

注意推动力与传质(分)系数的一一对应。

#### 5. 传质理论

①有效膜理论认为，气液两相传质阻力可以看作两层有效静滞膜，分子定态扩散通过这两层膜，结论为传质系数  $k \propto D$

②溶质渗透理论、③表面更新理论引入了非定态扩散的概念，结论为传质系数  $k \propto D^{0.5}$ 。这与实际情况比较接近。

### 四、相际传质

溶质从气相到液相的传质，经历三个步骤：①从气相主体对流传质到界面；②在界面上溶解；③从界面对流传质到液相主体。

#### 1. 相际传质速率方程

气相对流传质  $N_A = k_y(y - y_i)$ ；界面相平衡  $y_i = mx_i$ ；液相对流传质  $N_A = k_x(x_i - x)$ 。

将上述三式消去界面浓度  $x_i, y_i$ ，如

$$N_A = \frac{y - y_i}{\frac{1}{k_y}} = \frac{x_i - x}{\frac{1}{k_x}} = \frac{y - y_i + m(x_i - x)}{\frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}} = \frac{y - y_e}{\frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}} = K_y(y - y_e) \quad 8-11$$

则  $K_y = \frac{1}{\frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}}$  为总传质系数。同样  $N_A = K_x(x_e - x)$ ，可得  $K_x = \frac{1}{\frac{1}{mk_y} + \frac{1}{k_x}} = mK_y$ 。

#### 2. 阻力控制

式 8-11 中， $y - y_e$  为总推动力，总阻力  $\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}$ ，即由两部分阻力组成。当  $\frac{1}{k_y} \gg \frac{m}{k_x}$

时，气相阻力控制，可得  $K_y \approx k_y$ ， $K_x \approx mk_y$ ， $y_i \approx y_e$ 。例如，水吸收  $\text{NH}_3, \text{HC}$  等易溶物

系都是气相阻力控制。当  $\frac{1}{k_y} \ll \frac{m}{k_x}$  时，液相阻力控制， $K_y \approx k_x/m$ ， $K_x \approx k_x$ ， $x_i \approx x_e$ 。

例如，水吸收  $\text{H}_2, \text{CO}_2, \text{O}_2$  等难溶物系都是液相阻力控制。

### 五、低含量气体吸收

#### 1. 低含量气体吸收的特点

当气体混合物中溶质含量低于 5~10% 时，可认为是低含量气体吸收。它有三个基本特点 ①气液相流率  $G, L$  沿塔为常量；②吸收过程是等温的，不必要进行热量衡算，相平衡关系视作不变；③传质系数为常量， $k_x, k_y$  沿塔不变。这三个特点也即数学描述的基本假定。

#### 2. 过程的基本方程式

经数学描述获得

$$H = \int_0^H dh = \frac{G}{K_y a} \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y_e} = H_{OG} N_{OG} \quad 8-12$$

式中  $H_{OG} = \frac{G}{K_y a}$  为传质单元高度， $N_{OG} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y_e}$  为传质单元数。工业常用填料的  $H_{OG}$

一般为 0.15~1.5m。 $N_{OG}$  的含义为  $\frac{y_1 - y_2}{\text{平均推动力}}$  表示分离任务难易。

### 3. 操作线和平均推动力

操作线表示同一塔截面上气液相浓度关系，它是塔段物料衡算的结果，见图 8.3 中控制体

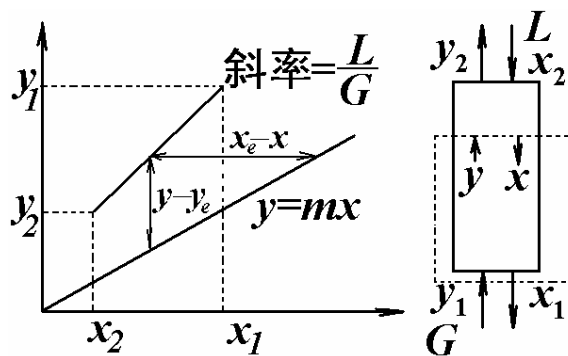


图 8.3 吸收操作线

$$Gy_1 + Lx = Gy + Lx_1$$

得操作线 
$$y = \frac{L}{G}x + y_1 - \frac{L}{G}x_1 \quad 8-13$$

操作线上任意一点到平衡线的垂直距离为局部传质推动力  $y - y_e$ 。将式 8-13 代入式 8-12，

并积分得

$$N_{OG} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y_e} = \frac{y_1 - y_2}{\Delta y_1 - \Delta y_2} \ln \frac{\Delta y_1}{\Delta y_2} = \frac{y_1 - y_2}{\Delta y_m} \quad 8-14$$

式中  $\Delta y_m = \frac{(y_1 - mx_1) - (y_2 - mx_2)}{\ln \frac{y_1 - mx_1}{y_2 - mx_2}}$  为对数平均推动力。

这样 
$$H = \frac{G}{K_y a} \frac{y_1 - y_2}{\Delta y_m} \quad 8-15$$

### 4. 传质单元数的计算方法

传质单元数的计算方法有①对数平均推动力法；②吸收因数法；③数值积分法。

对数平均推动力法见式 8-15，当平衡线  $y = mx + b$  时也适用。

吸收因数法适用于  $y = mx$  的情况，它的结果为

$$N_{OG} = \frac{1}{1 - \frac{mG}{L}} \ln \left[ \left( 1 - \frac{mG}{L} \right) \frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} + \frac{mG}{L} \right] \quad 8-16$$

记  $A = \frac{L}{mG}$  为吸收因数，则

$$N_{OG} = \frac{1}{1 - \frac{1}{A}} \ln \left[ \left(1 - \frac{1}{A}\right) \frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} + \frac{1}{A} \right] \quad 8-17$$

数值积分法适用于平衡线是曲线，可用数值描述时。对  $N_{OG} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - y_e}$  进行数值积分，

即可获得  $N_{OG}$  值。

#### 5. 吸收塔的设计型计算

物料衡算  $G(y_1 - y_2) = L(x_1 - x_2)$

相平衡  $y = mx$

过程基本方程  $H = \frac{G}{K_y a} \frac{y_1 - y_2}{\Delta y_m}$

通常，吸收塔高度设计的给定条件是： $G, y_1, m$ ，分离要求  $y_2$  或回收率  $\eta (= \frac{y_1 - y_2}{y_1})$ 。

需要选择  $x_2, L$ 。对于新鲜溶剂，主要是选  $L$ 。选择的要求：技术上可行，经济上合理。技术上限制：相平衡和物料衡算。最小液气比

$$\left(\frac{L}{G}\right)_{\min} = \frac{y_1 - y_2}{x_{1e} - x_2} \quad 8-18$$

通常，取  $\frac{L}{G} = 1.1 \sim 2 \left(\frac{L}{G}\right)_{\min}$ 。 $\left(\frac{L}{G}\right)_{\min}$  为设计型计算专有，实际操作时，若  $\frac{L}{G} < \left(\frac{L}{G}\right)_{\min}$ ，

则  $y_2$  达不到要求。

例2 用清水吸收氨和空气混合气中的氨，在填料塔中逆流操作，已知： $G = 0.0318 \text{ km} / \text{sm}^2$ ， $y_1 = 0.02$ ， $y_2 = 0.001$ ，相平衡服从亨利定律，取  $L = 1.2L_{\min}$ ， $K_y a = 0.0522 \text{ km} / \text{sm}^3$ ，求所需塔高  $H$ 。

解：清水  $x_2 = 0$ ， $\eta = 1 - \frac{y_2}{y_1} = 1 - \frac{0.001}{0.02} = 0.95$

$$\frac{L_{\min}}{G} = \frac{y_1 - y_2}{y_1/m - 0} = m\eta$$

$$\frac{L}{G} = 1.2 \frac{L_{\min}}{G} = 1.2m\eta$$

$$\frac{mG}{L} = \frac{1}{1.2\eta} = \frac{1}{1.2 \times 0.95} = 0.877$$

$x_2 = 0$  时，

$$N_{OG} = \frac{1}{1 - \frac{mG}{L}} \ln \left[ \left( 1 - \frac{mG}{L} \right) \frac{1}{1 - \eta} + \frac{mG}{L} \right]$$

$$= \frac{1}{1 - 0.877} \ln \left[ (1 - 0.877) \frac{1}{1 - 0.95} + 0.877 \right] = 9.8$$

$$H_{OG} = \frac{G}{K_y a} = \frac{0.0318}{0.0522} = 0.61 \text{ m}$$

$$H = H_{OG} N_{OG} = 0.61 \times 9.8 = 6.0 \text{ m}$$

### 6. 解吸塔计算

原则上与吸收塔计算相同，不同之处有①操作线在平衡线下方；②有  $G_{\min}$  的问题。

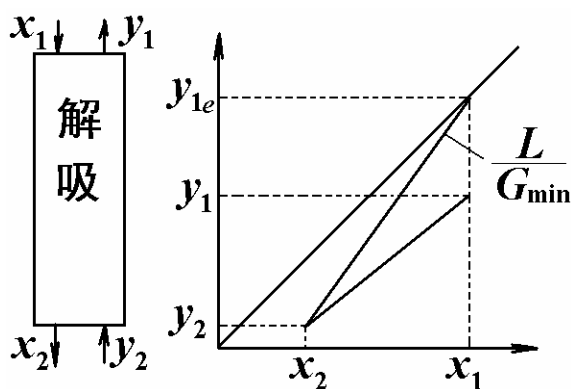


图 8.4 解吸

$$\frac{L}{G_{\min}} = \frac{mx_1 - y_2}{x_1 - x_2} \quad 8-19$$

实际  $G > G_{\min}$ 。③为免符号混乱，用  $N_{OG} = \frac{y_1 - y_2}{\Delta y_m}$  较好。

例 3 用过热水蒸汽吹出洗油中的苯，如图 8.5 所示。

已知：  $H_{OG} = 0.5 \text{ m}$ ，相平衡  $y = 3x$ ，取  $G = 1.2G_{\min}$

求：H

$$\text{解：} \frac{L}{G_{\min}} = \frac{mx_1 - y_2}{x_1 - x_2} = \frac{3 \times 0.05}{0.05 - 0.005} = 3.33$$

$$\frac{L}{G} = \frac{L}{1.2G_{\min}} = \frac{3.33}{1.2} = 2.78$$

$$y_1 = y_2 + \frac{L}{G}(x_1 - x_2) = 0 + 2.78 \times (0.05 - 0.005) = 0.125$$

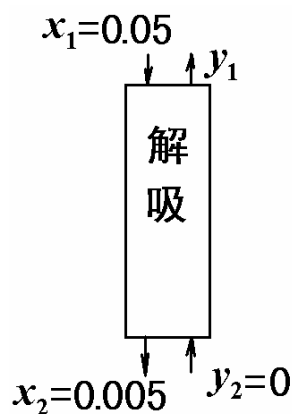


图 8.5 例 3 附图

$$\Delta y_1 = mx_1 - y_1 = 3 \times 0.05 - 0.125 = 0.025$$

$$\Delta y_2 = mx_2 - y_2 = 3 \times 0.005 = 0.015$$

$$\Delta y_m = \frac{\Delta y_1 - \Delta y_2}{\ln \frac{\Delta y_1}{\Delta y_2}} = \frac{0.025 - 0.015}{\ln \frac{0.025}{0.015}} = 0.0196$$

$$N_{OG} = \frac{y_1 - y_2}{\Delta y_m} = \frac{0.125}{0.0196} = 6.38$$

$$H = H_{OG} N_{OG} = 0.5 \times 6.38 = 3.19 \text{ m}$$

### 7. 吸收塔的操作型问题

1) 操作型问题计算的基本公式与设计型计算一样。

例 3 一逆流操作吸收塔，相平衡  $y = 2x$ ， $y_1 = 0.10$ ， $x_2 = 0.003$  得回收率  $\eta = 0.80$ 。

试求：(1) 因解吸不良， $x'_2 = 0.0075$ ， $\eta' = ?$

(2) 若  $\frac{L}{G} = 2$ ，则  $x_1$  和  $x'_1$  各为多少？

$$\text{解：(1) } H = \frac{G}{K_y a} \frac{1}{1 - \frac{mG}{L}} \ln \left[ \left( 1 - \frac{mG}{L} \right) \frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} + \frac{mG}{L} \right]$$

两工况比较，其他均不变，则

$$\frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} = \frac{y_1 - mx'_2}{y'_2 - mx'_2}$$

$$y_1 = 0.1, \quad y_2 = y_1(1 - \eta) = 0.1 \times (1 - 0.8) = 0.02, \text{ 代入上式}$$

$$\frac{0.1 - 2 \times 0.003}{0.02 - 2 \times 0.003} = \frac{0.1 - 2 \times 0.0075}{y'_2 - 2 \times 0.0075}$$

$$\text{得 } y'_2 = 0.0244, \quad \eta' = 1 - \frac{y'_2}{y_1} = 0.756$$

$$\text{(2) } x_1 = x_2 + \frac{G}{L}(y_1 - y_2) = 0.003 + 0.5 \times (0.1 - 0.02) = 0.043$$

$$x'_1 = x'_2 + \frac{G}{L}(y_1 - y'_2) = 0.0075 + 0.5 \times (0.1 - 0.0244) = 0.0453$$

用图表示结果如下

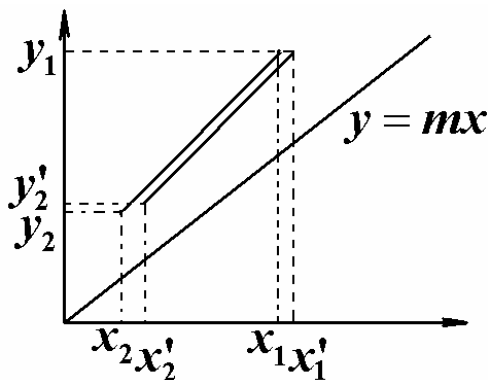


图 8.6 工况比较

2) 吸收塔的调节主要是吸收溶剂入塔的三要素  $t$ 、 $x_2$ 、 $L$ 。吸收剂进塔条件对吸收操作结果的影响：

A.  $L \uparrow$ ,  $y_2$ \_\_\_,  $x_1$ \_\_\_。显然,  $L$  增大, 出口液相浓度  $x_1$  降低, 有利于吸收, 使  $y_2$  下降。

B.  $t \uparrow$ ,  $m$ \_\_\_,  $y_2$ \_\_\_,  $x_1$ \_\_\_。温度上升,  $m$  增大, 不利于吸收,  $y_2$  增大,  $x_1$  降低。

C.  $y_1 \uparrow$ ,  $y_2$ \_\_\_,  $x_1$ \_\_\_。根据输入输出的线性顺变关系,  $y_1$  增大,  $y_2$  增大,  $x_1$  增大。

若  $P \uparrow$ , 结果如何  $G \uparrow$ , 结果如何? 读者可以自己分析。

3) 极限问题

即使塔高不限, 出塔的气体浓度  $y_2$ 、液体浓度  $x_1$  都有极限。 $y_{2\min}$ 、 $x_{1\max}$  受到相平衡和物料衡算的限制。当  $H \rightarrow \infty$  时, 由  $H = H_{OG} \frac{y_1 - y_2}{\Delta y_m}$  可知, 必定  $\Delta y_m \rightarrow 0$ , 有一端推动力

为零。

逆流条件下, 当  $\frac{L}{G} < m$  或  $\frac{L}{mG} < 1$  时, 操作线斜率小于平衡线斜率。当操作线往平衡线

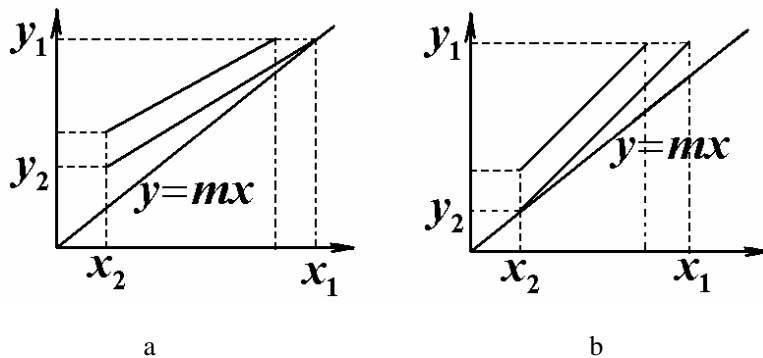


图 8.7 极限问题

靠时, 由  $y_1 = mx_1$  得  $x_1 = \frac{y_1}{m}$ , 而  $y_2 = y_1 - \frac{L}{G}(x_1 - x_2)$ 。当  $\frac{L}{G} > m$  或  $\frac{L}{mG} > 1$  时, 操作线斜率大于平衡线斜率。当操作线往平衡线靠时, 得  $y_2 = mx_2$ , 而  $x_1 = x_2 + \frac{G}{L}(y_1 - y_2)$ 。

### 8.4 教材习题答案：

- 1  $E=188.1\text{Mpa}$ ; 偏差 0.21%
- 2  $G=3.07 \times 10^{-3}\text{kgCO}_2/\text{kgH}_2\text{O}$
- 3  $C_{\min}=44.16\text{mg}/\text{m}^3$  水;  $C_{\min}=17.51\text{mg}/\text{m}^3$  水
- 4  $(x_e-x)=1.09 \times 10^{-5}$ ;  $(y-y_e)=5.76 \times 10^{-3}$ ;  $(x_e-x)=4.7 \times 10^{-6}$ ;  $(y-y_e)=3.68 \times 10^{-3}$
- 5  $(y-y_e)_2/(y-y_e)_1=1.33$ ;  $(x_e-x)_2/(x_e-x)_1=2.67$
- 6  $\tau=0.58\text{hr}$
- 7  $\tau=1.44 \times 10^6\text{s}$
- 8  $K_y a=54.9\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ ;  $H_{OG}=0.291\text{m}$ ; 液相阻力分率 15.1%
- 9  $N_A=6.66 \times 10^{-6}\text{kmol}/\text{s} \cdot \text{m}^2$ ,  $k_y$  不变,  $K_y \uparrow$ ,  $(y-y_e) \uparrow$ ;  $N_A'=1.05 \times 10^{-5}\text{kmol}/\text{sm}^2$
- 10 略
- 11 略

$$12 \quad N_{OG} = \frac{1}{1 - \frac{1}{\beta\eta}} \ln \left[ \left( 1 - \frac{1}{\beta\eta} \right) \cdot \frac{1}{1 - \eta} + \frac{1}{\beta\eta} \right]$$

- 13 略
- 14 略

15  $x_1=0.0113$ ;  $\Delta y_m=2.35 \times 10^{-3}$ ;  $H=2.18\text{m}$

16 (1) $H=4.61\text{m}$ ; (2) $H=11.3\text{m}$ ; (3) $L'/L=1.1$

17  $G_{\min}=0.489\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ;  $x_2=5.43 \times 10^{-6}$

18  $H_A=2.8\text{m}$ ;  $H_B=2.8\text{m}$

19 (1) $H_{OG}=0.695\text{m}$ ;  $K_y a=0.0467\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ; (2) $w=253\text{kg}/\text{h}$

20  $y_2=0.002$

21  $\eta'=0.87$ ;  $x_1'=0.00325$

22  $y_2'=0.000478$

### 8.5 教材思考题解：

1. 吸收的目的是分离气体混合物。  
基本依据是气体混合物中各组份在溶剂中的溶解度不同。  
操作费用主要花费在溶剂再生，溶剂损失。
2. 溶解度大，选择性高，再生方便，蒸汽压低损失小。  
溶剂对溶质溶解度大，对其他组份溶解度小。
3.  $m = P/H C_M / P$ ,  $m$ 、 $H$  均随温度上升而增大， $P$ 、 $H$  基本上与总压无关， $m$  反比于总压。
4. 级式接触和微分接触。
5.  $N = N_M J_A J_B$ ,  $N_A = J_A N_M C_A / C_M$ 。  
 $J_A$ 、 $J_B$  浓度梯度引起;  $N_M$  微压力差引起;  $N_A$  溶质传递，考察所需。
6.  $P/P_{Bm}$  表示了主体流动对传质的贡献。  
无漂流因子。因为没有主体流动。
7.  $\eta_{\text{气}} \propto T^{1.81}/P$ ,  $\eta_{\text{液}} \propto T/\mu$ 。
8.  $h = kd/$  表征对流传质速率与扩散传质速率之比。

$c = \mu / \rho$  表征动量扩散系数与分子扩散系数之比。

9. 表面更新理论考虑到微元传质的非定态性，从  $k \propto$  推进到  $k \propto t^{-0.5}$ 。
10.  $mky \ll kx$  时，气相阻力控制； $mky \gg kx$  时，液相阻力控制。
11. ①G、L 为常量，②等温过程，③传质系数沿塔高不变。
12. 分离任务难易与设备效能高低相对分开，便于分析。
13. 塔段的物料衡算。
14. 返混是少量流体自身由下游返回至上游的现象。
15. 完成指定分离任务所需塔高为无穷大时的液气比。  
无。
16. 通常， $x_{2max} = y_2/m$ ， $(L/G)_m = (y_1 - y_2) / (x_{1e} - x_2)$ 。  
相平衡和物料衡算。
17. 对数平均推动力法，吸收因数法，数值积分法。  
相平衡分别为直线和过原点直线。
18. 气体流经这一单元高度塔段的浓度变化等于该单元内的平均推动力。  
 $0.15 \sim 1.5$  m。
19.  $t$ 、 $x_2$ 、 $L$ 。  
 $t \downarrow$ ， $x_2 \downarrow$ ， $L \uparrow$  均有利于吸收。
20. 传热过程数学描述可视作  $m=1$  时的吸收过程的情况。
21. ①G、L 沿程变化，②非等温，③传质分系数与浓度有关。
22. 溶质是否与液相组分发生化学反应。  
高的选择性，较高的吸收速率，降低平衡浓度  $y_e$ 。
23. 快反应使吸收成表面过程；慢反应使吸收成容积过程。



## 第九章 精馏

### 9.1 教学基本要求：（14 学时）

**概述** 蒸馏操作的目的、原理及实施方法。

**双组分溶液的汽液相平衡** 理想溶液的汽液相平衡及泡、露点计算；相对挥发度；平衡蒸馏与简单蒸馏。

**精馏** 精馏原理；恒摩尔流，理论板和板效率；控制体物料衡算和操作线方程。

**双组分精馏的设计型计算** 理论板数的逐板算法；用图解法分析精馏过程的方法；加料热状态和  $q$  线方程；全回流和最少理论板数，最小回流比；回流比的选择。

**双组分精馏的操作型问题讨论** 分离能力和物料衡算对精馏操作的制约和调节；灵敏板的概念。

**间歇精馏** 间歇精馏过程的特点及应用场合。

### 9.2 基本概念：

**蒸馏的目的及基本依据** 蒸馏的目的是分离液体混合物，它的基本依据(原理)是液体中各组分挥发度的不同。

**主要操作费用** 塔釜的加热和塔顶的冷却。

**双组份汽液平衡自由度** 自由度为  $2(P$  一定,  $t \sim x$  或  $y$ ;  $t$  一定,  $P \sim x$  或  $y$ );  $P$  一定后, 自由度为  $1$ 。

**泡点** 泡点指液相混合物加热至出现第一个气泡时的温度。

**露点** 露点指气相混合物冷却至出现第一个液滴时的温度。

**非理想物系** 汽液相平衡关系偏离拉乌尔定律的成为非理想物系。

**总压对相对挥发度的影响** 压力降低，相对挥发度增加。

**平衡蒸馏** 连续过程且一级平衡。

**简单蒸馏** 间歇过程且瞬时一级平衡。

**连续精馏** 连续过程且多级平衡。

**间歇精馏** 时变过程且多级平衡。

**特殊精馏** 恒沸精馏、萃取精馏等加第三组分改变  $\alpha$ 。

**实现精馏的必要条件** 回流液的逐板下降和蒸汽逐板上升，实现汽液传质、高度分离。

**理论板** 离开该板的汽液两相达到相平衡的理想化塔板。

**板效率** 经过一块塔板之后的实际增浓与理想增浓之比。

**恒摩尔流假设及主要条件** 在没有加料、出料的情况下，塔段内的汽相或液相摩尔流率各自不变。组分摩尔汽化热相近，热损失不计，显热差不计。

**加料热状态参数  $q$  值的含义及取值范围** 一摩尔加料加热至饱和汽体所需热量与摩尔汽化潜热之比，表明加料热状态。取值范围： $q < 0$  过热蒸汽， $q = 0$  饱和蒸汽， $0 < q < 1$  汽液混合物， $q = 1$  饱和液体， $q > 1$  冷液。

**建立操作线的依据** 塔段物料衡算。

**操作线为直线的条件** 液汽比为常数（恒摩尔流）。

**最优加料位置** 在该位置加料，使每一块理论板的提浓度达到最大。

**挟点恒浓区的特征** 汽液两相浓度在恒浓区几乎不变。

**芬斯克方程** 求取全回流条件下，塔顶塔底浓度达到要求时的最少理论板数。

**最小回流比** 达到指定分离要求所需理论板数为无穷多时的回流比，是设计型计算特有的问题。

**最适宜回流比** 使设备费、操作费之和最小的回流比。

**灵敏板** 塔板温度对外界干扰反映最灵敏的塔板，用于预示塔顶产品浓度变化。

**间歇精馏的特点** 操作灵活、适用于小批量物料分离。

**恒沸精馏与萃取精馏的主要异同点** 相同点：都加入第三组份改变相对挥发度；区别：

- ①前者生成新的最低恒沸物，加入组分从塔顶出；后者不形成新恒沸物，加入组分从塔底出。  
②操作方式前者可间歇，较方便。③前者消耗热量在汽化潜热，后者在显热。

**多组分精馏流程方案选择** 选择多组分精馏的流程方案需考虑①经济上优化；②物性；③产品纯度。

**关键组分** 对分离起控制作用的两个组分为关键组分，挥发度大的为轻关键组分；挥发度小的为重关键组分。

**清晰分割法** 清晰分割法假定轻组分在塔底的浓度为零，重组分在塔顶的浓度为零。

**全回流近似法** 全回流近似法假定塔顶、塔底的浓度分布与全回流时相近。

## 9.3 基本内容：

### 一、概述

#### 1. 蒸馏的目的

分离液体混合物。

#### 2. 基本依据(原理)

液体中各组分挥发度的不同。

#### 3. 精馏操作的经济性

操作费用：加热沸腾、冷却冷凝。沸腾和冷凝的温度与操作压强有关。如空气分离，采用加压精馏。如高沸点物质、热敏物质分离，采用真空精馏，降低温度。

### 二、双组分溶液的汽液相平衡

#### 1. 理想物系汽液相平衡

根据物理化学知识，双组份汽液平衡的自由度为

$$F = N - \phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

式中  $N$  为组分数， $\phi$  为相数。 $F = 2$ ，当  $P, t$  一定，组成  $x, y$  就定了。在一定总压下，

$x \sim t$  有一一对应关系。

单组分的饱和蒸汽压通常可用安托因方程计算

$$\ln P^0 = A - \frac{B}{t + C} \quad 9-1$$

理想物系服从拉乌尔定律  $p_A = x_A P_A^0$  和  $p_B = x_B P_B^0$ ，用归一条件  $x_A + x_B = 1$  可导出

$$x_A = \frac{P - P_B^0(t)}{P_A^0(t) - P_B^0(t)} = f(P, t) \quad 9-2$$

道尔顿分压定律

$$y_A = \frac{p_A}{P} = \frac{P_A^0(t)}{P} x_A \quad 9-3$$

①泡点线(液相线) 
$$x_A = \frac{P - P_B^0(t)}{P_A^0(t) - P_B^0(t)} \quad 9-4$$

②露点线(汽相线) 
$$y_A = \frac{P_A^0}{P} \frac{P - P_B^0(t)}{P_A^0(t) - P_B^0(t)} \quad 9-5$$

③  $y \sim x$  的近似表达式

相平衡方程 
$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad 9-6$$

式中  $\alpha$  为相对挥发度。对于理想物系，有  $\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0} = f(t)$ 。在操作温度范围(纯 A、纯 B 沸

点)内，若  $\alpha$  变化不大，可取  $\bar{\alpha} = \frac{1}{2}(\alpha_1 + \alpha_2)$ 。显然， $\alpha = 1$  时， $y = x$ ，不能进行分离。

操作压强对相对挥发度有影响，压强增加，相对挥发度减小。

### 2. 泡点计算：

已知： $P, x$ 。求： $t_{\text{泡}}, y$ 。可按图 9.1a 的顺序进行

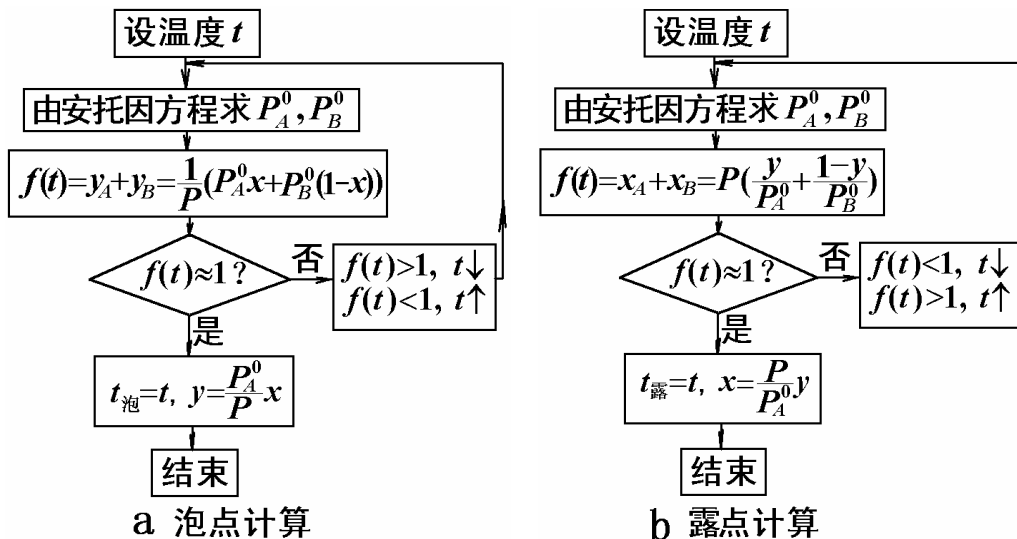


图 9.1 泡露点计算

### 3. 露点计算

已知： $P, y$ 。求： $t_{\text{露}}, x$ 。可按图 9.1b 的顺序进行。

## 三、平衡蒸馏与简单蒸馏

### 1. 平衡蒸馏(闪蒸)

①物料衡算  $F = D + W$

$$F x_f = D y + W x$$

定义  $q = \frac{W}{F}$ ，所以  $W = qF$ ， $D = (1 - q)F$

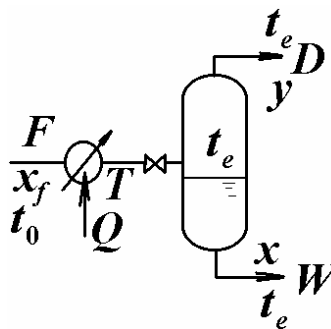


图 9.2 平衡蒸馏

由物料衡算可得 
$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_f}{q-1} \quad 9-7$$

同时， $y$  与  $x$  满足相平衡 
$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$$

## 2. 简单蒸馏

简单蒸馏是非定态的操作，浓度随时间变化  $y(\tau), x(\tau)$ ，由物料衡算可得

$$\int_{W_1}^{W_2} \frac{dW}{W} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{y-x} \quad 9-8$$

当  $y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$  时，
$$\ln \frac{W_1}{W_2} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[ \ln \frac{x_1}{x_2} + \alpha \ln \frac{1-x_2}{1-x_1} \right] \quad 9-9$$

式中  $W_1, x_1$  为投料量和浓度；最终釜中量  $W_2$ ，浓度  $x_2$ 。显然，与平衡蒸馏相比，简单蒸馏的分离程度大于一级平衡；而平衡蒸馏的分离程度仅一级平衡。

## 四、精馏

### 1. 精馏原理

利用两组分挥发度的差异实现连续的高纯度分离。工程手段：回流。回流是构成汽液两相接触、传质分离的必要条件。精馏过程可以看作，精馏段是 B 组分被吸收的过程；提馏段是 A 组分被解吸的过程。

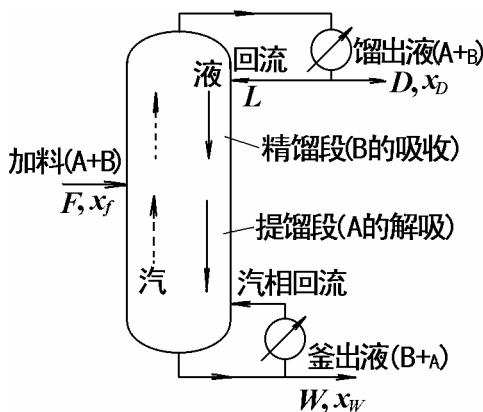


图 9.3 精馏原理

### 2. 全塔物料衡算

$$F = D + W \quad 9-10$$

$$Fx_f = Dx_D + Wx_W \quad 9-11$$

物料衡算可用图 9.4 所示的杠杆来表示。

① 已知  $x_f, x_D, x_W$ 。求  $\frac{D}{F}, \frac{W}{F}$ 。

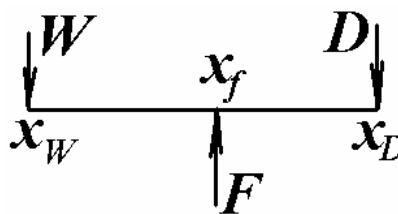


图 9.4 杠杆定律

以  $x_W$  为支点，可得  $\frac{D}{F} = \frac{x_f - x_W}{x_D - x_W}$ ，以及  $\frac{W}{F} = 1 - \frac{D}{F}$

②已知  $x_f, x_D, \frac{D}{F}$  (塔顶采出率)。求:  $x_w, \frac{W}{F}$ 。

$$\frac{W}{F} = 1 - \frac{D}{F}, \quad x_w = \frac{Fx_f - Dx_D}{W} = \frac{x_f - x_D D/F}{W/F}$$

③已知  $x_f, x_D$ , 轻组分回收率  $\eta_A$  ( $= \frac{Dx_D}{Fx_f}$ )，求:  $x_w, \frac{W}{F}$ 。

$$\frac{D}{F} = \eta_A \frac{x_f}{x_D}, \quad \frac{W}{F} = 1 - \frac{D}{F}, \quad \text{由 } \frac{Wx_w}{Fx_f} = 1 - \eta_A, \quad \text{可得 } x_w = \frac{(1 - \eta_A)x_f}{W/F}$$

④已知  $x_f$ , 轻组分回收率  $\eta_A$ , 重组分回收率  $\eta_B$ 。求:  $\frac{W}{F}, \frac{D}{F}, x_w, x_D$

$$\eta_A = \frac{Dx_D}{Fx_f}, \quad \eta_B = \frac{W(1 - x_w)}{F(1 - x_f)}$$

塔顶产物 A 的量:  $\eta_A Fx_f$ ;      B 的量:  $(1 - \eta_B)F(1 - x_f)$

塔釜产物 A 的量:  $(1 - \eta_A)Fx_f$ ;      B 的量:  $\eta_B F(1 - x_f)$

$$\text{可得 } x_D = \frac{\eta_A x_f}{\eta_A x_f + (1 - \eta_B)(1 - x_f)}; \quad x_w = \frac{(1 - \eta_A)x_f}{(1 - \eta_A)x_f + \eta_B(1 - x_f)}$$

$$\frac{D}{F} = \eta_A \frac{x_f}{x_D}, \quad \frac{W}{F} = 1 - \frac{D}{F}$$

### 3. 过程的数学描述

#### 1) 回流比和能耗

定义回流比  $R = \frac{L}{D}$ ,  $R \uparrow, L \uparrow, x_D \uparrow$  分离能力提高。但  $D$  一定,  $L \uparrow, V = L + D, V \uparrow$ ,

塔釜蒸汽量  $\uparrow$ , 以能耗为代价换取分离能力。

#### 2) 逆流多级传质操作

填料塔、板式塔均可以用于精馏, 本章侧重板式塔(级式接触设备)。

#### 3) 单板物料衡算、热量衡算的结果

当两组分摩尔汽化潜热相近时, 可以通过单板物料衡算、热量衡算, 得出恒摩尔流假定, 即  $V_{n+1} = V_n, L_n = L_{n-1}$ 。在没有加料、出料的塔段, 液相摩尔流率  $L$ 、气相摩尔流率  $V$  不变。

#### 4) 传质过程的简化

引入理论板概念, 理论板是指离开该板的汽液两相达到相平衡的理想化塔板。这样, 传

递过程特征方程简化为泡点方程  $t_n = \varphi(x_n)$  和相平衡方程  $y_n = \frac{\alpha x_n}{1 + (\alpha - 1)x_n}$ 。

实际板与理论板存在着差别, 这种差别用板效率来描述。定义默弗里板效率

$$E_{mV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad 9-12$$

其中  $y_n^* = \frac{\alpha x_n}{1 + (\alpha - 1)x_n}$ 。默弗里板效率的物理含义是实际增浓与理想增浓之比。

5) 理论加料板的热量衡算结果

对加料板进行物料衡算，得

$$F + \bar{V} + L = V + \bar{L} \quad 9-13$$

热量衡算  $F i_f + \bar{V} I + L i = V I + \bar{L} i \quad 9-14$

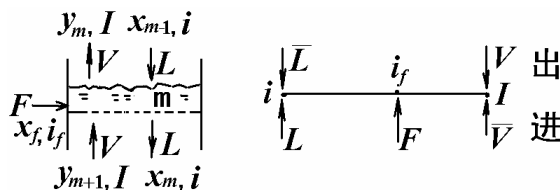


图 9.5 加料板焓衡算

上述两式构成图 9.5 所示的杠杆，得  $\frac{\bar{L} - L}{F} = \frac{I - i_f}{I - i}$ 。定义

$$q = \frac{I - i_f}{I - i} \quad 9-15$$

$q$  称为加料热状态参数(液化率)，它的含义是一摩尔加料加热至饱和汽体所需热量与摩尔汽化潜热之比。 $q < 0$  为过热蒸汽加料； $q = 0$  饱和蒸汽加料； $0 < q < 1$  汽液混合加料； $q = 1$  泡点加料； $q > 1$  冷液加料。

全凝器、泡点回流条件下，精馏段气液摩尔流率： $L = RD$ ， $V = L + D = (R + 1)D$ 。由  $q$  值可以换算出提馏段的气液摩尔流率

$$\bar{L} = L + qF = RD + qF \quad 9-16$$

$$\bar{V} = V - (1 - q)F = (R + 1)D - (1 - q)F \quad 9-17$$

6) 精馏塔的操作方程

操作方程表示同一塔截面上的汽液两相浓度关系，它是塔段物料衡算的结果。

①精馏段操作方程，对图 9.6 所示的上部控制体作物料衡算

$$V y_n = L x_{n+1} + D x_D$$

得  $y_n = \frac{R}{R+1} x_{n+1} + \frac{x_D}{R+1} \quad 9-18$

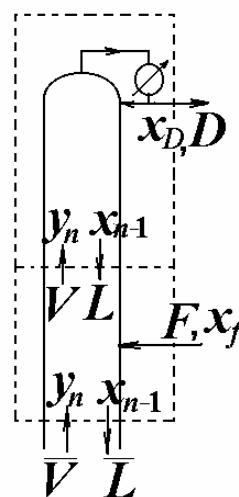


图 9.6 操作方程

②提馏段操作方程，对图 9.6 所示的下部控制体作物料衡算

$$\bar{V} y_{n+1} = \bar{L} x_n + D x_D - F x_f$$

得 
$$y_n = \frac{RD + qF}{(R+1)D - (1-q)F} x_{n-1} + \frac{Dx_D - Fx_f}{(R+1)D - (1-q)F} \quad 9-19$$

③操作线，将式 9-18、19 表达在  $y-x$  图上就是操作线。

7)  $q$  线方程

精馏段操作线与提馏段操作线的交点轨迹服从  $q$  线方程

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_f}{q-1} \quad 9-20$$

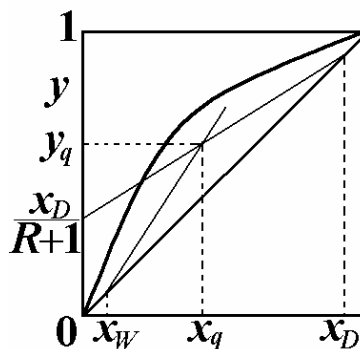


图 9.7  $q$  点轨迹

## 五、双组分精馏的设计型计算

### 1. 理论板数计算

①理论板增浓：由图 9.8a 所示，气相增浓  $y_n - y_{n+1}$ ，液相增浓  $x_{n-1} - x_n$ 。

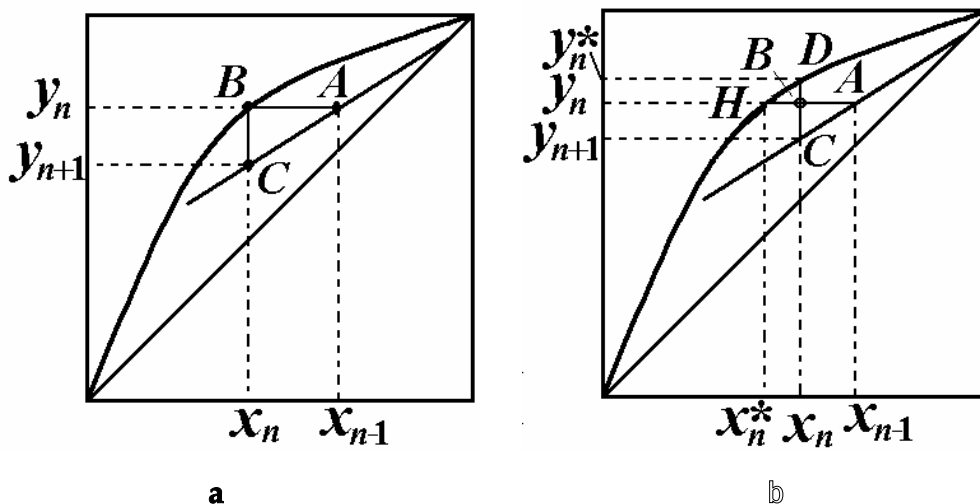


图 9.8 理论增浓与实际增浓

②实际板效率

由图 9.8 所示，实际板的增浓为  $y_n - y_{n+1}$ 、 $x_{n-1} - x_n$ ，理论板为  $y_n^* - y_{n+1}$ 、 $x_{n-1} - x_n^*$ 。

汽相板效率 
$$E_{mV} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} = \frac{\overline{BC}}{\overline{DC}}$$

液相板效率 
$$E_{mL} = \frac{x_{n-1} - x_n}{x_{n-1} - x_n^*} = \frac{\overline{BA}}{\overline{HA}}$$

③理论板数求取(图解法)

已知： $F, x_f, x_D, x_W, \alpha, q, R$ 。求： $N, m$ 。

如图 9.9 所示，具体作图步骤如下：

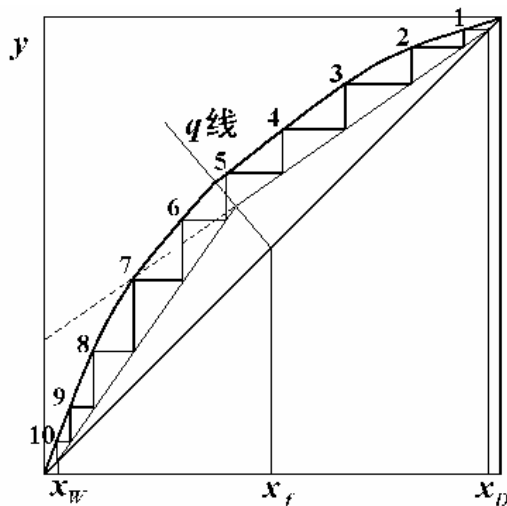


图 9.9 图解法求理论板数

- (1) 由点  $(x_D, x_D)$  和截距  $\frac{x_D}{R+1}$  作精馏段操作线；
  - (2) 由点  $(x_f, x_f)$  和斜率  $\frac{q}{q-1}$  作  $q$  线，并与精馏段操作线相交得  $q$  点  $(x_q, y_q)$ ；
  - (3) 由点  $(x_W, x_W)$  和  $q$  点  $(x_q, y_q)$  作提馏段操作线；
  - (4) 由上往下按平衡关系、操作关系依次交替作阶梯，在  $x_m < x_q$  处换提馏段操作线方程，至  $x_n < x$  结束计算。由此获得  $m=5$  和  $N=10$ 。
- ④ 最优加料位置的确定

加料位置  $x_{m-1} < x_q < x_m$  为最佳，过前或过后都使所需理论板数增加。因为最优加料位置加料时，每块理论板的提浓度达到最大。

## 2. 全回流与最少理论板数 $N_{\min}$

$R = \infty$  时，操作线与对角线重叠，不进料，不出料。塔顶、塔底要达到规定的浓度所需的理论板数为最少，即芬斯克方程

$$N_{\min} = \frac{\ln\left(\frac{x_D}{1-x_D} \frac{1-x_W}{x_W}\right)}{\ln \alpha} \quad 9-21$$

## 3. 最小回流比 $R_{\min}$ 与 $N_T = \infty$

达到指定分离要求所需理论板数为无穷多时的回流比，是最小回流比。此时，平衡线与操作线出现挟点(恒浓区)，该处需无穷理论板， $N_T = \infty$ 。最小回流比是设计型计算特有的。当挟点出现在  $e$  点时(如图 9.10 所示)

$$\frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} = \frac{x_D - y_e}{x_D - x_e}$$



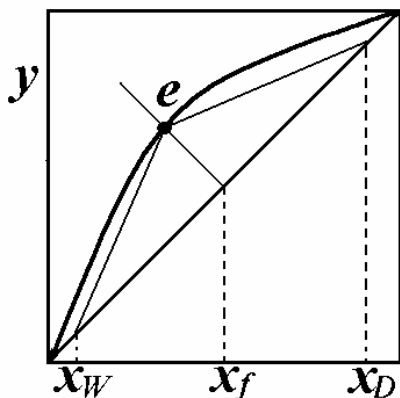


图 9.10 最小回流比

或 
$$R_{\min} = \frac{x_D - y_e}{y_e - x_e} \quad 9-22$$

4. 最适宜回流比的选取

最适宜回流比选取是以设备费与操作费之和最小为原则的。通常， $R_{opt} = (1.2 \sim 2)R_{\min}$ 。

5. 加料热状态的选择

若加料所带的热焓为  $Q_f$ ，塔顶产品的热焓  $Q_D$ ，塔釜产品的热焓  $Q_W$ ，塔顶冷凝器传热量  $Q_C$ ，塔釜再沸器加热量  $Q_B$ ，不计热损失，则由热量衡算

$$Q_f + Q_B = Q_C + Q_W + Q_D \quad 9-23$$

(1)  $R$  一定，如图 9.11a 所示，精馏段操作线斜率  $R/(R+1)$  不变， $q \downarrow, Q_f \uparrow, Q_B \downarrow, \bar{V} \downarrow$ ，进料热量多，塔底加热少，所需理论板数  $N \uparrow$ 。

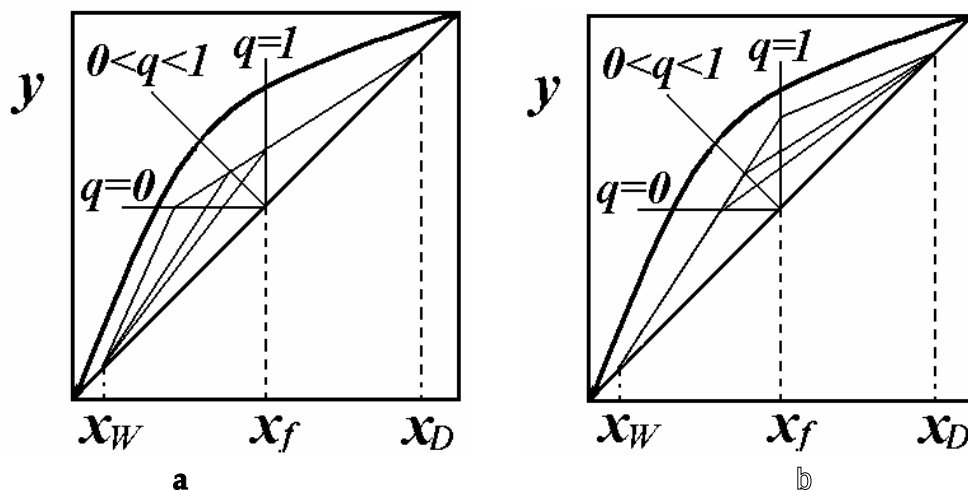


图 9.11 加料热状态的影响

(2)  $\bar{V}$  一定，如图 9.11 所示，提馏段操作线斜率  $\bar{L}/\bar{V} = (1+W/\bar{V})$  不变， $q \downarrow, Q_f \uparrow, Q_C \uparrow$ ，

进料热量多，塔顶冷凝量大， $R \uparrow$ ，所需理论板数  $N \downarrow$ 。 $N$  减少，以增加能耗为代价。

结论：从经济角度考虑，热量应尽可能在塔釜加入，冷量应尽可能在塔顶加入。

## 6. 直接蒸汽加热

当重组分是水时，可将加热蒸汽直接通入塔釜，免除再沸器，这就是直接蒸汽加热。精馏段操作线不变

$$y_n = \frac{R}{R+1}x_{n-1} + \frac{x_D}{R+1}$$

提馏段：物料衡算  $\bar{L} + S = \bar{V} + W$ ，恒摩尔流  $S = \bar{V}$ ， $\bar{L} = W$

$$\text{提馏段操作线} \quad y_{n+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x_n - \frac{Wx_W}{\bar{V}} = \frac{W}{S}x_n - \frac{W}{S}x_W \quad 9-24$$

上式当  $x_n = x_W$  时， $y_{n+1} = 0$ ，表明提馏段操作线延伸至  $(x_W, 0)$ 。

直接蒸汽加热与间接蒸汽加热的比较如下。

(1) 当两者  $x_f, x_D, x_W$  相同时， $\frac{D}{F}$  哪个大？ $\eta_A$  哪个大？若  $q, R$  相同，则  $N_T$  哪个大？

$$\text{由物料衡算可得} \quad \left(\frac{D}{F}\right)_{\text{直}} = \frac{x_f - x_W - \frac{S}{F}x_W}{x_D - x_W}$$

$$\text{而} \quad \left(\frac{D}{F}\right)_{\text{间}} = \frac{x_f - x_W}{x_D - x_W}$$

所以  $\left(\frac{D}{F}\right)_{\text{直}} < \left(\frac{D}{F}\right)_{\text{间}}$ ， $\eta_{A\text{直}} < \eta_{A\text{间}}$ 。若  $q, R$  相同，则  $N_{T\text{直}} < N_{T\text{间}}$ ，如图 9.12a 所示。

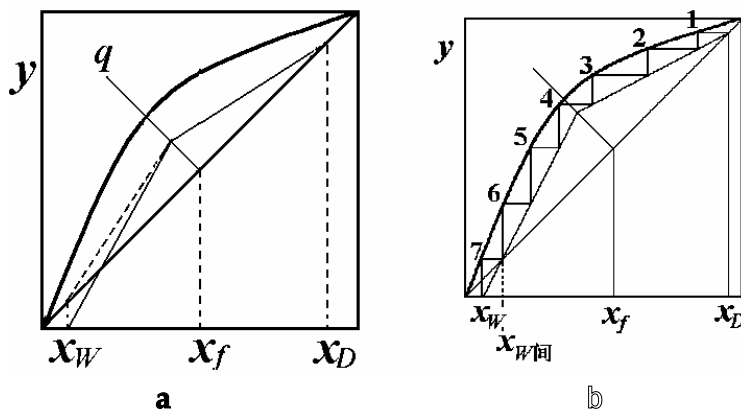


图 9.12 直接蒸汽加热与间接蒸汽加热比较

(2) 当两者  $x_f, x_D, \eta_A, R, q$  相同时， $x_W$  哪个大？ $N_T$  哪个大？

$$\text{由于} \eta_A \text{ 相同, } \frac{D}{F} = \eta_A \frac{x_f}{x_D} \text{ 也相同。显然, } x_{W\text{直}} = \frac{x_f - \frac{D}{F}x_D}{1 - \frac{D}{F} + \frac{S}{F}} < x_{W\text{间}} = \frac{x_f - \frac{D}{F}x_D}{1 - \frac{D}{F}}。$$

提馏段操作线重叠、加长，所以  $N_{T\text{直}} > N_{T\text{间}}$ ，如图 9.12 所示。

例 1 用连续精馏塔分离某双组分混合液，进料  $x_f = 0.4$  (摩尔分率,下同)，以饱和液体状态加入塔中部，塔顶全凝，泡点回流。操作条件下物系的相对挥发度  $\alpha = 2.5$ ，要求塔顶产品浓度  $x_D = 0.8$ ，塔顶易挥发组分的回收率  $\eta_A = 0.9$ 。塔釜间接蒸汽加热。试求：

(1)完成上述分离任务的最小回流比；

(2)若操作回流比取最小回流比的 1.5 倍，则进入塔顶第一块理论塔板的汽相组成为多少？

解：①  $q = 1, x_e = x_f = 0.4$

$$y_e = \frac{\alpha x_e}{1 + (\alpha - 1)x_e} = \frac{2.5 \times 0.4}{1 + 1.5 \times 0.4} = 0.625$$

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_e}{y_e - x_e} = \frac{0.8 - 0.625}{0.625 - 0.4} = 0.778$$

$$\textcircled{2} R = 1.5R_{\min} = 1.5 \times 0.778 = 1.167$$

$$y_1 = x_D = 0.8$$

$$x_1 = \frac{y_1}{\alpha - (\alpha - 1)y_1} = \frac{0.8}{2.5 - 1.5 \times 0.8} = 0.6154$$

$$y_2 = \frac{R}{R+1}x_1 + \frac{x_D}{R+1} = \frac{1.167}{1+1.167} \times 0.6154 + \frac{0.8}{1+1.167} = 0.7006$$

例 2 一连续精馏操作的常压精馏塔用于分离双组分混合物。已知原料液中含易挥发组分  $x_f = 0.40$  (摩尔分率,下同)进料状况为汽液混合物，其摩尔比为汽/液=3/2，所达分离结果为塔顶产品  $x_D = 0.97$ ，塔釜残液  $x_W = 0.02$ ，若该物系的相对挥发度  $\alpha = 2$ ，操作时采

用的回流比  $R = 1.6R_{\min}$ ，试计算：

(1)易挥发组分的回收率；

(2)最小回流比  $R_{\min}$ ；

(3)提馏段操作线的数值方程；

(4)若在饱和液相组成  $x_0 = 0.72$  的塔板处抽侧线，其量又和有侧线时获得的塔顶产品量相等，

减少采出率，回流比不变， $N_T = \infty$ ， $x_{D_{\max}} = ?$

$$\text{解：(1)} \frac{D}{F} = \frac{x_f - x_W}{x_D - x_W} = \frac{0.40 - 0.02}{0.97 - 0.02} = 0.4$$

$$\eta = \frac{Dx_D}{Fx_f} = 0.4 \times \frac{0.97}{0.40} = 0.97$$

$$(2) q = \frac{2}{3+2} = 0.4$$

$$q \text{ 线方程 } y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_f}{q-1} = -\frac{2}{3}x + \frac{2}{3}$$

$$\text{平衡线方程 } y = \frac{2x}{1+x}$$

$$\text{两线相交 } \frac{2}{3}(1-x) = \frac{2x}{1+x}$$

$$x^2 + 3x - 1 = 0$$

$$\text{得 } x_e = 0.303, \quad y_e = 0.465$$

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_e}{y_e - x_e} = \frac{0.97 - 0.465}{0.465 - 0.303} = 3.12$$

$$(3) R = 1.6R_{\min} = 1.6 \times 3.12 = 5.0$$

$$\text{提馏段 } \bar{L} = RD + qF = 5 \times 0.4F + 0.4F = 2.4F$$

$$\bar{V} = \bar{L} + D - F = (2.4 + 0.4 - 1)F = 1.8F$$

$$y = \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x - \frac{Wx_W}{\bar{V}} = \frac{2.4}{1.8}x - \frac{0.6 \times 0.02}{1.8} = 1.33x - 0.0067$$

(4) 当采出率减小时， $x_{D\max}$  受相平衡制约，而不受物料衡算制约，当  $q$  点处操作线与平衡线

相遇时  $x_D$  达到最大，第 II 塔段操作线  $V_{II}y = L_{II}x + Dx_D + \theta x_\theta$ ，汽液相流率  $L_{II} = RD - \theta$ ，

$$V_{II} = (R+1)D。$$

$$y = \frac{RD - \theta}{(R+1)D}x + \frac{Dx_D + \theta x_\theta}{(R+1)D}$$

将  $y = y_e$ ， $x = x_e$

$$\text{代入式 } y_e = \frac{5D - D}{(5+1)D}x_e + \frac{D(x_{D\max} + 0.72)}{(5+1)D}，\text{ 可得}$$

$$0.465 = \frac{2}{3} \times 0.303 + \frac{x_{D\max} + 0.72}{6}$$

$$\text{得 } x_{D\max} = 0.856$$

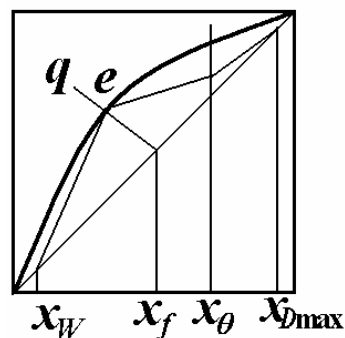


图 9.13 例 2 附图

### 7. 双组分精馏的操作型计算

操作型计算的  $N, m, \alpha, x_f, q, R, D/F$  均已确定，通过计算确定操作结果  $x_D, x_W$ 。操作型计算的特点是：①由于方程非线性，须试差(迭代)。先设  $x_D$  (或  $x_W$ )，然后进行逐板计算得  $x_W$  (或  $x_D$ )，进行物料衡算得  $x'_W$  (或  $x'_D$ )，看  $x_W$  与  $x'_W$  是否相等；②加料板位置一般不满足最佳加料位置；③操作型计算必须  $x_D, x_W$  顶头顶脑用完  $N$  块板(设计型往往不是正好用完  $N$  块)。

例3 已知某精馏塔具有8块理论板的分离能力。加料为  $x_f = 0.5$  (摩尔分率)的苯-甲苯混合液，在第5块理论板处进料。相对挥发度为2.5，进料为饱和液体，操作回流比为2，采出率  $\frac{D}{F} = 0.45$ 。

求：塔顶、塔底浓度  $x_D, x_W$

解：先作相平衡曲线。根据  $q = 1$ ，过  $(x_f, x_f)$  点作  $q$  线，

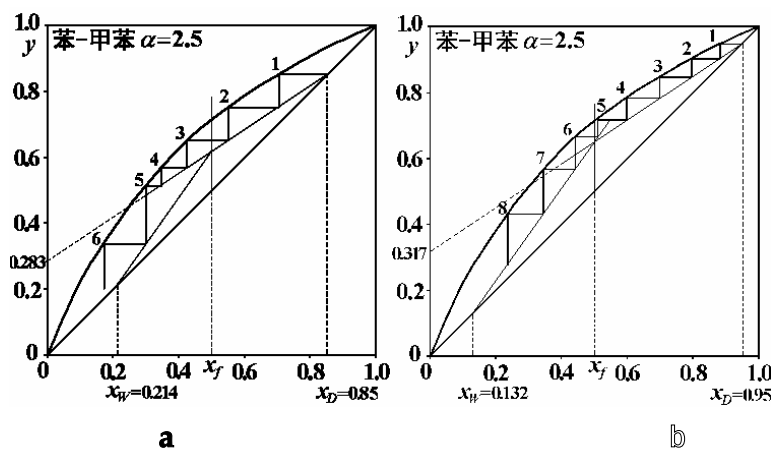


图 9.14 例3附图

先设  $x_D = 0.85$ ，则  $\frac{x_D}{R+1} = 0.283$

$$x_W = \frac{x_f - x_D D/F}{1 - D/F} = \frac{0.5 - 0.85 \times 0.45}{1 - 0.45} = 0.214$$

作图解， $x_D$  设得太小， $N=8$  用不完，如图 9.14a 所示；

再设  $x_D = 0.95$ ，则  $\frac{x_D}{R+1} = 0.317$

$$x_W = \frac{x_f - x_D D/F}{1 - D/F} = \frac{0.5 - 0.95 \times 0.45}{1 - 0.45} = 0.132$$

作图解， $x_D$  设得太大， $N=8$  不够用，如图 9.14 所示；

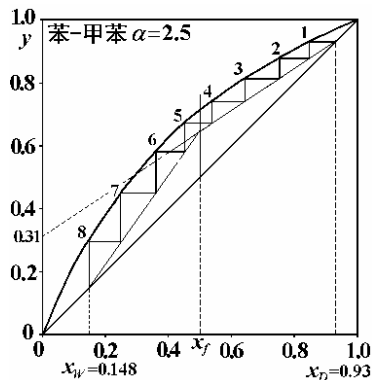


图 9.15 例 3 题答

设  $x_D = 0.93$ ，则  $\frac{x_D}{R+1} = 0.31$

$$x_W = \frac{x_f - x_D D/F}{1 - D/F} = \frac{0.5 - 0.93 \times 0.45}{1 - 0.45} = 0.148$$

作图解， $x$  设值适当， $N=8$  正好顶头顶脑用完。见图 9.15。所以  $x_D = 0.93$ ， $x_W = 0.148$ 。

### 8. 操作参数对操作结果的影响

主要是定性分析操作参数  $x_f$  变动、调节  $R$ 、 $D/F$ ，

对  $x_D, x_W$  的影响。

①  $R$  调节， $\frac{D}{F}, q$  不变。

$R \uparrow$ ，操作线向对角线靠拢。当  $N$  一定时，

$x_D \uparrow, x_W \downarrow$ 。如图 9.16 所示。

②  $\frac{D}{F}$  调节

(1)  $R, q$  不变。 $\frac{D}{F} \uparrow$ ，则  $V \uparrow, \bar{V} \uparrow$ ，提馏段操作线斜率  $\frac{\bar{L}}{\bar{V}} = \frac{\bar{V} + W}{\bar{V}} = 1 + \frac{W}{\bar{V}} \downarrow$ 。

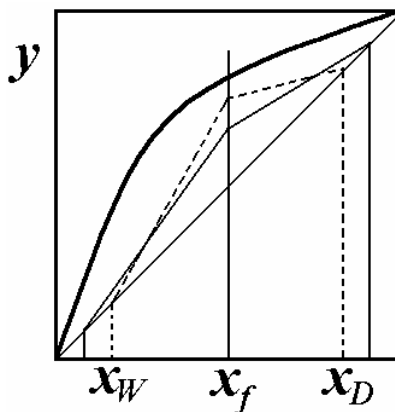


图 9.16 R 变动的的影响

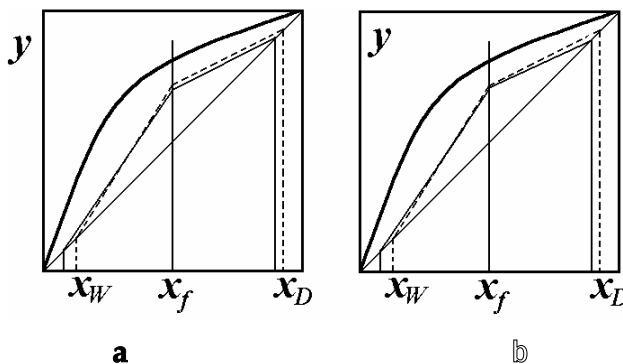


图 9.17 采出率变动的的影响

如图 9.17a 中实线所示， $x_D \downarrow, x_W \downarrow$ 。

(2)  $\bar{V}, q$  不变。 $\frac{D}{F} \uparrow$ , 因  $V$  不变, 则  $R \downarrow$ , 精馏段  $\frac{L}{V} \downarrow$ , 提馏段  $\frac{\bar{L}}{V} = \frac{\bar{V} + W}{V} = 1 + \frac{W}{V} \downarrow$ 。

如图 9.17 中实线所示， $x_D \downarrow, x_W \downarrow$ 。

塔顶采出率的变化，可以概括为：少而精，多而烂。

③  $x_f$  变化， $\frac{D}{F}, q, R$  不变

根据输出输入的顺变关系，有  $x_f \uparrow, x_D \uparrow, x_W \uparrow$ ，如图 9.18

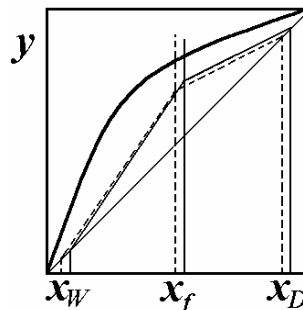


图 9.18  $x_f$  变动

所示。

### 9. 塔顶、塔底极限浓度所受限制

塔顶、塔底极限浓度所受限制①分离能力( $\alpha, N, R$ )；②物料衡算( $x_D \leq 1, x_W \geq 0$ )。

先分析  $N_T = \infty$  时， $x_{D\max}, x_{W\min} = ?$

如图 9.19 所示，当  $R$  较小时，为 ( ) 情况；当  $R$  较大时出现 (a) 或 (c) 情况；( ) 情况为分离能力限制；(a)、(c) 情况为物料衡算限制。

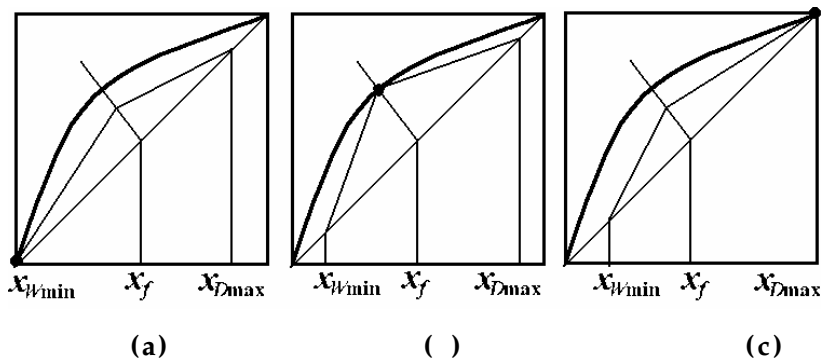


图 9.19 极限浓度

例 4 用精馏操作分离某双组分混合物，进料  $x_f = 0.45$  (轻组分摩尔分率)，泡点进料，塔

顶采出率  $D/F = 0.5$ ，轻组分回收率  $\eta = 0.98$ 。已知物系  $\alpha = 2.5$ ，试求：

- (1) 塔顶、塔底产物的浓度；
- (2) 最小回流比；
- (3) 若回流比取  $R = 1.4$ ；采出率不变，则塔顶产物理论上可达到的最高浓度为多少？

解：(1)  $\eta = \frac{Dx_D}{Fx_f}$ ,  $x_D = \eta \frac{F}{D} x_f = \frac{0.98}{0.5} \times 0.45 = 0.882$

$$x_W = \frac{Fx_f - Dx_D}{F - D} = \frac{0.45 - 0.5 \times 0.882}{1 - 0.5} = 0.018$$

(2)  $q = 1, x_e = x_f = 0.45$

$$y_e = \frac{\alpha x_e}{1 + (\alpha - 1)x_e} = \frac{2.5 \times 0.45}{1 + 1.5 \times 0.45} = 0.672$$

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_e}{y_e - x_e} = \frac{0.882 - 0.672}{0.672 - 0.45} = 0.946$$

(3)此时，可取  $N = \infty$ ，以求算  $x_{D\max}$ ，若按加料处出现挟点求算，则

$$x_{D\max} = R(y_e - x_e) + y_e = 1.4 \times (0.672 - 0.45) + 0.672 = 0.983$$

$$\text{若按物料衡算求算，按 } x_W = 0 \text{ 计算， } x_{D\max} = \frac{Fx_f}{D} = \frac{0.45}{0.5} = 0.90 < 0.983$$

所以，主要受物料衡算限制  $x_{D\max} = 0.90$ 。

注意：要两头兼顾，两头验算。

#### 9.4 教材习题答案：

1 (1)  $\alpha_1=2.370$  ;  $\alpha_2=2.596$  ; (2)  $\alpha_m=2.483$

2  $t=65.33^\circ\text{C}$  ;  $x_A=0.512$

3  $t=81.36^\circ\text{C}$  ;  $y_A=0.187$

4  $n_{\text{液}}/n_{\text{汽}}=1.35$

5 (1)  $W_{\text{汽}}=31.3\text{kmol}$ ;  $y=0.619$  (2)  $W_{\text{汽}}=38.0\text{kmol}$ ;  $y=0.563$

6 (1)  $D/F=0.228$ ; (2)  $L/V=0.667$ ;  $\bar{V}/\bar{L}=0.470$  (3)  $L/V=0.8$  ;  $\bar{V}/\bar{L}=0.595$

7  $\bar{V}=14.32\text{kmol/h}$

8 (1)  $V=10\text{kmol/h}$  ; (2)  $R=16$ ;  $L/V=0.941$

9  $\bar{V}_n=120\text{kmol/h}$  ;  $y_{n+1}=1.17x_n-0.025$

10  $y = \frac{R}{R+1}x + \frac{y_0}{R+1}$ ，分凝器相当于一块理论板

11 略

12  $N_T=16$  ; 加料板为第 8 块

13 (1)  $\bar{V}=12.8\text{kmol/h}$  ;  $\eta=92.5\%$ ; (2)  $N_T=7$ ，加料在第 5 块

14 (1)  $S=11.5\text{kmol/h}$  ;  $\eta=83.2\%$ ; (2)  $N_T=7$ ，加料在第 5 块

15  $N_T=15$

16  $N_T=8$ ;  $x_{D\max}=0.644$

17  $N_T=18$

18  $\eta=96.7\%$ ;  $R_{\min}=1.51$



- 19  $x_D=0.889$ ;  $x_W=0.194$   
 20  $x_D=0.873$ ;  $x_W=0.207$   
 21  $x_D=0.00869$ ;  $x_W=3.27 \times 10^{-4}$   
 22  $x_W=0.0935$ ;  $E_{mV}=66.4\%$   
 23 (1)  $x_D=0.8$ ;  $x_W=0.05$ ; (2)  $x_D=0.833$ ;  $x_W=0$ , 略  
 24 (1)  $N_T=7$ ; (2)  $V=20.3 \text{ kmol/h}$ ; (3)  $D=47.4 \text{ kmol}$ ;  $W=52.6 \text{ kmol}$   
 25  $t=60^\circ\text{C}$ ;  $x_A=0.188$ ;  $x_B=0.361$ ;  $x_C=0.451$   
 26  $x_{(A-D)}: 0.030; 0.153; 0.581; 0.237$       $y_{(A-D)}: 0.141; 0.306; 0.465; 0.085$   
 27  $D/F=0.4975$ ;  $W/F=0.5025$ ;  $x_{D(A-D)}: 0.402; 0.591; 0.007; 9.7 \times 10^{-5}$ ;  
 $x_{W(A-D)}: 1.4 \times 10^{-5}; 0.012; 0.690; 0.298$   
 28  $N=14.1$ ;  $N_1=7.9$

### 9.5 教材思考题解:

- 分离液体混合物。  
液体中各组分挥发度的不同。
- 加热和冷却的费用。
- 自由度为  $F=2(P \text{ 一定}, t \sim x \text{ 或 } y; t \text{ 一定}, P \sim x \text{ 或 } y)$ ;  $P \text{ 一定后}, F=1$ 。
- 泡点指液相混合物加热至出现第一个汽泡时的温度。露点指气相混合物冷却至出现第一个液滴时的温度。  
对于一定的组成和压力，露点大于或等于泡点。
- 强正偏差出现最低恒沸点；强负偏差出现最高恒沸点。
- 范拉方程、马古斯方程。
- $P \uparrow$ 、 $\alpha \downarrow$ 。
- 因为此时  $y=x$ ，没有实现相对分离。
- 平衡蒸馏是连续操作且一级平衡；简单蒸馏是间歇操作且瞬时一级平衡。
- 唯其如此，才能实现汽液两相充分接触、传质，实现高纯度分离，否则，仅为一级平衡。
- 离开该板的汽液两相达到相平衡的理想化塔板。  
经过一块塔板之后的实际增浓与理想增浓之比。
- 在没有加料、出料的情况下，塔段内的汽相或液相摩尔流量各自不变。  
组分摩尔汽化热相近，热损失不计，显热差不计。
- 一摩尔加料加热至饱和汽体所需热量与摩尔汽化潜热之比。它表明加料热状态。  
五种：过热蒸汽，饱和蒸汽，汽液混合物，饱和液体，冷液。
- 塔段物料衡算。  
液汽比为常数（恒摩尔流）。
- 全回流条件下，塔顶塔底浓度达到要求时的最少理论板数。
- 达到指定分离要求所需理论板数为无穷多时的回流比，是设计型计算特有的问题。  
气液两相浓度在恒浓区几乎不变。
- 设备费、操作费之和最小。
- 能。
- 塔板温度对外界干扰反映最灵敏的塔板。
- 操作灵活。  
适用于小批量物料分离。
- 相同点：都加入第三组份改变相对挥发度；  
区别：①前者生成新的最低恒沸物，加入组分塔从塔顶出；后者不形成新恒沸物，加入

组分从塔底出。②操作方式前者可间隙，较方便。③前者消耗热量在汽化潜热，后者在显热，消耗热量较少。

22. 选择多组分精馏的流程方案需考虑①经济上优化；②物性；③产品纯度。

23. 对分离起控制作用的两个组分为关键组分，挥发度大的为轻关键组分；挥发度小的为重关键组分。

比较轻关键组分更易挥发的为轻组分；比重关键组分更难挥发的为重组分。

24. 清晰分割法假定轻组分在塔底的浓度为零，重组分在塔顶的浓度为零。

全回流近似法假定塔顶、塔底的浓度分布与全回流时相近。

25. ①全塔物料衡算，得塔顶、塔底浓度；

②确定平均 $\alpha$ ，用芬斯克方程算最少理论板数 $N_{min}$ ；

③用恩德伍德公式计算 $R_{min}$ ， $R$ ；

④查吉利兰图，算 $N$ ；

⑤以加料组成、塔顶组成，用芬斯克方程、恩德伍德公式、吉利兰图，算加料位置。

26. ①全塔物料衡算，得塔顶、塔底浓度；

②用恩德伍德公式计算 $R_{min}$ ， $R$ ，汽液相流率 $L$ 、 $V$ ；

③建立操作线方程，确定 $x_q$ ， $y_q$ ；

④确定 $x\sim y$ 相平衡计算式；

⑤从塔顶往下交替相平衡、操作方程计算至塔底，并进行浓度校核。

## 第十章 气液传质设备

### 10.1 教学基本要求：（4 学时）

气液传质过程对塔设备的要求。

**板式塔** 板上的气液接触状态；塔内非理想流动及其改善；漏液、液泛及有效操作范围（负荷性能图）。

**填料塔** 常用填料及其特性；气液两相在填料塔内的流动、压降、最小喷淋密度和液泛现象；填料的等板高度。

### 10.2 基本概念：

**板式塔的设计意图** ①气液两相在塔板上充分接触，②总体上气液逆流，提供最大推动力。

**对传质过程最有利的理想流动条件** 总体两相逆流，每块板上均匀错流。

**三种气液接触状态** 鼓泡状态：气量低，气泡数量少，液层清晰。泡沫状态：气量较大，液体大部分以液膜形式存在于气泡之间，但仍为连续相。喷射状态：气量很大，液体以液滴形式存在，气相为连续相。

**转相点** 由泡沫状态转为喷射状态的临界点。

**板式塔内主要的非理想流动** 液沫夹带、气泡夹带、气体的不均匀流动、液体的不均匀流动。

**板式塔的不正常操作现象** 夹带液泛、溢流液泛、漏液。

**筛板塔负荷性能图** 将筛板塔的可操作范围在汽、液流量图上表示出来。

**湿板效率** 考虑了液沫夹带影响的塔板效率。

**全塔效率** 全塔的理论板数与实际板数之比。

**操作弹性** 上、下操作极限的气体流量之比。

**常用塔板类型** 筛孔塔板、泡罩塔板、浮阀塔板、舌形塔板、网孔塔板等。

**填料的主要特性参数** ①比表面积  $a$ ，②空隙率  $\epsilon$ ，③填料的几何形状。

**常用填料类型** 拉西环，鲍尔环，弧鞍形填料，矩鞍形填料，阶梯形填料，网体填料等。

**载点** 填料塔内随着气速逐渐由小到大，气液两相流动的交互影响开始变得比较显著时的操作状态为载点。

**泛点** 气速增大至出现每米填料压降陡增的转折点即为泛点。

**最小喷淋密度** 保证填料表面润湿、保持一定的传质效果所需的液体速度。

**等板高度 HETP** 分离效果相当于一块理论板的填料层高度。

**填料塔与板式塔的比较** 填料塔操作范围小，宜处理不易聚合的清洁物料，不易中间换热，处理量较小，造价便宜，较宜处理易起泡、腐蚀性、热敏性物料，能适应真空操作。板式塔适合于要求操作范围大，易聚合或含固体悬浮物，处理量较大，设计要求比较准确的场合。

### 10.3 基本内容：

气液传质设备基本上分为两大类：逐级接触式（如板式塔），微分接触式（填料塔）。

主要评价标准：

(1)通过能力—生产能力；

(2)传质效率—板效率，等板高度  $HETP$ ；

- (3)压降—板压降，每  $m$  填料压降；
- (4)操作弹性—汽液通量上、下限；
- (5)结构简单成本低。

## 一、板式塔

### 1. 设计意图

- (1)使汽液两相在塔板上充分接触，减少传质阻力；
- (2)在总体上使两相保持逆流流动，在塔板上使两相呈均匀的错流接触，以获得最大传质推动力；

### 2. 筛板塔的构造

- (1)筛孔—气体通道；
- (2)溢流堰—保证板上有液体；
- (3)降液管及入口堰—液体下降通道。

### 3. 筛板上的汽液接触状态

- ①鼓泡接触状态
- ②泡沫接触状态—气体为分散相
- ③喷射接触状态—液体为分散相

转相点：由泡沫接触状态向喷射接触状态转变的状态

接触状态选择：要有利于获得大的气液界面。正系统  $\frac{d\sigma}{dx} > 0$ ，液膜稳定，液滴稳定；负系

统  $\frac{d\sigma}{dx} < 0$ ，液膜不稳定，液滴不稳定；所以正系统选泡沫接触状态有利，负系统选喷射接触状态有利。

### 4. 气液两相的非理想流动

- ①液沫夹带—气体带液滴， $e_v < 0.1\text{kg/kg}$  干气。
- ②气泡夹带—液体在降液管中来不及脱气， $\tau > 3 \sim 5$  秒。
- ③液体沿塔板的不均匀流动， $h_{ow} \geq 6\text{mm}$ 。

### 5. 不正常操作现象

#### ①夹带液泛

同样气速下， $e' \uparrow$ ，使  $L+e' \uparrow$ ，液层厚度  $\uparrow$ ， $e' \uparrow \uparrow$ ，形成恶性循环。

#### ②溢流液泛

因降液管通过能力的限制而引起的液泛。

#### ③漏液

严重漏液会使板上不能积液。

### 6. 效率的各种表示方法

- ①点效率：与两相接触状态有关；
- ②默弗里板效率：与点效率、板上流动情况有关；
- ③湿板效率：考虑板间的  $e_v$  和漏液。正常操作漏液一般可忽略，而  $e_v$  不可忽略。

$$\text{④全塔效率} \quad E_T = \frac{N_T(\text{不含釜})}{N_{\text{实际}}} \quad 10-1$$

即使板效率都相等，全塔效率  $\neq$  板效率。

### 7. 塔板的负荷性能图

(1)过量液沫夹带线,  $e_v = 0.1 \text{ kg 液/kg 干气}$ ;

(2)漏液线

(3)溢流液泛线

(4)液量下限线,  $h_{ow} \geq 6 \text{ mm}$ 。

(5)液量上限线,  $\tau > 3 \sim 5 \text{ 秒}$ 。

塔板的负荷性能图如图 10.1 所示。

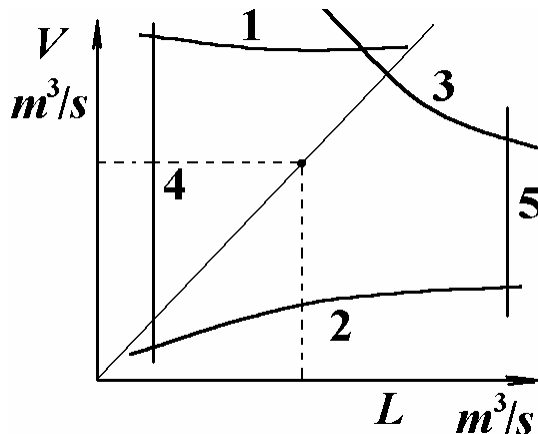


图 10.1 塔板负荷性能图

## 二、填料塔

### 1. 填料塔结构

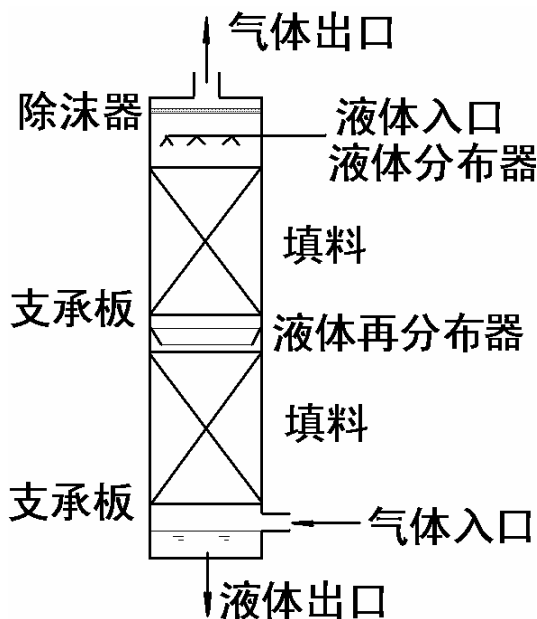


图 10.2 填料塔结构示意图

2. 常用填料: 拉西环, 鲍尔环, 矩鞍形填料, 阶梯环, 金属英特洛克斯填料,  $\theta$  网环, 鞍形网, 规整填料等。

填料材质: 陶瓷, 金属, 塑料, 合成材料。要求: 液体润湿表面。

填料层堆放方式: ①乱堆填料: 有液体均布能力, 有液体向壁偏流现象, 要有再分布器;

②整砌填料: 无液体均布能力, 无偏流现象, 要有严格的预分布器。

3. 填料特性: ①比表面  $a \text{ m}^2/\text{m}^3$ ; ②空隙率  $\varepsilon$ ; ③填料的几何形状。

要求填料尺寸小于塔径的八分之一。

#### 4. 气液两相在填料层内的流动

液体在填料表面上的膜状流动，在低气速下， $u_{\text{气}}$  对液膜厚度  $\delta_L$  关系不大；在高气速下， $u_{\text{气}}$  对液膜厚度  $\delta_L$  有明显影响。填料塔中的持液量定义为： $m^3$ 液体/ $m^3$ 塔容积，填料塔中的持液量比板式塔的小。随着气速上升，持液量有所上升。

#### 5. 载点和泛点

当液体流量  $L$  一定时， $\lg \Delta p \sim \lg V_{\text{气}}$  关系图如下

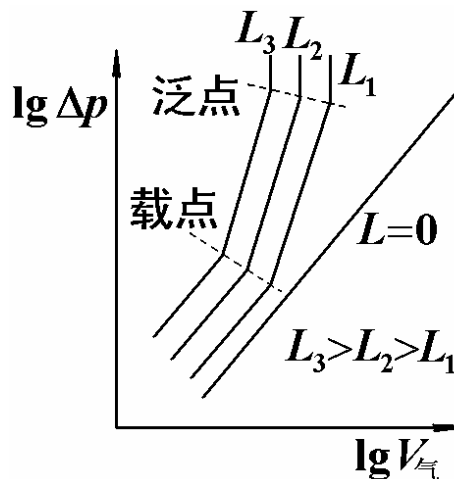


图 10.3 填料塔压降

载点——气液两相流动的交互影响开始变得显著。

泛点——气量微小增加，而造成持液量大大增加， $\Delta p$  直线上升。

正常操作范围： $V_{\text{载}} < V_{\text{气}} < V_{\text{泛}}$

#### 6. 传质

##### (1) 填料层的等板高度

HETP——分离效果相当于一块理论板的填料层高度。

塔高计算  $H = N_T \cdot HETP$

10-2

##### (2) 最小喷淋密度

水溶液： $7.3 m^3 / m^2 h$

### 10.4 教材习题答案：

- 1  $E_{mV}=0.758$
- 2  $E_T=41\%$
- 3  $N_{\text{实}}=10$
- 4  $D=1.2m$
- 5  $HETP=0.356m$
- 6  $D=0.6m$ ;  $\Delta P/H=245Pa/m$

### 10.5 教材思考题解：

- ①气液两相在塔板上充分接触，②总体上气液逆流，提供最大推动力。  
总体两相逆流，每块板上均匀错流。
- 鼓泡状态：气量低，气泡数量少，液层清晰。泡沫状态：气量较大，液体大部分以液膜形式存在于气泡之间，但仍为连续相。喷射状态：气量很大，液体以液滴形式存在，气相为连续相。
- 由泡沫状态转为喷射状态的临界点。
- 液沫夹带、气泡夹带、气体的不均匀流动、液体的不均匀流动。
- 是由过量液沫夹带引起还是由溢流管降液困难造成的。
- 夹带液泛、溢流液泛、漏液。
- 因为实际塔板上液体并不是完全混和（返混）的，而理论板以板上液体完全混和（返混）为假定。
- 湿板效率与默弗里板效率的差别在于前者考虑了液沫夹带对板效的影响，可用表观操作线进行问题的图解求算，而后者没有。
- 因两者定义基准不同。
- ①过量液沫夹带；②漏液；③溢流液泛；④液量下限 ( $h_{ow} \geq 6\text{mm}$ )；⑤液量上限 ( $H_T A_f / L_{\max} < 3 \sim 5 \text{ s}$ )。  
上、下操作极限的气体流量之比。
- ①通过能力；②板效率；③板压降；④操作弹性；⑤结构简单成本低。
- 用  $x$  表示重组分摩尔分率，且重组分从气相传至液相时，喷射状态对负系统 ( $d\sigma/dx < 0$ ) 有利，泡沫状态对正系统 ( $d\sigma/dx > 0$ ) 有利。
- ①比表面积  $a$ ，②空隙率  $\epsilon$ ，③填料的几何形状。  
拉西环，鲍尔环，弧鞍形填料，矩鞍形填料，阶梯形填料，网体填料等。
- 填料塔内随着气速逐渐由小到大，气液两相流动的交互影响开始变得比较显著时的操作状态为载点；气速进一步增大至出现压降陡增的转折点即为泛点。
- 分离效果相当于一块理论板的填料层高度。
- 填料塔操作范围小，宜处理不易聚合的清洁物料，不易中间换热，处理量较小，造价便宜，较宜处理易起泡、腐蚀性、热敏性物料，能适应真空操作。板式塔适合于要求操作范围大，易聚合或含固体悬浮物，处理量较大，设计要求比较准确的场合。

## 第十一章 液液萃取

### 11.1 教学基本要求：(4 学时)

**概述** 液液萃取的工业实例；萃取的目的、原理和实施方法。

**相平衡** 三角形相图；部分互溶物系的相平衡；分配系数与选择性系数。

**萃取过程的计算** 物料衡算与杠杆定律；单级萃取。

### 11.2 基本概念：

**萃取的目的及原理** 目的是分离液液混合物。原理是混合物各组分溶解度的不同。

**溶剂的必要条件** ①与物料中的 B 组份不完全互溶，②对 A 组份具有选择性的溶解度。

**临界混溶点** 相平衡的两相无限趋近变成一相时的组成所对应的点。

**和点** 两股流量的平均浓度在相图所对应的点。

**差点** 和点的流量减去一股流量后剩余的浓度在相图所对应的点。

**分配曲线** 相平衡的  $y_A \sim x_A$  曲线。

**最小溶剂比** 当萃取相达到指定浓度所需理论级为无穷多时，相应的  $L/F$  为最小溶剂比。

**选择性系数**  $\beta = (y_A/y_B)/(x_A/x_B)$ 。

**操作温度对萃取的影响** 温度低，B、S 互溶度小，相平衡有利些，但粘度大等对操作不利，所以要适当选择。

### 11.3 基本内容：

#### 一、概述

##### 1. 过程目的

液液混合物的分离。

##### 2. 基本依据

液液混合物各组分在溶剂中溶解度的差异(选择性的溶解度)。

溶剂的必要条件：(1)与稀释剂 B 相不完全互溶；(2)对溶质 A 有选择性的溶解度。

##### 3. 主要操作费

溶剂再生费用。

萃取适用情况：(1)恒沸物(或  $\alpha < 1.06$ )；(2)轻组分浓度很低；(3)热敏性物料。

##### 4. 萃取剂的选择(过程优劣的主要因素)

(1)溶解度大(A 在 S 中)；

(2)选择性高；

(3)A 与 B 之间的相对挥发度高；

(4)在 B 中的溶解度小；

##### 5. 流程的组织

单级、错流多级、逆流多级。

#### 二、液液相平衡

##### 1. 物料衡算

萃取物系三组分，用平面两个坐标表示两个浓度，

另一个用  $\sum x_i = 1$  计算。浓度都用质量分率表示。纵坐标表示 A 的浓度，横坐标表示 S 的浓

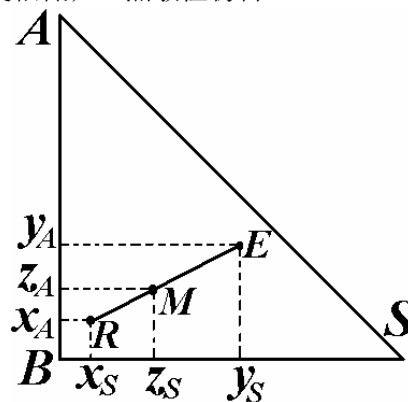


图 11.1 物料衡算



度。

两股料液混合时，如图 11.1 所示。物料衡算为

$$M = R + E \quad 11-1$$

$$Mz_S = Rx_S + Ey_S \quad 11-2$$

$$Mz_A = Rx_A + Ey_A \quad 11-3$$

得杠杆定律

$$\frac{E}{R} = \frac{z_A - x_A}{y_A - x_A} = \frac{z_S - x_S}{y_S - x_S} \quad 11-4$$

点 M 称为 R、E 的和点，和点总是在两者的连线上。点 N 称为 M 与 R 的差点，差点总是在两者的延长线上。

## 2. 溶解度曲线

### 1) 平衡联结线和共轭相

相平衡的两相可以在相图上用两点表示，如图 11.2 所示，E 相(富溶剂相)称为萃取相，R 相(富稀释剂相)称为萃余相。相平衡的两相相互称为共轭相，共轭两相的连线称为平衡联结线。

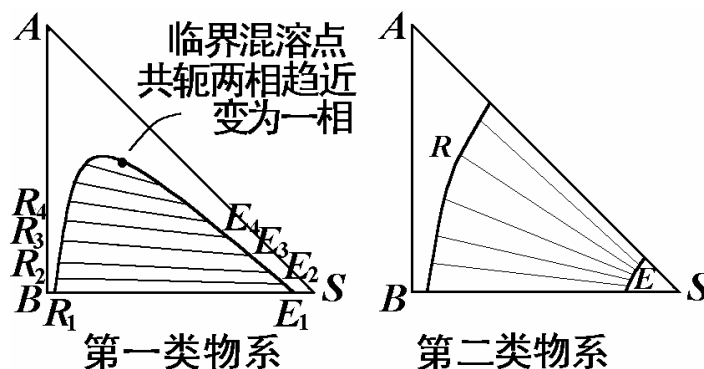


图 11.2 相平衡

### 2) 临界混溶点

共轭两相趋近变为一相时的状态称为临界混溶点，临界混溶点不一定在最高处。

由于实测数据是有限的，萃取计算时需要对数据进行内插。平衡联结线的内插可以用辅助曲线，如图 11.3 所示，由平行于两三角形边的直线相交所得点的连线就是辅助曲线。利用辅助曲线可以由某一点找到平衡的 R 点。

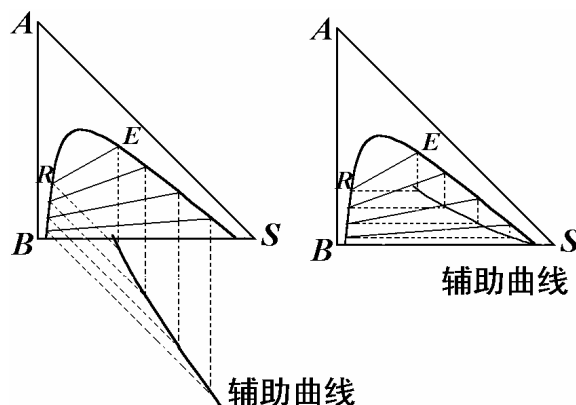


图 11.3 辅助曲线

### 3. 分配曲线与分配系数

将共轭两相的 A 浓度  $y_A$ (E 相)~ $x_A$ (R 相)关系表示在纵坐标、横坐标上，得到分配曲线。

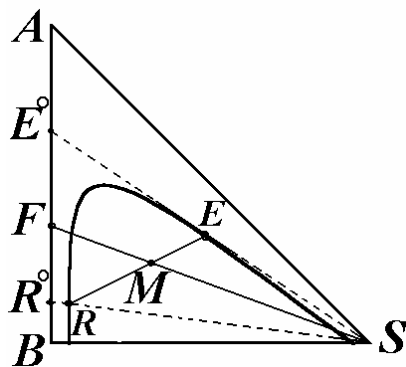
$$\text{分配系数为: } k_A = \frac{y_A}{x_A} \quad 11-5$$

$$k_B = \frac{y_B}{x_B} \quad 11-6$$

### 4. 选择性系数 $\beta$

$$\text{选择性系数定义为 } \beta = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} = \frac{k_A}{k_B} \quad 11-7$$

萃取相脱除溶剂后称为萃取液，萃余相脱除溶剂后称为萃余液。如图 11.4 所示。



$$\text{可得 } \beta = \frac{y_A^0/y_B^0}{x_A^0/x_B^0} = \frac{y_A^0/(1-y_A^0)}{x_A^0/(1-x_A^0)}$$

$$\text{或 } y_A^0 = \frac{\beta x_A^0}{1+(\beta-1)x_A^0} \quad 11-8$$

上式只能在脱溶条件下使用。

图 11.4 脱溶剂

### 5. 温度对相平衡的影响

温度上升，B 与 S 互溶度上升，萃取操作范围变小， $\beta$  下降，不利于分离。

## 三、单级萃取

### 1. 萃取过程计算

#### ①物料衡算

$$F + S = R + E$$

$$F x_{FA} + S z_A = R x_A + E y_A$$

$$0 + S z_S = R x_S + E y_S$$

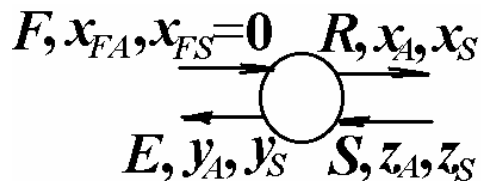


图 11.5 单级萃取

#### ②相平衡

$$y_A = f(x_A)$$

$$y_S = \varphi(y_A)$$

$$x_S = \psi(x_A)$$

6 个方程，解 6 个未知数。计算方法(1)6 个方程联立；(2)图解法。

例 1 在 *B-S* 部分互溶的单级萃取中，料液量为  $100\text{kg}$ ，含溶质 A 为  $40\text{kg}$ ，其余为稀释剂 B。用纯溶剂萃取，溶剂比 ( $\frac{S}{F}$ ) 为 1。脱溶剂后，萃余液浓度  $x_A^0 = 0.3$  (质量分率)，选择性系数

$\beta = 8$ 。试求：萃取液量  $E^0$  为多少  $\text{kg}$

解：  $x_{FA} = 0.40$ ，  $x_{FS} = 0$ ，  $F = 100\text{kg}$ ，

$$y_A^0 = \frac{\beta x_A^0}{1 + (\beta - 1)x_A^0} = \frac{8 \times 0.3}{1 + (8 - 1) \times 0.3} = 0.774$$

如图 11.6 所示，对其作杠杆定律计算。

$$E^0 = F \frac{x_{FA} - x_A^0}{y_A^0 - x_A^0} = 100 \times \frac{0.4 - 0.3}{0.774 - 0.3} = 21\text{kg}$$

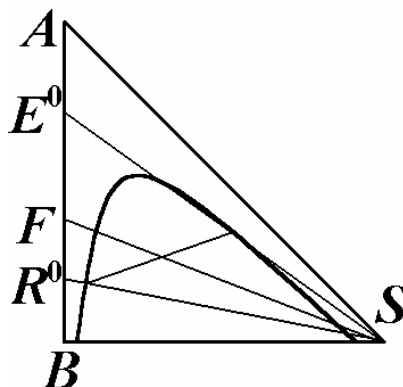


图 11.6 例 1 附图

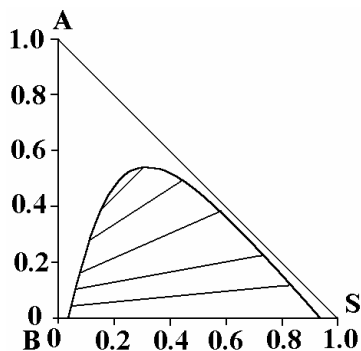


图 11.7 例 2 题图

例 2 某三元物系的溶解度曲线与平衡联结线如图 11.7 所示。用纯溶剂对  $100\text{kg}$  进料进行单级萃取，  $x_{FA} = 0.3$  (质量分率)，  $x_{FS} = 0$ ，试求：

- (1) 萃取液可达到的最大浓度为多少？
- (2) 为使萃取液浓度达到最大，溶剂用量应为多少？

- (3) 萃余百分数  $\varphi = \frac{R x_A}{F x_{FA}}$  为多少？

解：(1) 作图 11.8 画切线，得  $y_{A\max}^0 = 0.91$

(2) 划 R 线和 F 线，作图得 M 点

$$\frac{S}{F} = \frac{\overline{FM}}{\overline{MS}} = \frac{86}{278} = 0.31$$

$$S = 0.31F = 0.31 \times 100 = 31\text{kg}$$

(3)  $M = F + S = 131\text{kg}$

$$R = M \frac{\overline{ME}}{\overline{RE}} = 131 \times \frac{125}{182} = 90\text{kg}$$

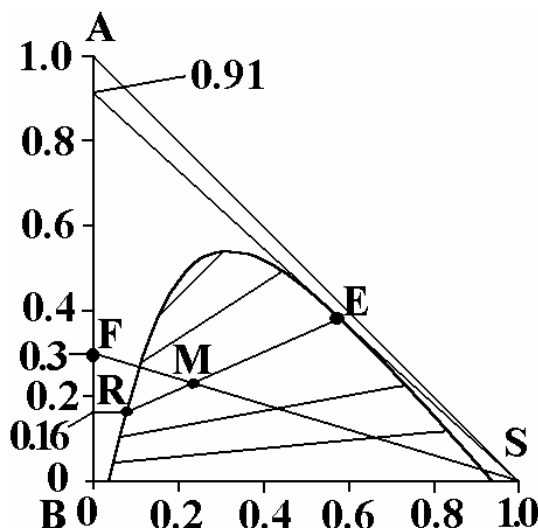


图 11.8 例 2 题解

图 11.8 中读得  $x_A = 0.16$

萃余百分数

$$\varphi = \frac{R x_A}{F x_{FA}} = \frac{90 \times 0.16}{100 \times 0.3} = 0.48$$

#### 11.4 教材习题答案：

- (1)E=64.1kg;R=25.9kg;x=0.06;y=0.046 (2) $k_A=0.767$ ;  $\beta=14.6$
- (1)E=92.2kg;R=87.8kg; $y_A=0.18$ ;  $x_A=0.15$   
(2) $E^\circ=21.31$ kg; $R^\circ=78.69$ kg; $y_A^\circ=0.77$ ;  $x_A^\circ=0.16$
- (1)R=88.6kg;E=130.5kg; $y_A=0.0854$ ;  $y_S=0.862$ ;  $y_B=0.0526$ ;  $x_S=0.0746$ ;  $x_B=0.825$  (2)S=119.1kg
- $x_{A2}=0.22$
- $E_1=125$ kg; $R_N=75$ kg; $y_{A1}=0.148$ ;  $y_{S1}=0.763$ ;  $y_{B1}=0.089$ ;  $x_{SN}=0.0672$ ;  $x_{BN}=0.913$
- (1)S/B=24.9;(2)S/B=5.13
- (1) $S_{\min}=36.47$ kg/h (2)N=5.1

#### 11.5 教材思考题解：

- 分离液混合物。  
各组分溶解度的不同。
- ①与物料中的B组份不完全互溶，②对A组份具有选择性的溶解度。
- ①萃取中稀释剂B组份往往部分互溶，平衡线为曲线，使过程变得复杂；  
②萃取 $\Delta\rho$ ， $\sigma$ 较小，使不易分相，设备变得复杂。
- ①出现共沸，或 $\alpha < 1.06$ ；②低浓度；③热敏性物料。
- 相平衡的两相无限趋近变成一相时的组成所对应的点。  
不一定是。
- 能。  
萃取相、萃余相各自脱溶后为萃取液、萃余液。
- $\beta=(y_A/y_B)/(x_A/x_B)$ 。  
 $\beta=1$ 不可用萃取方法分离。  
 $\beta=\infty$ 为B、S完全不互溶物系。
- 温度低B、S互溶度小，相平衡有利些，但粘度等对操作不利，所以要适当选择。
- 通过计算可以确定，当达到指定浓度所需理论级为无穷多时，相应的 $N/F$ 为 $(N/F)_m$ 。
- 两相极限通过能力；传质系数 $ya$ 或HTP。  
前者决定了设备的直径，后者决定了塔高。

$$11. u_K = \frac{u_D}{\phi(1-\phi)} + \frac{u_C}{(1-\phi)^2}。$$

两相速度达到极大时，部分分散相液滴被连续相带走，而使分散相流量减少的状况称为液泛。此时的分散相滞液率为临界滞液率，两相的空塔速度为两相极限速度。

- 因传质引起界面张力分布不均而造成的界面不规则运动。  
①提高传质系数；②影响液滴的合并、分散。
- 当 $d\sigma/dx > 0$ 时， $d \rightarrow c$ （分散相向连续相传质）有利于液滴分散；  
当 $d\sigma/dx < 0$ 时， $c \rightarrow d$ （连续相向分散相传质）有利于液滴分散。
- 应考虑： $d\sigma/dx$ 的正负，两相流量比，粘度大小，润湿性，安全性等。
- 用超临界流体作溶剂进行萃取。  
等温变压，等压变温。
- 在液膜的两边同时进行萃取和反萃取。  
乳状液膜、支撑液膜。

## 第十二章 其它传质分离方法

### 12.1 教学基本要求：(4 学时)

结晶 结晶原理、实施方法和工业应用。

吸附 吸附原理、实施方法和工业应用。

膜分离 反渗透原理及应用；超滤原理及应用；电渗析原理及应用。

### 12.2 基本概念：

溶液结晶操作的基本原理 溶液的过饱和。

造成过饱和度方法 冷却，蒸发浓缩。

晶习 各晶面速率生长不同，形成不同晶体外形的习性。

溶解度曲线 结晶体与溶液达到相平衡时，溶液浓度随温度的变化曲线。

超溶解度曲线 溶液开始析出结晶的浓度大于溶解度，溶液浓度随温度的变化曲线为超溶解度曲线，超溶解度曲线在溶解度曲线之上。

溶液结晶的两个阶段 晶核生成，晶体成长。

晶核的生成方式 初级均相成核，初级非均相成核，二次成核。

再结晶现象 小晶体溶解与大晶体成长同时发生的现象。

过饱和度对结晶速率的影响 过饱和度  $\Delta C$  大，有利于成核；过饱和度  $\Delta C$  小，有利于晶体成长。

吸附现象 流体中的吸附质借助于范德华力而富集于吸附剂固体表面的现象。

物理吸附与化学吸附的区别 物理吸附靠吸附剂与吸附质之间的范德华力，吸附热较小；化学吸附靠吸附剂与吸附质之间的化学键合，吸附热较大。

吸附分离的基本原理 吸附剂对流体中各组分选择性的吸附。

常用的吸附解吸循环 变温吸附，变压吸附，变浓度吸附，置换吸附。

常用吸附剂 活性炭，硅胶，活性氧化铝，活性土，沸石分子筛，吸附树脂等。

吸附等温线 在一定的温度下，吸附相平衡浓度随流体相浓度变化的曲线。

传质内扩散的四种类型 分子扩散，努森扩散，表面扩散，固体(晶体)扩散。

负荷曲线 固定床吸附器中，固体相浓度随距离的变化曲线称为负荷曲线。

浓度波 固定床吸附器中，流体相浓度随距离的变化曲线称为浓度波。

透过曲线 吸附器出口流体相浓度随时间的变化称为透过曲线。

透过点 透过曲线中，出口浓度达到 5% 进口浓度时，对应的点称为透过点。

饱和点 透过曲线中，出口浓度达到 95% 进口浓度时，对应的点称为饱和点。

膜分离基本原理 利用固体膜对流体混合物各组分的选择性渗透，实现分离。

分离过程对膜的基本要求 截留率，透过速率，截留分子量。

膜分离推动力 压力差，电位差。

浓差极化 溶质在膜表面被截留，形成高浓度区的现象。

阴膜 阴膜电离后固定基团带正电，只让阴离子通过。

阳膜 阳膜电离后固定基团带负电，只让阳离子通过。

气体混合物膜分离机理 努森流的分离作用；均质膜的溶解、扩散、解吸。

### 12.3 基本内容：

#### 一、结晶

##### 1. 结晶操作类型

- (1)溶液结晶：溶液中析出固态结晶，如海水制盐；
- (2)升华结晶：气相中析出结晶，如雪；
- (3)熔融结晶：熔融物中析出固态结晶，如混合二甲苯制对二甲苯；
- (4)反应沉淀：液相反应，如  $Fe_2O_3$  磁粉生产；气相反应，如金红石  $TiO_2$  钛白粉生产。

## 2. 结晶操作特点

- (1)分离高纯度晶体：如单晶硅；
- (2)共沸物、热敏性物质的分离：如邻、对硝基苯分离；
- (3)结晶热小，能耗比精馏低。

## 3. 对产物要求

- (1)产物纯度高；
- (2)适当的粒度，粒度分布窄；
- (3)晶形(针形、片状、棒状等)。

## 4. 晶系

晶格是晶体微观粒子几何排列规则的最小单元。按晶格结构分类，可分为各种晶系，如立方晶系，六方晶系，单斜晶系等。

晶习是指各晶面生长速率不同，形成不同外形的习性。

## 5. 溶解度及溶液过饱和

### ①溶解度曲线

结晶体与溶液达到相平衡时，溶液浓度随温度的变化曲线。多数物质随着温度  $t$  上升溶解度  $C^*$  上升，少数物质相反。

溶液状态：饱和溶液  $C = C^*$ ；不饱和溶液  $C < C^*$ ；过饱和溶液  $C > C^*$ 。

实际溶液开始析出结晶的浓度必须大于溶解度一定的值，该溶液浓度随温度的变化曲线为超溶解度曲线，显然，超溶解度曲线在溶解度曲线之上。

### ②形成过饱和状态的方法

- (1)降低温度(冷却结晶)；
- (2)溶液浓缩(蒸发)。

选用哪种合适，要看溶解度曲线形状。对于真空自蒸发：上述两者兼而有之。

## 6. 结晶机理与动力学

### ①结晶的两个阶段：晶核生成，晶体成长

成核机理：(1)初级均相成核， $\Delta C$  较大时自发生成；

(2)初级非均相成核，外来物诱导生成；

(3)二次成核，已有晶体的破碎。

### ②再结晶现象

由于表面能的原因，小晶体溶解与大晶体成长会同时发生，这一现象称为再结晶现象。

### ③结晶速率

过饱和度  $\Delta C$  大，有利于成核；过饱和度  $\Delta C$  小，有利于晶体成长。当希望形成多而小的结晶颗粒时，可采用大的过饱和度。

## 二、吸附分离

### 1. 吸附

流体中的吸附质借助于范德华力而富集于吸附剂固体表面的现象称为吸附现象。

吸附的目的：分离流体混合物。

基本原理：吸附剂对流体中各组分选择性的吸附。

吸附可分为物理吸附与化学吸附。物理吸附靠吸附剂与吸附质之间的范德华力，吸附热

较小；化学吸附靠吸附剂与吸附质之间的化学键合，吸附热较大。

吸附剂通常是多孔性的固体颗粒，它的再生可用解吸方法。按解吸方法不同，吸附可分为：

- (1) 变温吸附，蒸汽加热解吸；
- (2) 变压吸附，降压解吸；
- (3) 变浓度吸附，用惰性溶剂冲洗；
- (4) 置换吸附，用其它吸附质置换。

常用吸附剂有活性炭，硅胶，活性氧化铝，活性土，沸石分子筛，吸附树脂等。

分子筛是晶格结构一定、有许多孔径大小均一微孔，能起筛选分子作用，选择性强的吸附剂。

## 2. 吸附等温线

在一定的温度下，吸附相平衡浓度随流体相浓度变化的曲线。

吸附等温线可分为三种类型：I 有利的吸附等温线；II 不利的吸附等温线；III 线性吸附等温线，如图 12.1 所示。

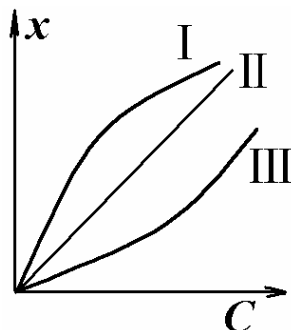


图 12.1 吸附等温线

## 3. 吸附分离设备

常用的吸附分离设备①固定床吸附器；②釜式吸附器；③流化床连续式吸附设备等。

## 三、膜分离

### 1. 概述

- 1) 目的：分离流体混合物。
- 2) 基本原理：固体膜对混合物各组分的选择性渗透。
- 3) 推动力：压力差、电位差
- 4) 膜分离过程的分类：反渗透、超滤、电渗析、气体渗透。
- 5) 膜的分类：按材质：无机膜(陶瓷、玻璃、金属)、聚合物膜
- 6) 对膜的基本要求：

$$(1) \text{截留率 } R = \frac{C_1 - C_2}{C_1}$$

$$(2) \text{透过速率 (通量) } J = J_0 \tau^m \text{ km} / \text{m}^2 \text{ s}$$

(3) 截留分子量，定义：截留率 90 物质的分子量

(4) 机械强度、化学稳定性

### 2. 反渗透

①原理：压差  $\Delta p > \Pi$  渗透压，当两边都有溶质时  $\Delta p > \Pi(x_2) - \Pi(x_1) = \Delta \Pi$ 。

②浓差极化：溶质在膜表面被截留，形成高浓度区的现象。

③反渗透的工业应用：

如海水脱盐 3.5 → 0.05

膜组件：螺旋卷式,中空纤维式

脱盐率(盐截留率)：≥98

透过速率：≥ $4.17 \times 10^{-6}$  m/s

3. 超滤

①原理：多孔膜截留微粒、大分子溶质。膜孔的筛分作用。

②浓差极化：微粒、大分子溶质在膜表面被截留，形成高浓度区的现象。由于粒子比反渗透的大，严重时形成凝胶。

③超滤的工业应用

热敏物、生物活性物等物质分离。如：果汁、牛奶的浓缩；纯水制备(除去大分子有机物等)；生物酶的浓缩精制；血液中除去尿毒素；工业废水中除去高分子物质。

4. 电渗析

①原理：电位差为推动力，离子交换膜使离子选择透过。

离子交换膜：高分子材料基体，链接可电离的活性基团。

阳膜：活性基团常为磺酸基，电离后固定基团带负电。如  $R-SO_3^- - H^+$ 。

阴膜：活性基团常为季胺，电离后固定基团带正电。如  $R-CH_2N^+(CH_3)_3 - OH^-$ 。

②电渗析的应用

从溶液中除去各种盐，如盐水淡化制饮用水；电镀废水中回收铜、镍、铬；人工肾。

5. 气体渗透分离

①原理：多孔膜(孔径<50 m)的努森流分离；

均质膜的溶解-分子扩散-解吸。

②气体渗透分离的应用

合成氨尾气中回收氢：60 → 90；从油田气中回收 CO<sub>2</sub>：70 → 93；空气制取 60 富氧；天然气中提取氮。

## 四、膜分离设备

①平板式膜分离器

②管式膜分离器

③螺旋卷式膜分离器

④中空纤维式膜分离器

## 12.4 教材习题答案：

1 m=47.7kg

2 t<sub>1</sub>=44.9℃

3 a=138.3m<sup>2</sup>/g

4 τ<sub>B</sub>=6.83hr

5 W<sub>3</sub>=0.0825; q<sub>m2</sub>=5920.3kg/h; J<sub>V1</sub>=0.0125kg/m<sup>2</sup>·s; J<sub>V2</sub>=0.00436kg/m<sup>2</sup>·s

## 12.5 教材思考题解：

1. 溶液结晶，熔融结晶，升华结晶，反应沉淀。

溶液的过饱和。

2. 冷却，蒸发浓缩。