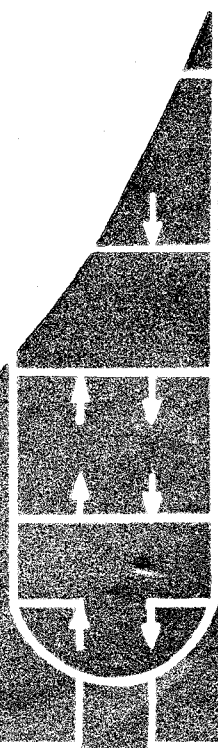


分离过程的基础和模型化

—吸收、蒸馏、蒸发、萃取—

〔美〕C. D. 霍 兰

原子能出版社



内 容 简 介

本书内容分为两部分，第一部分从平衡级概念出发，详细讨论了分离过程（吸收、蒸馏、蒸发和萃取）的基本原理和设计计算方法；第二部分考虑到传质和传热过程速率的影响，深入讨论了过程的模型化。

本书可供石油、化工、原子能、轻工等部门有关的生产、设计和研究人员参考，也可供高等学校有关专业的高年级学生、研究生和教师参考。

CHARLES D. HOLLAND

Fundamentals and Modeling of

Separation Process

Absorption, Distillation, Evaporation, and Extraction

PRENTICE-HALL, INC.

1975

分离过程的基础和模型化

——吸收、蒸馏、蒸发、萃取——

[美] C. D. 霍兰

庄震万 译

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

北京印刷一厂印刷

(北京市西便门)

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

☆

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ · 印张 $14 \frac{9}{16}$ · 字数 394 千字

1980 年 11 月第一版 · 1980 年 11 月第一次印刷

印数 001—1,800 · 统一书号: 15175·229

定价: 1.85 元

序

虽然本书确定的方向是过程的模型化,但随便查阅一下目录,就可看出并没有为了这个方向而牺牲与分离过程有关的基本原理的介绍。对蒸发、蒸馏、吸收与解吸以及萃取等各个分离过程的讨论,都是在第一篇中从基本原理入手,然后在第二篇中根据现场试验结果提高到过程的模型化。

这里采用的术语“模型”,指的是关于过程特性的整套假设和预计可观测到的特性所需要的相应方程组。模型只是用于描述诸如传热、传质这一类物理现象和化学反应的一个新词。已经表明有效的那些模型,通常就作为基础,例如傅里叶定律、菲克定律、牛顿冷却定律和对流传热及传质的速率表达式。然而,这些关系式极少能对给定过程作出精确的描述。

在第一篇中介绍得到公认的模型,例如稳态操作的平衡级。然后在第二篇中讨论速率过程和非稳态操作过程。第二篇从介绍一些常用的速率表达式以及为立出方程所需要的基本方法开始,首先是描述一些众所周知的经典模型,而以吸收塔、蒸馏塔和萃取塔的模型化作为结束。

由于第二篇中提出的许多模型不是常见的,因此结合提供证据的现场试验结果一起介绍。所介绍的模型,只利用通常在工厂可以得到的那些数据,因此,工程师可以应用所介绍的方法,帮助改进其设备的设计和作。

在填料塔的模型化中,采纳了德克萨斯州雷福吉的佐勒气体工厂(属于亨特石油公司和埃克森公司共同所有)中的填料蒸馏塔和填料吸收塔上进行的现场试验。为检验一种新的蒸发板效率模型,采纳了孟山都公司进行的现场试验。在液-液萃取塔的模型化中,采纳了埃克森公司贝敦精炼厂于爱迪林工艺中用的一个塔上

进行的现场试验。

本书是以所列举的各个分离过程为对象,从基本原理一直到该技术的现代新领域进行编写的。所以,本书各章的安排,对大学生和研究生两者都是适合的。每一章的内容按难度逐渐增加的次序介绍。另一方面,如果要求对一给定的分离过程作深入讨论,那么只需涉及与给定分离过程有关的那几章,也就是说,每组与某一特定过程有关的章节,几乎与其余各章无关。例如,要对蒸馏作深入讨论,那么按顺序应该涉及第二、三、四章及第八至十一章,吸收与解吸则在第四章及第八至十章中讨论,萃取在第五章及第十二章中介绍。

本书所介绍的模型化技术的研究,是依靠许多人的共同努力得到的,作者谨对他们致以深切谢意。

G. D. 霍兰

目 录

第 一 篇

平衡级过程的基础和模型化

第一章	引言	1
第二章	蒸发	5
第一节	蒸发器系统的设计	5
第二节	现有蒸发器系统的分析	30
第三章	蒸馏基础导论	46
第一节	蒸馏的基本原理	50
第二节	用单级平衡分离多组分混合物	64
第三节	二组元混合物的多级分离	73
第四节	利用普通多级蒸馏塔分离多组分混合物	80
第四章	吸收塔和解吸塔	120
第一节	应用吸收因数法求解吸收塔和解吸塔问题	121
第二节	求解吸收塔和解吸塔问题的计算程序	125
第五章	求解萃取问题的图解法和数值法	167
第一节	三元混合物分离问题的图解法	171
第二节	固-液浸取	183
第三节	利用数值法求解液-液萃取问题	187

第 二 篇

速率过程的基础和模型化

第六章	模型化的基础	214
第一节	物料衡算和能量衡算	215
第二节	速率表达式	226
第七章	描述过程模型所需方程的建立	238
第一节	物料衡算在速率过程分析中的应用	238

第二节	能量衡算在速率过程分析中的应用	250
第八章	传质关系式及其在吸收塔经典模型中的应用	272
第一节	传质关系式	273
第二节	吸收塔的经典模型	281
第九章	填料蒸馏塔模型化的基础和程序	289
第一节	基本关系式	289
第二节	填料蒸馏塔模型化	299
第三节	蒸发板效率、默弗里型效率和总传质系数的特性	307
第十章	现场试验结果在建立填料蒸馏塔和填料吸收塔模型化中的应用	323
第一节	填料蒸馏塔模型化	323
第二节	填料吸收塔模型化	338
第十一章	预计的蒸发效率在板式蒸馏塔模型化中的应用	356
第一节	对各种混合模型的蒸发板效率表达式的推导和分析	356
第二节	实验结果的分析	381
第三节	预计传质单元数和液沫夹带的现有关系式概述	389
第十二章	液-液萃取填料塔模型化	402
第一节	爱迪林工艺、实验结果和液-液平衡的预计	402
第二节	现场试验结果在萃取塔模型化中的应用	413

附 录

附录A	求解单变量和多变量问题选用的数值算法	423
附录B	定理	439
附录C	数据	442
附录D	偏衡分子焓的计算	451
人名索引		458

第 一 篇

平衡级过程的基础和模型化

第一章 引言

在本书第一篇中，利用平衡级（也叫做理论板和理想板）概念将所选的分离过程模型化。在第二篇中，将分离过程模型化时，考虑到同时发生的传质和传热的速率。

这里所用“模型”一词，指的是描述一个过程或过程的一部分所需要的整套假设和相应的方程组。一个过程（或系统）模型的建立包括：(1)应用质量和能量守恒定律，(2)建立说明质量和能量通过系统边界传递的适当表达式。

在第一篇中讨论的平衡级过程，认为是稳态操作，在第二篇中讨论的速率过程，对有些模型认为是稳态操作，对另一些模型认为是非稳态操作。稳态操作^(*)是指系统中所有各点处的变量均不随时间而变化，非稳态操作则是指在系统内某些点处至少有一个变量是随时间而变化的。

在第一篇诸模型中采用的平衡级概念，仍作为一个组成部分而应用在第二篇提出的更普遍的模型中。在第二篇中对具有实际板而不是具有理论板或理想板的分离过程提出模型。认为在第二篇提出过程模型化所使用的诸假设，既符合于物理性质数据获得的可能性，也适合于量测过程诸变量的现有仪表。

在第二至第五章中提出的分离过程模型，部分是以质量和能量守恒定律为基础的。对一个稳态操作的过程，质量守恒定律可以表示如下：

$$\text{输入系统的质量} - \text{系统输出的质量} = 0 \quad (1-1)$$

这个定律是第二至第五章中描述分离过程中所用的组分衡算及总物料衡算的基础。

(*) 原文误印为“非稳态操作”。——译者注

对这些分离过程的能量衡算,是以热力学第一定律为基础的,对于流过系统的一磅质量的流体,它取以下形式

$$\Delta H + \Delta KE + \Delta PE = Q - W_s \quad (1-2)$$

式中 ΔH , ΔKE , ΔPE 表示离开系统的一磅物料所具有的各个量的值减去进入系统的每磅物料的各个量的值。通常,如同系统对周围环境所作的轴功 W_s 可以忽略不计一样,动能和位能的变化(ΔKE 和 ΔPE)也可以忽略不计。在这些条件下,(1-2)式简化为

$$\Delta H = Q \quad (1-3)$$

它表明一磅质量流体焓的变化 ($\Delta H = H_{\text{出}} - H_{\text{入}}$) 等于每磅质量流体流过时被系统所吸收的热量。在第二至第五章描述分离过程时,用(1-3)式作为焓衡算的基础。

除了质量和能量守恒定律以外,还应用“平衡级”概念描述在这些分离过程中发生的传质。“平衡级”、“理想级”、“理论板”和“理想板”这些名称,都用来描述例如塔板那样的接触设备,在其中离开设备的蒸气与离开设备的液体达到平衡。倘若(1)蒸气相温度等于液相温度,(2)蒸气相中各处压力彼此相等,且等于整个液相中每一点处的压力,(3)每个组分从蒸气相进入液相中去的趋势,同它从液相逸出到蒸气相中去的趋势完全相等,就说蒸气相和液相之间处于平衡状态。可用各种表达式描述逸出的趋势,例如拉乌尔定律

$$P y_i = P_i x_i \quad (1-4)$$

和亨利定律

$$y_i = K_i x_i \quad (1-5)$$

式中 P 是总压力, P_i 是纯组分 i 的蒸气压, K_i 是亨利定律的常数,它仅取决于温度和压力, y_i 和 x_i 分别为组分 i 在蒸气相和液相中的衡分子分数。对于非理想溶液的情形,则在上述表达式中 P_i 和 K_i 的前面加上一个适当的活度系数,它取决于液相的组成以及混合物的温度和压力。

分离过程蒸馏是基于以下的事实: 在平衡混合物的蒸气相

中，易挥发组分($K_i > 1$ 或 $P_i/P > 1$) 的含量总比在液相中高；而在液相中， $K_i < 1$ 和 $P_i/P < 1$ 的组分的含量总比在蒸气相中高。例如，考虑由组分 1 和 2 组成的二元混合物，按照衡分子分数的定义， $y_1 + y_2 = 1$ 和 $x_1 + x_2 = 1$ ，可以对组分 1 和 2 分别写出 (1-5) 式，将结果加起来，得到

$$1 = K_1 x_1 + K_2 x_2 \quad (1-6)$$

由于 $x_1 + x_2 = 1$ ，因此显然有一个 K 必须大于 1，而另一个 K 必须小于 1。假定组分 1 是易挥发组分，则在平衡温度和压力下， $K_1 > 1$ 和 $K_2 < 1$ 。于是根据 (1-5) 式得到

$$y_1 > x_1, \quad y_2 < x_2 \quad (1-7)$$

由此，在平衡状态下，蒸气相中的易挥发组分含量比它在液相中高，反之，液相中的难挥发组分含量比它在蒸气相中高。将许多平衡级串联起来，则如同在第三章中对蒸馏塔证明的那样，可以获得几乎是纯的组分 1 的终端蒸气流和获得几乎是纯的组分 2 的终端液体流。

第二章 蒸 发

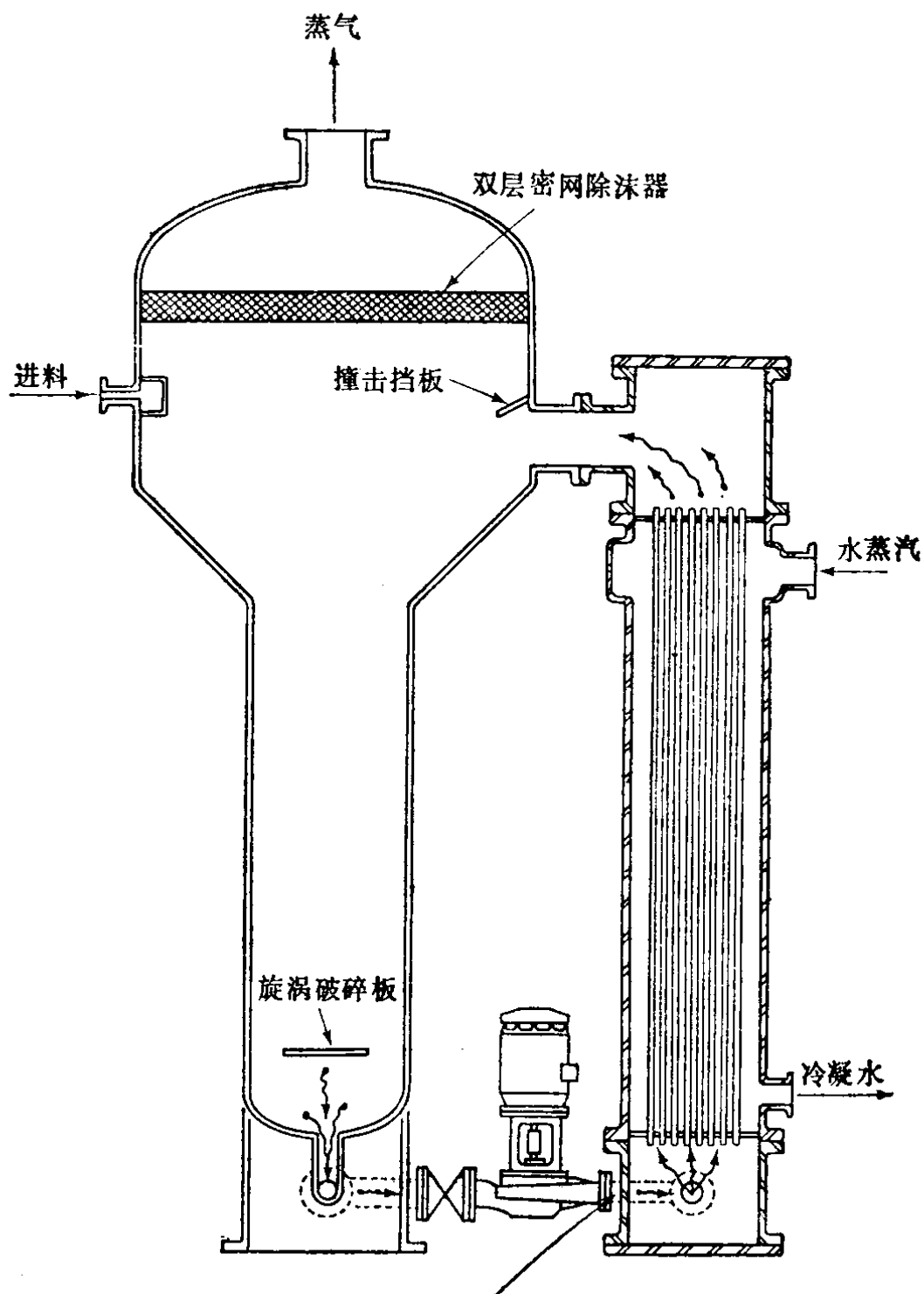
从一溶剂和一不挥发溶质的溶液中分离出溶剂，通常采用称为“蒸发”的单元操作来实现。由于在蒸发器中能量从冷凝蒸汽传递给沸腾着的液体，因此可以将蒸发看做是单元操作“传热”的一种特殊情形。再有，蒸发也可以看做是单元操作“蒸馏”的特殊情形，这里，溶剂从溶剂和不挥发溶质的混合物中分离出来。当被分离的溶液含有一种以上的易挥发组分，并且要利用这里所描述的蒸发设备实现其分离时，则描述这个过程的方程，与第三章及第四章中介绍的以及过去对多组分分离介绍的那些方程^[7,8,11]相类似。所以，在下面对蒸发的讨论中，只考虑分离一溶剂和一不挥发溶质之溶液的特殊情形。在无机、有机、造纸和制糖工业中，常常会碰到蒸发器。典型的应用包括有氢氧化钠、盐水、有机胶体物和果汁的浓缩。一般来说，溶剂为水。

本章讨论下述题目：蒸发器系统的设计；在指定的一组稳态操作条件下，确定现有蒸发器系统分离效果。

第一节 蒸发器系统的设计

蒸发器的设计，通常是指确定传热面积以及在指定的一组稳态操作条件下实现指定的分离要求所需要的水蒸汽消耗量。在后面几段中介绍几组典型的技术条件。在推导设计方程之前，先介绍蒸发过程的某些术语、符号和特征。

图 2-1 中示出了一台典型的强制循环蒸发器，把被分离或浓缩的进料混合物引入循环系统。蒸发溶剂所需之能量，由水蒸汽冷凝放出的蒸发潜热来提供。水蒸汽被引至管外空间，冷凝成为冷凝水或“水滴”而被排走。循环泵强制液体以相当高的速度（譬



从这根管线中抽出浓缩液（插入一个三通接管）

图 2-1 立式强制循环蒸发器 (Trentham Corporation, Houston, Texas 提供)

如说 6—18 英尺/秒) 向上通过列管, 每通过一次, 就蒸发一些。汽-液混合物在离开列管以后, 与导向板相撞, 分离出大部分被夹带的液体, 液体回到滞液段, 蒸气被排出, 或是被冷凝, 或是在多效系统的下一效的水蒸汽室中作为加热介质来使用。常用的

其它种类蒸发器示于图 2-2 和 2-3 中。各种蒸发器在若干应用中所具有的优点，在文献[2,3]中已作过讨论。

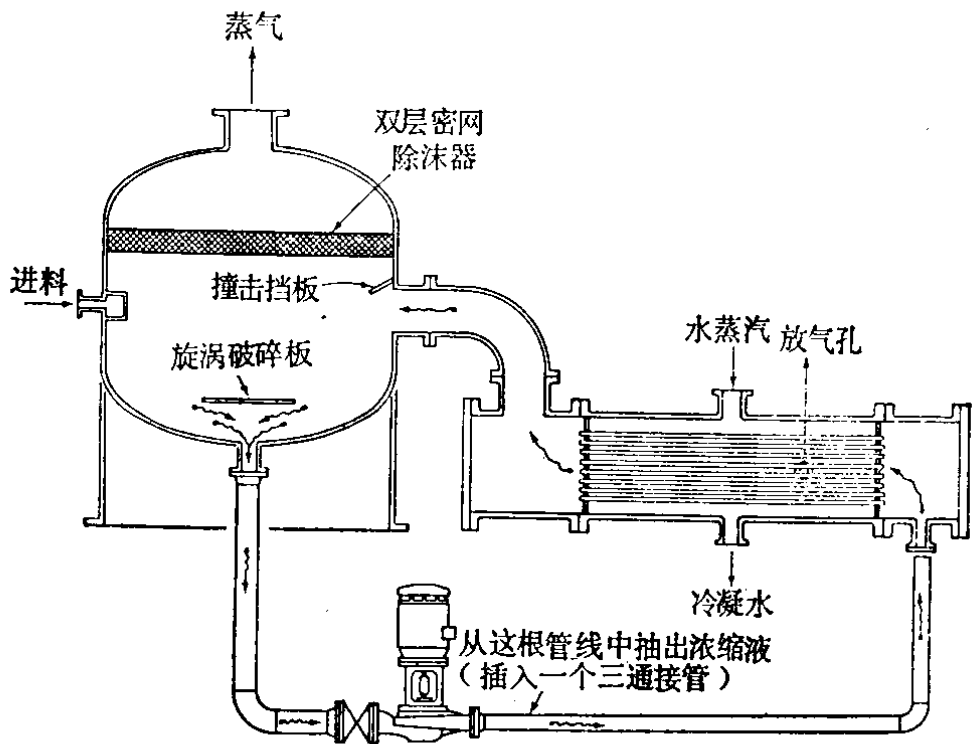


图 2-2 卧式强制循环蒸发器
(Trentham Corporation, Houston, Texas 提供)

顾名思义，在单效操作中只使用一个蒸发器，进入此效的进料必须加热到此效操作压力下的沸点温度，然后溶剂(通常是水)蒸发，成为蒸气而被排走。(由于水是最普通的溶剂，故为明确起见，在推导方程时就把水看做是溶剂，可是最后的方程和解答则适用于任何溶剂。)譬如说要从氢氧化钠溶液中蒸发出一磅水来，大约需 1200 英热单位的热量，这需要一磅以上的水蒸汽。从蒸发器中排出的浓缩溶液，称为“稠液”或“完成液”。

在多效操作中，几个蒸发器串联起来，在第一效中产生的蒸气或水蒸汽被引入第二效的水蒸汽室中，并由此成为第二效的加热介质。同样，来自第二效的蒸气成为第三效的加热水蒸汽。在“并流加料”的串联操作情况下(如图 2-4 所示)，离开第一效的稠液成为第二效的进料。系统每增加一效，则供给第一效的每磅水蒸汽，大约能多蒸发出一磅溶剂。为实现这个每磅水蒸汽所蒸发溶剂量增加，就得付出增添效数所需要的附加基建费用。

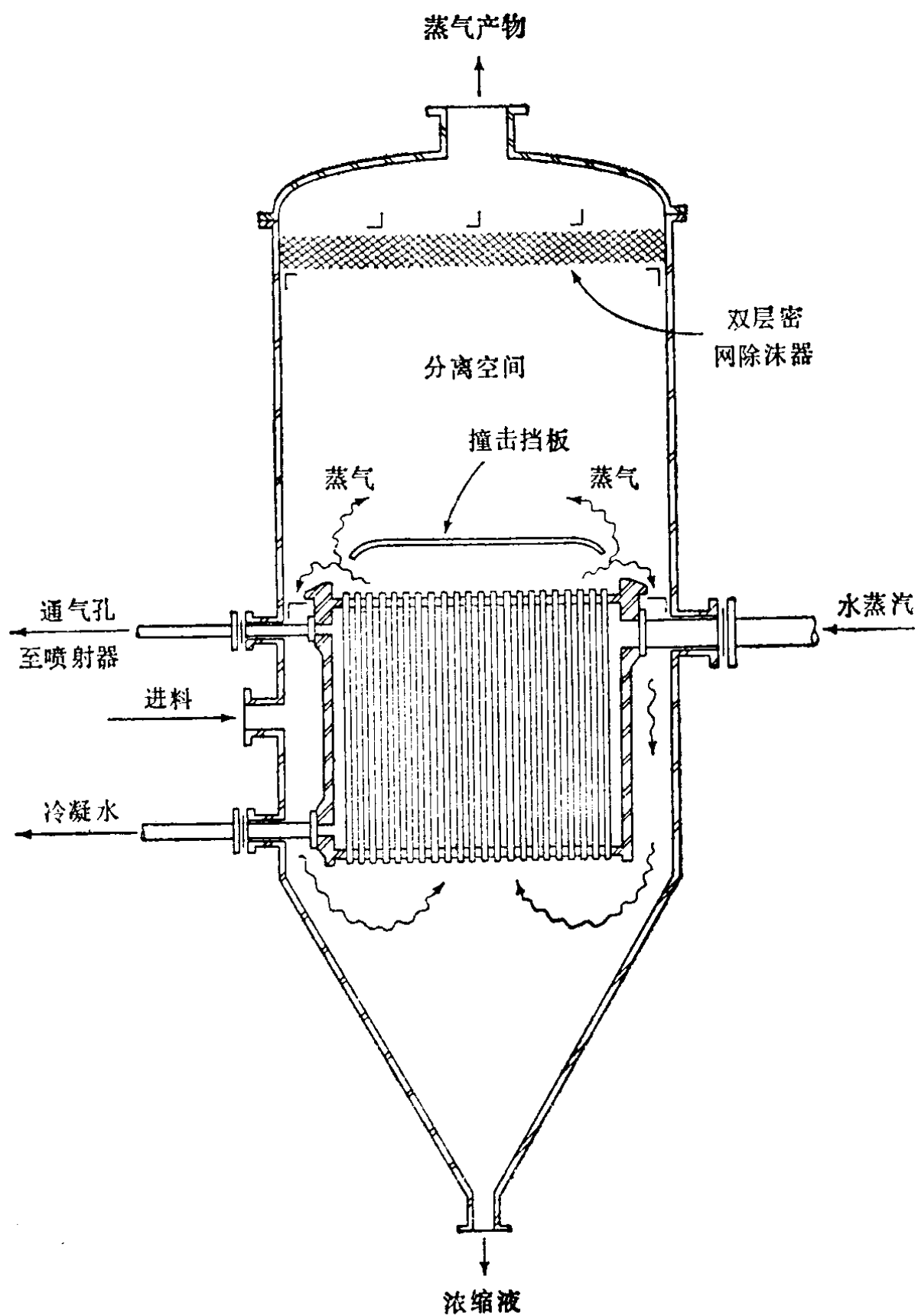


图 2-3 悬筐式蒸发器的剖视图
(Trentham Corporation, Houston, Texas 提供)

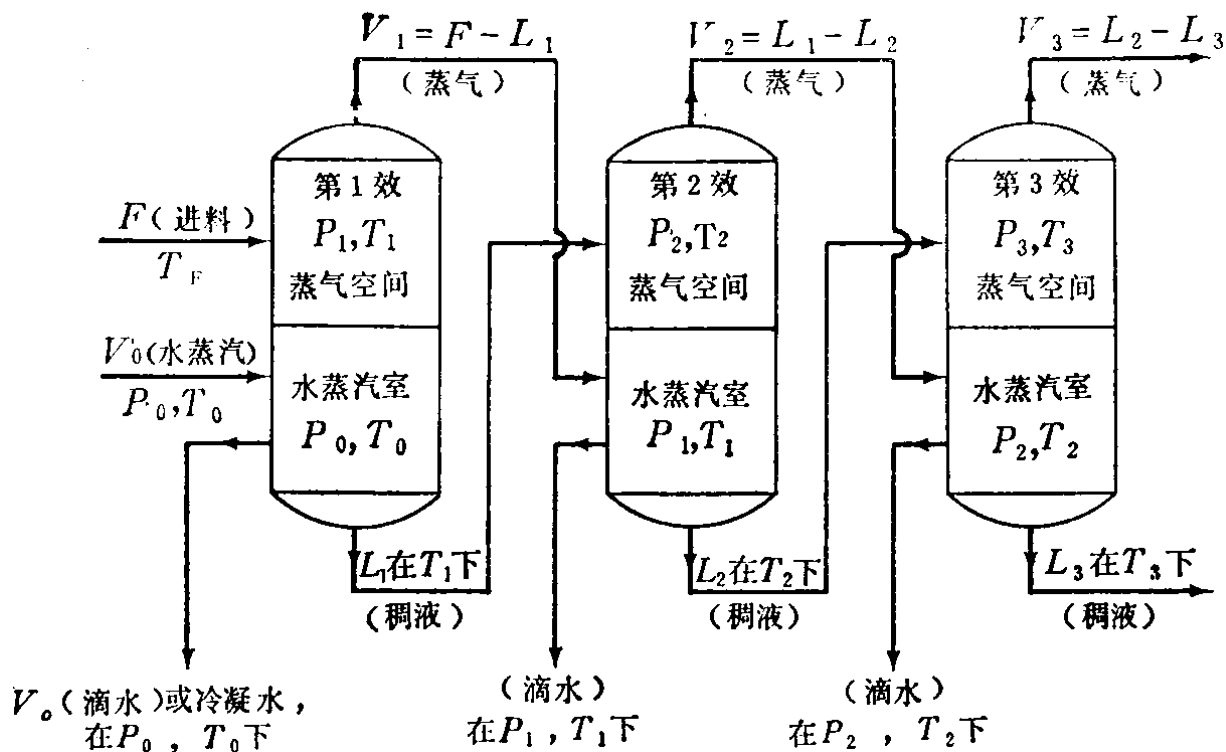


图 2-4 并流加料的三效蒸发器。所示温度分布适用于
沸点升高忽略不计的系统

为了提供在每一效中发生传热所需要的温度差，必须使每一效在依次降低的压力下操作。最后一效的操作压力，由此效后面的冷凝器的冷凝能力确定。系统中其余各效的压力分布，由系统的设计技术条件确定。“蒸发器系统”这一术语习惯上是指一个蒸发器，或者是指用某种指定的方式连接起来的任意个蒸发器。除非另有说明，就假定诸蒸发器串联连接，并流加料。

描述蒸发器的操作，常常要用到三个术语：“能力”、“经济性”和“水蒸汽消耗量”。一个蒸发器系统的“能力”，是指每小时蒸发溶剂的磅数；一个蒸发器系统的“经济性”，是指加至蒸发器系统的每磅水蒸汽所蒸发的溶剂总磅数；“水蒸汽消耗量”是每小时加至系统的水蒸汽磅数。注意“经济性”是“能力”对“水蒸汽消耗量”之比。

若在一个蒸发器中汽相和液相之间存在有真正的平衡状态，则每个相中的温度和压力应相等，把这温度叫做蒸发器的沸点温度。但是，在实际的蒸发器中，离开蒸发器的蒸气流和液流的温

度，彼此间可能显著不同，也可能与在蒸发器内测得的其它温度显著不同。因而，蒸发器的“沸点”，通常被认为是在蒸发器内蒸气空间中的压力下，稠液（离开蒸发器时）的沸点温度。因为液体静压头的影响，蒸发器内液层底部的压力要比液体表面处的压力高，因而相应的液体沸点也比在液面处的高。但是，因为蒸发器内液体的湍流运动，故在分析蒸发器的操作时，还没有一个把静压头效应引入计算的精确的定量方法。

一般说来，溶液上面的纯蒸气是过热的，因为在给定压力下，它在比溶液沸点温度低的温度下冷凝。在蒸气空间压力下溶液的沸点温度和蒸气冷凝温度之间的差值，叫做“沸点升高”。通过考虑两相之间的平衡关系，可以直接由此预计出沸点的升高值。若取逸度^[5,7]等于其相应的压力，则

$$p_{\text{溶剂}} = \gamma_{\text{溶剂}} P_{\text{溶剂}} x_{\text{溶剂}} \quad (2-1)$$

式中

$p_{\text{溶剂}}$ = 汽相中溶剂的分压

$P_{\text{溶剂}}$ = 在溶剂和溶质的液体溶液的沸点温度下，纯溶剂的蒸气压

$x_{\text{溶剂}}$ = 溶剂在液体溶液中的衡分子分数

$\gamma_{\text{溶剂}}$ = 溶液中溶剂的热力学活度系数；活度系数是溶液的温度、压力和组成的函数

由于蒸气是纯的溶剂，当然分压就等于总压 P ，(2-1) 式化为

$$P = \gamma_{\text{溶剂}} P_{\text{溶剂}} x_{\text{溶剂}} \quad (2-2)$$

鉴于溶液中溶剂的衡分子分数随溶质的衡分子分数增加而减少

$$x_{\text{溶剂}} = 1 - x_{\text{溶质}} \quad (2-3)$$

可见在给定压力 P 时，蒸气压 $P_{\text{溶剂}}$ （或者更确切地说，乘积 $\gamma_{\text{溶剂}} P_{\text{溶剂}}$ ）必须随溶液中溶质浓度的增加而增加。由于乘积 $\gamma_{\text{溶剂}} P_{\text{溶剂}}$ 通常是温度的递增函数，所以当溶质浓度因溶液温度上升而增加时，总压 P 可以保持不变。溶解有不挥发溶质的溶液的这个性质，导致了“沸点升高”。溶解有固体的许多水溶液的沸点温度均遵循杜林法则，在此法则中溶液的沸点温度是纯水沸点温度的一个线

性函数。氢氧化钠的典型杜林曲线，示于图 2-5 中，这些数据系引自格洛克的著作^[6]，每个被溶解的溶质浓度分别得到一条各自的杜林线。

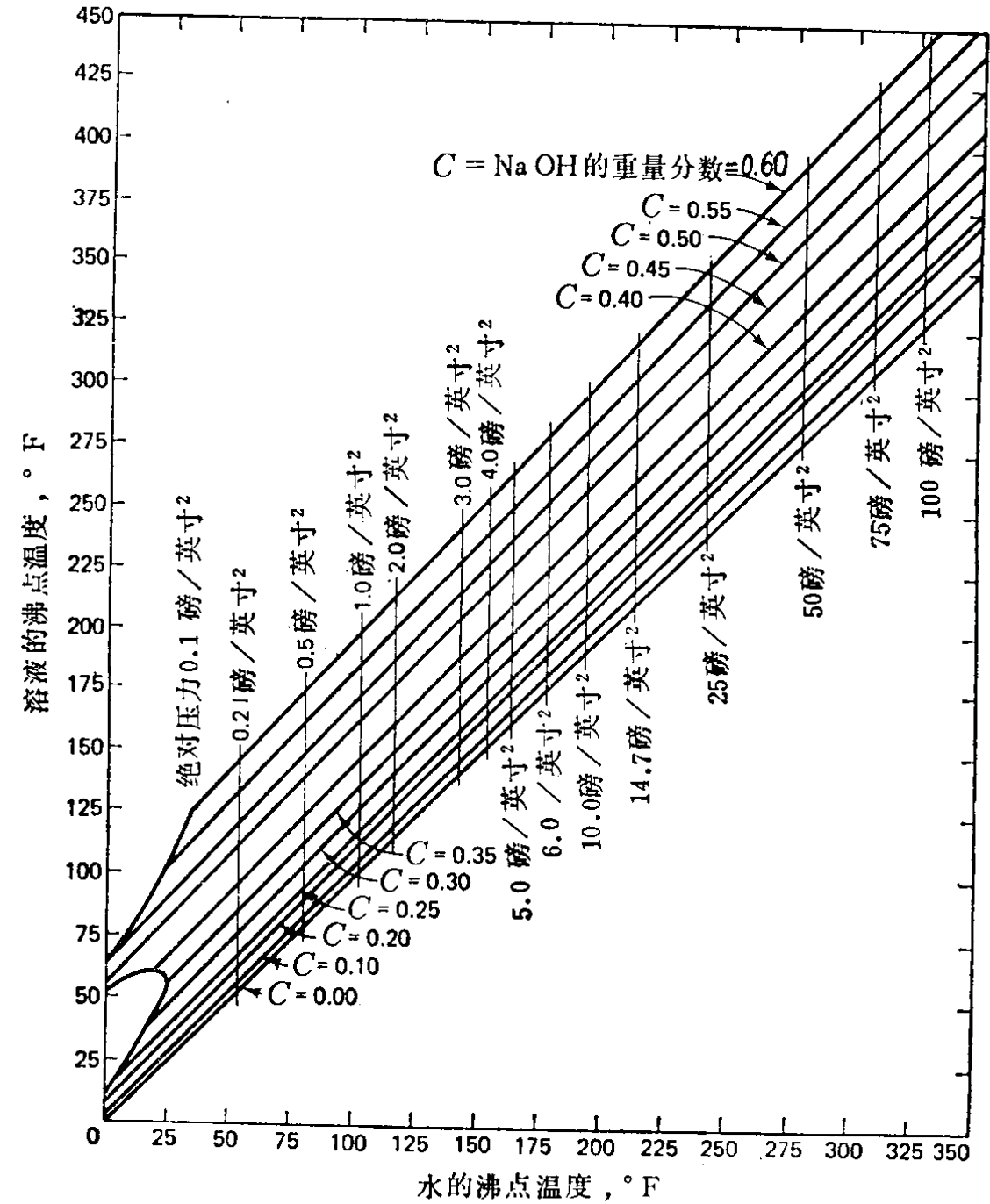


图 2-5 氢氧化钠水溶液的杜林线^[11]

单效蒸发器的设计

描述单效蒸发器的方程，用下述方法推导。溶质和溶剂组分的物料衡算分别为