

# 分离工程

Fenli Gongcheng

张顺泽 刘丽华 主编



中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

# 分离工程

主编 张顺泽 刘丽华

中国矿业大学出版社

## 内 容 提 要

本书共分六章:第一章介绍了分离操作的沿革和基础知识、物料衡算及所需的数学基础;第二章详细介绍了多组分精馏基本计算,包括相平衡、单级分离计算和简单塔简化计算和严格计算;第三章介绍了特殊精馏有关内容,包括非理想溶液活度系数计算、恒沸精馏流程和物料衡算、非均相二元和三元恒沸精馏计算和萃取精馏计算;第四章介绍了多组分吸收,包括多组分吸收流程、气液相平衡、平均吸收因数法和有效吸收因数法、汽提计算和化学吸收计算;第五章主要介绍吸附平衡,吸附速率和吸附等温线,同时重点介绍了变温吸附和变压吸附计算;第六章介绍了分离膜内传质速率和膜面积计算、反渗透过程、基本关系式和反渗透面积计算,同时亦扼要介绍了膜的制备。

本书可作为化学工程专业本科生教材,同时也可作为从事化学工程领域的工程技术人员参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

分离工程/张顺泽,刘丽华主编. —徐州:中国矿业大学出版社,2011.10

ISBN 978 - 7 - 5646 - 1184 - 2

I. ①分… II. ①张…②刘… III. ①分离—化工过程—高等学校—教材 IV. ①TQ028

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 164825 号

书 名 分离工程  
主 编 张顺泽 刘丽华  
责任编辑 仓小金 周 红  
出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司  
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)  
营销热线 (0516)83885307 83884995  
出版服务 (0516)83885767 83884920  
网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com  
印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司  
开 本 787×1092 1/16 印张 20.75 字数 492 千字  
版次印次 2011 年 10 月第 1 版 2011 年 10 月第 1 次印刷  
定 价 33.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

## 前 言

“分离工程”是将物质的传递过程工程化的一门课程。自“化学工程”这门科学诞生以来,研究物质分离的分离工程就成为其重要分支,并且随着计算机程序设计在化工设计上的应用,传质过程复杂的数学模型的求解已经变得容易,现代化工中分离单元的工程设计已逐渐摒弃传统的经验参数模式,取而代之的是采用数学模型进行工程设计。因此“分离工程”所讨论的分离原理及设计方法,对将来从事化工生产的技术人员来说显得更具有意义。

科学技术高速的发展大大改变了化学工业所采用的分离技术。除了传统的精馏、吸收和萃取等仍在广泛使用外,新型分离技术——吸附和膜分离也愈来愈被广泛应用。我国高校化工专业一般都开设关于传递和分离过程的课程,如一些高校开设的“化工原理”和“分离过程原理”,因后者讨论多组分物系,故前者为后者的基础。在充分考虑这些特点之后,本书从编排上重点介绍工业上最常用的重要分离单元操作——多组分精馏和吸收及近年来日渐成熟并被广泛应用的新型分离技术——吸附和膜分离。由于本书注意到了工程化计算问题,故取名《分离工程》。

对于化工专业大学生来说,数学是最重要的工具,大学生们要学会利用数学方法解决化工设计计算问题,本书还将灌输和强化这一意识。同时,利用计算机编程解决分离过程复杂数学模型的计算问题也非常重要,遗憾的是目前在本科层次普及还存在一定难度,因此本书在利用计算机进行化工设计和计算方面仅作初步的介绍而未详细讨论。

在编写本书过程中,查阅了大量国内外分离过程方面先进的典型教材和化学工程方面的权威设计手册,并针对阅读对象的特点对书稿的内容和结构进行优化,力求理论联系实际,层次清晰且前后照应,并尽量做到工程化。因此,本书既客观介绍当今流行的典型的分离过程设计思想和设计方法,也是作者多年教学和科研的结晶。静而观之,本书有一定深度及难度,但例题解答比较详尽,以利于读者自学和理解。

本书可作为化学工程与工艺专业及相关专业本科生教学参考书,亦可供从事化工、制药及相关工业过程工程技术人员参考。

由于作者水平所限,疏漏和谬误之处不可避免,敬请读者批评指正。

编 者

2011年5月

## 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
第一节 概述.....	1
第二节 物料衡算概述.....	4
第三节 化工数学.....	7
习题 .....	15
<b>第二章 多组分精馏</b> .....	17
第一节 概述 .....	20
第二节 多组分系统的相平衡 .....	30
第三节 多组分单级分离 .....	43
第四节 物料衡算 .....	52
第五节 理论级简捷计算(FUG 法).....	62
第六节 精馏塔的严格计算 .....	80
习题 .....	86
<b>第三章 特殊精馏</b> .....	89
第一节 概述 .....	89
第二节 非理想溶液活度系数的计算 .....	92
第三节 恒沸精馏.....	100
第四节 萃取精馏.....	119
习题.....	134
<b>第四章 多组分吸收和汽提</b> .....	136
第一节 概述.....	136
第二节 吸收的气液相平衡.....	141
第三节 贫气吸收计算——平均吸收因数法.....	146
第四节 吸收过程的热量衡算.....	155
第五节 有效吸收因子(Edmister)法 .....	158
第六节 汽提塔及汽提塔的设计.....	163
第七节 吸收蒸出塔.....	167
第八节 化学吸收及解吸.....	173
习题.....	190

<b>第五章 吸附</b> .....	194
第一节 概述.....	194
第二节 吸附原理和吸附平衡.....	196
第三节 吸附过程的传质与传质速率.....	209
第四节 吸附曲线.....	221
第五节 变温吸附.....	230
第六节 变压吸附.....	245
第七节 吸附剂.....	256
习题.....	267
<b>第六章 膜分离</b> .....	270
第一节 概述.....	270
第二节 渗透现象原理.....	275
第三节 膜中物质的传递.....	280
第四节 膜分离器工艺计算.....	290
第五节 浓差极化(结垢).....	298
第六节 反渗透.....	304
第七节 膜材料和膜元件的制备.....	315
习题.....	320
<b>参考文献</b> .....	322

# 第一章 绪 论

通过“化工原理”课程的学习,我们掌握了双组分物料分离的过程原理及设计方法。但是自然界存在的绝大多数物质多数如空气、煤、石油、天然气、矿石等是以多种成分的混合物形式存在的。当我们需要其中的某一组分时,往往要对多组分混合物重新进行混合并分离才能得到,如选矿、冶炼、食盐的制取过程亦是如此。不仅如此,现代人渴望拥有更多新物质以满足了生活需要,只有通过原有物质的拆分和重新组合才能实现。这一切都离不开化学工业。而化学工业最重要的生产过程之一就是多组分进行分离和提纯。

## 第一节 概 述

如果对所有的化学工业过程进行分析,不难得到如下结论:即任何化工生产过程都可以概括地分为:① 原料的预处理,使原料达到化学反应的条件,如加热、粉碎、分离杂质和增能等;② 经预处理达到反应条件的原料通过化学反应而生成产物(包括中间品、产品);③ 产物的分离和提纯;④ 物料、产品、半产品的输送等四部分。其中化学反应当然是整个化工生产过程的核心,这一点不容置疑。因此,对于化学工业中的化学反应规律的研究设有专门的学科——化学反应工程,在这里不多赘述。过程④相当于人的血液循环系统,将物料或产品等输送所需要的地方。对于过程①的必要性,可以认为,任何化学反应对原料和操作条件都有一定的要求,如要求原料具有一定的纯度、压力和温度,否则难以达到化学反应的要求,因此对原料为达到化学反应需的条件要求而进行的各种预处理是必需的;另一方面,对于产品和中间品,由于工业上的化学反应不可能完全进行,在生成品中必然混有原料,因此产品(中间品)的提纯和分离也是所有化学工业过程所必需的。如上所述,过程①和过程③是所有化工生产过程所不可缺少的。在化学工程学科领域中,称①、③、④过程为单元操作。因此,单元操作是化工过程重要的组成部分,是不可替代和不可省略的。

根据上面所述,化工过程的操作主要分为三类,即反应、原料的预处理及产品的分离和物料的输送。反应操作有它自身的特殊规律,它是化学规律和物理规律的共同反映,故需专门学科研究其规律;而对原料的预处理及产品的分离输送操作,其过程的物理规律表现突出,主要涉及能量、质量和动量传递的规律,所以化学工程专门设置研究其规律的学科——传递过程和分离工程,其中“化工原理”主要阐述化工过程所涉及的除化学反应之外的所有传递和分离操作,如物料的输送、传热、气液固体的分离等,而“分离工程”则侧重研究气液混合物各组分之间的分离规律。

分离工程作为专门研究多组分混合物分离成为两种或两种以上的较纯物质的一门工程学科是化学工程学科的一个重要分支。它是在已经掌握双组分分离操作的基础上,研究多组分分离规律和设计计算,主要包括多组分精馏、多组分吸收、吸附和膜分离。

分离过程可以追溯到远古,从公元前 3000 年起人类就能运用化学方法制作一些生活必

需品,如制陶、酿造、染色、冶金、制漆、造纸、制造火药、医药、肥皂等。从矿物中萃取金属;从花卉中提取香料和从植物中提取染料;从燃烧植物的灰烬中提取草碱、海水蒸发制盐、沥青岩提炼、蒸馏酒等。这些技术已有几千年的历史,其中过滤、蒸发、蒸馏、结晶、干燥等分离单元操作中得到初步应用。

真正大规模应用化学方式的工业化始于18世纪,1735年英国实现炼焦工业化;1791年法国人吕布兰发布了制碱技术,该方法以食盐为原料,制得纯碱,并具备单元操作的雏形。其后,吸收、煅烧、浓缩、过滤、结晶等专用设备逐渐被广泛应用;1888年美国麻省理工学院开设世界上第一个化学工程专业;19世纪末,英国人G. E. 戴维斯首次提出化工生产过程是由为数不多的基本操作和各种化学反应构成;1915年美国学者A. D. 利特而尔提出单元操作的概念,认为任何化工生产过程不论规模如何,皆可分解为以粉碎、加热、吸收、结晶……冠名的单元操作过程;1923年,W. H. 华克尔、W. K. 刘易斯和W. H. 麦克亚当斯等合著的《化工原理》第一次详细论述了各种单元操作原理和过程,从此单元操作得到广泛应用。

物质(组分)的混合为自发的自然过程,因此伴有熵增大,也是所谓的无序程度的增加。相反,将混合物分离则为非自发过程,需要特定的条件并消耗一定能量。

如果被分离的混合物存在两个或多个互不溶的相,一般先利用机械方法分离各相,如利用重力场、离心力场或电场等予以分离。随后对每相采用适当的分离技术分离之。

对于均相混合物(气相、液相或固相),通常是产生或加入一个与其不互溶的另一相物质,而实现混合物的分离的。该不互溶的物质可以利用能量分离剂(ESA)产生,或作为质量分离剂(MSA)加入。

能量分离剂包括热、压力、电、磁、离心运动、辐射等;质量分离剂指过滤介质、吸收剂、表面活性剂、吸附剂、离子交换树脂、膜材料等。

概括起来,分离操作主要分为以下几类:

- ① 通过添加或产生新相实现分离:蒸馏、吸收、干燥、结晶、蒸发、萃取;
- ② 采用阻挡物分离:膜分离;
- ③ 采用固体介质分离:吸附、离子交换;
- ④ 应用外力场的分离:电解、电泳、电渗析、离心分离。

多组分分离在石油化工、煤化工以及精细化工和有机化工中都得到广泛的应用。以石油化工为例,石油化工中大多数中间产品和最终产品均以烯烃和芳烃为基础原料。烯烃和芳烃所用原料烃约占石化生产总耗用原料烃的四分之三。在石油化工中,除由重整生产芳烃以及由催化裂化副产物中回收丙烯、丁烯和丁二烯之外,主要由乙烯装置生产各种烯烃和芳烃。用于管式炉裂解生产乙烯的原料主要来源两个方面:一是来自油田的伴生气和来自气田的天然气,两者都属于天然气范畴;二是来自炼厂的一次加工油品(如石脑油、煤油、柴油等),二次加工油品(如焦化汽油、加氢裂化尾油等)以及副产的炼厂气,另外还有乙烯装置本身分离出来循环裂解的乙烷等。乙烯主要用于生产聚乙烯、氯乙烯及聚氯乙烯、环氧乙烷和乙二醇、乙醇、苯乙烯、乙醛及醋酸、 $\alpha$  烯烃和高碳醇、乙丙橡胶等。乙烯除极少量由酒精脱水制得外,绝大部分由石油烷烃裂解生产。以石脑油为原料生产乙烯的流程如图1-1所示。石油化工生产过程所采用的主要单元操作见表1-1。由表1-1可知,精馏、吸收、萃取、吸附、传热、制冷、沉降为石油化工最常见的单元操作。



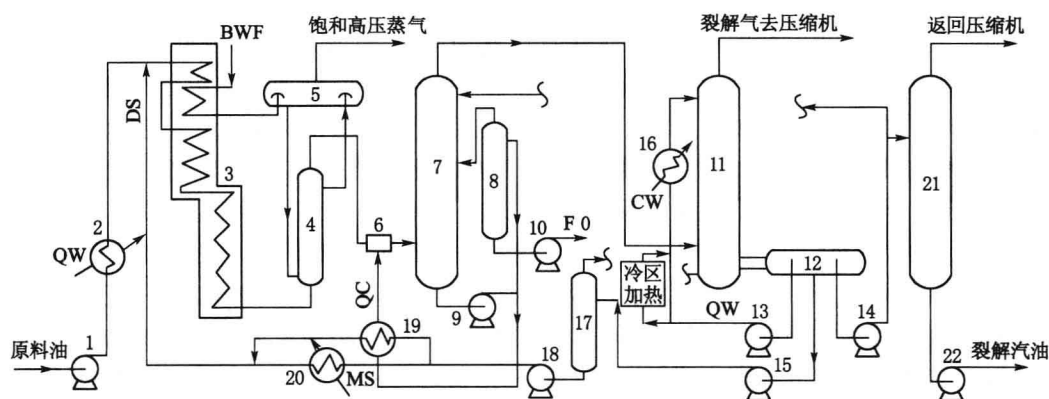


图 1-1 鲁姆斯裂解工艺流程

BWF——锅炉给水;QW——急冷水;QO——急冷油;FO——燃料油;CW——冷却水;MS——中压蒸气;  
 DS——低压蒸气;1——原料油泵;2——原料预热器;3——裂解炉;4——急冷锅炉;5——气包;  
 6——急冷器;7——汽油分馏塔;8——燃料油汽提塔;9——急冷油泵;10——燃料油泵;11——水洗塔;  
 12——油水分离器;13——急冷水泵;14——裂解气油回流泵;15——工艺水泵;16——急冷水冷却器;  
 17——工艺水汽提塔;18——工艺水泵;19、20——稀释蒸气发生器;21——汽油汽提塔;22——裂解汽油泵

表 1-1

石油化工主要单元操作

序号	装置	产品	主要单元操作
1	乙烯	乙烯、丙烯、汽油、芳烃油、C <sub>4</sub>	化学反应、压缩、精馏、汽提、传热、吸附、沉降、膨胀制冷
2	丁辛醇	丁醇、异辛醇	精馏、反应、传热、增能、吸收、沉降
3	乙醛、醋酸	乙醛、醋酸	压缩、反应、沉降、精馏、传热、吸收
4	苯乙烯	苯乙烯	反应、精馏、传热
5	聚乙烯	塑料	压缩、聚合、过滤、传热
6	芳烃抽提	苯、甲苯、二甲苯	萃取、吸收、精馏、传热、吸附
7	丁二烯	丁二烯	压缩、吸收、传热、反应、吸附、沉降
8	醋酸乙酯	醋酸乙酯	反应、精馏、传热、沉降
9	空分	氧、氮	压缩、精馏、吸附、膨胀制冷、传热

煤化工及其他化工生产过程中所应用各类分离技术,读者可查阅有关资料,这里不再赘述。可以认为,化工生产过程中最常用的分离手段为精馏、吸收、吸附、萃取,当然还有包括近年来快速发展起来的膜分离技术。

分离工程是为化工专业学生学习化学工程设计而设置的专业基础课,它应开设于工程数学、化工原理、化工热力学等课程和专业课之间,具有承先启后之作用,是自然科学领域基础理论向工程学科的专业课程过渡的重要课程。分离工程具有奠定专业课程的理论基础之功效,例如“煤化工工艺”学科中的煤气分离、PSA 制氢都涉及吸附、吸收等单元操作。我们要通过对分离工程的学习和领悟,掌握上述各分离过程的原理、过程计算、设备选型和实验研究方法,以更好地理解 and 掌握专业课所阐述的各项工程技术,为解决工程实际问题奠定坚

实的基础。

同时,在学习工程科学的同时,还应注意以此为媒介,深刻理解客观事物的内在规律。在分离工程中的许多内容都能很好地体现事物的客观规律性:例如在多组分精馏和多组分吸收中,在众多的组分中必须以关键组分为对象进行精馏塔或吸收塔的设计,这即是主要矛盾和次要矛盾问题;在一定的溶液浓度范围,高浓度利于离子交换,当浓度高到一定程度时,反而不利于离子交换,显示出物极必反之规律;又如在精馏分离丁烯和丁二烯时,由于两者的常压沸点非常接近( $-4.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),若采用一般的精馏方式,理论板数可达318块,分离困难;若加入乙腈,理论板数仅为14.7块即可实现分离,为矛盾的双方在一定条件下转化的典型事例;更为重要的是,对于任何一分离对象,我们都必须在诸多的分离方法中根据具体情况,选用最合理的分离方式,这正所谓“一把钥匙开一把锁”。若我们能在学习过程中真正能体会到上述哲理,将受益匪浅。

多组分分离单元操作方法很多,在有限的学时内,必须合理取舍。将以三种传递现象的基本原理为主线,结合煤化工和石油化工的专业需求,选择化工生产常见和极具前景的多组分精馏、组分吸收、吸附和膜分离技术作为主要内容,利用物料衡算、能量衡算、相平衡关系和传递速率等基本关系,运用数学手段,建立模型,确定其设备的设计原理和设计方法。

## 第二节 物料衡算概述

在研究或讨论分离单元操作时,经常遇到涉及物料衡算、热量衡算、平衡关系、传递速率等方面的内容和计算,其中物料衡算将贯穿的始终。在“化工原理”中初步讨论和应用了物料衡算,但多组分的物料衡算较双组分复杂得多,有必要予以强化,以能熟练运用其方法解决实际问题。

### 一、物料衡算基本关系式和方法

物料衡算,在单元操作设备的设计、操作和研究中,都有重要的作用。通过根据物料衡算,结合能量衡算、相平衡以及传质速率方程式可建立有关方程,以求解相关设计参数。

物料衡算时,必须合理选定衡算系统。衡算系统范围可大可小,既可以选某一工厂、某一装置或一个单元,亦可以选设备的某一部分或设备的某一微元为衡算对象。

根据质量守恒定律,进入与离开某一衡算系统(对象)的某组分的量之差,必然等于该组分于系统中所累积的量。即有:

$$\sum m_{i\text{int}} - \sum m_{i\text{out}} = \sum dm_i \quad (1-1)$$

化工过程多为连续过程,对于连续过程,若各物理量不随时间变化,即处于稳定操作状态时,其过程中没有物料的累积,则物料衡算式为:

$$\sum m_{i\text{int}} - \sum m_{i\text{out}} = 0 \quad (1-2)$$

当所研究的物系还伴随传质时,物料衡算还要结合传质过程,此时的衡算式为:

$$\sum m_{i\text{int}} - \sum m_{i\text{out}} = A \sum N_i \quad (1-3)$$

式中  $N$ ——为传质速率;

$A$ ——为传质面积。

即某组分进入量与离开量之差等于该组分在系统中的传质量。如水分高的空气经过分子筛吸附器处理后,空气中所含的水分大大降低,被除掉部分被截留在吸附剂中。通过物料衡算式,可由已知量确定未知量,其步骤如下:

① 根据题意绘制流程示意图,并标明各物流的流向、已知量和待求量;② 列出衡算式(必要时列出多个衡算式);③ 求解。

必须指出,有时解析衡算式是困难的,往往采用近似解(数值解)。但是正确的物料衡算是我们必须掌握的。

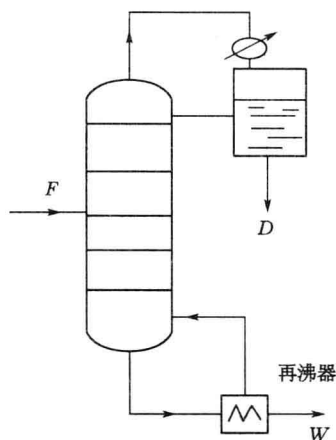


图 1-2 精馏塔物料衡算图

## 二、典型物料衡算

### 1. 精馏塔物料衡算

如图,若进料为  $F$ ,塔顶产品量为  $D$ ,塔底产品量为  $W$ ,可以得到总物料衡算式:

$$F = D + W \quad W = \sum w_i \quad D = \sum d_i \quad F = \sum f_i \quad (1-4)$$

对混合物中任一  $i$  组分的物料衡算式:

$$f_i = d_i + w_i \quad (1-5)$$

或者

$$FZ_i = Dx_{di} + Wx_{wi} \quad (1-6)$$

**【例 1-1】** 某塔进料量为 100 kmol/h,进料组成为甲烷 0.4;乙烷 0.2;丙烷 0.3;丁烷 0.1(以上皆为摩尔分率)。分离要求乙烷在塔顶的回收率为 90%,不含丁烷,塔底丙烷回收率为 95%,不含甲烷。求塔顶、塔底产品的数量?

解:① 塔顶:

$$D = d_1 + d_2 + d_3$$

$$f_1 = d_1 = 40 \text{ (kmol/h)}$$

$$d_2 = \eta \times f_2 = 0.9 \times 20 = 18 \text{ (kmol/h)}$$

$$d_3 = f_3(1 - \eta) = 30 \times (1 - 0.95) = 1.5 \text{ (kmol/h)}$$

$$D = 40 + 18 + 1.5 = 59.5 \text{ (kmol/h)}$$

② 塔底:

$$W = F - D = 100 - 59.5 = 40.5 \text{ (kmol/h)}$$

### 2. 固定床吸附器的物料衡算

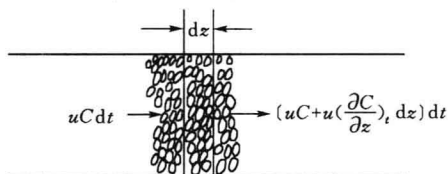


图 1-3 床层内传质示意图

如图,流体以活塞流的方式流过床层  $t$  时间后,在距离入口的  $z$  处中微小吸附层  $dz$  的非稳定的物料平衡。设吸附剂密度为  $\rho_b$ ,填充层密度为  $\rho_v$ ,填充层空隙率为  $\epsilon$ ,床层断面积为  $A$ ,到达截面  $Z$  时溶液浓度为  $C$ ,流体流速为  $u$ ,在  $t \sim t + dt$  的时间内, $dz$  层内吸附质的增加量  $q_1$

可用下式表示：

$$q_1 = \epsilon \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_z A dz dt + \rho_v \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z A dz dt \quad (1-7)$$

其中  $\epsilon \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_z A dz dt$  表示在  $dz$  增量的空隙体积 ( $\epsilon A dz$ ) 内由于浓度变化而导致的  $dz$  层内吸附质的变化量,  $\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_z dt$  表示单位体积内吸附质浓度在  $dt$  内的变化量,  $\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_z$  表示单位时间内在  $z$  位置上吸附质浓度为  $C$  的变化率;  $\rho_v \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z A dz dt$  表示在  $dz$  内由于吸附剂的量 ( $\rho_v A dz$ ) 的吸附导致吸附质的变化量;  $\rho_v A dz$  表示 ( $A dz$ ) 体积内吸附剂的量;  $\left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z dt$  单位质量吸附剂在时间内所吸附的吸附质的量。

$$q_2 = uACdt \quad (1-8)$$

其中  $uACdt$  表示在  $dt$  时间内吸附质由  $z$  处流入系统的量,  $uA$  为体积流量,  $C$  为吸附质在  $z$  处的浓度,  $uAC$  为单位时间内位于  $z$  处流入系统的吸附质的量。

$$q_3 = \left[ uC + u \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_t dz \right] dt \quad (1-9)$$

其中  $uA \left[ C + \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_t dz \right] dt$  表示在时间内  $dt$  在  $z + dz$  处吸附质的流出量,  $\left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_t$  表示从  $t$  时刻和  $z$  处起始, 单位时间内单位体积吸附质的浓度变化率,  $uA \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_t dz$  表示从  $t$  时刻和  $z$  处起始, 单位时间内  $A dz$  体积吸附质的变化量,  $uA \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_t dz dt$  表示从  $t$  时刻和  $z$  处起始,  $dt$  时间内  $A dz$  体积吸附质的变化量。

$$q_2 - q_3 = uACdt - uA \left[ C + \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_t dz \right] dt \quad (1-10)$$

显然, 流入  $z$  与  $z + dz$  流出的吸附质之差, 等于在  $A dz$  层内吸附质的累积量:

$$q_2 - q_3 = q_1 \quad (1-11)$$

$$\epsilon \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_z A dz dt + \rho_v \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z A dz dt = uACdt - uA \left[ C + \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_t dz \right] dt \quad (1-12)$$

化简得:

$$u \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right)_t + \epsilon \left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)_z + \rho_v \left( \frac{\partial q}{\partial t} \right)_z = 0 \quad (1-13)$$

该方程为偏微分方程, 是吸附过程重要的关系式。

### 3. 球形吸附剂(或催化剂)颗粒内物料衡算

浓度为  $C$  的流体被球形颗粒吸附剂所吸附可视为扩散过程, 假设其扩散系数为  $D_s$ , 球表面处浓度为  $C_s$ , 颗粒中心吸附质浓度为 0, 颗粒半径为  $R$ , 对吸附颗粒的吸附过程作物料衡算(图 1-4)。

对流过颗粒的单位流量的流体作  $dt$  时间内的物料衡算, 对于球内扩散, 认为是由  $r + \Delta r$  处流入, 由  $r$  处流出。

设在单位时间内, 吸附质在球型颗粒的  $r$  处的流出

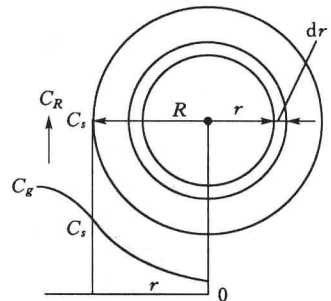


图 1-4 颗粒内传质示意图

量为:

$$G_1 = 4\pi r^2 D_e \frac{\partial C}{\partial r} \quad (1-14)$$

其中,  $\frac{\partial C}{\partial r}$  表示位于  $r$  处的浓度梯度,  $D_e \frac{\partial C}{\partial r}$  为位于  $r$  处吸附质的扩散速率,  $4\pi r^2$  为半径为  $r$  处的球面面积,  $4\pi r^2 D_e \frac{\partial C}{\partial r}$  表示单位质量流体单位时间内从半径为  $r$  处的吸附质的流出量。

在单位时间内, 在球型颗粒的  $\Delta r + r$  处流入的流入量为:

$$G_2 = 4\pi(r + \Delta r)^2 D_e \frac{\partial \left( C + \frac{\partial C}{\partial r} \Delta r \right)}{\partial r} \quad (1-15)$$

其中,  $\frac{\partial C}{\partial r} \Delta r$  表示球内从  $r$  到  $\Delta r$  浓度梯度的变化量,  $\frac{\partial \left( C + \frac{\partial C}{\partial r} \Delta r \right)}{\partial r}$  表示  $\Delta r$  处的浓度梯度,

$D_e \frac{\partial \left( C + \frac{\partial C}{\partial r} \Delta r \right)}{\partial r}$  表示位于  $r + \Delta r$  处吸附质的扩散速率,  $4\pi(r + \Delta r)^2$  表示半径为  $(r + \Delta r)$  处的球面面积,  $4\pi(r + \Delta r)^2 D_e \frac{\partial \left( C + \frac{\partial C}{\partial r} \Delta r \right)}{\partial r}$  表示单位质量流体单位时间内从半径为  $(r + \Delta r)$  处的吸附质流入量。

同时流体在通过  $\Delta r$  薄层时, 吸附质被吸附, 单位时间内的吸附量为:

$$G_3 = 4\pi r^2 \Delta r \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1-16)$$

在  $dt$  时间内, 流入量与流出量之差等于吸附量, 即有:

$$4\pi(r + \Delta r)^2 D_e \frac{\partial \left( C + \frac{\partial C}{\partial r} \Delta r \right)}{\partial r} dt = 4\pi r^2 \Delta r \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} dt + 4\pi r^2 D_e \frac{\partial C}{\partial r} dt \quad (1-17)$$

展开并消去同类项得:

$$2D_e \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\Delta r}{r} D_e \frac{\partial C}{\partial r} + r D_e \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + 2\Delta r D_e \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\Delta r^2}{r} D_e \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = r \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1-18)$$

令  $\Delta r \rightarrow 0$  以消去含有  $\Delta r$  项, 有:

$$2D_e \frac{\partial C}{\partial r} + r D_e \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = r \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1-19)$$

整理得:

$$D_e \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1-20)$$

上式即为颗粒内传质方程。

### 第三节 化工数学

分离各单元的设计计算中经常遇到包括数据处理、微分方程和高次方程的求解, 代数方程(组)求解等数学问题。本节主要介绍常用的数据处理的插值法、微分方程数值解和高次

代数方程的牛顿法和迭代法解法和解多元线性方程组的高斯法。

### 一、插值法

在化工计算中,经常需要化工数据。这些化工数据多数是通过图表形式得到,这种图表式的数据或为实验测定值或其自变量与函数值的解析表达式不明确。通过插值法可以构造一个近似的简单的函数表示其函数关系,从而通过已知数据而得到其他未知数据。

拉格朗日线性插值:如果已知两组数据 $[x_0, f(x_0)]$ 、 $[x_1, f(x_1)]$ ,则  $x$  的函数值  $f(x)$  可通过下式估算:

$$f(x) = \frac{x - x_1}{x_0 - x_1} f(x_0) + \frac{x - x_0}{x_1 - x_0} f(x_1) \quad (1-21)$$

或

$$f(x) = f(x_0) + \frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0} (x_1 - x_0) \quad (1-22)$$

拉格朗日抛物线插值:如果已知三组数据 $[x_1, f(x_1)]$ 、 $[x_2, f(x_2)]$ 、 $[x_3, f(x_3)]$ ,则  $x$  的函数值  $f(x)$  可通过下式估算:

$$f(x) = \frac{(x - x_2)(x - x_3)}{(x_1 - x_2)(x_1 - x_3)} f(x_1) + \frac{(x - x_1)(x - x_3)}{(x_2 - x_1)(x_2 - x_3)} f(x_2) + \frac{(x - x_1)(x - x_2)}{(x_3 - x_1)(x_3 - x_2)} f(x_3) \quad (1-23)$$

**【例 1-2】** 根据表 1-2 中丙烷数据,确定丙烷在  $1.013 \times 10^4 \text{ kN/m}^2$ 、372 K 下的导热系数。

表 1-2 丙烷数据

T/K	$P/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-2})$	$\lambda/W \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$	T/K	$P/(\text{kN} \cdot \text{m}^{-2})$	$\lambda/W \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$
341	9.798 1	0.084 8	379	9.798 1	0.069 6
	13.324	0.089 7		14.277	0.075 3
360	9.007 8	0.076 2	413	9.656 3	0.061 1
	13.355	0.080 7		12.463	0.065 1

**解:**① 确定  $P = 10.13 \text{ kN/m}^2$  下,温度分别为 341 K、360 K、379 K、413 K 时的导热系数:

根据  $\lambda = \frac{P - P_1}{P_0 - P_1} \lambda_0 + \frac{P - P_0}{P_1 - P_0} \lambda_1$ , 有:

$$341 \text{ K 时: } \lambda = \frac{10.13 - 13.324}{9.796 1 - 13.324} \times 0.084 8 + \frac{10.13 - 9.798 1}{13.324 - 9.798 1} \times 0.089 7 = 0.085 3$$

$$360 \text{ K 时: } \lambda = \frac{10.13 - 13.355}{9.007 8 - 13.355} \times 0.076 2 + \frac{10.13 - 9.007 8}{13.355 - 9.007 8} \times 0.080 7 = 0.077 4$$

$$379 \text{ K 时: } \lambda = \frac{10.13 - 14.277}{9.798 1 - 14.277} \times 0.069 6 + \frac{10.13 - 9.798 1}{14.277 - 9.798 1} \times 0.075 3 = 0.069 9$$

$$413 \text{ K 时: } \lambda = \frac{10.13 - 12.463}{9.656 3 - 12.463} \times 0.061 1 + \frac{10.13 - 9.656 3}{12.463 - 9.656 3} \times 0.065 1 = 0.061 8$$

② 确定  $P=10.13 \text{ kN/m}^2$ 、 $342 \text{ K}$  时的导热系数。

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{(342-360)(342-379)(342-413)}{(341-360)(341-379)(341-413)} \times 0.0853 + \frac{(342-341)(342-379)(342-413)}{(360-341)(360-379)(360-413)} \times \\ &0.0774 + \frac{(342-341)(342-360)(342-413)}{(379-341)(379-360)(379-413)} \times 0.0699 + \\ &\frac{(342-341)(342-360)(342-379)}{(413-341)(413-360)(413-379)} \times 0.0618 \\ &= 0.0725 \text{ W/mK} \end{aligned}$$

## 二、解高次代数方程的牛顿法和迭代法

分离单元操作计算中经常遇到高次方程的求解问题,现介绍两种工程上常用的方法——牛顿法(亦称切线法)和迭代法。

牛顿法:若需要确定方程  $y=f(x)$  的解  $\xi$ ,可令  $x_0=a$  有:

$$y = f(x_0) = f'(x_0)(x - x_0) \quad (1-24)$$

令  $y=0$ ,则:

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)} \quad (1-25)$$

其中  $x_1$  比  $x_0$  更接近方程的根  $\xi$ 。

如此,继续应用 (1-25) 式,有:

$$x_2 = x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)} \quad (1-26)$$

$$x_n = x_{n-1} - \frac{f(x_{n-1})}{f'(x_{n-1})} \quad (1-27)$$

当  $|x_n - x_{n-1}| \leq \delta$  时,即可认为  $x_n$  为方程的根  $\xi$ 。

【例 1-3】某脱乙烷塔的釜液组成和  $22^\circ\text{C}$  时的平衡常数见下表,其气化率  $e$  和进料组成、平衡常数关系为  $\sum = \frac{z_i}{1 + (K_i + 1)e} = 1$ ,试确定其气化分率。

表 1-3

例 1-3 平衡常数

组分 $i$	$C_2^=$	$C_2^{\S}$	$C_3^=$	$C_3^{\S}$	$iC_4^{\S}$	$C_4^{\S}$
$z$	0.002	0.002	0.680	0.033	0.196	0.087
$K_i$	6.2	4.0	1.45	1.25	0.5	0.11

解:① 设  $f(e) = \sum = \frac{z_i}{1 + (K_i + 1)e} - 1$  则  $f'(e) = \sum = \frac{-z_i(K_i + 1)}{[1 + (K_i + 1)e]^2}$

② 数据代入

$$\begin{aligned} f(e) &= \frac{0.02}{1+5.2e} + \frac{0.02}{1+3e} + \frac{0.68}{1+0.25e} + \frac{0.033}{1+0.25e} + \frac{0.196}{1-0.5e} + \frac{0.087}{1-0.89e} - 1 \\ f'(e) &= \frac{0.02 \times 5.2}{(1+5.2e)^2} - \frac{0.02 \times 3}{(1+3e)^2} - \frac{0.68 \times 0.45}{(1+0.45e)^2} - \frac{0.03 \times 0.25}{(1+0.25e)^2} + \frac{0.196 \times 0.5}{(1-0.5e)^2} \\ &\quad + \frac{0.087 \times 0.89}{(1-0.89e)^2} \end{aligned}$$

③ 取  $e_0 = 0.45$

④  $f(0.45) = -0.0057$

$f'(0.45) = 0.18$

$$e_1 = e_0 - \frac{f(e_0)}{f'(e_0)} = 0.45 + \frac{0.0057}{0.18} = 0.482$$

⑤  $f(0.482) = 0.0002$

$f'(0.482) = 0.2117$

$$e_2 = e_1 - \frac{f(e_1)}{f'(e_1)} = 0.482 - \frac{0.0002}{0.2117} = 0.481$$

即在 22 °C、0.7 MPa 下的汽化率  $e = 0.481$

迭代法: 设  $f(x)$  为实数函数, 需求解方程  $f(x) = 0$  的实根, 先将方程改写为等价形式:

$$x = \varphi(x) \quad (1-28)$$

例如  $f(x) = x^2 + 3e^{-x} - 7.2 = 0$ , 其等价函数  $x = \varphi(x)$  可写成如下形式:

$$\begin{aligned} x &= \pm \sqrt{7.2 - 3e^{-x}} \\ x &= x^2 + 3e^{-x} - 7.2 + x \\ x &= -\ln(2.4 - x^2/3) \end{aligned}$$

假设  $x_0$  是方程的根的初始近似值, 将其代入式 (1-28) 右端, 求得  $x_1$ , 再将  $x_1$  代入式 (1-28) 右端, 求得  $x_2, \dots$  如此重复循环, 即有:

$$\begin{aligned} x_1 &= \varphi(x_0) \\ x_2 &= \varphi(x_1) \\ &\dots\dots \\ x_{n+1} &= \varphi(x_n) \end{aligned} \quad (1-29)$$

如数  $x_0, x_1, x_2, \dots, x_n$  列存在极限, 则极限就是方程  $f(x) = 0$  的根。

**【例 1-4】** 用 RK 方程计算异丙醇蒸气在 473 K、 $10 \times 10^5$  Pa 压力下的摩尔体积。已知异丙醇的临界常数  $T_c = 508.3$  K、 $P_c = 47.64$  Pa。

解: ① 计算常数:

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c} = \frac{0.42748 \times 8.314^2 \times 508.3^{2.5}}{47.64 \times 10^5} = 36.130 \text{ (Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{0.5} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} = \frac{0.08664 \times 8.314 \times 508.3}{47.64 \times 10^5} = 7.686 \times 10^{-5} \text{ (m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

② 计算  $B, A/B$ :

$$B = \frac{bP}{RT} = \frac{7.686 \times 10^{-5} \times 10 \times 10^5}{8.314 \times 373} = 1.954 \times 10^{-2} \text{ (m}^2 \cdot \text{N}^{-1}\text{)}$$

$$\frac{A}{B} = \frac{a}{bRT^{1.5}} = \frac{36.130}{7.686 \times 10^{-5} \times 8.314 \times 473^{1.5}} = 5.496$$

③ 计算  $Z$ :

由  $Z = \frac{1}{1-h} - \frac{Ah}{B(1+h)}$  和  $h = \frac{B}{Z}$  有:  $\frac{B}{h} = \frac{1}{1-h} - \frac{5.496h}{1+h}$  迭代计算

1° 设  $Z_1 = 1$ ;

2° 左边:  $h_1 = B/Z = 1.954 \times 10^{-2} / 1 = 1.954 \times 10^{-2}$ ;



3° 由  $h_1 = 1.954 \times 10^{-2}$ , 代入右边, 得:

$$\frac{B}{h_2} = \frac{1}{1 - 1.594 \times 10^{-2}} - \frac{5.496 \times 1.594 \times 10^{-2}}{1 + 1.594 \times 10^{-2}} = 0.93$$

得:  $h_2 = 1.954 \times 10^{-2} / 0.93 = 2.101 \times 10^{-2}$

4° 由  $h_2 = 2.101 \times 10^{-2}$ , 再代入右边

$$\frac{B}{h_3} = \frac{1}{1 - 2.101 \times 10^{-2}} - \frac{5.496 \times 2.101 \times 10^{-2}}{1 + 2.101 \times 10^{-2}} = 0.9084$$

得:  $h_3 = 1.954 \times 10^{-2} / 0.9084 = 2.151 \times 10^{-2}$

5° 由  $h_3 = 2.151 \times 10^{-2}$ , 再代入右边

$$\frac{B}{h_4} = \frac{1}{1 - 2.151 \times 10^{-2}} - \frac{5.496 \times 2.151 \times 10^{-2}}{1 + 2.151 \times 10^{-2}} = 0.9063$$

得:  $h_4 = 1.954 \times 10^{-2} / 0.9063 = 2.156 \times 10^{-2}$

6° 由  $h_4 = 2.156 \times 10^{-2}$ , 再代入:

$$\frac{B}{h_5} = \frac{1}{1 - 2.156 \times 10^{-2}} - \frac{5.496 \times 2.156 \times 10^{-2}}{1 + 2.156 \times 10^{-2}} = 0.9060$$

得:  $h_5 = 1.954 \times 10^{-2} / 0.9060 = 2.1567 \times 10^{-2}$ , 已与  $h_4$  接近,

故:  $h = 2.156 \times 10^{-2}$   $Z = 0.9060$

④ 计算体积

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.9060 \times 8.314 \times 473}{10 \times 10^5} = 0.00356 \text{ (m}^3/\text{mol)}$$

### 三、多元线性方程组求解

工程上遇到多元线性方程组求解时多采用矩阵形式解之, 因为该方法简单且可采用计算机计算。

所谓矩阵就是由  $m \times n$  个数  $a_{ij}$  ( $i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n$ ) 所排成的  $m$  行  $n$  列的数表:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{pmatrix} \quad (1-30)$$

叫做  $m$  行  $n$  列矩阵, 简称  $m \times n$  矩阵。上面矩阵也可简记为:

$$\mathbf{A} = (a_{ij})_{m \times n} \text{ 或 } \mathbf{A} = (a_{ij}) \quad (1-31)$$

对于  $n$  元线性方程组:

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n = b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n = b_2 \\ \vdots \\ a_{m1}x_1 + a_{m2}x_2 + \cdots + a_{mn}x_n = b_n \end{cases} \quad (1-32)$$

亦可以用矩阵:

$$\mathbf{AX} = \bar{\mathbf{b}} \quad (1-33)$$

表示。其中  $\mathbf{A}$  为系数矩阵,  $\mathbf{A} = (a_{ij})_{m \times n}$ ;  $\bar{\mathbf{b}}$  是右端向量,  $\bar{\mathbf{b}} = (b_1, b_2, \dots, b_n)^T$ ;  $\mathbf{X}$  是未知向量,  $\mathbf{X}$