

普通高等院校“十一五”规划教材

化 工 原 理

——传质与分离技术分册

学习指导书

张洪流 主编

国防工业出版社

· 北京 ·

普通高等院校“十一五”规划教材

化 工 原 理

——传质与分离技术分册

学习指导书

张洪流 主编

国防工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目(CIP)数据

化工原理:传质与分离技术分册 / 张洪流主编. —北京:
国防工业出版社, 2009.9

普通高等院校“十一五”规划教材

ISBN 978 - 7 - 118 - 06438 - 4

I. 化... II. 张... III. ①化工原理 - 高等学校 - 教材
②传质 - 化工过程 - 高等学校 - 教材 ③分离 - 化工过程 - 高
等学校 - 教材 IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 116766 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 850 × 1168 1/32 印张 4 字数 102 千字

2009 年 9 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 45.00 元(含光盘)

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

化工原理课程是化工类一切专业以及材料工程、过程装备与控制、制药工程、生物工程、环境工程、矿物加工、石油加工、林产加工、酿造、纺织染整等专业的重要技术基础课程之一。该课程在化工行业素有“万精油”之美称,是直接服务生产一线的课程。传质与分离技术分册主要研究传质基本理论,以及相关单元操作的原理、典型设备的结构与操作调控方法、单元操作计算、典型设备的选型和设计方法。由于相关知识在化工类及其相关专业的专业课程教学中被作为重要基础反复应用,故本课程也是上述各专业的“平台课程”。

为确保课程教学,编者在推出《化工原理——传质与分离技术》的同时,特编撰本书,与《化工原理——传质与分离技术电子教学光盘》一道作为《化工原理——传质与分离技术》的配套教材。

本书浓缩了《化工原理——传质与分离技术》教材中的知识点和常用计算公式,以及教材中的全部课后习题解答。为便于读者复习,根据原教材顺序分章、节按照知识点聚焦、常用计算公式浓缩、相关习题解答三部分进行编写。

本书共分8章,由安徽理工大学张洪流同志负责全书的文字统筹及审定工作。其中绪论、第一章、第二章、第三章由张洪流编写,第四章、第五章由汪泉编写,第六章、第七章由颜凌燕编写,第八章由周红梅编写。在本书编撰过程中,安徽理工大学化学工程学院在读研究生陈晶玲、汪晓艳二位同学参与了部分工作,并得到国防出版社的大力支持,在此致以诚挚的谢意。

由于水平有限,加之工程问题的解答不可能十分准确,书中的习题答案仅供读者参考。最后,还望各位同仁对书中的不完善之处给予批评指正,以使本系列教材日臻完善。

张洪源

二〇〇九年六月

目 录

绪论	1
第一章 蒸馏与精馏技术	4
第一节 概述	4
第二节 蒸馏方式	8
第三节 双组分连续精馏塔的物料衡算	10
第四节 连续精馏装置的热量衡算与节能	15
第五节 板式连续精馏塔的塔板数	17
第六节 操作回流比	21
第七节 其他精馏方式	25
第八节 特殊精馏	26
第九节 多元精馏	27
第二章 气体吸收	36
第一节 概述	36
第二节 单组分等温物理吸收系统的气液相平衡	37
第三节 吸收机理与吸收速率方程	40
第四节 吸收塔的物料衡算	45
第五节 填料吸收塔的填料层高度	49
第三章 塔设备	60
第一节 填料塔	60
第二节 板式塔	61
第四章 液—液萃取技术	65
第一节 概述	65
第二节 萃取系统的液—液相平衡	66

第三节	工业萃取设备	73
第四节	萃取计算	74
第五章	吸附分离技术	81
第一节	概述	81
第二节	吸附平衡和吸附速率	82
第三节	工业吸附流程及应用	84
第四节	吸附工艺计算	85
第六章	膜分离技术	90
第七章	生物分离技术	96
第八章	固体干燥	100
第一节	概述	100
第二节	湿空气的性质与湿度图	101
第三节	空气干燥器的物料衡算与热量衡算	109
第四节	干燥速率与干燥时间	115
第五节	空气干燥器	117
第六节	干燥器的选用及设计	119

绪 论

知识点聚焦

质量传递与分离过程——特指相与相之间的质量交换过程。如酒精的挥发、二氧化硫在水中的溶解等。由于质量传递过程所涉及的单元操作目的主要是对混合物分离(如吸收、蒸馏、萃取等),故又称为分离过程。

分离过程的类型——可分为机械分离和传质分离两大类。机械分离过程的分离对象是非均相混合物(如沉降、过滤及湿法除尘等);传质分离过程的分离对象主要是均相混合物(即广义的溶液),按操作原理的不同可分为平衡分离和速率分离两大类。

平衡分离——是借助能量或其他物质使混合物变为两相体系并以各组分在两相中的分配差异为依据来实现分离的操作过程。其特点是有相际传质现象发生。根据形成的两相状态的不同,平衡分离过程又可分为以下几类:

- (1) 气—液传质过程:如气体吸收、气体的增湿和减湿;
- (2) 汽—液传质过程:如液体的蒸馏和精馏;
- (3) 液—液传质过程:如萃取;
- (4) 液—固传质过程:如结晶、吸附、离子交换、色层分离等;
- (5) 气—固传质过程:如固体干燥、吸附等。

速率分离过程——是借助推动力(如浓度差、压力差、温度差、电位差等)的作用,利用各组分扩散速度的差异或对选择性透过膜透过性的差异来实现分离的操作。这类过程的特点是所处理的物料和产品通常处于同一相态,仅有组成上的差别。速率分离又可分为两类:膜分离和场分离。

利用各组分对选择性透过膜透过性的差异将混合物分割成组

分含量不同的两股流体,从而实现分离混合物的操作称为膜分离。膜分离包括超滤、反渗透、渗析和电渗析等。它与传统过滤的不同在于,膜可以在分子范围内进行分离且过程为典型的物理过程,不需发生相的变化和添加助剂。

利用各组分扩散速度的差异来实现分离的操作称为场分离。场分离包括电泳、热扩散、高梯度磁力分离等。例如,热扩散是以温度梯度为推动力使气体或液体混合物中的小分子(或离子)向高温方向漂移,从而建立起浓度梯度使混合物得以分离。

分离技术的特点如下:

(1) 过程影响因素多:包括物性因素、操作因素和设备结构因素,其中物性因素对分离设备的选型及设备的操作能力起决定性的影响。

(2) 过程制约条件多:如原料的来源与种类,加热剂和冷却剂的来源与种类,设备的结构及材料的质量和规格,当地的气温和气压的变化范围,分离设备在流程中的位置,以及安全防火、环保、设备加工、安装以及维修等条件的制约。

(3) 流程类型多:选择合理的工业流程,应以降低生产成本、降低能耗、促进环保为首要条件。

(4) 过程交叉性强:往往涉及传热和传质交叉进行,或化学反应与传质过程的交叉进行等。所以,分离过程与动量传递及热量传递过程相比较要复杂得多。

传质设备——是实现分离操作的基本设施,其种类繁多:按设备形状可分为塔式、釜式、管式、板框式等;按所处理物系的相态可分为气—液传质设备、液—液传质设备、气—固传质设备、液—固传质设备;按两相的接触方式可分为分级接触设备和微分接触设备;按分离的目的可分为精馏塔、吸收塔、萃取器、吸附器、膜分离器、离子交换器、干燥器等。对于气—固和液—固传质设备,还可按固体的运动状态分为固定床、移动床、模拟移动床和流化床等。

传质设备的基本要求有以下几点:

(1) 单位设备体积中,两相的接触面积应尽可能大;

(2) 两相的均布性能好,应尽可能抑制流体短路或“返混”现象的发生;

(3) 流体的通量大,单位设备体积的处理量大;

(4) 流动阻力小,运行时动力消耗低;

(5) 操作弹性大,对物料的适应性强;

(6) 结构尽可能简单,造价低廉,操作调节方便,运行可靠安全。

第一章 蒸馏与精馏技术

第一节 概 述

知识点聚焦

蒸馏的定义——是利用互溶液体混合物中各组分挥发能力的差异(或沸点的差异)来达到分离与提纯目的的单元操作。

蒸馏操作的分类——按操作方式、操作压力、被分离物的组分及操作连续程度的不同分类:

(1) 按操作方式的不同,可分为简单蒸馏、平衡蒸馏(俗称“闪蒸”)、精馏和特殊精馏等。简单蒸馏和平衡蒸馏适用于小批量生产且分离要求不高的场合。精馏可实现高纯度和高回收率,是工业上应用最广泛的蒸馏方式。特殊精馏主要用以分离组分挥发能力相差很小或为“恒沸物”的混合液。

(2) 按操作压力的不同,可分为常压蒸馏、加压蒸馏(又称高压蒸馏)和减压蒸馏(又称真空蒸馏)。常压蒸馏流程简单,操作控制较容易,适宜分离常压下沸点在室温至 150°C 左右的混合液;加压蒸馏适宜分离常压下为气态或常压下沸点为室温的混合物;真空蒸馏适宜分离水溶性的热敏物质及高沸点混合液。

(3) 按被分离混合液中的组分数目,可分为二元蒸馏和多元蒸馏。

(4) 按操作连续性的不同,可分为间歇蒸馏和连续蒸馏。间歇蒸馏主要应用于小规模、多品种或某些有特殊要求的场合,因原料分批量加入,故为不稳定操作系统。连续蒸馏适用于大规模工业生产,因原料进料及产品排出是连续的,故可视为稳定操作系统。

理想溶液与非理想溶液——理想溶液是指能在所有浓度范围内均满足拉乌尔定律的溶液。理想溶液之所以能在所有浓度范围内满足拉乌尔定律,其实质是因为理想溶液具有异同分子间作用力相等的特性。因此,理想溶液混合前后无体积变化、无温度变化(即无混合体积效应和混合热效应)。绝对的理想溶液并不存在。由于理想溶液的平衡参数可用拉乌尔定律来确定,对由有机化合物与其相邻同系物构成的溶液、有机化合物与其衍生物构成的溶液以及物理性质相接近的物质构成的溶液可近似地视为理想溶液,其余溶液均为非理想溶液。

吉布斯相率与二元溶液的气—液相平衡——确定系统平衡状态所需的最少物理参量数目称为“自由度”(F)。平衡体系的自由度值可由通用的吉布斯相率确定。对无化学反应的二元溶液气液相平衡过程 $F=2$,也即确定二元溶液的气液相平衡状态至少要知道相关参数中的两个。因此,二元溶液的气液相平衡关系必然有以下三种:

(1) $P-x-y$ 关系,其图形称为压强—组成图(温度恒定,包括 $P-x$ 关系曲线与 $P-y$ 关系曲线);

(2) $t-x-y$ 关系,其图形称为温度—组成图(系统操作总压恒定,包括 $t-x$ 关系曲线与 $t-y$ 关系曲线);

(3) $y-x$ 关系,其图形称为气—液平衡图(系统操作总压恒定)。

二元溶液气液相平衡数据的确定——溶液的气液相平衡数据一般查自文献,在文献数据缺乏时:对理想溶液可用拉乌尔定律并结合道尔顿分压定律、归一化方程计算确定;对非理想溶液需由实验测定或借助经验关联式估算。

正偏差系统、负偏差系统、一般偏差系统、最大偏差系统、恒沸物(点)——对非理想溶液,若同分子间作用力大于不同分子间作用力,则相当于分子间的作用力较理想溶液的小,因而同温度下饱和蒸汽压较理想溶液的大,即相对理想溶液的饱和蒸汽压有一个正偏差,故称为正偏差系统。相应地,溶液的泡点比理想溶液的泡

点低。对在 $x \in (0,1)$ 范围内溶液的泡点不低于易挥发组分泡点的,称为一般正偏差系统;若在 $x \in (0,1)$ 范围内溶液的泡点有低于易挥发组分的泡点的,称为最大正偏差系统。最大偏差系统在泡点的最低处,气液两相的平衡浓度相同。这意味着在此条件下将溶液部分汽化所获得的蒸汽组成与溶液的组成相同,也即无分离效果,故对此组成的溶液称为恒沸物,相应的泡点温度称为恒沸点。同理,有负偏差、一般负偏差、最大负偏差系统及其他。

挥发度与相对挥发度——衡量物质挥发能力强弱的参数称为挥发度,以 ν 表示。对纯液体, $\nu = p^0$; 对混合液, $\nu_i = p_i/x_i$; 对理想溶液, $\nu = p^0$ 。相对挥发度指溶液中各组分的挥发度之比,用 α 表示。对二元溶液,习惯用易挥发组分的挥发度与难挥发组分的挥发度的比值表示。很显然,对恒沸物 $\alpha = 1$; 对一般蒸馏系统, $\alpha > 1$ 。

计算公式浓缩

二元理想溶液的气—液相平衡数据计算:

1. $P-x-y$ 关系 ($t = \bar{C}$)

$$P = (p_A^0 - p_B^0)x + p_B^0, \quad P = \frac{p_A^0 \cdot p_B^0}{(p_B^0 - p_A^0)y + p_A^0}$$

式中: P 为操作系统的总压强 (Pa); p_A^0 、 p_B^0 分别为纯 A 或组分在与混合液相同温度下的饱和蒸汽压 (Pa); x 、 y 分别为易挥发组分的摩尔分率。

2. $t-x-y$ 关系及 $y-x$ 关系 ($P = C$)

在易挥发组分至难挥发组分的沸点之间设一系列泡点温度,应用下列公式确定气液相平衡组成:

$$x = \frac{P - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0}, \quad y = \frac{p_A^0(P - p_B^0)}{P(p_A^0 - p_B^0)}$$

用相对挥发度表示的气—液相平衡关系式:

$$y = \frac{\alpha x}{(\alpha - 1)x + 1}$$

公式应用条件: $\alpha > 1$, 且 α 在整个浓度范围变化很小。

相关习题解答

1-1 质量分数与摩尔分数相互换算: (1) 甲醇—水溶液中, 甲醇的摩尔分数为 0.45, 试求其质量分数。 (2) 苯—甲苯混合液中, 苯的质量分数为 0.21, 试求其摩尔分数。 (59.26%, 23.85%)

【解】(1) 根据题意, 以 1mol 溶液为衡算基准, 则:

甲醇的质量为

$$0.45 \times 1 \times 32 = 14.4 (\text{kg})$$

水的质量为

$$(1 - 0.45) \times 1 \times 18 = 9.9 (\text{kg})$$

故溶液中甲醇的质量分数为

$$\frac{14.4}{14.4 + 9.9} \times 100\% = 59.26\%$$

(2) 根据题意以 100g 溶液为衡算基准, 则:

苯的摩尔数为

$$\frac{0.21 \times 100}{78} = 0.269 (\text{mol})$$

甲苯的摩尔数为

$$\frac{(1 - 0.21) \times 100}{92} = 0.859 (\text{mol})$$

故溶液中苯的摩尔分数为

$$\frac{0.269}{0.269 + 0.859} \times 100\% = 23.85\%$$

1-2 正庚烷和正辛烷在 110℃ 时的饱和蒸汽压分别为 140kPa 和 64.5kPa。计算由 0.4 正庚烷和 0.6 正辛烷 (均为摩尔分数) 组成的混合液在 110℃ 时各组分的平衡分压、系统总压及平衡蒸汽组成。 (56kPa, 38.7kPa, 94.7kPa, 0.59, 0.41)

【解】因正庚烷—正辛烷溶液可视为理想溶液, 故相平衡参数可借助拉乌尔定律计算。

正庚烷的平衡分压为

$$p_A = p_A^0 \cdot x_A = 140 \times 0.4 = 56 (\text{kPa})$$

正辛烷的平衡分压为

$$p_B = p_B^0 \cdot x_B = 64.5 \times 0.6 = 38.7 (\text{kPa})$$

故系统总压为

$$P = p_A + p_B = 56 + 38.7 = 94.7 (\text{kPa})$$

蒸汽中正庚烷含量为

$$y_A = \frac{p_A}{P} = \frac{56}{94.7} = 0.59$$

蒸汽中正辛烷含量为

$$y_B = 1 - y_A = 1 - 0.59 = 0.41$$

1-3 设在 101.3 kPa 压力下, 苯—甲苯混合液在 96°C 下沸腾, 试求该温度下的气液平衡组成。已知: 96°C 时, $p_{\text{苯}}^0 = 160.52 \text{ kPa}$; $p_{\text{甲苯}}^0 = 65.66 \text{ kPa}$ 。(0.376, 0.237)

【解】根据题意, 苯—甲苯系统可近似为理想溶液。若设苯的汽相含量为 y_A , 则有 $160.52 \times y_A + 65.66 \times (1 - y_A) = 101.3$

解得: $y_A = 0.376$ 。

故苯的平衡分压为

$$p_A = y_A P = 0.376 \times 101.3 = 38.09 (\text{kPa})$$

苯的液相含量为

$$x_A = \frac{p_A}{p_{\text{苯}}^0} = \frac{38.09}{160.52} = 0.237$$

第二节 蒸馏方式

知识点聚焦

简单蒸馏与平衡蒸馏——简单蒸馏是利用一次部分汽化及一次部分冷凝初步分离混合液的操作。平衡蒸馏又称闪蒸, 是利用一次或多次部分汽化及部分冷凝分离混合液的操作。区别在获得

汽化物的操作方式不同,前者是通过加热汽化,后者是先加热后减压,通过消耗溶液的自身显热而获得汽化物。它们常用于分离对象变换频繁、分离要求不高的批量生产过程,其中闪蒸在实验室还用于快速测定气—液相平衡数据。

精馏——是在同一设备中利用多次部分汽化及部分冷凝实现对混合液近乎完全分离的操作。精馏过程通常在塔设备中进行,有填料塔和板式塔两种。塔底蒸汽在自下而上地穿越塔板或填料层时与自上而下流动的液体相接触,对上升蒸汽而言不断得到部分冷凝,使得汽相中易挥发组分的浓度逐步提高,最终可得到近乎纯态的易挥发组分(馏分);对自上而下流动的液体而言,在与汽相的接触过程中不断吸收汽相的热量,使其携带的易挥发组分不断汽化而难挥发组分不断增浓,最终从塔底可获得近乎纯态的难挥发组分(又称釜液或残液)。塔中间原料的不断加入以及塔顶产品的部分回流可维系稳定分离的进行。

精馏段、提馏段——在精馏操作中,习惯将不包括加料板在内的以上部分称为精馏段;在精馏段中,气液相浓度均高于原料组成,且随着顶部回流液体对上升蒸汽的不断部分冷凝,汽相中的易挥发组分不断浓缩。将包括加料板在内的以下部分称为提馏段;在提馏段中,气液两相组成均低于原料组成,且随上升蒸汽对原料液的部分汽化,使其易挥发组分不断抽提出去。

思考:连续精馏塔的顶部为什么要有回流且回流必须用塔顶馏出液?

回流是精馏操作得以连续稳定的保障。若塔顶无回流,则精馏段的塔板或填料层处于干燥状态,上升蒸汽得不到部分冷凝,因此塔顶得不到接近纯态的易挥发组成。至于有读者问为什么一定要用塔顶产品作为回流?能否用原料液作回流液?答案肯定是不行。因为根据二元溶液的气液相平衡关系可知,欲从塔顶获得接近纯态的易挥发组分,则与之接触的液相组成也应接近纯态。若以原料液为回流液,则塔顶产品跟无回流操作时相同(此时的塔称为提馏塔),即塔顶汽相组成充其量与原料液满足相平衡。

第三节 双组分连续精馏塔的物质衡算

知识点聚焦

二元精馏系统的物料衡算的内容——包括以下四个方面：

(1) 对全塔的物料衡算，以获得原料与塔顶和塔底产品流量间的定量关系，确定产品流量。

(2) 对精馏段的物料衡算，以获得精馏段内气、液两相流量间的定量关系，及其精馏段内任意截面上气、液两相组成间的函数关系（称为精馏段的操作关系）。

(3) 对提馏段的物料衡算，以获得提馏段内气、液两相流量间的定量关系，以及提馏段内任意截面上气、液两相组成间的函数关系（称为提馏段的操作关系）。

(4) 对加料板的物料衡算，以获得精、提馏段内气、液两相流量间的定量关系，以便进行设备的工艺设计及计算。

恒摩尔流动假定——由于不同塔板上的操作状况不同，所以气、液两相的部分冷凝及部分汽化量也不尽相同。为简化精馏计算，需引入塔内恒摩尔流动假定。包括：

(1) 恒摩尔气流假定，即假定精馏段内从各层塔板上升蒸汽的摩尔流量相等，提馏段内也是如此，但两区域中的气流流量不一定相等。

(2) 恒摩尔液流假定，即假定精馏段内从各层塔板下降液体的摩尔流量相等，提馏段内也是如此，但两区域中的液体流量不一定相等。

恒摩尔流假定的成立条件：

(1) 混合液中各组分的摩尔汽化潜热近似相等。

(2) 设备的保温性能良好，热量损失可忽略。

(3) 塔板上气、液相的显热变化可忽略。

计算公式浓缩

全塔物料衡算方程组：

$$F = D + W, \quad F \cdot x_F = D \cdot x_D + W \cdot x_W$$