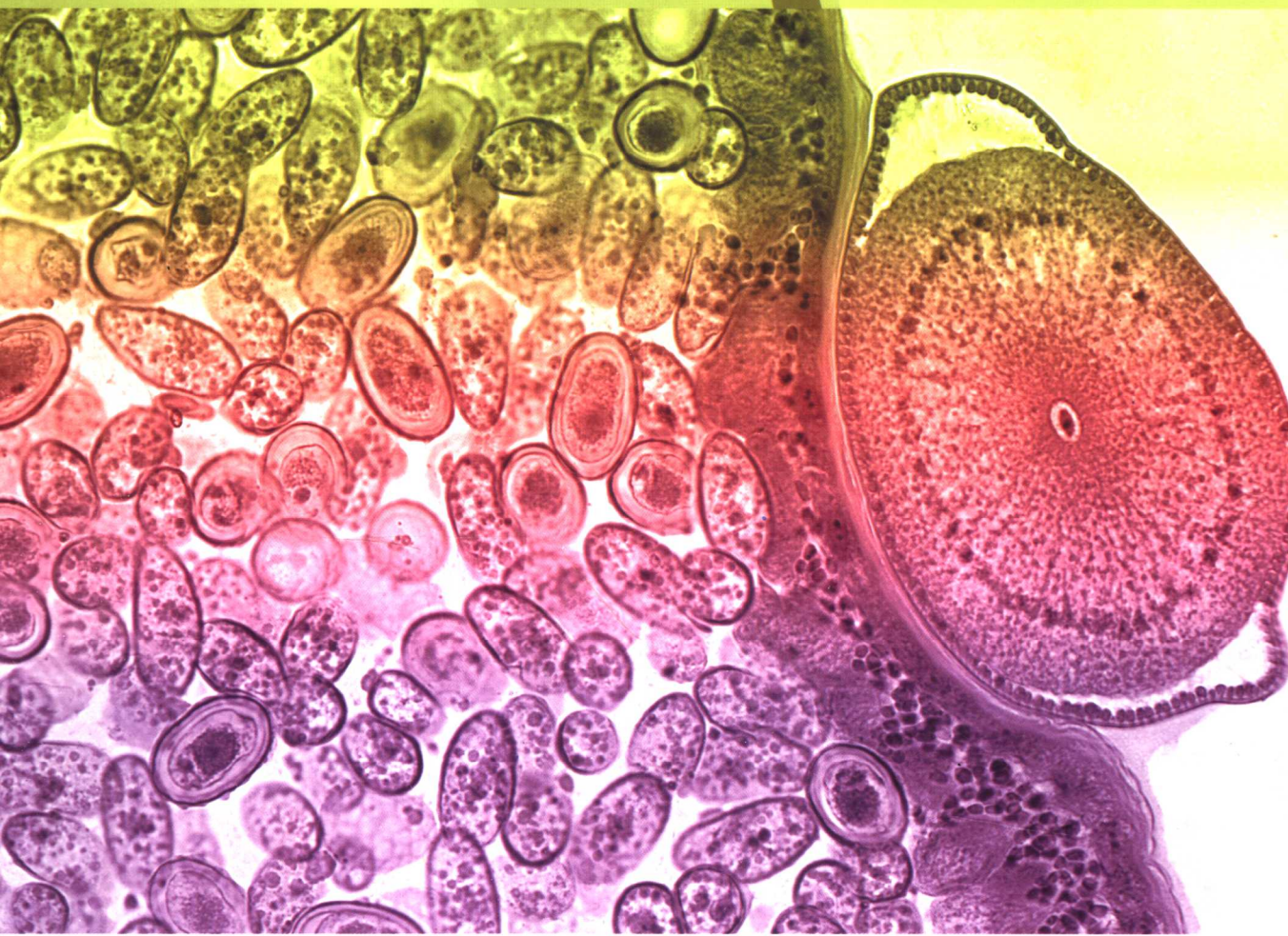




膜分离的工程与应用

冯翥 编著

MOFENLI DE GONGCHENG YU YINGYONG



中国轻工业出版社

膜分离的工程与应用

冯 翥 编著

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

膜分离的工程与应用/冯翥编著. —北京: 中国轻工业出版社, 2006. 2

ISBN 7-5019-5211-6

I. 膜… II. 冯… III. 膜-分离-化工过程
IV. TQ028.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 150260 号

责任编辑: 白洁 姚怀芝 责任终审: 劳国强 封面设计: 刘鹏
版式设计: 马金路 责任校对: 李靖 责任监印: 胡兵

出版发行: 中国轻工业出版社(北京东长安街6号, 邮编: 100740)

印刷: 天津市蓟县宏图印务有限公司

经销: 各地新华书店

版次: 2006年2月第1版第1次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 13

字数: 300千字

书号: ISBN 7-5019-5211-6/TS·3026

定价: 26.00元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-85119817 65128898 传真: 85113293

网址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

50350K1X101ZBW

前 言

虽然人类早在 18 世纪就观察到膜现象的存在,并且在 20 世纪初就合成了可供分离用的人工膜,但膜分离技术仍属于一门新兴的高科技。这首先是因为人们对膜分离机理的认识有赖于化工热力学的发展,其次是因为膜分离的生产能力——即通量相对而言较低,在很大程度上阻碍了这项分离技术的工业应用,最后还因为膜分离的真正工业应用需要诸多学科有关知识的综合运用。

自从 20 世纪 60 年代 Loeb 和 Sourirajan 发明了用于海水脱盐的不对称膜,使膜分离技术在通量达到工业实用的水平以来得到了快速的发展,各种新型的膜材料、膜工艺、膜分离装置和膜分离应用不断涌现,膜技术从实验室到工业应用的周期越来越短。这一快速发展的背景是膜技术具有操作条件温和、易于控制和能耗低等几大优点,从而成为重要的分离手段之一。据统计,世界膜市场的年增长幅度为 10%~20%,还有进一步加快的趋势。可以预料,随着人们对分离要求的提高和环保意识的增强,膜分离作为高效、低能耗、高精度、低污染的分离技术,将会有更快的发展。

我国对膜技术的研究起步于 20 世纪 60 年代,在历次五年计划中,膜分离技术的研究一直是攻关项目。经过 40 年的发展,已有一大批成果实现了产业化,形成了我国自己的膜产业。其中,微滤、超滤和电渗析膜产品占据了中、低档市场,具有一定的优势;有关膜分离技术的研究覆盖范围广泛,几乎涵盖了当前世界上所有的前沿课题,一些成果达到国际先进水平。另外,随着我国经济日益开放,国外先进的膜技术涌入中国,一些著名的膜生产商纷纷在中国开设办事处或寻找代理商,与国内膜工业的交流不断增加,对国内膜产业也是有利的推动。

膜技术的生命力在于工业应用。因此,随着膜技术应用的日益广泛,有关膜技术应用的工程问题就显得越来越重要。工程问题主要包括膜分离设备的设计优化和膜分离过程的设计优化两大主题,而解决这两大主题的工具都是衡算方程、传递速率方程、相似和类比方法、以及与实验相结合的半经验方法等化学工程中常用的方法。这些方法明显有别于研究膜分离机理的热力学方法,而更着眼于工程实用。

本书的目的在于向读者介绍已在工业上应用的一些膜分离操作,重点介绍这些膜分离操作的工程基础、过程的工程模型,并以过程的优化为主要目的。书中的大部分内容是作者十几年来向硕士研究生讲授膜分离操作课程的教案,并参阅了中外有关的著作。尽管有这些年教学的积累,在编写时仍深感编写的过程犹如再学习和再消化的过程。希望本书能作为教学和工程技术参考书,起一点微薄的作用。

作者

2005 年 10 月

目 录

第 1 章 传质分离过程概论

1.1 分离过程综述	(1)
1.2 常见分离过程	(2)
1.2.1 分离程度的表示	(2)
1.2.2 平衡分离过程	(2)
1.2.3 反应分离过程	(3)
1.2.4 场分离过程	(4)
1.3 描述传递过程的常规方法	(7)
1.3.1 分离过程设计和优化的一般方法	(7)
1.3.2 总衡算方程	(8)
1.3.3 微分衡算方程	(8)
1.3.4 对流传递	(10)
1.3.5 传质理论	(11)
1.4 多组分扩散传质	(13)
1.4.1 多元体系中的 Fick 定律	(13)
1.4.2 Maxwell-Stefan 方程	(13)
1.4.3 Maxwell-Stefan 方程的解	(14)
1.4.4 Maxwell-Stefan 扩散系数和传质系数	(15)
1.4.5 Maxwell-Stefan 方法与 Fick 方法的比较	(16)
1.4.6 有效扩散系数模型	(17)
1.5 多孔介质中的扩散	(18)
1.5.1 自由扩散、努特逊扩散和表面扩散	(18)
1.5.2 多孔介质中的主体扩散和 Knudson 扩散	(20)
1.5.3 多孔介质中的黏性流动	(21)
1.6 分离方法的选择	(22)
参考文献	(23)

第 2 章 膜分离过程导论

2.1 膜分离过程发展简史	(24)
2.1.1 历史回顾	(24)
2.1.2 我国的膜技术发展	(25)
2.1.3 膜分离技术的优势	(25)

2.1.4 膜技术的发展趋势	(26)
2.2 膜的结构、材料和特性	(28)
2.2.1 膜的分类和结构	(28)
2.2.2 膜材料	(30)
2.2.3 膜性能的测定	(31)
2.3 膜组件的结构与操作	(33)
2.3.1 膜过程的流动特征	(33)
2.3.2 装配管状膜的组件	(34)
2.3.3 装配板状膜的组件	(39)
2.3.4 膜组件的选用	(41)
参考文献	(43)

第3章 微 滤

3.1 微滤过程概论	(44)
3.1.1 发展概况	(44)
3.1.2 微滤的操作特点	(45)
3.1.3 微滤所用的膜	(46)
3.2 描述微滤过程的模型	(49)
3.2.1 死端过滤的模型	(49)
3.2.2 错流过滤的模型	(50)
3.3 微滤的操作和强化	(54)
3.3.1 不稳定流动强化	(54)
3.3.2 旋转流强化	(54)
3.3.3 周期性反冲强化	(54)
3.3.4 膜的改善	(54)
3.4 微滤在工业中的应用	(55)
3.4.1 生物医药工业	(55)
3.4.2 饮用水的净化	(56)
3.4.3 饮料工业	(56)
3.4.4 电子工业	(57)
3.4.5 制糖工业	(57)
3.4.6 乳品工业	(58)
3.4.7 微滤的经济性和发展前景	(58)
参考文献	(59)

第4章 超 滤

4.1 超滤过程概论	(61)
4.1.1 超滤的发展概况	(61)

4.1.2 超滤的分离范围·····	(61)
4.1.3 超滤的操作特点·····	(62)
4.1.4 超滤所用的膜·····	(62)
4.2 超滤的数学模型·····	(63)
4.2.1 过滤曲线·····	(63)
4.2.2 压差-通量曲线·····	(63)
4.2.3 孔流模型·····	(64)
4.2.4 扩散模型·····	(65)
4.2.5 覆盖层模型或阻力模型·····	(68)
4.2.6 渗透压模型·····	(69)
4.3 超滤操作·····	(70)
4.3.1 微滤和超滤的操作方式·····	(70)
4.3.2 间歇操作计算·····	(71)
4.3.3 稀释过滤(Diafiltration)·····	(72)
4.3.4 影响通量的因素和提高滤液通量的措施·····	(72)
4.4 超滤在工业中的应用·····	(77)
4.4.1 杀菌和饮用水生产·····	(78)
4.4.2 纯水制备·····	(79)
4.4.3 废水处理·····	(79)
4.4.4 乳制品工业的应用·····	(82)
4.4.5 食品工业的应用·····	(84)
4.4.6 生物工业上的应用·····	(86)
参考文献·····	(88)

第5章 反 渗 透

5.1 反渗透的原理·····	(90)
5.1.1 反渗透的发展概况·····	(90)
5.1.2 渗透压与反渗透现象·····	(90)
5.1.3 反渗透所用的膜·····	(92)
5.1.4 影响反渗透的因素·····	(93)
5.1.5 反渗透设备·····	(94)
5.2 反渗透过程的数学模型·····	(96)
5.2.1 通过浓差极化层的传递·····	(96)
5.2.2 膜内的传递——优先吸附毛细管流动模型·····	(97)
5.2.3 膜内的传递——溶解-扩散模型·····	(98)
5.3 反渗透的应用·····	(101)
5.3.1 海水和苦咸水的淡化·····	(102)
5.3.2 纯水制备·····	(106)

5.3.3 污水处理	(106)
5.3.4 食品工业中的应用	(107)
参考文献	(109)

第6章 纳 滤

6.1 纳滤过程概论	(112)
6.1.1 纳滤的发展史和特点	(112)
6.1.2 纳滤膜的性能及其影响因素	(113)
6.1.3 Donnan 效应	(116)
6.2 预测纳滤膜分离特性的模型	(117)
6.2.1 不可逆过程分析	(117)
6.2.2 电荷模型	(117)
6.2.3 细孔模型	(118)
6.2.4 静电排斥和立体阻碍模型	(119)
6.2.5 氨基酸的分离	(119)
6.3 纳滤的应用	(120)
6.3.1 废水处理	(120)
6.3.2 食品工业	(121)
6.3.3 生物工业	(121)
参考文献	(122)

第7章 渗 透 汽 化

7.1 渗透汽化的原理	(126)
7.1.1 概述	(126)
7.1.2 分离选择性的表示	(127)
7.1.3 渗透汽化用的膜	(127)
7.1.4 渗透汽化的操作方法	(131)
7.1.5 渗透汽化的特点	(131)
7.2 渗透汽化中的传质	(132)
7.2.1 渗透汽化中的相平衡	(132)
7.2.2 渗透汽化的传递机理	(133)
7.2.3 组分在膜内的溶解	(133)
7.2.4 组分在膜内的渗透	(136)
7.2.5 从液相主体通过边界层的扩散	(138)
7.2.6 穿膜传质模型	(139)
7.2.7 渗透汽化中的传热	(140)
7.2.8 影响渗透汽化的因素	(141)
7.3 渗透汽化的模型和计算	(143)

7.3.1 渗透汽化组件中的梯度	(143)
7.3.2 液相全混流模型	(143)
7.3.3 错流柱塞流模型	(144)
7.3.4 平衡级联模型	(147)
7.4 渗透汽化的应用	(148)
7.4.1 有机物的脱水	(148)
7.4.2 水中有机物的脱除	(150)
7.4.3 有机化合物的分离	(151)
7.4.4 渗透汽化与精馏的比较	(152)
参考文献	(153)

第8章 电 渗 析

8.1 电渗析技术概述	(155)
8.1.1 电渗析技术的发展史	(155)
8.1.2 电渗析过程的原理	(155)
8.1.3 电极反应	(157)
8.1.4 电渗析过程的特点	(157)
8.1.5 离子交换膜	(157)
8.1.6 特殊的电渗析操作	(159)
8.2 电渗析中的传递	(161)
8.2.1 基本概念	(161)
8.2.2 双电层理论	(162)
8.2.3 Donnan 膜平衡理论	(162)
8.2.4 能斯特 - 普朗克扩散学说	(163)
8.2.5 电渗析中的浓差极化	(165)
8.2.6 极限电流密度	(166)
8.2.7 影响极限电流密度的因素	(166)
8.3 电渗析装置与操作	(167)
8.3.1 电渗析器的构造	(167)
8.3.2 电渗析器的组装	(169)
8.3.3 电渗析的操作方式	(170)
8.4 电渗析设计计算	(170)
8.4.1 操作参数的确定	(170)
8.4.2 MIT 和 SRTI 的放大方法	(172)
8.5 电渗析的应用	(176)
8.5.1 海水和苦咸水的淡化	(176)
8.5.2 海水浓缩制食盐	(177)
8.5.3 废水处理	(177)

8.5.4 食品工业	(178)
参考文献	(179)

第9章 膜分离过程的设计和优化

9.1 膜分离过程设计和优化的原则与方法	(181)
9.1.1 组件中的流体流向	(181)
9.1.2 膜组件设计与优化的原则和方法	(182)
9.2 膜分离过程模型的若干实例	(183)
9.2.1 管式膜内层流下的切向流	(183)
9.2.2 内压式反渗透组件的模拟	(185)
9.2.3 外压式中空纤维反渗透膜组件的模拟	(187)
9.2.4 板式膜分离过程的模拟	(188)
9.2.5 螺旋式组件的设计和优化	(189)
9.2.6 纳滤的模拟——修正的 Spiegler - Kedem 模型	(190)
9.2.7 稀释过滤(Diafiltration)	(191)
9.3 组件的排布和连接	(192)
9.3.1 并联与串联	(192)
9.3.2 组件的排布	(192)
9.4 膜过程的级联	(193)
9.4.1 平衡级	(193)
9.4.2 平衡线	(194)
9.4.3 操作线	(195)
参考文献	(197)

第1章 传质分离过程概论

1.1 分离过程综述

化学工业、医药工业、食品工业等加工工业(也有人称为过程工业)的作用是将天然的资源加工成可消费的产品或其他工业的原料,在国民经济中占有重要的地位。化学工业因其规模大,历史悠久,而成为加工工业的代表。人们对化工工业的研究也最深入、最充分,研究的成果可以很容易地推广到其他加工工业中去。因此,加工工业的技术在很大程度上都是化学工程学的应用。

随着工业的发展,人们发现各种工业生产流程都可以归纳为若干过程的组合(包括循环),由此产生了单元操作的概念。根据传递的本质,通常把单元操作分为动量传递单元操作、热量传递单元操作和质量传递单元操作三大类。不过,这样的分类只是为了研究的方便,实际上许多单元操作兼有两种甚至三种传递。

在林林总总的单元操作中,涉及分离的操作占有突出的地位。早在古代,我国古书《物源》上就有“轩辕臣夙沙作盐”的记载,《世本》上也有“黄帝时,诸侯有夙沙氏,始以海水煮乳煎成盐”的记载,从中可以看出蒸发和结晶两个分离过程的萌芽。以传统的制糖工业为例,从含糖原料(甘蔗或甜菜)中将糖提取出来是固-液萃取(浸取);得到糖汁后进行提纯,先加入石灰乳,再通入二氧化碳(吸收),然后将生成的碳酸钙分离(沉降和过滤);然后进行浓缩(蒸发)得到糖浆;再从糖浆中产生白糖(结晶);最后将白糖分离出来(离心分离)。在整个生产过程中应用的一系列分离技术,都是化学工程中较常见的单元操作。化学工程学的主要任务和目的,就是实现各种各样的分离。

生产中遇到的分离问题是各式各样的,实现分离的技术也有各种各样。可以将待分离物系分为均相混合物和非均相混合物两大类。对于非均相混合物,常用的分离方法是机械分离或称水力学分离,如过滤、沉降、离心分离等。这些分离方法实际上也是基本的方法。对于均相混合物,则必须引入或产生另一相,使之成为非均相混合物后再进行分离。均相混合物的分离一般都属于传质分离过程,并常常伴有动量和热量传递。

大多数传质分离过程的分离基础是被分离组分在两个不同相中的分配,因而这类分离过程被称为平衡分离过程,典型的例子有蒸馏、吸收、萃取等。人们对这类分离的研究是比较充分的,而且还在继续,应用的实践积累较多,理论方面也比较成熟。

另有一类分离过程,是靠不同组分在某种推动力(如压差、电动势差、浓度差)的推动下通过某种介质(如半透膜)的速率不同而达到分离,这类分离过程被称为速率分离过程或场分离过程。沉降、离心分离、电泳、过滤、膜分离、电磁分离等均属这一类分离过程。

随着科学技术的发展,各种新的分离方法不断出现,还有一些分离过程是借助于化学反应来实现分离的,典型的例子是离子交换。在高精度的分离中,很多是利用反应来进行分离的,这些分离过程称为反应分离过程。反应分离过程已成为一类重要的分离方法。

1.2 常见分离过程

1.2.1 分离程度的表示

分离过程是不改变物质的化学组成的物理过程,因此分离的效率一般用产品组成之间的比例关系表示。常用来表示分离效率的指标有两种:一是组分在两相中的浓度之比,用选择性系数表示;二是某组分在经过分离后的两股物流中的分配比例,常用截留率表示。

二元体系的选择性系数可定义为两个组分在两相中的浓度之比,或两个组分的相平衡常数之比:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i}{x_i} \cdot \frac{x_j}{y_j} = \frac{y_i}{1-y_i} \cdot \frac{1-x_i}{x_i} \quad (1-1)$$

x 和 y 分别为两相的浓度。在多元系统中,选取某一重要组分作为基准,称为关键组分,其余组分的选择性系数可能大于 1,也可能小于 1。从式(1-1)可知, α_{ij} 的绝对值比 1 大得越多,分离就越容易。习惯上常使 $\alpha_{ij} \geq 1$ 。特殊情况下, α_{ij} 的值可以趋于无穷(例如蒸发)。

与平衡分离过程相比,速率分离过程的选择性系数的求取要困难得多,而且由于不涉及相平衡,这样定义的选择性系数也无大的意义。实用中常用截留率表达分离的效果,其定义为某一组分 i 被截留的百分率:

$$R_i = \frac{x_{iF} - x_{iP}}{x_{iF}} = 1 - \frac{x_{iP}}{x_{iF}} \quad (1-2)$$

x 可以是摩尔分数、质量分数等。式(1-2)定义的截留率只对组分 i 有效,对其他组分则应采用其相应的截留率来表征。在一个工业流程中,一般是选取一个或几个关键组分,用它们的截留率来代表整个流程的分离性能。

选择性系数或截留率只是表示了分离的质的方面。对分离的量的方面,即分离后物流的流量并未作科学的定义。因此,一个分离操作或分离流程的分离效果还应当用一个或几个表示分离后物流流量的物理量来表征。这一流量通常是通量,即单位时间内单位分离表面积上的流量。在工业实践中也有用处理能力表示的,但它没有同时指出设备的几何尺寸,因而不完整。

1.2.2 平衡分离过程

平衡分离过程的基础是相平衡。对于一个含 n 个组分、 P 个相的系统,当其温度、压力和各组分在各相中的浓度不再变化时,即达到了平衡。一般地,把相平衡定义为各组分在各相中的化学势 μ 或逸度 f 相等:

$$\mu_i^a = \mu_i^b = \cdots = \mu_i^P \quad (i=1,2,3,\cdots,n) \quad (1-3)$$

$$\text{或} \quad f_i^a = f_i^b = \cdots = f_i^P \quad (i=1,2,3,\cdots,n) \quad (1-4)$$

相平衡从热力学的角度阐明了分离能够进行的程度,同时也指出了相平衡分离进行的限度。在诸种物态中,气相与气相之间,以及气相与超临界相之间是不能产生相界面的,液相与超临界相,以及固相与超临界相之间的相平衡关系非常复杂,至今人们对这两类相平衡的认识还很不充分,固相与固相之间也存在相平衡,但是传质速度极为缓慢,无

法用于分离过程。目前研究得较多的是气-液、气-固、液-液、液-固四类相平衡。

通常可以从以下几方面着手来强化分离。

(1) 增大界面面积 平衡分离的传质是在相界面上进行的,传质速率与传质面积成正比,因此增大界面面积是强化传质的有效途径。在相平衡分离操作中,总是设法减小分散相粒子的粒度。例如,用鼓泡装置或喷射装置产生大量的小气泡或小液滴,用机械破碎方法减小固体物料的粒度,或者切成一定几何尺寸的碎片等,都是工业上应用较为成熟的例子。

(2) 充分利用相平衡 相平衡是一种理想状态,实际状态只能趋近平衡。因此,将达到相平衡的分离级称为理论级,将实际分离级称为实际级,实际级与理论级之比称为级效率。级效率的提高是分离操作研究的永恒主题,是从事分离科学的技术人员孜孜不倦追求的目标。

当涉及多股物料的分离时,根据热力学原理,不应将物料混合后再分离,而应将各股物料分别加在设备内浓度相对应的位置,这也是平衡原理的应用实例。

(3) 多级操作 根据平衡原理,使混合物和与之发生平衡的另一相呈逆流流动,可以充分利用浓度差推动力。典型的实例是萃取,为达到同样的分离效果,多级逆流萃取比单级萃取经济得多。精馏塔也是多级分离的实例。众所周知,单级平衡蒸馏是达不到分离的。

平衡分离设备的生产能力和分离级数两者决定了设备的大小。一般情况下,平衡分离设备的分离级数是最重要的设计参数,而生产能力与分离级数无关。例如板式蒸馏塔,其塔板数是最重要的参数,而塔径则由生产能力和气体空塔速度(实际上是流体力学条件)决定。

平衡分离操作是最常用的分离方法。常见的气-液相平衡分离操作有:吸收、解吸、蒸发、蒸馏;液-液相平衡分离操作有萃取;气-固相平衡分离方法有:气-固吸附、升华等;液-固相平衡分离操作有:液-固吸附、结晶、浸取等,都是工业上应用较为成熟的操作。

1.2.3 反应分离过程

利用化学反应进行分离的应用已有相当长的历史,但是明确提出反应分离过程的概念则是比较晚的。能用于分离的反应有可逆反应、不可逆反应和分解反应三类。可逆反应需要利用液体或固体反应体,在反应达到平衡后还要进行逆向反应,使反应体再复活。在不可逆反应中,需要将反应产物分离,应选择特别的分离方法,与反应过程组合应用。至于有机物的分解反应,一般分解为气体和水。如果气体是无害的,就可以直接排放。另一种分解反应是利用微生物进行分解,这是能耗很低的过程。

能够对所分离的组分进行选择性地可逆反应的物质称为可逆反应体,一般为液体或固体。若为液体,则过程可以是化学吸收、化学萃取等;若为固体,则有离子交换等。

在不可逆反应分离中,比较常见的是反应结晶。这种分离方法与前述的结晶法大体相同,先使某些反应体与溶解于水中的物质发生反应,形成结晶,再将结晶分离。

如果反应体与气体中某组分发生反应而结晶,这样的过程可以称为化学吸收,也可以称为反应晶析。利用这种方法进行分离,一般是反应体不再回收,故均采用廉价的物质作为反应体。

水溶液中的高价金属离子与 OH^- 离子的溶度积很小,很容易沉淀。利用这一特点,

常用 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等作为中和剂,加入到含金属离子的水溶液中,将金属离子沉淀下来。用石灰和熟石灰进行中和的优点是它们本身即可成为晶核,使沉降物密度增大,有利于沉降分离。

分解反应分离是利用分解反应使有害物质分解为无害物质而除去的方法,这种方法多数需要使用催化剂。

1.2.4 场分离过程

粒子在各种物理场中会受到场力的作用而发生移动,利用这一特性实现分离的操作不涉及相间的平衡,常称为速率分离过程或场分离过程。

场分离的基础是粒子的迁移速度差,因此,产生速度差的场强成为分离中的重要因素。这里所指的粒子可以是很小的质点。粒子在各种场中受到的力大致有质量力、浮力、阻力、库仑力和化学势力等。在诸力的作用下,粒子发生迁移,不同组分粒子的迁移速度差是分离的基础。为达到有效的分离,必须有相当的迁移速度差,如果速度差太小,就无法实现分离。另一方面,即使有足够的速度差,若速度太小,实现分离所需要的场的面积就很大,使分离失去实用价值。

此外,分离所需的能量是作用力与移动距离的乘积。若想减少能耗,就要尽量使用较小的力,尽量缩短移动的距离,而后者等价于使场的几何厚度变薄,这就是膜的概念。利用可以产生速度差的材料构成具有某种机能的非均一场,这就是膜。

1.2.4.1 重力场分离

重力场分离即重力沉降,既是一项常用的分离操作,又是很多分离操作中的重要组成部分。例如蒸馏塔、蒸发器等都要用到重力沉降。重力沉降的原理是基于重力、浮力和阻力的平衡,当此三力的合力为零时粒子的运动速度不变,这一速度称为沉降速度。在大多数场合,沉降在层流下进行,此时的沉降速度由 Stokes 公式给出。

一般的气-固沉降和气-液沉降设备都是按照这一原理设计的。实践证明,这样的设计是可靠的。只是液-固两相间的密度差比较小,液体的黏度又远大于气体黏度,而且固体粒子在液体中形成的悬浮液常常有较高的浓度,使粒子间互相干扰,成为干扰沉降。因此,液-固两相间的分离常常用过滤来实现。

1.2.4.2 离心力场分离

当粒子的直径很小时,沉降速度将很小,难以达到所希望的分离程度。为强化沉降,可以将粒子置于离心力场中,使沉降速度大大增加,这就是离心沉降。旋风分离器和旋液分离器就是这样的设备,分别用于气-固分离和液-液分离或液-固分离。

离心力场与重力场的场强之比称为分离因素,实际上也就是离心沉降速度与重力沉降速度之比。不过这里计算的只是离心沉降速度的径向分量,其轴向分量通常是忽略不计的。

对于液-固体系,更多地用离心分离,即将悬浮液引入一高速旋转的转鼓内进行分离。离心分离设备与旋风分离器的不同之处在于离心分离机的旋转角速度是恒定的,而旋风分离器内气体运动的线速度则可看作是常数。

1.2.4.3 电磁场分离

利用带电粒子在电场中的运动,可以将很小的颗粒除去。在高压直流电场下,气体发

生电离,成为负离子、正离子和自由电子。正离子移向负极并在负极上中和,负离子和电子移向正极即集尘极,在其附近形成负离子屏障。当灰尘进入时,即被荷电而带负电,然后向正极移动而被捕集。这就是静电除尘的原理。

细胞、蛋白质等物质均具有两性,当溶液的 pH 改变时,其荷电性也随之改变。这些带电的粒子处于电场中时发生迁移,不同的蛋白质有不同的迁移速度,这就是电泳分离的原理。电泳有两大类,一类是只用溶液进行的无载体电泳;另一类是使用浸透缓冲溶液的支持物——载体,并以支持物命名的载体电泳。电泳可以用于蛋白质的分析鉴定,也可以用于小规模的分选,但大规模的工业电泳尚未见,可能与其成本高有关。

1.2.4.4 筛分

当粒子处于非均一场中时,其行为取决于粒子的大小和场的特性。设非均一场由间隔为 b 的平行棒形成,直径为 d_p 的粒子在场中受力 F 的作用而运动。若 $d_p \ll b$,粒子的运动几乎是自由运动,可以认为与粒子在均匀场中的运动无大区别;若 $d_p > b$,粒子即被棒挡住,截留于棒上;若 d_p 略小于 b ,粒子可以运动但受阻碍,运动情况介于上述两者之间。位于筛面上的粒子的运动就是上述的情况,上述的棒就是筛条。粒子在筛条上的运动从本质上说是机械运动,可以用分析机械运动的方法对其进行分析。筛分常用于粒子的分级,是一种简单的物理分离过程。

1.2.4.5 过滤

用多孔介质构成的障碍物使固体粒子从流体中分离的操作即为过滤,它是液-固分离中最常用的操作,可以在重力下进行,也可以在压差下进行,还可以在离心力场下进行。用作过滤介质的可以是滤布、金属丝网、多孔固体、颗粒形成的床层或膜。

常规的饼层过滤可以看作是流体流过粒子床层的流动,用 Ergun 方程描述:

$$\frac{\Delta p_b}{L} = 4.17 \frac{a^2(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \mu u + 0.29 \frac{a(1-\epsilon)}{\epsilon^3} \rho u^2 \quad (1-5)$$

当 $Re_p < 10$ 时, Ergun 方程右侧第二项与第一项相比较小,可以忽略,则得到著名的 Kozeny 方程,相当于将式(1-5)中右边第一项的常数改为 5。

$$\frac{\Delta p_b}{L} = \frac{5a^2(1-\epsilon)^2 \mu u}{\epsilon^3} \quad (1-6)$$

由此出发可以推得表示滤液通量的过滤基本方程,进一步根据操作方式积分就得到描述滤液量随时间变化关系的过滤方程,它是过滤计算的基础。

1.2.4.6 微滤(Microfiltration,简称 MF)

当过滤分离的粒子直径为 $0.1 \mu\text{m}$ 数量级时,称为微滤,有时也称为精密过滤。在此数量级可以截留的粒子有:淀粉、细菌、血液细胞等。微滤的推动力为膜两侧的压差,分离机理主要是筛分,均与常规过滤相同。

微滤是最早应用的膜技术,其历史可以追溯到 19 世纪中叶。1925 年德国 Sartorius 公司成为世界上首家生产膜的公司。早期的微滤膜大多以醋酸纤维素或硝基纤维素为材料,近年来开发了其他有机高分子材料,如聚氯乙烯、聚酰胺、聚丙烯、聚碳酸酯、聚丙烯腈等,性能优于纤维素类材料。

1.2.4.7 超滤(Ultrafiltration,简称 UF)

当孔径进一步减小至 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{m}$ 数量级时,即称为超滤。超滤可用于截留 DNA、

病毒、蛋白质等。由于这些被分离的粒子不再能视为刚体粒子,实践中不再用孔径来表征超滤膜的分离性能,而是用“切割相对分子质量”MWCO(Molecule Weight Cut Off)或简称“切割分子量”。一般超滤膜的 MWCO 值为 1 000~100 000。超滤的推动力也是压差,一般认为其分离机理以筛分为主。

超滤技术是在 20 世纪 70 年代发展起来的,所用的膜材料与微滤大体相同,但大多为不对称膜或复合膜。近年的发展趋势主要是无机超滤膜的开发和应用。

1.2.4.8 渗透汽化(Pervaporation,简称 PV)

利用混合液中各组分在通过特定膜时的速率不同而实现分离,且组分在通过膜的同时发生相变,成为气体。渗透汽化的推动力是化学势差。渗透汽化的工业应用实例并不多,目前主要用于分离恒沸物或沸点十分接近的体系。

1.2.4.9 渗析、气体渗透、反渗透

将一张半透膜置于两种溶液之间,会出现双方溶液中的大分子原地不动(宏观上)而小分子溶质透过膜进行交换的现象,称为透析或渗析(Dialysis)。透析现象是 1854 年 Graham 首先发现的,这是最早发现和研究的膜分离过程。透析可以看作是在浓度梯度作用下,溶质通过膜进入另一侧的溶液,从而与原溶液分离的过程。其推动力为浓度差。透析的过程缓慢,选择性不高,工业上很少应用,目前多用于医疗中,典型的实例是肾透析和血液透析。

气体渗透(Gas Permeation)又称气体膜分离,是利用混合气体中各组分在压力下通过膜的速度不同而使混合气体分离的操作,其推动力是压差,最重要的应用是空气中氧和氮的分离。1979 年美国 Monsanto 公司研制成功 Prism 中空纤维膜分离设备,使气体渗透迅速走向工业应用。目前世界上已有 20 多家公司生产膜法气体分离装置,应用于石油、化工、天然气生产等领域。

在溶液侧施加超过渗透压的压强,使溶剂分子(主要是水)通过半透膜而与溶液分离,这一过程称为反渗透(Reverse Osmosis,简称 RO)。反渗透的推动力也是压差,且比超滤大得多。反渗透膜都是亲水性膜,主要是醋酸纤维素和芳香酰胺两大类。典型的应用是海水和苦咸水的淡化,进一步的应用包括溶液的浓缩等。

1.2.4.10 凝胶电泳和电渗析(Electrodialysis,简称 ED)

在电场中的带电粒子会发生移动而分离,这是电泳的基本原理。可是电能会转化成热能,使溶液温度升高,同时产生对流,对流的混合作用又使分离的效果下降。为避免这一现象,使电泳在不产生对流的介质中进行,称为载体电泳。

可以用作载体的介质有两大类,一类是凝胶物质,另一类是膜。由此产生了凝胶电泳和电渗析。凝胶电泳多用于分析测定和实验室内的小规模分离,有关凝胶电泳的分析方法已经比较成熟。

电渗析是 20 世纪 50 年代发展起来的膜分离过程,它以电位差为推动力,利用离子交换膜的选择透过性,从溶液中脱除或富集电解质。电渗析的选择性主要取决于离子交换膜,它以聚合物为基体,接上可离解的活性基团而成,能使一种电荷的离子通过,而将另一种电荷的离子截留。

电渗析主要的应用有海水和苦咸水的脱盐、电解质的浓缩、电解质与非电解质的分离

等,目前的活跃领域是以两极膜为基础的水分解过程。

1.2.4.11 纳滤(Nanofiltration,简称 NF)

一般认为用于分离比超滤更小的粒子或分子,其推动力也是压差。这是一项较新的技术,可视为介于超滤和反渗透之间的分离。纳滤出现于20世纪90年代初,但对其的精确定义至今仍有争议。一般认为它的切割相对分子质量值为200~1 000,主要的应用是小分子间的分离。

1.3 描述传递过程的常规方法

1.3.1 分离过程设计和优化的一般方法

化学工程学的根本任务是对某一过程和设备进行优化和设计。分离操作的开发一般有两类典型方法,一类是逐级放大法,另一类是数学模型法。

逐级放大法是用一系列规模从小到大的设备做试验,以试验结果为依据,对过程的操作条件、设备型式、技术可行性和技术经济效果进行逐级放大,最终确定生产设备的尺寸和操作条件。一般而言,所采用的级数越多,相邻两级间的几何尺寸越接近(即放大倍数越小),放大的结果就越可靠。这是在对过程的内部机理并不很了解时所用的方法,在工程上比较可靠。它不必研究过程的内部规律,也不对过程进行分解,放大过程是外推的,比较费时间,开发周期长,成本也高,而且外推时有一定的风险,所得到的也不一定是最优解。

数学模型法以对过程的深刻理解为基础,将复杂过程分解,应用物理规律建立数学模型,然后用计算机进行分析求解或求数值解,最后用中间试验验证结果的可靠性。其优点是能保证得到最优解,开发和放大的成本较低。不过工程中应用的数学模型形式不宜过于复杂,模型中的待定参数也不宜太多,否则会失去实用意义。模型的准确性取决于对过程的简化是否合理,这就要求工程师对过程的内在规律有尽可能深的了解。

在工业实践中,人们总是尽量采用数学模型法来进行开发和设计,因为这种方法比较合理、科学,结果准确,所需的费用也较低。但由于实际的分离过程常常十分复杂,不容易建立可靠而又合理简化的数学模型,因此在应用上受到限制。

尽管如此,数学模型的应用还是必不可少的。常见的方程有:质量衡算、动量衡算、能量衡算、平衡方程(热力学平衡)、过程速率方程,其中的衡算方程一般是微分形式的,只有在连续稳定过程中才成为代数方程。热力学的平衡关系常常以相间平衡关系的形式给出,而过程速率方程常常是单元操作计算中的难点。

工程技术人员经常应用两种建立数学模型的方法:

(1) 做大量的实验,然后用回归分析方法建立输入参数和输出参数之间的关系,得到一个数学模型。这种方法的实质是将体系看作一个黑匣子,处理的方法较为简单,但有两个缺点:一是试验点的排列必须非常紧密,以保证结论可靠,这样试验量就很大;二是所得到的模型没有丝毫的物理意义,不能进行外推,否则会得出荒谬的结果。

(2) 做一些实验,然后结合过程中出现的物理-化学现象建立模型。这种方法强调从物理意义上理解过程,得到的模型从定性角度看是正确的,外推的风险较小。