

化学工程系列教材

# 化工分离工程

邓 修 吴俊生 编著



上海市研究生教材委员会资助项目

# 化工分离工程

邓 修 吴俊生 编著

科学出版社

2000

## 内 容 简 介

“化工分离工程”是我国高等院校化学工程与工艺专业的一门重要课程。本书编著者经过长时间的教学实践并结合最新成果编写了本书，并在面向 21 世纪的教学改革方面作出了努力。本书在内容上以传质分离过程开发为主线，论述有关的工程问题，如分离方法的选择、分离流程的择优和节能、分离操作和设备的设计计算、分离设备的传质特性和强化以及分离操作的实验研究方法、中试组织、简要的化工过程模拟等。力求阐明原理时简明扼要、深入浅出，论述的内容和选例密切结合工程实际，具有较强的实用性。

本书的内容可适应大学本科和硕士研究生两个层次的教学，各学校可结合实际情况选用，编者建议了本科生和硕士研究生的教学内容和学时数。本书也是从事化学、化工、环境等专业及工程设计人员阅读和提高了的参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

化工分离工程/邓修、吴俊生编著. -北京:科学出版社,2000  
(高等院校选用教材系列)

ISBN 7-03-007881-0

I. 化… II. ①邓… ②吴… 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 (1999) 第 43998 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号  
邮政编码:100717

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

2000 年 1 月 第 一 版 开本: 787×1092 1/16  
2000 年 1 月 第 一 次 印 刷 印张: 26 3/4  
印数: 1—3 500 字数: 619 000

定 价: 40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

## 前 言

世界万物都是由有序自动地走向无序，所有纯物质都逐渐变为混合物。好在有了人类，能够有目的地能动地做功，使上述混合过程逆转为分离过程，以求得人类社会需要的纯物质。

大多数化学过程和物理过程所得到的产品都是混合物。分离工程就是使混合物得以分离成为二种或二种以上的较纯物质的一门工程技术。它是化学工程学科的一个重要分支。自从1901年戴维斯(Davis)所著的《化学工程师手册》问世至今，化学工程学有了很大的发展，分离工程始终扮演着化工生产过程中的关键角色。近年来，它的发展更为迅速，研究与应用的分离方法种类繁多。本书试图以传质分离过程开发为主线，论述有关的工程问题，如分离方法的选择、分离流程的择优和节能、分离操作和设备的设计计算、分离设备的传质特性和强化以及分离操作的实验研究方法、中试组织、简要的化工过程模拟等。力求阐明原理时简明扼要、深入浅出，论述的内容和选例密切结合工程实际，具有较强的实用性。

记得有把编书者喻作裁缝一说，窃以为再恰当不过了。裁缝并不会织布，但他刻意追求的是布料的质地、色彩的选择、线条的飘逸流畅。在量体裁衣中使个体的表达和群体的风格趋于尽善尽美。正像编书者在编写过程中并不看重把自己的科研成果编入，而是希望博采众长，个性孕于共性之中，把最好的成果和见解呈现在读者面前。这两者又是何其相似尔。

近年来，我国高等院校化学工程与工艺专业都将“分离工程”作为一门重要的课程来开设。本书能够写到现在这个样子和出版，当然得益于编者长期从事于分离工程的教学与实践；得益于华东理工大学《分离工程》和《分离工程选论》两本教材和讲义的多年使用；得益于校教务处和上海市研究生教材委员会的支持和资助；得益于我校从事这方面工作的教师的宝贵经验和无私地提供素材。在这里，让我们对于在各种情况下以各种形式帮助过本书出版的单位和个人表达深深的敬意和谢意。

全书共分八章，具体分工为：第一、三、六章(邓修)，第二、五、八章(吴俊生)，第四章(郁威、蔡建国[超临界]、陆强[反胶束、双水相])，第七章(邓修、韩伟[液膜分离]、陈鸿雁[吸附与层析])。韩伟还参与了全书的校勘和汇总。

本书的内容可适应大学本科和硕士研究生两个层次的教学。它既可作为大学本科的专业课“分离工程”的教材，又可作为硕士研究生的必修课“分离工程选论”的教材。各学校可结合实际情况选用，具体内容划分上可参考如下：

大学本科专业的学习内容为：概述(第一章)，多组分精馏及计算(第二章和第八章)，化学吸收与过程开发(第三章)，萃取和新分离方法(第四章和第七章)，建议学时36~40；

硕士研究生必修课的学习内容为：概述(第一章)，吸收过程开发(第三章)，分离过程节能(第五章)，界面特性及调控(第六章)，新分离方法(第七章)，建议学时36~40。

在本书付印之际，欣闻教育部门已在着手 21 世纪课程教材的编写。愿本书作为世纪之交的一本教材贡献于读者，能起到承上启下的作用。

由于我们自身的知识水平和认识水平所限，错误和不妥之处在所难免，恳请读者批评、指正，以便再版时改正。

作 者

1999 年 7 月

# 目 录

第一章 概论 .....	( 1 )
1.1 概述 .....	( 1 )
1.1.1 分离过程的发展与分类 .....	( 1 )
1.1.2 分离过程的地位 .....	( 3 )
1.2 分离因子 .....	( 4 )
1.3 过程开发及方法 .....	( 5 )
1.4 分离方法的选择 .....	( 8 )
参考文献 .....	( 11 )
第二章 精馏 .....	( 12 )
2.1 概述 .....	( 12 )
2.1.1 理论板、板效率和填料的理论板当量高度 (HETP) .....	( 13 )
2.1.2 精馏操作开发的内容和步骤 .....	( 14 )
2.2 汽液相平衡 .....	( 15 )
2.2.1 相平衡关系的表示方法 .....	( 15 )
2.2.2 求取相平衡常数的两条途径 .....	( 16 )
2.2.3 汽液相平衡系统的分类 .....	( 17 )
2.2.4 逸度、逸度系数和焓的基本方程 .....	( 17 )
2.2.5 实际气体理想溶液的逸度 $\hat{f}_i^V$ .....	( 18 )
2.2.6 烃类系统相平衡常数的近似估计—— $p-T-K$ 列线图 .....	( 19 )
2.2.7 从维里状态方程计算逸度和逸度系数 .....	( 19 )
2.2.8 应用 SRK 状态方程计算逸度、逸度系数和焓 .....	( 24 )
2.2.9 纯液体逸度的计算 .....	( 25 )
2.2.10 活度系数与过剩自由焓的关系 .....	( 26 )
2.2.11 沃尔型方程 .....	( 27 )
2.2.12 以局部组成概念为基础的活度系数方程——威尔逊、NRTL 和 UNIQUAC 方程 .....	( 28 )
2.2.13 从实测的汽液平衡数据求取活度系数方程中的参数 .....	( 30 )
2.2.14 相平衡常数计算方法的选择 .....	( 31 )
2.2.15 多组分系统的泡点计算 .....	( 32 )
2.2.16 多组分系统的露点计算 .....	( 36 )
2.2.17 等温闪蒸计算 .....	( 36 )
2.3 精馏计算 .....	( 40 )
2.3.1 精馏的定态数学模型 .....	( 41 )
2.3.2 精馏的定态模拟计算算法概述 .....	( 41 )

2.3.3	三对角线矩阵算法	( 43 )
2.3.4	全变量迭代法	( 46 )
2.3.5	精馏的简捷计算	( 51 )
2.3.6	多组分精馏塔内的浓度、温度和流率分布	( 59 )
2.3.7	精馏操作压力的选择	( 62 )
2.4	特殊精馏	( 63 )
2.4.1	萃取精馏	( 64 )
2.4.2	恒沸精馏	( 73 )
2.4.3	恒沸精馏与萃取精馏的比较	( 80 )
2.5	板效率	( 81 )
2.5.1	效率的四种表示方法	( 81 )
2.5.2	点效率与传质间的关系	( 82 )
2.5.3	塔板上液体混合情况对板效率的影响	( 83 )
2.5.4	液体在塔板上的非均匀流动	( 84 )
2.5.5	气体在板间的不完全混合和通过塔板的不均匀分布	( 85 )
2.5.6	雾沫夹带的影响	( 85 )
2.5.7	塔效率和板效率间的关系	( 86 )
2.5.8	系统物性对板效率的影响	( 88 )
2.5.9	相平衡数据误差对塔效率的影响	( 89 )
2.5.10	获取效率的途径	( 90 )
2.5.11	多组分系统的效率	( 91 )
2.5.12	板效率的其他表示法	( 92 )
2.5.13	填料精馏塔的理论板当量高度(HETP)	( 93 )
	参考文献	( 96 )
<b>第三章</b>	<b>吸收</b>	( 98 )
3.1	吸收过程在化学工业中的应用	( 99 )
3.1.1	吸收装置的工业流程	( 99 )
3.1.2	吸收过程的应用	( 103 )
3.2	吸收过程的设计变量和对工艺生产的适应性	( 103 )
3.2.1	设计关键参数分析	( 104 )
3.2.2	吸收过程对工艺生产的适应性	( 105 )
3.3	气液相平衡	( 106 )
3.3.1	物理溶解时的相平衡	( 107 )
3.3.2	伴有化学反应的吸收相平衡	( 111 )
3.3.3	相平衡曲线及其比较	( 114 )
3.3.4	工业应用实例	( 115 )
3.4	传质理论	( 117 )
3.4.1	双膜论	( 118 )
3.4.2	渗透论	( 119 )

3.4.3	表面更新论	( 120 )
3.5	传质速率与传质系数	( 121 )
3.5.1	物理吸收传质速率	( 121 )
3.5.2	化学吸收传质速率与增强因子	( 123 )
3.5.3	传质系数的关联式	( 128 )
3.6	化学吸收与增强因子	( 129 )
3.6.1	化学吸收的分类及其判别	( 129 )
3.6.2	以不同传质理论处理化学一级不可逆反应	( 134 )
3.6.3	不可逆瞬时化学反应	( 142 )
3.6.4	不可逆二级反应	( 145 )
3.6.5	可逆反应	( 147 )
3.7	设计择要	( 151 )
3.7.1	吸收率	( 151 )
3.7.2	传质设备的流向	( 151 )
3.7.3	最小液体流率	( 155 )
3.7.4	最小蒸汽速率	( 159 )
3.8	中间试验	( 163 )
3.8.1	中试流程	( 164 )
3.8.2	中试组织	( 165 )
3.9	塔径	( 167 )
3.10	塔高	( 171 )
3.10.1	低浓度气体吸收时的填料高度	( 171 )
3.10.2	高浓度气体吸收时的填料高度	( 172 )
3.10.3	多组分逆流吸收塔的填料高度——吸收因子法	( 175 )
3.10.4	伴有化学反应时的吸收塔的填料高度	( 184 )
	参考文献	( 187 )
<b>第四章</b>	<b>液液萃取</b>	( 189 )
4.1	液液萃取过程	( 189 )
4.1.1	液液萃取过程的特点和主要研究内容	( 189 )
4.1.2	萃取剂的选择和常用萃取剂	( 191 )
4.1.3	液液萃取过程中的一些常用名词	( 192 )
4.2	液液相平衡	( 193 )
4.2.1	三元体系相图表示法	( 193 )
4.2.2	互溶度测定方法	( 195 )
4.2.3	测定相平衡的实验方法	( 196 )
4.2.4	结线关联	( 197 )
4.2.5	液液相平衡数据的预测和常用关联方法	( 198 )
4.2.6	相平衡数据的检索	( 199 )
4.3	萃取过程计算	( 199 )



4.3.1	萃取过程分析	( 199 )
4.3.2	逐级萃取过程	( 199 )
4.3.3	微分逆流萃取过程	( 205 )
4.4	萃取设备	( 212 )
4.4.1	萃取设备的分类	( 212 )
4.4.2	萃取设备的选择	( 214 )
4.4.3	萃取设备中两相的流动特性	( 215 )
4.4.4	萃取设备中的传质特性	( 217 )
4.4.5	萃取设备的设计	( 220 )
4.5	萃取过程的新进展	( 226 )
4.5.1	超临界流体萃取	( 226 )
4.5.2	反胶束萃取	( 244 )
4.5.3	双水相萃取	( 251 )
	参考文献	( 258 )
<b>第五章</b>	<b>传质分离过程的节能</b>	<b>( 261 )</b>
5.1	分离过程节能的基本概念	( 261 )
5.1.1	有效能(熵)衡算	( 261 )
5.1.2	分离最小功	( 262 )
5.1.3	热力学效率	( 264 )
5.1.4	分离过程中有效能损失的主要形式	( 264 )
5.2	精馏节能技术	( 265 )
5.2.1	最适宜回流比	( 266 )
5.2.2	最佳进料热状态	( 266 )
5.2.3	中间冷凝器和中间再沸器	( 268 )
5.2.4	多效精馏	( 268 )
5.2.5	热泵精馏	( 269 )
5.2.6	SRV 精馏	( 271 )
5.3	多组分物料分离流程的安排	( 271 )
5.3.1	分离流程方案(序列)数	( 271 )
5.3.2	试探法	( 273 )
5.3.3	调优法	( 279 )
5.3.4	数学规划法	( 281 )
	参考文献	( 286 )
<b>第六章</b>	<b>界面现象及其调控</b>	<b>( 287 )</b>
6.1	概述	( 287 )
6.2	界面张力	( 287 )
6.2.1	界面与界面现象	( 287 )
6.2.2	表(界)面张力	( 288 )
6.2.3	溶液的表面张力——组成的影响	( 294 )

6.2.4	动态表面张力	( 294 )
6.3	四个基本定律	( 295 )
6.3.1	拉普拉斯公式——弯曲液面下的附加压力	( 296 )
6.3.2	开尔文公式——液体表面曲率与蒸汽压	( 297 )
6.3.3	吉布斯公式——溶液的表面吸附	( 297 )
6.3.4	杨公式——固体表面的润湿	( 303 )
6.4	表面活性物质	( 305 )
6.4.1	表面活性剂及其特征	( 305 )
6.4.2	表面活性剂的亲水、亲油性和 HLB 值	( 310 )
6.5	界面阻力与表面湍动	( 311 )
6.5.1	界面阻力	( 311 )
6.5.2	表面湍动	( 313 )
6.6	固体表面的吸附	( 316 )
6.6.1	物理吸附与化学吸附	( 317 )
6.6.2	吸附的基本理论	( 317 )
6.7	界面调控	( 322 )
6.7.1	表面张力效应	( 323 )
6.7.2	表面润湿	( 323 )
6.7.3	表面吸附	( 324 )
6.7.4	液体界面调控	( 325 )
	参考文献	( 327 )
<b>第七章</b>	<b>新分离方法</b>	( 329 )
7.1	泡沫吸附分离技术	( 329 )
7.1.1	泡沫吸附分离技术的分类	( 329 )
7.1.2	泡沫分离流程设置及操作	( 331 )
7.1.3	泡沫分离的基本原理	( 332 )
7.1.4	特点与应用	( 340 )
7.2	液膜分离技术	( 341 )
7.2.1	液膜的结构及分类	( 341 )
7.2.2	液膜分离的机理	( 342 )
7.2.3	液膜分离的操作过程	( 345 )
7.2.4	液膜传质的影响因素	( 346 )
7.2.5	液膜分离的数学模型	( 348 )
7.2.6	液膜分离技术的应用	( 351 )
7.3	固膜分离技术	( 354 )
7.3.1	概述	( 354 )
7.3.2	基本工作原理	( 357 )
7.3.3	膜的特性及制备	( 362 )
7.3.4	工业应用	( 366 )

7.3.5	电渗析简介	( 368 )
7.4	吸附与层析技术	( 373 )
7.4.1	吸附技术	( 373 )
7.4.2	层析技术	( 387 )
7.5	热扩散简介	( 396 )
7.5.1	基本原理及其机理	( 396 )
7.5.2	热扩散的应用实例	( 397 )
7.6	耦合技术	( 399 )
7.6.1	耦合蒸馏	( 400 )
7.6.2	发酵与分离耦合过程	( 401 )
7.6.3	其他分离耦合技术	( 402 )
	参考文献	( 405 )
<b>第八章</b>	<b>化工流程模拟系统简介</b>	<b>( 407 )</b>
8.1	概述	( 407 )
8.2	化工流程结构的数学描述	( 409 )
8.2.1	过程矩阵	( 410 )
8.2.2	邻接矩阵	( 410 )
8.3	序贯模块法	( 410 )
8.3.1	序贯模块法结构	( 410 )
8.3.2	几个问题的简要说明	( 411 )
8.3.3	序贯模块法的优缺点	( 413 )
8.4	联列方程法	( 413 )
8.5	联列模块法	( 414 )
8.6	输入数据	( 414 )
8.7	物性数据库	( 415 )
8.8	化工流程模拟系统的应用	( 417 )
	参考文献	( 418 )

# 第一章 概 论

## 1.1 概 述

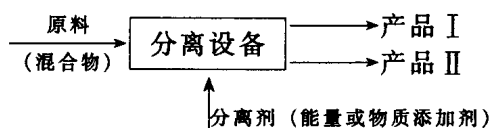
世界万物,无论是无机物,还是有机物,多以混合物状态存在。诸如天然燃料中煤、石油和天然气乃至日常生活中必不可少的空气、水和食物等,都是混合物。除了它们自身的使用价值外,往往需要将它们加以分离或提纯,才能为人们充分和合理地使用。

### 1.1.1 分离过程的发展与分类

从古到今,分离过程一直很受重视。早在古代,我国古书《物原》上就有:“轩辕臣夙沙作盐”的记载;《世本》也说:“黄帝时,诸侯有夙沙氏,始以海水煮乳煎成盐”。这里已孕育着现代工业中“蒸发”和“结晶”两个分离技术。其后,“煮酒”、“糖霜”(冰糖)的制作都在明代宋应星所著的《天工开物》和清代所出版的《图书集成》中有所反映。但是这时的分离过程往往只在某一物品的生产中零星提到。

随着世界工业的技术革命与发展,特别是化学工业的发展,人们发现尽管化工产品种类繁多,但生产过程的设备往往都可以认为是由反应器、分离设备和通用的机、泵、换热器等构成。其中离不开两类关键操作:一是反应器,产生新物质的化学反应过程,其为化工生产的核心;一是分离设备,用于原料、中间产物、产品等混合物的分离、提纯过程,它是获得合格产品的关键。于是研究化学工业中具有共同性的过程和设备的规律,并将之运用于生产的“化学工程”这一学科应运而生。20世纪初,从美国李特爾首先提出“化工单元操作”的概念,麻省理工学院率先开“化工原理”这门课程开始,到现代“化学工程”已发展成为世界公认的一门系统性的工程学科。

分离工程就是在化学工程领域中发展较早的学科分支之一。它所研究的任一单个分离过程,一般都可表示为



众所周知,糖粒会很快地溶解于水,这说明物质的混合是个自发完成的过程。反之,要把糖水分为纯净的糖和水就必需采用容器(设备)加热使水分蒸发,水蒸气冷凝为纯水,糖在变浓的溶液中结晶成纯糖。这样才完成了熵值减少的分离过程,即外界必需对系统做功。做功的分离剂分为两大类:一类为能量添加剂,诸如热、压力、电、磁、离心、辐射等能量;另一类为物质添加剂,过滤介质、吸收剂、表面活性剂、吸附剂、离子交换树脂、液膜及固膜材料等等都是。

分离过程可分为机械分离和传质分离两大类。机械分离过程的对象都是两相或两相以上的非均相混合物,只要用简单的机械方法就可将两相分离,而两相间并无物质传递

现象发生。传质分离过程的特点是相间传质，可以在均相中进行，也可以在非均相中进行。传统的单元操作中，蒸发、蒸馏、吸收、吸附、萃取、浸取、干燥、结晶等单元操作大多在两相中进行。依据处于热力学平衡的两相组成不相等原理，以每一级都处于平衡态为手段，并把其他影响参数均归纳于效率之中，使其更符合实际。它的另一种工程处理方法则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，而把其他影响参数都归纳于阻力之中，传递速率就成为推动力与阻力的商了。上述两种工程处理方法所描述的过程，都称作平衡级分离过程。分离行为在单相中进行时，往往着眼于气相或液相中粒子、离子、分子以及分子微团等在场的作用下迁移速度不同所造成的分离。热扩散、反渗透、超过滤、电渗析及电泳等，都属此类，称速率控制分离过程，往往都是很有发展潜力的新分离方法。综上所述，分离过程得以进行的基础是利用分离组分间物理或化学性质的差异，并采用工程手段使之达到分离。它们的简要情况列于表 1-1。

表 1-1 分离过程分类<sup>[1]</sup>举例

过程名称	原 料	分 离 剂	产 品	分 离 原 理
<b>一、机械分离</b>				
(1) 过滤	液体 + 固体	过滤介质	固体 + 液体	固体颗粒大于过滤介质细孔
(2) 沉降	液体 + 固体	重力	固体 + 液体	密度差
(3) 离心分离	液体 + 固体	离心力	固体 + 液体	密度差
(4) 旋风分离	气体 + 固体或液体	惯性力	气体 + 固体或液体	密度差
(5) 静电除尘	气体 + 细颗粒固体	电场	气体 + 固体	使细颗粒带电
<b>二、传质分离</b>				
1. 平衡分离过程				
(6) 蒸发	液体	热	液体 + 蒸汽	蒸汽压不同
(7) 蒸馏	液体	热	液体 + 蒸汽	蒸汽压不同
(8) 吸收	气体	不挥发性液体	液体 + 气体	不同溶解度
(9) 萃取	液体	不互溶液体	两种液体	不同溶解度
(10) 结晶	液体	冷或热	液体 + 固体	利用过饱和度
(11) 离子交换	液体	固体树脂	液体 + 固体	质量作用定律
(12) 吸附	气体或液体	固体吸收剂	固体 + 液体或气体	吸附差别
(13) 干燥	湿物料	热	固体 + 蒸汽	湿分蒸发
(14) 浸取	固体	溶剂	固体 + 液体	溶解度
(15) 泡沫吸附	液体	表面活性剂与鼓泡	两种液体	表面吸附
2. 速率控制分离过程				
(16) 气体扩散	气体	压力梯度(压缩机)	气体	穿过多孔膜的扩散速率的差异
(17) 热扩散	气体或液体	温度梯度	气体或液体	不同的热扩散速率
(18) 电渗析	液体	电场、阴离子或阳离子膜	液体	膜对不同电荷离子的选择性渗透
(19) 电泳	液体(含胶体)	电场	液体	胶质在电场下的迁移速率不同
(20) 反渗透	溶液	压力梯度(泵)和膜	两种液体	溶质的溶解度与溶剂在膜中的扩散速率
(21) 超过滤	溶液(含高分子物质或胶体)	压力梯度(泵)和膜	两种液体	分子大小不同所引起的膜透过率不同

### 1.1.2 分离过程的地位

无论化学、石油、冶金、食品、轻工、医药、生化和原子能等工业都广泛应用分离过程。古代煤用于直接燃烧，为饮食和取暖。炼焦工业的兴起，使得煤经干馏获得焦炭和煤气，煤得到了初步的合理使用。但其副产煤焦油却长期被看作无用而有毒的废物。直到近代，发现煤焦油是含有多种芳香族化合物的复杂混合物（达几百种物质），用分馏的方法可以使苯、酚、萘和更复杂的芳香族化合物分开，才使煤的综合利用臻于完善。同样，从原油的直接燃烧到把它分馏为溶剂油、汽油、煤油、柴油和重油（沥青）等各种组分并加以利用和再加工，直到形成现代庞大的石油炼制和石油化工体系。都是分离过程成功应用于化工生产的典型例子。干燥过程的应用遍及各行各业。谷物的含水量从收获时约30%~35%干燥到13%就可延长储存期一年。食品含水量低于5%，微生物难以生存，酶难以作用，可长期保持香味和营养。聚氯乙烯颗粒含水量小于千分之二，可保证聚合加工成型时不出现气泡和塑料制品的强度。此外，建材、木材、布匹、纸张、皮革、药物、油漆等等无不涉及干燥。据统计，仅化工产品就有20万种以上需要干燥作业。化工生产中，原料的净制、中间产物和主副产品之间的分离、同位素的分离和重水制备；生化领域中抗菌素的净制、病毒的分离、生物制品的下游技术；冶金工业中矿物的精选等等，凡此种种，都离不开分离技术。

随着工业的现代化，科学研究和生产技术向着高质量、高纯度、精密加工、微型化和高技术密集型发展，而这些都必需有分离过程的密切配合。就以半导体与电子技术为例，高质量、高纯度的材料超纯水、半导体锗和硅，以及载气氮、氦等，其纯度都要在99.99%以上，有的甚至达到99.9999%。这类产品的微型化，使集成电路的线距仅 $1\mu\text{m}$ 。彩色显像管装配封口后，管内不得含有微粒，否则在屏幕上会因折射而出现闪烁亮点而导致报废，于是，无论载气和装配车间的空气都必须经洁净处理到每升气体中所含大于 $0.5\mu\text{m}$ 的尘粒少于3.5个。仅洁净空气和纯水为例，就已包括了沉降、湿法洗净、过滤、电除尘、絮凝、泡沫分离、电渗析、超滤、反渗透以及离子交换等如此多的分离单元操作，更何况其他。

随着现代工业大型化生产的趋向，三废（水、气、渣）更趋向低浓、量大、排放集中。处理三废不仅涉及物料的综合利用，而且还关系到毒物污染环境和破坏生态平衡。实施时，分离过程起着重要作用。例如，脱除废水中的微量同位素物质，废气中所含二氧化硫、氧化氮、硫化氢、制碱废渣等等，都必需采用有效的分离过程化废为宝，变害为利。

然而，分离过程往往是一个十分耗能的过程。事实上分离过程在化工生产的投资和操作费用中所占比例极高。以分离任务较重的炼油厂为例，与分离有关的成本常占产品总成本的90%左右。即使一般的化工厂，分离设备在数量上往往超过作为核心设备的反应器，在投资上也不亚于反应器。因此选择高效、低耗的分离技术还与降低成本、减少能耗以及提高产品质量密切联系。科学的发展、学科的交叉提供了这种可能。在使常规分离过程如蒸发、结晶、蒸馏、吸收、萃取、干燥等得到不断完善和发展的同时，又衍生、开发出众多新的分离方法，如泡沫分离、超临界萃取、固膜与液膜分离等，展示了巨大的应用潜势。

总而言之,广泛的应用,科技的发展,环境的需要都说明分离过程在国计民生中所占的地位和作用,并展示了分离过程的广阔前景:现代社会离不开分离技术,分离技术发展于现代社会。

## 1.2 分离因子

分离过程应用的普遍,几乎涉及每一个工业部门乃至日常生活用品。但追其共性,它不外以气、液、固三态物料为对象,是一个不改变物性的物理加工过程,它使得被处理后的物料(组分)变得更纯净,却不产生任何新的物质。所以,任何一个特定的分离过程所得到的分离程度都可用产品组成之间的关系来表示,定义为通用分离因子:

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

组分  $i$  和  $j$  的通用分离因子  $\alpha_{ij}^s$ , 为上述二个组分在产品 1 中的摩尔分率的比值除以在产品 2 中的比值。显然,  $x$  的单位可以用组分的质量分率、摩尔流量或质量流量, 其所得的分离因子值不变。

由式(1-1), 若  $\alpha_{ij}^s = 1$ , 则说明组分  $i$  和  $j$  在产品中的含量相等, 意味着系统无法分离。若  $\alpha_{ij}^s > 1$ , 则组分  $i$  在产品 1 中浓缩的程度比组分  $j$  大, 而组分  $j$  在产品 2 中得到浓缩。此时意味着系统得到有效的分离, 且愈大愈好。若  $\alpha_{ij}^s < 1$ , 则反之, 同样得到有效的分离, 愈小愈好。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  $\alpha_{ij}^s \geq 1$ 。

上述定义式没有任何限制条件, 基于产品的实际组成而获得分离因子值。系统的平衡组成、传质速率、设备结构、分离流程都将影响  $\alpha_{ij}^s$  的大小。为方便计, 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。于是得到了无上标的分离因子  $\alpha_{ij}$ 。

我们十分熟悉的用于判断双组分蒸馏的难易程度的相对挥发度  $\alpha$ , 就是理想的分离因子在精馏这个特定过程的表达式。以  $v_1, v_2$  表示溶液中各组分的挥发度, 气相服从 Dalton(道尔顿)定律, 有下列表达式:

$$\begin{aligned} v_A &= \frac{p_A}{x_A} = \frac{py_A}{x_A}, & v_B &= \frac{p_B}{x_B} = \frac{py_B}{x_B} \\ \alpha_{AB} &= \frac{v_A}{v_B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \end{aligned} \quad (1-2)$$

同样, 液液萃取有选择性系数  $\beta$ , 同样是分配系数  $k_A$  和  $k_B$  之比, 即

$$\beta_{AB} = \frac{k_A}{k_B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (1-3)$$

对于一些平衡分离过程, 如蒸发、机械分离过程如液固分离,  $\alpha_{ij}$  的计算显示了这些过程的特殊性, 可以几近无穷大。以海水蒸发淡化为例, 由于产品是蒸馏水和盐溶液。而盐又是不挥发物质, 此时

$$\alpha_{ij} = \frac{y_w x_s}{x_w y_s} \quad (1-4)$$

此处 w 指水; s 指盐。y<sub>s</sub> 肯定为零, 故 α<sub>ij</sub> 趋近于无穷大。

速率控制过程的理想的分离因子仅基于它的传递机理。气体扩散过程的分离情况简单示于图 1-1。气体的分离就像过滤一般, 多孔隔板内有足够小的微孔, 允许待分离物的分子得以穿过而达到浓缩的目的。

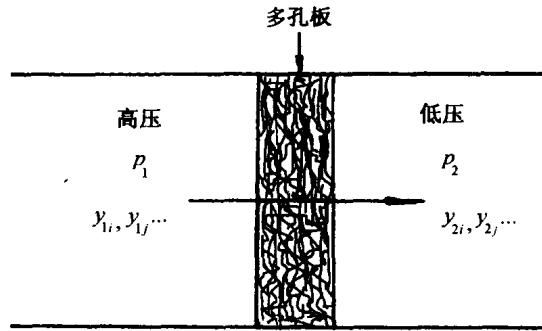


图 1-1 气体扩散过程示意

如果多孔隔板中的孔足够小, 且气体压力足够低时, 此内的气体分子的平均自由程将大于微孔尺寸。这时, 其分子的通量将服从于卡逊 (Knudson) 流动, 其通量的表达式为

$$N_i = \frac{a(p_1 y_{1i} - p_2 y_{2i})}{\sqrt{M_i T}} \quad (1-5)$$

式中: N<sub>i</sub> 为 i 组分的通量; p<sub>1</sub>、p<sub>2</sub> 分别为高压侧和低压侧的压力; T 为温度; M<sub>i</sub> 为 i 组分的分子量; a 为几何因子, 仅取决于多孔隔层的结构。

现在假定高压侧的气体的组成在渗透过程中变化不大, p<sub>1</sub> ≫ p<sub>2</sub>, 而低压侧物料已呈定态传递, 因此有

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{y_{2i}}{y_{2j}} \quad (1-6)$$

联解式(1-5)和(1-6), 得

$$\alpha_{ij} = \frac{y_{2i} y_{1j}}{y_{2j} y_{1i}} = \sqrt{M_j / M_i} \quad (1-7)$$

说明此时的分离因子与组成无关。根据这一判据, 工业上成功地分离了 U<sup>238</sup>F<sub>6</sub> 和 U<sup>235</sup>F<sub>6</sub>, 浓缩回收了合成弛放气中的氢等。然而, 相对平衡分离过程, 速率控制分离过程的分离因子的求取要困难些。

从上述的分析可知, α<sub>ij</sub><sup>s</sup> 和 α<sub>ij</sub> 都可以用作分离过程的判据。从现有的数据获得 α<sub>ij</sub>, 将能十分容易判别该系统(组分)分离的易难。当 α<sub>ij</sub> > 1, 实际分离程度可引入效率来获得。当 α<sub>ij</sub> = 1, 则不管分离设备的结构和流动形式有多好, 组分 i 和 j 不可能分离。同时, 实测的分离因子 α<sub>ij</sub><sup>s</sup> 也必定为 1。对于 α<sub>ij</sub><sup>s</sup>, 在作为分离过程基础的物理现象尚未透彻了解到定量的地步, 则依靠实验数据求得它的数值作为参考, 也是十分有用的。

### 1.3 过程开发及方法

化工技术开发一般包括开发基础研究、过程研究及工程研究三个方面:

(1) 开发基础研究



针对项目的应用性基础研究和工艺特征研究。以实验室研究为主体。

## (2) 过程研究

进行工艺、产品、设备等的工程放大试验，包括模型试验、微型中试、中间试验、原型装置试验及工业试验的全部过程或部分过程。

## (3) 工程研究

包括技术经济评价、概念设计、数学模型、放大技术及基础设计等。

所以，化工新技术开发不外乎有三个关键环节：概念形成到课题的选定、技术与经济论证（可行性）和放大技术。其中，放大技术是研究开发的核心。

放大技术可以采用数学模型方法、逐级经验放大、工程理论指导放大和参照类似工业装置放大等方法。对于一个缺乏参照系统的新的传质分离操作来说，前两种方法更为常用。

### 1. 逐级经验放大

其基本步骤是：进行小试，确定操作条件和设备形式，以及可望达到的技术经济指标。确定的依据是最终产品质量、产量和成本，并不考虑过程的机理。小试之后进行规模稍大的中试，以确定设备尺寸放大后的影响（放大效应），然后才能放大到工业规模的大型装置。在处理物料复杂或对选用的分离方法缺少经验时，放大把握不大，则上述每级试验放大的倍数就小，往往需经多级中间试验。逐级经验放大有以下四个基本特点：① 着眼于外部的联系，即仅考虑变量与结果间关系，不研究过程的内部规律；② 着眼于综合研究，不试图进行复杂过程的分解；③ 决策步骤是人为的，不是科学论证的结果。由于上述开发的基本步骤和每步的目的均忽略了结构变量、操作变量和几何变量间的有机联系和相互影响，因此小试中最优的条件往往到中试就不一定是最优，更不要说放大到工业规模了。但从现实性和经济性考虑，逐级经验放大的步骤又只能如此。这样便造成逐级经验放大既费事，又不十分可靠；④ 放大过程是外推的，而外推往往是不可靠的。因此经验放大有一定的风险，问题愈复杂，每次放大的倍数就愈小。由于逐级经验放大需数次进行真实性的、仅规模小些的试验，必然耗资大，开发周期长，且因化工生产中变量很多，要全面寻优的实验工作量太大，实际上也做不到，所以可靠的最优结果往往得不到。

### 2. 数学模型方法

此法基于对过程本质的深刻理解，将复杂过程分解为多个较简单的子过程，再根据研究的目的进行合理简化，得出物理模型；应用物理基本规律及过程本身的特征方程对物理模型进行数学描述，得到数学模型，如是微分方程，还需建立初始条件和边界条件；对数学模型进行分析解或数值解，得到设计计算方程。这些方程中包含有模型参数，需通过简化试验（即不一定是实际物系、实际操作条件）确定它们。接着，应用计算机进行复杂过程的综合研究和寻优，得到最优结果。最后，需进行中间试验检验结果的可靠性。

数学模型方法结果的可靠性，取决于数学模型的合理性，而数学模型的合理性则取决于对过程的简化是否抓住了本质，得到了不失真的物理模型。所谓不失真，并不是要