

教育部高等学校

化学工程与工艺专业

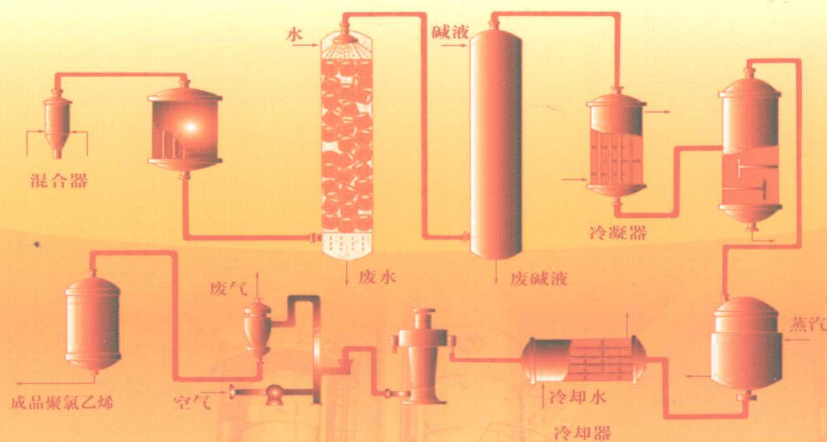
教学指导分委员会推荐教材



FENLI  
GONGCHENG

# 分离工程

叶庆国 主编



化学工业出版社

教育部高等学校化学工程与工艺专业  
教学指导分委员会推荐教材

# 分 离 工 程

叶庆国 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书简要介绍了分离过程的特征与分类、分离过程的研究内容与研究方法,在此基础上详细介绍了多组分分离基础、精馏、气体吸收和解吸、多组分多级分离的严格计算、分离过程及设备的效率与节能综合、其它分离方法(包括吸附、离子交换、液液萃取、反应精馏、膜分离)等内容。

本书重点突出,难点分散,以“实例—原理—模型—应用”进行教材内容的组织,应用性强。可作为高等院校化学工程与工艺专业本科生的教材,亦可供从事化学工程、石油加工及气体分离、制药工程等专业的技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

分离工程/叶庆国主编. —北京:化学工业出版社, 2009. 1  
(教育部高等学校化学工程与工艺专业教学指导分委员会推荐教材)

ISBN 978-7-122-04178-4

I. 分… II. 叶… III. 分离-化工过程-高等学校-教材 IV. TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 182605 号

责任编辑:徐雅妮  
责任校对:王素芹

文字编辑:林媛  
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张16 $\frac{3}{4}$  字数442千字 2009年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 29.00 元

版权所有 违者必究

# 教育部高等学校化学工程与工艺专业 教学指导分委员会推荐教材

## 编审委员会

### 主任委员：

王静康 天津大学

### 副主任委员：

高占先 大连理工大学

张泽廷 北京化工大学

徐南平 南京工业大学

张凤宝 天津大学

### 委员(按姓氏笔画排序)：

山红红 中国石油大学(华东)

马沛生 天津大学

马晓迅 西北大学

王存文 武汉工程大学

王延吉 河北工业大学

王源升 海军工程大学

冯 磊 江南大学

冯 霄 西安交通大学

朱秀林 苏州大学

朱家骅 四川大学

刘有智 中北大学

刘晓勤 南京工业大学

孙岳明 东南大学

李伯耿 浙江大学

杨亚江 华中科技大学

杨祖荣 北京化工大学

吴元欣 武汉工程大学

旷亚非 湖南大学

宋永吉 北京石油化工学院

张志炳 南京大学

张青山 北京理工大学

陆嘉星 华东师范大学

陈 砺 华南理工大学

胡永琪 河北科技大学

胡仰栋 中国海洋大学

姜兆华 哈尔滨工业大学

姚克俭 浙江工业大学

姚伯元 海南大学

高浩其 宁波工程学院

高维平 吉林化工学院

郭瓦力 沈阳化工学院

唐小真 上海交通大学

崔 鹏 合肥工业大学

傅忠君 山东理工大学

# 序

在 20 世纪 90 年代以前,我国高等教育是“精英教育”,随着高校的扩招,我国高等教育逐步转变为大众化教育。“十一五”时期,我国高等教育的毛入学率将达到 25%左右,如果大学的人才培养仍然按照“精英教育”模式进行,其结果:一是有些不擅长于逻辑思维的学生学不到感兴趣的知识而造成教育资源浪费;二是培养了远大于社会需要的众多的研究型人才,导致培养出的人才不能满足社会的需要。要解决这一问题,高等教育模式必须进行改革。社会更需要的是应用型教育,经济建设更需要的是应用型人才。因此,应用型本科教育是高等教育由“精英教育”向“大众化教育”转变的必由之路。

应用型本科教育的特点在于应用,在人才培养过程中传授知识的目的是应用而不是知识本身。这就需要应用型本科教育更加注重实际工作能力的培养,使学生的潜能得到极大发挥,满足职业岗位需要。

在 21 世纪,作为关系国民经济发展的一个重要工程学科之一,化学工程与工艺专业的教育观念也急需根据学科的发展和社会对应用型本科人才的需要进行转变:

1. 从狭窄的专业工程教育观念转向“大工程”教育观念,树立“大工程教育观”(大工程观是指以整合的、系统的、再循环的视角看待大规模复杂系统的思想);
2. 从继承性教育观念转向创新性教育观念,树立“创新性工程教育观”;
3. 从知识传授型教育观念转向素质教育观念,树立“工程素质教育观”;
4. 从注重共性的教育观念转向特色教育观念,树立“多元化工程教育观”;
5. 从本土教育观念转向国际化教育观念,树立“国际化工程教育观”。

教育模式和教育观念的转变和改革,最终都要落实在教学内容的改革上。因此,教育部高等学校化学工程与工艺专业教学指导分委员会和化学工业出版社组织编写和出版了这套适合应用型本科教育、突出工程特色的新型教材。希望本套教材的出版能够为培养理论基础扎实、专业口径宽、工程能力强、综合素质高、创新能力强的化工应用型人才提供教学支持。

教育部高等学校化学工程与工艺专业教学指导分委员会

2008 年 7 月

# 前 言

分离工程是化学工程学科的重要分支，它是混合物分离与提纯的工程科学，它与化学工艺密切相关。分离工程是清洁工艺的重要组成部分，它一方面为化学反应提供符合质量要求的原料，清除对反应或催化剂有害的杂质，减少副反应，提高收率；另一方面又对反应产物进行分离提纯，以得到合格产品，并使未反应物料循环使用，对生成的废物进行末端治理。分离过程与技术是提高生产过程的经济效益、社会效益和产品质量中起到举足轻重的作用。

《分离工程》作为化工专业及其相关专业的一门骨干专业课程，具有应用性和实践性较强，内容涉猎面广、跨度大、知识点多的特点，其在化工生产实际中，在化工类及其相关专业的人才培养中有着重要的地位和作用。本教材适用于化工类本科专业，如化学工程、化学工艺、精细化工等，也可适用于其它相关专业，如石油加工、化学制药、制药工程、材料、冶金、食品、生化、原子能和环保等领域都广泛地应用到分离过程。本书可作为工科高等院校化学工程与工艺及相关专业本科生的教材，亦可供从事化学工程、石油加工及气体分离、制药工程等方面的工程技术人员参考。

本教材定位为应用型教材，使用对象为教学研究型与教学型学校的学生，面向化工生产实际，面向就业，突出应用性；编写中遵循分离过程知识教学和学习规律，按照“掌握基本知识，注重应用联系，辅以能力培养”的目的，强调理论联系实际、工程与工艺结合，以培养学生分析和解决实际问题的能力；保留了成熟与经典的内容，增加了各种分离过程目前的研究动向，同时对一些新的有发展前景的和对开发新分离方法有启发性的分离方法做了简要的介绍，以利于扩展学生的视野和思路，提高学生选择与开发分离方法的能力。通过本课程教学，要求学生牢固掌握分离过程的基本原理及应用方法，熟练进行简化计算，了解多种数值计算方法，学会实际分离过程的分析与综合，了解分离及相关工程研究的进展，学会针对工业实际正确选择分离过程及设备。

本书内容共分七章，分别介绍多组分分离基础、精馏、气体吸收和解吸、多组分多级分离的严格计算、分离过程及设备的效率与节能、其它分离方法等内容。本书由青岛科技大学叶庆国教授任主编，其中第1章和第2章由叶庆国编写，第3章和第4章分别由山东师范大学刘名礼和杜华编写，第5章由潍坊学院郭焕美和叶庆国编写，第6章和第7章由烟台大学的孙烈刚编写。此外，青岛科技大学王英龙负责本书英文专业词汇的编译工作。最后，感谢颜淑芸、孙培生、梁永宁、胡莹和董先营等同学在插图的绘制和书稿校验方面给予的帮助。

为了给教师的教学和学生的自习提供方便，与本书配套的《分离工程学习指导与习题集》也同时由化学工业出版社出版，相信会对提高教学活动的灵活性和教学效率有所帮助。凡选用本书作为教材的学校，可向本书作者叶庆国索取以下资料：《分离工程》电子教案和《分离工程》多媒体课件。作者联系方式：青岛市郑州路53号青岛科技大学化工学院，邮编266042，Email: yeqingguo@qust.edu.cn。

由于编写人员水平有限，书中不妥之处在所难免，衷心希望广大读者和有关专家学者予以批评指正。

编 者

2008年11月

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	1	<b>3.2 恒沸精馏</b> .....	79
1.1 分离工程理论的形成和特性 .....	1	3.2.1 恒沸物和恒沸组成的计算 .....	79
1.1.1 分离工程理论的形成与完善 .....	1	3.2.2 精馏曲线和恒沸剂的选择 .....	85
1.1.2 工业生产中的分离过程 .....	2	3.2.3 恒沸精馏过程及计算 .....	89
1.1.3 分离技术的特性 .....	4	3.3 萃取精馏 .....	98
1.2 分离过程的特征与分类 .....	6	3.3.1 萃取精馏过程 .....	98
1.2.1 分离过程的特征 .....	6	3.3.2 萃取精馏的原理 .....	99
1.2.2 分离因子 .....	6	3.3.3 萃取剂的选择 .....	100
1.2.3 传质分离过程的分类 .....	7	3.3.4 萃取精馏过程分析 .....	101
1.2.4 分离方法的比较 .....	8	3.3.5 萃取精馏过程平衡级数的简捷 计算 .....	104
1.2.5 分离过程的选择 .....	10	3.3.6 萃取精馏操作设计的特点 .....	106
1.3 分离过程的研究内容与研究方法 .....	11	3.3.7 恒沸精馏与萃取精馏的比较 .....	106
1.3.1 研究内容与发展特点 .....	11	3.4 加盐萃取精馏 .....	107
1.3.2 研究方法 .....	14	3.4.1 盐效应及其对汽液平衡的影响 .....	107
本章符号说明 .....	16	3.4.2 溶盐精馏 .....	107
习题 .....	16	3.4.3 加盐萃取精馏 .....	108
参考文献 .....	16	本章符号说明 .....	109
<b>2 多组分分离基础</b> .....	18	习题 .....	110
2.1 分离过程的变量分析及设计变量的 确定 .....	18	参考文献 .....	115
2.1.1 设计变量 .....	18	<b>4 气体吸收和解吸</b> .....	117
2.1.2 单元的设计变量 .....	19	4.1 气液相平衡 .....	118
2.1.3 装置的设计变量 .....	21	4.1.1 物理吸收的相平衡 .....	118
2.2 相平衡关系的计算 .....	24	4.1.2 伴有化学反应的吸收相平衡 .....	118
2.2.1 相平衡关系 .....	24	4.2 吸收和解吸过程 .....	119
2.2.2 汽液平衡的分类与计算 .....	27	4.2.1 吸收和解吸过程流程 .....	119
2.3 多组分物系的泡点和露点计算 .....	37	4.2.2 多组分吸收和解吸过程分析 .....	121
2.3.1 泡点温度和压力的计算 .....	37	4.3 多组分吸收和解吸过程简捷计算 .....	124
2.3.2 露点温度和压力的计算 .....	41	4.3.1 吸收过程工艺计算的基本概念 .....	124
2.4 单级平衡分离过程计算 .....	43	4.3.2 吸收因子法 .....	125
2.4.1 混合物的相态的确定和闪蒸 计算类型 .....	44	4.3.3 解吸因子法 .....	132
2.4.2 等温闪蒸 .....	45	4.4 化学吸收 .....	133
2.4.3 绝热闪蒸 .....	49	4.4.1 化学吸收的类型和增强因子 .....	134
本章符号说明 .....	53	4.4.2 化学吸收速率 .....	136
习题 .....	54	4.4.3 化学吸收的计算 .....	140
参考文献 .....	57	本章符号说明 .....	142
<b>3 精馏</b> .....	59	习题 .....	142
3.1 多组分精馏 .....	59	参考文献 .....	146
3.1.1 多组分精馏过程分析 .....	59	<b>5 多组分多级分离的严格计算</b> .....	148
3.1.2 多组分精馏的简捷(群法) 计算法 .....	62	5.1 平衡级的理论模型 .....	148
		5.1.1 复杂精馏塔物理模型 .....	148
		5.1.2 平衡级的理论模型 .....	150

5.1.3	模拟计算方法	152	6.3.5	有关分离操作的节能经验规则	202
5.2	三对角矩阵法	154	6.4	分离过程系统合成	203
5.2.1	计算方法和原理	154	6.4.1	分离顺序数	203
5.2.2	泡点法 (BP 法)	154	6.4.2	分离顺序的合成方法	205
5.2.3	$\theta$ 法收敛和 C. M. B. 矩阵法	162	6.4.3	复杂塔的分离顺序	208
5.2.4	流量加和法 (SR 法) 和矩阵求逆法	164	本章符号说明	210	
5.2.5	$T_j$ 和 $V_j$ 同时校正法 (多元 Newton-Raphson 法)	168	习题	211	
5.3	逐级计算法	169	参考文献	212	
5.3.1	计算内容与计算起点	169	<b>7 其它分离方法</b>	213	
5.3.2	恒摩尔流计算方法	171	7.1	吸附	213
5.3.3	进料级的确定和计算结束的判断	172	7.1.1	吸附的基本概念	213
5.3.4	变摩尔流的逐级法	173	7.1.2	吸附平衡与吸附机理	215
5.4	非稳态方程计算方法	176	7.1.3	吸附分离过程	221
5.4.1	松弛法的基本方程	177	7.2	离子交换	226
5.4.2	计算步骤	178	7.2.1	离子交换树脂的结构与分类	226
5.4.3	模拟计算方法的改进	179	7.2.2	离子交换树脂的性能	228
本章符号说明		182	7.2.3	离子交换原理	230
习题		182	7.2.4	离子交换的操作	230
参考文献		185	7.3	液液萃取	234
<b>6 分离过程及设备的效率与节能</b>		187	7.3.1	液液萃取过程的特点	234
6.1	气液传质设备的效率	187	7.3.2	萃取剂的选择和常用萃取剂	234
6.1.1	气液传质设备级效率的各种定义和影响因素	187	7.3.3	萃取流程	235
6.1.2	级效率的计算方法	192	7.3.4	液液萃取过程的计算	235
6.2	分离过程的最小分离功	194	7.3.5	超临界萃取	237
6.2.1	分离过程的最小功	194	7.4	反应精馏	239
6.2.2	非等温分离和有效能	196	7.4.1	反应精馏过程分析	239
6.2.3	净功消耗	197	7.4.2	反应精馏过程的特点	241
6.2.4	热力学效率	198	7.5	膜分离	242
6.3	分离过程的节能	199	7.5.1	膜分离概述	242
6.3.1	分离过程热力学分析	199	7.5.2	超滤	244
6.3.2	设置中间冷凝器和中间再沸器的精馏	199	7.5.3	反渗透	247
6.3.3	多效精馏	200	7.5.4	电渗析	248
6.3.4	热泵精馏	201	7.5.5	气体膜分离	250
			7.5.6	液膜分离	251
			本章符号说明	254	
			习题	255	
			参考文献	256	



# 1 绪 论

## 1.1 分离工程理论的形成和特性

### 1.1.1 分离工程理论的形成与完善<sup>[1~4]</sup>

石油化工、生物医药、冶金等过程工业的原料精制及中间产物分离、产品提纯离不开分离科学，它是获得优质产品、充分利用资源和控制环境污染的关键技术，对工业过程的技术经济指标起着重要作用。分离技术是随着化学工业的发展而逐渐形成和发展的，生产实践是分离工程形成与发展的源泉。分离单元操作的概念在 20 世纪初得以确立；分离工程的理论在 20 世纪中叶形成与完善；分离应用领域在 20 世纪后期得到拓宽与推广。

先了解早期人类生产活动中的分离过程，早在数千年前，人们已利用各种分离方法制作许多人们生活和社会发展中需要的物质。例如，利用日光蒸发海水结晶制盐；农产品的干燥；从矿石中提炼铜、铁、金、银等金属；火药原料硫黄和木炭的制造；从植物中提取药物；酿造葡萄酒时用布袋过滤葡萄汁；制造蒸馏酒等。这些早期的人类生产活动都是以分散的手工业方式进行的，主要依靠世代相传的经验和技艺，尚未形成科学的体系。而早期的化学工厂是由化学家根据实验室研究结果直接建立的。通过生产实践发现，生产用的大装置中的化学或物理过程与实验室玻璃器皿中的现象有很大的不同。而在不同产品的生产过程中，却有许多过程遵循相似的原理。由此提出的单元操作原理奠定了化学工程学科最初的理论基础。

现代化学工业是开始于 18 世纪产业革命以后的欧洲。当时，三酸二碱等无机化学工业成为现代化学工业的开端。而 19 世纪以煤为基础原料的有机化工在欧洲也发展起来。当时的煤化学工业规模不是很大，主要着眼于苯、甲苯、酚等各种化学品的开发。在这些化工生产中需要将产品或生产过程的中间体从混合物中分离出来。例如，当时著名的索尔维制碱法中，使用了高达二十余米的纯碱碳酸化塔，同时应用了吸收、蒸馏、过滤、干燥等分离操作。

但在当时，这项成就是由化学家在进行化学工艺过程开发的同时完成的，他们并没有意识到他们同时在履行着化学工程师的职责。这时的分离技术是结合在具体的化工生产工艺的开发过程中，单独而分散地发展的。

随着大量的工业实践，人们逐渐认识到，各种化工生产工艺，除了其中的核心即反应过程外，大都是由为数不多的一些基本操作组成的。这些基本操作的知识对于化工过程的正确开发和化工流程、装置的正常运行及经济性有重要的作用。

19 世纪末 20 世纪初大规模的石油炼制业促进了化工分离技术的成熟与完善。单元操作概念的建立对化学工程的发展起了重大的作用。它对用于不同的化学工艺中的同样的操作，以单元操作的概念抽象出来，对其共同规律进行研究。通过对其基础研究、单元操作所用设备的结构、操作特性、设计计算方法及应用开发等多方面的研究，为分离过程在化工工艺开发、化工过程放大、化工装置设计和在化工生产中的正确应用提供了较为完整的理论体系和经济高效的分离设备，对促进化学工业的发展起到了重要的作用。进入 20 世纪 70 年代以后，化工分离技术更加高级化，应用也更加广泛。随着科学技术的

不断发展,最初的单元操作以及后继出现的单元操作逐步交叉、渗透和融合而形成了相对独立的分离过程领域,如生物分离技术、膜分离技术、环境化学分离技术、纳米分离技术、超临界流体萃取技术等。

在20世纪初提出的单元操作的概念指出:任何化工生产过程不论规模如何,皆可分解为一系列名为单元操作的过程,例如粉碎、混合、加热、吸收、冷凝、浸取、沉降、结晶、过滤等。单元操作的概念包含了流体动力过程、传热过程、传质分离过程、热力过程、粉体工程等许多化工生产过程中常见的操作和过程,传质分离过程是其重要组成部分。

1901年由G. E. 戴维斯编著的第一本《化学工程手册》在英国出版,作者在他多年的化工生产实践中,逐步将化工生产过程各步骤加以分类,归纳为若干共性单元操作。蒸发、蒸馏、吸收、结晶、透析等分离过程单元,在这本著作中均有阐述,从而确立了分离单元操作的概念。1923年美国麻省理工学院W. K. 刘易斯和W. H. 麦克亚当斯合著《化工原理》出版,推出了传质与分离单元操作的定量计算方法,分离工程的理论初见端倪。

20世纪20~30年代一批分离工程著作先后问世,包括C. S. 鲁宾逊的《精馏原理》(1922年)和《蒸发》(1926年),W. K. 刘易斯的《化工计算》(1926年),T. K. 舍伍德的《吸收与萃取》(1937)等著作,使分离工程的理论得到完善。

自20世纪50年代以来,通过对化学工程的深入研究,提出了“三传一反”(动量传递、热量传递、质量传递和化学反应工程)的概念,使分离工程建立在更基本的质量传递的基础上,从界面的分子现象和基本流体力学现象进行分离工程中各单元操作的基础研究,并用定量的数学模型描述分离过程,用于分析已有的分离设备,并用于设计新的过程和设备。

由于计算机技术的飞速发展,使得从较基础的理论角度出发对分离过程和设备进行研究成为可能,减少了误差和失真。对一些复杂的数学模型的开发并用于分离过程的优化,使化工过程更趋成熟和完善。

单元操作概念的建立对化学工程的发展起了重大的作用。它对用于不同的化学工艺中的同样的操作,以单元操作的概念抽象出来,对其共同规律进行研究。通过对其基础研究、单元操作所用设备的结构、操作特性、设计计算方法及应用开发等多方面的研究,为分离过程在化工工艺开发、化工过程放大、化工装置设计和在化工生产中的正确应用提供了较为完整的理论体系和经济高效的分离设备,对促进化学工业的发展起到了重要的作用。

同时,以此为基础发展起来了以量纲分析和相似论为基础的实验研究方法和以数学模型方法为基本的理论结合实际的化学工程研究方法,也对化学工程学本身的发展做出了很大的贡献。

### 1.1.2 工业生产中的分离过程<sup>[5~6]</sup>

自然界的物料,无论是固体矿物、石油、空气、海水,还是取自动植物的各种物料都是混合物,对于这些天然物料,人们直接利用它们,或者采用化学或生物化学的方法将它们转化为需要的物质,极大多数都需要先把它们分离成纯的物质。应用化学或生物化学方法得到的产物,通常也需要应用分离技术将它们分离成各种纯度的中间产品或产品。工业生产将过程原料如天然形成的原材料、植物或动物、化学中间体、商业化学品、废料等制造成组成不同的产品。

作为重要的有机化工基础原料之一,对二甲苯(PX)是近年来产量增长最快的芳烃品种。它是制造对苯二酸和对苯二酸二甲酯的中间体,两者都是制造聚酯纤维的原料。对二甲

苯是二甲苯的三种异构体之一，三者的物理性质很相近。对二甲苯的生产见图 1-1。制造二甲苯所用的石脑油原料，沸程通常在 120~230K 之间。石脑油进入高温、高压重整反应器中发生反应，使烷烃为主的石脑油大部分转化为芳香族分子。典型的反应包括正己烷转化为环己烷之类的环化反应和环己烷转化为苯和氢之类的芳构化反应。芳香族产品为苯、甲苯、二甲苯异构体和高级芳香族的混合物。重整反应器中的催化剂必须用氢气保护以免失活。因氢气价格昂贵，故应在气-液分离器中回收，以便循环使用。为了除去在环化和芳构化反应中净生的氢气，需要放空一部分循环气。从分离装置排出的部分液流，通过精馏塔以除去丁烷和轻组分。塔底的物料进入液-液萃取过程，在此，烃类与一不互溶的溶剂如乙二醇相接触。这时，芳香族选择性地溶解于溶剂中，而烷烃和环烷烃（环状非芳香族）则不溶。含芳香族的溶剂送至再生精馏塔中，将芳香族从溶剂中分离出来。然后将溶剂再循环至萃取装置。

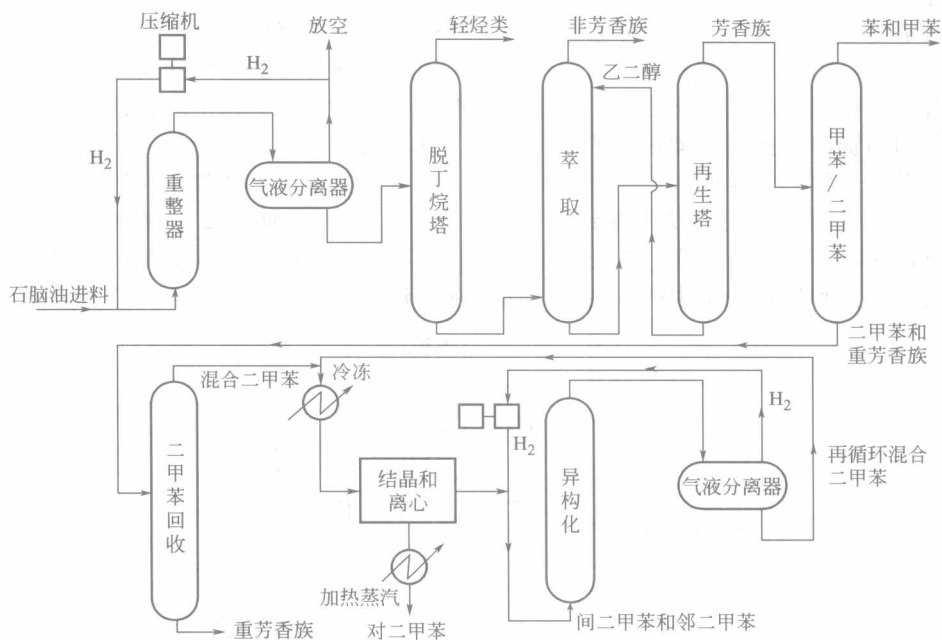


图 1-1 对二甲苯的生产

继萃取之后还有两个精馏塔，第一塔用以从二甲苯和重芳香族中除去苯和甲苯，第二塔用以从混合二甲苯中除去重芳香族。然后将所得二甲苯异构体的混合物冷冻至冰点以下，生成对二甲苯晶体。因此通过离心分离或过滤出晶体就可完成对位异构体与邻位、间位异构体的分离。对二甲苯熔化后作为产品，而清液则送至异构化反应器，在此得到三种二甲苯异构体的平衡混合物。在反应器中有固体催化剂，也必须用高压循环氢气来保护。平衡的二甲苯化合物再循环至结晶器中，用这种方法几乎全部二甲苯馏分都可转化为对二甲苯。

在该例中，有四种不同类型的分离过程：

① 气-液分离（回收氢气） 多相流体可分离为组成不同的气相和液相，其中每一相原可单独引走。对某些情况，需要加热（蒸发）或减压（膨胀）以生成蒸气。

② 精馏（脱丁烷塔、再生塔、甲苯-二甲苯分离塔、二甲苯回收） 分离是根据沸点的不同，反复汽化和冷凝而达到的。

③ 萃取（芳香族选择性地溶解于乙二醇中） 两种不互溶的液相接触时，待分离的物质在两相中溶解度不同。

④ 结晶（对二甲苯回收）通过液体的部分凝固而形成固相，而所生成的两相具有不同的组成。

在制造对二甲苯的例子中所提到的分离工序，是以化学反应为基础的典型过程。反应器的排出物是一些化合物的混合物，其中包括所要求的产品、副产品和未转化的反应物，可能还有反应催化剂。通常，须从混合物中分离出较纯的产品，并应回收未转化的反应物和催化剂，以便循环使用。所有的反应物可能都要预先提纯，有些分离过程就是为此而设置的。

### 1.1.3 分离技术的特性<sup>[6~10]</sup>

#### 1.1.3.1 分离技术的重要性

分离技术（separation technology）是化学工程的一个重要分支，任何化工生产过程都离不开这种技术。图 1-2 所示为一种典型的化工过程，从原料的精制，中间产物的分离，产品的提纯和废水、废气的处理都有赖于化工分离技术。绝大多数反应过程的原料和反应所得到的产物都是混合物，需要利用体系中各组分物性的差别或借助于分离剂使混合物得到分离提纯。无论是石油炼制、塑料化纤、湿法冶金、同位素分离，还是生物制品的精制、纳米材料的制备、烟道气的脱硫和化肥农药的生产等都离不开化工分离技术。它往往是获得合格产品、充分利用资源和控制环境污染的关键步骤。分离操作一方面能为化学反应提供符合质量要求的原料，清除对反应或催化剂有害的杂质，减少副反应并提高收率，另一方面又对反应产物起着分离提纯的作用，以便得到合格的产品，并使未反应的反应物得到循环利用。此外，分离操作在环境保护和充分利用资源方面起着特别重要的作用。由此可说明分离过程在石油、化学工业和生物化工中的重要性，通常在基建投资中它占有 50%~90% 的比重。

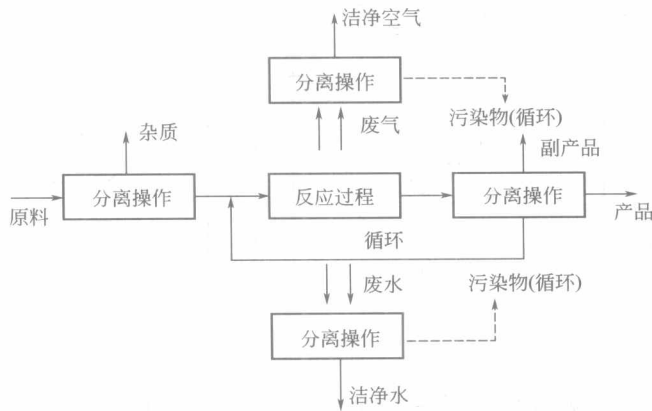


图 1-2 化工生产中的分离过程

分离过程是耗能过程，设备数量多，规模大，在化工厂的设备投资和操作费用中占着很高的比例，对过程的技术经济指标起着重要的作用。因此设计时要求选择高效低耗的分离技术。随着现代工业大型化的趋势，分离设备往往变得十分庞大。除了技术和经济的因素以外，环境保护和生产安全也对分离过程有所要求。分离过程已成为使“三废”不致污染环境的最常用的手段之一。这样，分离技术的重要性就更为突出。

从上述各种过程的讨论显而易见，我们必须仔细思考和深入理解各种分离过程，必须选择特定的操作类型以使用于指定的分离要求，并且必须仔细设计和分析每一个分离设备，这些问题就是本书研究的主要课题。

#### 1.1.3.2 分离技术的多样性

由于化工分离技术的应用领域十分广泛，原料、产品和对分离操作的要求多种多样，这

就决定了分离技术的多样性。按机理划分,可大致分成五类,即:生成新相以进行分离(如蒸馏、结晶),加入新相进行分离(如萃取、吸收),用隔离物进行分离(如膜分离),用固体试剂进行分离(如吸附、离子交换)和用外力场或梯度进行分离(如离心萃取分离、电泳)等,它们的特点和设计方法有所不同。Keller于1987年总结了一些常用分离方法的技术成熟度和应用成熟度的关系图(图1-3),二十余年来,化工分离技术虽然有了很大的发展,但图中指出的方向仍可供参考。例如,精馏、萃取、吸收、结晶等仍是当前使用最多的分离技术。液膜分离虽然构思巧妙,但由于技术上的局限性,仅在药物缓释等方面得到有限的应用。

作为分离过程的支撑科学包括分离技术的基础理论、分离设备的基础理论、计算机的发展等多个方面,其中任何一个方面取得突破,分离技术相应也会取得突破性进展。分离技术与支撑科学的关系通过对图1-4的分析来加以解释。

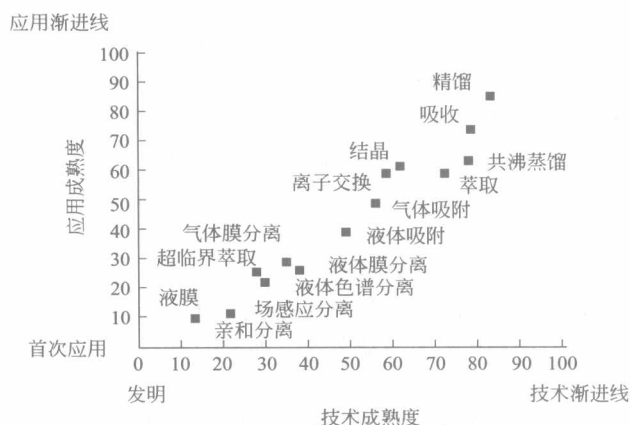


图 1-3 分离过程的技术和应用成熟度

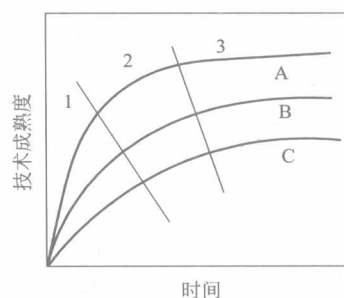


图 1-4 技术成熟度与时间的关系

图1-4中,A、B、C三条曲线分别表示技术的不同发展阶段,其技术发展水平高低:阶段A>阶段B>阶段C,而区间1代表技术高速发展期,在这一阶段,技术高速发展;区间2为技术平稳发展期,这一阶段技术发展较区间1有所减慢,其主要工作将集中于经验数据的理论表征;区间3为技术缓慢发展阶段,这是一个从经验向理论过渡的阶段,此时技术发展速度将大大降低。因而,根据三个阶段的特点也就决定了在选择研究课题时要尽量做到从区间1中进行选择,这样研究才更容易获得成果。在这三个阶段,每一个阶段技术发展速度的快慢主要取决于该领域的支撑科学的发展,当支撑科学取得突破性进展时,则该领域的技术发展也会发生突变。就像20世纪由于计算机科学的发展,使得各个领域的发展都发生了飞跃。如果要想在新分离方法的开发方面取得突破时,就必须在基础研究方面加大力度。

### 1.1.3.3 分离技术的复杂性

分离技术的重要性和多样性决定了它的复杂性,即使对于精馏、萃取这些比较成熟的技术,多组分体系大型设备的设计仍是一项困难的工作,问题在于缺乏基础物性数据和大型塔器的可靠设计方法。

从原则上讲,可以从手册中查找或用多种模型推算各种物性,但是对于很多高温、高压、多组分和强非理想体系,不仅平衡数据和分子扩散系数难以准确计算,就连界面张力、黏度等物性数据也难以求得。对于诸如催化剂和反应萃取之类的耦合分离技术,基础物性数据更为缺乏。大型塔器设计、放大的主要困难在于塔内两相流动和传质特性十分复杂,数学

模型尚不完善。沿用了百余年的平衡级模型虽然简单、直观，但用于多组分分离过程的缺点已显而易见。非平衡级模型被称为是“可能开创板式分离设备设计和模拟新纪元”，优越性显著，但缺乏传质系数实验数据和模型参数过多，使得这种先进模型的工程应用存在困难。许多商用软件功能强大，已在工程设计中得到广泛运用，但是工程经验和中试实验往往仍是不可缺少的。

展望 21 世纪，化工分离技术将面临着一系列新的挑战，其中最主要的是来自能源、原料和环境保护三大方面。此外，化工分离技术还将对农业、食品和食品加工、城市交通和建设以及保健、提高和改善人们的生活水平方面做出贡献。

## 1.2 分离过程的特征与分类

### 1.2.1 分离过程的特征<sup>[6,11~12]</sup>

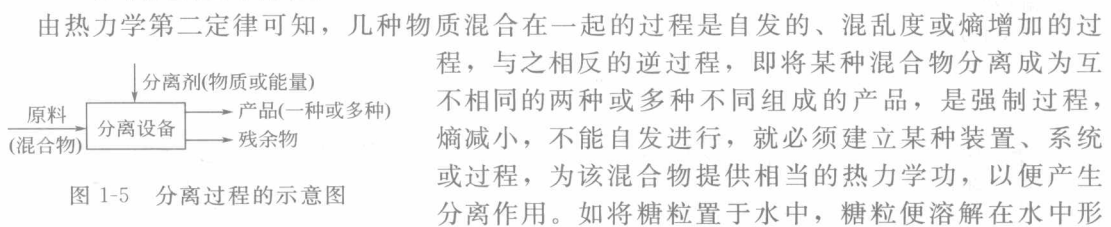


图 1-5 分离过程的示意图

由热力学第二定律可知，几种物质混合在一起的过程是自发的、混乱度或熵增加的过程，与之相反的逆过程，即将某种混合物分离成为互不相同的两种或多种不同组成的产品，是强制过程，熵减小，不能自发进行，就必须建立某种装置、系统或过程，为该混合物提供相当的热力学功，以便产生分离作用。如将糖粒置于水中，糖粒便溶解在水中形成完全均匀的溶液，反之，要把糖水分为纯净的糖和水需要供给热量，使水分蒸发，水蒸气冷凝为纯水，糖在变浓的溶液中结晶成纯糖。或供给冷量，使纯水凝固出来，然后在较高温度下使其融化；其次将糖水加压，通过特殊的固体膜将水与糖分离。如图 1-5 为一般分离过程的示意图。

分离过程的原料可以是一股或几股物料，至少必须有两股不同组成的产品，这是由分离过程的基本性质决定的。分离作用是由于加入分离剂（媒介）而引起的，分离剂可以是能量（ESA）或物质（MSA），有时也可两种同时应用。ESA 是指传入系统或传出系统的热量或冷量，还有输入或输出的功，消耗能量驱动泵、压缩机使系统维持流动状态等，MSA 如吸收剂、溶剂、表面活性剂、过滤介质、吸附物质、离子交换树脂、液膜和固膜材料或另一种原料。当 MSA 与 ESA 共同使用时，还可有选择性地改变组分的相对挥发度，使某些组分彼此达到完全分离，例如萃取精馏。分离剂常常可引起第二相物质的生成。例如在蒸发过程中，分离剂是提供给蒸发器的热量（能量），它使水先蒸发出来成为第二相（蒸汽）。

### 1.2.2 分离因子

#### 1.2.2.1 定义

分离因子（separation factor）可表示任一分离过程所达到的分离程度，因为分离装置的目的在于生产不同组成的产品，故以实际产品组成之间的关系来定义分离因子。

$$\alpha_{i,j}^s = \frac{x_{i,1}/x_{j,1}}{x_{i,2}/x_{j,2}} \quad (1-1)$$

式中， $\alpha_{i,j}^s$  为组分  $i$  对组分  $j$  的实际分离因子； $x_{i,1}$ ， $x_{i,2}$  为组分  $i$  在分离产物 1 与分离产物 2 中的浓度； $x_{j,1}$ ， $x_{j,2}$  为组分  $j$  在分离产物 1 与分离产物 2 中的浓度。组分  $i$  和  $j$  的实际分离因子就是分离产物 1 中该两组分的浓度比和分离产物 2 中相应浓度比之商， $\alpha_{i,j}^s$  与组分浓度表示方法无关。

分离因子与 1 相差越远，则可达到有效的分离。

$\alpha_{i,j}^s = 1$ , 则表示组分  $i$  及  $j$  之间并没有被分离;

$\alpha_{i,j}^s > 1$ , 组分  $i$  富集于 1 相, 而组分  $j$  富集于 2 相;

$\alpha_{i,j}^s < 1$ , 组分  $i$  富集于 2 相, 而组分  $j$  富集于 1 相。

既然分离的程度可以偏离 1 的程度来判断,  $i, j$  可任意指定, 习惯上常使组分  $i, j$  的选择, 使得  $\alpha_{i,j}^s$  大于 1。

基于产品的实际组成而获得分离因子反映了相间传质过程的平衡组成的差别, 以及分离所依据的基本物理现象所致的传质速率不同, 同时还能反映分离装置的结构流动形式以及分离流程的影响。

### 1.2.2.2 固有分离因子 (理想分离因子)

$$\alpha_{i,j} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (1-2)$$

式中,  $y_i, y_j, x_i, x_j$  分别为组分  $i$  和  $j$  的气液相平衡组成;  $\alpha_{i,j}$  称为固有分离因子 (inherent separation factor), 也称为相对挥发度, 它不受分离设备的影响。

### 1.2.2.3 $\alpha_{ij}^s$ 与 $\alpha_{ij}$ 的关系

根据平衡组成而得的理想  $\alpha_{i,j}$  与根据实际产品组成而得的  $\alpha_{i,j}^s$  都可以用来分析分离过程, 当用  $\alpha_{i,j}$  来分析某一分离过程时, 即将分离过程理想化, 平衡分离过程仅讨论其两组组成的平衡浓度, 速率控制过程只讨论在场的作用下的物理传递机理, 把那些较复杂的, 不易定量的因素归之于效率, 来说明实际过程与理想过程的偏差。即将实际分离设备所能达到的分离因子与理想分离因子之间的差别用级效率来表示, 级效率 =  $\alpha_{i,j}^s / \alpha_{i,j}$ , 如精馏, 理想分离因子就是相平衡常数之比, 或相对挥发度, 而级效率则表达了实际情况与平衡时的差异程度。

当分离过程的物理现象复杂, 难以确定  $\alpha_{i,j}$ , 则需由实验数据经验地得到  $\alpha_{i,j}^s$  作为参考。 $\alpha_{i,j} = 1$ , 则不管流动情况如何,  $\alpha_{i,j}^s$  必等于 1, 而  $\alpha_{i,j}^s$  在数值上可能比  $\alpha_{i,j}$  更近于 1, 也可能离 1 更远。

## 1.2.3 传质分离过程的分类<sup>[6,11~12]</sup>

### 1.2.3.1 分离过程的分类

分离过程若按级数分可分为单级和多级; 若按相态分则可分为固-固、固-液、固-气、气-液、液-液、气-气; 而按分离过程中有无物质传递现象发生来划分, 分离过程可分为机械分离和传质分离。

机械分离过程的分离对象是两相以上的混合物, 通过简单的分相就可以分离, 而相间并无物质传递发生。例如, 用过滤器或离心机将浆状物分成液相和固相。又如, 用旋风除尘器分离出气体中的粉尘等。这类过程有过滤、沉降、离心分离、旋风分离和静电除尘等。

大多数分离装置所接受的原料是均相的, 并涉及物质从原料向一股产品流的扩散, 这一过程遵循物质传递原理, 所以称为传质分离过程 (mass transfer separation process), 也称扩散分离过程。大多数扩散分离过程是不互溶的两相趋于平衡的过程, 而两相在平衡时具有不同的组成, 这些过程称为平衡分离过程。如蒸发、结晶、精馏和萃取过程等。另一类分离过程是通过某种介质, 在压力、温度、组成、电势或其它梯度所造成的强制力的推动下, 依靠传递速率的差别来操作, 这类过程称为速率控制过程。如超滤、反渗透和电渗析等。通常, 速率控制过程所得到的产品, 如果令其互相混合, 就会完全互溶。

### 1.2.3.2 传质分离过程的分类

#### (1) 平衡分离 (equilibrium separation)

该法是输入能量使原混合物系形成新的相界面的方法，常使用不互溶的两个相界面上的平衡关系，来对由气体或液体的均相混合物进行分离。其分离基础是原料中各组分在相平衡时两个相中的不同分配，即利用两相平衡组成不等的原理，常采用平衡级（理论板）作为处理手段，并把其它影响归纳于效率中，或采用传质系数表达过程有效程度的处理方法。该过程通常要引入热能或物质，所以过程中耗能较多，操作费用较高。

根据两相状态不同，平衡分离过程可分为如下几类：

- ① 气液传质过程，如吸收、气体的增湿和减湿；
- ② 汽液传质过程，如液体的蒸馏和精馏；
- ③ 液液传质过程；如萃取；
- ④ 液固传质过程，如结晶、浸取、吸附、离子交换、色层分离、参数泵分离等；
- ⑤ 气固传质过程，如固体干燥、吸附等。

(2) 速率分离 (rate separation)

分离的机理是利用溶液中不同组分在某种推动力（如压差、浓度差、电位差）作用下经过某种介质（如半透膜）时的传质速率（透过率、迁移率、扩散速率）差异而实现分离，这类过程的特点是所处理的物料和产品通常属于同一相态，仅有组成的差别。其工程处理方法一般是把现状和达到平衡之间的浓度梯度或压力梯度作为过程的推动力，而把其它影响参数都归纳于阻力之中，传质速率就成为推动力与阻力的商。

速率分离可分为膜分离和场分离两大类。

① 膜分离 膜分离是利用液体中各组分对膜的渗透速率的差别而实现组分分离的单元操作。膜可以是固态或液态，所处理的流体可以是气体或液体，过程的推动力可以是压力差、浓度差或电位差。

② 场分离 场分离包括电泳、热扩散、高梯度磁力分离等。

传质分离过程的能量消耗，常构成单位产品成本的主要因素之一，因此降低传质分离过程的能耗，受到全球性普遍重视。膜分离和场分离是一类新型的分离操作，由于其具有节约能耗，不破坏物料，不污染产品和环境等突出优点，在稀溶液、生化产品及其它热敏性物料分离方面，有着广阔的应用前景。

### 1.2.4 分离方法的比较<sup>[6,12~14]</sup>

#### 1.2.4.1 可被分离利用的物性

分离过程得以进行的基础是由于混合物待分离的组分之间，其在物理、化学、生物学等方面的性质，至少有一个存在着差异，并采用工程手段使之达到分离。按物理、化学以及生物学性质差异进行分类列于表 1-1。

表 1-1 可用于分离的性质

类别		性质
物理	力学 热力学 电、磁 输送	密度、摩擦因数、表面张力、尺寸、质量
		熔点、沸点、临界点、转变点、蒸气压、溶解度、分配系数、吸附平衡 电导率、介电常数、迁移率、电荷、淌度、磁化率 扩散系数、分子飞行速度
化学	热力学 反应速率	反应平衡常数、化学吸附平衡常数、离解常数、电离电位 反应速率常数
生物学		生物学亲和力、生物学吸附平衡、生物学反应速率常数

在表 1-1 所列的物理以及化学性质当中，属于混合物平衡状态的参数有溶解度、分配系数、平衡常数等；属于各个组分自身所具有的性质有密度、迁移率、电离电位等；而属于生



物学方向的性质，可以认为有由生物体高分子这样的极大分子复合后的相互作用、立体构造、有机体的复杂反应以及三者综合作用产生的特殊性质等。

这些性质上的差异与能量的组合，可以有各种形式，并且对发生作用的方式还可以进行很多推敲与改进，所以到目前为止，人们设计了许多分离方法，并完善以致实用化。

#### 1.2.4.2 各种分离方法的特点

分离一定混合物选择分离方法的主要依据之一是它们所能达到分离程度的大小，即物料的挥发性（蒸馏、蒸发、解吸），溶解度（结晶、萃取、吸收），分子的大小、形状（分子筛吸附、结晶）及化学反应能力等，表 1-2 给出了常见分离方法的分离原理。平衡分离过程对于达到相同的分离效果，采用能量分离剂比采用物质分离剂能量消耗低，因此各类分离过程中应用蒸馏过程至今仍遥遥领先，它是能量分离剂平衡过程，容易实现多级连续逆流操作，能适应大规模生产。蒸馏过程不包含有固相，比结晶平衡分离过程优越。而物质分离剂过程引入了另一个组分，此组分又必须从一个产品中除去；分离剂需要再生和循环，部分分离剂损耗需补充新的分离剂。速率控制过程通常在只需要单级分离就能达到分离要求时才考虑选用。对分离因子不是很大的多级分离，过程能量消耗按能量分离剂→物质分离剂→速率控制过程递增，因为平衡分离过程能有效地利用设备及能量，而速率过程很难分级。

表 1-2 常见分离方法的分离原理

过程名称		被分离系统	分离原理	分离条件	
机械分离	沉降	L+S	密度差别	重力	
	离心	L+S, L+L	密度差别	离心力	
	过滤	L+S	固体颗粒大于过滤介质细孔	压力梯度和过滤介质	
传质分离	平衡分离	蒸馏	L	挥发度差别	热量
		吸收	G	溶解度差别	吸收剂
		蒸发	L	蒸气压差别	热量
		吸附	G 或 L	吸附差别	固体吸附剂
	速率分离	萃取	L	不同溶解度	不互溶液体
		结晶	L	利用过饱和度	冷量或热量
		速率分离	热扩散	G 或 L	热扩散速率差别
电渗析	L		膜对不同电荷离子的选择性渗透	电场、阴(阳)离子膜	
反渗透	L		溶质的溶解度与溶剂在膜中的扩散速率	压力梯度(泵)和膜	
超过滤	L		分子大小不同所引起的膜透过率不同	压力梯度(泵)和膜	

各类分离方法适合分离不同浓度范围的混合物。低浓度混合物通常用固定床操作分离最适宜，因为流动相中被传递的溶质浓度越低，所要求的床层越小，固定床需要再生的周期越长或移除不净物质。液-液萃取及气体吸收通常适宜于分离中等浓度的物料。蒸馏操作虽然能处理各种浓度范围的混合物，但处理低浓度物料时级效率很低。膜分离是速率控制分离过程，它对回收或提浓高分子物质或大分子溶质（超过滤操作）、海水淡化脱盐（渗透操作）以及提馏高、低分子物质（渗析操作）等有很高的选择能力。

#### 1.2.4.3 投资费用及生产规模

各类分离方法所需的设备及操作费用差异很大；产品的经济价值及生产规模也影响分离过程的选择。适用于产品价值高的分离过程不适宜于低经济价值产品。产品的价值越低，就应选择能耗低、分离剂价格低的分离过程。即往往分离高价值的物质，进行小规模生产，因此要选择适宜的分离方法。通常混合物分离的难易程度严重影响分离操作费用，对难以分离的贵重物质应考虑采用新型的、特殊的分离手段。生产规模也是影响选择分离过程的因素，产品价值低的生产过程多半是大规模，因此必须选择耗资低的分离方法。蒸馏、萃取、吸收等较易实行大规模生产。色谱分离最适用于多级分离，在一个色谱分离装置中能提供很多的