化合成，产生的二氧化碳和其他代谢产物一部分溶入附着水层，一部分析出到空气中去。如此循环往复，使废水中的有机物不断减少，从而净化废水。当生物膜较厚，废水中有机物浓度较大时，空气中的氧将很快地被表层的生物膜所消耗，靠近滤料的一层生物膜就会得不到充足的氧的供应，而使厌氧的微生物发展起来，并且产生有机酸、氨和硫化氢等厌氧分解的产物。只有在生物膜较薄，滤池空隙中通风良好时，才有可能不产生厌氧层而获得理想的净化效果。

(2)厌氧生物处理好氧生物处理虽效率高，应用广泛，但能耗较高，剩余污泥量较多，特别不适宜处理高浓度有机废水和污泥。因此，近年来人们研究和开发出一种既能有效地净化污水，又能节省能源，甚至能实现能源化的废水处理方法，即厌氧生物处理法。

厌氧生物处理(或称厌氧消化)是在无氧条件下，通过兼性菌和厌氧菌的代谢作用，对有机物进行生化降解的，它的最终产物是热值很高的甲烷气体，可被利用作能源。

厌氧生物处理必须具备的基本条件是：隔绝氧气；pH 值维持在 6.8～7.8 之间；适宜于产甲烷菌的温度(中温菌 30～35℃；高温菌 50～55℃)；供给细菌所需的氮、磷营养；有毒物质的浓度不得超过细菌的忍受极限。

厌氧消化过去主要用于有机污泥的处理，近年来在高质量浓度有机废水($BOD_5$ > (5000～10000) mg/L)的处理中也得到发展，如酒精工业废水等，有先用厌氧法处理，再根据需要进行好氧生物处理或深度处理的。

处理有机废水的厌氧消化设备主要有：升流式厌氧污泥床、厌氧生物滤池、厌氧流化床和厌氧接触消化系统。

## 二、废水处理流程的组织

废水需要从“防”、“管”、“治”三条途径加以综合管理，并要体现“以防为

主,防治结合,综合治理"的环保方针。以"管"促"治","管"为关键,将"防"、"管"、"治"三者结合起来。

按处理程度不同,废水处理一般可分为一级处理、二级处理和三级处理。

一级处理的任务是从废水中去除呈悬浮状态的固体污染物,同时还通过中和或均衡等预处理对废水进行调节,以便排人受纳水体或二级处理装置。为此,多采用物理处理法中的各种处理单元。一般经过一级处理后,悬浮固体的去除率为 70% ~ 80%,而生化需氧量的去除率只有 25% ~ 40%左右,一般不能去除废水中呈溶解状态和胶体状态的有机物,废水的净化程度不高,不宜排放,还必须进行二级处理。因此,对二级处理来说,一级处理又属于预处理。二级处理的任务是大幅度地去除废水中呈胶体和溶解状态的有机污染物,主要采用各种生物处理方法。一般通过二级处理后,废水中的 BOD 可去除 80% ~ 90%。废水经二级处理后,一般已达到向水体排放的标准了。

三级处理的任务是进一步去除二级处理未能去除的污染物,其中包括微生物未能降解的有机物、磷、氮等营养性物质和可溶性无机物。三级处理所使用的处理法是多种多样的,化学处理法和生物处理法的许多处理单元都可以用于三级处理,如生物脱氮、混凝沉淀、砂滤、活性炭过滤、化学除磷、离子交换及电渗析等。通过三级处理,BOD 能够从 30mg/L 降至 5mg/L 以下,能够去除大部分的氮和磷等。

废水的处理工艺流程以及处理构筑物和设备型式的选定是废水处理装置设计的重要环节。确定废水处理工艺流程的主要依据是废水所需要达到的处理程度,而处理程度则取决于处理后出水的去向。处理后的出水如果排入水体,则废水的处理程度既要能够充分利用水体自净能力,又要防止水体遭到污染。处理后废水如用于灌溉农田,出水水质应达到所要求的标准,处理后的出水如果回用于工业企业或城市建设,要考虑两种情况:直接回用和作某些补充处理后再行回用。

污水处理厂一般是以去除 BOD 物质作为主要目标。在大型污水处理厂中多采用以沉淀为中心的废水一级处理和以生物处理为中心的废水二级处理。有时为了去除氮、磷等物质,在生物处理后,还进行废水三级处理。

表 4－3　对各种污染物可以采用的处理单元

| 处理对象 | 可以采用的处理单元 |
| --- | --- |
| pH 值 BOD | 中和 |
| COD | 好氧生物处理、厌氧消化、混凝沉淀 |
| SS | 厌氧和好氧生物处理、吸附、混凝沉淀、化学氧化 |
| 油 | 自然沉淀、混凝沉淀、上浮、过滤、离心分离 |
| 酚 | 重力分离、混凝沉淀、上浮 |
| 氰 | 生物处理、萃取、吸附、化学氧化 |
| 铬(六价) | 化学氧化、电解氧化、离子交换、生物处理 |
| 锌、铜 | 还原、离子交换、电解、蒸发浓缩、化学沉淀 |
| 铁 | 氢氧化物沉淀、硫化物沉淀、电解、隔膜电解、反渗透 |
| 硫化物 | 混凝沉淀、离子交换、高梯度磁分离 |
| 氨氮 | 活性污泥法、空气氧化、化学氧化、吹脱 |
| 氟 | 生物处理、空气吹脱、离子交换 |
| 汞 | 氟化钙沉淀 |
| 镉 | 硫化钠沉淀、活性炭吸附、离子交换 |
| 有机磷 | 生成氢氧化物沉淀、电解、隔膜电解、硫化物沉淀、离子交换 |
|  | 活性炭吸附、生物处理、化学氧化 |

工业废水处理工艺流程的确定较为复杂，应综合考虑各方面的因素，如去除的主要对象、对处理出水水质的要求、废水的水量、水质的变化等。对各种污染物可以采用的处理单元如表 4－3 所示。

## 三、常用化工废水的处理实例

### (一)含硫废水

含硫废水主要来源于炼油厂二次加工装置分离罐的排水、富气洗涤水等，由于这部分废水含有较高的硫化物、氨，同时含有酚、氰化物和油类等污染物，具有强烈的恶臭，不能直接排入污水处理场，必须进行预处理，并回收有用物质。

含硫废水中各污染物的浓度随着原油中硫、氮含量的增加和加工深度的提高而增加。

含硫废水的处理方法主要有空气氧化法和水蒸气汽提法。

(1)　空气氧化法　是用空气中的氧在一定条件下使含硫废水中的硫化

物氧化为硫代硫酸盐，反应式如下：

$$2HS^- + 2O_2 \longrightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O$$

$$2S^{2-} + 2O_2 + H2O \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 2OH^-$$

$$S_2O^{2-}O_3 + 2OH^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + H_2O$$

氧化脱硫为放热反应，氧化 1mol 硫化物能放出 429.1kJ 热量。其流程如图 4－7 所示。

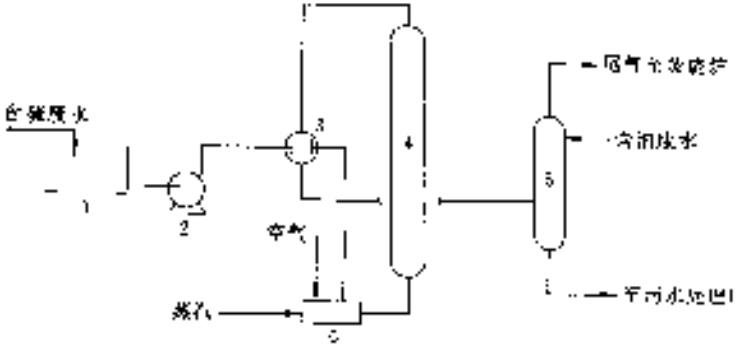



图 4－7　空气氧化法流程

1－含硫废水池；2－原料水泵；3－换热器；4－氧化脱硫塔；
5－尾气喷淋塔；6－喷射混合器

除油的含硫废水换热后和压缩空气、水蒸气混合加热到 90℃左右进入氧化塔。在塔内有气液混合分配器使废水中的硫化物与空气充分接触被氧化成硫代硫酸盐和硫酸盐。塔顶净化水经换热和分离出氧化尾气后进行生物处理。尾气中含有少量的 $H_2S$，焚烧后排入大气。

(2)　水蒸气汽提法　含硫废水可以看成是由硫化氢、氨和二氧化碳等组成的化学平衡、电离平衡和相平衡共存的复杂体系。控制化学、电离和相平衡的适宜条件是处理好含硫废水和选择适宜操作条件的关键。影响上述三个平衡的主要因素是温度和配比。由于水解是吸热反应，因此加热可促进水解作用，使游离的硫化氢、氨和二氧化碳分子增加，但这些游离分子是否都能从液相转人气相，与它们在液相中的浓度、溶解度、挥发度大小以及与溶液中其他分子或离子能否发生反应有关，如二氧化碳在水中的溶解度很小，相对挥发度很大，与其他分子或离子的反应平衡常数很小，因而最容易从液相转入气相，而氨却不同，它不仅在水中的溶解度很大，而且与硫化氢和二氧化

碳的反应平衡常数也大，只有当它在一定条件下达到饱和时，才能使游离的氨分子从液相转入气相。

显然，通入水蒸气起到加热和降低硫化氢、氨和二氧化碳分压的双重作用，促使它们从液相进入气相，从而达到净化水质的目的。处理后的废水BOD、COD一般仍偏高，需要进行生化等后续处理。

汽提法有单塔、双塔二种类型，共有四种流程，单塔低压汽提、单塔加压汽提、双塔加压汽提和双塔高低压汽提。

①　单塔低压汽提。一般汽提塔操作压力为0.5MPa，有带回流和不带回流两种流程。前者酸性气体可送往硫回收装置，后者酸性气多排至火炬焚烧。目前一般采用带回流流程。

②　单塔加压汽提。一般汽提塔操作压力为0.4～0.6MPa，有测线抽出和无侧线抽出两种流程。

无侧线抽出　当含硫废水中的硫化氢和氨含量较低时，如果只需要脱除硫化氢，允许氨留在水中，不会影响生物处理的正常操作，即可采用该流程。

有侧线抽出　其流程如图4－8所示。

该流程实质上是把双塔汽提流程中的氨汽提塔和硫化氢汽提塔重叠在一个塔内，利用二氧化碳和硫化氢的相对挥发度比氨高的特性，首先将原料废水中的二氧化碳和硫化氢从汽提塔的上部汽提出去，随即控制适宜的塔体温度，在塔中部形成A/S＋C(即氨摩尔数/硫化氢与二氧化碳摩尔数之和)大于10的液相及富氨气体，该气体抽出后，采用变温变压的三级分凝，获得纯度高的氨气，可制成氨水或经压缩机压缩，制成液氨产品。汽提塔下部引出处理后污水。

③　双塔加压汽提。一般硫化氢汽提塔操作压力为0.5～0.6MPa，氨汽提塔压力为0.2～0.4MPa，含硫废水可先进脱硫化氢塔后进脱氨塔、也可先进脱氨塔后进脱硫塔。硫化氢塔底水进入氨汽提塔，塔顶气体经冷凝冷却后得到高纯度气氨。含有硫化物的冷凝液大部分返回氨汽提塔顶作冷回流，以控制顶温。小部分返回硫化氢汽提塔，以降低气氨中$H_2S$浓度。氨塔底得到净化水。

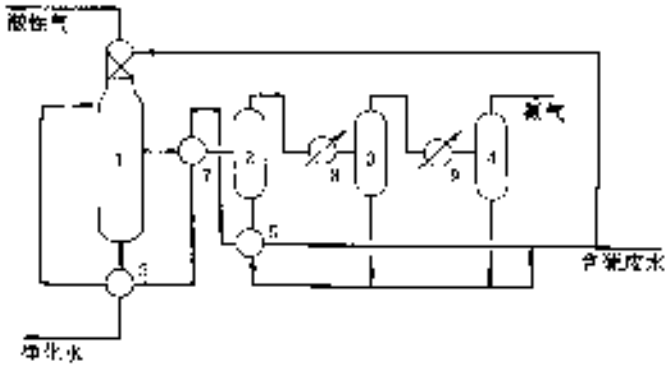


图 4－8　单塔加压侧线抽出汽提流程

1－汽提塔；2,3,4－分别为一级、二级、三级分凝器；5,6－换热器；

7,8,9－分别为一级、二级、三级冷凝冷却器

④　双塔高低压汽提。硫化氢汽提塔在压力 0.6MPa 下操作，塔顶几乎不含氨，酸性气去硫回收装置，塔底出水在总汽提塔中进一步汽提，由于总汽提塔操作压力较低，因而净化水质量较好，塔顶得到含硫化氢和水蒸气较高的富氨气，送至硫回收装置的特殊烧氨喷嘴燃烧。

含硫废水单双塔汽提工艺特点比较见表 4－4。

表 4－4　含硫废水单双塔汽提工艺特点比较

| 流程名称 | 工艺与设备 | | | 蒸汽单耗/(kg/t) | 脱除率 | | | 适用范围 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | $H_2S$ | $NH_3$ | 氰 | |
| 单塔 | 低压 | | 工艺最简单<br>设备最少 | 较低<br>(130～230) | 97.8%～99.9% | 86% | | 低浓度含硫废水 |
| | 加压 | 无侧线抽出 | 工艺较简单<br>设备少 | 最低<br>(70～80) | 85%～90% | | | 含氯低的含硫废水 |
| | | 有侧线抽出 | 工艺简单<br>设备不多 | 较低<br>(130～150) | 99.63% | >90% | >80% | 高浓度含硫、含氨废水 |
| 双塔 | 加压 | | 工艺较复杂<br>设备较多 | 较高<br>(230) | 98% | >90% | >95% | 高浓度含硫、含氨废水 |
| | 高低压 | | 工艺较复杂<br>设备较多 | 最高<br>(>350) | 99.9% | 99.8% | | 高浓度含硫、含氨废水 |

（二）含酚、氰有毒物废水

（1）　含酚废水　焦化厂、煤气厂、石油化工厂、炼油厂、制药厂等都可产生含酚废水，含酚浓度可达 1～3g/L，废水中挥发酚和不挥发酚往往同时存在。含酚废水排放量及特性与生产工艺、原料性质、设备运转情况、操作条件等因素的不同而各有差异。含酚废水不经处理排入环境会危害水生生物，影响人体健康及危害农作物。处理含酚废水的途径是：①改进工艺，降低废水含酚浓度，废水尽可能循环利用以减少废水量；②对高浓度含酚废水（含酚浓度大于 1g/L）进行酚的回收。从废水中回收酚的方法有萃取法（采用苯、重苯、醋酸丁酯、轻油等作萃取剂）、蒸气脱酚法（主要用于处理含挥发酚的废水）、吸附法、离子交换法、化学沉淀法等；③对浓度较低无回收价值的含酚废水（含酚数十至数百 mg/L）预处理，常用的处理方法有活性污泥法、生物滤池法、化学氧化法等。经过二级处理后的废水，含酚量及其他有害物质含量大大降低。

某萃取脱酚工艺流程如图 4－9 所示，含酚废水在废水槽中缓冲后用泵送经加热冷却器，控制温度在 55～60℃送入萃取塔工作段上部。萃取溶剂从循环革取剂槽用泵抽出，经加热冷却器控制温度 50～55℃送入萃取塔工作段的下部。废水和溶剂在萃取塔内由于密度差和振动筛板的分散作用，溶剂被分散成极小的颗粒后缓慢上升，而废水则连续缓慢下降，两相逆流接触，废水中的酚被溶剂萃取后进入循环槽内。脱酚的废水自塔底流出，经控制分离器分离出被夹带的溶剂液滴后进入为废水中间槽，在此用泵连续送走。控制分离器上部积存的溶剂定期放入低位放空槽内加以回收。含酚的循环溶剂油连续从萃取塔顶部流入三台串联的碱洗塔，塔内装有浓度 20％的碱液，含酚溶剂在碱洗塔内自下而上通过筛板，充分与碱液接触溶剂内所含的酚与碱反应生成酚钠盐。碱洗再生后的溶剂流入循环溶剂槽循环使用。待某塔内酚钠盐浓度合格后，将该塔与系统切断，静止两小时用泵抽出塔底的酚钠盐。从循环溶剂泵连续引出循环溶剂量的 20％～30％的溶剂送入再生釜内进行复蒸，馏出物经冷凝冷却后进入油水分离器，分离出来的溶剂返回循环溶剂槽，根据萃取塔内两相界面间积聚的乳化物层厚度，可定期将塔内乳化物排至乳化物槽，并在其中加热、破乳、澄清分离，分离水放入低位槽，脱水的溶剂流入再生釜复蒸。

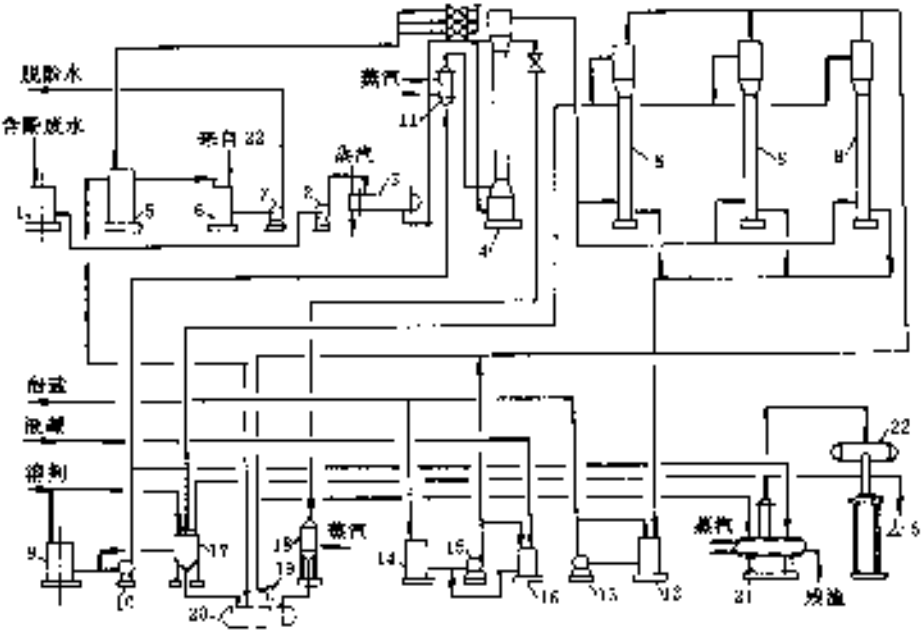



图 4－9　萃取脱酚工艺流程

1－废水槽；2－废水泵；3－酚水加热冷却器；4－萃取塔；5－酚水控制分离器；
6－脱酚水中间槽；7－脱酚水泵；8－碱洗塔；9－溶剂槽；10－溶剂泵；
11－溶剂加热冷却器；12－酚盐槽；13－酚盐泵；14－液碱槽；15－碱液泵；
16－配碱槽；17－循环溶剂槽；18－乳化物槽；19－液下泵；20－低位放空槽；
21－再生釜和柱；22－带油水分离冷凝器

萃取法的明显缺点是带来二次污染。

(2)　含氰(腈)废水　主要来自丙烯腈及腈纶生产过程中，炼厂催化裂化也有含氰(腈)废水产生。含氰(腈)废水处理方法有酸化曝气－碱液吸收法、氯氧化法、加压水解法、生物法和焚烧法。以加压水解法、生物法和焚烧法应用最为广泛。局部浓度高、毒性大并含较多可燃性杂质的含氰(腈)废水，如丙烯腈装置中部分浓废水也可直接焚烧。

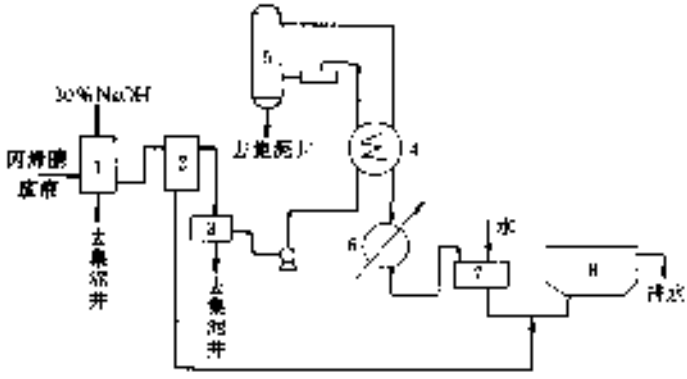



图 4－10　某厂丙烯腈废水处理流程示意图

1－混合槽；2－沉降槽；3－缓冲槽；4－换热器；

5－水解塔；6－冷却器；7－调节地；8－曝水池

图4－10为某厂丙烯腈废水加压水解。生化两级处理流程示意，水解塔底温度控制在185～200℃，水解在碱性条件下进行，生成的有机酸进一步转化成盐，部分氢氰酸、丙烯腈及丙烯醛还发生缩合反应，由于反应后COD仍然偏高，故需在调节池内用工业水稀释后送生化处理。

(3)　炼厂废水　炼油厂废水处理的典型流程如图4－11所示。炼油厂废水含油、硫、碱以及酚等有机污染物，因此其流程中包括了中和池、脱硫塔、隔油池、气浮池以及生物处理设施，从隔油池和气浮池排出的浮油，经脱水后可回收，油渣则进行焚烧处理。生物处理产生的污泥也应进行浓缩、脱水及干化处理。处理后的出水可排放水体，或经进一步过滤后送往循环水系统。

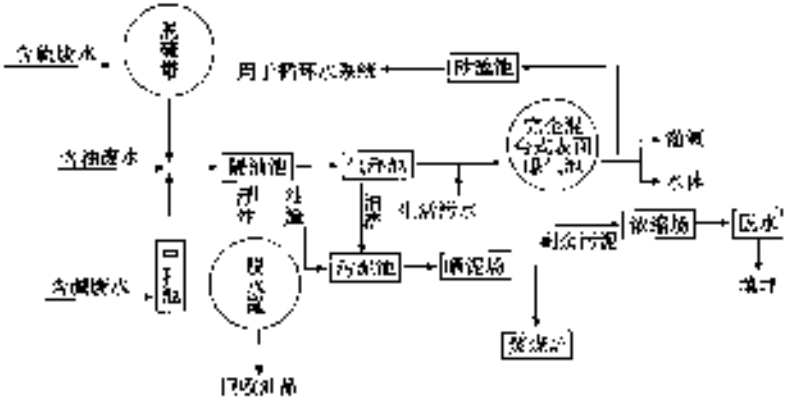



图 4－11　炼油厂废水处理的典型流程

## 四、化工废水的出路

① 废水在厂内处理后回用或直接排放入水体；

② 先在厂内初步处理(预处理)再排入二级处理场集中处理,然后回用或排入水体;

③ 由若干工厂联合进行处理后回用或排入水体。

上述各方式处理后的水回用或排入水体时,都应符合水质标准。在选择处理方式时,根据处理与利用相结合的原则,结合具体条件,选择分散处理或集中处理。

## 第三节 废气的净化和利用

### 一、气态污染物常用处理方法

(1) 冷凝法 冷凝法可用于回收高浓度的有机物蒸气和汞、砷、硫、磷等无机物,通常用于高浓度废气的一级处理。

降低温度和增加压力都可提高冷凝净化效率,但要消耗能量。通常只把废气冷却到常温,若在此温度下冷凝效率很低,则一般不采用冷凝净化法。对于可回收产品的某些工艺,也可采用加压和冷冻等方法来冷凝回收废气中的某些组分。

冷凝法净化工艺流程中冷凝器主要为接触冷凝器和表面冷凝器两类。接触冷凝器有喷淋式冷凝器,射流式冷凝器和文氏管洗涤器。表面冷凝器有列管式冷凝器、螺旋板冷凝器和波纹板冷凝器等。

(2) 吸收法 吸收法可用于净化含有 $SO_2$、$NOx$、HF、HCI、$C1_2$、$NH_3$、汞蒸气、酸雾、沥青烟和多种组分有机物蒸气。常用的吸收剂有水、碱性溶液、酸性溶液、氧化剂溶液和有机溶剂。

通常按吸收过程是否伴有化学反应而将吸收分为化学吸收和物理吸收两大类。前者比后者复杂。实际生产中所要处理的废气量大,气态污染物浓度低,要求有较高的吸收速率和吸收效率,一般物理吸收难以达到要求,故废气净化多用化学吸收。

吸收过程一般采用气一液逆向接触。分为非循环过程与循环过程两种。非循环过程吸收剂不再生，一般用于净化气要求较高，而吸收剂便宜易得的过程。

循环过程中吸收剂封闭循环，在循环中设置吸收剂的解吸装置对吸收剂进行再生。该法可降低吸收剂的消耗，只需向吸收塔中补充损失量即可。

选择合适的吸收设备，主要应考虑如下因素：

① 处理能力大，即单位时间内处理气体数量大；

② 结构简单；

③ 吸收效率高；

④ 气体通过时阻力小；

⑤ 操作弹性大，即吸收设备本身能适应较大的负荷波动。

吸收常用设备有降膜式吸收器、填料塔、湍球塔、鼓泡塔、板式塔、射流式吸收器、喷淋塔和文氏管等。其中，以吸收塔最为常用，其优点是：压降较低；耐腐蚀；传质效率较高；设备占地少，投资小；在除去气体的同时可除去颗粒物；扩能较为容易。缺点是：可能形成水或液体污染；净化后的排气中有大量液滴需要收集处理；废气中的颗粒物可能引起塔的堵塞；维修费用较高。

通常，可通过选择吸收剂与改善液体流动状况等方法强化传质。如提高吸收压力、降低吸收温度；采用化学吸收等可增加吸收推动力；改进吸收设备结构、加强气液分散程度可增大气液接触面积等。

(3) 吸附法　主要用于净化废气中低浓度污染物质，并可用于回收废气中的有机化合物组分及其他污染物。

目前在废水处理中应用的吸附剂有：活性炭、硅胶、分子筛、活性氧化铝等。

选择吸附剂要考虑吸附剂的吸附特性、再生特性、价格，以及被处理污染物的性质如分子大小、污染物浓度、净化与回收要求等。对有机蒸气或非极性分子，应选用活性炭。对无机物，选用活性氧化铝或硅胶。污染物分子较大，宜用活性炭、硅胶；分子较小的，则用分于筛。脱附介质常用水蒸气，其载热量大，脱附能力强，在较低温度和较小蒸汽流量下，可得到高浓度被吸附气体蒸汽，便于冷凝回收。易溶于水的吸收质可用空气等作脱附介质，脱附气体需要再吸附或燃烧净化。

吸附剂吸附了一定数量的吸附质后，吸附能力逐渐降低，此时需对吸附剂再生。

吸附流程包括间歇式流程、半连续式流程、连续式流程等多种形式。通常是用两个以上的固定床吸附器，当一个吸附器中的吸附剂达到饱和，就切换成另一台吸附器进行吸附，达到饱和的吸附剂床进行再生。这样可使吸附净化连续进行，并可回收吸附质。

① 间歇式流程。常用于废气间断排放，且排气量小、浓度较低的情况下。吸附饱和后的吸附剂可以全部更换，送去处理。可利用废气处理间隙、在原吸附器中再生。

② 半连续式流程。在连续处理废气、吸附剂又需再生的情况下，可采用半连续式流程。用两台吸附器并联，一台进行吸附操作，另一台进行再生操作，交替进行。也可以采用三台吸附器并联，两台吸附、一台再生或一台吸附、一台再生、另一台吸附剂进行冷却。

③ 连续式流程。吸附与再生同时进行。吸附剂在移动中连续地进行吸附与再生。

用于净化废气的吸附设备有固定床吸附器、回转式吸附器和流动床吸附器等。最常用的吸附设备是固定床吸附器，有立式、卧式两种。为方便装卸吸附剂，有的把立式床做成抽屉形。还有流化床和旋转式床。

(4) 直接燃烧法 通常用于净化含有机污染物的废气，例如含有机溶剂、一氧化碳和沥青烟气等。燃烧法的基本原理是有机化合物高温氧化，使其转化为二氧化碳和水等，从而使废气净化。根据废气中可燃有机污染物的含量和氧含量，采用不同的方法进行净化。当含有机污染物的废气中氧含量高时，可将废气代替空气送入锅炉中燃烧。若废气中有机物含量很高，可以当做燃料时，可设置贮气柜，保持废气稳定的压力，可作为可燃气源供需要的场所使用 ;若废气中有机物含量较低不能作燃料使用时，可设置专用焚烧炉净化。焚烧炉通常由烧嘴和燃烧室组成，炉型可分卧式和立式两种。焚烧炉燃烧室必须保持足够的燃烧温度，一般在 800℃左右，并且废气在其中有一定的停留时间，一般在 0.5 ~ 3s 之间。燃烧室中使气流混合均匀，污染物与燃烧火焰接触良好。燃烧室温度愈高，气流混合愈均匀，则净化效率愈高。

(5) 催化燃烧法 在催化剂作用下，含有机污染物的废气可以在较低

温度下将废气中的有机物完全氧化为二氧化碳和水。催化剂是由活性物质浸渍于载体上形成。活性物质通常有铂、钯、氧化铜、氧化锰、三氧化二铬，五氧化二钒和稀土元素氧化物。载体可由二氧化硅、氧化镍、三氧化二铝等组成。催化氧化反应温度在 220～400℃之间。所以比直接燃烧法的氧化反应温度低得多，节省了能耗。

## 二、消烟除尘

大气污染物相当大的数量为烟气与粉尘，消烟除尘包括消烟、除尘两方面。

消烟　主要是改进燃烧方式、控制燃烧条件，将黑烟消除在燃烧过程之中。常采用加入二次风等方法促使完全燃烧。

除尘　工业废气中的颗粒物，一是固体物质在机械加工过程中悬浮于气体中的粉尘，如化学工业生产和贮运过程中的固体粉状原料、产品和中间产物。另一类是在燃烧、高温熔融和化学反应等过程中产生的固体颗粒物悬浮中气体中排放的各种烟尘，如化工生产中各种化学反应排放的烟尘等。

采用除尘技术是控制尘粒污染的有效措施，常用的各种除尘设备，按其作用原理可分为四种类型。

(1)　机械除尘　利用机械设备将尘粒从气流中分离出来。按除尘机械力的不同，有重力除尘器、旋风除尘器等，适用于含尘量高和颗粒较大的气体。其特点是结构简单，基本建设投资和运转费用低，气流阻力小，压力损失一般为 98～686Pa(10～70mm$H_2O$)，但除尘效率不高。

(2)　洗涤除尘　利用水洗涤含尘气体，使尘粒与由液体形成的液滴或液膜碰撞而被俘获，并从气流中分离出来，随水排出。按除尘作用的过程不同，有旋风洗涤除尘器、喷射式除尘器、文丘里除尘器(亦称文丘里洗涤器)等。其优点是除尘效率比机械除尘要高，一般能达到 80%～95%，高效洗涤除尘器可达 99%；缺点是除尘器的气流阻力和用水量大，运转费用高，洗涤水必须经处理后才能重复使用或排放。

(3)　过滤除尘　使含尘气体通过滤料，将尘粒分离捕集。它有内部过滤和外部过滤两种方式。常用的是袋式除尘器。滤袋材料采用天然纤维、合

成纤维或玻璃纤维。要求过滤材料具有一定的机械强度和耐热性、耐酸碱性。袋式除尘器的特点是除尘效率高,可达到 99%,操作简便但占地面积大,维修费用高,适用于处理合尘量较低的气体。可以除去粒径大于 0.1μm 的干尘粒。袋式除尘器有低速袋式除尘器、脉冲袋式除尘器和颗粒层除尘器等。此外,还有用微孔陶瓷作滤料的陶瓷过滤除尘器。

(4) 静电除尘 在集尘电极和放电电极之间通过 30 ~ 60kV 的高压直流电,在放电电极附近即产生电晕放电,使气流中的尘粒带有电荷,带电尘粒被吸引而聚集到集尘电极上,当形成一定厚度集尘层时,振打电极使凝聚的尘粒集合体从集尘电极上沉落于集尘器中,从而达到除尘目的。静电除尘器有板式和管式、水平流式和垂直流式、干式和湿式等。其特点是气流阻力小,能处理高温气体中的尘粒,除尘效率可达 90% ~ 99.9%,不受尘粒所含水分的影响,适于处理含尘量低、尘粒粒径为 0.05 ~ 50μm 的气体。缺点是设备投资、维持和维修费用高,占地面积大。尘粒的电学性质对除尘效率有影响,特别是对 < 1μm 的细粒其除尘效率会降低。

此外,还有利用声波和磁力作用的声波除尘器和高梯度磁力除尘器等,可除去粒径较小的尘粒。为提高除尘效率,可将不同特点的除尘器组合使用。如适于净化高浓度、大粒径含尘气体的除尘器可与适于净化低浓度、小粒径含尘气体的除尘器联合使用。

## 三、典型化工废气的处理

### (一)烟气脱硫

烟气脱硫的困难是需要处理的烟气体积大、$SO_2$ 含量低。烟气中 $SO_2$ 含量一般为0.1% ~ 0.4%(体积分数),因此烟气脱硫装置的投资及运行费用都很高。

烟气脱硫工艺可分为:①化学吸收与吸附法,包括湿法吸收。喷雾干燥和吸附;②催化氧化法,包括湿式氧化和气相氧化。已经开发出的一百多种烟气脱硫方法中,进入实用的有十几种,但最可靠有效、应用最广的仍是石灰石/石灰湿式吸收法及其他湿法洗涤工艺,它们约占现有烟气脱硫装置的 85%,其次是喷雾干燥法,约占 8.4%。

(1)　湿法吸收　湿法吸收中由于所使用的吸收剂不同,主要有氨法、钠法、钙法、镁法、双碱法等。

氨法　是用氨水为吸收剂吸收烟气中的 $SO_2$,其中间产物为亚硫酸铵和亚硫酸氢铵。采用不同方法处理中间产物,可回收硫酸铵、石膏和单体硫等副产物。

钠法　是用氢氧化钠、碳酸钠或亚硫酸钠水溶液为吸收剂吸收烟气中的 $SO_2$。因为该法具有对 $SO_2$ 吸收速度快,管路和设备不容易堵塞等优点,所以应用比较广泛。生成亚硫酸钠和亚硫酸氢钠后的吸收液,可以经过无害化处理弃去或经适当方法处理后获得副产品。

钙法　又称石灰石/石灰法或石灰 - 石膏法。用石灰石、生石灰或消石灰制成浆液,吸收烟气中的 $SO_2$,生成亚硫酸钙及硫酸钙,有时回收石膏,有时将生成物抛弃。此方法工艺简单,原料易得,脱硫率可达 95%,其缺点是,由于吸收剂和生成物为固体,流程中设备易发生结垢、堵塞。

镁法　此法具有代表性的工艺有 Grillo 法和 Chemical 法。Grillo 法是用吸收性能好,并且容易再生的 $Mg_xMnO_y$ 为吸收剂吸收烟气中的 $SO_2$,此法所得副产物硫酸的含量可达 98%。Chemical 法又称氧化镁法,用串联两个文丘里洗涤器除去烟气中微小的尘粒,并用 MgO 溶解烟气中的 $SO_2$。吸收过程中生成的硫酸镁和亚硫酸镁晶体与焦炭一起在高温下加热分解得到 $SO_2$ 和 MgO。再生的 MgO 可重新用作吸收剂。

双碱法　又叫钠碱法,通常是采用销化合物(氢氧化钠、碳酸钠或硫酸钠)溶液吸收烟气中的 $SO_2$,再用石灰石/石灰将吸收液再生,并生成固体产物亚硫酸钙或硫酸钙。此法特点是吸收器内的钠化合物水溶液为吸收剂,不会结垢,从而克服了石灰石/石灰 - 石膏法的结垢问题。另外 $SO_2$ 吸收率也很高,可达 95%以上。

(2)　喷雾干燥法　喷雾干燥法把 $Ca(OH)_2$ 或 $Na_2CO_3$ 等制成水溶液,用喷雾装置喷入雾化干燥反应器,烟气通过时,碱性液滴吸收 $SO_2$,同时,烟气热量使水分蒸发、干燥,在反应器出口,形成固体颗粒,其中包括反应产物、未反应物和石灰。此后,用袋式除尘器将固体颗粒分离。固体产物比泥浆便于处理。出口烟气温度控制在绝热饱和温度以上,不需将烟气再次加热,即可

排放。

(3) 吸附法 最为常用的是活性炭法,利用活性炭的活性和较大的比表面积使烟气中的 $SO_2$ 在活性炭表面上与氧气及水蒸气反应生成硫酸的方法。根据活性炭的工作状态的不同,可分为固定床活性炭脱硫法、移动床活性炭脱硫法及流化床活性炭脱硫法等。

为了回收吸附在活性炭表面上的硫化物及使活性炭得到再生,可用水洗解吸、高温气体解吸、水蒸气解吸及氨水解吸等。水洗解吸固定床活性炭脱硫流程如图 4 – 12 所示。脱吸效率可达 98%,回收产物为 15% ~ 20% 的稀硫酸。

(4) 催化氧化法 在催化剂作用下,经液相催化氧化将 $SO_2$ 转化为 $SO_3$,进而转化为硫酸,加以收集。较为常用的催化氧化法是湿式催化氧化法,其主要优点是操作简单,二次污染少,无设备结垢堵塞问题。缺点是吸收塔体积大,液气比高,吸收液用量大,运行耗电多,设备有腐蚀问题。接触氧

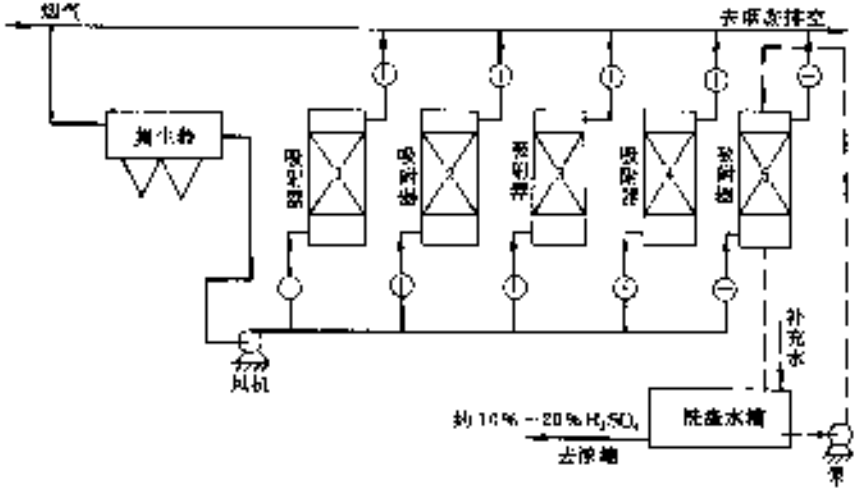



图 4 – 12 水洗解吸固定床活性炭脱硫流程

化法工艺流程如图 4 – 13 所示,是美国 Monsanto 电厂使用的烟气脱硫流程图。先将烟气除尘,然后进入催化转化器。以硅石为载体的催化剂五氧化二矾或硫酸钾分数层置于塔内,可分层清扫。催化氧化反应为:

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{V_2O_5} SO_3$$

转化效率为 80% ~ 90%。而后，烟气流经省煤器、空气预热器放热，要保证出口烟气温度在 230℃左右，以防酸露腐蚀空气预热器。烟气进入吸收塔后，用稀硫酸洗涤吸收 $SO_3$，待气体冷却到 104℃，则可得到浓度为 80% 的硫酸。此法是高温操作，所需费用较高。但由于技术上比较成熟，目前国内外对高浓度 $SO_2$ 烟气的治理多采用此法。

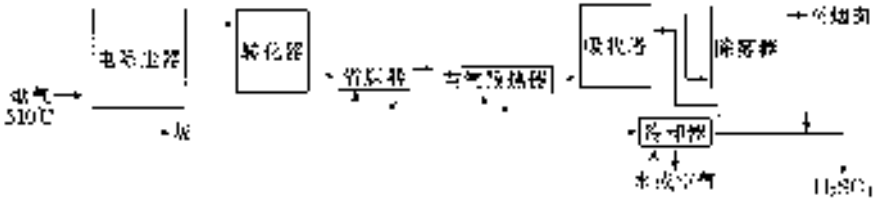


图 4 - 13　高温催化氧化脱硫法流程

(二)烟气脱硝

从燃烧装置排出的氮氧化物主要以 NO 形式存在。NO 比较稳定，在一般条件下，它的氧化还原速度比较慢。从排烟中去除 $NO_x$ 的过程简称‘排烟脱氮’(或称‘排烟脱硝’)。它与‘排烟脱硫’相似，也需要应用液态或固态的吸收剂或吸附剂来吸收或吸附 $NO_x$，以达到脱氮目的。NO 不与水反应，几乎不会被水或氨所吸收。如 NO 和 $NO_2$，是以等摩尔存在时(相当于无水亚硝酸 $N_2O_3$)，则容易被碱液吸收，也可被硫酸所吸收，生成亚硝酰硫酸($NOHSO_4$)。

由于排烟中的 $NO_x$ 主要是 NO，因此在用吸收法脱氮之前需要将 NO 进行氧化。关于 NO 氧化方法的研究工作虽然早就在进行，但是直到现在还没有很好地投入实际应用。

目前排烟脱氮的方法有非选择性催化还原法、选择性催化还原法、吸收法等。

(1)　非选择性催化还原法　以氢、甲烷、一氧化碳或它们的混合气体作为还原剂，在催化剂作用下，将烟气中的 $NO_x$ 还原成 $N_2$ 同时，还原剂发生氧化反应生成二氧化碳和水，因此还原剂耗量大。催化剂除用铂等贵金属外，还可使用钴、镍、铜、铬、锰等金属的氧化物，氧化铝为载体。当反应温度控制在 550 ~ 800℃，$NO_x$ 脱除率最高。反应都是放热反应，要有余热回收装置。采用低烟速，以减少催化剂磨损。若先除去烟气中的硫、砷，则可防止催化剂

中毒。在还原剂燃料气中加入少量的水蒸气,可防止催化剂积炭。

(2) 选择性催化还原法 是以贵金属铂或铜、铬、铁、钒、钼、钴、镍等的氧化物(以铝矾土为载体)为催化剂,以氨、硫化氢、氯一氨及一氧化碳等为还原剂,选择合适的温度范围进行脱氮反应。其最适宜的温度范围是随着所选用的催化剂、还原剂,以及烟气的流速的不同而不同,一般为 250 ~ 450℃。

根据所选用的还原剂不同可分为氨催化还原法、硫化氢催化还原法、氯 – 氨催化还原法及一氧化碳催化还原法等。

# 第四节 固体废物的净化和利用

目前,化工生产过程中排出的固体废物,除少部分回收利用外,大部分废渣采取堆放处理。不仅占用大量土地,恶化大气环境,还容易造成地表水、地下水以及周围土壤环境的严重污染。因此,有必要对废渣进行妥善处理。

## 一、化工废渣处理技术原则

① 化工废渣治理应从改革工艺路线入手,采用不产生或少产生废渣的新技术、新工艺、新设备,最大限度地提高资源的利用率,把废渣消灭在生产过程中。

②化工生产过程中,必须排出的废渣,应按其性质就地处理,采取回收或综合利用措施。在回收产品、加工建筑材料或其他制品过程中应防止二次污染。

③无法或暂时无法加以综合利用的废渣,就必须妥善处理,采取无害化或焚烧等处理措施。化工废渣处置的安全土地填埋法是化工废渣处理迫不得已的最终选择。化工废渣填埋场设计应符合化工废渣堆埋场设计规定。

## 二、化工废渣处理和利用技术

### (一)废渣的再资源化

石油化工固体废物是可贵的二次资源,利用它作再生原料,可获得较大

的经济效益。从废催化剂中回收贵重金属，从石油化工固体废物、废添加剂中经分离回收多种有机物、盐类等。酸渣经熔烧再制硫酸循环使用。酚渣经分离回收酚等等。回收与循环利用可以形成工业链，减少了原料的消耗。

对于暂时不能直接用作其他生产原料的固体废物，可以采取如下途径加以综合利用：将有用物质回收或者去除有害物质后用作建筑材料、道路材料、填筑材料。如炉灰渣、电石渣、页岩渣等；由含油、碳或其他可燃性物质回收能源。如罐底泥、白土渣等；利用固体废物中含有土壤、植物所需要的元素或化合物可作土壤的改良剂、调节剂或肥料等，如污水场的剩余活性污泥。

(二)废渣的处理

(1)　化学和生物处理　化学处理法是通过化学反应使固体废物变成另外的安全和稳定的物质，使废物的危害性降低到尽可能低的水平。此法往往用于有毒、有害的固体废物处理。生物处理法则是将废渣中的有机物在微生物作用下，发生生物化学反应而降解，形成一种类似腐殖土壤的物质，用作肥料并改良土壤。固体废物堆肥处理就是生化处理的典型例子。

①　中和。呈强酸性或强碱性的废弃物，除本身将造成土壤酸、碱化外，往往会与其他废弃物反应，从而产生出有害物质，对土壤或大气造成污染。因此，在处理前宜事先中和到中性再行处置。为降低成本，本着废物最小化的原则，中和剂优先应考虑的是废酸或废碱。

②　氧化。以湿式氧化法应用最多。废弃物处理不宜或者不能用生物处理法，而采用焚烧法又存在很多具体的问题时，采用湿式氧化法。此法已用来处理化工厂产生的废物，例如：丙烯腈、□氨酸钠、硫化橡胶、冶金、石油化工产品和制药生产过程中的废物。它可以单独使用，也可以和其他方法联合使用。

某些分子量较高的复杂化合物难以采用生物法处理。采用湿式空气氧化法时，这类化合物则被优先氧化为低分子量的中间产物，例如：乙酸、甲醇、甲醛等类物质，而这些中间产物就容易用生物法处理了。氰化物、亚硝酸盐和硫代氰酸盐等分子量较小的有毒化合物也能迅速氧化，各种硫化物和硫醇同样很快被破坏。

湿式氧化法还可以用于废活性炭的再生，并且不需事先脱水，再生效果也很好。

药剂氧化法。对于含有氰化物的废液，一般采用次氯酸钠、漂白粉等药剂氧化的办法来处理，在碱性条件下，次氯酸钠可将氰化物氧化成毒性小几百倍的氰酸盐。在足够量氧化剂时，氰酸盐还可以进一步降解为二氧化碳和氮。

③ 还原。通过还原法可使危害性的固体废弃物达到无害化。通常用于含铬浓度较高的固体废物处理，一般在二氧化碳或亚硫酸介质中，可使六价铬还原成毒性极小的三价铬。

在某些情况下，也可以采用机械加工厂的废物，如：铁粉、铁屑作还原剂。过程在酸性介质下进行，铁粉先将六价铬还原成三价铬，然后可用电石渣与三价铬反应生成氢氧化铬。

④ 水解法。常用于含农药的固体废弃物和某些杀菌剂的有效解毒，以及含氰酸废物的处理。根据处理废物的情况，有些反应是在碱性条件下，有些反应是在酸性条件下进行的。

根据水解反应所需温度的差异，可采用加压或减压。在低温下反应难以进行，反应温度在150℃以上才具有足够的反应速度，因此，必须在加压下进行水解，才能使反应顺利地进行。此反应一般在碱性条件下进行，反应结果生成有机盐类。

⑤ 化学固定法。采用化学和物理方法，使有害废物‘束缚’在固定剂中，从而防止了废渣的溶解扩散性。通常，化学固定法只是废物的预处理，但它可以提高最终处置的安全和稳定性。化学固定后的物质一般可以直接进行掩埋，甚至可能用于铺路、修建飞机场、停车场或在硅酸盐水泥、混凝土和沥青混凝土中充当骨料。

(2) 脱水 脱水的目的是尽可能的脱除废渣中的水及其他液体，以减少废物的容量，为下一步利用与处理创造良好的条件。

脱水的方法有：自然脱水(重力脱水，干化场，加热干燥，干燥床)，机械脱水(真空过滤，压滤，离心过滤，带式过滤，机械干燥)，化学脱水(湿法造粒)。

重力脱水是按相对密度的差异将水和固体物质分开，重力浓缩的时间随污泥的性质而定，这种方法用沉降槽即可，能量消耗较小。加热干燥是用热源将废渣中的水分去除，这种方法热源充足的时候比较有利，但有二次污染。

机械脱水是不受自然条件限制，根据需要达到所需的脱水程度，脱水机

械的选用应注意废渣的性质，油泥过多的废渣容易堵塞滤布。机械干燥有气流干燥、带式干燥机和转筒干燥机等，如果利用工厂余热或废气比较好。气流或热干燥要注意收集冷凝液以避免二次污染。

化学脱水是用高分子絮凝剂、聚丙烯酰胺与活性污泥生成絮凝物，用滚动筛网造粒，达到脱水的目的，这种方法絮凝剂耗量大，成本较高，脱水率只能达 90%。

(3)焚烧处理法　主要用于处理有机废渣，有机物经高温氧化分解为二氧化碳和水蒸气，并产生灰分。对于含氮、硫、磷和卤素等元素的有机物，经焚烧后还产生相应的氮氧化物、二氧化硫、五氧化二磷以及卤化氢等。焚烧处理法效果好，解毒彻底，占地少、对环境影响小。但焚烧处理法设备结构复杂，能耗高，操作费用大，焚烧过程产生的废气和废渣有时需进一步处理，以防止二次污染。

焚烧的效果主要取决于 焚烧温度、停留时间和空气量。

(4)　填埋法　填埋场选址应远离居民区，场区应有良好的水文地质条件，填埋场要设计可靠的浸出液、雨水收集和控制系统，为防止废渣浸出液对地下水和地表水污染，堆埋场应设计不渗透或低渗透村层。对两种或两种以上废渣混合堆埋时，要考虑废渣的相容性。防止不同废渣间发生反应、燃烧、爆炸或产生有害气体。

化工废渣堆场要设计可靠的监控系统、以监测渣场对地下水和周围土壤的影响。

此外，不少的反应过程都使用固体催化剂。在所有的催化过程中，催化剂的活性都在逐渐降低。固然可以通过一些操作参数的改变来部分恢复催化剂的活性，但使用到一定时间后催化剂的再生是不可避免的。置换下来的催化剂可以用一定的方法再生后继续使用，但经过几次再生循环后，催化剂的活性会严重下降，不宜继续使用。这些不能再生的催化剂常被称为废旧催化剂。废旧催化剂的出现既污染环境，又浪费资源。最好的解决办法是对催化剂的所有组分尤其是对贵金属和稀有金属进行回收。有关废旧催化剂的回收方法已有不少的参考材料，在此不再赘述。

# 第五节　绿色化学工艺的研究和开发

传统的化工过程工艺设计，往往只追求经济效益最大，产生的三废排放，统一由三废处理单元进行加工处理，只要达到排放标准要求即可。这种末端治理技术存在如下明显的问题。

①　污染控制与生产过程相割裂，不仅资源和能源不能在生产过程中得到充分的利用，“三废”排放到环境中，既污染环境，又造成资源和能源的浪费。

②　排放出的“三废”在存放、处理或处置的过程中存在一定的风险，处理设施基建投资大，运行费用高。

为此，联合国环境规划署早已指出：“当前对污染和环境恶化的控制已经从污染排放的总量控制和末端污染治理阶段进入实施清洁生产，从生产的源头控制污染物产生和预防污染阶段。清洁生产是实现持续发展的关键因素，它既能避免排放废物带来的风险和处置费用的增长，还会因提高资源利用率、降低产品成本而获得巨大的经济效益”。三废控制可以分为四个优先级来考虑，如图 4－14 所示。



图 4－14　三废排放优先级

适应清洁生产的要求，绿色化学工艺的建立与开发已经成为当代化学工业的发展方向和前沿。

绿色化学工艺是指在绿色化学基础上开发的从源头上阻止环境污染的化学工艺。该类工艺的建立和开发的指导思想是采用‘原子经济’反应，即原料中的每一个原子都转化成产品，不产生任何废物和副产品，实现废物的‘零排放’，也不采用有毒有害的原料、催化剂和溶剂，并生产环境友好的产品。如图 4－15 所示。

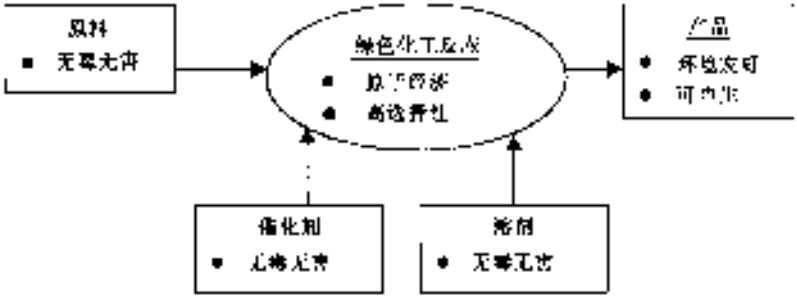



图 4－15　绿色化学工艺的建立与开发

## 一、开发‘原子经济’反应和新反应途径

“原子经济性”是指原料分子中究竟有百分之几的原子转化成了产物。理想的‘原子经济’反应是原料分子中的原子百分之百地转变成产物，不产生副产物或废物，实现废物的‘零排放’(Zero emission)。由于大宗化学品的生产量大，往往年产量达百万吨以上，选择原子经济反应十分重要。目前，在基本有机原料的生产中，有的已采用原子经济反应，如丙烯腈甲酸化制了醛、甲醇碳化制醋酸、乙烯或丙烯的聚合、丁二烯和氢氰酸合成己二腈等。另外，有的基本有机原料的生产所采用的反应，已由二步反应改成采用一步的原子经济反应，如环氧乙烷的生产，原来是通过氯醇法二步制备的，发现银催化剂后，改为乙烯直接氧化成环氧乙烷的原子经济反应。

近年来，开发新的原子经济反应已成为绿色化学工艺研究的热点之一。环己酮肟是己内酚胺生产中一个重要的中间体，现有的工业生产工艺主要有三种：拉西法、NO 还原法和 HPO 法(羟胺磷酸盐肟法)。这三种方法分别存在产生硫酸铵 $NO_x$ 及稀硝酸等副产品的缺点。EniChem 公司开发了一种用钛硅分子筛催化剂进行环己酮肟化的新技术。这种技术的环己酮转化率 99.90，环己酮肟选择性 98.2%，以环己酮计，收率超过 99%，以过氧化氢计

收率在92%以上。与现有的三种环己酮肟工艺相比,钛硅分子筛法有独特的性能:反应条件温和;氧源安全易得;选择性高,副反应少;副产物为 $O_2$ 和 $H_2O$。在己内酰胺生产中,采用钛硅分子筛法制环己酮胎可使副产品减少75%,并且没有 $NO_x$ 和硫化物产生,因而对环境十分有利。EniChem 公司正在加快对该技术的工业化进程,它已将此技术用于该公司位于意大利 Porto Marghera 的己内酰胺装置的改扩建中。另外,环氧丙烷是生产聚氨酯泡沫塑料、聚醚多元醇的重要原料,传统上主要采用氯醇法,不仅使用危险的氯气为原料,而且还产生大量含氯废水和废渣,造成环境污染,因此正在开发钛硅分子筛催化丙烯氧化制环氧丙烷的原子经济新方法。此外,针对钛硅分子筛催化反应体系,提高过氧化氢在反应中利用率,开发降低钛硅分子筛合成成本的技术,开发与反应匹配的工艺和反应器是研究开发的热点。

乙苯催化脱氢技术到了20世纪80年代,各方面的技术改进受脱氢反应热力学平衡限制已不可能再有大的突破。为了打破反应的平衡限制,美国UOP和日本三菱油化开发了SMART新工艺。该工艺的特点是将脱氢产生的氢经选择氧化,促使脱氢反应平衡右移,从而使该工艺的单程转化率达到82.5%(以摩尔计),选择性为95.5%(以摩尔计),较以往技术有明显提高。同传统工艺相比,SMART艺有明显的优点:由于单程转化率的提高,设备的体积减少;具有较高的选择性,可降低物耗;氢氧化反应放出热量,可免除物料的中间加热,消除了高温造成的热分解副反应;氢选择性氧化可抑制苯和甲苯等副产品的生成。因此,SMART工艺是一个"清洁工艺"。该工艺可用于老装置的改造已用于几套工业装置的设计中,伊朗一家石化公司苯乙烯装置采用该工艺设计和施工。

MObil 公司开发的甲苯选择歧化(MSTDP)工艺可从甲苯歧化反应直接得到浓度高达90%的对二甲苯,大大高于各种传统工艺所能得到的平衡浓度为24%的对二甲苯,选择性大大提高。新工艺的关键在于使用了经焦化预处理的沸石催化剂。

继MSTDP工艺之后,MObil公司又开发了新的甲苯歧化工艺——MTPX工艺。该工艺的工艺流程同MSTDP相似,但催化剂则不同。它采用硅改性的HZSM-5催化剂,该催化剂对对二甲苯的选择性高达98%。MObil公司还

对 MSTDP 催化剂进一步改性，从而减少副产品乙苯量。

丙二醇醚比乙二醇醚毒性低，是乙二醇醚及某些有毒溶剂的重要替代品，目前工业生产丙二醇醚主要采用液相工艺。国外多以碱（或酸）催化，加压作业；国内多以 $BF_3$ 为催化剂。特别是后者工艺落后，产品收率低，设备腐蚀。上海石化研究院开发的合成丙二醇醚固体酸催化剂及工艺具有产品易分离、物耗能耗低、三废污染很少的特点。环氧丙烷转化率 99%，总选择性 93%。

孟山都和俄罗斯 Boreskov 催化剂研究院合作开发了由苯直接制苯酚而不产生丙酮副产物的一步法工艺。在该工艺中采用沸石基催化剂，苯和一氧化氮通过催化剂层生成苯酚。孟山都此工艺的产率可达到 99%，大大高于异丙苯制苯酚技术 93% 的典型产率。该工艺没有副产物或只有很少的废物，原料一氧化氮可由己二酸生产的废料得到，大大有利于环保。由于工艺简单、一步反应并且不需要废物处理设备，因而基建和操作费用都较低；另外新工艺的设计确保操作无可燃气体成分，克服了传统烃氧比过程中的安全问题。经过 1996 年的中试，孟山都公司计划建一套工业规模装置，地点可能选在美国。

## 二、提高烃类氧化反应的选择性

烃类选择性氧化在化工尤其是石油化工中占有极其重要的地位。据统计，用催化过程生产的各类有机化学品中，催化选择氧化生产的产品约占 25%。烃类选择性氧化为强放热反应，目的产物大多是热力学上不稳定的中间化合物，在反应条件下很容易被进一步深度氧化为二氧化碳和水，其选择性是各类催化反应中最低的。这不仅造成资源浪费和环境污染，而且给产品的分离和纯化带来很大困难，使投资和生产成本大幅度上升。所以，控制氧化反应深度，提高目的产物的选择性始终是烃类选择氧化研究中最具挑战性的难题。

早在 20 世纪 40 年代，就已经提出烃类晶格氧选择氧化的概念，即用可还原的金属氧化物的晶格氧作为烃类氧化的氧化剂，按还原一氧化（Redox）模式，先在反应器中烃分子与催化剂的晶格氧反应生成氧化产物，失去晶格

氧的催化剂被输送到再生器中用空气氧化到初始高价态，然后再送回反应器中进行反应。这样，反应在没有气相氧分子和烃类直接接触的条件下进行的，可避免气相和减少表面的深度氧化反应，从而提高反应的选择性，而目因不受爆炸极限的限制可提高原料浓度，使反应产物容易分离回收，是控制氧化深度、节约资源和保护环境的绿色化工技术。

根据上述还原－氧化模式，Du Pout－Monsanto 公司已联合开发成功丁烷晶格氧氧化制顺酐的移动床工艺，建成第一套工业试验装置。移动床新工艺采用氧化态的钒—磷催化剂在提升管内使丁烷转化为顺酐，被还原的催化剂在流化床再生器内再生恢复成氧化态。该工艺的特点是反应选择性高，顺配单程收率超过 72%（一般工艺为 50%），并可用高浓度丁烷（由一般工艺的 5%增至 12%）进行反应得到高浓度产物。此外，间二甲苯晶格氧氨氧化制间苯二腈也有一套工业试验装置。由于晶格氧化具有潜在的优点，近年来已成为选择氧化研究中的前沿。工业上重要的邻二甲苯氧化制苯酥。丙烯和丙烷氧化制丙烯腈均在进行晶格氧氧化反应的探索。关于晶格氧氧化的研究与开发，一方面要根据不同的烃类氧化反应，开发选择性好、载氧能力强、耐磨强度好的新催化材料；另一方面要根据催化剂的反应特点，开发相应的反应器及其工艺。

苯乙烯常用的生产方法是乙苯脱氢，DOW 公司开发了以丁二烯为原料的苯乙烯生产工艺代替乙苯工艺，并将工业化。该工艺是由丁二烯首先环二聚制乙烯基环己烯，然后在 DOW 催化剂的作用下被氧化成苯乙烯单体，乙烯基环己烯的转化率为 90%，该催化剂对苯乙烯单体的选择性超过 92%。

乙烯生产的副产品了二烯现在越来越多，世界各地的生产厂家都在积极寻找用丁二烯生产高附加值产品的途径。杜邦和 DSM 公司合作开发了一个以丁二烯为原料生产己内酷胺的新工艺。尽管该工艺的总投资并不比其他技术省很多，但它的生产成本却降低很多，因此还是很有吸引力。除此之外，该工艺还有一个好处就是它不产生不易处理的低价值副产品，如硫铵，这是一般己内酰胺工艺最大的一个问题。因此从原料和副产品的角度来讲，该工艺是一个清洁工艺，对于丁二烯过剩的地区更有吸引力。

BP/Lurgi 公司了二醇 GEMINOX 工艺的显著特点是顺丁烯二酸酐直接加氢生产了二醇（BDO）。同其他的 BDO 技术相比设备和公用工程费用都要少

一些。Davy 等工艺都在且加氢前还需制备中间体顺丁烯二酸酐的二酯。GEMINOX 在将正丁烷氧化成顺丁烯二酸酥时采用流化床反应器，投资和运行费用均比老式的固定床反应器低。据分析，GEMINOX 的投资只有 Davy 的酯化加氢路线的一半，运行费用也低。因此该工艺比现在所有的其他 BDO 技术花费都小。正丁烷原材料便宜，该工艺对缺少乙炔、环氧丙烷或丁二烯原料的新生产者很有吸引力。该工艺采用的正丁烷原料比其他 BDO 工艺的原料（乙炔/甲醛、丁二烯、环氧丙烷等）的毒性小。它的排放气体包括一氧化碳、残余丁烷，需焚烧处理。总之同其他丁二醇工艺相比，此工艺的环境问题要小得多。

## 三、采用无毒无害的原料

为使制得的中间体具有进一步转化所需的官能团和反应活性，在现有化工生产中仍经常使用剧毒的光气和氢氰酸等作为原料。为了人类健康和环境保护，需要用无毒无害的原料代替它们来生产所需的化工产品。

在代替剧毒的光气作原料生产有机化工原料方面，Riley 等报道了工业上已开发成功一种由胺类和二氧化碳生产异氰酸酯的新技术。在特殊的反应体系中采用一氧化碳直接羰化有机胺生产异氰酸酯的工业化技术也开发成功。用二氧化碳代替光气生产碳酸二甲酯的新方法也有报道。在固态熔融的状态下，采用双酚 A 和碳酸二甲酯酯交换法生产聚碳酸酯的新技术，取代了常规的光气合成路线，并同时实现了两个绿色化工技术的目标。一是不使用有毒有害的原料，二是由于反应在熔融状态下进行，不使用可疑的致癌物——甲基氯化物作为溶剂。

关于代替剧毒氢氰酸原料，Monsanto 公司从无毒无害的二乙醇胺原料出发，经过催化脱氢，开发了安全生产氨基二乙酸钠的工艺，改变了过去的以氨、甲醛和氢氰酸为原料的二步合成路线。另外，国外还开发了由异丁烯生产甲基丙烯酸甲酯的新合成路线，取代了以丙酮和氢氰酸为原料的丙酮氰醇法。

## 四、采用无毒无害的催化剂

乙烯、丙烯、长链 $\alpha$ – 烯烃与苯合成乙苯、异丙苯、长链烷基苯等基本有

机原料是原子经济反应，异丁烷与丁烯烷基化生产高辛烷值汽油组分——工业异辛烷也是原子经济反应，但这些烃类的烷基化反应一般使用氢氟酸、硫酸、三氯化铝等液体酸催化剂，这些液体催化剂的共同缺点是，严重腐蚀设备，产生废液废渣，污染环境。为了保护环境，多年来国外正从分子筛、杂多酸、超强酸等新催化材料中大力开发固体酸烷基化催化剂。采用 ZSM－5 分子筛的乙烯与苯气相烷基化早已工业化，其中采用 USY 分子筛催化剂的乙苯液相烷基化技术引人注目，这种催化剂选择性很高，乙苯质量收率超过 99.6%，而且催化剂寿命长。另外，国外已开发几种丙烯和苯烷基化制异丙苯的工艺，采用大孔硅铝磷酸盐沸石。MCM－22 和 MCM－56 新型沸石、高度脱铝的丝光沸石或 $\beta$－沸石催化剂，代替了原用的固体磷酸或三氯化铝催化剂，均已工业化。还有一种生产线性烷基苯 LAB 的固体酸催化剂替代了氢氟酸催化剂，改善了生产环境，已工业化。此外，还开发了合成乙苯、异丙苯的催化蒸馏技术，中国已开发成功采用固体酸催化剂的催化裂化干气中稀乙烯与苯烷基化合成乙苯，液相法合成乙苯，丙烯与苯烷基化等工艺。在固体酸烷基化的研究中，还应进一步提高催化剂的选择性，降低产品中的杂质含量；提高催化剂的稳定性，延长运转周期；降低原料中的苯烯比，提高经济效益。

异丁烷与丁烯的烷基化是炼油工业中提供高辛烷值组分的一项重要工艺。近年新配方汽油的出现，限制汽油中芳烃和烯烃含量更增添了该工艺的重要性。目前这种工艺使用氢氟酸或硫酸为催化剂。近年 Topsoe 公司开发了一种负载型碳酸盐/$SiO_2$ 催化剂。另外，UOP 公司宣称开发成功了一种固体酸催化的异丁烷/丁烯烷基化新工艺。目前，中国在烷基化催化剂的基础研究方面也已取得了突破性的进展。

在已有的原子经济反应如烯烃氢甲酸化反应中，虽然反应已经是理想的，但是原用的油溶性均相铑络合催化剂与产品分离比较复杂，或者原用的钴催化剂运转过程中仍有废催化剂产生，因此对这类原子经济反应的催化剂仍有改进的余地。所以近年来开发水溶性均相络合物催化剂已成为一个重要的研究领域。由于水溶性均相络合物催化剂与油相产品分离比较容易，再加以水为溶剂，避免了使用挥发性有机溶剂，所以开发水溶性均相络合催化

剂也已成为国际上的研究和开发热点。除水溶性铑－膦络合物已成功用于丙烯氢甲酰化生产外，近年来水溶性铑－膦、钌－膦、钯－膦络合物在加氢二聚、选择性加氢、C－C 键偶联等方面也已获得重大进展。$C_6$ 以上烯烃氢甲酸化制备高碳醛、醇的两相催化体系的新技术国内外正在积极研究。

## 五、采用无毒无害的溶剂

大量的与化学品制造相关的污染问题不仅来源于原料和产品，而且源自在其制造过程中使用的其他物质。最常见的是在反应介质、分离和配方中所用的溶剂。当前大量和广泛使用的溶剂是挥发性有机化合物（VOC），其在使用过程中会引起水源污染等一系列环境问题。因此，需要限制这类溶剂的使用，采用无毒无害的溶剂代替挥发性有机化合物作溶剂已成为绿色化学工艺的重要研究方向。

目前，最活跃的研究项目是开发超临界流体（SCF），特别是超临界二氧化碳作溶剂。超临界二氧化碳通常具有液体的密度与介电常数，因而有常规液态溶剂的溶解度；同时，它又具有气体的粘度，因而又具有很高的传质速度。而且，由于内在的可压缩性，流体的密度、溶剂溶解度和粘度等性能均可由压力和温度的变化来调节。超临界二氧化碳的最大优点是无毒、不可燃、价廉等。采用超临界二氧化碳代替有机溶剂作为油漆、涂料的喷雾剂和泡沫塑料的发泡剂已在工业上应用，在原有喷涂工艺中，采用超临界二氧化碳，有机溶剂用量减少 2/3 至 4/5，大大减少了挥发性有机溶剂排放量；用二氧化碳代替氟氯烃作苯乙烯泡沫塑料发泡剂，获 1996 年美国总统绿色化学挑战奖的“改变溶剂/反应条件奖”。

在超临界二氧化碳用于反应溶剂的研究方面，已经有研究证明在超临界流体中的自由基卤化反应的收率和选择性等同或在某些情况下优于常规体系下的反应；在超临界流体中的聚合反应，超临界流体比常规的有机卤化物溶剂有显著的优越性。此外，烯烃氧化和不对称加氢等过程，与常规溶剂体系相比，超临界条件下反应没有经历中间物，尤其在不对称加氢反应上表现出优异的性能。由于没有偶极距，内聚能密度低，大多数聚合物均不溶于超临界二氧化碳中，但它能够溶胀几乎所有的聚合物，因而在超临界二氧化碳

介质中,可实施各类聚合反应。

除采用超临界溶剂外,还有研究水或近临界水作为溶剂以及有机溶剂/水相界面反应。采用水作溶剂虽然能避免有机溶剂,但由于其溶解度有限,限制了它的应用,而且还要注意废水是否会造成污染。在有机溶剂/水相界面反应中,一般采用毒性较小的溶剂(甲苯)代替原有毒性较大的溶剂,如二甲基甲酸胺、二甲亚砜、醋酸等。采用无溶剂的固相反应也是避免使用挥发性溶剂的一个研究动向,如用微波来促进固 – 固相有机反应。

## 六、采用生物技术从可再生资源合成化学品

生物技术在发展绿色技术和利用资源方面均十分重要。首先是在有机化合物原料和来源上,采用生物量(Biomass)代替当前广泛使用的石油,是一个长远的发展方向,在 150 多年前,人类使用的有机化合物大多来源于植物及动物,随后来源于煤炭,至二次世界大战后,基本上有机化合物原料均来自石油。石油及石油化工工业在制造了多种多样的合成材料的同时,也带来了不少环境问题。石油是不可再生资源,虽有人提出石油枯竭后,将返回到以煤炭作为有机化合物的原料,但考虑到以煤炭为原料将带来的污染问题。更具有前景的途径是返回到以酶为催化剂,以生物质为原料生产有机化合物的时代。当然从生物反应及生物质原料出发,生产人类需要的医药用品如手性药物,是有普遍共识的。生物技术中的化学反应,大都以自然界中的酶或者通过 DNA 重组及基因工程等生物技术在微生物上产出工业酶为催化剂。在应用上既可使用酶也可使用产酶的微生物作为催化剂。酶反应大多条件温和,设备简单,选择性好,副反应少,产品性质优良,又不产生新的污染。因此,酶将取代许多现在正在使用的化学催化剂,应用于多种工业化学过程中,不仅用于制药工业,还用于其他化学工业。

生物工程的进展来源于两个关键因素:一是应用生物催化、生物反应器工程、过程控制、环保生物技术、植物、动物、微生物技术等的集成来突破工艺;二是利用 DNA 重组技术而不需要通过微生物培养来开发和生产酶。

生物质主要由淀粉及纤维素等所组成,前者易于转化为葡萄糖,后者则由于结晶及与木质素共生等原因,通过纤维素酶等转化为葡萄糖,难度较大。近年的研究表明,以葡萄糖为原料,通过酶反应可以制出许多有用的有机原

料。从葡萄糖开始，通过一些合成酶可制得邻苯二酚，进而可制得尼龙原料已二酸，不需要从传统的苯开始来制造。其他的例子可由葡萄糖通过遗传工程酶制得苯醌、1,3－丙二醇、乙醇、丁二醇和乳酸等。

目前生物催化还处于起步时期，从长远看，它将重组化学工业，改变传统化学工业的面貌与格局。由于生物的生命过程常常是‘反熵’的过程，即由于其自组织行为成为熵减少的过程，它们可以局部地抗拒熵增加的宇宙总趋势，所以生化工程的发展是有着特殊意义的。

## 七、环境友好产品

在环境友好机动车燃料方面，随着环境保护要求的日益严格，国外正大力开发和推广新配方汽油和低硫、低芳柴油，减少由汽车尾气中的一氧化碳以及烃类引发的臭氧和光化学烟雾等对空气的污染。新配方汽油要求限制汽油的蒸汽压、苯含量，还将逐步限制芳烃和烯烃含量，还要求在汽油中加入含氧化合物，比如甲基叔丁基醚、甲基叔戊基醚。

在环境友好石油化工产品方面，对于严重破坏生态环境和污染环境的化工产品，国外已开发成功为保护大气臭氧层的氟氯烃代用品和防止白色污染的生物降解塑料等。我国也正在大力研究开发这些产品。特别值得重视的是，国外还在大力开发一些比现有产品对环境更友好、人身更安全的化工产品，如无磷洗涤剂、海洋生物防垢品、杀菌剂、灭火制冷剂、杀虫剂。

氟氯烃（CClF）是一类无毒、不燃烧和高度稳定的化学物质。自 20 世纪 30 年代问世以来，品种、用途和产量不断增加，目前已经成为现代生活中不可缺少的化工材料。但研究已经发现 CClF 可以引起臭氧层减薄甚至造成臭氧空洞，使太阳对地球表面紫外线辐射强度增加，从而破坏地球生态环境，导致人类皮肤癌、白内障等疾病发病率增加 农作物及水产品减产。此外，CClF 也是产生温室效应的主要化学物质之一。从 20 世纪 80 年代起各工业发达国家投入大量人力物力从事 CClF 替代品的研究和开发，已筛选出一批有希望的替代品，如 $CF_3CH_2F$、$CH_2F_2$、$CHF_2CH_3$、$CF_3CHF_2$ 等。

总之，绿色化学工艺的目的是依靠科技发展，使生产单位产品的污染系数最低，而且资源和能源消耗最少的先进工艺技术，从化学反应入手从根本

上减少环境污染，而不仅仅开发对废水、废气、废渣等治理的环保局部性终端治理技术。随着环保、经济和社会要求的日益提高，绿色化学工艺将成为化工技术的发展趋势。

# 第五章　化工技术经济分析的基本要素

## 第一节　经济效益

### 一、经济效益的概念

在社会活动中，人类从事任何实践活动，都是为了达到一定的目的，取得预想的效果。由于所从事的实践活动的性质不同，所取得效果的性质也不同。尽管如此，无论从事何种实践活动，也不管取得什么性质的效果，都必须消耗劳动。也就是存在着对取得的效果与所消耗的劳动的评价问题。这种对效果与劳动消耗的比较和评价，即是通常所指的经济效果问题。经济效果亦可称为经济效益，两者没有严格的区别。

提高经济效益或经济效果，是经济工作的核心。分析和评价与技术相关的经济活动的经济效益，是技术经济的主要任务。因为要取得任何有用的成果，即取得一定的使用价值，必须付出一定的代价，也就是说必须消耗一定数量的劳动。所谓经济效益，是指经济活动中所取得的使用价值或经济成果与获取该使用价值或经济成果所消耗的劳动的比较，或者说经济效益是经济活动中产出与投入的比较。

可见，经济效益必须将取得的经济成果与为此所付出的劳动耗费相联系。所以，经济效益通常可表达为：

$$E(\text{经济效益}) = \frac{V(\text{使用价值})}{C(\text{劳动消耗})} \qquad (5-1)$$

式(2－1)中的 $E$ 称为相对经济效益,表示单位消耗所获得的使用价值。除此之外,还可以用下述方式表达经济效益:

$$E(\text{经济效益}) = V - C \qquad (5-2)$$

这是以绝对量形式表示的经济效益,称之为绝对经济效益。经济效益表达式中的劳动消耗包括活劳动消耗和物化劳动消耗两部分。活劳动消耗是指劳动者在经济活动中所耗费的劳动量 物化劳动消耗是指经济活动中所耗费的实物量,包括所消耗的设备、工器具、材料、燃料、动力等。不同的技术方案所取得的使用价值,应该从各方面来衡量,譬如产品的产量、质量、满足社会对产品品种或功能的要求、减轻劳动强度、保持环境的效果,以及对化工生产可持续发展的价值等。这些使用价值有的能够用一定的数量,以货币表示。但也有的则不能用货币形式表示,例如对环境保护的长远效益,对提高大众健康水平的作用,或对增强国防能力的作用等等。对这些非常重要的因素,只能进行定性的分析。因此,使用价值应从可定量的和不可定量的两方面予以衡量。

对技术方案进行评价时,不仅要计算分析可以用货币表示的成果,而且要分析那些不能用货币表示的成果 ;不仅要重视可以计量的成果,也要对那些非数量化效果进行分析。在有的情况下,非数量化效果甚至成为决定方案取舍的决定性因素。

## 二、经济效益的评价原则

### (一)技术、经济和政策相结合

某项技术是否要采用,并不完全取决于技术本身,而还要看其是否具有生产上的适用性和经济上的合理性,并且要分析它对国民经济发展的促进作用。此外,宏观上还要求它能符合国家技术政策和经济政策。对经济效益的评价应充分地考虑技术、经济和政策诸方面的效果。

### (二)宏观经济效益与微观经济效益结合

宏观经济效益指的是社会效益或国民经济效益,而微观经济效益则是指企业或项目本身的经济效益。一般情况下,两者是一致的,但有时也有矛盾。

在评价经济效益时，应使局部利益服从整体利益，选择宏观经济效益好的方案。

（三）短期经济效益与长期经济效益相结合

短期经济效益体现眼前的利益，长期经济效益应体现长远利益。在评价技术方案时，不仅要看到眼前的利益，也要分析和考察长远利益。只顾眼前利益，不符合社会的发展趋势，最终会葬送自己的利益，这样的技术方案不具有持久的生命力；只讲长远利益，人们得不到应有的眼前利益，会损害人们的积极性。因此，正确处理好短期经济效益与长期经济效益的关系是很重要的，是保证化学工业可持续发展的重要内容。

（四）定性分析和定量分析相结合

经济效益有些是可以定量化的，有的则不能定量化，因而在评价技术方案时，不仅要从定量方面去衡量其经济效益的大小，而且还要从定性方面分析经济效益的优劣。由于某些定性的效果往往也可以通过定量的数值指标反映出来，所以，定量分析比定性分析更加有效和重要。定量分析是定性分析的基础，定性分析又为定量分析指出方向，二者是相辅相成的。

## 三、技术经济指标体系

（一）技术经济指标体系

不同的技术方案各有其特点，由此造成技术经济评价的复杂性，从而也决定了考察技术方案指标的多样性。对技术方案应从不同的方面去比较、分析才能反映其全貌，全面地评价技术方案，为技术经济决策提供科学依据。因此，就应该采用多种技术经济指标，从技术和经济的不同角度反映技术经济活动的效果，所有的技术经济指标就构成了衡量经济效益的指标体系。这些指标体系是全面、客观地衡量技术经济方案经济效益的基本依据。

（二）技术经济指标体系的构成

评价经济效益的指标体系，按照其应用范围可分为财务评价技术经济指标体系和全社会的国民经济评价指标体系两类。

1.财务评价技术经济指标体系

财务评价技术经济指标体系，是对工程项目或技术方案进行技术经济评价的一系列指标。这些指标可分为如下几类。

(1)劳动成果类指标

这类指标反映采用技术方案或实施项目后可直接获得的有用成果,表征劳动成果的有数量指标、质量指标、产品品种指标以及时间因素指标等。

①数量指标　是表示技术方案在一定时间所能提供的产品或产值数量水平的指标。产量指标包括可以直接、具体地反映技术方案在一定时期内能提供的劳动成果的数量,即实物量指标,也包括价值量指标,例如工业企业总产值、工业净产值等。

②质量指标　是表示产品满足必要功能的程度。判别产品质量的优劣是看其是否符合国家和部门规定的质量标准。工业产品的质量通常包括性能、寿命、可靠性、安全性等要素。

③品种指标　是表示在基本功能相同的条件下,能满足社会各种特别需求从而在性能、形状等方面有明显差别的产品品种数量。例如化学肥料可分为氮肥、磷肥和钾肥,而氮肥又可进一步分为尿素、碳酸氢按、稀氨水等品种。产品品种的数量、新品种增加的速度等反映了一个国家技术水平和满足国民经济需要的程度。

④时间指标　是表示与时间因素紧密相关的指标,通常包括产品设计和制造周期,工程项目建设周期,使用年限,投资回收期,贷款偿还期等。

(2)劳动耗费指标

劳动耗费类指标可分为反映劳动消耗的指标和反映劳动占用情况的指标。这类指标可用实物量,也可用价值量表示。

①劳动消耗经济效益指标　主要有反映活劳动消耗的指标,例如劳动生产率指标,全员劳动生产率,以及反映物化劳动消耗的指标,如原材料消耗、燃料和动力的消耗、单位产品折旧等。

②劳动占用经济效益指标　主要有厂房和设备等固定产占用和原材料储备、在制品等流动资金的占用量。

(3)综合经济效益类指标

综合经济效益类指标反映了劳动收益与劳动耗费的相互比较。这类指标包括利润率、投资收益率等。

2.国民经济评价指标体系

(1)人均国民收入

人均国民收入是体现项目的社会经济效益的一项重要的综合指标，该指标从总体上反映了人民生活富裕程度和一个国家或地区经济发展水平和实力。

(2)社会劳动生产率

社会劳动生产率是指生产部门劳动者平均每人每年创造的国民收入，该指标综合地体现了全社会的劳动生产率，是反映国民经济效益的一项重要指标。

(3)社会积累效果

社会积累效果是指单位社会累积基金所新增加的国民收入额。社会积累效果的高低反映了社会积累基金使用效率的高低和经济效益的大小。

(4)国民收入物质消耗率

国民收入物质消耗率是指单位国民收入的物质消耗额，是反映社会物质消耗的一项重要的经济效益指标。

(5)能源利用效果

能源利用效果是指每消耗相当于 1 吨标准煤的能量所创造的国民收入，反映了项目对能源利用效果的一项重要效益指标。对于耗能大户化工行业，该指标尤为重要。

(6)资金利税率

资金利税率以单位资金所提供的利税总额，反映了社会资金的利用效果。资金利税率高，表明单位资金为社会提供较多的利税，即社会纯收入。所以，资金利税率是衡量项目国民经济效益很重要的指标。

(7)流动资金占用率

流动资金占用率是指单位国民收入占用的流动资金数额，它反映了建设、生产和流通领域的经营管理水平。但许多化工生产企业的生产周期较长，所以流动资金的占用率可能在客观上较其他行业高。

(8)固定资产交付使用率

固定资产交付使用率是指计划周期内建成投产并交付使用的固定资产投资额与同期固定资产投资总额之比，反映了固定资产投资后形成的固定资产的使用能力。固定资产交付使用率是衡量固定资产投资效益的一项综合经济效益指标。

由上可见，衡量经济效益的指标体系是由一系列各种指标构成。实际运用时，应根据技术方案或项目的特点，用一些最重要的指标来衡量其企业经

济效益和国民经济效益。

## 第二节　投　　资

### 一、投资的基本概念

一般来讲，投资是指人们一种有目的的经济行为，即以一定的资源投入某项计划，以获取所期望的回报。投资可分为生产性投资和非生产性投资，所投入的资源可以是资金，也可以是技术、人力或者其他形式如产品品牌、商标等。上述投资的概念是广义的投资。本书所讨论的是狭义的投资，即是指人们在社会经济活动中，为某种预定的生产、经营目的而预先支出的资金等。

在建设项目的技术经济分析、评价中，根据计算的范围和用途，可将投资分为几种，其构成也有所不同。主要有以下几种。

(一)建设项目总投资

建设项目总投资，是指建成一座工厂或一套生产装置、投入生产并连续运行所需的全部资金，它主要有固定资产投资、建设期贷款利息以及流动资金，三部分构成。对有的项目，还应包括固定资产投资方向调节税，如图 5－1 所示。

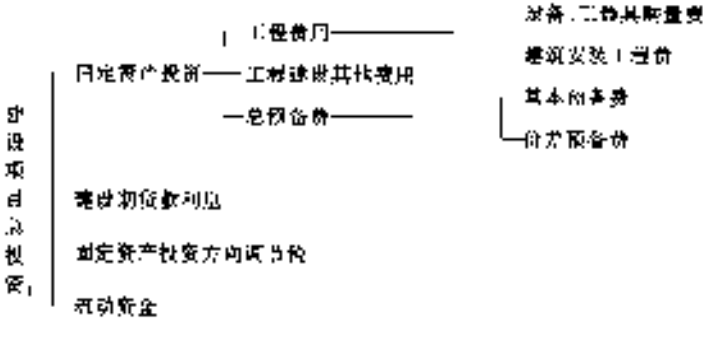



图 5－1　建设项目总投资构成

(二)固定资产投资

固定资产投资，是指按拟定的建设规模、产品方案、建设内容等，建成一

座工厂或一套装置所需的费用，包括设备、工器具购置费、工程建设其他费用和总预备费。

（三）固定资产投资方向调节税

固定资产投资方向调节税，是国家为了引导和控制社会投资方向和规模，使其符合国民经济和社会发展规划和产业政策而采用的税收杠杆。对于限制投资的项目，将征收这种调节税。

（四）流动资金

流动资金是使建设项目生产经营活动正常进行而预先支付并周转使用的资金。流动资金用于购买原材料、燃料动力、备品备件，支付工资和其他费用，以及垫支在制品、半成品和制成品所占用的周转资金。在一个生产周期结束时，流动资金的价值一次全部转移到产品中，并在产品销售后以货币形式返回。从而流动资金在每一个生产周期完成一次周转。在项目寿命期内始终被占用，到项目寿命结束时，全部流动资金才能以货币形式回收。流动资金的构成如图 5－2 所示。

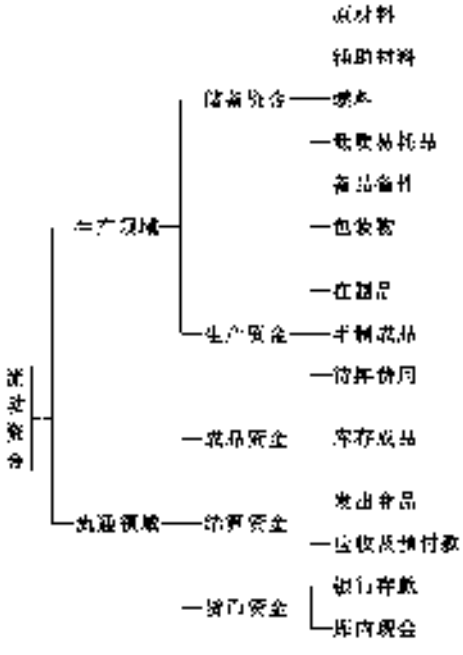



图 5－2　流动资金构成

按我国的有关规定，固定资产投资又可分为基本建设投资和更新改造投

资。基本建设投资,是指完成新建和扩建项目全部工作所需的资金,即包括从项目建设书的提出、可行性研究、勘察设计到施工、竣工、试车验收为止发生的所有费用。而更新改造投资是指用于现有企业已有设施进行技术改造和固定资产更新,以及相应的配套工程的投资。

## 二、项目资产

建设项目建成后将形成企业的资产,它是企业从事生产经营活动的物质基础,并以各种形态分部或占用在生产经营的全过程。根据资本保全原则,当项目建成投产运营时,固定资产投资、固定资产投资方向调节税和建设期贷款利息将形成企业的固定资产、无形资产及延递资产三部分。

(一)固定资产

固定资产是指使用期限超过一年,单位价值在规定标准以上,并且在使用过程中保持原有物质形态的资产,包括房屋及建筑物、机器、设备、运输设备,以及其他与经营活动有关的设备、工具、器具等。

(二)无形资产

无形资产是指企业长期使用但没有实物形态的资产,包括专利权、商标权、土地使用权、非专利技术、商誉等。

(三)延递资产

延递资产是指不能全部计入当年损益,应在以后年度内分期摊销的各项费用,包括开办费等。

(四)固定资产价值

一般将项目建成后按有关规定核定的固定资产价值称为固定资产原值。按我国的现行规定,用基本建设贷款或基本建设拨款购建的固定资产,以建设单位交付使用的财产明细表中确定的固定资产价值为原值;而以专项拨款、专项基金和专用贷款购建的固定资产,以实际购建成本为原值;无形资产通常以取得该项资产的实际成本为原值。

## 三、固定资产投资的估算

固定资产投资费用的估算,是技术经济分析和评价的基础资料之一,也是投资决策的重要依据。在项目建议书阶段,不允许也不必要花费较多的时

间和精力去做详细的投资估算，可依据同类已有工厂的资料进行粗略的估算。在项目可行性研究阶段和初步设计阶段，可做较为详细的测算。下面将分别介绍几种常用的计算方法。

（一）单位生产能力估算法

如果拟建的工厂与已建成的工厂产品品种和生产工艺相同，可用已知工厂单位生产能力的投资费用为基础，估算拟建工厂的投资额。其估算公式为：

$$I_1 = \frac{I_2}{Q_2} \times Q_1 \tag{5-3}$$

式中　$I_1$——拟建工厂投资额；

$I_2$——现有工厂投资额；

$Q_1$——拟建工厂生产能力；

$Q_2$——现有工厂生产能力。

若拟建工厂的生产能力是已知同类工厂的两倍以上或不到其二分之一，这种方法不宜采用。另外，地区的差别也不能忽略。厂址位于未开发地区，其投资费可能比已开发地区多 25% ~ 40%，而在现有厂址基础上扩建，投资额则可能比全部新建少 20% ~ 30%。此外，由于通货膨胀的影响，不同年份的投资额应按物价变动率作适当的修正。

（二）装置能力指数法

拟建工厂与已知工厂的生产工艺相同，也可用下式估算拟建工厂的投资：

$$I_1 = I_2 \left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)^n \tag{5-4}$$

式中的 $n$ 称为规模指数，是一个经验数据。表 5-1 ~ 表 5-2 给出了一些装置和设备的规模指数。在没有文献可参考时，一般对于靠增加装置设备尺寸扩大生产能力的，可取 $n = 0.6 \sim 0.7$；靠增加装置设备数量扩大生产能力的，可取 $n = 0.8 \sim 1.0$；石油化工项目，通常取 $n = 0.6$。同时，也不能忽略物价变动的影响。

表 5－1　装置能力的指数

| 装置类别 | 指数 | 装置类别 | 指数 | 装置类别 | 指数 |
|---|---|---|---|---|---|
| 烧碱 | 0.40 | 硫酸 | 0.65 | 延迟焦化 | 0.45 |
| 氯气 | 0.40 | 尿素 | 0.68 | 乙烯 | 0.58 |
| 盐酸 | 0.68 | 合成氨 | 0.71 | 甲醛 | 0.55 |
| 氢气 | 0.75 | 硝酸铵 | 0.59 | 甲醇 | 0.71 |
| 氰化钠 | 0.71 | 磷酸铵 | 0.68 | 低压聚乙烯 | 0.67 |
| 过氧化氢 | 0.75 | 乙烯 | 0.70 | 高压聚乙烯 | 0.90 |
| 硝酸 | 0.58 | 丙烯睛 | 0.60 | 聚丙烯 | 0.70 |
| 氧气 | 0.68 | 催化裂化 | 0.55 | 氯乙烯 | 0.80 |
| 磷酸 | 0.60 | 催化重整 | 0.61 | 丁二烯 | 0.59 |

表 5－2　一些化工设备的规模指数

| 设　备 | 指　数 | 设　备 | 指　数 |
|---|---|---|---|
| 固体混合器 | 0.55 | 加热器 | 0.78 |
| 鼓风机(低压头) | 0.63 | 换热器(空冷) | 0.80 |
| 压缩机(离心式) | 0.80 | (管壳式,小型) | 0.45 |
| (往复式) | 0.40 | (管壳式,大型) | 0.75 |
| 离心机 | 0.55 | 泵 | 0.72 |
| 传送机 | 0.65 | 冷冻装置 | 0.72 |
| 干燥器(鼓型) | 0.38 | 贮槽 | 0.52 |
| (转型) | 0.80 | 容器 | 0.50 |
| (喷型) | 0.22 | 塔器(直径 5 米以下) | 0.55 |
| 蒸汽喷射器 | 0.52 | (直径 5 米以上) | 0.70 |
| 过滤器 | 0.57 | | |

### (三)费用系数法

费用系数法是以方案的设备投资为依据,分别采用不同的系数,估算建筑工程费、安装费、工艺管路费以及其他费用等。其计算式为:

$$K_{固} = [K_{设备}(1 + R_1 + R_2 + R_3 + R_4)] \times 1.15 \qquad (5-5)$$

式中　$K_{固}$——建设项目固定资产总投资额;

$K_{设备}$——设备投资额；

$R_1$、$R_2$、$R_3$、$R_4$——分别为建筑工程费用系数、安装工程费用系数、工艺管路费用系数以及其他费用系数，分别表示该项费用额相对于设备投资额的比值；

1.15——综合系数。

上式中投资额 $K_{设备}$ 的估算方法，一般是取各主要设备的现行出厂价之和，然后再乘以与次要设备、备品配件的投资及运杂费相关的附加系数，通常该系数可取为 1.2。

例 5－1　已知某化工项目的主要设备总出厂价费用为 300 万元。根据同类项目建设决算资料分析结果，知其建筑工程费用系数 $R_1 = 0.72$，安装工程费用系数 $R_2 = 0.15$，工艺管路费用系数 $R_3 = 0.35$，其他费用系数 $R_4 = 0.37$。试估算该化工项目的总投资。

解：设备投资额 $K_{设备} = 300 \times 1.2 = 360$（万元）

项目固定资产总投资为：

$$\begin{aligned} K_{固} &= [K_{设备}(1 + R_1 + R_2 + R_3 + R_4)] \times 1.15 \\ &= [360(1 + 0.72 + 0.15 + 0.35 + 0.37)] \times 1.15 \\ &= 1072(\text{万元}) \end{aligned}$$

（四）编制概算法

建设项目的一个阶段称为初步设计，编制概算法就是根据建设项目的初步设计文件内容，采用概算定额或概算指标、现行费用标准等资料，以单位工程为对象，按编制概算的有关规则和要求，分单项工程测算投资，最后汇总形成项目固定资产总投资。

编制概算法的计算依据较为详细、准确，是一种较精确的投资测算方法，应用最为广泛。该方法通常分以下几个步骤进行。

1.单项工程和单位工程的划分

单位工程是指具有独立施工条件的工程，如机修车间、某一幢宿舍楼等。而单项工程则是指具有独立设计文件，建成后可以独立发挥生产能力或产生效益的工程，如项目建设中的各个车间、仓库、公用工程等。一项建设项目可以由两个或多个单项工程构成，每一个单项工程又由一个或若干单位工程组

成。例如宿舍工程是一个单项工程,每幢宿舍为一个单位工程。以单位工程为对象,分别进行建筑安装工程概算、设备及工器具购置概算。

2.编制设备工器具购置概算

设备工器具购置费由设备原价和运杂费构成。

(1)设备原价确定

在确定设备原价时,国产设备与引进设备有所不同,而标准设备和非标准设备的原价也不相同。

对于国产标准设备,其设备原价即是设备制造厂的交付价格或出厂价格。化工建设工程中,非标准设备的比重较大,对非标准设备的原价,一般可根据非标准设备的类别、材质、重量等按设备单位重量规定的估价指标计算,或者对于施工现场制作的非标准设备,按照全国统一安装工程预算定额第16册《非标准设备制作工程》和有关规定计算。

引进设备原价,一般由货价、国外运费、运输保险费、关税、银行财务费等组成。上述货价是指设备采购合同规定的设备价格。如果该货价是指到岸价,则已包括了国外运费和运输保险费,在计算引进设备原价时应扣除这两项费用。其他费用应按有关规定计算。

(2)运杂费

设备运杂费是指设备在国内的运输费用,包括运输费(含基本运费、装卸费、搬运费、保险等杂费)、货物包装费、运输支架费、设备采购手续费等。

设备运杂费可如下计算:

$$\text{设备运杂费} = \text{设备原价} \times \text{设备运杂费率} \tag{5-6}$$

式中的设备运杂费率,可参考《化工设计概、预算编制办法》中的有关规定,根据建厂所在地区不同,运杂费率有所差异。大多数3%~16%。

根据设计文件所给出的设备、工器具清单,逐项计算出其购置费,汇总可得单位工程的设备、工器具费用。

3.编制建筑安装工程概算

建筑安装工程费在建设工程造价的构成中占有重要的分量。为与计划、财务和统计部门数据一致,国家规定建筑安装费用由直接费用、间接费用、计划利润和税金等组成,如图5-3所示。

直接费用是指直接耗用在建筑安装工程上的各种费用,包括人工费、材

料费、施工机械使用费和其他直接费。其中的人工费是指列入概预算定额的直接从事建筑安装工程施工的生产工人的工资、工资附加费及劳保费等。材料费是指列入概预算定额的材料、构件、零配件和半成品的用量以及周转材料的摊销量，按相应的预算价格计算的费用。施工机械台班量按相应机械台班定额计算的建筑安装工程施工机械使用费。其他直接费用是指概预算定额分项定额规定以外的，而施工又需要的属于工程直接性质的费用，包括的内容可能较多，详见图 5－3。

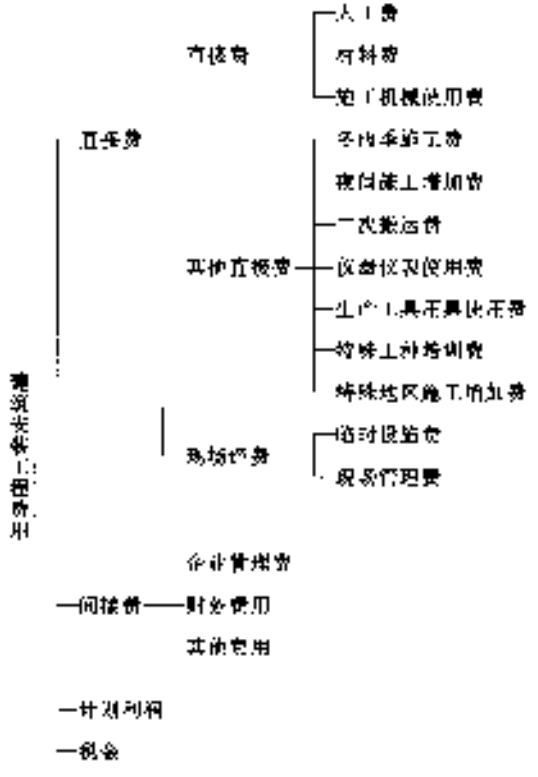



图 5－3　化工建筑安装工程费用构成

间接费用是建筑安装企业为了施工的组织和管理所需消耗的人力和物力的费用。它包括企业管理费、财务费用和其他费用。计划利润和税金，按现行有关规定计算。

依据项目方案所提出的建筑安装内容，逐项计算其费用，汇总可得单位工程的建筑安装工程费用。

4.编制单项工程概算和工程费用概算

将构成该单项工程的各单位工程的概算汇总,即可得单项工程概算。再将构成工程建设项目的各单项工程概算汇总,可得工程费用概算。

5.编制其他费用概算

工程建设其他费用,是指在建设工程总费用中,除设备、工器具购置费和建筑安装工程费用以外的一切费用。工程建设其他费用是设计概算的独立组成部分,不包括在单位工程设计概算内,不直接作为建筑安装工程的成本,但属于项目总费用不可缺少的部分。

工程建设其他费用包括土地、青苗等补偿费和安置补助费、耕地占有税和土地使用税、研究试验费、勘探设计费等,应根据项目建设的具体情况予以确定。

6.编制建设项目固定资产投资概算

由图 5 – 1 可知,建设项目固定资产投资,包括工程费用、工程建设其他费用以及总预备费。总预备费包括预备费和价差预备费。

预备费亦称基本预备费,是指在初步设计和概算中难以预见的工程和费用。价差预备费,是指由于工程建设期间设备、材料等价格上涨而发生的价差。

7.编制建设项目固定资产总投资概算

建设项目固定资产总投资除主要为固定资产投资外,还应包括建设期贷款利息以及固定资产投资方向调节税。这三项费用之和亦称为建设项目总造价。将前述已编制出的各项费用汇总,即得建设项目的全部固定资产投资。

## 四、流动资金的估算

流动资金是建设项目总投资的重要组成部分,是维持项目正常运营和产品流通的必不可少的周转用资金。流动资金的需要量估算,是指为使项目生产和流通正常进行所必须保证的最低限度的物质储备量和必须维持在制品与产成品量的那部分周转用资金,亦称为定额流动资金。在技术经济分析和评价中,对项目流动资金量的估算,主要是估算定额流动资金额。

估算流动资金的方法有多种,但可大致分为两类。一类是类比估算法,另一类是分项详细估算法。

(一)类比估算法

由于项目的流动资金需要量与项目的产业类别及产业特点有密切的内在联系,所以可以参照同类现有企业的流动资金占销售收入、经营成本、固定资产的比率以及单位产量占用流动资金的数额等,来估算拟建项目的流动资金需要量。属于此类的具体估算方法有多种,运用时需结合具体项目的情况和特点,选用适宜的估算方法。

1.按经营成本估算

$$\text{流动资金额} = \text{经营成本流动资金率} \times \text{经营成本} \tag{5-7}$$

经营成本流动资金率是指企业的流动资金额与年经营成本的比值。例如,对于我国矿山类项目和其他部分项目,其经营成本流动资金率可取为25%左右。

2.按建设投资估算

$$\text{流动资金额} = \text{固定资产投资流动资金率} \times \text{固定资产投资} \tag{5-8}$$

国内外大多数化工项目的固定资产投资流动资金率为12%~20%。

3.按销售收入估算

$$\text{流动资金额} = \text{销售收入流动资金率} \times \text{年销售收入} \tag{5-9}$$

我国化工行业的销售收入流动资金率一般较国外偏高,可取为15%~25%。

4.按生产成本估算

国内无可借鉴的新建项目时,可按生产成本估算:

$$\text{流动资金额} = \text{生产成本流动资金率} \times \text{年生产成本} \tag{5-10}$$

一般生产成本流动资金率可取为1.5~3个月的生产成本与年生产成本的比率。

(二)分项详细估算法

对建设项目的流动资金额需要进行比较详细估算时,可按照流动资产和流动负债各细项的周转天数或年周转次数来估算各细项的流动资金需要量。

按有关规定,可采用下述方式进行估算:

$$\text{流动资金额} = \text{流动资产} - \text{流动负债} \tag{5-11}$$

其中:

$$\text{流动资产} = \text{应收账款} + \text{存货} + \text{现金}$$

流动负债 = 应付账款

从而

$$\text{流动资金额} = \text{应收账款} + \text{存货} + \text{现金} - \text{应付账款} \tag{5-12}$$

$$\text{流动资金本年增加额} = \text{本年流动资金} - \text{上年流动资金} \tag{5-13}$$

构成流动资产和流动负债的主要部分可如下计算。

1.应收账款

应收账款是指企业销出商品,提供劳务等应收而尚未收回的本企业的资金,其计算式为:

$$\text{应收账款} = \frac{\text{年经营成本}}{\text{周转次数}} \tag{5-14}$$

其中:

$$\text{周转次数} = \frac{360}{\text{最低周转天数}} \tag{5-15}$$

2.存货

存货是指企业在生产经营过程中为耗用或销售而储存的外购原材料和燃料动力、备品备件、在制品及制成品等,各项计算式为:

$$\text{外购原材料和燃料动力费} = \frac{\text{年外购原材料和燃料动力费}}{\text{周转次数}} \tag{5-16a}$$

$$\text{在制品费} = \frac{\text{年外购原材料和燃料动力费用} + \text{工资及福利费} + \text{修理费} + \text{其他费用}}{\text{周转次数}} \tag{2-16b}$$

$$\text{制成品费} = \frac{\text{年经营成本}}{\text{周转次数}} \tag{5-16c}$$

$$\text{备品备件} = \frac{\text{年备品备件费}}{\text{周转次数}} \tag{5-16d}$$

3.现金

现金是指企业库存的现金,包括人民币和外币。其计算式为:

$$\text{现金} = \frac{\text{年工资及福利费} + \text{年其他费用}}{\text{周转次数}} \tag{5-17}$$

其中

年其他费用 = 制造费用 + 管理费用 + 财务费用 + 销售费用

-(工资及福利费 + 折旧费 + 维简费 + 修理费 + 摊销费

$$+\text{利息支出}) \tag{5-18}$$

4.应付账款

应付账款是指因购买原材料、商品或接受劳务等而应支付的款项或债务。其计算式为：

$$\text{应付账款} = \frac{\text{年外购原材料、燃料及动力费等}}{\text{周转次数}} \tag{5-19}$$

流动资金通常应在投产前开始筹集。为便于估算，按规定在项目建成投产运营的第一年就开始按达到产量设计的百分比安排同比例的流动资金，流动资金借款部分按全年计算利息。流动资金的利息应计入财务费用。

# 第三节　设备的折旧

## 一、折旧和折旧率

设备不可避免地发生有形磨损和无形磨损，造成其使用价值和价值的损耗。与原材料、燃料等消耗一样，这种损耗的价值以某种形式转移到产品中去，构成产品的成本。为了补偿设备磨损，应将转移到产品中去的这部分价值收回。但设备的价值不是一次全部转移，而是分次逐渐转移到产品中去的。在产品销售后，将分次逐渐转移到产品中去的价值回收称为折旧，亦称为基本折旧。设备折旧的资金称为折旧资金，主要用于设备的更新以及作为社会补偿基金。

在生产过程中，为了保证设备的正常运转，还要进行维护保养和大修理。也就是说，除了设备磨损的价值损耗外，还有额外的耗费。将转移到产品中去的额外耗费从产品价值中收回，称为大修理折旧。

## 二、折旧的计算方法

设备折旧既涉及产品的成本，又涉及设备更新的速度，因而，设备折旧是生产经营活动中一项很复杂而重要的工作。折旧的计算方法不少，下面仅介

绍常用的几种。

(一)直线折旧法

该方法是在设备的折旧年限内,平均地分摊设备损耗的价值,即假定设备的价值在使用过程中以恒定的速率降低。折旧费的计算公式为:

$$D = \frac{P - S}{n} \tag{5-20}$$

式中 $D$——设备年折旧额;

$P$——设备原值;

$S$——设备残值;

$n$——设备折旧年限。

由式(5-20)可导出折旧率 $r$ 的计算公式:

$$r = \frac{P - S}{nP} \tag{5-21}$$

若残值 $S$ 可以忽略不计,上式简化为:

$$r = \frac{1}{n} \tag{5-22}$$

可见,折旧率可以用折旧年限的倒数来估算,设备的折旧年限在我国通常是由主管部门根据设备分类、企业的承受能力以及设备更新的速度等因素规定的。化工设备的折旧年限可参阅有关的资料。

(二)年数总和法

该方法假定折旧额随着使用年数的增加而递减。它是根据折旧总额乘以递减分数来确定折旧额的。因而,第 $t$ 年的折旧额为:

$$D_t = \frac{n + 1 - t}{0.5(n + 1)_n} \tag{5-23}$$

第 $t$ 年的折旧率为:

$$r_t = \frac{n + 1 - t}{0.5(n + 1)n} \tag{5-24}$$

式中 $D_t$——第 $t$ 年的折旧额;

$r_t$——第 $t$ 年的折旧率。

上式中的分母 $0.5(n + 1)n$ 是使用期年数总和。

### (三)余额递减法

这种方法也叫定率法,是按固定的折旧率与各年固定资产的净值之乘积来确定该年的折旧额。设折旧率为 $r$,则各年折旧额为:

第 1 年　$D_1 = rP$

第 2 年　$D_2 = r(1-r)P$

第 3 年　$D_3 = r(1-r)^2 P$

第 $t$ 年　$D_t = r(1-r)^{t-1} P$　　(5-25)

式(5-25)是余额递减法的通式。根据以上过程,可导出余额递减法的折旧率为:

$$r = 1 - \sqrt[n]{\frac{S}{P}}　　(5-26)$$

由上式可见,余额递减法的折旧率以及折旧额的计算与设备的残值 $S$ 有关,并且残值不能为零。有时为简便起见,可用直线折旧法的折旧率取代余额递减法的折旧率。例如,用式(5-22)算出折旧率 $r$ 后,取 $2r$ 代入式(5-25),进行折旧额计算,这种方法又称为双倍余额递减折旧法。折旧率还可取为 $1.25r$ 和 $1.5r$ 等,可根据具体情况决定。

## 三、各种折旧方法的比较

折旧的计算方法根据其主要特点,基本上可以分为三种:

第一种是平均分摊法,通常称为直线法,是在设备使用年限内,平均地分摊设备的价值。我国目前大都采用这种方法。

第二种是加速折旧法,其基本思想是在设备使用初期提取的折旧额比后期多,逐年递减。由于递减的方式不同,又有年数总和法、余额递减法以及双倍余额递减法等。以上两种方法计算简便,但都未考虑资金的时间价值。

第三种是复利法,它考虑资金的时间价值,有年金法、偿债基金法等。在国内目前很少应用,故本书介绍从略。

例 5-2　有一设备原值 10000 元,估计残值为 2000 元,使用期限为 5 年。试分别用下述方法算出各年的折旧额及折旧率。

(1)直线折旧法;(2)年数总和法;(3)余额递减法。

**解：(1)直线折旧法**

**由式(5－20)，可算出各年的折旧额均为：**

$$D = \frac{P - S}{n} = \frac{10000 - 2000}{5}$$

$$= 1600(\text{元})$$

**各年折旧率为：**

$$r = \frac{P - S}{nP} = \frac{10000 - 2000}{5 \times 10000}$$

$$= 0.16$$

**(2)年数总和法**

**由式(5－23)和式(5－24)，可算出各年的折旧额和折旧率分别为：**

**第 1 年：**

$$D_1 = \frac{n + 1 - t}{0.5(n + 1)n}(P - S)$$

$$= \frac{5 + 1 - t}{0.5(5 + 1)5}(10000 - 2000)$$

$$= \frac{6 - t}{15} \times 8000$$

$$= 2667(\text{元})$$

$$r_1 = \frac{6 - 1}{15} = 0.333$$

**第 2 年：**

$$D_2 = \frac{6 - 2}{15} \times 8000 = 2133(\text{元})$$

$$r_2 = \frac{6 - 2}{15} = 0.267$$

**其余各年的折旧额和折旧率用同样的方法计算出，列于表 5－3 中。**

**表 5－3　用三种折旧方法计算的各年折旧额及折旧率**

| $t$ 年末 | 直线法 | | 年数总和法 | | 余额递减法 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 折旧额/元 | 折旧率(%) | 折旧额/元 | 折旧率(%) | 折旧额/元 | 折旧率(%) |
| 1 | 1600 | 16.0 | 2667 | 33.3 | 2752 | 27.5 |
| 2 | 1600 | 16.0 | 2133 | 26.7 | 1995 | 27.5 |

| $t$ 年末 | 直线法 | | 年数总和法 | | 余额递减法 | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 折旧额/元 | 折旧率(%) | 折旧额/元 | 折旧率(%) | 折旧额/元 | 折旧率(%) |
| 3 | 1600 | 16.0 | 1600 | 20.0 | 1446 | 27.5 |
| 4 | 1600 | 16.0 | 1067 | 13.3 | 1048 | 27.5 |
| 5 | 1600 | 16.0 | 533 | 6.7 | 759 | 27.5 |
| 合计 | 8000 | | 8000 | | 8000 | |

(3)余额递减法

首先,由式(5－26)算出余额递减法的折旧率为:

$$r = 1 - \sqrt[n]{\frac{S}{P}} = 1 - \sqrt[5]{\frac{2000}{10000}}$$

$$= 1 - 0.725 = 0.275$$

代入式(5－25),计算出各年的折旧额为:

第 1 年:

$$D_1 = r(1-r)^{t-1}P$$

$$= rP = 0.275 \times 10000 = 2750(\text{元})$$

第 2 年:

$$D_2 = r(1-r)P$$

$$= 0.275 \times (1 - 0.275) \times 10000 = 1994(\text{元})$$

其余各年的折旧额用同样的方法计算出,列于表 5－3。

# 第四节　成本和费用

## 一、成本及费用的概念

### (一)产品成本的概念及构成

产品成本费用是在产品的生产和销售过程中所消耗的活劳动与物化劳动的货币表现。在财务评价中,通常以年为单位计算成本费用。产品成本费

用的高低,反映了投资方案的技术水平,也基本决定了企业利润的多少,它是一项极其重要的经济指标。实际的产品成本费用是发生在项目建成投产之后。在项目正式建设前计算出的产品成本费用,是为了提供技术经济分析,作为评价项目经济效益的依据之一。目前计算总成本费用有两种方法,即制造成本法和要素成本法。制造成本法计算较为复杂,但能反映不同生产技术条件下的产品成本,有利于对各部分成本进行分析 要素成本法则较简单,易于掌握。这两种方法各有其特点,它们的构成如图 5 – 4 所示。本书主要介绍制造成本法。

(二)制造成本

按制造成本法核算的产品成本,称之为制造成本,亦称生产成本。它是指在生产经营过程中为生产产品或提供劳务等实际消耗的直接材料、直接工资、其他直接支出以及制造费用等费用之和。

1.直接材料费

直接材料费包括以下两种。

(1)原材料

原材料包括主要原材料和辅助材料。主要原材料是指经过加工构成产品实体的各种物料,通常在化工产品成本中占有最大的比例 辅助材料是指虽不构成产品实体,但能直接用于生产,有助于产品形成,或使产品具有某些性能的物料,如催化剂、助剂等。

(2)燃料及动力

燃料指直接用于产品生产过程的各种固体、液体和气体燃料。动力包括直接用于生产过程的水、电、蒸汽、压缩空气等。化工是耗能大户,因此,燃料及动力的费用在化工产品成本中占有相当大的比重。

2.直接工资

直接工资包括直接从事产品生产人员的工资、奖金、劳保,以及按比例提取的其他补贴。

3.其他直接支出费用

其他直接支出费用包括直接从事产品生产人员的福利费等。

4.制造费用

制造费用是企业各生产单位如车间、分厂为管理和组织生产活动而开支

的各项业务费用和管理费用。制造费用包括车间固定资产折旧费、车间维修费和车间管理费。车间折旧费是指按规定对属车间拥有管理的全部固定资产所提取的基本折旧费；维修费是指中、小修理费；管理费包括车间管理人员工资及附加费、劳动保护费、分析化验费、低值易耗品购置费等。制造费用相当于以往成本计算中的车间经费。

上述的直接材料费、直接工资和其他直接支出费用等都是生产及直接费用，直接计入产品制造成本或生产成本；而制造费用是间接费用，应按一定的标准分配后计入产品制造成本。

5.副产品收入

副产品是指在生产主要产品的同时附带生产的、具有一定经济价值的非主要产品，这是化工生产的一个重要特点。副产品回收的净收入，应从主产品成本中扣除。

在项目技术经济评价和分析中，制造成本或生产成本可计算如下：

$$\text{制造成本(生产成本)} = \text{原材料费} + \text{燃料及动力费} + \text{工资及福利费} + \text{制造费用} - \text{副产品收入} \quad (5-27)$$

(三)费用的概念及构成

费用是指建设项目在生产经营活动中除生产成本以外的其他支出，包括管理费用、财务费用和销售费用等，这些亦统称为期间费用。

1.管理费用

管理费用是指企业行政管理部门组织和管理全厂生产经营活动中支出的各项费用，包括企业管理人员的工资及附加费、办公费、职工教育经费、劳动保险费、待业保险费、审计费、排污费、土地使用费、无形资产摊销、开办费摊销、业务招待费、坏账损失、存货亏损以及其他的各项管理支出。管理费用包括的细项较多，在项目可行性研究阶段，可根据现有企业或类似项目情况，按其占总成本的一定比例估算。

2.财务费

财务费是指企业为筹集生产经营所需资金而发生的各项支出，包括贷款的利息支出、汇兑损失、金融机构手续费、调剂外汇手续费，以及为筹集资金而支出的其他财务费用。

3.销售费

销售费是指企业销售产品和促销产品而发生的费用支出，包括运输费、包装费、广告费、保险费、委托代销费、展览费，以及专设销售部门的经费，例如销售部门职工工资、福利费、办公费、修理费等。

在我国的财务管理中，管理费、财务费及销售费，作为期间费用不计入产品成本，而直接计入当期损益，直接从当期收入中扣除。

（四）总成本费用和经营成本

1.总成本费用

总成本费用，是指建设项目在一定时期（一年）为生产和销售产品而支出的全部成本和费用。其计算式为：

$$\text{总成本费用} = \text{制造成本} + \text{管理费用} + \text{财务费用} + \text{销售费用} \quad (5-28)$$

在计算总成本费用时，应扣除消耗的原材料中的自产自用部分，避免重复计算。

2.经营成本

经营成本，是指建设项目的总成本费用扣除固定资产折旧费、摊销费用、贷款利息以后的成本费用。其计算式为：

$$\text{经营成本} = \text{总成本费用} - \text{折旧费} - \text{摊销费} - \text{贷款利息} \quad (5-29)$$

需要指出的是，经营成本是为便于进行建设项目的技术经济分析和计算，以及进行项目财务评价而设置的一种产品成本的形式，与企业财务会计中的产品总成本有所差异。图 5-4 给出了总成本费用、经营成本、制造成本（生产成本）等相互关系和主要构成。

## 二、固定成本与可变成本

产品成本费用根据其与产量变化的关系，可分为固定成本和可变成本，有时亦称固定费用和可变费用。

（一）固定成本

固定成本，是指在一定生产规模范围内，总成本费用中不随产品产销量的增减而变化的那部分成本费用，如图 5-4 所示。就产品成本的总额而言，固定成本是不随产量变化的，但将该部分成本分摊到单位产品中，则单位产品的固定成本是可变的，并与产品产量呈反比变化。

### (二)可变成本

可变成本亦称之为变动成本,是指产品成本费用中随产品产销量变化而变动的成本费用。一般包括构成产品实体的原材料费、燃料及动力费、计件工资及福利费等 ;催化剂要根据具体情况,计入固定成本或可变成本。可变成本显著的特点是其成本总额与产量的增加或降低成比例地变化。但对单位产品而言,这部分成本则与产量多少无关,是固定的。

有些成本费用介于固定成本和可变成本之间,称为半可变成本或半固定成本。例如化工生产中的一些催化剂的活性与产品的产量有关,但也与催化剂本身寿命周期有关。从而催化剂的费用不与产量成比例。通常也可以将半可变成本进步分解为固定成本和可变成本两部分,所以产品总成本费用仍可划分为固定成本和可变成本。

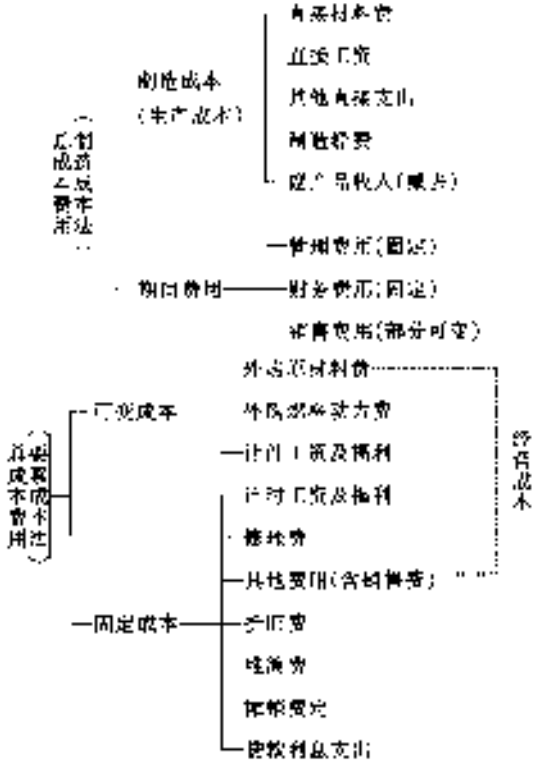



图 5 – 4　两种总成本费用、经营成本、固定成本及可变成本的构成

将产品成本费用区分为固定成本和可变成本,可计算达产期各年的成

本,以及对项目进行盈亏平衡分析等,在项目技术经济分析和评价中有重要的作用。图 5-4 也给出了产品成本费用中的固定成本和可变成本的构成。

## 三、成本、费用的估算

### (一)直接材料费

1.原材料费

原材料费可如下计算:

$$C_M = \sum_i^n Q_i P_i \tag{5-30}$$

式中 $C_M$——原材料总费用;

$Q_i$——第 $i$ 种原材料消耗定额;

$P_i$——第 $i$ 种原材料单价;

$n$——原材料种类数。

外购原材料价格一般为其出厂价另加到厂的运杂费,即:

$$\text{原材料价格} = \text{出厂价} + \text{运输费} + \text{装卸费} + \text{运输损耗} + \text{库耗} \tag{5-31}$$

如果所用原材料是直接进口,则

$$\text{原材料价格} = \text{到岸价格} + \text{关税} + \text{产品税} + \text{国内运杂费} \tag{5-32}$$

2.燃料及动力费

该项费用的计算与原材料费类似,即:

$$C_P = \sum_i^n Q_i P_i \tag{5-33}$$

式中 $C_P$——燃料及动力费;

$Q_i$——第 $i$ 种燃料及动力的消耗定额;

$P_i$——第 $i$ 种燃料及动力的单价;

$n$——燃料及动力的种类数。

需要指出的是,燃料及动力的单价因来源、品质不同而有很大的差异。如蒸汽有自备专用锅炉和废热锅炉之别,也有高、中、低压蒸汽之区别,它们应分别估算和计价。

### (二)直接工资

直接工资包括直接从事生产人员的工资、津贴及奖金等附加费,可按下

式计算：

$$C_W = \frac{C}{Q}N \tag{5-34}$$

式中　$C_W$——生产工人工资及附加费；

$C$——生产工人年平均工资和附加费；

$Q$——产品年产量；

$N$——工人定员。

(三)其他直接支出费用

其他直接支出费用主要是福利费，按有关现行规定，可按直接工资总额的14%计取。其计算式为

$$C_F = 14\% \times C_W \tag{5-35}$$

(四)制造费用

该项费用类似车间经费，一般为基本折旧费、维修费和其他费用构成。折旧费按有关方法如直线折旧法计算；维修费按固定资产原值的比率如从4%计取，或者按基本折旧额的比率如50%提取；其他费用也可按而可按基本折旧额的一定比率计取。此外，制造费用也可按直接材料费、直接工资及其他直接支出费用总额的一定比例计取。通常该比例为15%～20%，即：

$$\begin{aligned}\text{制造费用} &= (\text{直接材料费} + \text{直接工资} + \text{其他直接支出费}) \times (15\% \sim 20\%) \\ &= (C_M + C_P + C_W + C_F) \times (15\% \sim 20\%)\end{aligned} \tag{5-36}$$

(五)副产品收入

化工副产品的净收入应在主产品成本中扣除，其净收入可按下式估算：

$$\text{副产品净收入 } S_F = \text{销售收入} - \text{税金} - \text{销售费用} \tag{5-37}$$

由以上各项，可计算出产品制造成本或生产成本：

$$\begin{aligned}\text{制造成本(生产成本)} &= \text{原材料} + \text{燃料动力费} + \text{工资及福利} \\ &\quad + \text{制造费用} - \text{副产品收入} \\ &= (C_M + C_P + C_W + C_F) \times (1.15 \sim 1.20) - S_F\end{aligned} \tag{5-38}$$

(六)管理费

管理费用的多少，与企业组织管理形式、水平等有关。对于化工企业，可按下式估算：

$$管理费 = 制造费用 \times (6\% \sim 9\%) \tag{5-39}$$

(七)财务费

对建设项目,财务费主要是贷款利息,因而财务费可用贷款利息来估算。贷款利息的具体计算方法可参见本书第三章有关部分。

(八)销售费

销售费用各行业可能相差较大,对大多数化工企业,其销售费可按销售收入的一定比例估算。例如可计算如下:

$$销售费 = 销售收入 \times (1\% \sim 3\%) \tag{5-40}$$

分别计算以上费用后,产品的总成本费用可计算如下:

$$总成本费用 = 制造成本 + 总费用$$

$$= 制造成本 + 管理费 + 财务费 + 销售费$$

在对项目进行技术经济计算和分析时,为简便起见,总成本费用也可按下式计算:

$$总成本费用 = 原材料费 + 燃料及动力费 + 工资及福利费 + 修理费 + 折旧费 + 摊销费 + 利息支出 + 其他费用 \tag{5-41}$$

其他费用可按工资及福利费的 2 ~ 3 倍估算。如果有副产品净收入,应从上式中扣除该项收入。

技术经济分析中重要的参数经营成本可计算如下:

$$经营成本 = 总成本 - 折旧费 - 摊销费 - 利息支出$$

# 第五节　销售收入、税金和利润

## 一、销售收入

衡量生产成果的一项重要指标,是年销售收入或年产值。销售收入是产品作为商品售出后所得的收入:

$$销售收入 = 商品单价 \times 销售量 \tag{5-42}$$

在经济评价中,销售收入是根据项目设计的生产能力和估计的市场价格

计算的，是一种预测值。在进行项目的企业财务评价时，商品单价可采用现行市场价格；在进行国民经济评价时，应使用计算价格。

$$\text{年产值} = \text{不变价格} \times \text{产品产量} \tag{5-43}$$

在年产值中采用不变价格是为了消除各时期、各地区价格差异而造成产值不可比较的缺点。不变价格由国家有关部门定期公布。

## 二、税金

税金是国家依据税法向企业或个人征收的财政资金，用以增加社会积累和对经济活动进行调节，具有强制性、无偿性和固定性的特点。无论是盈利或亏损，都应照章纳税。税金是企业盈利的重要组成部分。与项目的技术经济评价有关的税种主要有增值税、城市维护建设税和教育费附加等。

### (一)增值税

增值税是以商品生产流通和劳务服务各个环节的增值因素为征税对象的一种税。增值税的计算公式为：

$$\text{增值税额} = \text{销项税额} - \text{进项税额} \tag{5-44}$$

其中

$$\text{销项税额} = \frac{\text{含税销售收入}}{1 + \text{税率}} \times \text{税率} \tag{5-45}$$

进项税是指企业购买各种物质而预交的税金，应从出售产品所交纳的增值税额中扣除。进项税额的计算为：

$$\text{进项税额} = \frac{\text{购入品的外购含税成本}}{1 + \text{税率}} \times \text{税率} \tag{5-46}$$

上述式中的税率即增值税率，按国家税制规定分为三个档次。第一档次是基本税率 17%，大多数化工企业适用于该税率；第二档次是低税率 13%，适用于某些农用化工产品，如饲料、化肥、农药、农用薄膜的生产和销售；第三档次是零税率，仅适用于出口货物。进项税是指纳税者或企业在购进原材料等时已支付增值税额，所以，应该从应交纳增值税额中扣除。

### (二)城市维护建设税

对于生产企业，其税额为：

$$\text{城市维护建设税额} = \text{增值税额} \times \text{城建税率} \tag{5-47}$$

城建税率因地而异，纳税者所在地为城市市区的是7%，县城、镇为5%，其他为1%。

(三)教育费附加

$$\text{教育费附加} = \text{增值税额} \times 2\% \tag{5-48}$$

(四)资源税

资源税是调节资源级差收入，促进企业合理开发国家资源，加强经济核算，提高经济效益而开征的一种税，征收对象是涉及自然资源开发利用的项目。目前，对原油、天然气、煤炭等的开发企业征收。表5-4列出了资源税的税目及税额幅度。

表5-4　资源税的税目及税额幅度

| 序　号 | 税　目 | 单位税额幅度 |
|---|---|---|
| 1 | 原油 | 8~30元/吨 |
| 2 | 天然气 | 2~15元/千立方米 |
| 3 | 煤炭 | 0.3~5元/吨 |
| 4 | 其他非金属矿原矿 | 0.5~20元/吨 |
| 5 | 黑色 | 2~30元/吨 |
| 6 | 有色金属矿原矿 | 0.4~30元/吨 |
| 7 | 盐 固体盐 | 10~60元/吨 |
| | 液体盐 | 2~10元/吨 |

资源税额的计算式为：

$$\text{资源税额} = \text{资源数量} \times \text{单位税额}$$

(五)所得税

所得税是对有销售利润的企业普遍征收的一种税。对国有大中型企业，税率一般为33%。所得税额应如下计算：

$$\text{所得税额} = \text{应纳税所得额} \times \text{所得税率} \tag{5-49}$$

## 三、利润

利润是劳动者为社会劳动所创造价值的一部分，是反映项目经济效益状况的最直接、最重要的一项综合指标。利润以货币单位计量，有多种形式和名称，其中有：

$$毛利润 = 销售收入 - 总成本费用 \quad (5-50)$$

（盈利）

$$销售利润 = 毛利润 - 销售税金 = 销售收入 - 总成本费用 - 销售税金 \quad (5-51)$$

（税前利润）

$$利润总额 = 销售利润 + 营业外收支净额 - 资源税 - 其他税及附加 \quad (5-52)$$

（实现利润）

$$税后利润 = 利润总额 - 所得税 \quad (5-53)$$

（净利润）

上述销售税金包括增值税和城市维护建设税；其他税及附加包括调节税、教育费附加等。

## 四、销售收入、成本、利润与税金之间的关系

如前所述，销售收入与成本等费用密切相关，企业的净收益（税后利润）与销售利润和税金相关，而税金额又以销售收入或销售利润等为计算依据之一。为了便于清楚它们之间的相互关系，可参见图 5－5。

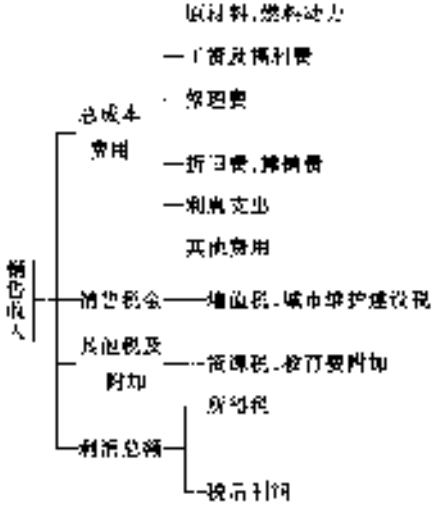



图 5－5　销售收入、成本、利润与税金的相互关系

# 第六章　化工工程项目的可行性研究

## 第一节　化工工程项目与经济的关系

化工工程项目的可行性研究是随着商品经济的高度发展而产生并发展起来的,它与经济体制密切相关。中国当前的经济改革,已从计划经济走向社会主义市场经济,这是中国经济体制的根本性变革,为做好项目可行性研究,应该对市场经济的基本规律,有一个初步了解。

市场经济规律是市场经济运行的客观基础。在市场经济运行过程中,市场配置资源的功能,归结起来是通过价值规律、供求规律、竞争规律三个相互联系的机制实现的。这三大基本规律支配着市场经济的运行。

(1)价值规律　价值规律是指商品的价值由生产该商品的社会必要劳动时间决定、商品的价格,即商品价值的货币表现由价值决定的规律。价值规律一方面要求按照在现有的社会生产条件下所耗费的平均劳动时间来决定商品的价值;另一方面要求在宏观上对社会劳动总时间在各种不同产品的生产之间进行合理配置,在微观上以最小的劳动消耗取得最大的劳动成果。价值规律是市场经济最基本规律。

(2)供求规律　供求规律是指在价值规律发挥作用的过程中,商品的供给和需求关系变动的必然性。市场上商品的供给与需求是经常变动的,由此形成了供与求从不平衡到平衡,又从平衡到不平衡的运动。这种供求关系的变化正是市场变化的核心,人们必须把握这种变化,依此调节社会资源在不同部门的分配,调节经济运行。

(3)竞争规律　商品生产和商品交换体现了商品生产者、经营者竞相获

取经济利益的竞争，这种竞争，必然引起商品价格波动，使社会必要劳动时间决定商品价值成为现实。没有竞争，就没有市场的发育和成熟。竞争规律要求商品生产者和经营者时刻兢兢业业，在竞争中求生存、求发展，不断进取，在竞争中实现优胜劣汰。

上述市场经济的基本规律，促使市场经济具有下述功能。

①资源优化配置功能。

②促进生产力发展功能。

③调整经济结构功能。

④优胜劣汰功能。

市场经济的功能也就是市场机制的功能，其优越性不仅表现在理论上，它的高效率和巨大作用，已被几百年来人类历史所证实。当代国际经济发展的现实也表明，市场经济体制是各国经济发展的基本途径。

市场经济在发挥积极作用的同时，也存在一些局限性，单纯的市场机制具有以下缺陷。

①容易出现严重的生产过剩。

②对国民经济的长期发展缺少安排。

③易产生垄断或过度竞争。

④对国防、医院、公办学校等也不能完全受市场价格调节。

易导致收入分配中的严重不均和两极分化现象。

由于上述市场经济的局限性，决定了政府对市场经济进行适当干预和宏观调控的必要性。现代的市场经济都是有政府调节的市场经济，政府调节是市场经济发挥其功能与作用的必要条件。因此中国当前实行的社会主义市场经济，即是在国家宏观调控下能更好地发挥计划和市场两种手段长处的市场经济，来促使中国经济快速、健康、持续地发展。

## 第二节　市场调查

中国经济体制改革已进入社会主义市场经济，产品的市场需求，是可行

性研究的主体,而市场调节功能的重要性也已经显示,竞争机制的引入必然要求产品做到供应及时、产销对路、产量适度。市场是生产的出发点和归宿,因此市场调查是一项必不可少的工作。市场调查的结果与拟建项目是否可行、生产规模应该多大的关系十分密切,市场调查的结果甚至可以决定一个工程项目的命运。

市场调查分为市场需求调查和市场竞争情况调查。

## 一、市场需求调查

市场需求调查可分为三个主要方面,它们是工业需求调查、消费者需求调查和贸易需求调查。

(1)工业需求调查　有些企业生产的产品是以生产资料的商品形式进入市场的,这些产品是另一些企业的原料、材料、设备或配件。例如,大型乙烯工厂所生产的乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯等产品是生产其他产品的基本有机化工原料。对这类产品的需求叫工业需求。工业需求常有比较稳定的企业间供求协作关系,并与工业生产计划及发展规划有关。所以对工业需求调查的对象是有关的工业公司、企业、行政管理机构和投资者。

(2)消费者需求调查　有些产品是为满足个人或家庭需要而生产的,这些产品就是消费品。消费品需求的决定性因素是个人消费者的购买力的大小,而购买力的大小又受国家总体经济状况、个人及家庭的收入、人口、人口结构、文化水平、年龄、就业前景和收入预期等诸多因素的影响。消费品需求的市场调查自然应面向广大的个人消费者,调查对象是众多的消费者人群,当被调查的人数很多时,通常是按随机统计原则选择调查对象的。

(3)贸易需求调查　贸易需求调查的重点是贸易出路。有些产品涉及到出口,或可以“以产顶进”,即原先该产品要进口,这个项目建成后,所生产的产品可以顶替进口,对这种情况的需求调查要作国际市场的估计。

市场需求调查需要专门的知识,调查人员需经过良好的训练,并需要一定的魄力。在国外,一般都有专门的代办机构,在国内常由承担可行性研究任务的设计中位或工程咨询机构与筹建单位一起,通过收集统计部门、信息部门的材料,以及通过进行工业需求调查、消费品需求调查、贸易需求调查工作,对产品的需求量及市场规模作出定量的描述。这些定量的描述包括以下

各项。

①当前实际需求量及其组成(总的和局部的)。

②工程项目在寿命期内关于市场(总的和局部的)需求量的规划。

③产品渗入市场的估计。

### 二、市场竞争情况调查

市场竞争情况调查实际上就是调查竞争对手的情况。对竞争对手的调查应从卜面几个方面进行。

(1)竞争对手的基本情况　竞争对手的产品的产量、满足需要的程度和这些产品的特点、声誉等。通过调查掌握竞争对手的情况,然后进行对比分析,确定本企业的竞争地位。

(2)竞争对手的竞争能力　竞争对手所拥有的资金数量,企业规模、技术素质、产品情况等。

(3)竞争对手开发新产品的情况。

(4)潜在的竞争对手的情况　与拟建企业有相同产品的企业的产品发展方向,转产企业的产品发展方向及竞争能力,现在还比较弱小的竞争对手迅速壮大的可能性等情况。

## 第三节　产品需求预测和预测方法

### 一、需求预测

所谓需求预测就是根据历史和现状的资料,对拟议中的产品在未来市场上的需求量及变化趋势作出具有较高可靠性水平的概率描述,预测的正确与否关系着拟建企业的兴衰成败,它是可行性研究工作主要的内容之一。对市场需求量的预测一般有以下几个步骤。

(1)确定目标　预测什么,是短期的、中期的还是长期的,要达到怎样的精确度。

(2)收集和分析资料　收集与预测对象有关的历史和现状资料,归纳整理,并对资料予以核实。

(3)制订预测模型　运用一种或几种预测方法建立数学模型,并利用已有的历史和现状资料通过计算确定模型中的有关参数(这些参数称为模型参数),从而得到预测模型。

(4)利用预测模型进行预测。

(5)进一步完善预测结果　当使用预测模型预测未来的需求量时,实际上是在假定未来按过去的规律发展,但未来未必都按过去的规律发展,因此,必需注意那些'促使未来不同于过去'的因素,并尽可能将这些因素换成数学概念,进一步完善预测结果,以提高预测的可靠性和准确性。

## 二、需求预测方法

需求预测的方法很多,在可行性研究中常用的且比较可行的几种需求预测方法有平均增长率法、回归分析法、专家调查法、指数平滑法、相互影响分析法等。本节仅简单介绍前三种预测方法。

### (一)平均增长率法

这是一种常用的迅速而粗糙的预测方法,它是根据已有的需求量统计资料计算出年平均增长率,并以此预测未来年份的需求量。

用 $t$ 表示统计终止年份,则第 $t$ 年需求量的计算公式为

$$Y_t = Y_0(1+R)^{t-1} \tag{6-1}$$

式中　$Y_t$——统计数字中的终年(即第 $t$ 年)需求量;

$Y_0$——统计数字中的首年需求量;

$R$——年平均增长率。

因此有:

$$R = (Y_t / Y_0)^{\frac{1}{t-1}} - 1 \tag{6-2}$$

例 6-1　某产品 1980 年至 1991 年各年需求量统计如下表,用平均增长率法预测 1997 年的需求量。

| 年份 | 1980 | 1981 | 1982 | 1983 | 1984 | 1985 | 1986 | 1987 | 1988 | 1989 | 1990 | 1991 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 需求量/$10^4 m^3$ | 380 | 430 | 470 | 500 | 616 | 690 | 530 | 545 | 650 | 610 | 658 | 692 |

**解** 按式(6－2)求出 1980 年至 1991 年 12 年间的平均增长率为

$$R = (692/380)^{\frac{1}{12-1}} - 1 = 5.6\%$$

由(6－1)式按平均增长率 5.6%求 1997 年的需求量的预测值,则有:

$$Y_{1997} = 692(1 + 0.056)^{1997-1991} = 960 \times 10^4 m^3$$

**(二)回归分析法**

此法常包括一元线性回归法和多元线性回归法。在回归分析法中,建立数学模型的基本法则是最小二乘法。

(1)一元线性回归法　在需求预测中,常以时间($x$)为横坐标,需求量($y$)为纵坐标,把历史上已发生的需求量数据描在直角坐标中,如图 6－1 所示。

从图 6－1 可以看出,总的趋势是需求量随着时间的推移上升,因此,应该利用已有的需求量随时间变化的数据,找出一条代表这种发展趋势的直线,然后把这条直线延长,就可以推算出未来时间的需求预测值,这就是一元线性回归法预测的基本思路。在一无线性回归中,这条趋势直线用下面的一元一次方程来表示,它是

$$Y = a + bX \qquad (6-3)$$

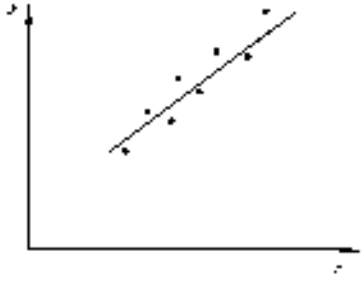


图 6－1　需求量与时间的关系

式中　$a$——直线的截距;

$b$——直线的斜率。

在一元线性回归中,$a$ 和 $b$ 是待定系数,把一元线性回归求出的待定系数 $a$ 和 $b$ 的值代入式(6－3)中,则得到趋势直线方程,此直线方程即为预测模型。

用 $y_i$ 表示各个时间需求量的历史数据(即实际值),用 $Y_i$ 表示直线上相应的估计值(即理论值),($y_i - Y_i$)就是某一时间需求量的实际值与理论值的差值,叫做"离差",按照最小二乘法的原则,这条趋势直线应能符合使各数据点的离差的平方和为最小,即

$$\sum(y_i - Y_i)^2 = \text{最小值} \tag{6-4}$$

将式(6-3)代入式(6-4)得

$$\sum(y_i - bX_i)^2 = \text{最小值}$$

令

$$\Phi = \sum(y_i - bX_i)^2 \tag{6-5}$$

则有 $\Phi = \text{最小值}$

根据多元函数极值原理,$2\Phi/2a =$ 和 $2\Phi/2b = 0$。

由 $2\Phi/2a = 0$ 得 $-2\sum(y_i - a - bX_i) = 0$,化简得到

$$\sum y_i - \sum a - \sum bX_i = 0 \tag{6-6}$$

由 $2\Phi/2b = 0$ 得 $2\sum(y_i - a - bX_i)(-X_i) = 0$,化简得到

$$\sum X_i y_i - a\sum X_i - b\sum X_i^2 = 0 \tag{6-7}$$

联解方程式(6-6)和式(6-7),可求得线性回归的待定系数 $a$ 和 $b$ 的值,把 $a$ 和 $b$ 的值代入式(6-3)即可得到趋势直线方程,也就是预测模型,然后就可以使用此预测模型进行预测了。

例 6-2　1982 年至 1986 年某产品的需求量如下:

| 年份 | 1982 | 1983 | 1984 | 1985 | 1986 |
|---|---|---|---|---|---|
| 需求量/万台 | 7.8 | 8.3 | 8.6 | 9.1 | 9.5 |

预测 1994 年的需求量。

解 为了计算方便,把 1984 年的 $X_i$ 值定为 0。

| 数据点 | 年份 | $X_i$ | $y_i$ | $X_1^2$ | $X_i y_i$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1982 | -2 | 7.8 | 4 | -15.6 |
| 2 | 1983 | -1 | 8.3 | 1 | -8.3 |
| 3 | 1984 | 0 | 8.6 | 0 | 0 |
| 4 | 1985 | 1 | 9.1 | 1 | 9.1 |
| 5 | 1986 | 2 | 9.5 | 4 | 19 |
| $\sum$ | | 0 | 43.3 | 10 | 4.2 |

把上表中的数据代入式(6－6)和式(6－7)得

$$43.30 - 5a - 0 \times 6 = 0$$

$$4.2 - 0 \times a - 10b = 0$$

解得　$a = 8.66, b = 0.42$

因此,趋势直线方程(即预测模型)为

$$Y = 8.66 + 0.42X$$

下面利用上述预测模型预测 1994 年的需求量。

按照本题使用的时间 $X_i$ 的序列,1984 年 $X_i = 0$,所以 1994 年 $X_i = 10$,将 $X_i = 10$ 代入趋势直线方程便得到 1994 年的需求量为

$$Y = 8.66 + 0.42 \times 10 = 12.86(\text{万台})$$

使用最小二乘法对已知数据进行回归时,对已知数据的点数有一定的要求,因为少量数据点回归得到的模型往往不能反映真实情况,导致模型的准确性不高。例 6－2 的已知数据点很少,本不足以得到理想的预测模型,只是作为如何用一元线性回归法作需求量预测的一个说明来使用而已,请读者理解这一点。

(2)多元线性回归法　事物只受一个因素影响的情况不多,更为常见的情况是受多个因素的影响,对这种情况,需要用多元回归分析法,如果需求量与各因素的关系接近线性关系,可用多元线性回归法求出预测模型。多元线性回归和一元线性回归一样,都是使用最小二乘法的原则,所不同的是一元线性回归所得到的线性趋势方程是一个一元线性函数(见(6－3)式),而多元线性回归所得到的线性趋势方程是一个多元线性函数。

(3)可以化为直线求解的曲线回归　在实际工作中许多变量之间的关系不一定是线性关系,遇到这类问题时,可根据经验或由统计数字绘图判断曲线的类型。有些非线性函数比较容易转换为线性函数(这个过程称为线性化),这时,可按转换成的线性函数用线性回归法处理,求出待定系数。比较常见的情况是把指数函数通过两边取对数将其线性化,例如指数函数 $Y = ae^{bX}$,两边取对数可得到

$$\ln Y = \ln a + bX$$

令　$Y' = \ln Y, A = \ln a$,则新函数为

$$Y' = A + bX$$

这是一个线性函数。

又如双曲线函数 $1/Y = a + b/X$

令 $Y' = 1/Y$，$X' = 1/X$，则得到如下新函数：

$$Y' = a + bX'$$

这是一个线性函数。

在需求预测中，当需求量和时间不呈线性关系时，可尝试是否可以转换为线性函数，如果可以的话，用线性回归分析法是方便的，若转换为线性函数误差太大，可直接使用非线性回归分析法求预测模型。

（三）专家调查法

专家调查法又称为德尔菲（Delphi）法，是美国兰德（Rand）公司发展出来的一种直观预测方法，在国内外广为使用，它适合于那些缺乏市场统计数据、市场环境变化较大，一般预测方法难以奏效的项目，特别是对新产品、新技术和新市场开拓的预测更为有效。

这种方法的特征是以信件的形式向专家直接征询意见，将其一致的意见汇总并加以有效利用，从而作出对未来的预测。专家调查法的第一个特点是“反馈”，整个征询意见的过程要经过多次反复，第二个特点是‘匿名”，专家只与预测组织者联系，彼此不见面，避免受心理因素干扰。

选择的专家应是有关方面具有多年工作经验、精通业务、判断能力强的专家，人数数十人到一、二百人均可，以能够集思广益为目标。

预测成果的定量处理用概率统计原理，此处略。

## 第四节　项目的拟建规模

### 一、生产规模大型化和单机化趋势

化工装置的投资费用和生产能力之间存在着下式所示的函数关系：

$$I_1 = I_2\left(\frac{C_1}{C_2}\right)^n$$

式中　$C_1$、$C_2$——分别表示其他条件相同而尺寸不同的两台设备或两套装置的生产能力；

$I_1$、$I_2$——分别为其对应的投资；

$n$——能力指数，一般在 0.6 左右。

根据上式，一台日产 100t 产品的设备，其设备投资并非为日产 50t 产品的设备投资的两倍，而是$(100/50)^{0.6} = 1.516$倍，所以单台设备或单条生产线的生产能力越大，分摊到单位产品的投资费用就越低，单位产品分摊的固定资产折旧和维修费用也越低，同时，操作人员和管理人员也不必按生产能力扩大的倍数增加。由于大型化具有如此优势，所以现在化工企业的设备大型化、单机化趋势很明显。合成氨厂已由 50 年代年产 5 万吨氨的规模发展到目前年产 30 万吨的规模（国外最近新建工厂，单套能力已达到年产 60 万吨规模）。而且单机化，只设一台年生产能力为 30 万吨氨的氨合成塔。又如，每吨乙烯生产能力的投资，年产 30 万吨乙烯厂比年产 11 万吨级乙烯厂几乎要少一半，因而各国乙烯工厂的规模普遍由 50 年代的 10 万吨级扩大到 70 年代的 30 万吨级，并出现 45 万吨级和 60 万吨级厂。但是，设备的大型化和单机化仍受到设备制造能力和工艺技术水平的限制。此外，大型单机和单系列生产线的可靠性要求高，任何一个环节发生故障都将导致全厂停车，并且要求有高素质的操作人员和设备维修人员以及严格的管理，这也是设备大型化和单机化的限制因素。

## 二、确定拟建规模需考虑的因素

拟建规模的确定受很多因素的影响，因此要在可行性研究中进行全面研究，综合分析和慎重比较才能做出正确决策。

需要考虑的因素一般有以下各点。

（1）国家、地区、部门、行业的经济发展计划　只有考虑到经济发展计划的要求，才能保证国民经济有合理的结构，才能与国家、地区、部门、行业的经济协调发展，取得良好的效益。

（2）市场需求情况　市场需求是决定生产规模的主要条件，因此，市场调

查结果及对市场的分析以及需求预测都是确定生产规模的重要依据。

(3)产品所处的生命期的阶段　这一点将在 6－4 一节中叙述。

(4)资源的情况　资源(煤、石油、天然气、矿石、水、电等)丰富、集中而价格低廉,且接近拟建厂址的,可以考虑建规模大的企业,资源储量不大又很分散的,宜建中、小型企业。

(5)产品的经济技术特点　对于大宗的、通用的化工产品,由于对它们的需求比较稳定,规模越大成本就越低,可以考虑较大的生产规模,炼油厂、乙烯厂、氮肥厂目前都有大型化的趋势;而一些精细化工产品,因产品的生命期短,市场需求变化快,规模宜小。

(6)设备的制造水平　如前所述,现代化工生产有大型化、单机化的趋势,但生产规模仍取决于设备的制造水平,设备的制造能力决定了化工生产装置规模的上限。如果设备制造水平跟不上,需要通过增加生产线条数来增大规模,那么就会失去规模的经济性。

(7)其他约制因素　资金的来源是一个制约性因素,因为资金的来源有限,因此牛产规模要以能和各种渠道提供的资金数量相适应而又不影响总的经济效益为原则来确定;另外,原料、辅助材料、能源、劳动力投入的可能性、土地条件、交通运输条件、环境保护要求、协作配套条件等等都是生产规模的制约性因素。

## 三、合理的经济规模

确定合理的经济规模的方法是用销售收入对固定费用、可变费用作图。图 6－2 为一个求解合理经济规模的图例。图中所需要的各个参数值应通过技术经济分析获得。

图 6－2 中销售收入线和总成本线的交点。4 和 $B$ 称为盈亏平衡点,在 $A$ 点和 $B$ 点,总成本等于销售收入,所以对应于 $A$ 点和 $B$ 点的生产规模是保本的生产规模,它是盈、亏的临界规模,生产规模小于 $A$ 或大于 $B$ 时企业将发生亏损。在 $A$ 和 $B$ 区间的生产规模是能盈利的生产规模,叫经济规模,所以,对应于 $A$、$B$ 两点的生产规模又叫经济规模界限。$A$ 点所代表的规模叫最小经济规模,因小于此值的生产规模位于亏损区,拟建生产规模一般不应小于此值。

图中 $M$ 点所代表的生产规模盈利最大，所以 $M$ 点代表的生产规模叫最优规模。

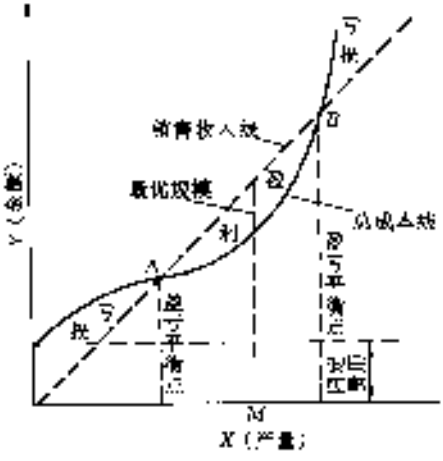



图 6－2　求解盈亏临界规模与最优生产规模的图例

然而，对于经济规模，也要根据具体情况具体对待。有时，某种产品需求量小，而最小经济规模比需求量大得多，若勉强适应经济规模则会增大投资，从而提高产品成本，反而不合算了。对于技术、装备已经定型化、系列化了的企业，如果为适应经济规模范围而需要对设备进行改造，则势必会付出较高的改造费用，或者为了适应经济规模范围而不能使用已有的通用设计和系列化的设备，将会增大设计费和设备制造费的投入，经济上可能反而不合算。

## 四、产品的“生命期”

在本节二中已经提到过，在确定项目的拟建规模时，要考虑产品所处“生命期”的阶段。其实，研究产品的“生命期”，其意义远不止于此。研究产品的生命期是产品经营活动的一个十分重要的内容，对于基本建设或技术改造项目的可行性研究，它也是一个十分重要的内容。

从新产品研制成功后投放市场到该产品因陈旧而被淘汰的时间称为产品的“生命期”，产品的生命期包括投入期、成长期、成熟期和衰退期等各个阶段，它们与市场需求的关系如图 6－3 所示。

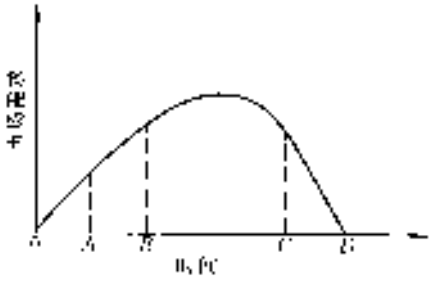


图 6－3　产品生命期与市场需求的关系

产品在其生命期的各个阶段的产量、成本、盈利情况如表 6－1 所示。

表 6－1　生命期各阶段的产量、成本和盈利之间的关系

| 序　号 | 发展阶段 | 增长趋势和特征 | 成　本 | 利　润 |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 投入期（*OA* 阶段） | 增长率不稳定，新产品刚投产，开始进入市场 | | |
| | 前期 | 亏损随产量增大而上升 | 成本高昂 | $<0$ |
| | 后期 | 亏损随产量增大而减少 | 成本上升缓慢 | $<0$ 或 $\geqslant 0$ |
| 2 | 成长期（*AB* 阶段） | 增长率 $>10\%$，大量进入市场，开始有微利收益 | 成本开始下降 | $>0$ |
| 3 | 成熟期（*BC* 阶段） | 增长率 $<10\%$，产量最大，销售量最多，盈利最大 | 成本最低 | $>0$ |
| 4 | 衰退期（*CD* 阶段） | 增长率急剧下降，产品开始陈旧化，处于被淘汰状态，盈利下降，甚至亏本 | 成本复升 | $>0$ 或 $<0$ |

对处于不同阶段的产品应采取不同的对策。对处于投入期的产品，投入资金可能有风险。若该产品是有成功希望的产品，可以投入必要的资金以期将来获利；但应属于产品开发、研究试验的项目。处于投入期的产品，是不适合列入基本建设项目的。对于处在成长期的产品，需求在增长，可以考虑投资建厂或对原生产厂进行技术改造，以求降低生产成本、增加利润和提高产品的竞争能力，如果获利可观还可以扩大生产能力。在成熟期，对产品的需求量比较稳定，处于获利的最好时机。这时重要的是扩大市场、加强销售，提高市场占有率。若市场占有率还很高，利润率也高，该产品仍可作为发展的重要产品，继续扩大生产；若利润率低，在短期内又无法提高市场占有率，则

该产品就不宜再发展。对于处于衰退期的产品，市场需求已逐步下降，就不宜再建新厂或扩大生产，甚至可以考虑重新选择投资方向。

产品‘生命期’各阶段的特性，在精细化工产品的生产上表现尤为突出。一个精细化工产品从进入市场到被淘汰，一般只有五年左右的时间。当产品处于成熟期时就不宜再建新厂，不然待厂建成投产时，该产品往往进入衰退期，工厂无利可图。因此，对精细化工产品来说，建厂时机选择得当是企业成败的关键因素之一。

显然，拟建规模的大小，甚至是否应该建厂都应当考虑该产品所处的生命期的阶段。

## 第五节　原料路线的选择

### 一、化学工业原料的多元化

所谓原料路线，就是制造产品选用什么做原料的问题，因为，对很多产品来说，可以用不同的原料制造出来。图 6－4 是化学工业中原料多元化的一个例子，它说明，同一产品可以由不同的原料制造，同一原料也可以制造出不同的产品。

### 二、原料路线在项目决策中的作用

项目原料路线的选择就是要在诸多不同原料路线的备选方案中，选择一个经济效益与社会效益均佳的方案，当然，这些方案应以既能满足项目的功能要求，又有实施的可能性为前提。

对化工项目来说，不同的原料路线要求不同的工艺流程，不同的化工设备，不同的操作条件，不同的产品精制要求，不同的自控要求和不同的安全要求，不同的‘三废’处理要求以及对燃料和动力的不同要求，这就是说，原料路线影响到拟建项目的技术方案，因而必然会对项目的投资、成本、利润等产生决定性的影响。

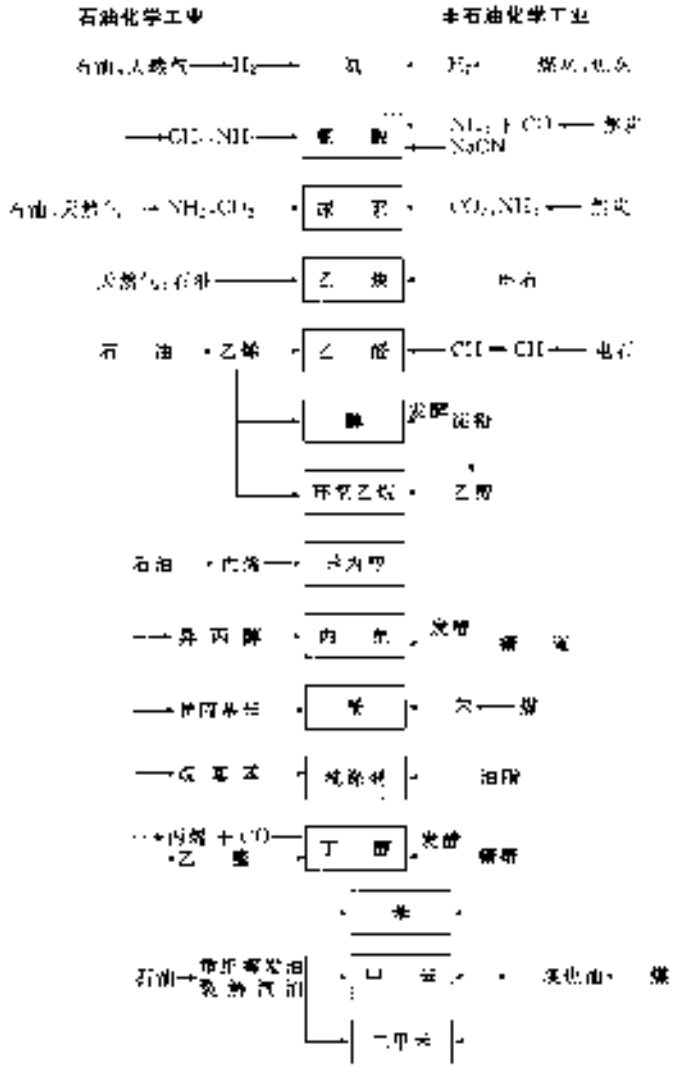



图 6－4　化学工业原料多元化示例图

以乙烯生产为例，裂解原料路线的选择决定了乙烯装置的投资大小和乙烯成本的高低。用轻烃为裂解原料时乙烯收率高、副产物少、工艺流程比较简单，故投资较少，而用重质原料时，乙烯收率降低，炉区设备要相应加大，原料还需要预处理，由于副产物多，分离设备就比较复杂，故投资增加，据有关资料报道，若以用乙烷做裂解原料的乙烯装置界区内投资为 100%，则丙烷为裂解原料时的相对投资为 123%，轻石脑油为裂解原料时相对投资为 134%，常压轻柴油为裂解原料时相对投资为 143%，以减压柴油作裂解原料

时相对投资为 149%，这些数字足以说明不同裂解原料路线对乙烯装置的投资的影响，不同的裂解原料对乙烯装置的操作费用也是有影响的，若以用乙烷做裂解原料时的操作费用为 100%，则丙烷做裂解原料时，其相对操作费用为 179%，轻石脑油为裂解原料的相对操作费用为 210%，可见用重质原料比用轻质原料的操作费用高。

原料路线的不同，有时也影响到厂址的选择，因为厂址的选择原则之一是要靠近原料产地。

原料路线对生态平衡，环境保护也有很大影响，例如以煤为燃料的火力发电站会产生大量的二氧化硫，烟尘和粉煤灰，而水力发电站则无此污染。

综上所述，原料路线的选择对项目的经济效益和社会效益都有重要的影响，是方案建立、项目决策中应该认真考虑的问题。

## 三、原料路线的选择原则

(1)原料来源的可靠性　化工生产过程大部分是连续的生产过程，原料数量及质量的稳定可靠地供应是进行正常生产的基本条件。要保证原料的可靠供应，必须落实具体供应渠道，在项目决策时应对供应部门或原料生产企业的供货能力作可靠的调查和预测，最好能达成供应协议或意向书。对大中型项目，原料供应还应纳入国家或地区的物资供应规划。

(2)尽可能选择当地或附近的原料　这样既可确保来源，又能减少运输费用和货运量。

(3)经济性　如前所述，原料路线影响到拟建厂的技术方案、厂址、环境保护等多个方面，从而对项目的投资、成本、利润产生影响。所以这里的‘经济性’是指采用不同的原料路线所造成的经济效果，而不能只看原料本身价格的高低。

原料路线的经济性随时间、地点、资源的情况而变化，特别是随着时间的推移、技术的进步，原料的经济性会发生大的变化。例如合成橡胶的原料路线，20～30 年代使用淀粉为原料制取乙醇，再从乙醇制取合成橡胶单体了二烯的原料路线是经济的，随着现代石油化工的发展，今天以乙醇为原料的原料路线已被淘汰，而以石油为原料，通过裂解制造了二烯的原料路线由于其经济合理性而被广泛采用。

(4)资源利用的合理性　这种合理性是从国民经济角度来考察的,因为国家的资源有限,有限的资源要用来获得好的经济效果。前些年曾有人计算过重油利用的合理性问题。重油是一种化工原料,可以通过加压部分氧化制造合成氨原料气,也可以经气化后制造沥青,还可以代替焦炉气做城市煤气。在这几种用途中,从计算结果看,以重油气化制沥青的方案得到的经济效果最佳。

## 第六节　工艺技术路线的选择

### 一、工艺技术路线选择的重要性

所谓工艺技术路线,就是把原料加工成为产品的方法,包括工艺流程、生产方法、工艺设备和技术方案等。工艺技术路线的选择就是要在各种可能的工艺技术路线中,经过比较确定一条效果最好的工艺技术路线为拟建项目采用。

工艺技术路线影响到项目的投资、产品的成本、产品的质量、劳动条件、环境保护等各个方面,因而决定了项目投资后的经济效益和社会效益。项目投资后的效益如何,其实是工艺技术路线选择的必然结果,能否选到好的工艺技术路线,是项目能否成功的关键,所以,工艺技术路线的选择是项目可行性研究工作的核心。

### 二、工艺技术路线的选择原则

(1)可靠性　工业企业的工艺技术路线必须是经过科学试验与大生产的检验证实是可靠的技术,不能把没有通过严格的科学鉴定的试验性工艺技术应用在生产性企业中。过去,中国曾有过根据通过鉴定的小型实验装置放大数百倍设计成工业装置而造成工程报废的失败教训,这是在选择工艺技术路线时没有高度重视所选路线的可靠性的结果。因此,可靠性是工艺技术路线选择的首要原则,无论方案多么先进,凡可靠性不高的方案在大生产中都不

能选用。

化工项目的工艺技术路线可靠与否，可从流程是否通畅、生产是否安全，工艺是否稳定，消耗定额、生产能力、产品质量和三废排放能否稳定可靠地达到预定指标等方面来判定。

在可行性研究中对工艺技术路线可靠性的评价，可以通过对已投产的同类项目进行现场考察，并搜集较长时间的实际生产数据来进行判断，不可只凭文献报道的资料、数据或口说无凭的介绍来决定。

(2)注意工艺过程所处的发展阶段　任何一种技术，包括化工工艺过程，像一个产品一们，都有一个寿命周期，有新生期，成长期，成熟期，衰退期各个阶段。处于新生期的工艺过程，往往刚刚工业化，技术指标比较先进，但还不成熟，有一定的风险；处于成长期的技术，成功的把握大，并在相当长的一段时间内能获得较稳定的经济利益，选择这样的工艺过程是比较理想的；处于成熟期的技术本身虽完善，很可靠，但已不算先进，新出现的技术可能成为它的竞争对手，甚至会被新的技术超过，所以，采用处于成熟期的工艺过程要尽快建成投产，尽快回收投资；至于处于衰退期的工艺过程，当然不宜采用。

(3)适用性　所谓适用性，指的是所选择的工艺技术路线要能够与具体环境相适应。

资源的适用，指所选用的工艺技术路线所要求的资源条件，在当时、当地能否获得满足，例如某化工企业选择的工艺路线需要大量的冷却水，如果当地无法得到足够的廉价的水源，只好作罢。

技术的适用，是指当时、当地对该项技术的接受能力以及该项技术与相关行业、相关技术体系的匹配程度。一项有先进技术的工艺过程，要求有较高素质的工人和管理人员来掌握，还要求有较高的维修技术和备品备件的配套能力，否则就不能发挥技术先进的优势，因此在可行性研究中，技术路线选择时一定要考虑当时、当地的具体条件。

(4)经济性　所选工艺技术路线是否具有经济性，首先应考虑投产后能否取得良好的经济效果，为了了解所选工艺技术路线能否取得好的经济效果，需要进行项目的经济评价，关于经济评价，将在 6－8 和 6－9 两节中详细讨论。

另外，还要考虑自身的经济承受能力，要选择财力能够达到的技术方案。

# 第七节　项目的财务规划

## 一、项目建设总投资估算

项目建设总投资通常由以下三部分构成：基本建设投资、生产经营所需要的流动资金以及建设期贷款利息。

(1)基本建设投资估算　基本建设投资估算要求的精确度视具体情况而定，有的项目刚刚开始设想，要求的精确度不高，只需要有一个粗略的数据，这时可以采用简捷的方法或用经验公式粗略地估算投资额，但当项目进入到最后决策阶段(例如详细可行性研究阶段)，要求投资估算和初步设计概算的出入不得大于 10%(国家计委计资[1984]1684 号文件)，这就要求有比较精确的估算数据，这时，需要像作设计概算那样，把各种费用分门别类地逐项进行估计，前些年，中国化学工业部在化工部范围内组织试行的设计概算法就属于这一类。

下面介绍设计概算法估算建设投资。

化工部规划部门于 1988 年专门制订了《化工项目可行性研究投资估算暂行办法》(以下简称《暂行办法》)，在此只作扼要介绍，详细情况可参阅化工技术经济，1988，(3)。

《暂行办法》规定：基本建设投资(在《暂行办法》中称项目建设总投资)是指拟建项目从筹建起到建筑、安装工程完成及试车投产的全部建设费，它是由单项工程综合估算和工程建设其他费用项目估算和预备费三部分组成。

单项工程综合估算，是指按某个工程分解成若干个单项工程进行估算，如把一个车间分解为若干个装置，然后对此若于个装置逐个进行估算。汇总所有的单项工程估算即为单项工程综合估算，它包括主要生产项目、辅助生产项目、公用工程项目、服务性工程项目、生活福利设施和厂外工程项目等。

工程项目其他费用，是指一切未包括在单项工程投资估算内、但与整个建设有关，并且按国家规定可在建设投资中开支的费用。工程建设其他费

用，包括土地购置及租赁费、迁移及赔偿费、建设单位管理费、交通工具购置费、临时工程设施费等等。

预备费是指一切不能预见的有关工程费用。

在进行估算时，要把每一项工程，按照设备购置费、安装工程费、建筑工程费和其他基建费等分门别类进行估算。由于要求精确、严格，估算都是以有关政策、规范、各种计算定额标准及现行价格等为依据。在各项费用估算进行完毕后，最后将工程费用、其他费用、预备费各个项目分别汇总列入总估算表。采用这种方法所得出的投资估算结果是比较精确的。

(2)流动资金的估算　在可行性研究中，把流动资金分为储备资金、生产资金和成品资金三部分，各部分的估算方法如下。

①储备资金估算　储备资金，包括必要的原料库存和备品备件两部分所需要的资金。

原料库存资金用下式估算：

$$\text{原材料费(元/t 产品)} \times \text{生产能力(t/a)} \times \frac{60}{365 \times 0.9}$$

备品备件资金一般可取基本建设投资的 5%。

②生产资金估算　生产资金，包括工艺过程所需催化剂和在制品及半成品的所需资金。

触媒所占资金，以整个项目所需的各种催化剂一次充填量的 50% 计算。

在制品及半成品的资金，在连续性生产时可不考虑半成品，至于间断生产的库存天数，要视生产周期的长短而定。一般估算如下：

$$\text{在制品的车间成本(元/t 半成品)} \times \text{生产能力(t/a)} \times \frac{\text{库存天数}}{365 \times 0.9}$$

③成品资金估算　成品的库存日期一般取 10 天，如运输及销售条件差可适当增加，成品资金可按下式估算：

$$\text{产品的工厂成本(元/t 产品)} \times \text{生产能力(t/a)} \times \frac{\text{库存天数}}{365 \times 0.9}$$

在缺乏足够数据时，流动资金也可按固定资金的 12% ~ 20% 估计。

汇总基本建设投资和流动资金及建设期贷款利息之和即为工程项目建设的总投资。

## 二、产品成本的估算

(1)成本的构成　如图 6－5 所示。

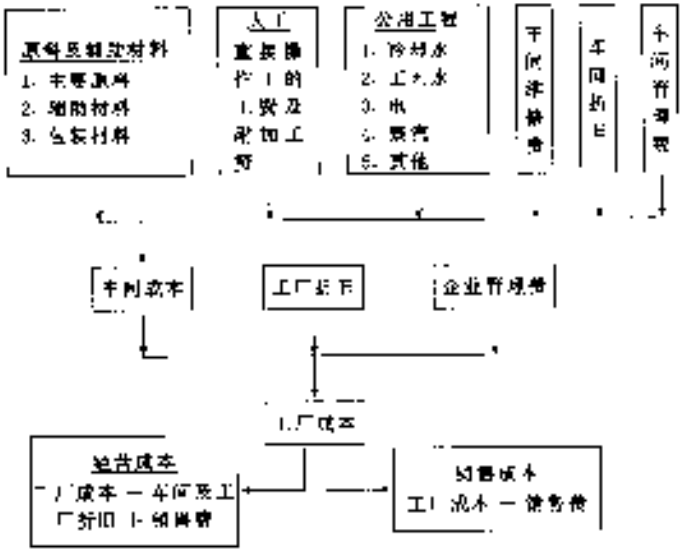


图 6－5　国内可行性研究中成本的构成

在化工生产过程中,往往在生产某一产品的同时,还生产一定数量的副产品,这部分副产品应按规定的价格计算其产值,并从上述工厂成本中扣除。

此外,有时还有营业外的损益,即非生产性的费用支出或收入,如停工损失、三废污染超标赔偿、科技服务收入、产品价格补贴等等,都应当计入成本(或从成本中扣除)。

(2)固定成本和可变成本　在技术经济分析和经济评价中,会遇到可变成本和固定成本。可变成本,指在产品总成本中随产量而变化的那部分费用,例如原料,计件工资制的工人工资等按产量变化成比例变化的费用和随产量不成比例变化的费用如某些动力费、运输费等,总趋势是产量增加、可变成本增大。

固定成本,指在产品总成本中,在一定的生产能力范围内,产量发生变化而相对不变的费用,例如在一定规模的生产能力范围下,无论生产是满负荷还是只有百分之几十的负荷,固定资产折旧费、车间经费及属计时的生产工人工资等总是固定不变的。

## 三、折旧的概念

折旧是固定资产折旧的简称。基本建设投资中绝大部分形成固定资产。能形成固定资产的必须同时具备两个条件：使用年限在 1 年以上和其价值在限额以上。

这部分固定资产在使用过程中，发生两种类型的磨损，即机械磨损和精神磨损，机械磨损又称有形磨损，也称物质磨损。这是由于在生产运行中，受各种生产因素和自然因素而引起的磨损，例如机器设备的被腐蚀、磨蚀等，这种磨损在化工生产过程中是经常发生的。精神磨损又称无形磨损，这是由于技术进步的结果，使生产同类型机器设备所需费用下降，或者由于产生了新的更有效的机器设备而引起原有固定资产的贬值。所以折旧就是将固定资产这两种磨损的价值转移到产品的成本中去，折旧费就是这部分转移价值的货币表现，折旧基金也就是对上述两种磨损的补偿。

折旧费估算方法很多，但是，不管哪一种方法，估算中主要都涉及三个因素，即总固定资产原值、残值（指净残值）和折旧年限。中国规定固定资产折旧计算中采用平均年限法（即直线法），并于 1985 年 4 月由国务院发布国营企业固定资产折旧试行条例。限于篇幅，此处不介绍折旧的估算方法，可参阅有关资料。

# 第八节　财务评价

## 一、资金的时间价值

### （一）资金时间价值的概念与衡量尺度

一定量的资金投入经济活动一段时间后会产生增值，例如参加银行储蓄可以取得利息，投资办企业或从事商业活动可获得收益，某一时间的 10 万元与 10 年后的 10 万元显然不是等值的。这样，客观上必然存在一个资金随时间增值的速率，用来作为不同时间点资金价值的换算率，这种换算率就是计

算资金时间价值的尺度,这样的尺度有银行利率和动态投资收益率。

当资金所有者决定把该资金投放于某一工程项目时,就必须放弃利用该资金于其他方面去获利的机会(例如他不再可能放在银行里获取利息),投资者希望该工程项目的动态投资收益率至少要大于银行利率,因为存入银行可稳拿利息,而投入企业则要承担一定的风险。

在资本主义社会中,由于自由竞争和价值规律起着充分的作用,各部门、各行业之间有一个平均的动态投资收益率,而银行利率就在接近该平均动态投资收益率上下浮动,因此,各行业普遍采用银行利率作为计算资金时间价值的尺度。中国现行的银行利率带有一定的政策性,用它为尺度不能充分反映资金的时间价值。在社会主义条件下,各行业要有计划按比例发展,所以在国民经济各部门各行业之间并不存在平均的收益率,而且资金在各部门发挥的经济效益也是不同的,为此,应由各主管部门来规定各自的标准投资收益率作为衡量的尺度。

(二)计算资金时间价值的方法

(1)单利法　在资金运动过程中,只考虑原始投入的资金(本金)生利息,而利息不再生利息的计算方法叫单利法。

单利法的利息计算公式为:

$$I = Pni$$

式中　$n$——计算周期数;

$P$——本金;

$i$——利率。

$i$ 的涵义为每个计息周期本金增值的百分数。

用单利法求 $n$ 计算周期末的本利和的公式是

$$S = \mathrm{P}(1 + ni) \tag{6-8}$$

式中　$S_n$——$n$ 计算周期末的本利和。

(2)复利法　资金在运动过程中,不仅本金生利息,此利息在下一个计算周期中转化为本金,也生利息的计算方法叫复利法,显然,复利法比较客观地体现了资金的时间价值。

例 6-3　存款 100 元,年利率 10%,按复利计息,第 3 年末的本利和为多

少？

解 参看下表

| 计息期/年 | 年初本利和/元 | 年末利息/元 | 年未本利和/元 |
|---|---|---|---|
| 1 | 100 | $100\times0.1=10$ | $100(1+0.1)=110$ |
| 2 | 110 | $110\times0.1=11$ | $100(1-0.1)^2=121$ |
| 3 | 121 | $121\times0.1-12.1$ | $100(1+0.1)^3=133.1$ |

一次支付复利终值(即第 $n$ 计算周期末本利和)与本金、利率、计息周期数(一般以年为单位)的关系如下式所示：

$$S_n = P(1+i)^n \tag{6-9}$$

此公式称为复利终值公式。

(三)几个术语的含义

(1)时值与等值　一定量的资金在运动过程中某一时刻的价值称为时值,而等值则是指不同时点的绝对值不等的金额,却具有相等的时间价值,例如,年利率为 10%时,今天的 100 元,一年后就达到 110 元,这 110 元就是今天的 100 元在一年以后的时值,就其价值来看,这两者是相等的。当年利率为 10%时,下列的资金其数额不同却具有等值：

| 1991 年 8 月 1 日 | 1992 年 8 月 1 日 | 1998 年 8 月 1 日 |
|---|---|---|
| 90.91 | 100 元 | 177.16 元 |

(2)贴现与现值　将资金在运动过程中某一时刻发生的金额折算成现在时刻的价值,这种折算过程叫做贴现,或称折现,而经折算得出的现在时刻的金额值就叫做现值。

上面曾提到过复利终值公式 $S_n=\mathrm{P}(1+i)^n$,把 $S_n$ 视为资金运动过程中某一时刻的金额,而把 $P$ 视为现在时刻的金额(即现值),则下面的公式可作为折现(贴现)公式使用：

$$P = S_n \times \frac{1}{(1+i)^n} \tag{6-10}$$

上式作为贴现(折现)公式使用时,$i$ 称为贴现率(或折现率)。

例 6-4　第 5 年末的 1000 万元,若贴现率为 10%,其现值为多少？

解：　用式(6-10)计算现值：

$$P = 1000 \times \frac{1}{(1+0.1)^5} = 620.9 \text{ 万元}$$

因此,现值为 620.9 万元。

## 二、工程项目财务评价的目的和任务

(1)考察拟建项目的财务盈利能力。

(2)为企业制定资金规划、合理地筹集和使用资金。通过财务评价要解决的资金规划问题,其内容包括:确定实施项目需要多少资金和用款的计划;提出筹集资金的方案并对其进行可行性研究;估计项目实施后各年的费用和收益。

(3)为协调企业利益和国家利益提供依据。当工程项目的财务评价和国民经济评价发生矛盾时,国家可采用经济手段来加以调节。例如,对国民经济有利的低利甚至无盈利的项目,国家和地方政府可能给予优惠政策;而对那些国家要控制发展过滥的、当前仍获利大的项目、国家要通过征收增值税等办法来控制。通过进行财务评价,国家可考察价格、税率、补贴等参数对盈利的影响,从而寻找国家为了实施调控可以采用的方式和幅度。

(4)为中外合资项目的外方合营者作出决策提供依据,因为,对外方合营者,财务盈利性是其决策的最重要依据。

## 三、财务报表

为适应国家财税体制和投资体制改革的新形势,化学工业部以国家计委和建设部 1993 年颁发的第二版《建设项目经济评价与参数》为依据,结合化工建设项目的特点,于 1994 年发布了《化工建设项目经济评价方法与参数》,按照此规定,财务评价所用的计算报表有基本报表和辅助报表。基本报表有下面 6 种。

财务现金流量表(全部投资)(表 6-2)

财务现金流量表(自有资金)(表 6-3)

损益表(表 6-4)

资金来源与运用表(表 6-5)

资产负债表(表 6-6)

财务外汇平衡表(表 6 – 7)

辅助报表有下面 14 种。

1　建设投资估算表

2　建设期及宽限期借款利息计算表

3　流动资金估算表

4　投资计划与资金筹措表

5　主要投入物及产出物使用价格依据表

6　单位产品生产成本表

7　外购原材料及燃料动力费用估算表

8　固定资产折旧费估算表

9　无形及递延资产摊销费估算表

10　总成本费用估算表

11　产品销售收入估算表

12　借款还本付息计算表

13　财务评价主要指标表

14　敏感性分析表

下面给出财务评价的基本报表格式,见表 6 – 2 至表 6 – 7。

表 6 – 2　财务现金流量表(全部投资)/万元

| 序号 | 项　目 | 合计 | 建　设　期 | | | 生产期 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4(%) | 5(%) | 6(%) | …… | n(%) |
| (一) | 现金流入 | | | | | | | | | |
| 1 | 销售收入 | | | | | | | | | |
| 2 | 回收固定资产余值 | | | | | | | | | |
| 3 | 回收流动资金 | | | | | | | | | |
| | 小　计 | | | | | | | | | |
| (二) | 现金流出 | | | | | | | | | |
| 1 | 建设投资 | | | | | | | | | |
| 2 | 固定资产投资方向调节税 | | | | | | | | | |
| 3 | 流动资金 | | | | | | | | | |
| 4 | 经营成本 | | | | | | | | | |

| 序号 | 项　　目 | 合计 | 建　设　期 | | | 生产期 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4(%) | 5(%) | 6(%) | …… | n(%) |
| 5 | 销售税金及附加 | | | | | | | | | |
| 6 | 所得税 | | | | | | | | | |
| | 小计 | | | | | | | | | |
| (三) | 净现金流量Ⅰ(四)+6 | | | | | | | | | |
| | 累计净现金流量Ⅰ | | | | | | | | | |
| (四) | 净现金流量Ⅱ(一)一(二) | | | | | | | | | |
| | 累计净现金流量Ⅱ | | | | | | | | | |
| 计算指标 | 财务内部收益率(%) | | | | | | | | | |
| | 财务净现值($i_c$ = %) | 所得税前(Ⅰ)　　所得税后(Ⅱ) | | | | | | | | |
| | 投资回收期(年) | | | | | | | | | |

注：1.根据需要可在现金流入和现金流出栏里增减项目。

2.年份后的(%)系指生产负荷百分数,以后备表同。

3.生产期发生的设备更新投资作为现金流出可单独列项或列入建设投资项中。

表 6－3　财务现全流量表(自有资金)/万元

| 序号 | 项　　目 | 合计 | 建　设　期 | | | 生产期 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4(%) | 5(%) | 6(%) | …… | n(%) |
| (一) | 现金流入 | | | | | | | | | |
| 1 | 销售收入 | | | | | | | | | |
| 2 | 回收固定资产余值 | | | | | | | | | |
| 3 | 回收流动资金 | | | | | | | | | |
| | 小　计 | | | | | | | | | |
| (二) | 现金流出 | | | | | | | | | |
| 1 | 建设投资中自有资金 | | | | | | | | | |
| 2 | 固定资产投资方向调节税 | | | | | | | | | |
| 3 | 流动资金中自有资金 | | | | | | | | | |
| 4 | 经营成本 | | | | | | | | | |
| 5 | 销售税金及附加 | | | | | | | | | |

| 序号 | 项　　目 | 合计 | 建　设　期 | | | 生产期 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4(%) | 5(%) | 6(%) | …… | n(%) |
| 6 | 借款本金偿还 | | | | | | | | | |
| 7 | 借款利息支付 | | | | | | | | | |
| 8 | 所得税 | | | | | | | | | |
| | 小　计 | | | | | | | | | |
| (三) | 净现金流量(一) - (二) | | | | | | | | | |
| | 累计净现金流量 | | | | | | | | | |
| 计算指标 | 财务内部收益率(%) | | | | | | | | | |
| | 财务净现值($i_c$ = %) | | | | | | | | | |
| | 投资回收期(年) | | | | | | | | | |

注 同表 6 - 2。

表 6 - 4　损益表/万元

| 序号 | 项　　目 | 合计 | 4(%) | 5(%) | 6(%) | …… | n(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (一) | 销售收入 | | | | | | |
| (二) | 总成本费用 | | | | | | |
| (三) | 销售税金及附加 | | | | | | |
| (四) | 利润总额(一) - (二) - (三) | | | | | | |
| (五) | 弥补前年度亏损 | | | | | | |
| (六) | 应纳税所得额(四) - (五) | | | | | | |
| (七) | 所得税 | | | | | | |
| (八) | 税后利润(四) - (七) | | | | | | |
| (九) | 盈余公积金 | | | | | | |
| (十) | 公益金 | | | | | | |
| (十一) | 应付利润(八) - (九) - (十) - (十二) | | | | | | |
| | 其中:× ×方 | | | | | | |
| (十二) | 未分配利润 | | | | | | |
| | 其中:偿还借款 | | | | | | |
| (十三) | 累计未分配利润 | | | | | | |

表 6－5　资金来源与运用表/万元

| 序号 | 项　目 | 合计 | 建设期 | | | 生产期 | | | | | 上年余值 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4(%) | 5(%) | 6(%) | …… | $n$(%) | |
| (一) | 资金来源 | | | | | | | | | | |
| 1 | 利润总额 | | | | | | | | | | |
| 2 | 折旧费 | | | | | | | | | | |
| 3 | 摊销费 | | | | | | | | | | |
| 4 | 长期借款 | | | | | | | | | | |
| 5 | 流动资金借款 | | | | | | | | | | |
| 6 | 其他短期借款 | | | | | | | | | | |
| 7 | 自有资金 | | | | | | | | | | |
| 8 | 回收固定资产余值 | | | | | | | | | | |
| 9 | 回收流动资金 | | | | | | | | | | |
| 10 | 其　他 | | | | | | | | | | |
| (二) | 资金运用 | | | | | | | | | | |
| 1 | 固定资产投资 | | | | | | | | | | |
| 2 | 建设期利息 | | | | | | | | | | |
| 3 | 流动资金 | | | | | | | | | | |
| 4 | 所得税 | | | | | | | | | | |
| 5 | 应付利润 | | | | | | | | | | |
| 6 | 长期借款本金偿还 | | | | | | | | | | |
| 7 | 流动资金本金偿还 | | | | | | | | | | |
| 8 | 其他短期借款本金偿还 | | | | | | | | | | |
| 9 | 其　他 | | | | | | | | | | |
| (三) | 盈余资金(一)－(二) | | | | | | | | | | |
| (四) | 累计盈余资金 | | | | | | | | | | |

注：1.本表中固定资产投资含固定投资方向调节税，不含建设期利息，可含生产期设备更新投资。

2.为便于编制资产负债表，可将第 $n$ 年末回收的固定资产余值，回收流动资金和流动资金借款偿还填写在上年余值栏内。

表 6－6　资产负债表/万元

| 序号 | 项　目 | 合计 | 建　设　期 | | | 生产期 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4(%) | 5(%) | 6(%) | …… | $n$(%) |
| (一) | 资　产 | | | | | | | | | |
| 1 | 流动资产总额 | | | | | | | | | |
| (1) | 应收账款 | | | | | | | | | |
| (2) | 存　货 | | | | | | | | | |
| (3) | 现　金 | | | | | | | | | |
| (4) | 累计盈余资金 | | | | | | | | | |
| 2 | 在建工程 | | | | | | | | | |
| 3 | 固定资产净值 | | | | | | | | | |
| 4 | 无形及递延资产净值 | | | | | | | | | |
| (二) | 负债及所有者权益 | | | | | | | | | |
| 1 | 流动负债总额 | | | | | | | | | |
| (1) | 应付账款 | | | | | | | | | |
| (2) | 流动资金借款 | | | | | | | | | |
| (3) | 其他短期借款 | | | | | | | | | |
| 2 | 长期借款 | | | | | | | | | |
| | 负债小计 | | | | | | | | | |
| 3 | 所有者权益 | | | | | | | | | |
| (1) | 资本金 | | | | | | | | | |
| (2) | 资本公积金 | | | | | | | | | |
| (3) | 累计盈余公积金 | | | | | | | | | |
| (4) | 累计公益金 | | | | | | | | | |
| (5) | 累计未分配利润 | | | | | | | | | |
| 计算指标 | 资产负债率,% | | | | | | | | | |
| | 流动比率,% | | | | | | | | | |
| | 速动比率,% | | | | | | | | | |

表 6－7　财务外汇平衡表/万美元

| 序号 | 项　目 | 合计 | 建　设　期 | | | 生产期 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4(%) | 5(%) | 6(%) | …… | $n$(%) |
| (一) | 外汇来源 | | | | | | | | | |
| 1 | 外销收入 | | | | | | | | | |
| 2 | 固定资产投资外汇借款 | | | | | | | | | |
| 3 | 流动资金外汇借款 | | | | | | | | | |
| 4 | 自有外汇资金 | | | | | | | | | |
| 5 | 其　他 | | | | | | | | | |
| | 小　计 | | | | | | | | | |
| (二) | 外汇运用 | | | | | | | | | |
| 1 | 固定资产投资中外汇 | | | | | | | | | |
| 2 | 流动资金中外汇 | | | | | | | | | |
| 3 | 进口原材料 | | | | | | | | | |
| 4 | 进口零部件 | | | | | | | | | |
| 5 | 技术转让费 | | | | | | | | | |
| 6 | 偿还外汇借款本息 | | | | | | | | | |
| 7 | 其　他 | | | | | | | | | |
| | 小　计 | | | | | | | | | |
| (三) | 外汇结余(一)－(二) | | | | | | | | | |
| (四) | 累计外汇结余 | | | | | | | | | |

## 四、工程项目的寿命周期

在财务现金流量表等各种财务报表中，各项都要按寿命期内各个年份列出，表中使用的寿命期和技术上的使用年限不完全相同。例如，一套蒸馏或吸收装置，从技术上说，应能使用四五十年，但是由于有形磨损和无形磨损以及技术的进步，使得过久地使用成为不经济，从而存在一个能够给工程项目带来经济利益的寿命周期，即‘服务寿命’或‘经济寿命”。

在可行性研究中和技术经济分析中使用的是‘经济寿命”。

有的国家由政府制订折旧法规，明确规定各类生产装置的服务寿命（即经济寿命）年限例如美国 1971 年批准的规定中，化学产品的生产装置服务寿命一般为 11 年。中国由国家计委 1987 年制定的《建设项目经济评价方法》中规定 项目计算期包括建设期和生产期，其中生产期一般不宜超过 20 年。

## 五、工程项目寿命期内全过程累计现金流量曲线和累计折现现金流量曲线

把工程项目的预计服务寿命期内各年的现金流量累计起来，可画出累计现金流量曲线，典型的累计现金流量曲线如图 6－6 中的曲线 1。

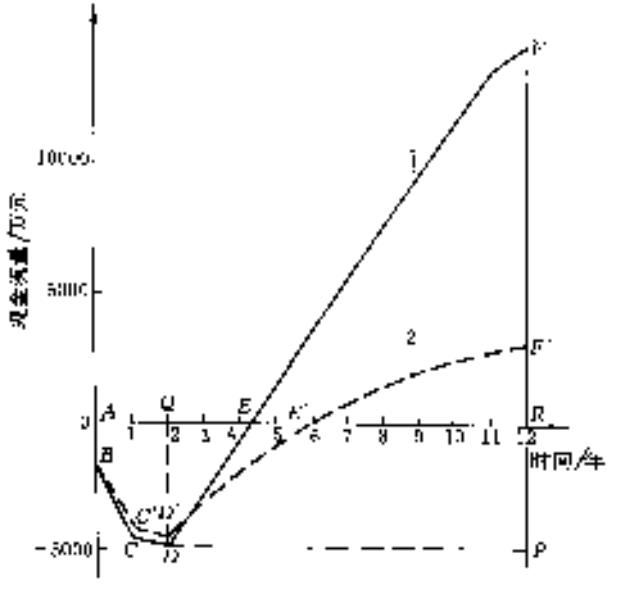



图 6－6　累计现金流量和累计折现现金流量

图中：*AR*—工程项目经济活动寿命；

*AB*—前期费用（包括研究、开发、可行性研究、设计……）；

*CD*—流动资金投入；

*DEF*—获利性生产；

*QD*—累计最大投资额或累计最大债务；

*E*—收支平衡点；

*E′*收支平衡点

曲线 1 是累计现金流量曲线，从曲线 1 能看出来总共需要投入多少资金

($QD$)、需要多少时间才能回收投资($AE$),到工程项目服务寿命终了时能够取得多少总收入($FP$),可见曲线 1 可以比较直观地表达工程项目的可取程度,但由于它不能体现资金的时间价值,所以从曲线 1 所能得到的评价指标是静态评价指标。

曲线 2 是累计折现现金流量曲线,此曲线与曲线 1 不同之处是所有现金流量都折现成现值,由于它体现了资金的时间价值,因而比曲线 1 更好地反映了实际情况,更有明确的含义,从它计算得到的评价指标是动态评价指标。

## 六、财务评价指点标和评价判据

根据是否考步履资金的时间价值,可把评价指标分成静态评价指标和动态评价指标两大类。

因项目的财务评价是以进行动态分析为主,辅以必要的静态分析,所以财务评价所用的主要评价指标是财务净现值、财务净现值率、财务内部收益率、动态投资回收期等动态评价指标,必要时才加用某些静态评价指标如静态投资回收期、投资利润率、投资利税率和静态借款偿还期等。下面介绍几种常用的评价指标。

### (一)静态投资回收期

投资回收期又称还本期(payout time),即还本年限,是指项目通过项目净收益(利润和折旧)回收总投资(包括固定资产投资和流动资金)所需的时间,以年表示。

当各年利润接近可取平均值时,有如下关系:

$$P_t \frac{I =}{R} \tag{6-11}$$

式中 $P_t$—静态投资回收期;

$I$—总投资额;

$R$—年净收益。

当各年的净收益不同时,其计算式为

$$\sum_{t=0}^{Pt} R_t - I = 0 \tag{6-12}$$

式中 $R_t$——第 $t$ 年的净收益。

静态投资回收期 $P_t$ 的值也可用财务现金流量表(全部投资)上的累计净现金流量值由负值转为正值的相邻年份通过内插法求得,累计净现金流量为零的那个点所对应的年份就是静态投资回收期,在图 6－6 中就是 $E$ 点所对应的年份值。

求得的静态投资回收期 $P_t$ 与部门或行业的基准投资回收期 $P_c$ 比较,当 $P_t \leqslant P_c$ 时,可认为项目在投资回收上是令人满意的。

由于中国的建设资金短缺,所以很重视项目的资金回收能力,因而中国多年来比较重视投资回收期这个指标。但是,由于静态投资回收期没有考虑资金的时间价值,也没有考虑回收投资后在寿命期内的若干年内的效益,所以不能用于评价项目在整个寿命期内的总收益和获利能力。它只能作为评价项目的一个辅助指标。

(二)投资利润率

投资利润率是指项目达到生产能力后正常生产年份的年利润总额对项目总投资的比率,它反映单位投资每年获得利润的能力,其计算公式为:

$$\text{投资利润率} = \frac{R}{I} \times 100\% \qquad (6-13)$$

式中　$R$——年利润总额;

$I$——总投资额。

年利润总额 $R$ 的计算公式为

年利润总额 = 年产品销售收入 － 年总成本 － 年销售税金 － 年技术转让费 － 年资源税 － 年营业外净支出

总投资额 $I$ 的计算公式为

总投资额 = 固定资产总投资(不合生产期更新改造投资) + 建设期利息 + 流动资金

评价判据是:当投资利润率 > 基准投资利润率时,项目可取。

基准投资利润率是衡量投资项目可取性的定量标准或界限,在西方国家,是由各公司自行规定,称为最低允许收益率(minimun acceptable rate of return)。1984 年国营工业企业各部门实际达到的投资利润率曾被中国人民银行在工业项目评估中作为基准,见表 6－8。表 6－9 是国外最低允许收益率数据。

表 2－8　1984 年国营工业企业投资利润率

| 部门 | 投资利润率/% | 投资利润折旧率/% | 投资利税率/% | 投资国民收人（净产值率/%） |
|---|---|---|---|---|
| 冶金 | 10 | 13 | 14 | 19 |
| 有色 | 5 | 8 | 8 | 13 |
| 机械 | 8 | 10 | 10 | 16 |
| 其中：一机 | 10 | 12 | 13 | 21 |
| 汽车 | 13 | 19 | 19 | 23 |
| 电力 | 7 | 10 | 11 | 13 |
| 煤炭 | — | 3 | 12 | 10 |
| 石油 | 10 | 15 | 14 | 17 |
| 化工 | 11 | 13 | 17 | 22 |
| 石油化工 | 26 | 30 | 38 | 40 |
| 医药 | 21 | 23 | 27 | 35 |
| 建材 | 9 | 12 | 13 | 20 |
| 纺织 | 10 | 13 | 21 | 30 |
| 轻工 | 12 | 14 | 31 | 39 |
| 烟草 | 15 | 16 | 183 | 189 |
| 其他 | 8 | 9 | 15 | 21 |

表 6－9　国外最低允许收益率

| 工业 | 要求收益率/% | | | 工业 | 要求收益率/% | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 低风险项目 | 一般风险项目 | 高风险项目 | | 低风险项目 | 一般风险项目 | 高风险项目 |
| 工业化学品 | 11 | 25 | 44 | 金同 | 8 | 15 | 24 |
| 石油 | 16 | 25 | 39 | 涂料 | 21 | 30 | 44 |
| 纸 | 18 | 28 | 40 | 发酵产品 | 10 | 30 | 49 |
| 医药品 | 24 | 40 | 56 | | | | |

**（三）投资利税率**

**投资利税率是一个静态的评价指标。**

**投资利税率的计算公式为**

$$\text{投资利税率} = \frac{\text{年利税总额（年平均利税总额）}}{\text{总投资}} \times 100\% \qquad (2-14)$$

**年利税总额的计算公式为**

**年利税总额 = 年销售收入 − 年总成本 − 年技术转让费 − 年营业外净支出**

**(四)借款偿还期**

借款偿还期是一个静态评价指标。

借款偿还期是一个反映项目清偿能力的指标,是指在项目的具体财务条件和国家财税制度下,用项目投资后可用于还款的资金(利润、固定资产折旧费和其他收益)来付清固定资产投资借款本金和利息所需的时间。其计算公式为

$$I_d = \sum_{t=0}^{P_d} (R_p + D + R_O + R_r) \tag{6-15}$$

式中 $I_d$—固定资产投资借款本金和利息之和;

$P_d$—借款偿还期,a;

$R_p$—年利润总额;

$D$—年可用作偿还借款的折旧;

$RO$—年可用作偿还借款的其他收益;

$R_r$—还款期间的年企业留成利润。

以上计算所需数值可从财务平衡表得到。

**(五)财务净现值**

净现值 NPV(net present value)是工程项目逐年净现金流量的现值的代数和,就是将拟建项目自开始建设至经济寿命终了的整个经济活动期内,逐年的净现金流量都按标准折现率 $i_n^*$ 折算成开始建设的第一年初的值(即现值),然后求其代数和。财务净现值的计算公式为:

$$\mathrm{FNPV} = \sum_{t=0}^{n} (CI - CO)_t \left[\frac{1}{(1 + t_n^*)}\right] \tag{6-16}$$

式中 FNPV—财务净现值;

$(CI-CO)_t$—第 $t$ 年的净年现金流量;

$i_n^*$—标准折现率,又称标准投资收益率,一般可取行业或部门的基准投资收益率;

$n$—工程项目的服务寿命,a;

$t$—年份。

在财务现金流量表(见表 6-2 和表 6-3)中,项目服务寿命期内每一年都有累计析现净现金流量的数值,如果折现率用了标准投资收益率(标准折

现率)的话,那么,按照财务净现值的定义,寿命期内最后一年的累计折现现金流量就是财务净现值。

显然,财务净现值是一个动态的评价指标。

标准折现率(或称标准投资收益率)$i_n^*$ 是由投资决策部门决定的一个重要决策参数,标准折现率如果定得过高,则可能使许多经济效益好的方案被拒绝,如果定得过低,则可能接受过多的方案,而其中一些方案的经济效益并不好。标准折现率可以按部门或行业来确定。

不要把标准投资收益率同贷款利率相混淆,通常 $i_n^*$ 应大大高于贷款利率,因为工程项目的投资往往有一定的风险和不确定性,只有具有较高的投资收益的方案才具有吸引力。

例 6-5 某项目的经济寿命为四年,每年的现金流量如下表,行业标准折现率 $i_n^* = 10\%$,求财务净现值。

| 年 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| 净现金流量/万元 | -1100 | +700 | +500 | +300 | +100 |

解 按基准折现率 $i_n^* = 10\%$ 把各年的净现金流量折算成开始建设的第一年初的值(即折现现金流量):

第 1 年末折现现金流量 $= \dfrac{+700}{(1+i_n^*)^1} = \dfrac{+700}{1+0.1} = +636.37$

第 2 年末折现现金流量 $= \dfrac{+500}{(1+i_n^*)^2} = \dfrac{+500}{(1+0.1)^2} = +413.22$

第 3 年末折现现金流量 $= \dfrac{+300}{(1+i_n^*)^3} = \dfrac{+300}{(1+0.1)^3 =} = +225.39$

第 4 年末折现现金流量 $= \dfrac{+100}{(1+i_n^*)^4} = \dfrac{+100}{(1+0.1)^4} = +68.30$

$\therefore \mathrm{FNPV} = -1100 + 636.37 + 413.22 + 225.39 + 68.30 = 243.28$

用财务净现值作为评价指标时,决策准则是:

FNPV < O,该方案不可取。

FNPV ≥ 0,该方案可取。

对投资额相同且均属可取的多个方案进行比较时,决策准则是 FNPV 值最大者为优。

**(六)财务净现值率**

如上所述,在投资额相同的诸方案比较时,可以直接用净现值(NPV)作为评价指标,且 NPV 越大的方案越好,但是,对投资额不同的方案作比较时,情况就复杂一些。有的方案 NPV 虽大一些,但其投资额却增大很多,对这种情况,NPV 大的方案就不是最好的,因此,单位投资现值所能得到的净现值即净现值率 NPVR(net present value ratio)就成为投资额不同时的互斥方案择优的有效判据。

财务净现值率用 FNPVR 表示,它的计算公式为

$$\mathrm{FNPVR} = \frac{\mathrm{FNPV}}{I_{\mathrm{p}}} \tag{6-17}$$

式中 $I_{\mathrm{p}}$—投资总额的现值,$I_{\mathrm{p}} = \sum_{O}^{n} I_{\mathrm{t}}(1 + i_{\mathrm{n}}^{*})^{-\mathrm{t}}$;

$n$——服务寿命;

$I_{\mathrm{t}}$——第 $t$ 年的投资额;

$i_{\mathrm{n}}^{*}$——标准折现率。

用财务净现值率作为评价指标时的决策准则为

FNPVR < 0 时,方案不可取。

FNPVR ≥ 0 时,方案可取。

进行多方案比较时,按 FNPVR 值的大小排优劣次序。

例 6-6　某工程项目有三个方案,各方案的经济寿命期均为四年,标准折现率 10%,各年的净现金流量如下表:

| 年 | 方案 A | 方案 B | 方案 C | 年 | 方案 A | 方案 B | 方案 C |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $(CI-CO)_{\mathrm{t}}$,第 $t$ 年净现金流量 | $(CI-CO)_{\mathrm{t}}$,第 $t$ 年净现金流量 | $(CI-CO)_{\mathrm{t}}$,第 $t$ 年净现金流量 | | $(CI-CO)_{\mathrm{t}}$,第 $t$ 年净现金流量 | $(CI-CO)_{\mathrm{t}}$,第 $t$ 年净现金流量 | $(CO-CO)_{\mathrm{t}}$,第 $t$ 年净现金流量 |
| 0 | -1200 | -1200 | -900 | | | | |
| 1 | +750 | +150 | +600 | 3 | +350 | +500 | +200 |
| 2 | +550 | +350 | +400 | 4 | +150 | +700 | +100 |

从财务盈利角度比较这三个方案,问:

(1)三个方案是否均可取?

(2)方案 A 和方案 B 相比较,谁更优?

解:

方案 A $FNPV = -1200 + \frac{750}{1+0.1} + \frac{550}{(1+0.1)^2} + \frac{350}{(1+0.1)^3} + \frac{150}{(1+0.1)^4}$

$= 301.78$

方案 B $FNPV = -1200 + \frac{150}{1+0.1} + \frac{350}{(1+0.1)^2} + \frac{500}{(1+0.1)^3} + \frac{700}{(1+0.1)^4}$

$= 。79.39$

方案 C $FNPV = -900 + \frac{600}{1+0.1} + \frac{400}{(1+0.1)^2} + \frac{200}{(1+0.1)^3} + \frac{100}{(1+0.1)^4} =$

194.60

从以上计算结果可知：

a.三个方案的财务净现值均为正值,故三个方案均可取。

b 方案 A 与方案 B 相比,它们的投资额相同而方案 A 的财务净现值大于方案 B,故方案 A 优于方案 B。

(七)财务内部收益率

内部收益率(internal rate of return)是使工程项目净现值等于零的折现率,即指能使项目在计算期内各年净现金流量的现值累计为零的折现率。

财务内部收益率简写为 FIRR。

由内部收益率的定义可知,内部收益率是满足下式的 $i_n$：

$$\sum_{i=0}^{n} \frac{(CI - CO)_t}{(1+i_n)^t} = 0 \qquad (6-18)$$

FIRR 可由式(6-18)用试差法或图解法求出。

财务内部收益率表示的是总投资的实际利润率,当全部投资均系借贷资金时,只有当借贷利率等于内部收益率时,该项目才能既不盈也不亏,正好保本,所以又将内部收益率称为保本收益率,显然,它也是项目筹款所能支付的最高利率。由于内部收益率考虑了资金的时间价值和项目整个寿命期的效益,而且也直观,所以被国外的金融机构广泛采用,近年中国也把财务内部收益率用作财务评价的一个主要评价指标。

用内部收益率作为评价指标时,对于相互独立的方案的决策准则是：

$i_n$(即 IRR)$\geqslant i_n^*$ 时,方案可取。

$i_n < i_n^*$ 时,方案不可取。

上式中 $i_n^*$ 是标准内部收益率(标准投资收益率)。

对于投资额相同且均属可取的互斥方案进行比较选优的决策准则是：$i_n$ 值最大者为优。

(八)动态投资回收期

动态投资回收期是项目从投资开始起到累计析现现金流量为零时所需的时间(a),它可以根据全部投资财务现金流量表求出,在折现现金流量值由负值转为正值的相邻年份通过内插便可得到累计折现现金流量值为零的那个点,所对应的年份就是动态投资回收期。

动态投资回收期的求算公式为

$$\sum_{t=0}^{P'_t}(CI-CO)_t\left[\frac{1}{(1+i_n^*)^t}\right]=0 \qquad (6-19)$$

式中　$(CI-CO)_t$—第 $t$ 年净现金流量；

$i_n^*$—标准折现率；

$P'_t$—动态投资回收期。

在图 6-6 中,$E$ '点所对应的那个时间就是动态投资回收期。

动态投资回收期由于考虑了资金的时间价值,能较好地反映资金的真实回收时间,所以比较合理。很明显,动态投资回收期由于考虑了资金的时间价值,其值大于静态投资回收期。

由于过去习惯用静态投资回收期作为评价指标,各行业、部门已制定了静态标准投资回收期作为对比标准,目前还没有动态标准投资回收期作为对比标准,限制了动态投资回收期这一评价指标的使用。

在投资回收期不长和(或)折现率较低的情况下,静态和动态的投资回收期差别不大,但若投资回收期较长和(或)折现率较高,则除了使用静态投资回收期作为评价指标外,还应当计算项目的动态投资回收期,以了解真实的资金回收时间。

# 第九节　国民经济评价

## 一、财务评价和国民经济评价的可能情况和决策原则

财务评价是从企业的角度出发的盈利分析，对企业来说，可作为判断应否投资的依据，但是财务评价只看项目对企业的经济效益而未考虑国家（或社会）整体的经济效益和国家（或社会）对该项目所投入的费用，这就使得从企业角度和从国家整体角度评价建设项目时并非都具有一致的结论，因而，在作财务评价的同时还需要进行国民经济评价。

国家计委在《关于建设项目评价工作的暂行规定》中指出：建设项目的经济评价一般应分别进行财务评价和国民经济评价。

表 6－10 列出了项目的财务评价和国民经济评价的结果可能出现的情况和应作出的抉择，表中“＋”表示好，“－”表示不好。

表 6－10　财务评价和国民经济评价结果可能出现的情况和抉择

| 评价种类 | 评　价　结　果 | | | |
|---|---|---|---|---|
| 项目财务评价 | ＋ | ＋ | － | － |
| 项目国民经济评价 | ＋ | － | ＋ | － |
| 抉择 | 可行 | 不可行 | 考虑给予补贴、优惠后可行 | 不可行 |

对企业来讲的首要条件是项目在财务上可行。当然，有些在国民经济评价结果可行而财务评价不可行的项目，如果国家采取补贴、优惠措施后也可能使项目在财务上成为可行。但是，国家是不可能也没有那么大的财力对所有这些情况给予优惠和补贴；只可能对极少数的有特殊需要的项目或对国民经济意义重大的项目给予特殊的照顾。因此，对一般的项目而言，应该先进行财务评价。当财务评价得出不可行的结论后，也就没有必要进行国民经济评价了。因此，对一般项目，进行可行性研究的合理程序是：先作项目的财务评价，在项目被证实在财务上可行之后，再进行难度较大和工作量较大的国

民经济评价。少数确对国家有重大意义的重大项目，则先进行项目的国民经济评价。若国民经济评价可行，再进行财务评价。如果发现国民经济评价可行，而财务评价不可行的情况，可研究如何进行照顾，使它在财务上具有生存能力。

## 二、财财务评价和国民经济评价的区别

(1)两种评价的角度不同　财务评价是从企业的财务角度来考察货币的收支和盈利情况及借款清偿能力等以确定投资项目的财务可行性，而国民经济评价则是从国家整体的(或社会的)角度来考察该项目需要国家付出的代价和它对国家的贡献来确定项目的宏观可行性。

(2)两种评价所采用的价格不同　在财务评价中，计算投入和产出的价值采用的是现行价格，而在国民经济评价中，采用的则是由国家计委公布的影子价格。(3)两种评价对效益与费用的划分不同　项目的财务评价是以企业为界的。一切流入、流出这个界限的实际收支就是财务评价的效益和费用。因而，税金、国内贷款的利息是投入(即费用)，而来自国家的补贴是产出(即效益)。而国民经济评价则着眼于项目对国家的贡献和国家为此所支付的代价，是以国家为界的。因而，税金、国内借贷利息和国家给予的补贴等项均不计入费用和效益。

(4)两种评价采用的主要参数不同　财务评价采用官方汇率，并以因行业而异的标准投资收益率为折现率，而国民经济评价则采用国家统一测算发布的影子汇率，用国家统一测算发布的社会折现率为折现率。

## 三、国民经济评价使用的评价参数和取值

国民经济评价参数有社会折现率、影子汇率、影子工资、各类货物的影子价格。下面对这几种评价参数作简单介绍。

(1)社会折现率 $i_s$　是国民经济评价中的基准收益率。社会折现率的确定应体现国家的经济发展目标和宏观调控意图。国家计委和建设部统一发布的社会折现率为 12%，供各类建设项目评价时统一使用。

(2)影子汇率　指项目国民经济评价中，将外汇换算为人民币的系数。

之所以要测定影子汇率，是因为在国家实行外汇管制和外贸管制的情况下，官方汇率往往低估了外汇的价值。影子汇率反映了外汇对国家的真实价值。在化学工业部 1994 年发布的《化工建设项目经济评价方法与参数》中，影子汇率换算系数（即影子汇率与国家外汇牌价的比值系数）取为 1.08。

(3)影子工资　指项目使用劳动力时社会所付出的代价。影子工资换算系数是影子工资与财务评价中的名义工资之比，国家计委和建设部规定：一般建设项目的工资换算系数为 1，即影子工资的值等于财务评价中的名义工资。对于就业压力很大的地区，占用大量的非熟练劳动力的项目，换算系数可小于 1；对占用大量短缺的专业技术人员的项目，换算系数可大于 1。

(4)影子价格　是相对于市场现行价格的一种计算价格。它反映货物的真实价格和资源最优配置两方面的要求。附录 4 给出了一些货品的影子价格。

应该强调指出，上述国民经济评价的评价参数的取值，系由国家统一组织测定，由国家计委公布、并定期予以调整。鉴于评价参数具有时效性，所以读者不应把上面提到的评价参数取值视为固定的数值，项目评价人员应收集现行的参数值，决不应采用过时的参数值进行经济评价，以免导致错误的结论。

## 四、国民经济评价使用的主要评价指标和评价判据

项目的国民经济评价使用的主要评价指标是经济内部收益率、经济净现值和经济净现值率。

### (一)经济内部收益率

经济内部收益率用 EIRR 表示。

项目的经济内部收益率是一个反映对国民经济贡献水平的相对指标，它的计算公式和财务内部收益率相似：

$$\sum_{t=0}^{n}(CI-CO)_t(1+\mathrm{EIRR})^{-t}=0 \qquad (6-20)$$

式中　$(CI-CO)_t$—第 $t$ 年的净现金流量；

$n$—项目寿命期。

国民经济评价使用社会折现率 $i_s$，评价准则是：

当 $EIRR \geqslant i_s$ 时，项目可以考虑接受。

（二）经济净现值

经济净现值用 ENPV 表示。

经济净现值是用社会折现率把项目计算期内各年的净效益折算为现值，然后求其代数和，它的表达式为

$$ENPV = \sum_{t=0}^{n} (CI - CO)_t ;(1 + i_s)^{-t} \qquad (6-21)$$

从式(6－21)可以看出，经济净现值的计算公式和财务净现值相似，所不同的是，计算财务净现值时，使用的折现率是行业的标准投资收益率，而在计算经济净现值时，使用的折现率是国家统一公布的社会折现率。

评价判据是：

当 $ENPV \geqslant 0$ 时，项目可以考虑接受。

（三）经济净现值率

经济净现值率用 ENPVR 表示。

进行投资额不同的方案比较时，如果资金紧张，应当用经济净现值率作为评价指标更为贴切。

经济净现值率是一个反映单位投资为国民经济所作净贡献的指标，它是经济净现值 ENPV 与投资总额现值之比，其表达式为

$$ENPVR = \frac{ENPV}{I_p} \qquad (6-22)$$

式中 $I_p$—总投资现值。

在计算以上各评价指标时的依据是全部投资现金流量表和国内投资现金流量表。在这些用于国民经济评价的报表中，所有流入、流出项目均使用影子价格计算。

# 第十节　项目风险和不确定性分析

## 一、项目风险的客观存在

风险是所有项目规划和选择中必然存在的固有的内部特性。

如前所述，对于工程项目的各个方案作出的投资决策，在一定的程度上要取决于经济评价指标的计算结果。只有当组成经济评价指标的各项要素的预测估算数据以及外界环境条件，在项目的整个寿命期内都确定不变时，计算的结果（指经济指标）才能与实际相符。但是，实际上各种参数，如项目的经济寿命、产品的销售量、产品的销售价格，原材料价格及产品的成本等的预测估计值都存在不确定性，例如，市场竞争可能促使产品销售量及价格下降，原材料价格上涨可能使产品成本上升，技术进步、产品的更新换代会使项目的经济寿命降低。另外，经济政策（税收政策、价格政策等）的变化，额定生产力的失实（项目开车后不能达到设计能力）等也造成不确定性。由于不确定性的存在，用这些参数估算的经济评价指标值与未来的客观实际并不都是吻合的。因此，对决策者来说，不论选择何种方案，风险都是存在的，风险主要来自各项预测数据及环境条件的不确定性，由于它们的变化有相当的随机性，因此使决策者难以预料和控制而风险客观地存在。

## 二、传统的处理风险的决策方法

（1）对构成效益估算值的参数，选用保守的数值，例如提高标准投资收益率、降低折旧年限等，这种办法在经济评价中增大了方案的效益的可靠性，容易把经济效益把握不大，尤其是近期效益不理想的项目排除在外而减少了投资风险。

（2）要求项目进行敏感性分析、盈亏平衡分析以估计各种不确定因素对项目方案的经济指标的影响，以预测项目可能承担的风险，并及时采取相应的措施。

## 三、不确定性分析

### (一)盈亏平衡分析法

盈亏平衡分析是在一定的市场、生产能力的条件下,研究拟建项目的成本与收益的平衡关系。盈利与亏损有个转折点,称为盈亏平衡点,简称 BEP。盈亏平衡分析法的核心是确定盈亏平衡点。

在盈亏平衡分析中,根据成本和销售收入与产量(销售量)之间呈线性或者非线性关系,分为线性盈亏平衡分析法和非线性盈亏平衡分析法。

(1)线性盈亏平衡分析法　企业的产品成本由固定成本和可变成本组成,固定成本是设备的折旧费和其他管理费用之和,可变成本主要包括直接材料费、直接人工费和其他分摊的直接投入物(如动力等)的费用。在某些情况下,企业的产品成本与产量呈线性关系,用下式表示:

$$C_T = C_F + C_V N \tag{6-23}$$

式中　$C_T$—年总成本;

$C_F$—年总固定成本;

$C_v$—单位产品的可变成本;

$N$—年总产量。

因为 $C_F$ 和 $C_V$ 均为定值,所以式(6-23)表示年总成本与产量呈线性关系。

在某些情况下,企业税后年销售净收入与年产量(销售量)的关系如下:

$$S' = P \cdot N(1 - t') \tag{6-24}$$

式中　$S'$—企业税后销售净收入;

$P$—单位产品的销售价格;

$t'$—产品的税率。

上述式子表示年销售净收入与产量(销售量)呈线性关系。

年总成本与产量的关系直线和销售净收入与产量的关系直线相交于 A 点,$A$ 点对应的产量(销售量)用 $N^*$ 表示(见图 6-7),从图 6-7 中可以看出,当产量(销售量)$N$ 低于 $N^*$ 时,生产费用(总成本)高于销售收入,企业亏损,两者之差值即为亏损额;当产量大于 $N^*$ 时,销售收入大于生产费用(总

成本),企业盈利,两者之差即为利润;当 $N = N^*$ 时,企业处于不盈不亏状态,$N^*$ 称为盈亏平衡点生产量(销售量)。$A$ 点称为盈亏平衡点。

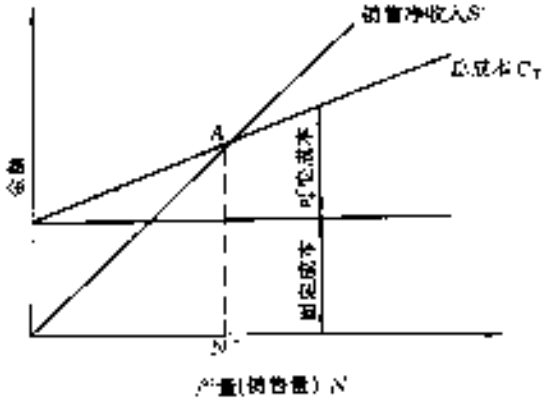



图 6-7　生产成本、销售净收入与产量的关系

用 $N_0$ 表示额定生产能力,则 $N^*/N_0$ 称为盈亏平衡点生产能力利用率,若 $N^*/N_0$ 接近 1,表示额定生产能力 $N_0$ 趋近于盈亏平衡点生产能力 $N^*$,当工艺、设备条件恶化引起实际生产水平降低至额定生产能力以下时,可使 $N < N^*$,落入亏损区,企业由盈转亏,因此,$N^*/N^0$ 的值越趋近于 1,说明项目的风险越大,显然,$N^*/N^0$ 比 1 小得越多,表示该方案抗风险的能力越强。

(2)非线性盈亏平衡分析　在实际工作中常遇到产品年总成本与产量不呈线性关系的情况,造成这种情况的原因有:当生产能力扩大到某一限度后,用正常价格获得的原料和动力等不能满足供应,必须付出较高的价格购入;正常的生产班次已不能完成生产任务,不得不采用加班办法,增大了劳务费用;设备超负荷运转带来磨损加剧维修费用增大。此外,产量达到经济界限的条件下,单位产品的成本会有所降低,这些因素都会造成年总生产成本与产量呈非线性关系。在产品税率不变的条件下,由于市场供求关系变化及发生批量折扣情况,也会使销售净收入与产量不呈线性关系。

在 2.4.3 中的图 6-2 实际上也是一个非线性盈亏平衡分析图,在 2.4.3 中,着眼于寻找一个合理的生产规模,而在盈亏平衡分析中,重点考察产品成本、销售价格等因素的不确定性和额定生产能力失实可能给项目带来的风险的大小。

盈亏平衡分析法的精确程度不高，它更适用于现有项目的短期分析。由于拟建项目考虑的是一个长期的过程，所以，用盈亏平衡分析法是无法得到一个全面的结论的，但由于它有计算简单的优点和能直接对项目的关键因素（盈利性）作出不确定性分析，所以至今仍被作为项目不确定性分析的方法之一而被广泛采用。

（二）敏感性分析法

研究项目的经济效果对一个或多个经济参数变化的敏感程度，叫做敏感性分析。

一些经济参数（简称因素），例如项目的初始投资、项目的寿命期、残值、产品销售量、产品价格、成本、建设周期……等，它们的原始取值只是一个估计值，在项目实践过程中，它们有可能发生变化，这些变化将会对经济效果（常用净现值或内部收益率表示）发生影响。敏感性分析就是有目的的使各项因素发生有限度的变动，然后计算由之产生的净现值或内部收益率的值及其变化程度。可以用每次只变动一个因素而其他因素保持不变的办法来研究经济效果指标（净现值或内部收益率）的变化，叫单参数敏感性分析；也可以做多个因素同时发生变化的分析，后者称为多参数敏感性分析。

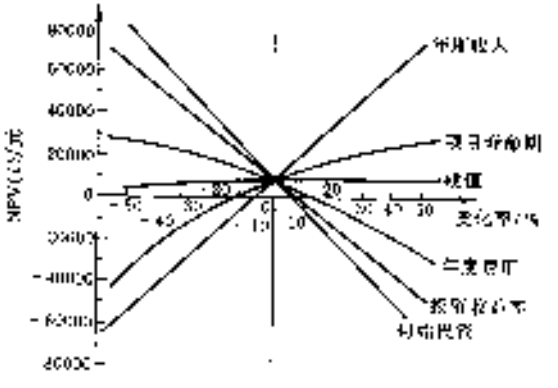


图 6－8　项目净现值对单因素变化的敏感性曲线

各个因素变化对经济效果的影响的程度，亦即经济效果对各因素变化的敏感性是不同的，影响程度大即敏感性大的因素称为敏感因素，敏感因素的不确定性会给项目带来较大的风险，甚至会使原来盈利的项目变为亏损项目，即发生逆转。敏感性分析的目的就是要找出敏感因素，并发现经济效果

可能发生逆转的界限。以便采取有效的控制措施，并在方案比较中做出正确的选择。

图 6－8 是某项目的单参数敏感性分析曲线

从图 6－8 可以看出，对这一工程项目，净现值对年度费用和残值不敏感，而对年度收入、初始投资、标准投资收益率和项目寿命期却敏感，也就是说，年度收入、初始投资、标准投资收益率、项目寿命期是敏感因素。评价者应对以上敏感因素格外注意，要设法提高其预测值的可靠性，以减小项目的不确定性，从而减小项目的风险。

从各因素曲线与净现值为零的线的交点，可读出各因素相应的极限变化率如下：

| 不确定性因素 | 年度收入 | 初始投资 | 标准投资收益率 | 项目寿命期 |
|---|---|---|---|---|
| 极限变化率/% | －5% | ＋7% | ＋8% | －10% |

这表明，如果年度收入减小大于 5%，或项目寿命期缩短大于 10%，或标准投资收益率增大超过 8%，或初始投资增大超过 7%，都将使净现值变为负值。因此，上述的极限变化率便是上面提到的使经济效果发生逆转的界限。

也可以用投资内部收益率为纵坐标，以不确定性因素的变化率为横坐标绘制敏感性分析图。图 6－9 是某生产合成洗涤粉的工程项目的敏感性分析图。

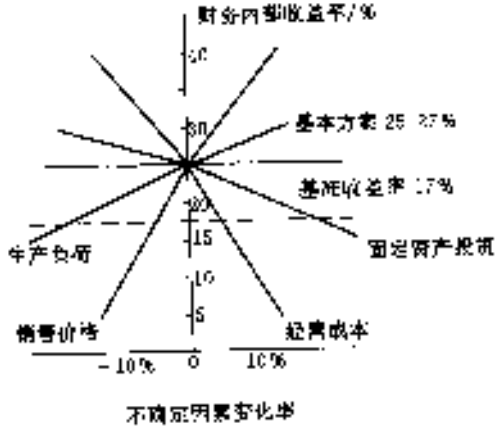



图 6－9　财务内部收益率对单因素变化的敏感性曲线

图 6－9 中，各因素对财务内部收益率的影响曲线与标准投资收益率（因

标准投资收益率为定值，它是一条与横轴平行的直线）的交点，就是该因素的极限变化率，从图 6－9 读出该工程项目各因素的极限变化率如下；

| 不确定性因素 | 销售价格 | 经营成本 | 固定资产投资 | 生产负荷 |
|---|---|---|---|---|
| 极限变化率/% | －4% | ＋5% | ＋20% | －20% |

当不确定因素的变化率大于上述极限变化率时，财务内部收益率就会小于标准投资收益率，使经济效果发生逆转。

从图 6－9 也可以看出，对该工程项目来说，经营成本和销售价格是敏感因素，因此，项目建设应对产品的市场价格信息和经营成本的控制给予特别的重视。而固定资产投资和生产负荷的抗风险能力较强，建设投资增大和因市场或设备情况的变化造成的生产能力减小造成亏损的危险相对较小。

# 第十一节　方案比较指标和方法

在《化工建设项目可行性研究报告内容和深度的规定》中列出的静态的方案比较方法有：差额投资收益率法和差额投资回收期法，在该"规定"中列出的动态的方案比较方法有净现值法，差额投资内部收益率法，费用现值比较法和年费用比较法。

这里只介绍静态的差额投资收益率法和动态的差额投资内部收益率法。

## 一、差额投资利润率（差额投资收益率）法

在资金比较充裕、各方案的投资额不同的情况下，必须把净收益的增长与投资额增长联系起来考虑，这种判断方案优劣的方法叫差额投资利润率（incremental rate of return on investment）法。差额投资利润率简写为 △(ROI)。

当投资增加一个差额 $\Delta I$ 时，净收益也增加，其增量为 $\Delta R$，差额投资利润率的计算公式为

$$\Delta(\mathrm{ROI}) = \frac{\Delta R}{\Delta I} \tag{6-25}$$

差额投资利润率法的思路是:在多方案比较中,相邻两个方案作比较时,如果 $\Delta(ROI)$ 大于基准投资利润率,说明投资大的方案比投资小的方案多出的那部分投资能获得理想的收益,所以投资大的方案优于投资小的方案。

例 6-7　某项目有两个方案,其初始投资和年净收益见下表:

| 方　案 | A | B | C |
|---|---|---|---|
| 初始投资/万元 | 180 | 270 | 330 |
| 年净收益/万元 | 60 | 85 | 93 |

基准投资利润率为 16%,问应推荐哪个方案?

解:

各方案的投资利润率为:

方案 A　　$(ROI)_A = \frac{60}{180} = 0.33 > 0.16$

方案 B　　$(ROI)_B = \frac{85}{270} = 0.315 > 0.16$

方案 C　　$(ROI)_C = \frac{93}{330} = 0.28 > 0.16$

三个方案的投资利润率均大于基准投资利润率,因此,三个方案都是可行的,对三个方案进一步选优则需要进行差额投资利润率比较。

方案 B 与方案 A 的比较:

$$\Delta(ROI)_{B-A} = \frac{85-60}{270-180} = 0.28 > 0.16$$

因差额投资利润率大于基准投资利润率,所以投资额大的方案 B 优于投资额小的方案 A,即与方案 B 相比,方案 A 不可比取。

方案 C 与方案 B 比较:

$$\Delta(ROI)_{C-B} = \frac{93-85}{330-270} = 0.13 < 0.16$$

因差额投资利润率小于基准投资利润率,所以投资额小的方案 B 优于投资额大的方案 C,即与方案 B 相比,方案 C 不可取。

因此,A、B、C 三方案中,应推荐方案 B。

从上面的计算亦可以看出:差额投资利润率是不考虑资金时间价值的,所以它是一个静态的方案比较指标。

## 二、差额投资内部收益率法

对投资额不同的方案进行动态的比较选优时，应对投资额较大的方案所增加的那部分投资（即差额投资）是否合理加以判断，此时可采用差额投资内部收益率法。下面用例子说明使用差额投资内部收益率法对方案进行评选。

例 6－8　有一个寿命期为一年的项目，提出了投资额不同的两个方案，两方案的初始投资和收益情况如下：

| 方　　案 | 初始投资支出/万元 | 年末的净现金流入/万元 |
|---|---|---|
| A | －12000 | 14500 |
| B | －15000 | 18100 |

行业标准投资收益率为 16%，应推荐哪个方案？

解：方案 B 的投资比方案 A 大，但方案 B 的收益也比方案 A 大，在这种情况下，用差额投资内部收益率法进行动态比较选优是很合适的。

首先计算两个方案的内部收益率，只有当其内部收益率高于标准投资收益率时，方案才可考虑。方案 A 和方案 B 的内部收益率分别用 $IRR_A$ 和 $IRR_B$ 表示。下面根据内部收益率的计算公式（6－21）求算 $IRR_A$ 和 $IRR_B$。

$$-12000H + \frac{14500}{(1 + IRR_A)^1} = 0$$

解得　$IRR_A = 21\%$

$$-15000 + \frac{18100}{(1 + IRR_B)^1} = 0$$

解得　$IRR_B = 21\%$

行业的标准投资收益率为 16%，方案 A 和方案 B 的内部收益率均大于标准投资收益率，因此两个方案均可考虑。接下来计算差额投资内部收益率，方案 B 和方案 A 的差额投资为

$$\Delta I = -15000 - (-12000) = -3000 \text{ 万元}$$

差额收益为

$$\Delta A = 18100 - 14500 = 3600 \text{ 万元}$$

以 $IRR_D$ 表示差额投资内部收益率，则有

$$-3000+\frac{3600}{(1+IRR_D)^1}=0$$

解得

$$IRR_D=20\%$$

$IRR_D=20\%$说明投资额大的方案 B 比投资额小的方案 A 多花费的那部分投资,在一年的项目寿命期内,能获得 20% 的投资收益率,此值大于行业的标准投资收益率 16%,增加的投资得到合理利用,所应选择投资额大的方案,即方案 B。

从上面的计算过程可以清楚地看出,差额投资收益率是一个动态的方案比较指标,因为它考虑了资金的时间价值。

## 第十二节　环境影响报告书

由于化工生产对周围环境有污染,因此在可行性研究阶段,必须同时编制环境影响报告书。环境影响报告书的主要内容如下。

1.建设项目的一般情况　包括地点、规模、产品方案和主要工艺方法;废气、废水、废渣、粉尘、放射性废物的种类和排放方式;废弃物回收利用,综合利用和污染物处理方案等。

2.周围地区的环境状况包括建设项目的地理位置(附位置平面图)及下列资料。

(1)周围地区地形、地貌和地质情况,江河湖海和水文情况,气象情况;

(2)周围地区矿藏、森林、草原、水产和野生动物、野生植物等自然资源情况;

(3)周围地区的自然保护区、风景游览区、名胜古迹、温泉、疗养区以及重要政治文化设施等;

(4)周围地区现有工矿企业分布情况;

(5)周围地区的生活居住区分布情况和人口密度,地方病等情况;

(6)周围地区大气、水的环境质量情况。

3.建设项目对周围地区的环境影响。

(1)对周围地区的地质、水文、气象、自然资源和自然保护区可能产生的影响,防范和减少这些影响的措施,最终不可避免的影响;

(2)各种污染物的最终排放量,对周围大气、水、土壤的环境质量的影响范围和程度;

(3)噪音、震动等对周围生活居住区的影响范围和程度;

(4)绿化措施,包括防护地带的防护林和建设区域的绿化。

4.建设项目环境保护技术经济论证意见　各类建设项目的‘环境影响报告书’的深度不同,具体要求由建设单位及其主管部门与环境保护部门商定。

中国是一个社会主义国家,化工生产对周围环境的影响,理应受到各级政府,设计单位,筹建单位的高度重视。“环境影响报告书’现已成为决策机构项目决策的主要依据之一。

# 第七章　化工企业全面质量管理

全面质量管理就是一个组织以质量为中心，以质量参与为基础。目的在于通过让顾客满意和本组织所有成员及社会受益而达到长期成功的管理途径。也就是说全面质量管理是指企业全体职工及所有部门同心协力，综合运用管理技术、专业技术和科学方法，经济地开发、研制、生产和销售用户满意的产品的管理活动。

具体地说，全面质量管理是现代的经营管理体系，是企业为适应现代化大生产的需要开展的现代经营管理活动，它以人的素质为前提，以方针目标管理为主线，按照从市场调查、开发设计、生产技术准备、采购、生产过程控制、检验、测试、销售服务等质量职能，把所有各项质量职能都充分发挥出来，以生产出高质量、低消耗的产品。全面质量管理是一个体系的概念，它是作为现代的经营管理体系伴随着现代化大生产的需要产生和发展起来的。全面质量管理是‘三全’管理，它强调以教育为先导，重视人的素质，通过企业全部质量职能的充分发挥，达到生产用户满意产品的目的。因此它是全面质量的管理，既包括产品质量，也包括全部工作质量。几年来推行全面质量管理的实践表明，全面质量管理是企业管理的精髓，质量是企业管理的纲。

# 第一节　全面质量管理的基本内容和基本要求

## 一、全面质量管理的基本内容

①质量管理和质量保证体系；
②方针目标管理；
③组织机构(其中含 QC 小组)；
④标准化工作；
⑤信息管理；
⑥培训教育；
⑦质量诊断；
⑧数理统计方法和管理技术。

## 二、全面质量管理的基本要求

全面质量管理的基本要求可以简单地概括为“三全一多样”,即它的工作范围是全员参加的、全过程控制的、全部门负责的质量管理,应用的方法是“多种多样”的。

全员是指企业全体职工都要根据各自岗位的特点,以出色的工作质量承担起保证和提高产品质量的职责。其中企业的管理者,特别是企业领导者是否重视和亲自参与质量工作尤为重要。

全过程是指必须强调充分发挥企业所有质量职能。质量职能是我们据以实现适用性而不论在什么地方完成的全部活动。只有把各项质量职能的活力最大限度地激发出来,融会贯通起来,并使之处于受控状态和不断改进,才能实现全面质量管理的目的。

全部门负责的质量管理是强调企业每个部门的工作质量都与产品质量有不同程度的联系,各部门的工作都要从整体观念出发,严格标准,保证本部门的工作质量,密切协调和配合部门间的工作,减少各自为政,使全部门成为

一个有机整体,各负其责,各司其职,协调一致,共同为保证和提高产品质量做出直接和间接贡献。

全面质量管理应用的方法是多种多样的。随着科学技术的发展,对产品质量提出了越来越高的要求,影响产品质量的因素越来越复杂:既有物质的因素,又有人的因素;既有企业内部的因素,又有企业外部的因素;既有技术因素,又有管理因素。要把这一系列因素系统地控制起来,全面管好,有必要广泛灵活地运用多种多样的现代化管理方法加以综合治理。

全面质量管理所应用的方法较多。比如在市场调查方面有多变量的分析、主成分分析、抽样调查法、KJ 法、矩阵图法、电子技术、计算机技术等;在产品研究设计方面有三次设计法、正交试验法、系统图法、PDPC 法、矩阵数据分析法、价值工程法等;在工序控制方面有控制图法、直方图法、因果图法、排列图法、相关分析、工业工程学、工序诊断和调节法等;在计划决策方面有行为科学法、方针目标管理法、运筹学法、系统工程法、矢线图法、PDPC 法。

全面质量管理的基本观点是用户第一、质量第一、预防为主、一切用数据说话。全面质量管理的工作对象是通过提高工作质量达到提高产品质量的目的。

## 第二节　全面质量管理的基础工作

搞好全面质量管理工作必须具备一些基本条件、基本手段和基本制度,主要包括质量教育工作、标准化工作、计量工作、质量信息、质量责任制和质量管理小组活动等。

质量管理基本知识的宣传普及是开展全面质量管理不可缺少的重要环节。通过教育,可以培养职工的质量意识,树立“质量第一”的思路,掌握保证和提高产品质量的技能;可以全面提高职工素质,为开展全面质量管理工作打下坚实基础。

标准化工作与质量管理有密切关系。标准既是衡量产品质量和各项工作质量的尺度,又是企业进行生产、技术管理和质量管理工作的依据。只有

认真制订、贯彻各项标准，才能使生产和管理活动有章可循，因此，标准化是质量管理的重要基础工作之一。

计量工作是生产的重要环节，是保证产品质量的重要手段和方法，不做好计量工作就无法开展质量管理工作。

质量信息是质量管理工作的耳目，是质量管理不可缺少的重要依据。只有做好质量信息工作，才能有的放矢地开展质量管理工作。

质量责任制是企业岗位责任制的重要环节。建立明确的质量责任制，才能做到质量工作事事有人管、人人有专责、办事有标准、工作有检查，使质量管理工作落到实处。

质量管理小组活动是推行全面质量管理的群众基础，是不断提高产品质量、提高企业素质的有效形式。

做好上述基础工作，是搞好全面质量管理的工作保证。

要搞好全面质量管理基础工作，应结合企业具体情况，从培训入手，提高职工素质；加强质量责任制建设；从实际出发，作系统研究，找准突破口；扎实工作，讲求实效，不搞“花架子”；领导重视，变 TQC 为头 QC。

## 第三节　全面质量管理的职能和特征

### 一、全面质量管理的主要职能

①推行全面质量管理的基本思想和工作方法，规范企业管理各项工作，以质量为纲，组织协调各项管理，贯彻“质量第一”的思想。达到“过程追求高效率，结果追求高质量”的目的。

②宣传贯彻 ISO9000 族国际标准，建立企业质量体系。按 PDCA 循环的科学方法，保持和不断改进质量体系，促其高效运行。

③规范组织、制度建设，推广现代化管理方法、先进经验，实现管理优化，实现科学管理全面步入现代化。

④广泛开展群众性的质量管理活动，夯实各项基础工作。

## 二、全面质量管理的工作特征

全面质量管理的基本思想是：①为用户服务，企业要千方百计满足用户的需求；“质量第一，用户至上”应做为企业的座右铭。在企业内部，各部门、各工序间的关系也应看成是生产者与消费者间的关系，不符合要求的零部件不送到下工序；②预防为主，把产品质量管理的重点，从事后检验转移到事先预防上来，把不合格品消灭在产品质量的形成过程中；③一切用数据说话，要用数理统计的方法大量收集和整理数据，分析问题和提出问题，在制定质量措施计划时，都要拿出具体的数据，做到定量管理；④发动群众参与管理，广泛开展群众性的 QC 小组活动和各种形式的质量管理活动，使“质量第一”的思想深入人心。人人都关心和参加质量管理工作。

基于全面质量管理的基本要求，形成了全面质量管理的基本特征：①对全面质量的管理，即不仅要管理产品的质量，还要管理工序的质量、工作质量，用工作质量来保证工序质量，从而保证产品质量；②全过程的管理，即从产品的设计、制造、销售到使用服务的全过程，直到企业各项管理的全过程都要进行管理；③全员参加的管理，即企业中的每个人、每个部门都与企业的产品质量有关，即“质量管理，人人有责”；④综合性的管理，即利用数理统计的方法、先进的科学技术和现代科学管理方法对质量进行管理。

全面质量管理是工业化生产和商品经济高度发达的产物。我国从 1978 年进行全面质量管理以来，取得了显著成绩，积累了丰富的经验。

原国家经委从 1986 年起，每年编制推选计划，组织实施，把推行全面质量管理工作从指导和号召企业推行转变为纳入国家计划全面推行，成为国家宏观调控的一项内容。

# 第四节　质量管理和质量保证体系的建立和运行

质量体系是为了实现质量管理，由组织结构、职责、程序、过程和资源构成的有机整体。质量体系包含的内容只要能满足质量目标的需要即可。一

个企业的质量体系主要满足其内部管理的需要，当顾客要求供方提供质量保证时，按合同要求或强制性质量评价的需要，可对指定的质量体系要素的实施提供证实。一个企业只有一个质量体系。它对内实施质量管理，对外按需方的要求对质量体系的某些要素的实施提供质量管理保证。

质量管理是确定质量方针和目标，并在质量体系中通过质量策划、质量控制、质量保证和质量改进使其实施的全部管理职能的所有活动。为实施质量管理，质量体系的有机整体由以下五个方面组成。

(1)组织结构　组织为行使其职能按某种方式建立的职责、权限及其相互关系。

(2)职责　明确组织机构中的各部门、各岗位的职责与职权，明确过程接口处的关系，做到职责分明，令行禁止。

(3)程序　规定实施某项活动的方法。在许多情况下，质量体系要素常以书面的体系程序形式编成文件加以实施，程序是质量体系各项活动的依据。

(4)过程　它是把输入转化为输出的一组相关资源和活动，转化过程就是增值过程，质量体系是过程的累积，整个体系对过程接口衔接应予以相互协调。

(5)资源　包括人才、资金、设备附属装置、技术和方法。常言道“巧妇难为无米之炊”，要实现规定的质量方针和目标，应具有必备的人力和物力，这是质量体系的物质基础。

以上 5 个方面构成了一个实施质量管理的有机整体。一个企业有效运行的质量体系是组织落实、职责分明并有必要的质量体系程序文件、过程网络和资源作保障。

## 一、建立和完善质量体系的目的

随着社会生产力的发展，世界性贸易竞争的加剧，顾客对质量期望越来越高。顾客的期望常常通过产品的技术规范来体现，但是，一个单位的组织体系不完善，则技术规范就不能保证实现，就不能始终满足顾客的要求。因而就需要有一个以预防为主的质量体系来作为产品技术规范的补充，以保证供方有能力连续生产符合技术规范要求的产品。

为实现企业的质量方针,适应国内外贸易的需要,满足顾客的需要,一个企业应建立或完善符合国际标准的质量体系,以便实现以下的质量目标:

①根据对质量的具体要求,达到、保持并不断改进产品的质量;

②改进自身的工作质量,不断满足所有顾客和其它受益者明确的或隐含的需要;

③使该企业的领导和职工确信,它有能力实现和保持质量要求,并进行质量改进;

④使顾客和受益者确信,现在或以后交付的产品能满足规定的质量要求;

⑤能够满足外部组织对该企业质量体系的要求。

## 二、建立和完善质量体系的标准

目前,每个企业自身就存在有质量体系,否则该企业就无法向顾客提供具有现水平的产品。这些企业面临的问题是如何借鉴国际经验,按国际质量体系标准建立或完善质量体系。

国际标准 ISO9000 提出了质量体系应包括哪些要素,但并未规定某一具体的企业应如何组织实施这些要素,国际标准的目的不是要将各个企业的质量体系标准化,统一到一个模式上。正如标准所说的“为获得最大效果并满足顾客的期望,重要的是,质量体系必须与活动的类型及所提供的产品或服务相适应”。企业在建立或完善质量体系时,应根据国际质量体系标准的要求,对照本企业具体实际,统筹谋划、系统分析后进行设计。企业要从质量方针、质量目标和满足顾客需要等质量管理的总体要求出发,对质量体系的组织结构、职责、要素选择、程序、过程网络、质量活动和资源的内容等进行总体考虑。在此基础上对质量体系要素及质量活动做出规定,形成质量体系文件。最后,从企业总体质量目标和有效性等综合方面进行内部审核、管理评审等评价活动,不断改进和完善质量体系。

## 三、质量体系文件

ISO9000 系列标准中要求企业建立和保持文件化的质量体系,保证产品符合规定要求。文件是一种最明确的传播手段,它是企业上下长期遵守的工

作准则，它可以是审核的依据，还可以用来向外界证明企业已建立了一个有效运行的质量体系。

质量体系文件可以由质量手册、程序文件、质量计划、质量记录等文件构成。文件分三个层次，各层次的文件形成了一般合同情况下的质量体系文件，每一个层次的文件又可分为许多细节内容。最上层的文件是质量手册，它主要描述了企业的质量方针和质量体系的所有要素，是企业为满足顾客规定的或潜在质量要求的纲领性文件。当企业规模不大而管理层次较少时，程序文件也可以编入质量手册。对影响产品质量的所有部门的活动要有程序文件。详细的作业文件给予操作层以指导。最底层的质量记录包括了标准表格和检查清单，它们记录了质量活动的过程或结果，它可以提供质量控制的客观依据。企业在此基础上进行分析，必要时采取纠正措施。

企业应对所有的质量体系文件进行有效控制。文件要按必要的程序进行审批，一般来说，文件的级别越高，所要求的审批权限就越高。同时对文件必要的更改须及时进行，未经授权的更改必须严格禁止。企业应保证所有使用的质量体系文件现行有效，并及时收回已经作废的文件。

## 四、质量体系审核

质量审核就是，确定质量活动及其有效结果是否符合计划安排，以及这些安排是否有效贯彻并适合于达到目标的有系统、独立的审查。质量审核的对象可以是质量体系要素、过程、产品或服务。

质量体系审核是通过检查和评定客观证据以验证质量体系的有关要素是否已经按规定要求加以确定且形成文件，以及有效实施的质量活动。简单地说，质量体系审核就是验证其质量体系文件是否符合规定要求；验证其正在做的是否符合规定要求；评价其实施是否有效。

质量体系审核的特点是系统性、独立性、符合性。

内部质量体系审核的范围有六个方面：①组织结构；②管理和工作程序；③人员、装备和器材；④作业和过程；⑤在制品（确定其符合标准和规范的程度）；⑥文件、报告和记录。

## 五、质量体系认证

为了适应我国社会主义市场经济发展的需要，促进市场的质量竞争，增加企业的市场竞争力，促进企业提高内部质量管理水平，确保产品满足规定要求，质量体系认证制度作为规范市场行为的一种重要手段已在我国正式加以推行。

《产品质量法》第九条第一款规定："国家根据国际通用的质量管理标准，推行企业质量体系认证制度。企业根据自愿原则可以向国务院产品质量监督管理部门或者国务院产品质量监督管理部门授权的部门认可的认证机构申请企业质量体系认证。经认证合格的，由认证机构颁发企业质量体系认证证书"。

上述规定构成我国质量体系认证制度的基本法律依据，确立了我国质量体系认证制度的基本特征，叙述如下。

(1)依据标准　世界各国普遍采用的国际标准化组织制定的 ISO9000 系列标准(即我国颁布的 GB/T19000、ISO9000 系列标准)。具体地说是其中的三个质量模式标准：ISO9001、ISO9002 及 ISO9003。

(2)统一管理　实施国家认可制度——国务院产品质量监督管理部门或国务院产品质量监督管理部门授权的部门认可的认证机构(按立法原意：国务院产品质量监督管理部门是指国家技术监督局)。

(3)获准认可的认证机构独立实施体系认证工作　企业向认可的认证机构申请企业质量体系认证；经认证合格的，由认证机构颁发企业质量体系认证证书。

(4)自愿原则企业根据自愿原则申请质量体系认证。这里的"自愿原则"表现在：企业自己确定是否提出申请质量体系认证；企业自由选择质量体系认证机构；企业自己确定质量体系认证所采用的标准(ISO9001～ISO9003)。企业自己对上述三个方面做出决定，最终取决于企业经营的需要，这是法律赋予企业的经营自主权。

# 第五节　质量管理基本方法

PDCA 循环和运用数理统计方法是全面质量管理中最基本和主要的工作方法。

## 一、PDCA 循环

PDCA 循环是英文“计划”、“实施”、“检查”、“总结”四个单词的第一个字母的组合。

在全面质量管理中，把处理问题、工作的改进概括为计划、实施、检查、总结四个阶段，即 PDCA 循环。PDCA 循环的含义是任何一项工作都要经过 P、D、C、A 四个阶段才能完成。要使工作进一步提高，就须重新制定目标，不断循环，周而复始，而每一个循环都有新内容，有新的提高。PDCA 循环的四个阶段由八个步骤具体实施。

(1)分析现状，找出问题即根据现在的状况，找出要处理的关键问题或要改进、要提高的工作。这一步骤包括确定方针目标、管理项目或攻关课题。

(2)找出存在问题的原因。

(3)在许多原因中找主要原因。

(4)研究措施，制定对策把措施、对策制成表格叫对策实施表，表中要明确其必要性、目的、负责人、地点、期限和方法等，简称 5W1H。

(5)具体实施　传达执行措施内容。要强调实施计划的严肃性，注意记录各种情况。

(6)检查效果　检查措施计划执行情况，在行动和措施完成后，核对完成程度，看是否达到预期效果。

(7)巩固措施　把成功的经验和措施加以肯定，做为以后工作的标准。

(8)总结整改　把失败的教训和原因加以总结，防止再发生。未解决或新发现的问题，做为下一个 PDCA 循环的目标。

以上(1)～(4)步为计划阶段，(5)步为实施阶段，(6)～(8)步为检查阶

段。

PDCA 物质循环有以下特点：

①循环大圈分四个阶段不停地转动；

②大循环圈里面包括很多小的循环，例如工厂有年度工作目标展开的 PDCA 循环，各部门又有围绕工厂方针目标展开的 PDCA 循环，还有完成具体工作的 PDCA 循环；

③每循环一次，提高一步。

PDCA 四个阶段一环扣一环，不停地向前转动。而每转动一次，工作水平就提高一步。好像上楼梯一样，使工作不断改进、不断提高。

## 二、数理统计方法

开展全面质量管理，要求以科学的方法为基础，即在制定计划、实施、检查工作和总结工作时，不能单凭个人的经验和主观意志，为此就要把各种问题数据化，在研究、设计、生产、辅助、使用等过程中广泛运用数理统计方法。

把数据统计方法应用于质量管理，是现代工业管理的一个显著进步。在概率论的基础上建立起来的数理统计方法，是把生产和管理的各个过程中积累的大量数据进行统计分析，从中寻找质量变化规律，进而预见和控制产品质量。

数理统计方法种类很多，而且还在不断的发展中。常用的数理统计七种工具是：①排列图；②因果图；③直方图；④工序能力指数；⑤控制图；⑥相关图；⑦正交试验法。

质量管理新七种工具是：①关联图；②系统图；③矩阵图；④矩阵数据解析法；⑤过程决策程序图；⑥亲和图；⑦箭条图。

# 第八章　化学物质性质、物化原理与安全

化学物质的危险程度取决于贮存和加工物质的性质、应用的设备以及所属的过程。化工产品生产线一般由几个甚至多达上百个单元操作过程构成。尽管单元过程种类和数量繁多，但是其设计基础只是一些基本的物理化学原理。应用这些原理，可以足够准确地预测物质的行为方式，如流动、相变、反应或分解、产生压力、放热或吸热、混合或分层、膨胀或收缩等等，可以比较充分地评估每一单元过程伴生的危险。无论是大型化工装置，还是小型实验室，正是物理化学和化工原理决定着物质的行为，规模常不是决定的因素。

## 第一节　化学物质及其危险概述

### 一、危险化学品分类

根据中华人民共和国国家标准《常用危险化学品的分类及标志》(GB13690－92)，危险化学品分为爆炸品、压缩气体和液化气体、易燃液体、易燃固体和自燃物品及遇湿易燃物品、氧化剂和有机过氧化物、有害物品和有毒感染性物品、放射性物品、腐蚀品八大类。

1.爆炸品

爆炸品是指在受热、撞击等外界作用下，能发生剧烈化学反应，瞬时产生

大量气体和热量,使周围压力急剧上升而发生爆炸的物品;还包括无整体爆炸危险,但具有燃烧、抛射及较小爆炸危险的物品;以及仅产生热、光、音响、烟雾等一种或几种作用的烟火物品。爆炸品按其危险性分为以下5类:

(1)具有整体爆炸危险的物质和物品;

(2)具有抛射危险但无整体爆炸危险的物质和物品;

(3)具有燃烧危险和较小爆炸或较小抛射危险,或两者危险兼有但无整体爆炸危险的物质和物品;

(4)无重大危险的爆炸物质和物品;

(5)非常不敏感的爆炸物质和物品。

2.压缩气体和液化气体

压缩气体和液化气体是指压缩、液化或加压溶解的气体,其状态条件符合下列两种情况之一者:

(1)临界温度低于或等于50℃、而蒸气压大于294kPa的压缩或液化气体;

(2)温度在21.1℃和54.4℃、压力分别大于275kPa和715kPa的压缩气体;或在37.8℃、蒸气压大于275kPa的液化气体或加压溶解气体。

压缩气体和液化气体按其物理性能可分为易燃气体、不燃气体、有毒气体3类。

3.易燃液体

易燃液体是指易燃的液体、液体混合物或含有固体物质的液体,但不包括由于其危险特性已列入其他类别的液体。易燃液体按其闪点分为3类:

(1)闪点低于-18℃的低闪点液体;

(2)闪点在-18℃和23℃之间的中闪点液体;

(3)闪点在23℃和61℃之间的高闪点液体。

4.易燃固体、自燃物品和遇湿易燃物品

(1)易燃固体是指燃点低,对热、撞击、摩擦敏感,易被外部火源点燃、燃烧迅速并能散发出有毒烟雾或有毒气体的固体,但不包括已列入爆炸品的固体。

(2)自燃物品是指自燃点低、在空气中易被氧化、能放出热量自行燃烧的物品。

(3)遇湿易燃物品是指遇水或受潮时发生剧烈化学反应、释放出大量易燃气体和热量的物品,有些不需要火源即能燃烧或爆炸。

5.氧化剂和有机过氧化物(1)氧化剂是指处于高氧化态、具有强氧化性、易分解并释放出氧和热量的物质,氧化剂还包括无机过氧化物。氧化剂本身不燃烧,但由于富氧可以助燃,能够强化可燃物的燃烧。

(2)有机过氧化物是指分子中含有过氧基的有机物,本身易燃、易爆、易分解,对热、振动或摩擦极为敏感。

6.有害物品和有毒感染性物品

有害物品和有毒感染性物品是指进入肌体并累积到一定量后能与体液或器官组织发生生物化学或生物物理学作用,扰乱或破坏肌体的正常生理功能,引起器官和系统暂时性或持久性病变,乃至危及生命的物品。

7.放射性物品

放射性物品是指放射性比活度大于 74000BQq·$kg^{-1}$的物品。

8.腐蚀品

腐蚀品是指能灼伤人体组织、对金属等物品亦能造成损坏的固体或液体,即与皮肤接触在 4h 内出现可见坏死现象,或温度在 55℃时,对 20 号钢的表面年平均腐蚀速率超过 6.25mm 的固体或液体。腐蚀品按化学性质可分为酸性腐蚀品、碱性腐蚀品及其他腐蚀品 3 类。

## 二、化学物质的危险性

化学物质危险参考前欧共体危险品分类可划分为物理危险、生物危险和环境危险 3 个类别。

1.物理危险

(1)爆炸性危险

爆炸性是指物质或制剂在明火影响下或是对震动或摩擦比二硝基苯更敏感会产生爆炸。该定义取自危险物品运输的国际标准,用二硝基苯作为标准参考基础。迅速而又缺乏控制的能量释放会产生爆炸。释放的能量形式一般是热、光、声和机械振动等。化工爆炸的能源最常见的是化学反应,但是机械能或原子核能的释放也会引起爆炸。

任何易燃的粉尘、蒸气或气体与空气或其他助燃剂混合,在适当条件下

点火都会产生爆炸。能引起爆炸的可燃物质有：可燃固体，包括一些金属的粉尘；易燃液体的蒸气；易燃气体。可燃物质爆炸的三个要素是：可燃物质；空气或任何其他助燃剂；火源或高于着火点的温度。

(2)氧化性危险

氧化性是指物质或制剂与其他物质，特别是易燃物质接触产生强放热反应。氧化性物质依据其作用可分为中性的，如臭氧、氧化铅、硝基甲苯等；碱性的，如高锰酸钾、氧等；酸性的，如氨酸、硝酸、硫酸等三种类别。

绝大多数氧化剂都是高毒性化合物。按照其生物作用，有些可称为刺激性气体，如硫酸、氨酸烟雾和过氧化氢等，甚至是窒息性气体，如硝酸烟雾、氯气等。所有刺激性气体，尽管其物理和化学性质不同，直接接触一般都能引起细胞组织表层的炎症。其中一些，如硫酸、硝酸和氟气，可以造成皮肤和黏膜的灼伤；另外一些，如过氧化氢，可以引起皮炎。含有铬、锰和铅的氧化性化合物具有特殊的危险，例如，铬(Ⅵ)化合物长期吸入会导致肺癌，锰化合物可以引起中枢神经系统和肺部的严重疾患。

作为氧源的氧化性物质具有助燃作用，而且会增加燃烧强度。由于氧化反应的放热特征，反应热会使接触物质过热，而且各种反应副产物往往比氧化剂本身更具毒性。

(3)易燃性危险

易燃性危险可以细分为极度易燃性、高度易燃性和易燃性三个危险类别。

极度易燃性是指闪点低于 0℃、沸点低于或等于 35℃的物质或制剂具有的特征。例如，乙醚、甲酸乙酯、乙醛就属于这个类别。能满足上述界定的还有其他许多物质，如氢气、甲烷、乙烷、乙烯、丙烯、一氧化碳、环氧乙烷、液化石油气，以及在环境温度下为气态、可形成较宽爆炸极限范围的气体一空气混合物的石油化工产品。

高度易燃性是指无需能量，与常温空气接触就能变热起火的物质或制剂具有的特征。这个危险类别包括与火源短暂接触就能起火，火源移去后仍能继续燃烧的固体物质或制剂；闪点低于 21℃的液体物质或制剂；通常压力下空气中的易燃气体。氢化合物、烷基铝、磷以及多种溶剂都属于这个类别。

易燃性是指闪点在 21～55℃的液体物质或制剂具有的特征。这个类别

包括大多数溶剂和许多石油馏分。

2.生物危险

(1)毒性危险

毒性危险可造成急性或慢性中毒甚至致死,应用试验动物的半致死剂量表征。毒性反应的大小很大程度上取决于物质与生物系统接受部位反应生成的化学键类型。对毒性反应起重要作用的化学键的基本类型是共价键、离子键和氢键,还有 van der Waals 力。

有机化合物的毒性与其成分、结构和性质有密切关系是人们早已熟知的事实。例如卤素原子引入有机分子几乎总是伴随着有机物毒性的增加,多键的引入也会增加物质的毒性作用。硝基、亚硝基或氨基官能团引入分子会剧烈改变化合物的毒性,而羰基的存在或乙酸化则会降低化合物的毒性。

(2)腐蚀性和刺激性危险

腐蚀性物质既不代表有共同的结构、化学或反应特征的化学物质的特定种类,也不代表有共同用途的一类物质,而是类属能够严重损伤活性细胞组织的一类物质。一般腐蚀性物质除具有生物危险外,还能损伤金属、木材等其他物质。

在化工中最具代表性的腐蚀性物质有:酸和酸酐;碱;卤素和含卤盐;

卤代烃、卤代有机酸、酯和盐;以及不属于以上四类中任何一类的其他腐蚀性物质,如多硫化氢、2 – 氯 – 苯甲醛、肼和过氧化氢等。

刺激性是指物质和制剂与皮肤或黏膜直接、长期或重复接触会引起炎症。由上述刺激性界定可见,刺激性的作用对象不包括无生物。

虽然腐蚀性作用常引起深层损伤结果,而刺激性一般只有浅表特征,但两者之间并没有明确的界线。

(3)致癌性和致变性危险

致癌性是指一些物质或制剂,通过呼吸、饮食或皮肤注射进入人体会诱发癌症或增加癌变危险。1978 年国际癌症研究机构制定的一份文件宣布有 26 种物质被确认具有致癌性质。随后又有 22 种物质经动物试验被确认能诱发癌变。

在致癌物质领域,由于目前人们对癌变的机理还不甚了解,还不足以建立起符合科学论证的管理网络。但是对于物质的总毒性,却可以测出一个浓

度水平,在此浓度水平之下,物质不再显示出致癌作用。对于有些致癌物质,已经有了剂量一反应的曲线图。这意味着对于所有致癌物质,都有一个足够低但是非零的浓度水平,在此浓度水平之下,有机体的防护机制不允许致癌物质发挥作用。另外,动物试验结果与对人体作用之间的换算目前在科学上还未解决。

致变性是指一些物质或制剂可以诱发生物活性。对于具体物质诱发的生物活性的类型,如细胞的、细菌的、酵母的或更复杂有机体的生物活性,目前还无法确定。致变性又称变异性。受其影响的如果是人或动物的生殖细胞,受害个体的正常功能会有不同程度的变化;如果是躯体细胞,则会诱发癌变。前者称为生物变异,可传至后代;后者称为躯体变异,只影响受害个体的一生。

3.环境危险

化工有关的环境危险主要是水质污染和空气污染,是指物质或制剂在水和空气中的浓度超过正常量,进而危害人或动物的健康以及植物的生长。

环境危险是一个不易确定的综合概念。环境危险往往是物理化学危险和生物危险的聚结,并通过生物和非生物降解达到平衡。为了评价化学物质对环境的危险,必须进行全面评估,考虑化学物质的固有危险及其处理量,化学物质的最终去向及其散落入环境的程度,化学物质分解产物的性质及其所具有的新陈代谢功能。

## 第二节　易燃物质的性质和特征

### 一、易燃物质的性质

1.闪点

闪点定义为易挥发可燃物质表面形成的蒸气和空气的混合物遇火燃烧的最低温度。液体的闪点一般采用闭杯测试仪根据闪点测定的标准方法测定。

另一种常用的闪点测定方法是开杯法。闭杯法测定的是饱和蒸气和空气的混合物，而开杯法蒸气与空气自由接触，所以闭杯法闪点测定值一般要比开杯法低几度。基于以上原因，开杯法测定值比阔杯法更接近实际情况。

2.着火点

着火点是指蒸气和空气的混合物在开口容器中可以点燃并持续燃烧的最低温度。着火点一般高于门点。当缺少问点数据时，着火点至少可以像闪点一样标示出物质的火险。

3.自燃温度

自燃温度是指物质无火源自动起火并持续燃烧的温度。这个量值受加热表面的大小、形状、加热速率以及其他因素的影响。

4.蒸气相对密度

蒸气相对密度代表的是蒸气密度与空气密度之比。绝大多数易燃液体的蒸气比空气重，它们极易积聚在低位区域、下水道和类似场所。因此，厂房的排气口应设在近地平面处。对于比空气轻的可燃气体或蒸气，排气口应设在厂房内最高处或近顶板处。

5.熔点

熔点定义为固液两相平衡共存的温度。熔点指示出了室温下为固体的易燃物质成为易燃液体的温度。

6.沸点

沸点一般是指常压沸点，定义为一个大气压下气液平衡共存的温度。沸点可表征物质的挥发性，是易燃液体所包含的火险的直接量度。

7.分子式

在缺少物性信息的情况下，物质的分子式可以提供物质火险的线索。例如，组成只有碳和氢的烃类物质是可燃的，甚至是易燃的。如果是低沸点烃类，即可认为具有火险。

8.爆炸范围

爆炸范围也称为爆炸极限或燃烧极限，用可燃蒸气或气体在空气中的体积分数表示，是可燃蒸气或气体与空气的混合物遇引爆源引爆即能发生爆炸或燃烧的浓度范围。上述浓度范围用爆炸下限和爆炸上限来表示。可燃气体爆炸范围一般是在常温、常压下测定的。

9.蒸发潜热

蒸发潜热定义为单位质量的液体完全汽化所需要的热量。蒸发潜热随温度而变,文献中给出的一般是常压沸点的值。

10.燃烧热

文献中给出的大多是物质的标准燃烧热,是指单位质量的物质在25℃的氧中燃烧释放出的热量。燃烧产物,包括水,都假定为气态。

## 二、易燃物质的类别和火险等级

全美消防协会(NFPA)把易燃物质划分为以下五个类别:

“0”:不能燃烧的物质;

“1”:必须预热方能引燃的物质;

“2”:必须适度加热或暴露在相当高的环境温度中方能引燃的物质;

“3”:在任意环境温度下都能引燃的液体和固体;

“4”:在常温大气压下能够迅速或完全汽化,或容易分散到空气中,并且容易燃烧的物质。

美国科学院把易燃物质的火险划分为以下五个等级:

“0”:无危险;

“1”:闪点在60℃以上;

“2”:闪点在38~60℃之间;

“3”:闪点在38℃以下,而沸点在38℃以上;

“4”:闪点在38℃以下,沸点也在38℃以下。

## 三、物质易燃性评估

评估气体的易燃性,需要测定气体在空气中的燃烧极限、最大爆炸压力、自燃温度、爆炸混合物的类别、与基于水的灭火剂反应的类型、最小发火能、表示爆炸性危险的氧含量、完全燃烧的速率、最大安全(火焰熄灭)距离或直径。可依据以上气体物性数据对气体易燃性做出评估。

评估可燃液体的易燃性,需要测定蒸气的闪点、着火点、桶装灭火剂的最小灭火浓度、燃烧速率以及燃烧过程中的温升速率。

评估可燃固体的易燃性,需要测定其可燃性类别、着火点及自燃温度、与

基于水的灭火剂反应的类型。对于疏松的、纤维状或块状的固体，还需要测定其自热温度、不完全燃烧温度和自燃温度。如果固体是粉状的，容易形成粉尘云，则另需测定的参数有燃烧低限、最大爆炸压力、空气中粉尘爆炸所需的最小能量以及表示爆炸性危险的最小氧含量。

评估物质的易燃性，必须研究物质的性质，考虑物质在一定条件下应用时随时间变化的可能性。可燃物质易燃性评估一般是在实验室中进行，一些参数偶尔在中试生产阶段测得。只有在用作建筑材料或被加工的易燃物质的火险资料齐备后才能着手工业化和中试工厂、贮存和运输设备的设计。

## 第三节　毒性物质的性质和特征

### 一、毒性物质的类别

化工中有毒有害物质可以用各种方式分类。下面给出的是美国标准协会定义的按照毒性物质物理状态的分类方法。

(1)粉尘　是指如岩石、矿石、金属、煤、木材、谷物等有机或无机物质在加工、粉碎、研磨、撞击、爆破和爆裂时所产生的固体粒子。除非有静电作用，粉尘一般不絮凝。粉尘在空气中不扩散，但在重力影响下沉降。

(2)烟尘　是指熔融金属等挥发出的气态物质冷凝产生的固体粒子，常伴有化学反应(如氧化)发生。烟尘会发生絮凝，有时会凝结。

(3)烟雾　是指气体冷凝成液体，或通过溅落、鼓泡、雾化等使液体分散而产生的悬浮液滴。

(4)蒸气　是指通常是固态或液态的物质的气体形式，通过增加压力或降低温度可使其变回原态。蒸气会发生扩散。

(5)气体　一般是指临界点以上能充满整个封闭容器空间的无定形流体。只有通过增加压力和降低温度的复合作用才能变至液态或固态。气体会发生扩散。

以上分类不包括完全可能是有害的、明显的固体和液体类别，也不包括

医学试剂。医学试剂,如细菌、霉菌和其他寄生物等活性试剂,应归入工业健康危险系统的分类中。

## 二、毒性物质的临界限度和致死剂量

化工毒性涉及进入人体某个部位的物质的作用。几乎所有物质与皮肤直接作用都能造成伤害。伤害的程度与毒性物质的有效剂量直接相关。有关有效剂量的诸多因素中,最重要的是:物质的量或浓度;物质的分散状态和暴露时间;物质在人体组织液中的溶解度和对人体组织的亲和力。很显然,上述各因素变化范围很宽而存在多种可能性。

对于毒性物质的有效剂量,美国工业卫生学家联合会设定的临界限度已被广泛接受。临界限度表示的是所有工人日复一日地重复暴露而不会受到危害的最高浓度。临界限度值是指一个标准工作日的时间加权平均浓度。临界限度的概念与美国标准协会颁布的最大可接受浓度的概念类似,但并不相同。这些概念定义的都是永远不应超越的极限浓度。

对于气体和蒸气,临界限度一般是用在空气中的百万分数来表示;对于烟尘、烟雾和某些粉尘,临界限度则由每立方米的毫克数($mg \cdot m^{-3}$)给出;对于某些粉尘,特别是含有二氧化硅的粉尘,临界限度用每立方英尺空气中粒子的百万个数表示。

基于以下原因,单纯从字面上理解和应用临界限度是危险的。

①在所有已出版的临界限度数据中,大量的是以推测、判断或实验室动物有限的试验数据为基础的。几乎没有多少数据是建立在以人为对象,并联系足够的环境观测严格考察的基础上。

②对于一切工作环境,有毒有害物质的浓度在整个工作日中很少保持恒定。产生波动是经常的。

③化工暴露往往是混合物而不是单一的化合物,而对于混合物的毒性作用,人们还知之甚少。

④不同个体对毒性物质的敏感性截然不同,其原因目前还无法清楚了解。因而不能假定对某个个人是安全的条件对所有的人都安全。

⑤对于以不同溶解度的盐或化合物、或以不同物态的形式存在的物质,给出的往往是单一的临界限度值。

如果了解和接受以上限定条件，临界限度文献数据会发挥很大的作用。临界限度值主要用在通风系统的设计中，是通风设备设计的基础数据。但是不应该认为在等于或小于临界限度值的浓度范围就可以防止职业病和职业中毒；也不应该认为在超过临界限度值的浓度范围，必然会有中毒事故发生。浓度和时间的乘积（$K = ct$）称为 Haber 定律，这个概念表示的是毒性作用程度指数。但这也容易引起误解，因为短时间大剂量的相对有效性与长时间小剂量的作用间没有什么关系。

在试验工业毒理学中，测定具有致死作用的试验动物单位体重的毒物量是普通的实践。使一组试验动物中恰恰一个致死的单位体重的毒物量称为最小致死剂量。在试验工业毒理学中更常用的是使一组试验动物中一半致死的量，称为半致死剂量或百分之五十致死剂量，用 $LD_{50}$ 来表示。致死剂量的单位是 $mg \cdot Kg^{-1}$。有时把染毒环境空气中毒物的含量作为毒性评价指标。类似的有半致死浓度 $LC_{50}$（$mg \cdot m^{-3}$）。

## 三、毒性物质的毒性等级和危险等级

毒性物质的毒性分为五个等级，下面就这五个等级进行说明。

1.“U”：未知（Unknown）

“U”这个标识适用于以下几个类别的物质：

①在文献中查找不到有关物质的任何毒性信息，人们对此一无所知；

②有基于动物试验的有限信息，但不适用于人的暴露；

③对已出版的毒性数据存疑。

2.“O”：无毒性

“O”这个标识适用于以下类别的物质：

①在任何应用条件下都不会引起伤害的物质；

②仅在最不寻常的条件下或超大剂量应用时才对人产生毒性作用。

3.“1”：轻度毒性

（1）急性局部中毒　物质一次性连续暴露几秒、几分或几个小时，不管暴露的程度如何，仅引起对皮肤或黏膜的轻度影响。

（2）急性全身中毒　物质一次性连续暴露几秒、几分或几个小时，通过呼

吸或皮肤吸收进入人体,或一次性服入,不管吸收的量和暴露的程度,仅产生轻度影响。

(3)慢性局部中毒　物质连续或重复暴露持续数日、数月或数年,暴露的程度或大或小,仅引起对皮肤或黏膜的轻度伤害。

(4)慢性全身中毒　物质连续或重复暴露持续数日、数月或数年,通过呼吸或皮肤吸收进入人体,暴露的程度或大或小,仅产生轻度伤害。

一般来说,列为'轻度毒性'类的物质在人体中产生的变化是可逆的,会随着暴露的终止,经医治或无需医治而逐渐消失。

4."2"中度毒性

(1)急性局部中毒　物质一次性连续暴露几秒、几分或几个小时,会引起对皮肤或黏膜的中度影响。上述影响可以起因于几秒的强暴露或几个小时的中度暴露。

(2)急性全身中毒　物质一次性连续暴露几秒、几分或几个小时,通过呼吸或皮肤吸收进入人体,或一次性服入,产生中度影响。

(3)慢性局部中毒　物质连续或重复暴露持续数日、数月或数年,引起对皮肤或黏膜的中度伤害。

(4)慢性全身中毒　物质连续或重复暴露持续数日、数月或数年,通过呼吸或皮肤吸收进入人体,产生中度影响。

列为'中度毒性'类的物质会在人体中产生不可逆的同时也有可逆的变化。但是这些变化还不至于严重到危及生命或造成对身体严重的永久的伤害。

5."3"重度毒性

(1)急性局部中毒　物质一次性连续暴露几秒、几分或几个小时,引起对皮肤或黏膜的严重损伤,会危及生命或造成对身体的永久伤害。

(2)急性全身中毒　物质一次性连续暴露几秒、几分或几个小时,通过呼吸或皮肤吸收进入人体,或一次性服入,产生会危及生命的严重伤害。

(3)慢性局部中毒　物质连续或重复暴露持续数日、数月或数年,引起皮肤或黏膜的不可逆的严重损伤,会危及生命或造成永久伤害。

(4)慢性全身中毒　物质小剂量连续或重复暴露持续数日、数月或数年,通过呼吸或皮肤吸收进入人体,能够致死或造成身体的严重损伤。

美国科学院把毒性物质危险划分为五个等级，是根据物质的半致死剂量 $LD\ 50_{值}$ 划分的。

①“0”：无毒性，$LD\ 50 > 15\ g \cdot kg^{-1}$；

②“1”：实际无毒性，$5\ g \cdot kg^{-1} < LD_{50} < 15\ g \cdot kg^{-1}$；

③“2”：轻度毒性，$0.5\ g \cdot kg^{-1} < LD_{50} < 5\ g \cdot kg^{-1}$；

④“3”：中度毒性，$50mg \cdot kg^{-1} < LD_{50} < 500\ mg \cdot kg^{-1}$；

⑤“4”：毒性，$LD_{50} < 50\ mg \cdot kg^{-1}$。

# 第四节　反应物质的性质和特征

## 一、化学物质的反应性能

1. 自燃性质

有些物质极具反应性，与空气接触会引起氧化，以相当高的速度水解会引起燃烧，这些物质称为自燃化合物。许多不同类型的化合物具有自燃性质，但是只有少数结构类型可以看出具有自燃功能。具有自燃性质的物质有：

(1)粉状金属：钙、钛等；

(2)金属氢化物：氢化钾、氢化锗等；

(3)部分或完全烷基化的金属氢化物：氢化三乙基铝、三乙基铋等；

(4)烷基金属衍生物：二乙基乙氧基铝、氯化二甲基铋等；

(5)非金属的类似衍生物：乙硼烷、二甲基亚磷酸酯、三乙基砷等；

(6)金属羰基化合物：五羰基铁、八羰基二钴等。

在应用上述物质时，为了避免可能的火灾或爆炸，需要在惰性气氛下并采用适当的处理技术和设备。

2. 过氧化性质

有些液体物质与空气有限接触、对光暴露贮存都会发生缓慢的氧化反

应,初始生成氢的过氧化物,继续反应生成聚合过氧化物。许多聚合过氧化物在蒸馏过程中浓缩和加热时极不稳定。可过氧化的有机化合物的一般结构特征是存在对自氧化转变为过氧化氢基团敏感的氢原子。对过氧化反应敏感的典型结构有:

(1)在醚、环醚中的 O—C—H ;

(2)在异丙基化合物、十氢萘中的 $(CH_2)_2C—H$ ;

(3)在烯丙基化合物中的 C═C—C—H ;

(4)在乙烯基化合物中的 C═C—H ;

(5)在异丙基苯、四氢萘、苯乙烯中的 C—CH—Ar 。

几种常用的有机溶剂,如乙醚、四氢呋喃、二氢杂环己烷、1,2 – 二甲氧基乙烷等,一般不加抗氧剂贮存,因而对过氧化反应非常敏感,有不少涉及应用含过氧化物的溶剂进行蒸馏的事故见诸报道。这些溶剂在使用前应作过氧化物检验,一旦发现有过氧化物,则要采取适当方法消除。需要特别提到的是二异丙基醚,由于下述原因而极具危险性。二异丙基醚具有过氧化反应的理想结构,而从醚溶液中分离出的过氧化物是易爆燃的晶体。该溶剂如果使用不慎,就会造成伤亡事故。一些单体,如,1,1 – 二氯乙烯或丁二烯,其过氧化物极具爆炸性。在贮存中,即使不发生爆炸,过氧化物的存在也会激发乙烯单体放热的、有时是剧烈的聚合反应。但是,含有的空气不应用氮气取代,因为有效的抗氧化需要一些空气。少数无机化合物,如钾和较强的碱金属、氨基钠,能够自动氧化生成危险的过氧化物或类似产物。许多金属有机物也能够自动氧化,需要按自燃化合物相同的方法处理。

3.水敏性质

仅次于空气(氧),水是最常见的反应试剂。与水,特别是与有限量的水剧烈反应的一些种类的化合物有:

(1)碱金属和碱土金属(钾、钙等);

(2)无水金属卤化物(三溴化铝、四氯化锗等);

(3)无水金属氧化物(氧化钙等);

(4)非金属卤化物(三溴化硼、五氯化磷等);

(5)非金属卤化氧化物(无机酸卤化物、磷酸氯、硫酰氯、氯磺酸等);

(6)非金属氧化物(酸酐、三氧化硫等)。

有些酸和碱的浓溶液用水稀释也放出热量,但这只是物理作用。

## 二、反应物质不稳定性结构因素和热力学表征

### 1.物质不稳定性的结构因素

大量化工事故案例的详尽考察披露,化工事故中经常起作用的是一些相同的或类似的物质结构因素。表 8－1 列出了一些常见的表征潜在不稳定性的结构基因。

表 8－1　表征潜在不稳定性的结构基团

| 结构基因 | 物　质 | 结构基团 | 物　质 |
|---|---|---|---|
| —C≡C—金属 | 乙炔金同化合物 | —O—X | 次石(岩)盐 |
| ≡N—O— | 胺基氧化物 | —O—$NO_2$ | 硝酸盐 |
| —N═N═N— | 叠氮化合物 | —O—NO | 亚硝酸盐 |
| —$ClO_3$ | 氨酸盐 | —$NO_2$ | 硝基化合物 |
| —N═N— | 重氮化合物 | —NO | 亚硝基化合物 |
| —N≡NX | 重氮卤代物 | —OOO— | 臭氧化合物 |
| —O—N═C < | 雷酸盐 | —C0—O—O—H | 过酸化合物 |
| —N(CIX) | *N*－卤代胺 | —$ClO_4$ | 高氨酸盐 |
| —O—O—H | 过氧化氢物 | —O—O— | 过氧化物 |

### 2.物质不稳定性的热力学表征

根据热力学稳定性条件,只有反应过程的 Gibbs 自由能变化为负,反应才能自发进行。Gibbs 自由能变化的热力学关系式为

$$\triangle G = \triangle H - T\triangle S \qquad (2-1)$$

式中　$\triangle G$ 为反应过程的 Gibbs 自由能变化;$\triangle H$、$\triangle S$ 分别为产物和反应物间的焓差和熵差。在通常温度下,$T\triangle S$ 的量值一般很小,$\triangle H$ 与之相

比则相当大。所以只有当 $\triangle H$ 的量值很小时,$T$ 凸 $S$ 对反应的影响才变得重要,而这种情况是不多的。这样,评估反应物质的不稳定性和反应的潜在危险,应特别注意 $\triangle H$ 为负即放热反应的情形。

评估反应物质的不稳定性及反应过程的潜在危险,需要温度范围广泛的反应烙差 $\triangle H$ 和反应嫡差 $\triangle S$ 数据。$\triangle H$ 和 $\triangle S$ 的实验测定相当耗时而又不

易复验。有限数量的结构基团构成了成千上万的有机分子,这个简单的事实推动了 $\Delta G$、$\Delta H$ 和 $\Delta S$ 估算的基团加和方法。Sidney 和 Benson20 世纪 60 年代中期提出的二阶加和方法可以相当准确地估算 $\Delta G$、$\Delta H$ 和 $\Delta S$ 值,从而简化了反应物质不稳定性和反应过程潜在危险的评估程序。

## 三、反应物质的氧差额

决定反应系统历程的一个基本因素是系统的元素总组成。事实上多数反应化学品事故涉及氧化系统,特别是在有机系统中,氧差额是一个重要判据。氧差额定义为系统的氧含量与系统中的碳、氢和其他可氧化元素完全氧化所需的氧量之间的差值。系统缺氧,氧差额为负;系统剩余氧,氧差额为正。

在氧化反应系统中,应设计操作使负的氧差额保持最大值(绝对值),以减少潜能的释放。基于上述考虑,应尽可能慢地把氧化剂加至反应系统,并适当控制冷却、混合等操作,从而在整个反应过程中使氧化剂的有效浓度维持在最小程度。否则,氧化剂在反应开始前就可能积累至相当高的浓度,从而使反应失去控制。几种水溶性的有机化合物,如,乙醇、乙醛、乙酸、丙酮等,与含水过氧化氢形成的混合物证明都有一个确定的限度,在这个限度之内,这些混合物容易发生爆炸。2,4,6 - 三甲基三氧杂环己烷用硝酸氧化制乙二醛要经历一个诱导期,加酸过快,反应会相当剧烈,亚硝酸存在则会消除诱导期。

氧差额的概念更多的是用于孤立的化合物而非前述的反应混合物。通过观察具体化合物的经验式,就可以判断出发生爆炸性分解的潜在可能性。如果化合物的氧含量没有达到使其他元素呈最低价态所需要的量,该化合物的稳定性就存在疑问。这与绝大多数工业高爆炸物远在零氧差额之下的事实是一致的。下面就各类氧差额的化合物作一些说明。

(1)对于负氧差额的化合物,氧化剂的存在会减少负的氧差额。如,三硝基甲苯、过醋酸:

$$C_7H_5N_3O_6 + 10.5O \longrightarrow 7CO_2 + 2.5H_2O + 1.5N_2$$

$$C_2H_4O_3 + 3O \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

(2)对于零氧差额的化合物,潜能的释放量最大。如,过甲酸、重铬酸铵:

$$CH_2O_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

$$Cr_2H_9N_2O_7 \longrightarrow Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2$$

(3)对于正氧差额的化合物,燃料或还原剂的存在会增加潜能的释放。如,硝酸铰、七氧化二锰:

$$H_4N_2O_3 \longrightarrow 2H_2O + N_2 + O$$

$$Mn_2O_7 \longrightarrow Mn_2O_3 + 4O$$

# 第五节　压力系统热力学行为与危险性

## 一、温度对蒸气压的影响

1.蒸气压关系式

物质的蒸气压是物质挥发度的量度。除非在很高的压力下,物质的蒸气压几乎与总压力无关。这样,纯物质蒸气压与温度合理的近似关系可有以下形式

$$\ln p = A/T + B \tag{8-2}$$

式中　$A$ 和 $B$ 是经验常数;$p$ 是纯物质蒸气压;$T$ 为绝对温度。$A$ 为负值,纯物质蒸气压只是温度的函数。很显然,物质的蒸气压随温度的增加明显增加。

在蒸气混合物中,组元 $i$ 的分压 $p_i$ 是在同温同组成下组元 $i$ 施加的压力。蒸气混合物的总压等于各组元分压之和

$$p = \sum p_i \tag{8-3}$$

对于理想气相混合物,组元 $i$ 的分压与其摩尔分数 $y_i$ 成正比,有

$$p_i = y_i p \tag{8-4}$$

对于理想气液系统,组元 $i$ 的分压与液相摩尔分数 $x_i$ 有关,可表示为

$$p_i = p_i^s x_i / p \tag{8-5}$$

式中　$p_i^s$ 是纯组元 $i$ 在系统温度下的饱和蒸气压。

由方程(2－4)和(2－5),气相组成可表示为

$$y_i = p_i^s / p \tag{8-6}$$

由上式可见,空气中污染组元的浓度与其饱和蒸气压成正比,并且随温度的增加而增加。换言之,任何易燃或毒性物质在空气中暴露时,在大气中达到的平衡浓度与其饱和蒸气压成正比。方程(2－5)表明,少许易挥发杂质的存在会降低液体的闪点,如通常为 60℃的粗柴油的闪点,当含有 3%的汽油时,会降至环境温度以下。在应用混合溶剂时,这是一个重要的考虑事项。一个典型的案例是一个 1000m³ 半满贮烃罐发生的火灾。烃的闪点为 35℃,贮罐有排气孔而有空气存在。没有鉴定出火源,只是因为烃中含有丙酮杂质而使其间点降至环境温度以下。

2.空气中易燃蒸气的产生

由于环境温度的较大增加,例如在世界较热地区运输和应用易燃溶剂,可能会出现问点被超过的情形。另外,在冬季用明火烘烤柴油桶使柴油熔化,烘烤油脂或沥青桶降低其内装物的黏度以便倾倒出来,都会产生易燃蒸气和空气的混合物,而且还提供了火源。如果进行火焰切割、熔焊接或电焊操作而又没有充分的预防措施,也会出现后者的情形。例如,有人试图热切割开一个曾装有易燃脂蜡状固体的圆桶,切割围绕圆桶的钢箍释放出的热引起粘附在其中的残余物的蒸发。在切断顶盖时,割炬的火焰点燃了在圆桶中形成的爆炸混合物,造成这个人的伤亡。这类事故的预测由于残余物裂解产生更易挥发的组元而复杂化。

一般说来,产生相对不挥发的易燃物质,温升超过其间点的化工操作有关的问题还没有引起广泛重视。还有,把装过易燃物质的空桶用作管件或钢制件火焰切割或焊接的支撑物包含严重危险。用过的桶除非清除或洗净所有残余物及排净所有蒸气,不能作为空桶处理。

3.空气中毒性蒸气过高浓度的产生

前面提到,空气中污染组元的浓度与其饱和蒸气压成正比,并且随温度的增加而增加。现以汞为例进行说明。汞虽然可以通过饮食或皮肤吸收进入人体,但汞加工主要的潜在危险是通过呼吸道吸入人体。人在无防护措施的条件下回收汞蒸气锅炉洒落的汞,汞的温度不太高,工作 5h 后就会染上急

性汞局部肺炎，3 日后死亡。

汞在 0℃和 150℃之间的蒸气压可以由以下方程计算出来

$$\lg p = -3212T + 8 \tag{8-7}$$

式中　$p^s$ 是汞的蒸气压，Pa；$T$ 为绝对温度，$K_o$ 一些典型数据列于表(8-2)，从中可以看出温度对蒸气压的重要影响。

表 8-2　汞的蒸气压数据

| 温度/℃ | 15 | 25 | 125 |
|---|---|---|---|
| 蒸气压/Pa(mmHg) | 0.0933(0.0007) | 0.2133(0.0016) | 133.322(1.0000) |

环境温度升高 10℃左右，汞的蒸气压增加一倍。20℃的空气以 1 $dm^3 \cdot min^{-1}$ 的速率在表面积为 0.1 $dm^2$ 的汞液上方通过，出口空气中汞的浓度近于 3mg·$m^{-3}$。经验表明，在通常室温下，如果通风不充分，工作间空气中汞蒸气的浓度可达 1 mg·$m^{-3}$。目前汞的时间加权职业暴露极限即临界限度值经比较确定为 0.05mg·$m^{-3}$。

4.不同情形的过压问题

压力容器如果不配有压力释放系统，常因过压问题引起罐体的破裂。造成过压问题的原因是各式各样的。下面就三种典型情况进行说明。

(1)超常吸热引起的过压

化学加工装置对火焰的暴露或装有低于环境温度流体的设备保温的失效，都会引起设备压力的迅速升高。无夹套的过程设备和液体贮罐暴露在无约束燃烧的火焰中，其液体润湿表面的吸热速率高达 390000kJ·h $^{-1}$·m $^{-2}$。上述情况极易引起沸腾液体膨胀而发生蒸气爆炸。含有低温流体的管线和容器保温的失效会形成高吸热速率，但一般说来，比火焰暴露形成的吸热速率要低。蒸气伴随产生的问题可以由流体的热力学性质和可靠的暴露区域选择的知识估算出来。

(2)化学反应引起的过压

对于含有能迅速化学反应的反应物的化学加工设备，由于蒸气发生的不稳态性质，使得压力释放装置的选择变得十分困难。因为产生于液体的蒸气的释放问题以及形成两相流流过释放出口，严格按蒸气负荷大小确定的压力释放装置很可能无效。对于非所需要的化学反应有关的过压危险，可以通过

应用阻滞剂、造成惰性气氛、采取保温措施阻止热量从火焰或高温环境的流入,避免反应的发生。

(3)故障或失误引起的过压

设备故障或人员失误,会导致加工装置的过压化。液化气体的满液是导致容器、钢瓶和管道过压从而爆破成灾的常见原因。另一原因是液体进入装置中没有泄压设备的部分。一般来说,过程装置的每一部分都可能由于阀门的关闭而与其他部分隔绝,因而都应装有泄压阀。通过对设备故障和操作的可能失误的可靠模型的详尽分析,在不同实际操作条件下各个系统所需要的泄压能力和泄压部位都可以预测出来。

## 二、相变引起的体积变化

液体蒸发变化成蒸气伴随巨大的体积变化。例如,在 1 个大气压下 1 个体积的水产生 1600 个体积的蒸气。在水的闪蒸引起的所谓蒸气爆炸中,由于热膨胀体积增加甚至更大。类似的,4.10L 的汽油在环境条件下完全蒸发会产生净蒸气 $0.84m^3$,如果均匀扩散充满 $60m^3$ 的整个房间或贮罐,形成的蒸气和空气的混合物将达到爆炸下限蒸气含量 1.4%。事实上由于重蒸气底层分布的影响而不会形成蒸气和空气的均质混合物,但这可以说明相当少量的挥发性易燃液体泄漏的危险性。液体蒸发引起体积的巨大变化可以用简单的物理化学方法估算出来。1mol 任意气体在标准状态(273K、101325Pa)下都占有 22.4L 的体积。如溴的相对分子质量是 160,液溴的密度是 $3.12kg \cdot L^{-1}$,0.16 kg 液溴体积为 $0.16/3.12 \approx 0.051$ L,而相同量的溴蒸气在 20℃的体积却是 $22.4 \times 293/73 \approx 24$ L。相反地,凝结过程会引起体积的显著减小。类似地由固体到液体或反向的相变过程也会有体积变化。正是由于这些体积变化可能会造成事故,在过程设计或操作时应格外注意。下面就不同情况进行说明。

1.蒸气‘爆炸’引起物料喷射

热油罐的操作极具危险,如,沥青或重质燃料油罐在 100℃以上操作,其中罐底积水将发生蒸气并伴有油泡沫形成,如果‘过沸’相当强烈,常会发生油品向罐外喷溢,甚至造成罐体破裂。这些现象也出现在密封容器装有热液体和少量易挥发液体的混合物的情形。

水可以通过出料口蒸汽的凝结或蒸汽管路的泄漏进入罐体。像这类含有水传热类型的罐体危险，可以通过以下过程设计和操作程序减轻或避免。

(1)保持油温低于 100℃，通常维持在 85～90℃；

(2)在进油管线安装高温报警装置；

(3)定期抽除水；

(4)在任何传热用装置中，添加液应小于罐容量的 10%；

(5)在严密监控下缓慢启动传热装置，逐渐达到满负荷运转。

然而，简单的计算表明，只是抽水不可能满意地解决平底罐的问题。如果罐底油渣层中只要有 3 mm 的水，一旦转化为蒸气就会占据 4.8 m 深的空间。封顶贮油罐起火的一些情形也会有“过沸”现象。一些燃烧的原油产生的“热波”由燃烧表面传至底层，热波中的油温高达 250～300℃，如果罐底有水或底层油中悬浮着相当量的水，就会有剧烈的“过沸”发生。

熔融的金属与含有大量水分的潮气混合常会产生“蒸汽爆炸”。如，把湿金属块装入冶炼炉或把熔融的金属倾倒在其上，都会产生蒸汽爆炸。在这些事故中，熔融的金属会从炉口或铸勺抛射至相当远处，有可能造成人员伤亡或引起火灾。熔盐池也应注意防止“蒸汽爆炸”。

2.少量易燃或毒性液体在有限空间内气化

对于易燃物质，环境浓度超过其燃烧下限 1%，便认为形成了燃烧气氛；而毒性物质，其暴露程度达到百万分数($10^{-6}$)量级，往往就会有健康危险。表 8－3 列出了几种毒性液体的蒸发体积变化以及相应的形成毒性气氛的空气的体积。表中所列的只是几种常见物质，有些毒性物质液体蒸发的影响更为显著。

表 8－3　霉性油体蒸发体积变化

| 化合物 | 液体体积 | 净蒸气体积 | 毒性气氛空气体积 |
|---|---|---|---|
| 液氨 | 1 | $1.2\times10^{3}$ | $4.9\times10^{6}$ |
| 二氧化硫 | 1 | $5.0\times10^{2}$ | $1.0\times10^{8}$ |
| 液氮 | 1 | $4.7\times10^{2}$ | $4.7\times10^{8}$ |
| 四氯化碳 | 1 | $2.3\times10^{2}$ | $2.3\times10^{7}$ |
| 溴 | 1 | $4.4\times10^{2}$ | $4.4\times10^{9}$ |

3.蒸气冷凝或被其他液体吸收引起的内爆

时有这样的事故案例发生，充满蒸气而没有真空释放阀的釜，由于误操作而喷射入冷水，蒸气迅速冷凝形成内真空，釜体被外大气压力压扁。贮罐用蒸气试压，在试压时，所有的阀门都是关闭的，试压后蒸气冷凝形成内真空而引起罐体变形。在后一种情况，应用水压往往可使罐体复原。也有这样的事故案例，一个大氨水罐被抽空，水由其上部喷管喷入，氨气则由其底管进入，产生内爆炸，罐体塌陷至原体积的一半。后检查事故原因发现，氨气极易溶于水而迅速被水吸收，在操作过程中没有打开通风口引起迅速内压降。

## 三、不同物质蒸气和液体的密度

1.气体或蒸气的密度差异

对于绝大多数气体或蒸气，其恒压密度都近似服从

气体或蒸气的密度。相对分子质量/$T$ (2－8)

因此，相对分子质量越大，气体或蒸气的恒温密度就越大，而恒压密度总是与温度成反比。多数气体或蒸气的密度都比空气大，只有少数例外，如氢、甲烷、氨等。

(1)密度比空气大的蒸气倾向于在低位区扩散和聚集，形成燃烧和爆炸危险、毒性危险或局部区域的缺氧。表 8－4 列出了一些毒性物质的密度数据。

表 8－4　霉性物质的密度数据

| 物　质 | 相对分子质量 | 20℃密度/kg·m$^{-3}$ | 相对密度 |
|---|---|---|---|
| 氯 | 71 | 2.95 | 2.46 |
| 氨 | 17 | 0.71 | 0.59 |
| 二氧化硫 | 64 | 2.66 | 2.22 |
| 光气 | 99 | 4.12 | 3.43 |
| HF　蒸气 | 20 | 0.83 | 0.69 |
| HCN　蒸气 | 27 | 1.12 | 0.94 |
| 溴蒸气 | 160 | 6.65 | 5.54 |
| 丙烯腈蒸气 | 53 | 2.20 | 1.84 |

氨的密度比空气小，压力容器突然毁坏排出的氨蒸气云似乎应该向上飘浮而安全扩散，事实上多数情况并非如此。蒸气云的组成、物理和化学变化

对其形态和密度影响很大。冷氨和空气的混合物的密度一般要比周围的空气大。氟化氢(HF)的相对分子质量为 20,但由于其饱和蒸气高度缔合,HF 蒸气密度测定显示,在 20℃、0.1MPa 下 HF 的相对分子质量应在 70 ~ 80 之间。因而,未被空气稀释的纯 HF 蒸气云的密度比周围的空气大。

(2)在环境温度下密度比空气小的蒸气当其冷却时仍在低位区扩散,如从液氨或液化天然气产生的蒸气就是如此。

(3)密度比空气小的气体在装置或通风不良的建筑物的高位区聚集。

(4)热气由于‘热推举’而上升,一般会扩散至大气。

2.液体的密度差异

液体的相对密度一般定义为物质和水的密度比。正如气体和空气的密度比可以表示出气体在空气中上升或是下降一样,液体的相对密度可以表示出液体比水重或是轻。天然油和脂肪等物质相对密度大于 1,而汽油和煤油等物质相对密度小于 1。液体的密度一般随温度的升高而降低。

(1)非互溶液体在加工和贮存装置中分层。在装料时无搅拌造成反应物的分层,一旦启动搅拌往往会激发剧烈的化学反应。在酚和苛性碱液混合物的配制中,酚无搅拌加入混合器会形成液体分层,启动搅拌将发生剧烈反应并释放出大量热引起爆炸。类似的事故案例屡见不鲜。

(2)密度较小的液体分布或聚集在较重液体之上。汽油、煤油及许多有机液体密度比水小,当其向污水排放系统排放时,由于这些液体在水面之上而具有火险和毒性危险。

(3)两种非互溶液体混合时会有各自独立的特征蒸气压,总压为两种液体的蒸气压之和,而混合物的沸点一般要远在两个纯组元沸点之下。

# 第六节　化学反应系统物化原理与安全

## 一、化学反应动力学

化工生产包含着物质的转化过程。有些转化反应比较简单,很少危险

性;有些则相当复杂,难以控制和了解。当反应物和产物的化学性质已知时,似乎应用已知的化学定律,就可以准确评估化工生产的危险性。事实上并非如此。物质的转化途径常是复杂的、曲折的。只是温度、压力或组成的微小变化就可能使物质转化采取危险的途径。包括预料不到的剧烈反应的化工事故的发生,往往是由于忽视简单的物理化学因素对实际反应系统动力学的影响。

温度是使反应偏离预期速率的最常见的因素。如无可用的信息或数据,有机反应温度升高 10℃速率加倍常是比较满意的假定。表达温度对反应速率的影响,Arrhenius 方程比经验方法更准确,其形式为

$$k = A \times \exp(-E/RT) \tag{8-9}$$

式中 $k$ 为反应速率常数;$A$ 为常数;$E$ 为反应活化能;$R$ 为气体常数;$T$ 为绝对温度。依据 Arrhenius 方程,反应速率随温度呈指数律增加。不充分的温度控制常是放热反应(如聚合、分解等)失控的主要因素。如,硫酸加入 2 - 氰基 - 2 - 丙醇而无充分的冷却措施会形成爆炸分解;对 - 硝基苯磺酸在 150℃以下绝热条件下贮存,放热分解发生剧烈爆炸,都是明显的例子。

对于均相反应,浓度是影响反应速率的重要因素。恒容均相反应的速率为

$$r = kC_A^a C_B^b \tag{8-10}$$

式中 $r$ 是反应速率;$k$ 是反应速率常数;$C_A$ 和 $C_B$ 分别为反应物 A 和 B 的浓度;$a$、$b$ 分别为反应式中分子式 A 和 B 前的系数。$a$ 和 $b$ 的和为反应级数。几乎所有反应级数都是经验的。依据以上质量作用定律,各反应物的浓度直接影响着反应速率和放热速率。所以重要的是不应该用太浓的反应物溶液,特别是进行没有经验过的反应时,更应该如此。在许多制备中,在溶解度和其他考虑允许的条件下,10%左右是常用的浓度水平。但当应用已知会发生剧烈作用的反应物时,5%或 2%可能是更合适的浓度。或出于偶然,或经过考虑增加反应物浓度的许多情形,安全过程都转变成了危险事故。如,用浓氨溶液代替稀溶液消除硫酸二甲酯会发生爆炸反应;硝基苯和甲酸钠的热混合物的制备过程中除去大部分甲醇,会引起反应器的爆裂。

速率按照 Arrhenius 方程随温度变化的反应一般称为普通反应。还有大

量特殊类型的反应，连同 Arrhenius 型反应，可概括如下。

(1)普通反应　速率随温度升高迅速增加。

(2)某些非均相反应　速率被相间扩散阻力所控制，速率随温度升高缓慢增加。

(3)爆炸反应　在着火点速率剧增。

(4)催化反应　反应速率被吸附速率所控制，而吸附量随温度升高而减少。

(5)某些反应　由于随温度升高副反应加剧而复杂化。

(6)某些反应　低温有利于平衡转化，速率有赖于平衡移动，速率随温度升高而减小。

## 二、反应物质的非互容性质

许多化学物质彼此互不相容，它们必须在严格控制的条件下接触，否则会生成剧毒物质或发生强烈化学反应，甚至引起爆炸。

1.毒性危险

表 8－5 列出了一些非互容物质的毒性危险。A 列与 B 列的物质必须完全隔绝，否则会生成 C 列的毒性物质。

2.反应危险

表 8－6 列出了一些会发生危险反应的非互容物质。A 列和 B 列物质不能在无控制条件下接触，否则会发生剧烈反应。

表 8－5　非互容物质的毒性危险

| A | B | C | A | B | C |
|---|---|---|---|---|---|
| 含砷物质 | 任何还原剂 | 砷化氢 | 亚硝酸盐 | 酸 | 亚硝酸烟雾 |
| 叠氮化物 | 酸 | 叠氮化氢 | 磷 | 苛性碱或还原剂 | 磷化氢 |
| 氰化物 | 酸 | 氢氰酸 | 硒化物 | 还原剂 | 砷化氢 |
| 次氨酸盐 | 酸 | 氯或次氨酸 | 硫化物 | 酸 | 硫化氢 |
| 硝酸盐 | 硫酸 | 二氧化氮 | 碲化物 | 还原剂 | 硫化氢 |
| 硝酸 | 铜或重金属 | 二氧化氮 | | | |

表 8－6　有反应危险的非互容物质

| A | B |
| --- | --- |
| 醋酸 | 铬酸、硝酸、含羟基化合物、乙二醇、高氯酸、过氧化物、高锰酸盐 |
| 丙酮 | 浓硝酸和硫酸混合物 |
| 乙炔 | 氟气、氯气、溴、铜、银、汞 |
| 碱金属和碱土金属 | 二氧化碳、四氯化碳、烃氯代衍生物 |
| 氨(无水) | 汞、氯气、溴、碘、次氯酸钙、氟化氢 |
| 硝酸铵 | 酸、金属粉、可燃液体、氯酸盐、亚硝酸盐、硫磺、粉碎的有机物或可燃物 |
| 苯胺 | 硝酸、过氧化氢 |
| 溴 | 氨、乙炔、丁二烯、丁烷和其他石油气、氢气、碳化钠、松节油、苯、粉碎的金属 |
| 氧化钙 | 水 |
| 活性炭 | 次氯酸钙 |
| 氯酸盐 | 氨盐、酸、金属粉、硫、粉碎的有机物或可燃物 |
| 铬酸和三氧化铬 | 醋酸、萘、樟脑、甘油、松节油、乙醇和其他易燃液体 |
| 氯气 | 氨、乙炔、丁二烯、丁烷和其他石油气、氢气、碳化钠、松节油、苯、粉碎的金属 |
| 二氧化氯 | 氨、甲烷、亚磷酸盐、硫化氢 |
| 铜 | 乙炔、过氧化氢 |
| 氟气 | 与任何物质隔绝 |
| 肼 | 过氧化氢、硝酸和其他氧化物 |
| 烃(苯、丙烷、丁烷、汽油、松节油等) | 过氧化物 |
| 氢氨酸 | 硝酸、碱金属 |
| 氟化氢 | 氨(含水或无水) |
| 过氧化氢 | 铜、铬、铁、大多数金属及其盐类、任何易燃液体、可燃物质、苯胺、硝基甲烷 |
| 硫化氢 | 发烟硝酸、氧化性气体 |
| 碘 | 乙炔、氨(无水或含水) |
| 汞 | 乙炔、雷酸(产生于硝酸－乙醇的混合物)、氨 |

| A | B |
| --- | --- |
| 浓硝酸 | 醋酸、丙酮、乙醇、苯胺、铬酸、氢氰酸、硫化氢、可硝化物质(纸张、纸板、布匹等) |
| 硝基烷烃 | 无机碱、胺 |
| 草酸 | 银、汞 |
| 氧气 | 油、脂、氢气、易燃液体、固体或气体 |
| 高氯酸 | 醋酐、铋及其合金、乙醇、纸张、木材、脂、油 |
| 有机过氧化物 | 酸(有机或无机),(避免摩擦或低温贮存) |
| 磷(白) | 空气、氧气 |
| 氯酸钾 | 酸、其余与氨酸盐同 |
| 高氯酸钾 | 酸、其余与氨酸盐同 |
| 高锰酸钾 | 甘油、乙、醇、苯甲醛、硫酸 |
| 银 | 乙炔、草酸、酒石酸、雷酸、氨化合物 |
| 亚硝酸钠 | 硝酸铵或其他铵盐 |
| 过氧化钠 | 任何可氧化的物质,如乙醇、甲醇、冰醋酸、醋酐、苯甲醛、二硫化碳、甘油、乙二醇、醋酸乙酯、醋酸甲酯以及糠醛等 |
| 硫酸 | 氯酸盐、高氯酸盐、高锰酸盐 |

续表

3.水敏性危险

水敏性是非互容现象中的常见类型。一些化学物质,如钾和碳化钙与水接触会产生易燃气体:

$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2 \uparrow$$

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C^2H_2 \uparrow$$

有时水解热足以点燃释放出的气体,造成火险。水敏性物质容易暴露于过程冷却水、冷凝水或雨水而使其更具危险性。在某些情况下与水的反应可以造成封闭设备或管件的过压。

## 三、化学反应类型及其危险性

1.燃烧

这类反应一般是指固体、液体或气体燃料氧化产生热量。普通燃烧的反应速率很快但可以控制。许多物质在空气或氧气中燃烧可控制的速率范围

是已知的。燃烧炉点火时应特别注意物质的爆炸或燃烧极限。燃烧速率可以用调节温度、氧化剂或燃料的加入量控制。多数情况下燃烧需要点火,但对于反应性极强的物质,可以自燃。

2.氧化

氧化与燃烧的不同之处仅在反应受到控制,最终产物不一定是 $CO_2$ 和 $H_2O$。如果有足够的氧化剂和燃料,就存在燃烧的可能性。氧化反应都是强放热反应。化学平衡几乎总是有利于完全反应。为了防止产物损失,必须采取措施限制氧化的程度。当使用以下强氧化剂时应特别注意:高锰酸盐、次氯酸及其盐、亚氯酸钠、二氧化氯、所有的氯酸盐、所有的过氧化物、硝酸、四氧化氮和臭氧等。为安全起见,常采用低浓度的反应物或低温条件。

3.中和

除反应物迅速添加引起热效应外,这类反应较少危险。低浓度较易控制。

4.电解

电解几乎不存在反应危险。只存在高电流强度的危险,氰化物应用的毒性危险,以及可燃气体和高氧化态产物生成的爆炸危险。

5.复分解反应

这类反应一般归入有很小驱动力、反应热较低的平衡类型,危险性较小。

6.煅烧

煅烧作为吸热反应,易于控制,极少危险。

7.硝化

由于硝化试剂是强氧化剂,而硝化产物常具有爆炸性,硝化反应潜在着危险。硝化反应迅速而又难以控制,常有许多副产物生成。硝化反应本身以及氧化反应都是强放热反应。为避免反应失常或产生爆炸,必须精心控制反应温度。硝化反应的最大允许温度可以从最终产物的温度敏感度估算出,而温度敏感度则可以从“化工大全”一类的书刊查阅出。存在杂质会增加对温度的敏感度,特别是液相硝化中的氮的氧化物,对进一步氧化起催化作用。有时会发生无爆炸的迅速的自动催化分解反应,放出热量并生成氮气、氮的氧化物和游离碳。

苯的硝化热为 1769.83J·$g^{-1}$，而工业装置的反应热却大于 2083.63J·$g^{-1}$，这是因为反应生成水产生大量的稀释热，而硝化用的混酸比热容不大。因而液相硝化的温度控制极为重要。硝化的连续过程限制了过程中的物质量，可大大减少爆炸危险。气相硝化常伴有不需要的氧化反应，故反应物浓度需要精心调节，热交换装置的设计要留有余量。

8.酯化

有机和无机酯化反应一般都很慢，常需要催化剂加快反应速率。除非酯化物质是强还原剂，如硝酸酯或高氯酸酯等，或是反应物或产物不稳定，酯化反应很少危险性。

9.还原

反应危险可以忽略，很难将其与反应还原剂操作联系在一起。

10.氨化

氨化剂通常是氨，一般为二级反应。因为需要应用大量过量的氨，反应表现为一级反应。气相反应需要加压。多数反应是放热的，但并不强烈。

11.卤化

氟、氯、溴、碘是有重要工业价值的卤族元素。氯的衍生物因其低值而最为重要。卤化反应为强放热反应，氟化反应放热最强。在液相、气相加成或取代中进行的链式反应在相当宽的浓度范围都能产生爆炸。卤素的腐蚀作用难以解决。金属可用作卤化的活性催化剂。

(1)氯化

在加成和取代反应中大量应用的氯化试剂为：氯气、次氯酸和次氯酸钠、磷酰氯、亚硫酰氯、硫酰氯、磷的氯化物等。常见的是液相和气相氯化，会有完全不同的反应途径，不经实验而对反应途径进行预测是极不可靠的。所有氯化反应都有潜在危险。

(2)氟化

氟是最活泼的元素，其反应最难以控制。氟与烃类的直接反应很剧烈，常引起爆炸，并伴有不需要的 C—C 键的断裂。应特别注意，氟和其他物质间极易形成新键，并释放出大量的热。气相反应一般要用惰性气体稀释。

(3)溴化或碘化

反应类似氯化，但反应条件要缓和得多。

12.磺化

多数磺化反应应用硫酸作磺化剂,反应需要高浓度提供较大的驱动力,一般是在高温下进行。反应中度放热,比较容易控制。

13.水解

水解是指用水分解,但只有少数反应(一般为无机反应)单独用水。石灰消化、硫酸和磷酸制备等无机反应与通常的有机反应不同。无机水解有控制问题,需要不断移出水解热。有机水解是在液相和气相中操作,应用以下反应试剂:单纯的水、酸溶液、碱溶液、碱熔融液、酶。绝大多数有机水解反应比较缓慢,仅轻微放热。最重要的问题是如何加速反应,高温或高压有时是需要的。

14.加氢

工业上高压氢的应用总是危险的,除去这个问题外,加氢并无过多的麻烦。加氢反应一般是放热的,常需要应用催化剂加速反应。在催化剂表面释放出的反应热,使催化剂局部温度极高,甚至引起催化剂的烧结。一旦上述情况发生,就会产生裂解和各种副反应,造成原材料的浪费。许多加氢反应是在高压下操作,但很少是在难以控制的条件下。

15.烷基化

烷基化一般为中度放热反应,即使是在高温、高压和催化剂存在的条件下,反应速率仍然很慢。在用烯烃对异构烷烃和芳香烃催化烷基化时,会发生如聚合、异构化、氢转移、取消烷基化等竞争反应。热烷基化需要高温和高压,与催化烷基化相比,很少应用。烷基化的危险主要在于把强腐蚀剂,如氟化氢和二甲基硫酸酯等,用作烷基化试剂或催化剂,而反应本身并不具有危险。

16.缩合

缩合是平衡反应,为使反应向着高相对分子质量进行,必须移去分裂出的通常是水的缩合产物。随着相对分子质量变高,反应物质越来越黏稠,搅拌和热量移出越来越困难,反应不断放热可能会酿成火险。所有缩合反应都是分步进行的,一般不难控制。

17.聚合

由于物质化合时不分裂出其他物质,聚合不同于缩合。聚合中间物通常

是寿命很短的活性基或离子，分步进行的过程很少能观察出来。聚合物的链一般是在单一反应几分之一秒内形成的。链反应在一些易分解的物质，如叔丁基过氧化氢和过氧化苯甲酰等，慢慢引发后很快进行。当聚合反应剧烈而难以控制时，通常可采用氮气压入阻聚剂，达到中止或减缓反应的目的。

## 第七节　化工操作原理与安全

### 一、化学反应与热量传递

几乎所有化学转化都离不开热量传递。虽然传热装置都已标准化，但其使用特点却有很大不同。如果夹层内壁两侧的物流能互相反应，就应该安装特殊的检测装置，进行检漏和报警。传热面的结垢会慢慢降低传热效率。如果传热很快并且是在高温下进行，如燃烧炉中的辐射管，管路上的垢层会形成热点，软化甚至损坏管路。压力容器以及内部或外部的加热或冷却蛇管结垢会降低设备的传热能力，有时会使反应失控。入口和出口联线上的温度和压力测定一般能给出传热能力降低的警示，一旦达到危险限度，应该有视听信号报警。更严格的应该有自动关闭供油线路和自动启动通风系统的设施。还有按比例增加的问题。反应器的体积按其尺寸的立方增加，而夹套传热面积仅按其尺寸的平方增加。

除非反应器搅拌非常有效，处理的物质不很黏调，以及通过冷却面的温度降很小，反应器内存在明显的径向温度梯度。如果从器壁到反应器中心的温度降是 10℃，反应器中心的反应速率将比器壁附近的倍减。测温仪表一般安装于反应器的固定点，观测不出存在的径向温度梯度，而且，指示的温度往往不是温度的平均值。

一般是通过热交换控制和调节反应过程。对于稳定操作，热量移出应和其生成速率平衡。考虑遵守 Arrhenius 定律的简单的放热反应，其产热速率可表示为

$$\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t = A\exp(-E/RT) \qquad (2-11)$$

如果反应是在夹套式反应器中进行,热移出速率则表示为

$$\mathrm{d}Q'/\mathrm{d}t = UB(T - T_0) \qquad (2-12)$$

式中 $Q$ 和 $Q'$分别为反应热和移出热;$t$ 为时间;$A$ 为常数;$T$ 为反应混合物温度;$T_0$ 为冷却水温度;$U$ 为传热系数;$B$ 为传热面积;$R$ 为气体常数。由式(2-11)和式(2-12)可见,放热反应的热生成速率与温度呈指数律,而热传递速率则与冷却介质与物料间的温差成线性关系。这常是产生事故的原因。

## 二、相平衡与组元分离

多相系统的平衡准则要求处于平衡的各相必须满足热平衡、机械平衡和相平衡条件,即各相的温度、压力和组元逸度必须分别相等。Gibbs 相律规定了多相系统独立的强度变量数,各相组元逸度相等的相平衡判据式则给出了各相组成随温度和压力变化的数学表达式。在相同的温度和压力下,各组元的挥发度或溶解度不同,而各相组成随温度和压力则呈现一定的规律性的变化。据此,人们设计不同形式的一级、二级或多级单元操作,实现组元的分离。

1.蒸馏

(1)易燃液体的蒸馏

蒸馏可以是间歇的或连续的,在大气压下、真空下或压力下操作,存在着空气进入、蒸气排出的可能性。在蒸馏操作中,由于蒸气是在塔板或填料层中与塔顶冷凝器回流液逆流分级产生的,易燃液体的组成在不断变化,其闪点是不确定的。这样,易燃液体的蒸馏操作本身就有着固有的危险。

如果溶质和溶剂回收不包含二次蒸馏或蒸发操作,用液-液萃取替代蒸馏是合理的考虑。作为替代方法,也可以把塔器和辅助设备的总量减至最低限度,例如

①去掉回流筒;

②应用上升气流柱的部分冷凝操作,去掉物料预热器;

③两个蒸馏塔应用侧流合而为一,节省一个冷凝器和一个再沸器。

(2)蒸馏操作的危险性

蒸馏塔釜容有大量的沸腾液体，塔身和冷凝器则需要有数倍沸腾液体的容量。应用热环流再沸器代替釜式再沸器可以减少连续蒸馏中沸腾液体的量。这样的蒸气发生再沸器或类似设计的蒸发器，其针孔管易于结垢堵塞造成严重后果，应该选用合适的传热流体。还需要考虑冷凝器冷却管有关的故障，如塔顶沾染物、馏出物和回流液，以及冷却介质及其污染物的影响。

蒸馏塔需要配置真空或压力释放设施。水偶然进塔，而塔温和塔压又足以使大量水即刻蒸发，这是相当危险的，特别是会损坏塔内件。冷水喷入充满蒸气而没有真空释放阀的塔，在外部大气压力作用下会造成塔的塌陷。释放阀可安装在回流筒上，低温排放，也可在塔顶向大气排放。应该考虑夹带污物进塔的危险。间歇蒸馏中的釜残或传热面污垢、连续蒸馏中的预热器或再沸器污染物的积累，都有可能酿成事故。

2.吸收

吸收是指气体混合物在溶剂中选择溶解实现气体混合物组元的分离。如在污染控制中常见的，溶质的浓度很低，这时就称为“洗气”。有时，相当少量的气体的断续排放，可用插入容器中液体的喷管简单鼓泡完成吸收。需要监测溶剂的补充和溢流以及防止气体回吸。为了安全，容器中的液面应自动控制和易于检查。对于毒性气体，必须有低液位报警。

最常用于吸收的是喷雾塔、填料塔或板式塔，气体和溶剂逆流。为了安全操作，需要做以下考虑。

(1)控制溶剂的流量和组成，如洗涤酸气的溶液的碱性。如果吸收剂是用来排除气流中的毒性气体，而不是向大气排放，如用碱溶液洗涤氯气，用水排除氨气，液流的失控会造成严重事故。

(2)在设计限度内控制人口气流，检测其组成。

(3)控制出口气的组成。

(4)适当选择适于与溶质和溶剂的混合物接触的结构材料。

(5)在进口气流速、组成、温度和压力的设计条件下操作。

(6)避免潮气转移至出口气流中，如应用严密筛网或填充床除雾器等。

一旦出现控制变量不正常的情况，应能自动启动报警装置。控制仪表和操作程序应能防止气相中溶质载荷的突增以及液体流速的波动。

3.液－液萃取

液－液萃取过程设备包括塔器、混合沉降槽、离心式萃取器等。选择何种萃取设备取决于具体过程的需要和惯例。石油有关的工业一般采用连续的重力沉降式塔器，而矿物萃取工业则倾向于采用串联的混合沉降槽。

萃取过程常常有易燃的稀释剂或萃取剂的应用。除去溶剂贮存和回收的适当设计外，还需要有效的界面控制。因为包含相混合、相分离以及泵输送等操作，消除静电的措施变得极为重要。对于放射性化学物质的处理，可采用无须机械密封的脉冲塔。在需要最小持液量和非常有效的相分离的情形，则应该采用离心式萃取器。

溶质和溶剂的回收一般采用蒸馏或蒸发操作。所以萃取全过程包含这些操作所具有的危险。

4.结晶

结晶器一般为配有简单搅拌的容器，用来从饱和溶液或稍微过饱和的溶液生成控制粒度的晶体。除去与物质本身有关的危险外，这个单元过程极少危险性。

## 三、相混合和相分离

1.混合

混合是加工制造业广泛应用的操作，依据不同的相及其固有的性质，有着特殊的危险，还有动力机械有关的普通的机械危险。

(1)液－液混合

液－液混合一般是在有电动搅拌的敞开或封闭容器中进行。应依据液体的黏度和所进行的过程，如分散、反应、除热、溶解或多个过程的组合，设计搅拌。还需要有仪表测量和报警装置强化的工作保证系统。装料时就应开启搅拌，否则，反应物分层或偶尔结一层外皮会引起危险反应。为使夹套或蛇管有效除热必须开启搅拌的情形，在设计中应充分估计到失误，如机械、电器和动力故障的影响以及与过程有关的危险也应该考虑到。

对于低黏度液体的混合，一般采用静止混合器或某种类型的高速混合器，除去与旋转机械有关的普通危险外，没有特殊的危险。对于高黏度流体，一般是在搅拌机或碾压机中处理，必须排除混入的固体，否则会构成对人员和机械的伤害。对于爆炸混合物的处理，需要应用软墙或隔板隔开，远程操

作。

(2)气－液混合

有时应用喷雾器把气体喷入容器或塔内,借助机械搅拌实现气体的分配。很显然,如果液体是易燃的,而喷入的是空气,则可在气液界面之上形成易燃蒸气－空气的混合物、易燃烟雾或易燃泡沫。需要采取适当的防护措施,如整个流线的低流速或低压报警、自动断路、防止静电产生等,才能使混合顺利进行。如果是液体在气体中分散,可能会形成毒性或易燃性悬浮微粒。

(3)固－液混合

固－液混合可在搅拌容器或重型设备中进行。如果是重质混合,必须移除一切坚硬的无关的物质。在搅拌容器内固体分散或溶解操作中,必须考虑固体在器壁的结垢和出口管线的堵塞。

(4)固－固混合

固－固混合用的总是重型设备,这个操作最突出的是机械危险。如果固体是可燃的,必须采取防护措施把粉尘爆炸危险降至最小程度,如在惰性气氛中操作,采用爆炸卸荷防护墙设施,消除火源,要特别注意静电的产生或轴承的过热等。应该采用筛分、磁分离、手工分类等移除杂金属或过硬固体等。

(5)气－气混合

无需机械搅拌,只要简单接触就能达到充分混合。易燃混合物和爆炸混合物需要惯常的防护措施。

2.蒸发

因为绝大多数蒸发操作都是在封闭系统中进行,这类装置很少有严重困难。壳体应该安装压力或真空释放问,操作区内应该有防火设施。热交换器和蒸发器容易结垢,因而会大大降低传热能力。垢层应该定期清除。

3.干燥

在干燥中,毒性或易燃粉尘的聚集,从溶剂或者由于固体过热释放出毒性或易燃蒸气,都会引起危险。就火险和爆炸性危险而言,需要干燥的物质可分类为:

(1)爆燃爆炸性物质;

(2)加热时放热分解并能释放出大量气体的物质;

(3)在空气中加热发生放热氧化的物质；

(4)在空气中加热既不放热分解又不放热氧化的物质。

对于(1)类物质,应采用爆炸品工业特定的预防措施,不宜使用普通目的的干燥器。视释放出的气体量和分解的温度,(2)类物质的干燥也会有危险,适用于真空或惰性气氛下的干燥。如果正确选择操作条件,严格排除火源,并采取适当的防爆措施,(3)类物质的干燥一般是安全的。对于(4)类物质,只有当其含有易燃溶剂或明火直接加热时才具有危险。

4.过滤和离心

过滤、离心、沉淀等显示出来的只是危险物质处理附带的问题,应该避免火灾和对毒性物质的过分暴露等。

(1)过滤

工业过滤操作是应用多孔介质从悬浮液回收固体或产生纯净滤液。所用装置从压滤机到旋转真空过滤机各式各样,间歇的、连续的,操作方式不尽相同,但其共同之处都是固体作为滤饼被回收。

固体可能的毒性或可燃性以及易燃溶剂的应用,使得过滤操作有着固有的危险。必须认真考虑液压及介质故障的影响,如滤布迸裂使得未过滤的悬浮液通过等。为使运输线上的危险物质避开工厂的敏感区应采取较小的过滤机。如果过滤出的物质在工厂条件下可以发生反应,在过滤机的设计和定位中必须格外小心,因为过滤机壳体中物质的浓度比物料或滤液的大。

(2)离心

离心操作是通过机械手段实现固－液分离。离心操作依据加工物料的性质,可能会有易燃或毒性蒸气释放的危险,对加工物质暴露的危险。机械故障会引起离心机部件的抛射或摩擦热的产生。离心可以是间歇或连续操作。对于间歇操作,由于大量是手工性的,易燃蒸气的形成和释放,电火花的产生,以及机械和物质暴露的潜在危险都要大一些。

对于易燃溶剂的离心处理,例如在精细化工和制药工业中,考虑防爆是最重要的。除去常规防护外,良好的操作实践,排除一切火源,选取过程适宜的最小挥发度的易燃溶剂,操作置于惰性气氛中,都是减小危险的重要措施。

## 四、物料的输送和机械加工

1.物料输送

在化工生产中，需要把各种原材料、中间体、产物、副产物或废弃物从一道工序输送至另一道工序，从一个车间输送至另一个车间，或输送至储运地点。物料输送是化工行业最普通的操作手段。物料的相态、形态不同，输送的设备和方法也各不相同。无论采用何种设备和方法输送物料，运行安全都是极为重要的，否则一处故障可能会危及整个生产的全局。

(1)固体物料输送

固体块状或粉状物料，可以采用皮带、螺旋、链斗等机械输送方式，也可以采用风机或真空泵等风力输送方式，甚至可以采用位差溜槽等重力输送方式。

采用机械设备输送固体物料，可以往复运行，连续加料，连续卸载。采用这种方式输送物料，除设备本身会发生事故外，也有可能造成人身伤害。为了安全运行，应该根据物料性质、物料负荷以及运转速度合理地选择传动装置。对于皮带传动的情形，皮带铰接应该平滑，并根据负荷调整松紧度，在皮带和皮带轮接触部位，应该安装防护罩。对于齿轮传动的情形，要注意负荷均匀，防止因卡料拉断链条和链板。齿轮与齿轮、齿条、链条啮合的部位，应该采取防护措施，防止发生人身伤害事故。

风力输送物料主要凭借真空泵或风机产生的气流动力。常见的有吸送式和压送式两种类型。风力输送系统密闭性好，物料损失少，但能耗大，管道磨损严重，不适于输送湿度大、易粘结物料。风力输送系统除应注意防止设备本身的故障损坏外，还要特别注意防止系统堵塞和由静电引起的粉尘爆炸。为此，输送管道的直径应该尽量大些，而且要有良好的接地。输送速度不要超过额定值，输送量不应有急剧变化。

(2)液体物料输送

一般是应用管道输送液体物料。高位的物料可凭借其位能输往低位。若把液体物料由低位输往高位，或沿水平线输送，克服液体自重或流动阻力所需要的压头，则由泵设备来供给。化工液体种类繁多、性质各异，化工用泵种类较多。通常可分为往复泵、离心泵、旋转泵、流体运动作用泵四种类型。

泵送液体除去应该有常规的机械安全防护外，还需要注意防止物料，特别是危险物料泄漏引起的危险。

①往复泵

往复泵主要由泵体、活塞和两个单向活门构成。往复泵开动前，需要对各运动部件进行检查。检查活塞、缸套是否磨损，吸液管之上的垫片是否适合法兰大小，以防泄漏。

②离心泵

离心泵是把机械能通过泵内高速旋转的叶片传递给液体，再把液体的动能转化为静压能，使液体压缩排出泵外。离心泵在开动前，泵内和吸入管必须充满液体，或采取其他措施以防气缚现象发生。如果在吸液管配置一单向阀，使泵在停止时不致流空，或将泵置于吸入液面之下，或采用自引式离心泵都可将泵内气体排尽。在输送易燃液体时，管内流速不应大于安全流速，管道要有可靠的接地措施防止静电的产生，同时应该避免吸入口产生负压吸入空气形成爆炸混合物。

③旋转泵

旋转泵同往复泵一样，都属于正位移泵。同往复泵的主要区别是泵中没有活门，只有旋转的转子。依靠转子旋转把液体排送出泵，留下空间形成低压把液体吸入。这样连续排出吸入完成液体的输送。旋转泵压头大、流量小，没有活门，宜输送黏度较大的液体。但因其旋转间隙较小，不宜输送含有固体的悬浮液。旋转泵属正位移泵，其流量不能用出口管路上的阀门进行调节。

④流体运动作用泵

这类泵的特点是无活动部分。液体物料的输送主要靠空气的压缩或运动着的流体。对于易燃液体不能用压缩空气压送，因为空气与易燃液体蒸气混合，可形成爆炸性混合物。在输送有燃烧性和爆炸性物料时，要用氮、二氧化碳等惰性气体代替空气，以免造成燃烧或爆炸。

(3)气体物料输送

一般是由压缩机压送或真空泵抽吸通过管道输送气体物料。为避免压缩机气缸、贮气罐以及输送管路因压力升高引起爆炸，要求这些部位要有足够的强度。此外要安装准确可靠的压力表和安全阀。安全阀泄压时，应该把

危险气体导至安全地区。

压送或抽吸可燃气体时，进气口应该经常保持一定的余压，以免吸入空气形成爆炸混合物。可燃气体输送管道，应该经常保持正压，并根据需要安装止逆阀、水封、阻火器等安全装置。

可燃性气体和液体管道不允许与电缆一起敷设。可燃气体管道与氧气管道一起敷设时，应该保持在 0.25m 净距离以上。对于易燃、易爆气体的压送或抽吸设备的电动机部分，应该采用防爆型的，否则应穿墙隔离设置。

2.粉碎和研磨

(1)工艺操作

固体粒度的减小可在从破碎机到研磨机的不同设备中进行。危险主要由机械故障、机械及其所在的建筑物内的粉尘爆炸、精细粉料处理伴生的毒性危险以及高速旋转元件的断裂引起。

机械危险可由充分的防护以及严格的‘允许工作’系统的维修控制降至最低限度。高速运转机械的设计应该有足够的安全余量解决可以预见的误操作问题。物质经过研磨温度的升高可以测定出来，一般约 40℃，但局部热点的温度很高，可以起火源的作用。静电的产生和轴承的过热也是问题。内部的粉尘爆炸在一定的条件下会引起二次爆炸。

(2)粉碎

把大块物料变成小块物料的操作称为粉碎，而把小块物料变成粉末的操作称为研磨。粉碎操作的关键设备是粉碎机，对于粉碎机有下列安全要求：

①加料和出料应尽量做到连续化、自动化；

②要有防止粉碎机损坏的安全装置；

③尽可能少地产生粉末；

④发生事故时能迅速停车。

(3)研磨和筛分

研磨和筛分可能产生一经点燃会引起爆炸的粉尘，该操作应该置于严密的防爆实际措施下，包括设置围墙、排除火源、移去粉尘以及防止粉尘聚集。在特别敏感的可燃固体之上应该用惰性气体覆盖，有效接地，防止静电的释放。

# 第九章　化工企业安全管理体制与基础工作

安全管理体制是指安全管理的组织原则、组织形式及其构成，以及相互关系、责任分工。因此，一个石油化工企业对安全管理体制的考虑、选择和确定，不仅决定安全管理活动的深度和广度，而且也是实现企业安全管理目标、企业经营目标的组织保证。安全管理基础工作包括安全标准与规章制度的建立；安全设计及其评价；全员安全培训教育；安全检查。

## 第一节　企业安全管理体制及职能部门职责权限

### 一、体制确定的基本原则

(1)行政首长负责制　厂长(经理)是企业的法人代表，是决策层的最高行政负责人，所以，厂长(经理)必然也是安全生产的第一责任者。各职能科室和车间、工段、班组的行政首要负责人，也必然是本部门、本单位的安全生产首要责任者。各级相应的副职要对自身分管的技术业务范围的安全技术及安全有关的问题对正职及行政首长负责。

(2)安全生产，人人有责这是对全员、全面、全过程安全管理对决策层、管理执行层客观要求的概括。简而言之，就是企业中各个部门的每一个职工都必须从自身和自己的工作(生产)岗位上对安全负责。从管理上讲，必须体现

在各自的责任制之中。

(3)安全生产委员会和安全生产小组　除安全管理专业外,还应组织非常设的厂、车间的安全生产委员会和安全生产小组,广泛吸收工人代表参加,以这种群众性的管理组织协助行政开展安全活动,对安全生产中的问题提出批评建议,并寻求解决办法,推进安全生产目的实现。工会组织从维护工人利益的角度,对安全生产实施群众协助监督。职工代表大会则应对安全生产目标、规划和重大问题进行讨论并作出决议。

(4)安全第一,重在预防这是实施安全管理,保证安全生产的指导方针,厂长(经理)决策时必须依据此方针。同时,这一方针还要贯穿于企业各职能科室和各车间的生产、工作活动之中。把防范事故的工作做在前面,是在任何时候、任何情况下都要坚持的一个原则,只有这样才能防患于未然,取得安全生产的主动权。

## 二、各职能部门和各级干部的职责权限

各职能部门和各级干部的职责权限,是根据‘安全生产、人人有责’和‘管生产的必须管安全’的原则确定的。

安全生产责任制的提出,是企业搞好生产经营、取得好的经济效益的需要,它是企业岗位分工责任制的一个组成部分。

安全生产责任制是企业中的一项基本安全制度,是安全生产及劳动保护规章制度的核心,把‘管生产的必须管安全’的原则从制度上固定下来。使安全管理不至于脱离生产管理发生对立的情况。这样,才能使安全管理工作做到事事有人管,层层有专责。才能使各级领导干部和广大职工、各职能部门之间分工协作,共同努力。认真做好安全管理工作,保证安全生产。

下面介绍安全生产责任制的内容。

(一)厂长(经理)的职责和权限

厂长(经理)是企业的法人代表,是工厂的行政负责人,受国家委托,全面负责工厂的经营管理。厂长(经理)必须贯彻国家的方针政策,遵守法律、法令,执行上级主管单位的指令,贯彻工厂职工代表大会的有关决议,正确处理国家、企业和职工三者的关系。对改善职工的劳动条件、做好生产安全工作负有全面领导和协调的责任。

副厂长(副经理)是厂长的助手,协助厂长并接受厂长委托承担分管业务(技术、管理)工作范围内的责任。因此,应在自己的职责范围内贯彻执行好政府有关安全技术和文明生产的方针、政策、法律、法令和法律,从不同的技术、管理方面保证安全生产。其中分管安全的副厂长除协助厂长直接领导本企业的安全技术管理专职机构,开展安全技术管理工作外,还要就改善职工的劳动条件、提高安全技术物质装备水平、推广和采用现代安全管理方法等方面当好厂长的助手。

(二)职能科室负责人的职责和权限

职能科室的负责人是企业管理层的骨干,是各业务范围工作的负责人,也是厂长的参谋和助手,分别在自己分管的职能科室业务范围内对安全生产负责,结合自己分管的业务工作向实现安全生产目标努力。

(三)车间负责人的职责和权限

①车间负责人是本车间安全生产和文明生产的全面负责者。车间负责人必须正确处理好生产与安全的关系,模范地执行党和政府有关安全生产、劳动保护和文明生产的方针政策、法规以及本企业的规章制度,并认真贯彻执行"五同时"(坚持计划、布置、检查、总结、评比生产工作的同时,计划、布置、检查、总结、评比安全工作)。

②车间是进行生产的部门,车间领导必须经常检查生产现场、机器设备、安全装置和设施及工具是否完好;原材料、中间产品及成品是否符合质量标准;工作场所及生活用室等是否符合安全卫生标准,发现问题应及时整改。

③对本车间职工进行安全思想和安全技能教育,负责新工人入厂三级教育中二、三级教育的组织和管理,特别是要经常组织岗位实际操作训练,不断提高工人的安全操作水平。上岗工人必须经过学徒期培训并考试合格,发安全作业证(操作合格证),才准许其独立操作。

④必须坚持定期开展安全活动,组织定期或不定期的安全检查,及时落实、整改不安全隐患,使车间设备和安全装置处于完好状态。定期对安全生产进行分析,如车间安全管理上存在薄弱环节,应立即采取改进措施。

⑤严格事故管理,组织并参加各类事故的调查、分析和处理工作,组织开展安全竞赛,总结交流安全生产经验。

(四)工段长和班组长的职责权限

①工段长和班组长应对本工段和本班组工人的安全和健康负责。在布置和执行生产任务时,向工人讲清生产中的不安全因素和安全注意事项,把安全生产贯彻到生产的每个环节中去,做到班前讲安全,班中讲安全,班后总结安全。

②完好的设备是工人进行安全操作的物质基础,工段长和班组长应负责和督促工人搞好本工段、本班组的设备、装置及工具的检查维修工作,使其经常处于良好状态。

③模范地执行并督促工人执行厂里的规章制度,经常进行岗位巡查,杜绝各种违章作业。

④工段长和班组长除定期组织工人参加各种安全技术学习班外,在平时的巡回检查中,应经常教育工人严格工艺纪律和劳动纪律,对新工人进行技能培训,使本工段或本班组的工人能"四懂三会"(懂原理、懂结构、懂性能、懂使用;会操作、会保养、会排除故障)。

⑤发生事故应立即组织抢救,并及时上报,保护现场,参加事故调查和分析,并落实防范措施。

⑥督促检查本车间部门工作场所的安全卫生,并保持成品、半成品、材料及产品的合理放置,杜绝和消除一切可能引起事故的因素。

(五)工人的安全生产职责

①遵守劳动纪律、工艺纪律、安全纪律,执行安全生产规章制度,听从领导和安全技术人员的指挥,不进行违章作业,并制止他人违章作业。

②正确使用机器设备、工具和各种防护器材。正确穿戴劳动保护用品。

③努力学习并掌握安全技术知识和判断、处理事故的技能,积极参加与安全生产有关的活动。

④积极向班组长提出各种有益于安全生产的意见和建议。

⑤有权拒绝违章指挥。在紧急情况下有权处理后报告。

## 三、安全技术管理部门在企业中的特殊地位

(一)安全技术管理部门在企业中的地位

安全技术管理部门在企业中是一个不可缺少的重要部门,是国家安全生

产方针政策的监督部门,又是安全技术措施和组织协调的综合管理部门,处于执行目标决策同时对完成目标起保证作用的地位。

(二)安全技术干部的条件

企业专职安全机构是厂长的助手和参谋机构。在专职安全机构工作的同志,特别是安全技术干部,应具备以下条件:

①正确认识安全生产的重要性,热爱本职工作,能贯彻执行党和国家安全生产和劳动保护方针、各项政策、法令、法规,保证安全生产及人身安全,他们必须既有较高的政策水平和坚持原则的觉悟,又有为实现这些原则性进行细致复杂的工作能力和毅力;

②安全生产和劳动保护是一门综合性科学,要有全局的观点;

③安全技术干部应对本企业的全部情况、生产的全过程熟悉、有预见能力;

④安全工作本身有一套特殊的管理方法和技术业务知识,安全技术干部必须熟悉和精通,要有一定的专业性;

⑤由于安全管理具有全局和预防的要求,必须确立依靠群众的观点。

## 四、专职安全技术部门的职责和权限

企业经营的目的是为了最佳的经济效益。因此,在企业里,生产和销售是最基本的活动。安全管理机构的工作正是为了使企业的生产和销售活动能安全可靠地进行。

企业要做到安全生产,需要各职能部门都在其业务范围内对安全负责。

安全技术部门必须在厂领导的支持下,依靠群众做好安全生产的管理工作,可归纳为四个方面。

(一)组织管理

企业领导的安全生产工作任务要传达到各职能部门和各生产车间,直接到最基层的生产操作工人。安全部门要全力以赴地保证领导的意图能顺利地得到贯彻执行,搞好日常的组织管理工作,并形成‘人人讲安全,事事讲安全’的风气。

安全技术部门的组织管理工作主要有:

①坚持贯彻执行党和国家发布的有关安全生产和劳动保护的方针、政

策、法规、规程条例等，并根据本企业的实际情况制定实施细则和有关的规章制度，并对各职能部门和全厂职工的执行情况进行监督和检查；

②组织推动对全厂职工进行安全教育；

③把基层在安全管理工作中取得的效果和存在的问题及时向领导反映；

④定期组织安全活动和安全检查；

⑤严格事故管理，对企业发生的各类事故按“三不放过”（三不放过即坚持事故原因没查清、没采取安全措施、事故责任者及群众没有受到教育不放过）原则进行调查处理。建立事故档案，负责事故的汇总和上报。

（二）安全技术管理

随着生产的发展和新工艺、新设备、新材料的不断采用，生产变得越来越复杂，生产条件也越来越苛刻，安全管理在企业经营管理中也日益重要。新建、改建、扩建工程在规划、设计、施工、试车和投产时，都必须执行“三同时”（坚持安全设施与主体工程同时设计、同时施工、同时投产）。

本着对党和政府所制定的有关安全生产的方针、政策法令、法规、规程和条例的精神和内容，遵循对国家和人民负责的宗旨，给予足够的重视，并妥善地安排和解决。

（三）协调联络工作

安全管理部门应及时做好上情下达、下情上传的工作，要与各部门取得密切联系，并积极发挥自身安全管理网络中心的作用，建立起各部门相互支援、帮助的协调关系，充分发挥有关部门和全体人员的积极性，使得安全工作能够顺利地开展。

（四）监督工作

国家为了保护国家财产的安全和职工的健康，发布了一系列的法规，企业应在遵守上级法规的基础上根据各自的生产要点制定各种规章制度。为了这些法规和规章制度得到切实的贯彻执行，安全部门应行使督促检查的职能。各职能部门、生产车间和全体职工应自觉遵守国家的法规和企业的各项规章制度。

## 五、各级安全管理干部的职责和权限

### (一)安全工程师的职责

安全工程师必须充分发挥自己的知识和丰富的经验,在工作的各阶段要有预见的能力,超前发现危险因素,并提出改进意见,并和各有关部门密切配合,做好事故预防工作。预测这些危险性发展成事故和灾害的过程,推断可能受害损失程度,并作出最坏事态的设想,提出预防事故的措施,准备在事故不可避免的情况下把事故的损失压缩到最小的紧急措施。

### (二)车间安全员的职责范围

车间安全员是车间主任安全工作的助手,在业务上接受安全技术部门的指导,协助车间主任贯彻上级有关安全生产的指示和规定,并检查执行情况。

车间安全员的职责主要有 :制定或修订车间安全技术规程和有关安全生产管理制度,并监督检查其执行情况。编制车间安全技术措施计划,做好防尘防毒工作。对班组安全员的业务进行指导,协助车间主任搞好职工的安全思想教育、安全技术教育和安全技术考核工作。负责三级教育中的二级教育和三级教育的督促检查工作。参加车间扩建、改建工程设计和设备改造、工艺条件变动方案的审查报批。经常深入现场检查,制止违章作业,对紧急情况或不听劝阻者,有权采取紧急措施,并报告领导处理。负责车间安全装置、防火器材、灭火器材的管理工作,负责事故统计、上报,参加各种事故的调查和分析,并提出防范措施。

### (三)班组安全员主要职责

多年以来,在中国企业的生产班组中,都设立了班组安全员。这是一种不脱产的群众安全组织。班组安全员接受班组长的领导,在专职安全干部的指导下工作。

协助班组长贯彻执行有关安全生产的各项规章制度,协助班组长搞好班前、班后安全活动。

负责对班组内工人进行安全生产教育。组织工人讨论安全生产操作规程和各项规章制度,并督促工人认真执行。对违章作业有权制止、批评,并及时报告。督促检查本班组正确使用各种安全装置及个人防护用具。

负责检查班组内各种生产设备和现场作业环境,发现不安全因素应及时

向领导反映，并主动组织工人研究解决。

发动班组内工人提出有关安全生产方面的改进意见。

协助班组组织工人分析事故原因，提出预防措施，并督促实现。

## 第二节　建立安全标准与规章制度的重要性

### 一、安全标准与规章制度的基本概念

所谓标准，是衡量某个事物的准则或准绳，也可指作为准则的事物。标准是一种量度原则或参照原型的规则，或是测量或判断容量、宽度、价值、质量等时作为比较的基础。而安全标准则是一套专门制定的准则，用以规定安全产品、实践方法、机械装置、设备布局、工艺过程与操作环境，由代表共同利益的单位或团体采用有关标准题目和范围的现代科学和实践知识制订的基准文件。在我国“标准”两字也同“规范”两字相通，即某项“安全技术标准”也可称作“安全技术规范”。安全技术标准根据其通用范围可分为国际标准、国家标准——由某个国家根据本国具体情况颁布的标准、部颁标准——由国家某一个部门颁布的标准、企业标准——某个企业自行颁布的标准等等。

规章制度包括法规、规程和条例三项基本内容。法规是指某一特定题目的整套规则，即指由政府机构批准的、具有法律效力的指导性规则和纲领性文件，如劳动法、安全法等等。

安全规程是根据安全标准制定的工作标准、程序或步骤，是为执行某种制度而作的具体规定和对生产者进行安全指导的细则。

安全条例是由国家机关制定批准的规定，在安全生产领域内的某些事项或者授予某一安全监察部门的组织、职权等的法律性文件。

安全标准和规章制度既有区别，又有联系。一般地说，前者是目标，后者是措施；前者是提出问题，后者是解决问题。二者是一个不可分割的整体。

## 二、安全标准和规章制度与企业安全管理的关系

由于安全标准和规章制度是安全科学理论和生产实际经验的总结，既反映了客观事物的规律，又有利于促进生产的发展，所以安全标准和规章制度的制订与实施是企业安全管理的一项重要内容。实践证明，哪里无章可循或有章不循，哪里的事故就会接二连三地发生，企业的经济效益也会受到严重影响。

安全标准和规章制度都是促进安全管理工作逐渐科学化、标准化和通用化的措施，国家可根据生产企业中带来共性的安全问题制定相应的安全标准和规章制度，对安全设计、安全操作等实行统一的指导和安全监督，从而避免大量重复事故的发生。

## 三、安全标准与规章制度的制订

安全标准与规章制度的制定是一项十分严肃而细致的工作。安全标准与规章制度必须具有高度的权威性、连续性和稳定性。必须既反映事物的客观规律，又要有利于生产的发展，因此编制安全标准和规章制度必须遵守以下原则：

①必须符合国家法律和安全生产方针；

②任何一个安全标准或规章制度都必须是实际生产经验的高度概括和总结，都必须经过反复实践，不断补充、修订和完善；

③一切安全标准和规章制度都必须在大量搜集国内外、行业内外、企业内外典型事故案例的基础 L，充分考虑一切潜在的危险因素，着眼于防止各类事故的重复发生；

④一个好的安全标准和规章制度，都一定是安全管理工作者与科技人员、工人三结合的产物，对重要的企业标准和规章制度的制定、修改、补充或废除，还必须经过企业职工代表大会讨论批准。

# 第三节　全员安全培训教育的实施

## 一、安全培训教育的目的和任务

安全培训教育是石油化工安全管理工作的一项重要内容，是搞好企业安全生产的一个重要环节。安全培训教育的目的不仅在于使职工能较全面地接受党和政府所颁布的一系列有关安全和劳动的政策、法令教育，提高贯彻和执行这些政策、法令的自觉性和责任感，增强法制观念，而且使职工掌握安全技术和工业卫生技术，提高安全技术素质，防止各类事故的发生。大量事故调查分析结果表明，事故责任者中故意违章的情况是极少数，而绝大多数属于缺乏安全知识、技术素质低或者对安全生产知识一知半解、似懂非懂的情况，因而对安全生产具有极大的危害性。

此外，随着现代科学技术的迅速发展，安全管理作为一门综合性学科，其本身也在不断地向前发展。企业安全管理工作正在由传统管理向现代科学管理方向迈进，从少数人管多数人向多数人管少数人发展。有关安全管理现代化的新理论、新观点、新技术、新方法不断涌现。因此，安全管理工作也同样面临知识更新的问题。特别应当着重指出的是随着石油化工生产和石油化工技术的发展，对职工素质提出了更高的要求。现代的石油化工生产不仅要求职工有较高的文化和技术水平，而且还要求掌握更多的安全技术和工业卫生技术知识。所有这些都充分说明了安全培训教育的重要性。每一个企业管理工作者都必须十分重视这项工作，并把它贯穿到整个企业的安全生产活动中去。

## 二、安全培训教育的内容

安全培训教育的内容主要包括思想素质教育、劳动保护方针政策教育、安全科学技术知识教育、典型经验教训和典型事故案例分析教育等等。

(一)思想素质教育

思想素质教育是安全培训教育的一项基本内容,是加强企业安全管理的一个重要环节。

思想素质教育的目的就是要提高全体于部、职工的政治思想素质,提高对搞好企业安全工作与国家社会广义经济发展的重要关系和意义的认识,从思想上和理论上搞清安全与生产的辩证关系,联系实际,纠正那种只顾生产不重视安全的错误影响。

思想素质教育另一项具体内容是加强对广大干部和职工的劳动纪律教育,使他们懂得严格遵守劳动纪律是企业实现安全生产的先决条件,是提高企业管理水平、合理组织劳动和提高劳动生产率的保证。从而在一切生产活动中自觉遵章守纪,建立良好的生产秩序,防止事故的发生。

(二)劳动保护方针政策教育

劳动保护方针政策教育包括对各级领导和广大职工群众进行党和政府的安全生产方针、劳动保护政策法规的宣传教育。党的安全生产方针是我国劳动保护工作的指导方针,它反映了安全与生产的辩证统一关系,是我国安全与劳动保护正反两方面经验的总结。因此,我们必须把安全与劳动保护方针政策的教育作为安全培训教育的重要内容来抓,采取多种形式大力宣传,使之人人皆知,以便提高各级领导和广大职工群众贯彻执行、维护党的安全生产方针和政策的自觉性,牢固树立安全第一的观点,使安全管理变成真正的全员的管理和全过程的管理。

(三)安全科学技术知识教育

(1)一般生产技术知识　一般生产技术知识是指对生产过程和生产原理的一般了解,它是进一步学习和掌握安全技术知识的基础。一般地说,生产技术知识水平的高低能直接反映工人的技术业务素质,对企业安全生产有举足轻重的影响。

生产技术知识教育通常包括 :企业的基本生产概况,生产技术过程、操作方法、工艺流程,与生产技术过程和操作方法有关的各种设备、机具的结构性能和工作原理,以及生产原料、半成品和产品的性能等等。

(2)一般安全技术知识教育　一般安全技术知识主要指职工在从事某项工作时所必须具备保障自己和其他职工的人身安全、免受工作环境内各种危

险因素伤害的基本知识和技能。对石油化工企业而言通常应包括：企业内特别危险的设备和区域；有关火灾与爆炸的基本知识；有关消防与气体防护的基本知识；有关电气设备的基本安全知识；厂内交通安全知识；有关个人劳动保护用品正确使用的基本知识以及有关火警和事故报告方面的基本知识等等。

(3)专业安全技术知识　这种教育主要是指对某一工种的职工所进行的与其所从事的专业有关的安全技术知识教育。

(4)安全工程科学技术知识的教育　安全工程学技术知识教育的内容包括人机工程、事故心理学与行为科学、能量转移理论、时间生物学与生物节律理论、事故树分析法、系统安全性与可靠性分析、系统危险度评价等。

## 三、安全培训教育的形式和方法

### (一)安全培训教育的主要形式

根据我国石油化工安全培训教育所积累的经验，按着培训教育的地点分为企业内部教育、学校教育、社会教育三种方式。从教育的广度和深度又可分为普及教育和提高教育等。

(1)企业教育‘三级’安全教育是现阶段我国石油化工企业安全培训教育的主要形式。所谓‘三级’即指厂、车间、工段或班组这样三个层次。

厂级教育，通常指对新入厂的工人、来厂参加实习和培训的人员、外来支援人员、参加义务劳动的学生、新调入人员等，在没有分配或上岗工作之前，由企业安全管理部门的安全教育专职人员或具有同等资历的其它人员对其所进行的初步安全生产教育。教育的主要内容应包括以下几个方面：①向受教育者介绍本企业安全生产的形势和安全生产的一般情况，学习安全生产有关文件，讲解安全生产的重要意义；②本企业的生产特点，危险因素、特殊危险区域以及厂内交通情况的介绍；③根据本企业生产特点为保障安全生产而颁布的特殊厂规(如进入厂区严禁吸烟等)和主要安全生产规章制度、禁令等的介绍；④厂史中有关安全生产中的重大事件和案例；⑤一般的电气和机械安全知识教育；⑥一般安全技术知识和伤亡事故发生的主要原因及其预防方法。

车间教育，是新工人或新调入工人在接受了厂级安全教育并被分配到车

间之后,由车间安全员或主管安全生产的车间领导对上述人员进行安全教育,也称“第二级教育”。接受厂级教育的人员必须经考试合格后,方有资格继续接受车间教育。教育的内容包括:①车间概况;②本车间的规则和应注意的事项;③本车间危险因素、危险地区及有毒、有害作业情况;④本车间安全生产的情况和问题;⑤本车间的安全管理组织等等。

岗位教育,是新工人或新调入人员经过车间教育,考试合格后,分配到固定工作岗位开始工作之前,受到的最后一级安全教育,也称“第三级教育”。第三级安全教育一般由班组安全员、工段长或班组长进行。安全教育的主要内容包括:①本工段、本班组安全生产概况、工作性质及职责范围;②受教育者即将从事的工作性质、岗位安全操作法和安全注意事项;③经常使用和接触的各种设备、机具及其安全装置,防护设施的结构、原理、性能和作用;④工作地点和环境的清洁卫生事故;⑤容易发生事故或存在有毒、有害物质的地方以及以往发生事故的概况;⑥个人劳动保护用品的穿戴和保管常识。

此外,企业内部的安全教育还包括:①季节性安全教育,如防暑降温、防冻保暖,南方梅雨季节的防雷击、防触电的教育;②现场安全教育,抢修或从事其它危险性大的作业(如进罐、入塔、登高或特大设备吊运等)以前进行的现场安全教育,以及发生事故后的现场安全教育;③日常安全教育,如每周一次班组安全活动等。

(2)对特殊工种的专门教育　对从事特殊工种的人员(如电气、起重、锅炉与压力容器、气焊、电焊、爆破、探伤与无损检测、车辆驾驶、易燃、易爆、剧毒物质管理及运输人员等),必须进行专门教育和训练,并经过严格的考试合格,经有关部门批准之后,才能允许正式上岗操作。

(3)学校教育　学校安全教育是使安全培训教育走向社会化的教育形式。如在工科院校、中等专业学校、技工学校和职业中学的教材和教学计划中,增加安全技术与劳动保护方面的内容,开设安全技术与劳动保护方面的专业课程,使学生在掌握专业知识的同时,对与所学专业有关的安全技术方面知识有一个比较全面的了解,为今后从事石油化工生产打下良好的基础。

(4)社会教育　社会教育主要指利用报刊、广播、电视、电影等宣传工具对广大职工进行安全教育的形式。

（二）安全培训教育的方法

安全培训教育的方法有：①因人施教的教育方法；②灵活多样的教育方式。

# 第四节　安全检查

## 一、安全检查的目的和意义

安全检查是发现和消除事故隐患、落实安全措施、预防事故发生的重要手段，是发动群众共同搞好安全工作的一种有效形式。在石油化工管理中，安全检查占有很重要的地位。

检查即检验和考查之意。安全检查就是要对化工生产过程中的影响正常生产的各种因素如机械、设备、流程等物与人的因素进行深入细致的调查和研究，发现不安全因素，以求消除。因此，安全检查不仅是企业本身，而且也是国家赋予安全监察机关的一项重要任务。安全检查的目的在于发现和消除隐患，也就是把可能发生的各种事故消灭在萌芽状态，做到防患于未然。

我国石油化工系统多年来一贯重视这项工作，实践经验表明，安全检查能同时收到以下三点效果：

①宣传、贯彻党和政府的安全生产方针和劳动保护政策法令，提高各级领导和广大职工群众对安全生产的认识，有利于安全管理和劳动保护工作的开展；

②安全检查能及时发现和消除事故隐患，及时了解石油化工生产中的职业危险，有利于制定治理规划，消除危害，保护职工的安全和健康；

③在安全检查中能及时发现先进典型，及时总结经验，推动全局。

安全检查是一项群众性的调查研究工作，通过安全检查能更好地摸清石油化工安全生产情况，及时发现问题隐患，发现先进典型，总结经验教训，推广好的做法，保证生产能够安全顺利进行。

## 二、安全检查的组织形式与要求

开展安全检查，一般都采取经常性和季节性检查相结合，专业性检查和综合性检查相结合，群众性检查和劳动安全监察部门的检查相结合的做法。有如下主要组织形式。

(一)基层单位的自查

基层单位的自查，是组织工人群众开展经常性安全检查的最基本的一种形式，也是今后安全检查的主要形式。它对防止事故的发生起着十分重要的作用。这种形式的安全检查一般适用于规模不大、内容比较单一的检查。如在一个车间或班组内开展的安全生产检查或专业安全检查，一般是在车间主任或班组长领导下，组织有工人、工程技术人员、安全管理人员(安全员)、工会负责人参加的安全检查，但在本部门、本车间开展工作，这种形式的安全检查能持之以恒，能收到立竿见影之效，节省时间，是值得普遍推广的一种安全检查形式。

根据不同的具体情况，基层单位的自检也有几种形式：班组自检；夜间检查；季节性检查；专业性检查。

(二)企业主管部门的安全检查

这种形式的安全检查一般由企业上级主管部门组织领导，推动和帮助企业落实安全措施，对消除事故隐患具有重大作用。通常有互查、抽查和重点检查三种形式。

(1)互查　企业主管部门临时抽调所属企业的安全、工艺、机械、电气、消防等方面的专业人员组成检查组(团)，在同行业中开展安全检查。由于参加检查的都是同行业的专家，“旁观者清”，往往能发现一些平时不易发现的事故隐患。此外，在安全检查过程中还能取长补短，互相学习，互相促进。互查还是开展安全生产竞赛活动的方法之一。

(2)抽查　这种检查主要是了解企业或车间平时安全措施的落实、检查和整改情况，这样既推动了重点和部分企业，又推动了面上的安全工作。它是由主管部门的领导组织有关人员，针对一些薄弱环节或具有代表性的单位进行安全检查。

(3)重点复查　这种检查通常是对已经查出的某些技术性较强、整改难

度较大的隐患，在上级领导的参加下，邀请有关工程技术人员所进行的再检查，并进行论证，共同研究整改措施。这种检查与医生“会诊”疑难病症一样，具有一定的权威性。因此也称为“鉴定性检查”或“决策性检查”。

（三）上级行政领导机关和劳动安全监察机关的检查

安全监察是国家授予安全监察机关的重要职权之一，是政府机关对企业实行安全监督的主要手段，因此更带有权威性。这种检查由中央和地方各级政府的安全监察机关，如劳动部门、公安、检察、安全委员会及主管部门对企业进行，在检查过程中，受检单位的领导应积极配合，指派本企业的安全技术干部、保卫、消防人员及其它有关人员密切合作，发现隐患后，责成受检单位落实整改措施。

（四）联合性安全检查

这种检查的范围和规模比较大。有的由部、省、地、市、县人民政府或安全委员会组织有劳动、安全、卫生、工会和生产有关部门参加的临时领导机构，下设办公室，具体组织检查工作。必要时，除组织有关领导干部参加外，还应考虑邀请人民代表、政协委员进行视察和指导。

## 三、安全检查的内容与方法

安全检查的内容很多，概括起来，主要应着重以下几个方面。

（一）查领导、查思想

在对一个企业进行安全检查时，主要应着眼于检查企业领导对安全工作的认识是否正确，是否真正关心职工的安全和健康；是否认真贯彻了党的安全生产方针和各项劳动保护政策法令。这些可由企业安全管理水平和安全生产状况表现出来。也检查是否把安全工作列入了议事日程（主要从平时的党委、厂长召开的厂务会议，平时生产调度会议的会议记录中反映）。在检查中还要大力宣传国家有关安全法规的精神，对各种忽视工人安全与健康的错误思想和行为进行严肃的批评，并提出企业立即提高认识，采取切实有效措施的要求，见于行动。

（二）查现场、查隐患

深入生产现场，检查企业的生产设备、工人的劳动条件以及相应的安全卫生设施是否符合要求。如车间建筑物是否安全，安全通道是否畅通，爬梯

和操作平台围栏是否牢靠,设备是否泄漏,工具与零部件是否摆设整齐;各种机械设备的防护装置和设施是否完整好用;各种气瓶和压力容器使用是否符合有关安全规程;车间内照明、通风设施是否完好,有毒有害粉尘与气体的防护措施是否得当,工人是否按规定正确使用个人防护用品等等。同时还要特别严格检查要害部位和设备,如罐群、锅炉房、总控制室、变电所以及各种剧毒、易燃、易爆的场所。此外,还应对近期的新建、扩建和引进项目的设计进行审查,查清是否执行了"三同时",特别注意"老检查,老隐患、老事故"的坏作风,以及安全措施经费安排是否合理等。

(三)查管理、查制度、查整改

指要检查企业的安全管理的基础工作,首先要检查企业各级领导是否把安全生产摆到重要的议事日程上。在计划、布置、检查、总结、评比生产的同时,是否计划、布置、检查、总结、评比了安全工作;在新建、扩建、改建和引进工程项目时,是否做到安全设施与主体工程同时设计、同时施工、同时投产;其设计审查和施工验收是否有安全技术人员参加并签署意见;各级领导是否有人分管安全工作;安全管理机构是否健全;领导支持安全部门的工作是否坚决;工人群众是否参加了安全管理;"三级安全管理网"是否形成并真正发挥作用;各级安全管理的档案(或台账)是否建立并且齐全。与此同时,还要检查各种安全规章制度的制订和执行情况,如安全教育制度是否认真执行,对新工人和新调入工人是否实行了"三级安全教育"制,各工种工人是否经过严格训练、考试和取证(即安全生产作业证),特殊工种工人是否经过国家有关部门的发证;对各级领导于部、管理干部和工程技术人员是否做到因人施教,掌握了现代安全科学管理的理论和方法。安全措施计划是否按时编制,措施项目是否按期实现,效果如何。对工伤事故是否认真调查、及时报告和严肃处理,是否做到了"三不放过",千人负伤率和万人重伤率是否达到上级主管部门的规定等等。

## 四、安全检查表及其在安全检查中的应用

### (一)安全检查表及其功用

安全检查表实际上只是一种以表格形式,将实施安全检查的项目罗列其上,然后根据生产和工作经验,对照有关安全规范、标准逐项检查。该图表不

仅适用于生产过程的安全检查，也适用于对工程设计的安全分析和评价。

概括起来，安全检查表具有以下功能：

①使设计或检查人员按照预定的目的、要求和检查要点实施检查，避免遗漏和疏忽，便于发现和查明已暴露的和潜在的各种隐患；

②针对不同受检对象和要求编制相应的安全检查表，有助于实现安全检查工作标准化、科学化和规范化；

③依据安全检查表进行检查，是监督执行各种安全规章制度，制止违章作业和违章指挥的有效方式，也是使企业安全教育、安全活动经常化的一种有效手段；

④可以作为安全检查人员履行职责的凭据，有利于落实安全生产责任制和其它各项安全规章制度，能较客观地反映受检对象安全生产状况。

(二)安全检查表的种类

安全检查表根据其用途大致可分为：①安全设计检查表；②企业安全检查表；③专业性检查表。

(三)安全检查表的编制要领

安全检查表的编制工作是搞好安全检查的关键，一种好的安全检查表必须具备以下几点：

①项目齐全，检查内容和检查要点明确；

②切合实际，内容具体；

③充分考虑到事故发生的潜在因素；

④重点突出；

⑤各有关部门要组织专业人员共同参与制订，必须依据有关法规、标准逐一具体化、标准化和规范化。即检查表中的检查内容和要求与国家颁布的有关安全技术标准和安全法规相符合。