

研究生用教材

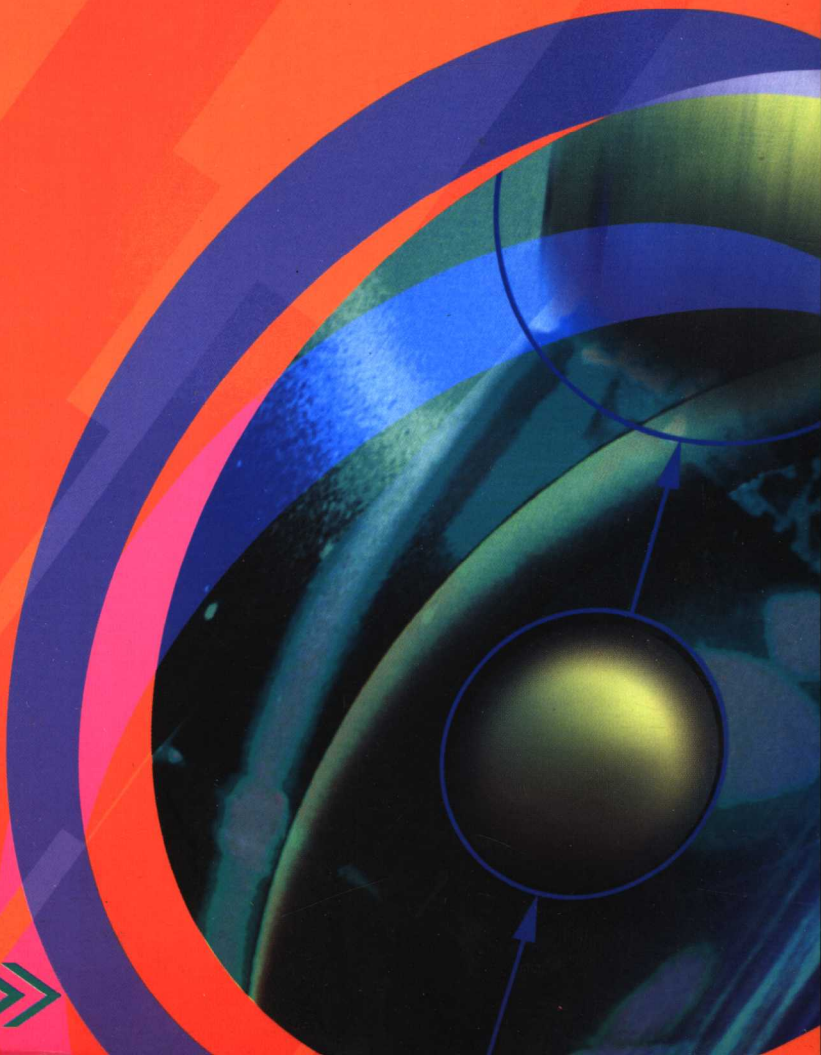


新型传质分离技术基础

XINXING CHUANZHI FENLI JISHU JICHU

董红星 曾庆荣 董国君 编

哈尔滨工程大学出版社



研究生用

新型传质分离技术基础

董红星 曾庆荣 董国君 编

哈尔滨工程大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

新型传质分离技术基础/董红星,曾庆荣,董国君编.
哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2005
ISBN 7-81073-638-8

I. 新… II. ①董…②曾…③董… III. 传质-
分离-化工过程 IV. TQ021.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 115001 号

内 容 简 介

本书介绍了分离过程的热力学基础和传质过程基础以及近些年来得到迅速发展应用的一些新型分离技术的基本原理、数学模型、过程设备及其应用。这些分离技术有的已实现工业化,有的尚处于研究阶段。

全书共分 6 章。第 1 章 绪论;第 2 章 基础理论;第 3 章 特殊精馏;第 4 章 特殊萃取;第 5 章 膜分离;第 6 章 泡沫分离、热扩散及超声分离。

本书可作为化学工程、化学工艺和应用化学与环境工程等专业的研究生教材,也可作为与其相近的化工类各专业本科生,以及从事化工、化学、生化、环保、医药、食品等专业技术人员的参考书。

哈尔滨工程大学出版社出版发行
哈尔滨市南通大街145号 哈尔滨工程大学11号楼
发行部电话:(0451)82519328 邮编:150001
新华书店经销
肇东粮食印刷厂印刷

*

开本 787mm×960mm 1/16 印张 19 字数 405 千字

2005 年 5 月第 1 版 2005 年 5 月第 1 次印刷

印数:1—1 000 册

定价:25.00 元

前 言

自然界中的一切天然物质,无论是矿物质、石油、海水、空气,还是取自动植物的各种物料,都是混合物,人们常说:我们生活在混合物的世界里。而在实际应用中往往需要纯物质,所以无论是原料、产品还是中间产物;无论是大宗化学品还是附加价值高的精细化学品或是纳米材料都需要有与之相匹配的分离技术。分离过程通过物理、化学或物理化学手段将混合物分离成两个或多个组成彼此不同的产物的过程。在工业规模上,采用适当的技术手段与装备,通过引入一定的能量来实现混合物的分离过程称为分离工程。通常情况下,分离过程贯穿整个工艺过程始终,是化工过程不可缺少的部分。

作为化学工程的组成部分之一,以传递理论和分离单元操作为主要内容的化工分离工程,已形成了较为系统的理论体系。20 世纪下半叶以来,高新科技崛起,许多科学的发展对分离工程提出了许多新的要求。例如,生命科学中需要对蛋白质进行分离和纯化;原子能科学中需要对同位素进行分离;航天技术的发展也带来了急需解决的问题,如载人空间飞行器及空间站舱内 CO_2 气体的去除、饮用水的制备及生活废水的再生利用等;原子能和半导体工业中所需的高纯气体氦、氖及半导体材料硅和锗等,其纯度都要求达到 99.99%,有的甚至超过 99.999 9%;要确定月球和火星上是否有过生命,必不可少的工作就是对所采集的样品进行分离,测定其中是否有过生命的遗迹——氨基酸,分离科学技术已成为探索宇宙奥秘的重要手段。另外,随着各种天然资源被不断开采,含有用物质较高的资源逐步减少,迫使人们从含量较少的资源中去分离、提取有用物质。所有这些都促进了分离技术的不断发展,传统的分离方法(如蒸馏、吸收、萃取、吸附、结晶等)在基础研究与应用方面有了长足的进展,如反应精馏、熔融结晶、变压吸附等新技术的出现给传统分离方法注入了新的活力。新型分离方法(如膜分离、泡沫分离、超临界萃取等)不断涌现并逐步实现工业化。分离过程领域形成了空前未有的活跃局面,化工分离工程的前沿研究已与新技术领域的发展紧密结合。

近年来分离技术的发展有以下特点。

传统的分离技术不断改进,新设备和新分离剂的应用不断推陈出新,如何大幅度提高分离效率、使设备小型化、能源高效化以及分离技术的研发是化工分离工程发展的重要趋势之一。

新型分离技术及组合分离技术不断涌现:膜分离技术已成功应用于海水淡化;色层分离在制药和生物领域有很大优势;超临界流体萃取技术具有特效性和无污染性;泡沫分离技术是表面化学的一种成功应用,已成功用于原子能工业废水及冶金工业废水处理。其它诸如催化精馏、膜精馏、膜吸收、膜萃取、吸附精馏、反应萃取、络合吸附、发酵萃取、电泳萃取等耦合分离技

术均综合其两种分离技术的优点,具有应用上的独到之处。

分离过程涉及热力学、传质、多相流动等复杂理论,如何利用计算机技术强化其开发、设计、研究等对分离技术的发展具有深远的影响。例如分子模拟可大幅度提高预测热力学平衡和传递的准确度;分子设计可加速高效分离剂的研究和开发。

本教材对近些年来不断涌现和得到广泛应用的新型分离技术——膜分离、泡沫分离、超临界萃取、离子交换分离,及色层分离的原理、数学模型、过程设备及其应用作了较全面的介绍;对基于传统分离方法的新型分离技术——恒沸精馏、加盐萃取精馏、反应精馏、双水相萃取等作了较为系统的介绍。

本书为哈尔滨工程大学研究生资助教材。其中,第1章、第2章及6.1,6.2,6.3由董红星编写;第3章、第4章及6.4由曾庆荣编写,第5章由董国君编写。最后由董红星对全书进行统编定稿。由于时间仓促,编者水平有限,书中必然会有错误与不足,恳请读者指教。

编 者

2004年3月

于哈尔滨工程大学

目 录

第1章 绪论	1
1.1 现代分离科学	1
1.2 新型分离技术	3
1.3 分离因子	4
1.4 分离原理	8
1.5 分离过程中的物理力	9
思考题	11
本章主要符号说明	11
参考文献	12
第2章 基础理论	13
2.1 分离过程的热力学基础	13
2.2 传质过程基础	32
思考题	52
本章主要符号说明	53
参考文献	56
第3章 特殊精馏	57
3.1 恒沸精馏	57
3.2 萃取精馏	76
3.3 加盐精馏	92
3.4 反应精馏	101
思考题	107
本章主要符号说明	108
参考文献	108
第4章 特殊萃取	110
4.1 化学萃取	110
4.2 膜萃取	129
4.3 超临界流体萃取	140
4.4 双水相萃取	156

思考题	170
本章主要符号说明	170
参考文献	171
第5章 膜分离	173
5.1 概述	173
5.2 反渗透	179
5.3 超滤与微滤	197
5.4 电渗析	211
5.5 气体的膜分离过程	219
5.6 新型膜分离技术	233
5.7 液膜分离技术	243
思考题	251
本章主要符号说明	251
参考文献	253
第6章 泡沫分离、热扩散及超声分离	254
6.1 泡沫分离	254
6.2 热扩散	278
6.3 超声分离	281
6.4 分离过程的选择	286
思考题	294
本章主要符号说明	295
参考文献	296

第 1 章 绪 论

1.1 现代分离科学

分离科学是研究分离、浓集和纯化物质的一门科学。近年来,由于精细化工、生物技术和材料科学等新兴学科的发展,加之计算机和现代分离手段的广泛应用,促使分离科学的基础理论日臻完善,技术水平不断提高,使其逐渐发展成为一门相对独立的学科。

分离科学是一门与人类生活、社会发展、科学技术进步及工农业生产联系十分密切的学科。在石油、化工、医药、食品以及原子能等许多工业技术领域中,分离过程的应用非常普遍。分离技术应用已有长久的历史,我国几千年前就出现炼铜、冶铁技术。几百年来,分离技术经历了手工作坊和单元操作两个阶段。在有机合成、石油炼制、化工、冶金、食品及制药工业中逐渐形成了蒸馏、吸收、萃取、吸附等传统的分离单元操作。

任何化学反应的工业过程其原料和产品包括中间产品都不可能是单一的,都需要达到一定纯度,必须采用适当的分离方法加以处理,因此分离过程与反应过程在化工生产中具有同等的地位和作用,并构成化工生产的两个过程。图 1-1 为化工生产过程的基本结构。

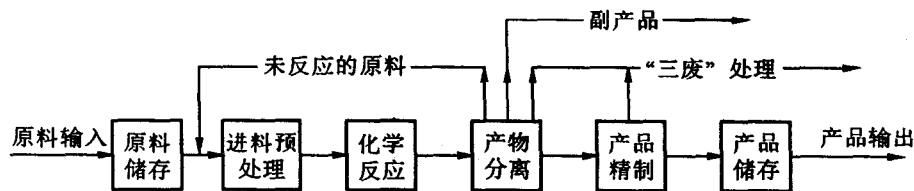


图 1-1 化工生产过程的基本结构

随着现代工业的发展和科学技术的进步,人们对分离技术提出了越来越高的要求,首先,对产品的质量和物质纯度的要求提高了,有时甚至很苛刻。例如,在原子能和半导体工业中所需的高纯气体氦、氖及半导体材料硅和锗等,其纯度都要求达到 99.99%,有的甚至超过 99.999 9%;对电子工业中的超纯水、核反应堆的冷却水,其用量之大、纯度之高,无法用二次蒸发等传统工艺制取。其次,随着现代工业趋向大型化生产,产生了大量废气、废水、废渣的三废混合物,“混在一起是垃圾,分捡出来是宝贝”,因此对三废的处理不仅涉及物料的综合利用,

还关系到环境的污染和生态平衡。航天技术的发展也带来了许多亟待解决的问题,如载人空间飞行器及空间站舱内气体的去除、饮用水的制备及生活废水的再生利用等。上述种种原因,促进了分离理论及技术基础理论的研究,促进了一些传统分离技术如蒸馏、吸收、萃取、吸附、结晶等过程不断改进,同时更促使一些新型分离技术如膜分离、泡沫分离、超临界分离萃取等的涌现、研究和发展,形成了崭新的现代分离科学。

“现代”意味着:(1) 分离过程使用最新技术,例如:激光、计算机、电子技术等;(2) 分离的对象为现代化工业产品,如生命科学中的蛋白质的分离和纯化、原子能工业中同位素的分离、材料科学中新材料的制备等;(3) 提出新的分离原理,发展新的分离方法和技术;(4) 对分离技术观念上的更新。经典分离法评价分离方法的优劣,仅从宏观效果,如对有关物质的回收率、分离度等的指标进行评价。而现代分离科学对某些体系,如蛋白质药物的分离,除上述指标外,还要对其分离过程中微观变化——分子构象进行评估,它将直接影响蛋白质的生物活性。有时为了达到这个目标,不得不放弃高回收率和高分离度;其次,对传统科学而言,提高或降低 1% 的回收率,往往是不予考虑的,然而现代分离科学分离的对象有些是十分昂贵的,若回收率降低 1%,损失就十分惊人,如对某些总量 1 g 的稀有蛋白质而言,若回收率降低 1%,损失可达几十万元。

发展现代分离科学是以高效、节能为核心对传统分离操作进行技术改造的需要。能源的开发、石油产品的深度加工、煤化工的重新振兴、精细化工的持续发展都带来了多样化产品分离和高纯物质的再提纯任务,蒸馏、吸收、萃取、吸附等传统的分离操作都是不可缺少的,到 20 世纪末,以上传统的单元操作虽然能耗比较高,但由于技术成熟和易于大型化仍占据主要地位。因此,采用现代分离技术提高分离效率、降低能耗、降低成本、提高质量,是促使这类传统分离技术不断进步的重要任务。

现代分离科学还是发现、研究新物质及探索宇宙奥秘的重要手段。众所周知,元素周期表中每种元素的发现,都经历了制得纯净物质,确定结构,测定其所具有的性质才得以被承认的过程。要确定月球或火星上是否有过生命,必不可少的工作就是对采集的样品进行分离,测定其中是否含有生命的遗迹——氨基酸。因此,分离科学是一门基础学科,是人类在生产活动、科学研究中必不可少的重要手段。

现代分离科学是研究被分离组分在空间移动和再分布的宏观和微观变化规律的一门学科。分离过程中伴随着分离与混合(或定向移动与扩散)、浓集与稀释及某些情况下分子构象的变化与其自然形态以及可逆或不可逆过程。从热力学观点出发,分离科学实质上是如何将热力学第二定律所说的自发过程,以相反方向进行到最大限度的科学。即,如何给体系增加能量和降低体系熵值以便增强分离效果。从这种意义上讲,有人形象地说“分离科学是一门不断地与热力学第二定律作斗争的科学”是有道理的。现代分离科学的研究内容有:(1) 各种表面上看来毫无联系的各种分离方法之间的共同规律,例如,组分在相迁移过程中发生了什么变化,它对分离产生了什么影响,如何强化对分离有利的因素和抑制那些不利的因素;(2) 如何将现代

科技中最先进的技术和材料应用于分离技术中;(3) 选择现代科学技术中对分离和纯化要求最迫切的对象进行研究,以提高经济效益,解决生产中具有突破性的问题;(4) 将各种分离方法联用,研究最优化的分离条件;(5) 分离出迄今尚未发现的新物质;(6) 寻求新的分离原理和方法等。

1.2 新型分离技术

新型分离技术是相对于传统分离技术而言的。它是指技术成熟度和工业应用度处于图 1-2 内左下方位置的那些分离技术。即膜分离、色谱分离、超临界萃取、场分离、亲和分离、液膜分离等。可以分为三类:

(1) 对传统分离过程或方法加以变革后的分离技术,如基于萃取分离的超临界萃取、液膜萃取、双水相萃取,基于吸附分离的色谱分离技术等;

(2) 基于材料科学的发展形成的分离技术,如反渗透、超滤、渗透蒸发等膜分离技术;

(3) 膜过程与传统分离技术相结合形成的分离技术,如膜蒸馏、膜基吸收、膜基萃取、膜亲和、超滤以及膜反应器等。

科学技术的发展为传统技术的发展、更新提供了可能的途径和应用的天地。如溶剂萃取是应用很广也很早的一种分离技术,在核燃料的提取、分离、纯化,生物质的分离提纯等都有应用,但缺点是有机萃取会使某些物质失活,且残留在药物及食品中的有机溶剂往往难以脱除,造成污染。

20 世纪 60 年代出现超临界萃取和双水相萃取等新型萃取过程,具有溶剂无毒性、易脱除,且保持生物活性等优点而在生化制药、食品等领域得到应用,研究进一步深入。

随着工业的发展,三废污染严重,特点是排放量极大、浓度极低的物料难用传统方法分离。若用有机溶剂萃取含金属离子的废水,溶剂和废水的比例高达 1:1,且溶剂再生困难;而液膜萃取则集萃取和再生于一体,传质比表面积大,膜厚薄,且可利用化学反应和载体促进传质,甚至可以使溶质从低浓度向高浓度扩散,具有非常高的选择性和传质速度。如以 NaOH 为内相的乳化液膜进行含酚废水脱酚,几分钟内即可将废水内酚含量降低到排放标准以下。所以该法在

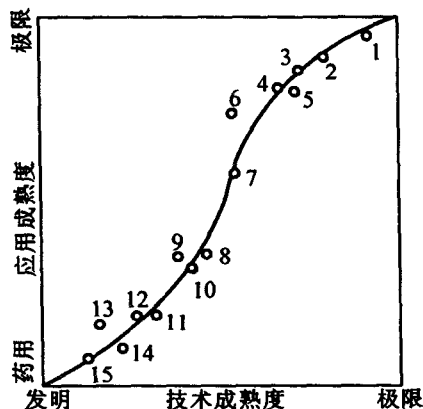


图 1-2 分离过程发展现状

1—精馏;2—吸收;3—结晶;4—萃取;5—共沸(或萃取)精馏;6—离子交换;7—吸附(气体进料);8—吸附(液体进料);9—膜(液体进料);10—膜(气体进料);11—色层分离;12—超临界萃取;13—液膜;14—场感应分离;15—亲和分离

废水处理、湿法冶金、石油化工等领域得到重视和研究。

这些新型萃取过程与溶剂萃取相比,主要差别是萃取剂改变了,但基本原理、所用萃取设备,及过程的计算、设计方法等与基本溶剂萃取相似。从原理上说都是利用组分在两相的分配差进行分离。但由于所用萃取剂及被萃取组分的物理化学性质上的差别,塔内的流体力学和传质性能各有独特之处,除考虑热力学外(可能性、能否分)还要有动力学方面的考虑即分离速度(可行性),分离的速度决定于设备的传质性能,因此这些新型萃取过程传质及流体力学性能的研究是从实验研究走向工业生产的关键之一。

泡沫分离是一种新型分离技术,它具有独特的优点,在常温下可分离稀溶液中微量浓度(1.0×10^{-6})的组分,其分离率可达90%以上,解决了在浓度为 10^{-6} 级的大量稀溶液中回收贵金属、稀有金属或除去有毒物质等传统分离方法所无能为力的问题。由于泡沫分离具有处理低浓度溶液,提取率高,处理容量大,设备简单,能耗较低,投资相对较少,以及可回收被分离组分和表面活性剂等特点,非常适合原子能工业废水处理并回收其放射性元素钴、锶、铀以及冶金工业废水处理,在水处理领域有广阔的前景。泡沫分离最有经济价值的应用是从照相、电镀和宝石生产废水中回收有价值的组分。泡沫分离是利用组分在气液界面——气泡上的选择吸附进行分离的过程,是表面化学的一种成功应用。浮选作为最早的泡沫分离在选矿工业上得到广泛应用,它可以将氯化钾和氯化钠两种氯化物的晶体进行分离。在上个世纪70~80年代该技术在理论研究和应用开发上都有了新的进展,其分离范围从不溶性固体扩展到可溶性组分,从分离单纯的表面活性物质扩大到金属离子等非表面活性物质。如可对溶液中的金属阳离子、阴离子、蛋白质、染料等进行分离浓缩。

1.3 分离因子

任何分离过程的分离程度都可以用分离因子来反映,分离因子是表征某一分离过程中混合物各组分能达到的分离程度。组分*i*和组分*j*之间的实际分离因子为二组分在产品流1中摩尔分率的比值 x_{i1}/x_{j1} 除以在产品流2中的比值 x_{i2}/x_{j2} ,即

$$\alpha_{ij}^s = \frac{x_{i1}/x_{j1}}{x_{i2}/x_{j2}} \quad (1-1)$$

上式各组分的摩尔分率也可以用相应的质量分数、摩尔流率或质量流率代替。

当某一分离过程的分离因子值远离1时就可达到有效的分离。当 $\alpha_{ij}^s = 1$ 时,组分*i*和组分*j*不能分离;当 $\alpha_{ij}^s > 1$ 时,组分*i*在产品流1中得到浓缩,而组分*j*在产品流2中得到浓缩;当 $\alpha_{ij}^s < 1$ 时,组分*j*在产品流1中得到浓缩而组分*i*在产品流2中得到浓缩。习惯上,通过适当选择组分*i*和组分*j*使得分离因子值大于1。

由其定义可知,分离因子代表了分离过程的总结果,既反映了平衡状态下的各组分含量和传递速率的差异,也反映了分离装置的结构及流动情况的影响。因此,为方便起见,定义一个固有分离因子,用 α_{ij} 表示,以反映被分离体系的固有特性,这是在理想条件下的分离因子。

1.3.1 平衡过程的固有分离因子

对于平衡分离过程,固有分离因子反映的是相际达到平衡状态时,某一组分在两个产品流(或相)中的摩尔分率之比为平衡比 K_i ,即

$$K_i = x_{i1}/x_{i2} \quad (1-2)$$

$$K_j = x_{j1}/x_{j2} \quad (1-3)$$

则平衡分离过程的固有分离因子为

$$\alpha_{ij} = K_i/K_j \quad (1-4)$$

1. 气液系统的固有分离因子

对于气液分离过程, α_{ij} 、 K_i 和 K_j 与蒸气压和活度系数有关。若混合物为理想溶液,即各组分服从拉乌尔定律(Raoult's law) 和道尔顿定律(dalton's law),则

$$p_i = py_i = p_i^0 x_i \quad (1-5)$$

式中 y_i, x_i ——分别为组分 i 在气相和液相中的摩尔分率;

p ——总压;

p_i^0 ——纯液体组分在某一温度下的饱和蒸气压。

这样

$$K_i = y_i/x_i = p_i^0/p \quad (1-6)$$

因此,有

$$\alpha_{ij} = p_i^0/p_j^0 \quad (1-7)$$

从式(1-7)中可知,对于理想气液系统,固有分离因子 α_{ij} 就是相对挥发度,即两组分的蒸气压之比。 α_{ij} 不是液体或蒸气组成的函数,与压力和组成无关,且对温度也不敏感。

在气液分离过程中所遇到的大多数溶液为非理想溶液。在这种情况下,引入液相活度系数 γ_i ,修正式(1-5)

$$p_i = py_i = \gamma_i p_i^0 x_i \quad (1-8)$$

液相活度系数 γ_i 取决于组成。纯组分的活度系数 $\gamma_i = 1$ 。 $\gamma_i > 1$ 时,溶液产生正偏差; $\gamma_i < 1$ 时,溶液产生负偏差。非理想溶液的固有分离因子为

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_i p_i^0}{\gamma_j p_j^0} \quad (1-9)$$

2. 双组分系统的固有分离因子

在双组分系统中只有组分 i 和组分 j , 将 $y_j = 1 - y_i$ 和 $x_j = 1 - x_i$ 代入式(1-1), 得

$$\alpha_{ij}^* = \frac{y_i(1 - x_i)}{x_i(1 - y_i)}$$

如果在双组分气液系统中气液两相平衡, 则可用 α_{ij} 代替上式中的 α_{ij}^* , 并经整理, 得

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{1 + (\alpha_{ij} - 1) x_i} \quad (1-10)$$

苯-甲苯系统接近于服从拉乌尔定律。苯和甲苯在 121 °C 时的蒸气压分别为 300 kPa 和 133 kPa。因此, 在 121 °C 时, 苯-甲苯的固有分离因子

$$\alpha_{BT} = 300/133 = 2.25$$

将 α_{BT} 值代入式(1-10), 得

$$y_B = \frac{2.25 x_B}{1 + 2.25 x_B} \quad (1-11)$$

式(1-11) 给出了苯-甲苯在 121 °C 时所有可能的平衡产物组成之间的关系。

3. 液液系统的固有分离因子

对于有两种互不相溶的液体组成的混合液的平衡(如在液液萃取过程中出现的情况), 可以设想为一个气相与两个液相处于平衡状态, 则将式(1-8) 用于两液相, 得

$$x_{i_1}/x_{i_2} = \gamma_{i_2}/\gamma_{i_1} \quad (1-12)$$

此式为建立于平衡状态时, 液相 1 和 2 组分 i 的摩尔分率之间的关系。对于液液系统中组分 i 和组分 j 的分离过程, 在达到完全平衡时的固有分离因子为

$$\alpha_{ij} = \frac{x_{i_1}/x_{j_1}}{x_{i_2}/x_{j_2}} = \frac{\gamma_{i_2} \gamma_{j_1}}{\gamma_{i_1} \gamma_{j_2}} \quad (1-13)$$

由上式可知, 要使液液系统中两组分离, 即 $\alpha \neq 1$, 液液平衡过程一定涉及非理想溶液, 即 $\gamma \neq 1$ 。因此, α_{ij} 将取决于液液系统的组成, 除非两相中 i 组分都很稀, 使得活度系数基本保持不变。

4. 固液系统的固有分离因子

固液平衡分离过程的分离因子有可能是有限值, 也经常趋于无穷大, 如间甲酚-对甲酚系统, 当液体中间甲酚的摩尔分数 $x_{\text{间甲酚}} = 0 \sim 0.4$ 时, $\alpha_{\text{间甲酚-对甲酚}} = \infty$; 当 $x_{\text{间甲酚}} = 0.4 \sim 0.9$ 时, $\alpha_{\text{间甲酚-对甲酚}} = \text{有限数}$; 而当 $x_{\text{对甲酚-间甲酚}} = 0.9 \sim 1.0$ 时, $\alpha_{\text{间甲酚-对甲酚}} = \infty$ 。

对于蒸发法海水淡化过程, 目的是将水和盐分开, 其平衡分离因子即相对挥发度为

$$\alpha_{WS} = \frac{y_W x_S}{x_W y_S} \quad (1-14)$$

式中, 下标 W 指水, S 指盐。

由于在蒸发过程中盐类是不挥发的, 即 $y_S = 0$, 而其它三个摩尔分数就为有限数, 因此,

α_{ws} 必趋于无穷大,即蒸发出来的水中没有盐。

从液体中吸收单独某种溶质时,其分离因子也几乎为无穷大。

1.3.2 速率控制过程的固有分离因子

1. 气体扩散的固有分离因子

设有一个简单的气体扩散过程(如图 1-3),分离介质为一多孔隔层(可以是一块具有许多微孔的烧结金属板),左侧为待分离的气体混合物,右侧为产品。隔离层两侧需要维持一定的压力梯度,即进料侧的压力远大于产品侧的,使得左侧混合物中的产品组分有可能以分子流的形式向右穿过隔离层。

若隔离层中的空隙足够小,且气体压力足够低时,则气体分子的平均自由程将大于微孔尺寸。这时,其分子通量符合 Kundson 流动,即此通量可用下式计算

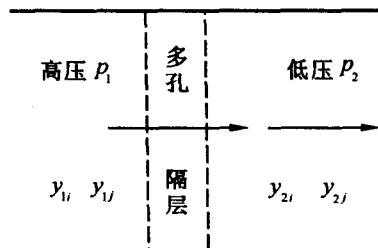


图 1-3 气体扩散过程

$$N_i = \frac{a(p_1 y_{1i} - p_2 y_{2i})}{\sqrt{M_{ii} T}} \quad (1-15)$$

式中 N_i ——组分 i 通过隔离层的通量;

p_1, p_2 ——分别为高压侧和低压侧的压力;

y_{1i}, y_{2i} ——分别为组分在高压侧的和低压侧的摩尔分率;

T ——温度;

M_{ii} ——组分 i 的相对分子质量;

a ——只决定于隔离层结构的几何因子。

假定通过传递过程,扩散的组分都已到达低压侧,而高压侧进料的组分保持不变,则这一过程可用下式描述

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{y_{2i}}{y_{2j}} \quad (1-16)$$

为方便起见,再假定 $p_2 \ll p_1$,则由上两式得

$$\alpha_{ij} = \frac{y_{2i} y_{1j}}{y_{2j} y_{1i}} \quad (1-17)$$

由上式可见,气体扩散过程的固有分离因子与组成无关,直接可用组分的相对分子质量计算得到。例如,用气体扩散法从 $U^{238}F_6$ 分离 $U^{235}F_6$ 时的固有的分离因子为

$$\alpha_{235-238} = \sqrt{352.15/349.15} = 1.0043$$

因此, U^{235} 较 U^{238} 优先通过隔离层而分离(铀同位素是以铀的六氟化物的形式来分离的)。

2. 反渗透的固有分离因子

对于速率控制过程,在不甚了解隔离层内的传递机理时,分离因子只能通过实验测定。现以海水淡化的反渗透过程作为例子,讨论反渗透过程的固有分离因子。

Merten(1996)发现水和盐透过膜的通量可有下列两式描述

$$N_w = k_w(\Delta p - \Delta\pi) \quad (1-18)$$

$$N_s = k_s(C_{s_1} - C_{s_2}) \quad (1-19)$$

式中 N_w, N_s ——分别为水和盐透过膜的通量($\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$);

Δp ——膜两侧的压差;

$\Delta\pi$ ——膜两侧溶液的渗透压差;

C_{s_1}, C_{s_2} ——膜两侧的盐浓度;

k_s, k_w ——常数,决定于膜的结构和盐的性质。

若膜的渗透率不高($C_{s_1} > C_{s_2}$),又 C_{s_1} 以 mol/L 表示,水的摩尔密度 ρ_w 以 mol/L 表示,则由上面两式的膜的分离因子为

$$\alpha_{w-s} = \frac{C_{s_1} C_{w_2}}{C_{s_2} C_{w_1}} \approx \frac{N_w C_{s_1}}{N_s \rho_w} = \frac{k_w(\Delta p - \Delta\pi)}{\rho_w k_s} \quad (1-20)$$

其中 α_{w-s} 数量级总是在 10 或 10 以上。

膜的制备方法及其性质对膜的分离因子有很大影响。根据上式,可以通过在固定 Δp 和 C_{s_1} 的条件下做实验,比较不同膜的分离因子的大小。用同样的方法制备的膜,其标准差约为 12%。

1.4 分离原理

对于待分离的混合物而言,各组分之间在物理、化学性质上的差异将导致在分离操作中具有不同的平衡状态或传质速率,因此可达到彼此分离的目的。这些性质包括以下两个方面。

1.4.1 物理性质

重力、离心力、筛分、状态变化、相平衡、粘度、扩散、热扩散、电泳、电渗析、磁化。

1.4.2 化学性质

化学平衡、反应速率、激光激发、离子化。

利用待分离混合物各组分之间性质差异所进行的分离过程,可以是单一因素单独作用的结果,也可以是多种因素共同作用的结果。

1.5 分离过程中的物理力

分子是保持物质基本化学性质的最小微粒,分子的性质由分子结构决定,分子结构通常包括:分子的空间构型、化学键(共价键、离子键、金属键、配位键)和分子间的范德华引力。分子间力是一类比化学键弱得多的作用力,是电中性的原子或分子间的非化学键式的相互作用和吸引力,是决定物质沸点、熔点、汽化热、溶解度和表面张力等物理性质的重要因素。

1.5.1 氢键

氢原子与电负性大的非金属元素(如 F、O、N、Cl、S 等)形成共价键时,由于电子对被强烈吸向后者,使本身在一定程度上“裸露”出来。于是导致该 H 原子能以静电引力作用与另一共价键中的大电负性原子而形成氢键。如在醇、胺和水中就有氢键生成。氢键具有饱和性,其性质基本上属于静电吸引作用,键能通常在 21 ~ 42 kJ/mol 之间,与分子间力的能量差不多,比化学键的键能小得多,氢键的键长较长而键能较小,所以氢键的牢固性比化学键弱得多。

能形成氢键的原子都具有较小的原子半径和未共用电子对。水、乙醇、乙酸等的缔合现象,以及蛋白质和核酸分子的立体结构等都与氢键有关。氢键的存在,一般对化合物的性质有显著的影响,如增高熔点、沸点和溶解度等。分子间的氢键相互吸引力强弱,可用范德华方程中的系数 a 来定性判断

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1-21)$$

a 值越大,分子间的相互吸引力越强。

1.5.2 取向力

当两个极性分子相互作用时,由于固有偶极的同极相斥、异性相吸的原因而产生使极性分子取向作用的力称为取向力,取向力也就是极性分子之间的永久偶极矩之间的静电吸引力,它和分子偶极矩的大小以及温度有关。这种取向力将使偶极分子按异性相吸的形式排成一行。与这种排列相反的是无规则热运动,热运动使吸引力变小,在高温时,热的骚动干扰了取向力,吸引力消失。在中等温度时,基索姆(Keesom)应用玻耳兹曼(Boltzmann)的统计学,导出了两个偶极子的平均相互作用力为

$$E = -\frac{2}{3} \frac{\mu^4}{s^6} \frac{1}{kT} \quad (1-22)$$

对于异类分子的净吸引力为

$$E = -\frac{2}{3} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{s^6} \frac{1}{kT} \quad (1-23)$$

式中 μ_A, μ_B ——分别为极性分子的偶极矩;

k ——玻耳兹曼常数;

T ——绝对温度;

s ——分子间的距离。

负号表示是一种吸引力,取向力的大小通常在 12 ~ 21 kJ/mol 范围内。

1.5.3 诱导力

当极性分子与非极性分子相互作用时,由于极性分子偶极所产生的电场对非极性分子产生影响,而产生电荷中心位移的力称为诱导力。可见诱导力使极性分子的永久偶极矩在电场作用下对邻近分子进行诱导极化,从而使邻近分子产生一个诱导偶极矩。诱导作用的大小取决于非极性分子的极化率 α ,具有大而易变形电子云的分子其极化率就大。德拜(Debye) 提出以下方程计算异类分子和同类分子的诱导力

$$E = \frac{\alpha_A \mu_B^2 + \alpha_B \mu_A^2}{s^6} \quad (1-24)$$

$$E = \frac{2\mu^2 \alpha}{s^6} \quad (1-25)$$

式中 μ_A, μ_B ——分别为极性分子 A、B 的偶极矩;

α_A, α_B ——分别为非极性分子的极化率。

诱导力通常在 6 ~ 12 kJ/mol 范围内。

1.5.4 色散力

色散力是在非极性分子间产生瞬时偶极作用而引起的一种分子间力,非极性分子无偶极,但由于电子的运动,瞬时电子的位置使得原子核外的电荷分布对称发生变化,正负电荷重心发生瞬间不重合,产生瞬间偶极矩而使周围分子极化,被极化的分子反过来加剧瞬时偶极变化幅度,产生色散力。其又称伦敦(London) 力。伦敦指出对一类分子,其色散力为

$$E = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_A \alpha_B}{s^6} \left(\frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \right) \quad (1-26)$$

对同类分子,其色散力可简化为

$$E = -\frac{3}{2} \frac{I_A \alpha_A^2}{s^6} \quad (1-27)$$

式中 I_A, I_B ——分别为分子 A、B 的电离能;

α_A, α_B ——分别为分子 A、B 的极化率;

s ——分子间的距离。

无论是色散力还是取向力或是诱导力,其大小均与分子间距离的 6 次方成反比,因此只有