

第12章 其他传质分离方法

12.1 结晶

12.1.1 概述

(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，
气相反应，如 TiO_2 钛白粉。

雾凇



(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。
- ③结晶热小，能耗比精馏低。

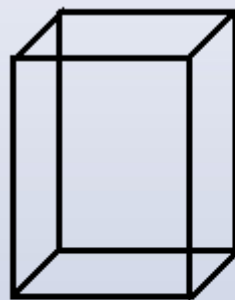
(3) 对产物要求

- 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)。

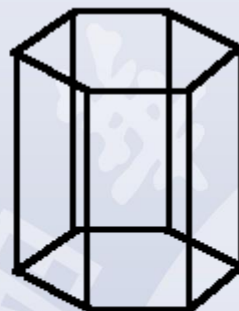
(4) 晶系

晶格——晶体微观粒子几何排列规则的最小单元。

晶系——按晶格结构分类，同一物质，条件不同，可属不同晶系。



立方晶系



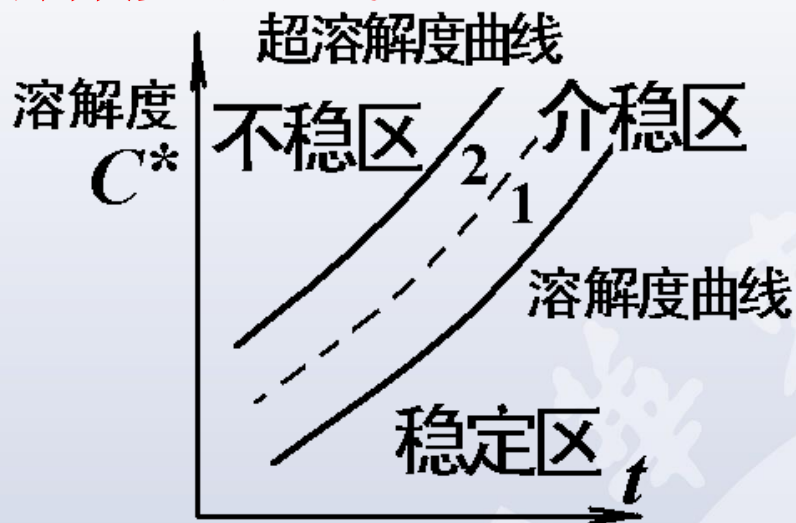
六方晶系



单斜晶系

6.2.2 溶解度及溶液过饱和

(1) 溶解度曲线



多数物质

$t \uparrow$ 溶解度 \uparrow

少数物质

$t \uparrow$ 溶解度 \downarrow

状态：饱和溶液 $C = C^*$

不饱和溶液 $C < C^*$

过饱和溶液 $C > C^*$

超溶解度曲线(开始析出晶核)

第一介稳区，加入晶种才会结晶；

第二介稳区，会自发成核，需要时间(延滞期)。

(2) 过饱和度表示方法

过饱和度 $\Delta C = C - C^*$

过饱和度比 $S = C / C^*$

相对过饱和度 $\delta = \Delta C / C^*$

(3) 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，看溶解度曲线形状

真空自蒸发：两者兼有。

12.1.3 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, ΔC 较大时自发生成, 不宜采用。
- ②初级非均相成核, 外来物诱导生成, 步骤多。
- ③二次成核, 已有晶体的破碎。

(2) 结晶速率

①成核速率 $r_{\text{核}} = \frac{dN}{dt} = K_{\text{核}} \Delta C^m \quad 1/\text{m}^3\text{s}$

②晶体成长速率 $r_{\text{长}} = \frac{dL}{dt} = K_{\text{长}} \Delta C^n \quad \text{m/s}$

$$\because m > 2, n = 1 \sim 2 \quad \therefore \frac{r_{\text{核}}}{r_{\text{长}}} \propto \Delta C^{m-n}$$

ΔC 大, 有利于成核; ΔC 小, 有利于晶体成长。

12.1.4 结晶过程的物料和热量衡算

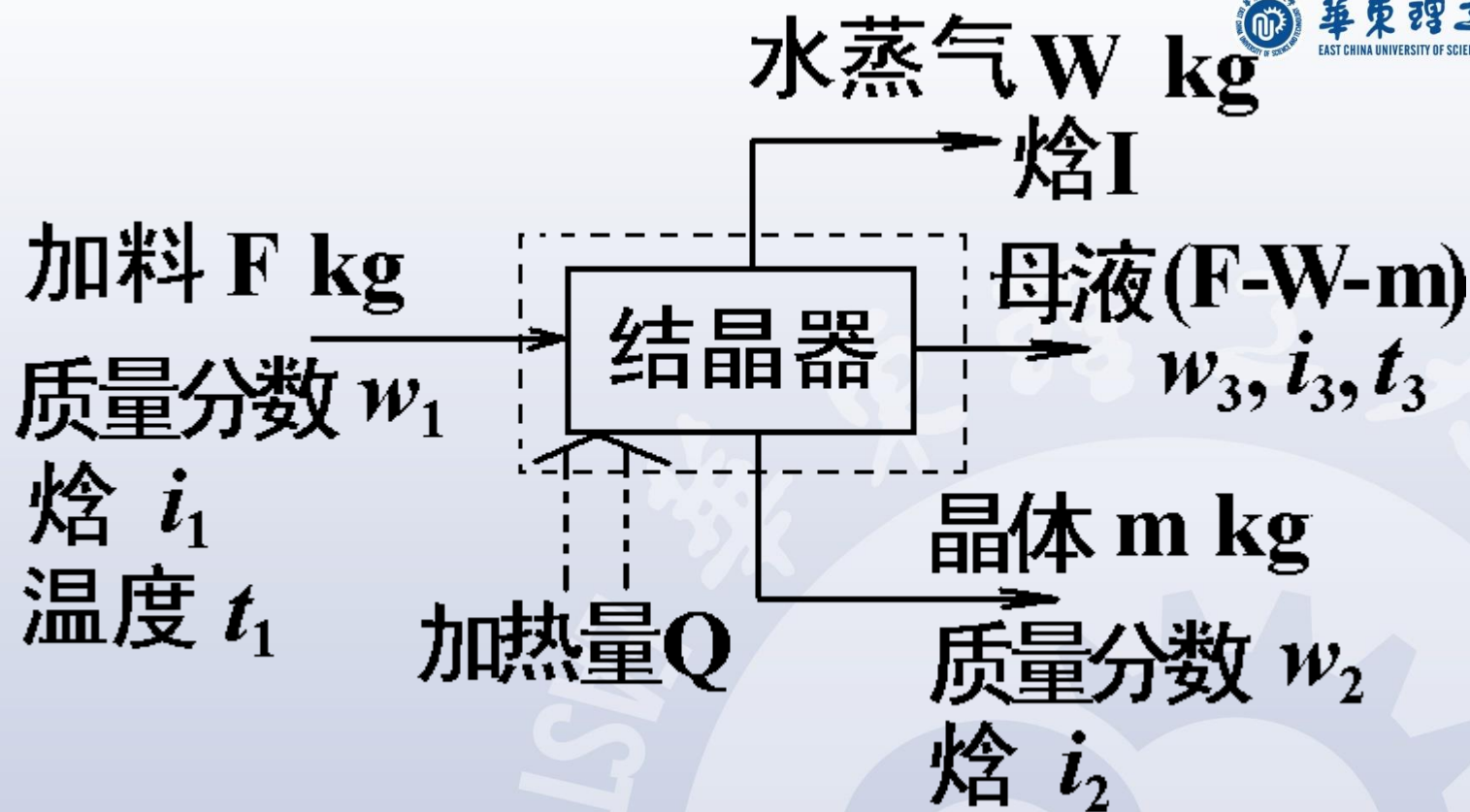


结晶热——生成单位质量溶质晶体所放热量

溶解热——单位溶质晶体在溶剂中溶解所吸热量
(易测)(无限稀释)

结晶热 \approx -溶解热

(1) 物料衡算



溶质: $Fw_1 = mw_2 + (F - W - m)w_3$

注: w_2 不一定为 100%

如: Na_2CO_3 分子量 106, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为 286

$$w_2 = 106/286 = 0.371$$

(2) 热量衡算

$$Fi_1 + Q = WI + mi_2 + (F - W - m)i_3$$

整理后

$$Wr = mr_{\text{结晶}} + FC_p(t_1 - t_3) + Q$$

汽化潜热

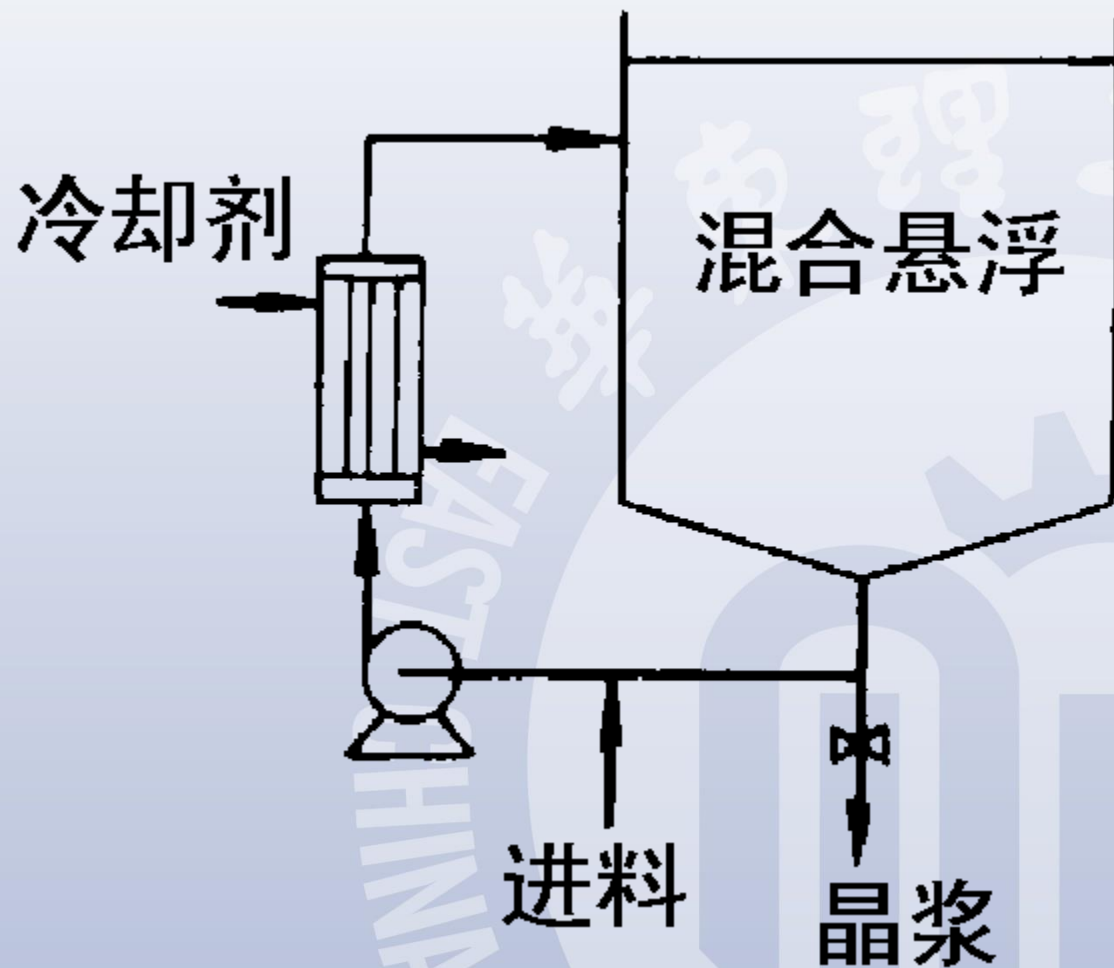
溶液降温放热

溶液结晶放热

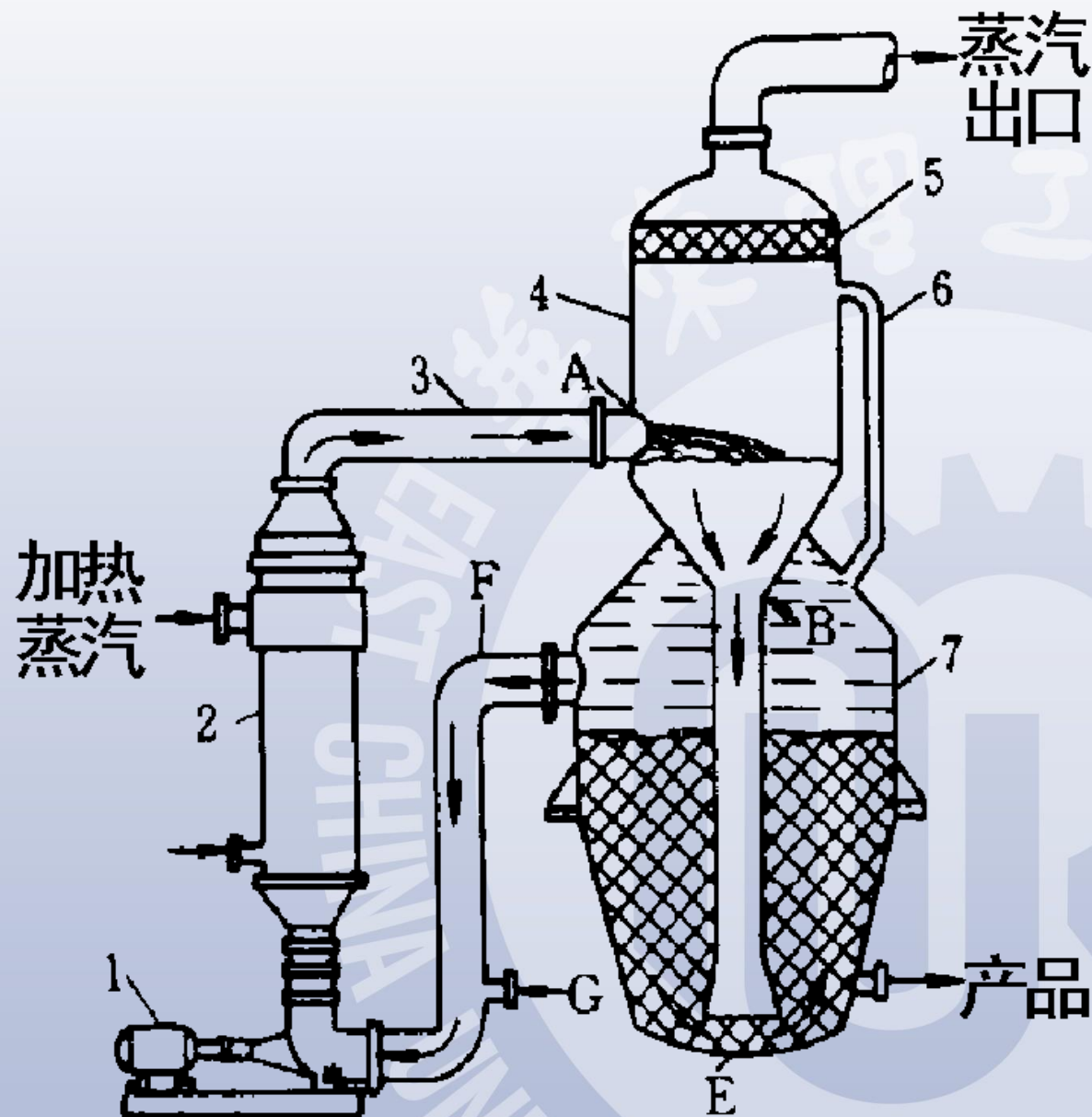
外界加热

6.2.5 结晶设备

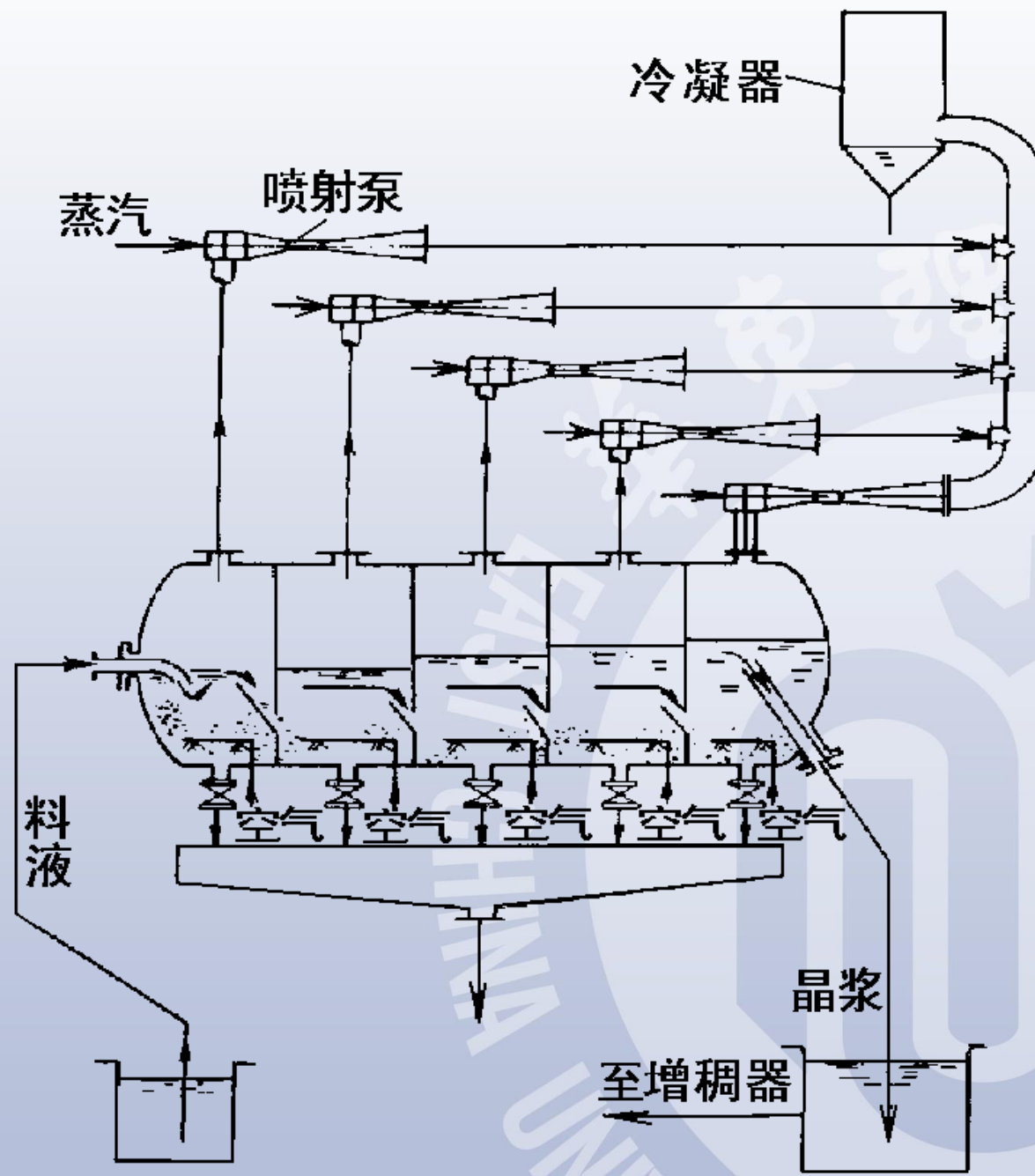
(1) 搅拌式冷却结晶器



(2) 奥斯陆蒸发结晶器 (母液循环式)



(3) 多级真空结晶器(自蒸发)

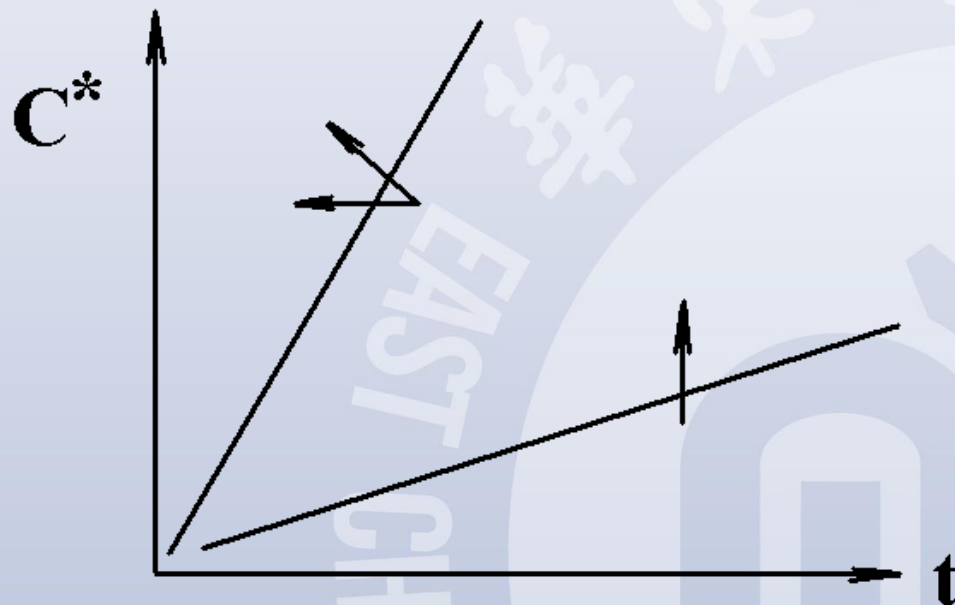


(4) 结晶器的选择

①溶解度曲线

较陡：冷却、真空自蒸发。

较坦：蒸发浓缩。



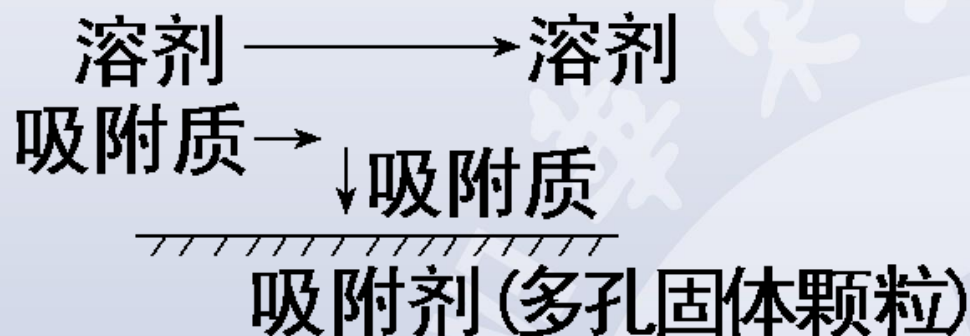
②能耗、物性、产品粒度、粒度分布要求、处理量大小。

12.2 吸附分离

12.2.1 概述

(1) 吸附与解吸

目的：分离流体混合物



物理吸附：范德华力，吸附热小

化学吸附：化学键合，吸附热大

基本原理：选择性吸附

吸附剂再生：脱附

分类(按解吸方法):

- 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

(2) 常用吸附剂

①活性炭

如: 果核炭化, 活性炭纤维, 炭分子筛

疏水性、亲有机物, 如: 脱水中的有机物。

分子筛——晶格结构一定、有许多孔径大小均一微孔, 起筛选分子作用, 选择性强。

②硅胶

无定形水合二氧化硅, 亲水性

如: 气体脱水

③活性氧化铝

极性吸附剂，用于液体脱水等

④各种活性土(漂白土、铁矾土、酸性白土)

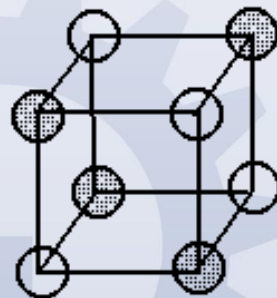
价廉易得，一次性使用

如：润滑油脱色、脱硫

⑤合成沸石和天然沸石分子筛

硅铝酸金属盐，化学稳定性高，微孔尺寸大小均一，强极性吸附剂。

如：废水脱除重金属离子及海水提钾。



⑥吸附树脂

高分子物质经反应引进官能团。

有非极性、中极性、极性和强极性。

如：维生素的分离、过氧化氢的精制。

(3) 吸附剂的基本特性

① 吸附剂的比表面 a

微孔(孔径 $< 2\text{nm}$),
中孔($2\text{nm} \sim 200\text{nm}$),
大孔(孔径 $> 200\text{nm}$)



例：活性炭微孔比表面占95%

② 吸附容量 x_m

吸附表面每个空位都单层吸满吸附质分子时的吸附量： kg 吸附质/ kg 吸附剂。

与温度、吸附剂结构、性质有关。

③ 吸附剂密度

a. 装填密度 ρ_B 与空隙率 ε_B 。

b. 颗粒密度 ρ_P (表观密度):

$$\rho_P(1 - \varepsilon_B) = \rho_B$$

c. 真密度 ρ_t (扣除颗粒内孔腔体积)
和内孔隙率 ε_P :

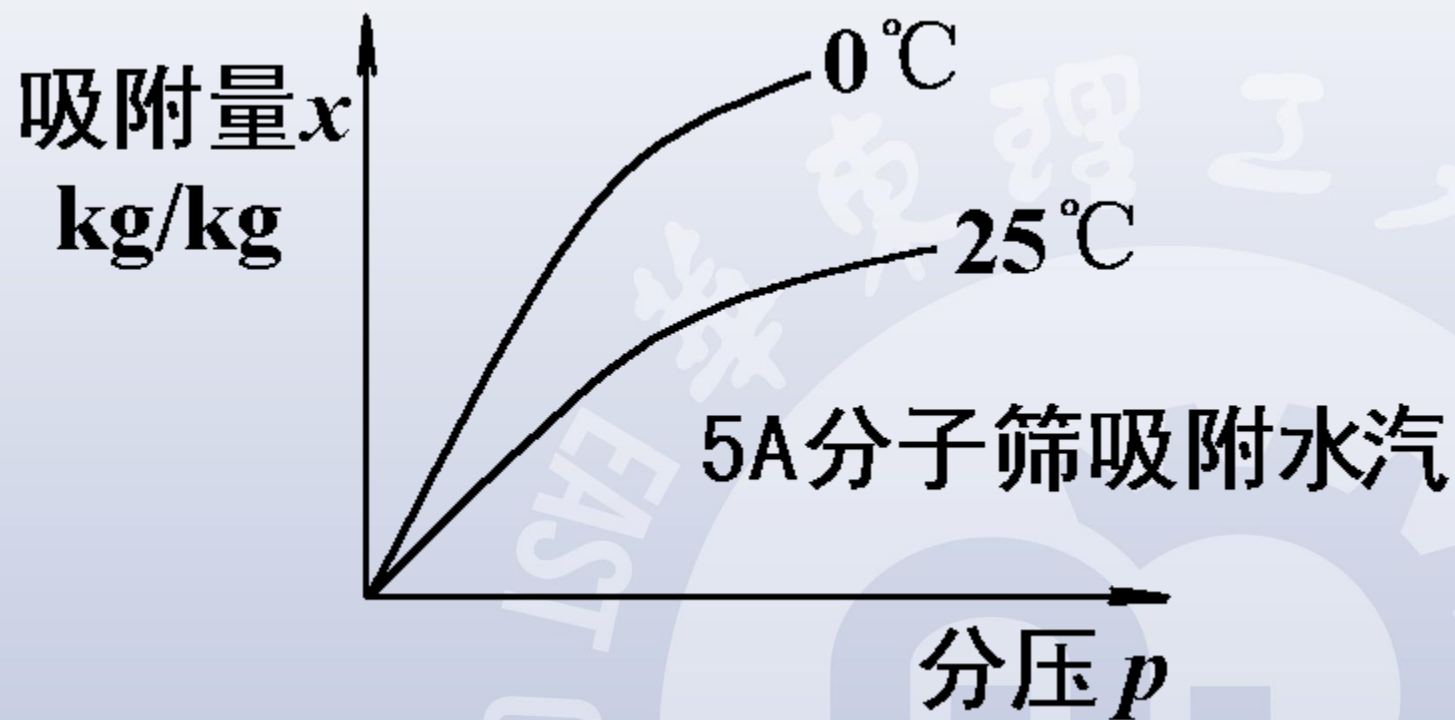
$$\rho_t(1 - \varepsilon_P) = \rho_P$$

(4) 工业吸附对吸附剂的要求

- ①内表面大：内表面大吸附容量大。
- ②活性高：内表面都能起吸附作用。
- ③选择性强。
- ④机械强度和物理特性(如颗粒大小)。
- ⑤化学稳定性、热稳定性，价廉易得。

12.2.2 吸附相平衡

(1) 吸附等温线

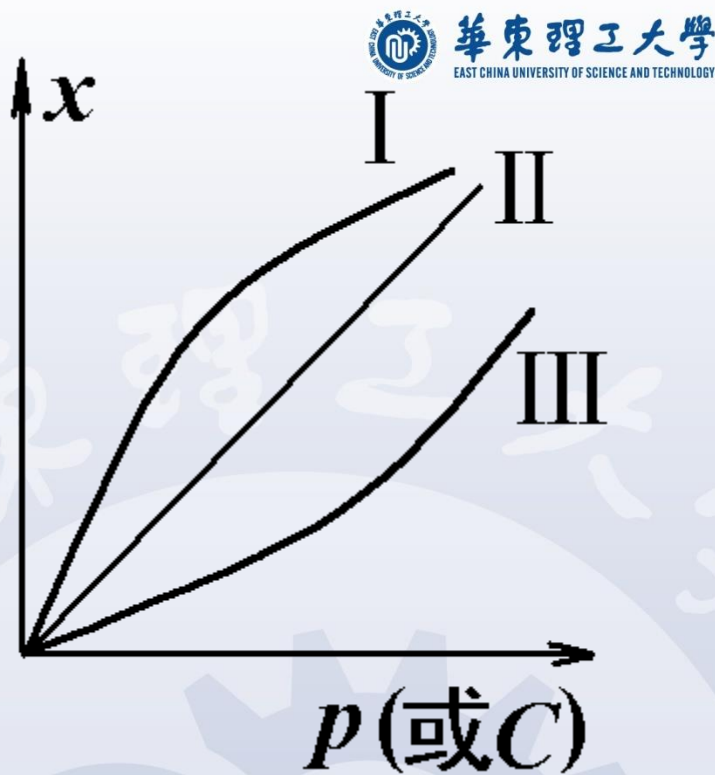


三种类型：

类型I有利的吸附等温线

类型III 不利的吸附等温线

类型II线性吸附等温线



(2) 吸附平衡关系式

①低浓度吸附(线性关系)

$$x=HC \quad \text{或} \quad x=H' p$$

②单分子层吸附——朗格缪尔方程

吸附表面遮盖率 $\theta(=x/x_m)$

吸附速率 $k_a p(1-\theta)$

解吸速率 $k_d \theta$

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d} p = k_L p$$

得
$$\theta = \frac{x}{x_m} = \frac{k_L p}{1 + k_L p}$$

单分子层吸附朗格缪尔方程

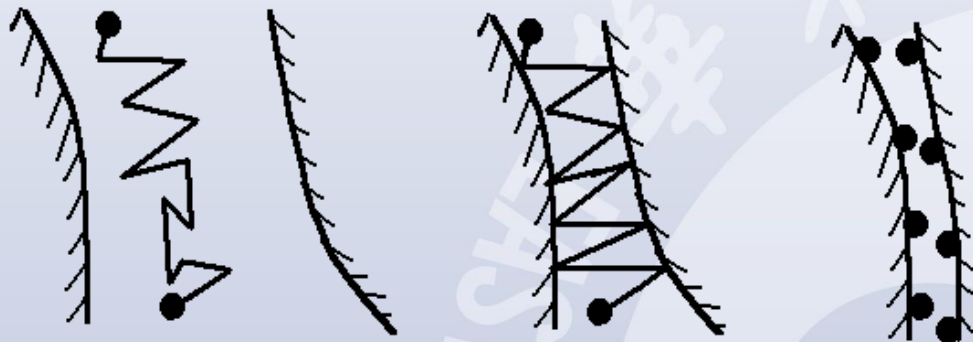
12.2.3 传质及吸附速率

(1) 吸附传质机理

吸附传质步骤: 外扩散、内扩散、吸附。

内扩散类型:

①分子扩散: 孔径远大于平均自由程



②努森(Knudsen)扩散:

孔径小于平均自由程, 判据 $K_n = \lambda/d$

A、B混合气体分子动能相等

分子量小速度大

$$\frac{1}{2} m_A u_A^2 = \frac{1}{2} m_B u_B^2$$

努森流有分离作用



③表面扩散

④固体(晶体)扩散

(2) 吸附速率

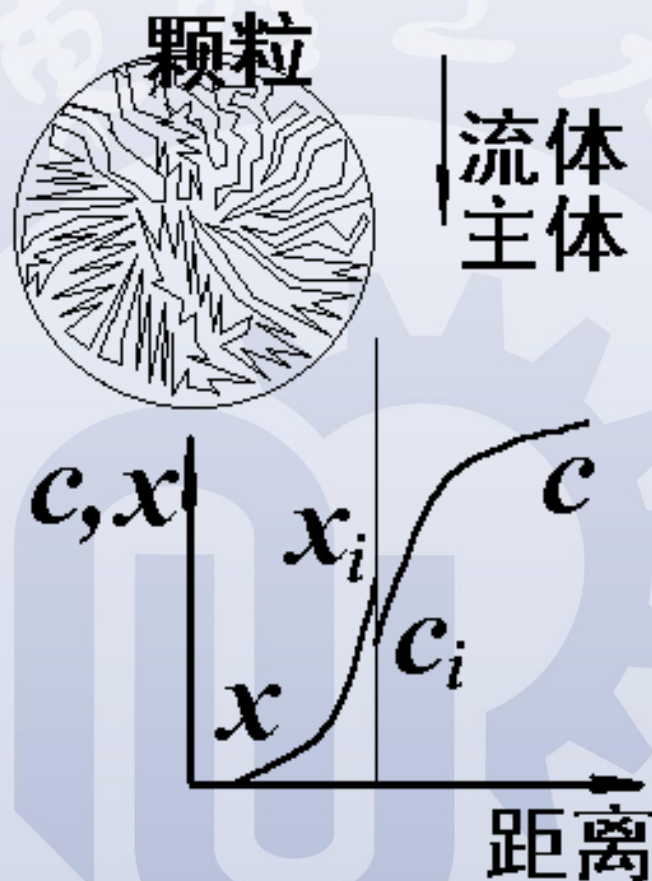
外扩散 $N_A = k_f (c - c_i)$

内扩散 $N_A = k_s (x_i - x)$

总传质系数表示

$$N_A = K_f (c - c_e) = K_s (x_e - x)$$

内扩散控制 $K_s \approx k_s$



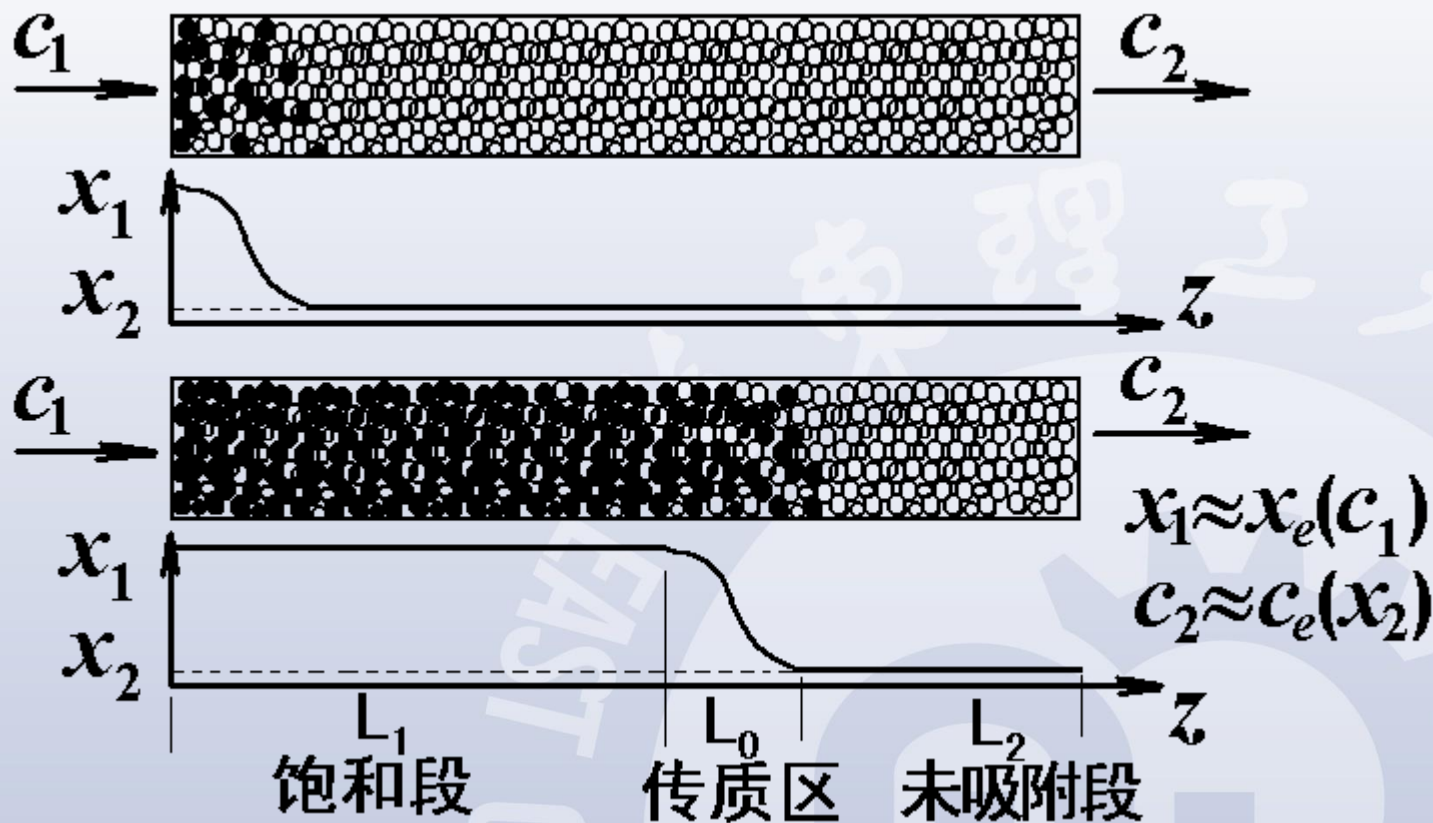
12.2.4 固定床吸附过程分析

(1) 理想吸附过程

简化假定：

- ①单组分吸附，有利的吸附等温线。
- ②床层吸附剂均匀，吸附剂初始浓度、温度均一。
- ③流体定态加料，浓度、温度、流量不变。
- ④吸附热可忽略，流体与吸附剂等温。

(2) 吸附相的负荷曲线

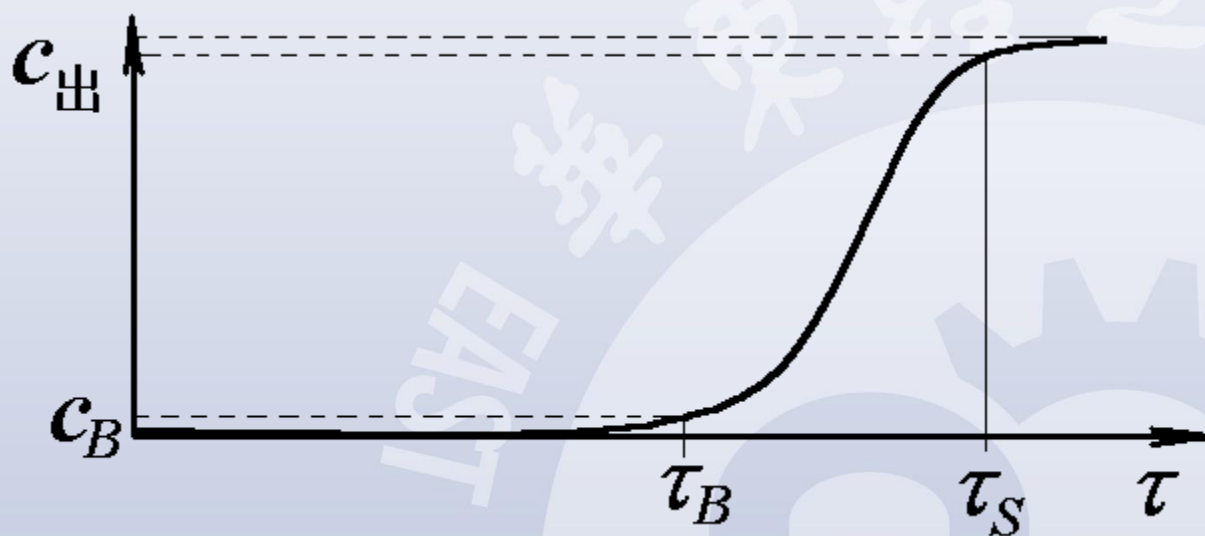


(3) 流体相的浓度波与透过曲线

浓度波—— $c \sim z$ 变化曲线

浓度波速度 u_c

透过曲线—— $c_{\text{出}} \sim \tau$ 变化曲线



透过点: $c_B \sim 0.05c_1$, 透过时间 τ_B

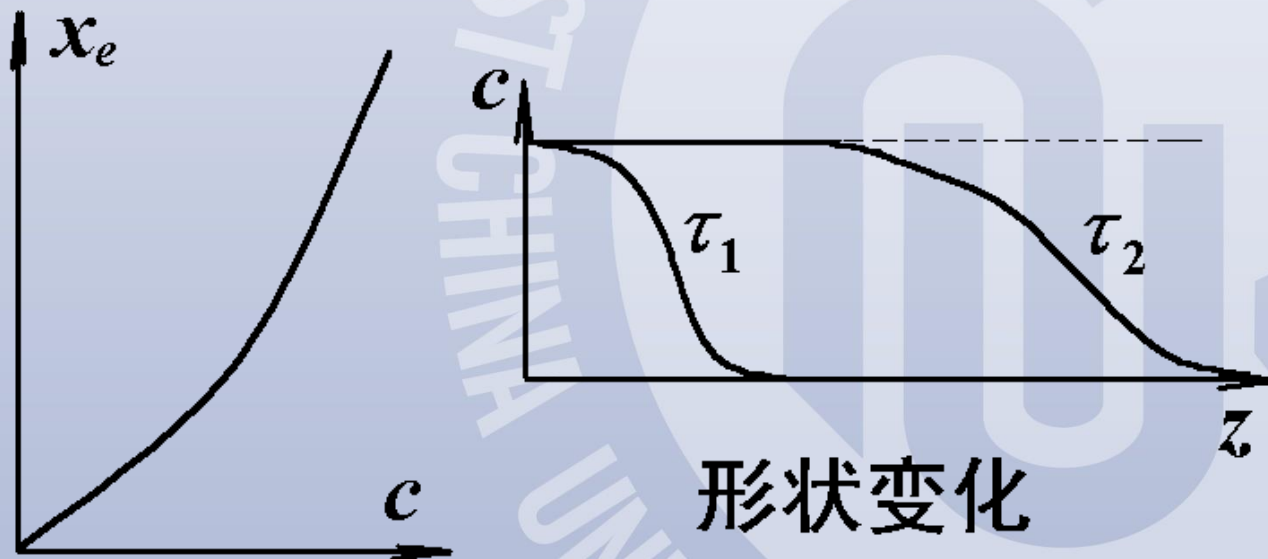
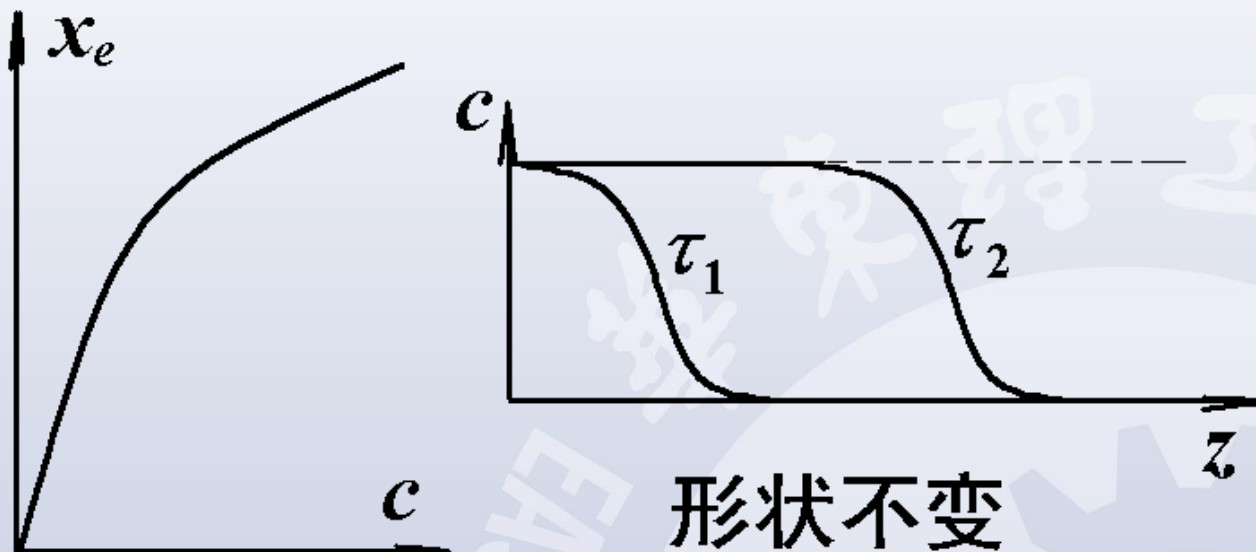
饱和点: $c_S \sim 0.95c_1$, 饱和时间 τ_S

透过曲线~浓度波: 镜面对称

实验测定 $c_{\text{出}} \sim \tau$, 可确定浓度波, L_0 , K_S 。

床层的利用率: $1 - \frac{L_0/2}{L}$

传质区越薄，床层利用率越高



(4) 固定床吸附过程的计算

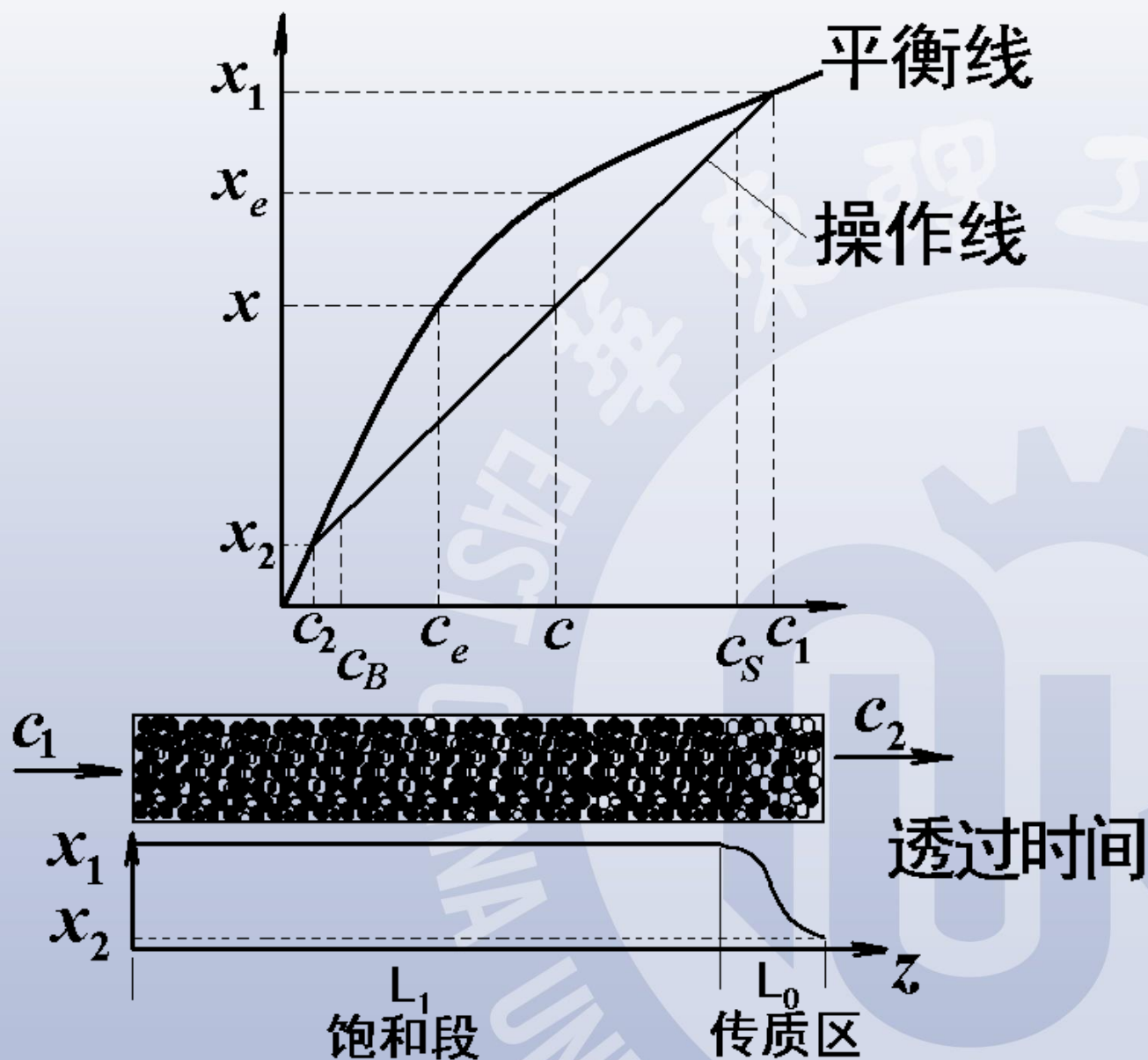
$$L_0 = \frac{u}{K_f a_B} \int_{c_B}^{c_s} \frac{dc}{c - c_e} = H_{of} N_{of}$$

传质单元高度 $H_{of} = \frac{u}{K_f a_B}$

传质单元数 $N_{of} = \int_{c_B}^{c_s} \frac{dc}{c - c_e}$

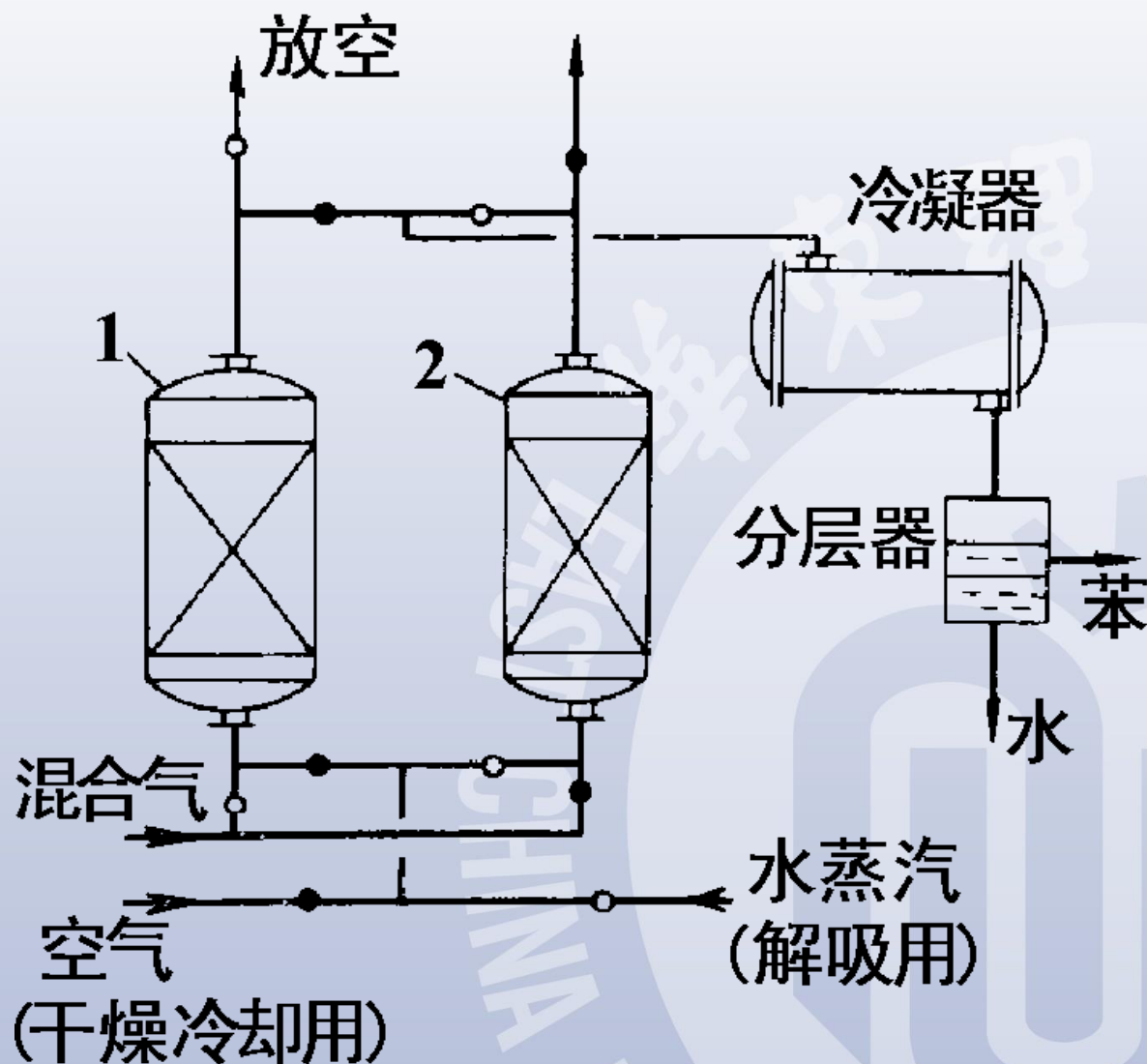
总物料衡算

$$\tau_B q_V (c_1 - c_2) = (L - 0.5L_0) A \rho_B (x_1 - x_2)$$



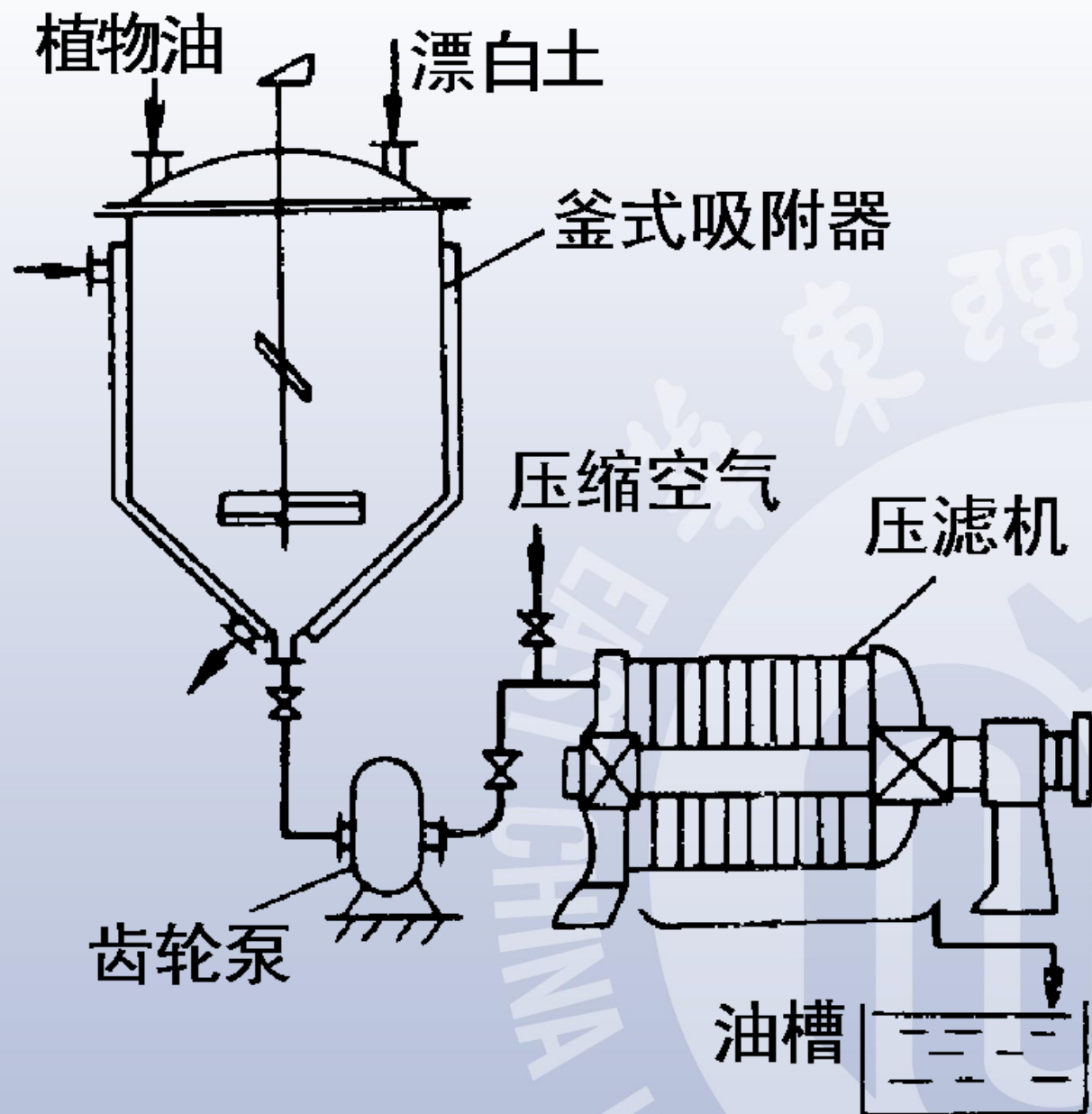
12.2.5 吸附分离设备

(1) 固定床吸附器



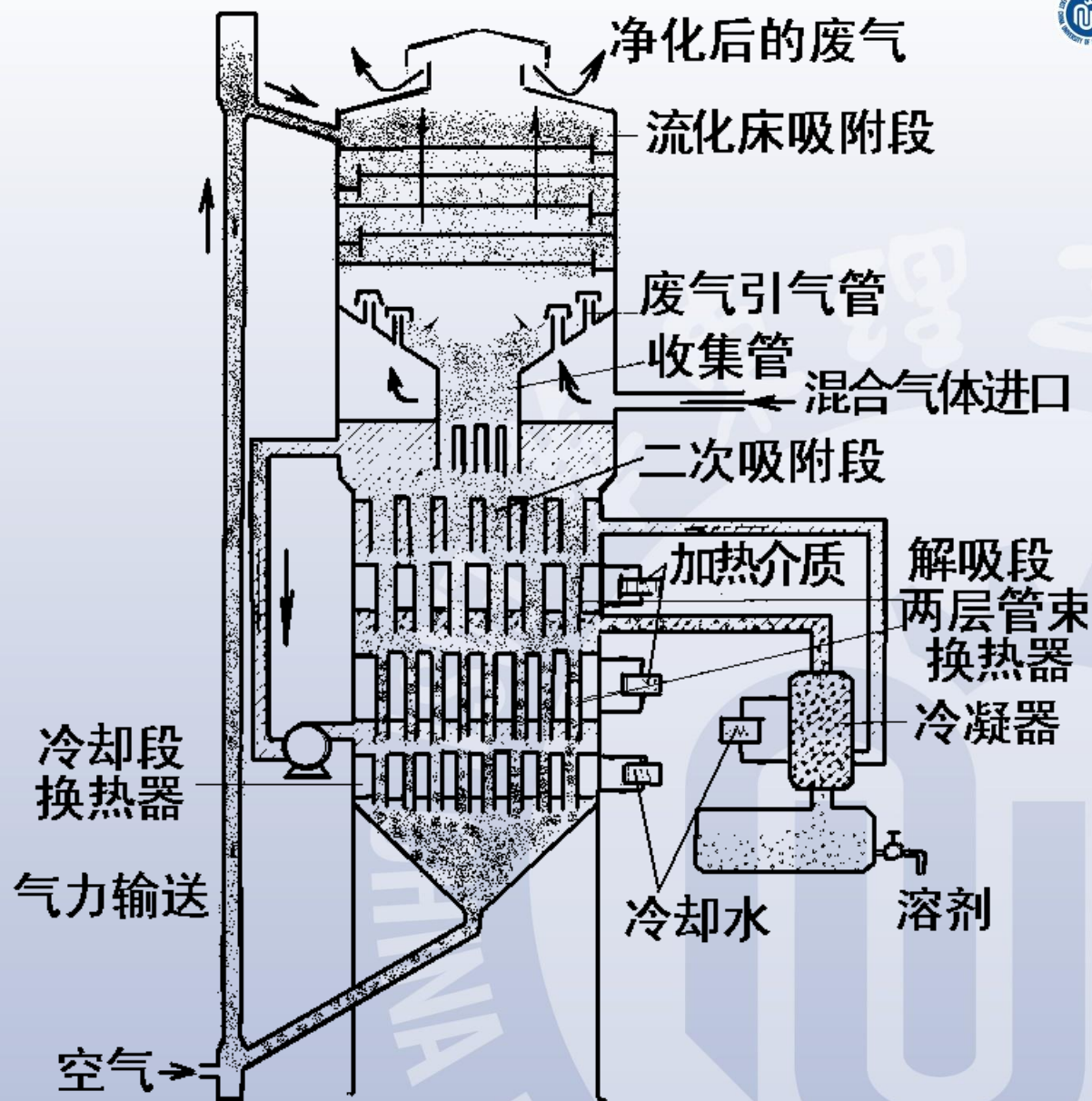
工业废气除苯

(2) 釜式吸附器



植物油脱色吸附装置

(3) 连续式吸附设备



废气中回收有机溶剂

12.3 膜分离

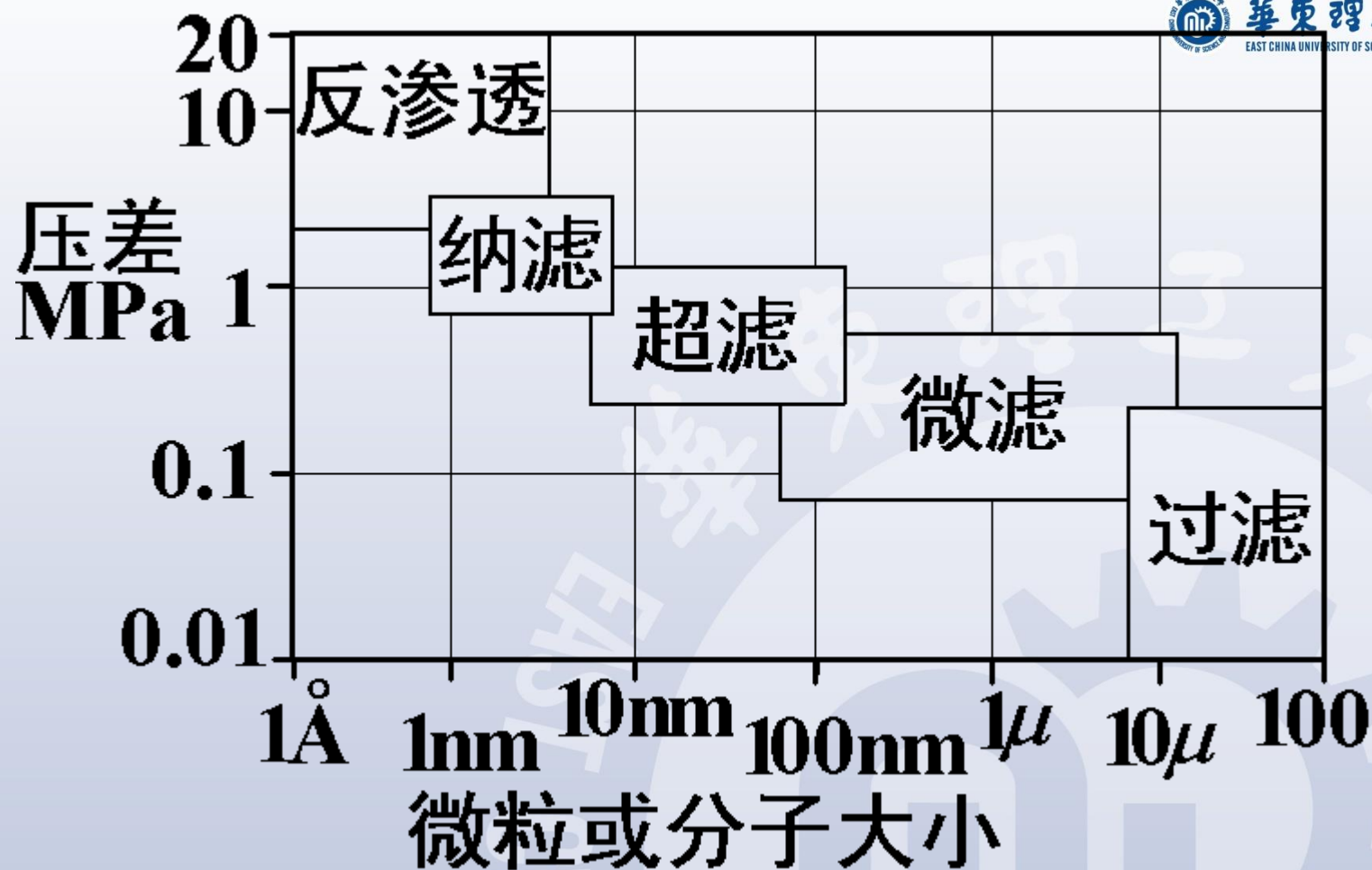
12.3.1 概述

(1) 目的：分离流体混合物

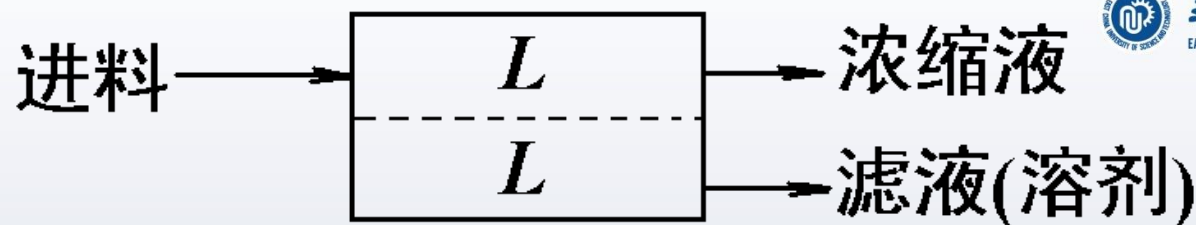
基本原理：固体膜对混合物各组分的选择性渗透。

推动力：——压力差
——电位差

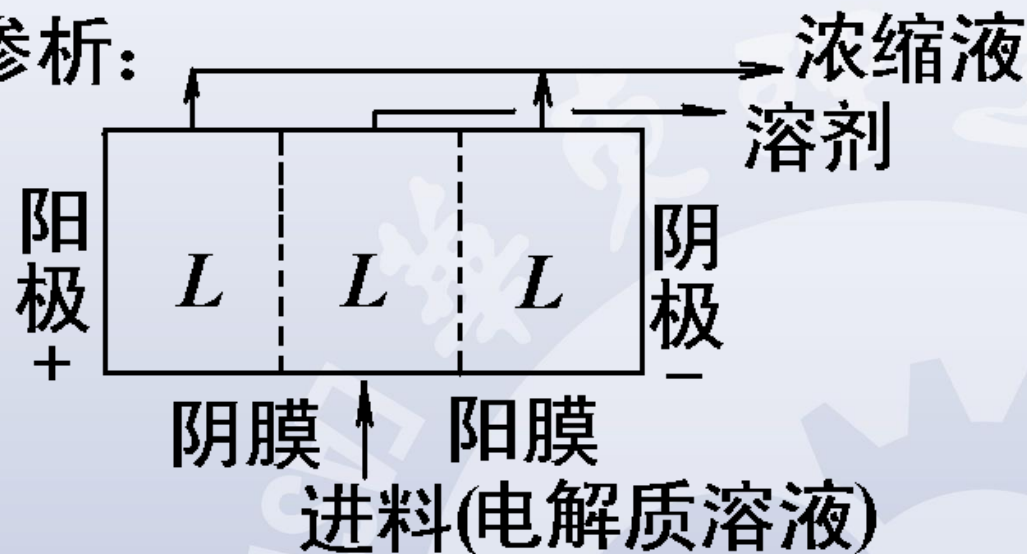
(2) 膜分离过程的分类



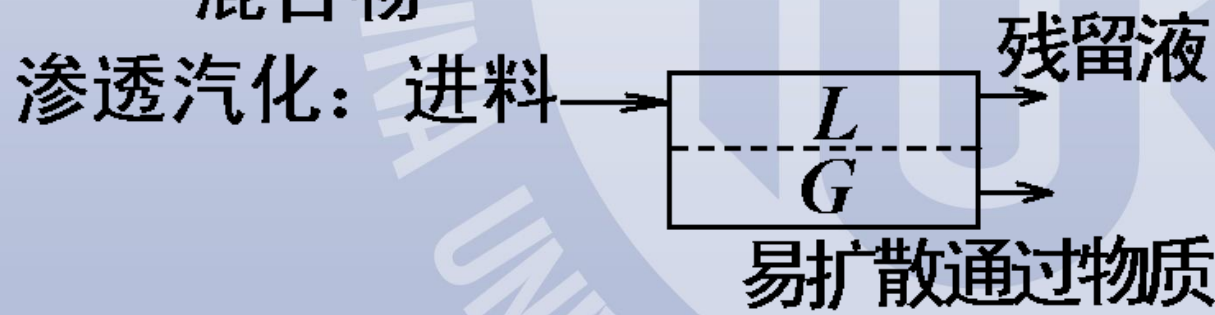
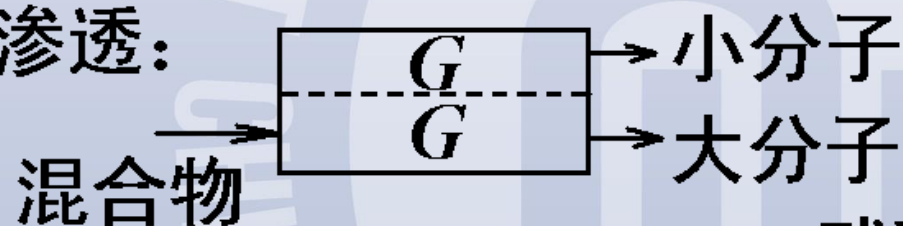
反渗透、纳滤、超滤、微滤:



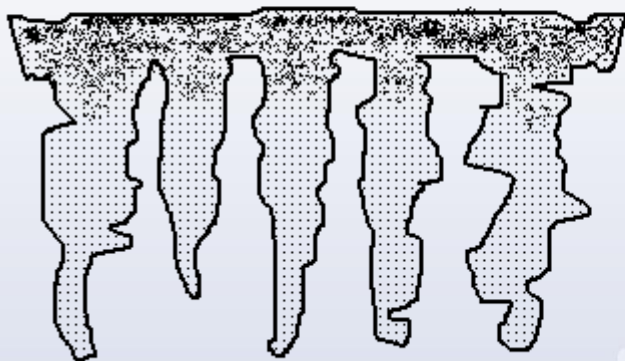
电渗析:



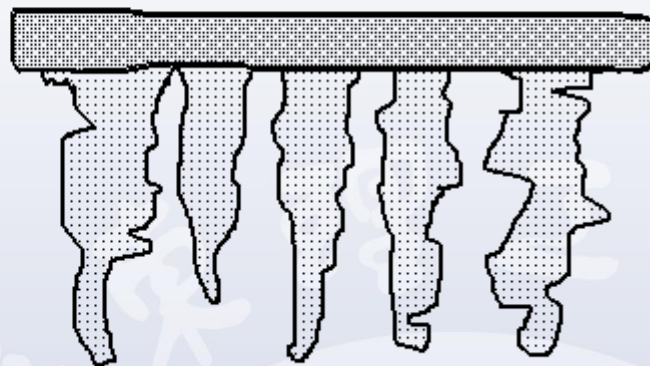
气体渗透:



整体不对称膜



组合不对称膜



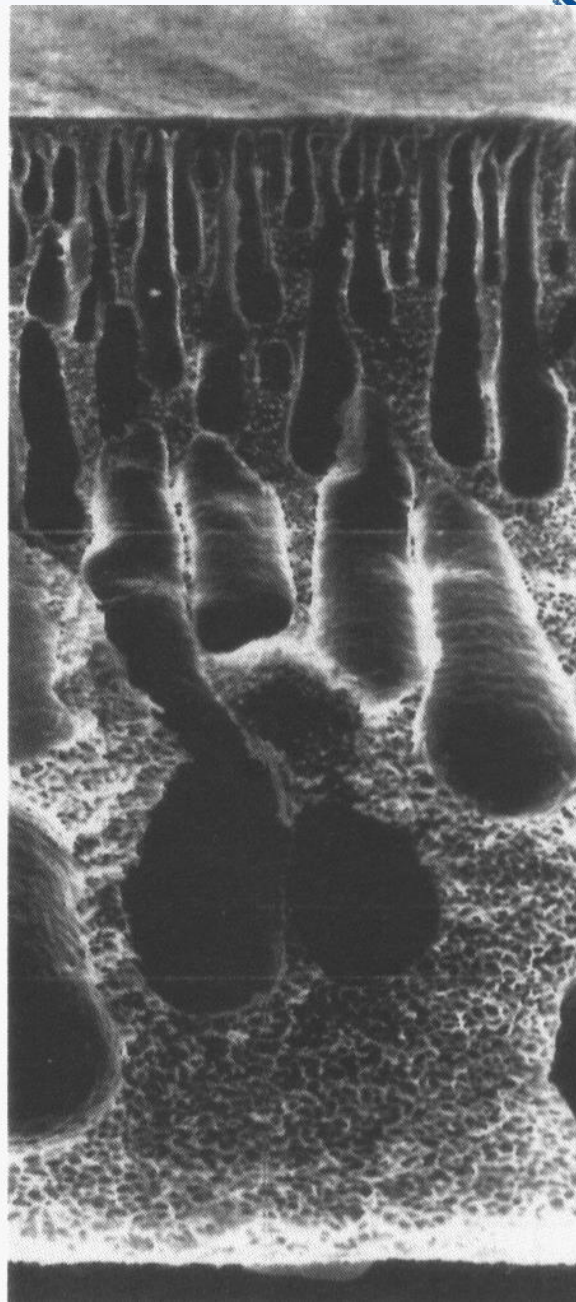
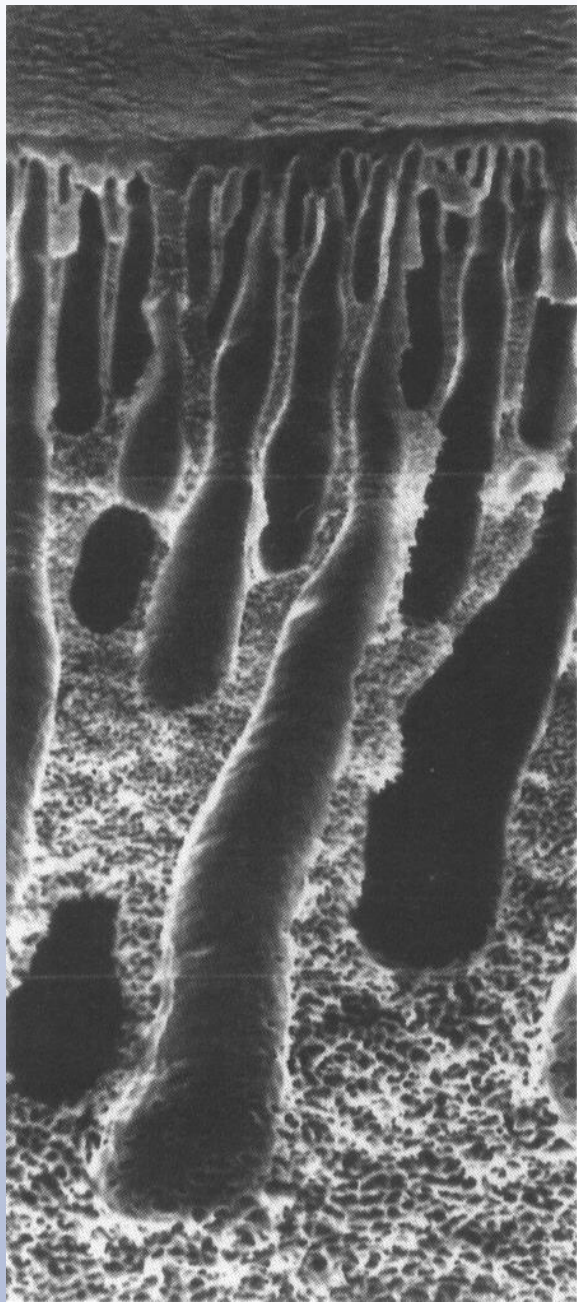
膜厚度:

如不对称膜: 致密层 $0.1\ \mu\text{m}$

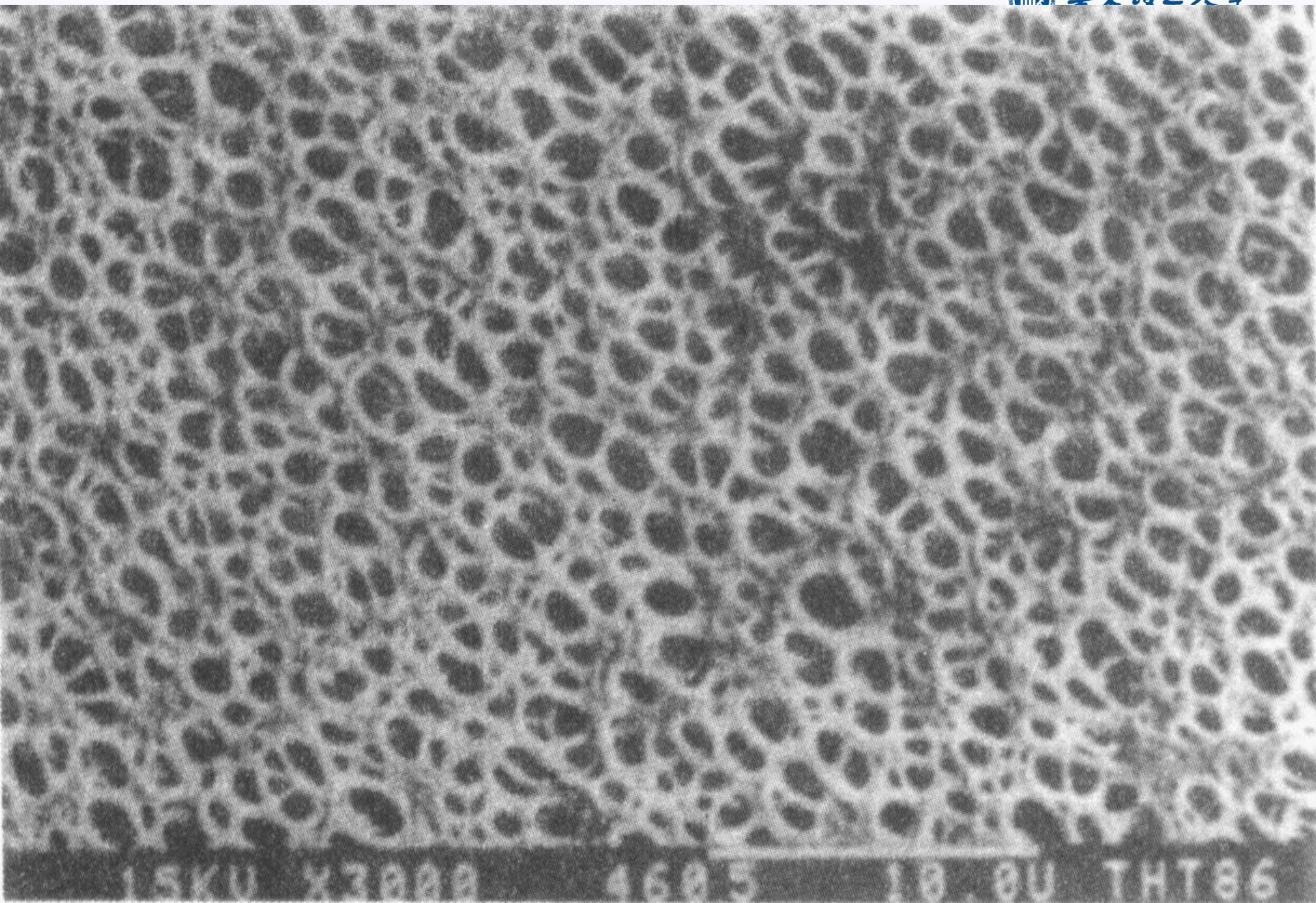
多孔支撑层 $25\sim 100\ \mu\text{m}$

支撑层改善机械强度

聚酰胺转相膜



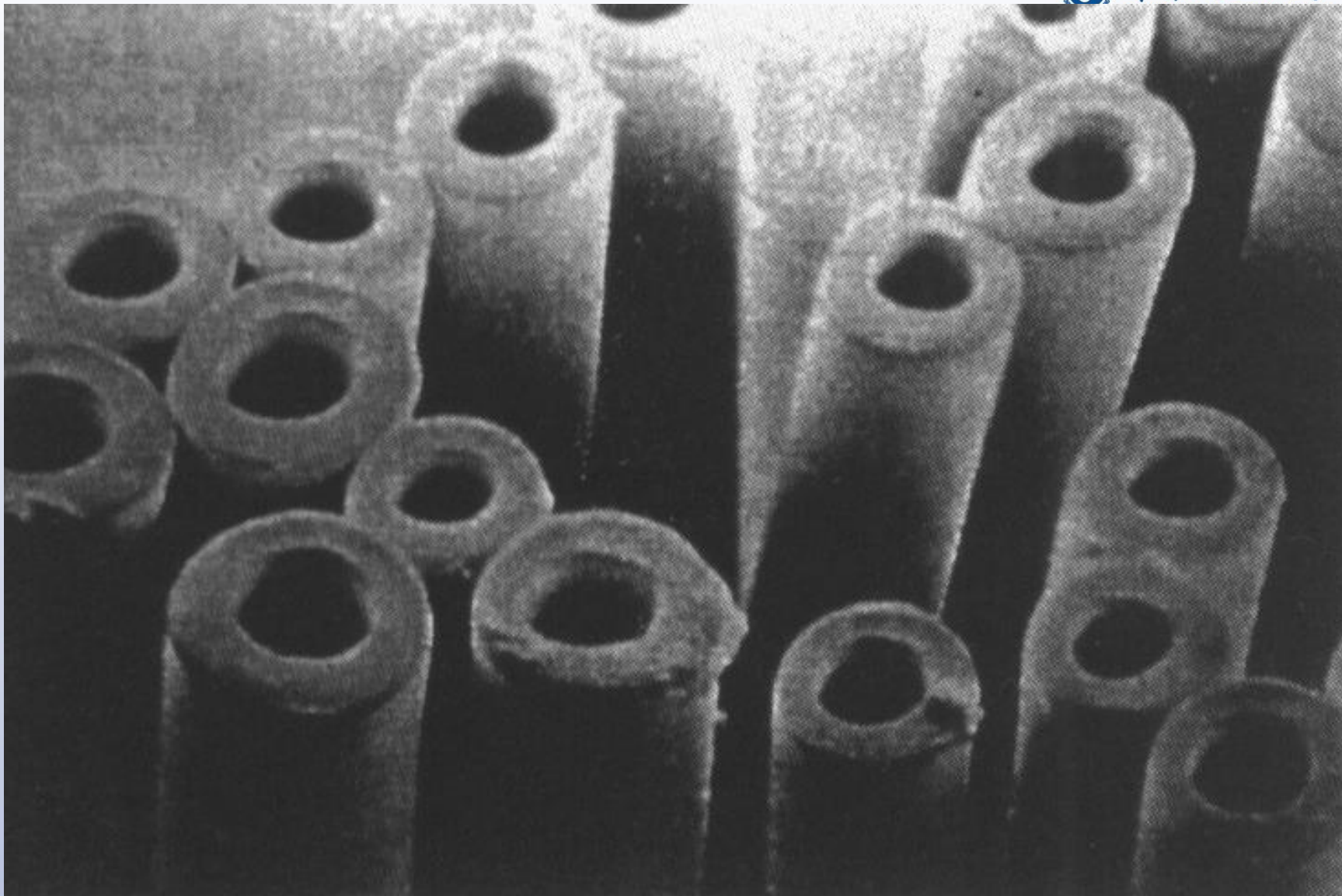
多孔聚醚酰胺膜表层



毛细管膜



细中空纤维



(3) 膜的基本要求

①截留率 $R = \frac{C_1 - C_2}{C_1}$

②透过速率（通量）

$$J = J_0 \tau^m \quad \text{kmol/m}^2\text{s}$$

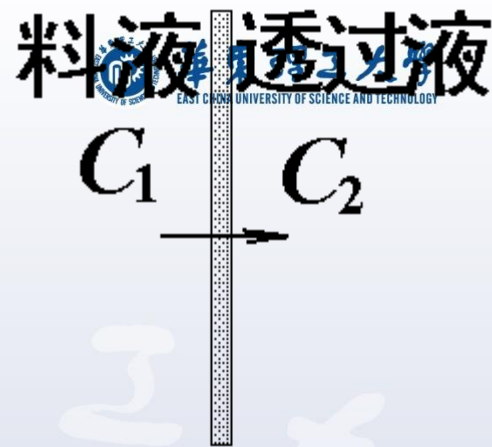
随时间增加而衰减

③截留分子量

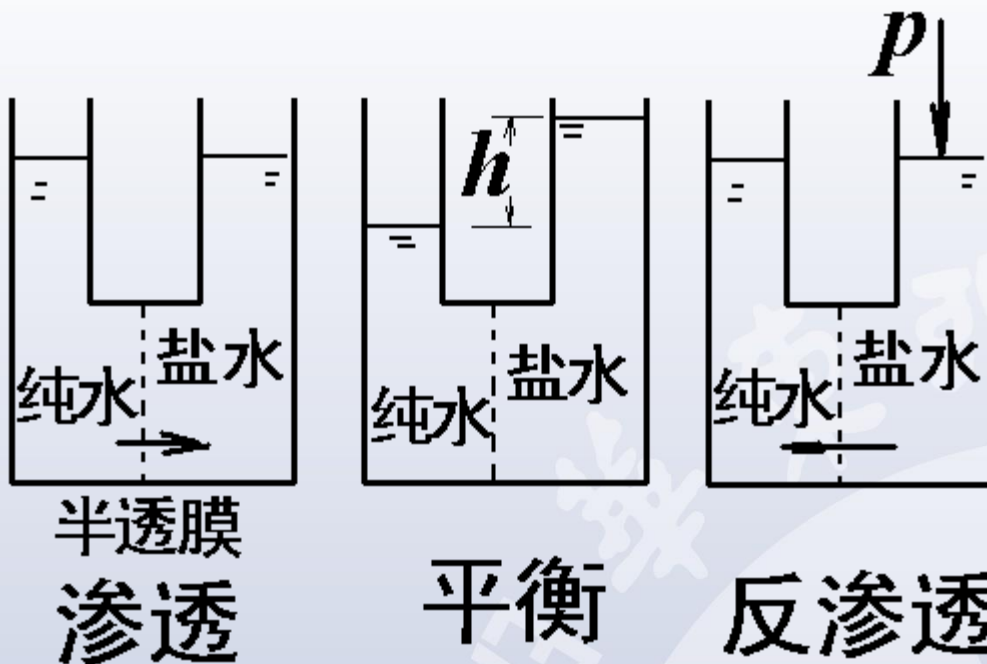
分子大，截留率大(膜孔有大小)

定义：截留率90%物质的分子量

④机械强度、化学稳定性



12.3.2 反渗透

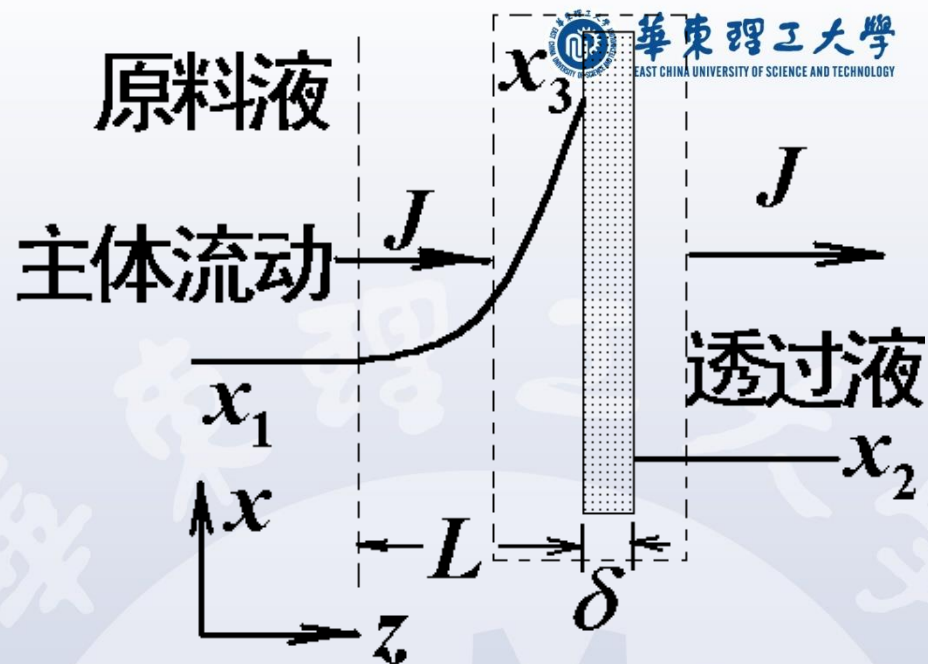


(1) 原理：盐水溶液蒸汽压↓，逸度↓
加压 ρgh 使逸度↑

平衡时 $f_{\text{纯水}} = f_{\text{盐水}}$
渗透压 $\Pi = \rho gh = \varphi(x_{\text{盐}})$
反渗透 $\Delta p > \Pi$

(2) 浓差极化

溶质在膜表面截留，
形成高浓度区



控制体物料衡算: $Jx - DC_M \frac{dx}{dz} - Jx_2 = 0$

积分 $z: 0 \rightarrow L, x: x_1 \rightarrow x_3$,
当 $x_2 \approx 0$,

$$\ln \frac{x_3 - x_2}{x_1 - x_2} = \frac{JL}{C_M D} = \frac{J}{C_M k}$$

$$\frac{x_3}{x_1} = \exp\left(\frac{J}{C_M k}\right)$$

(3) 透过速率

反渗透推动力 $\Delta p - [\Pi(x_3) - \Pi(x_2)] = \Delta p - \Delta \Pi$

溶剂: $J_v = A(\Delta p - \Delta \Pi)$

A 溶剂透过系数

(4) 反渗透的工业应用

如

海水脱盐: $3.5\% \rightarrow 0.05\%$

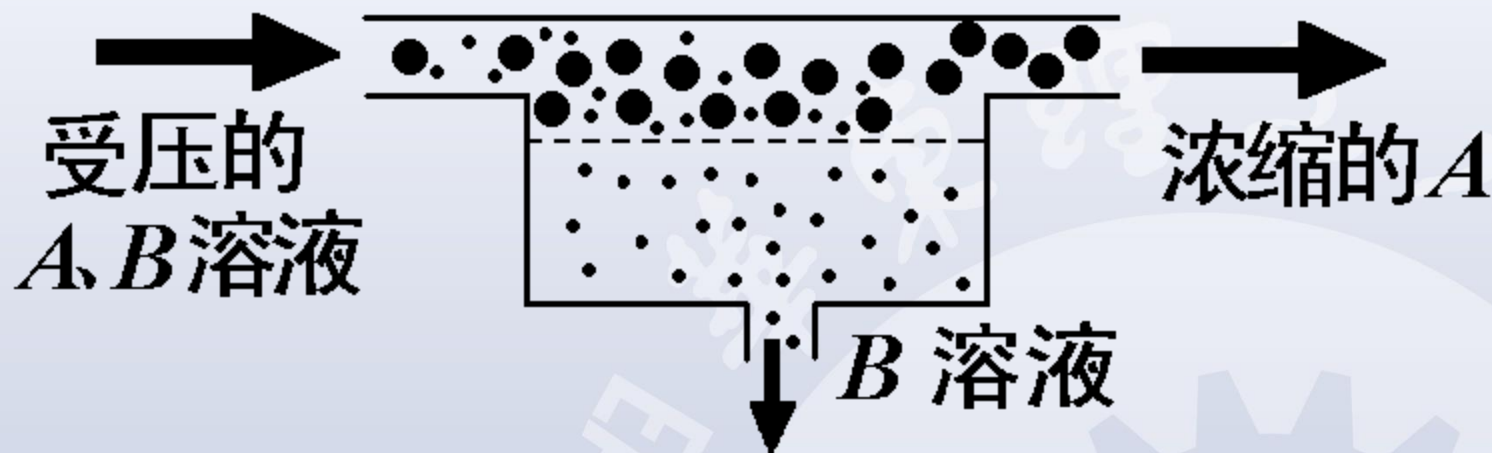
膜组件: 螺旋卷式, 中空纤维式

脱盐率(盐截留率): $\geq 98\%$

透过速率: $\geq 4.17 \times 10^{-6} \text{m/s}$

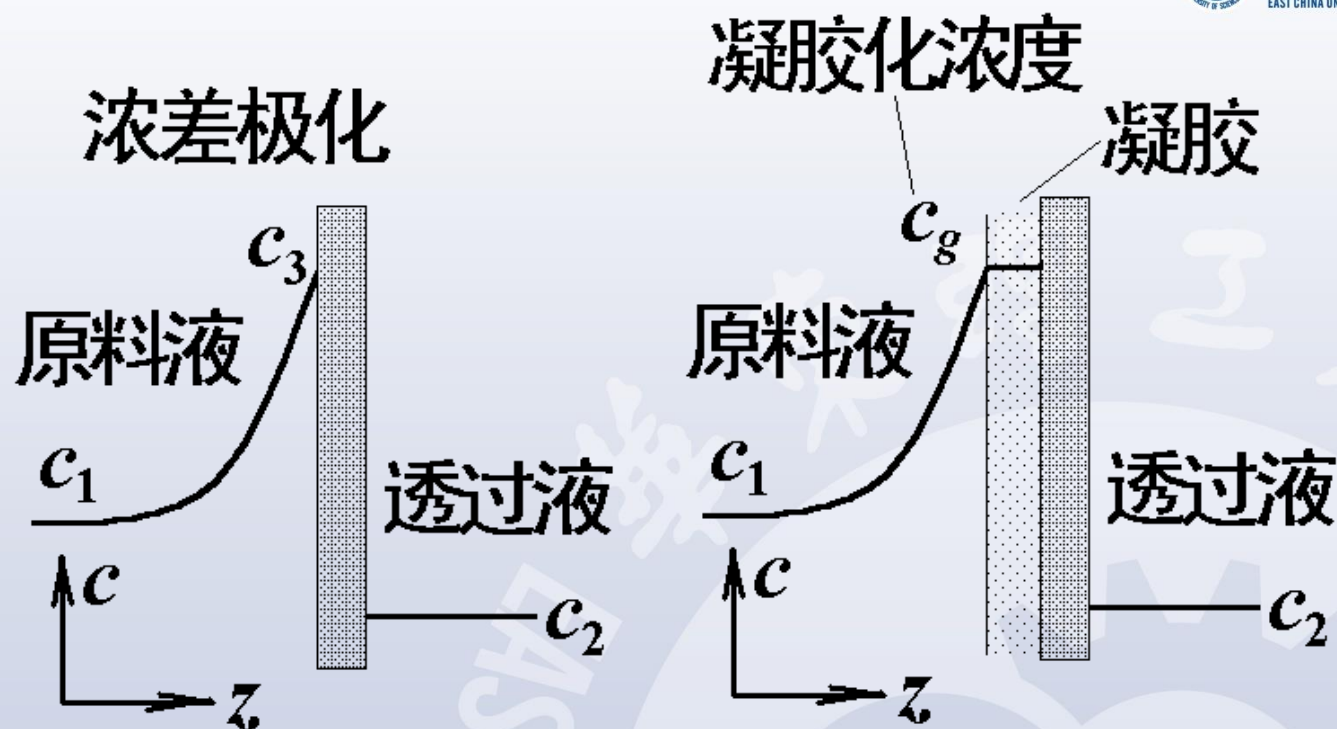
12.3.3 超滤

(1) 原理 多孔膜截留微粒、大分子溶质
膜孔的筛分作用

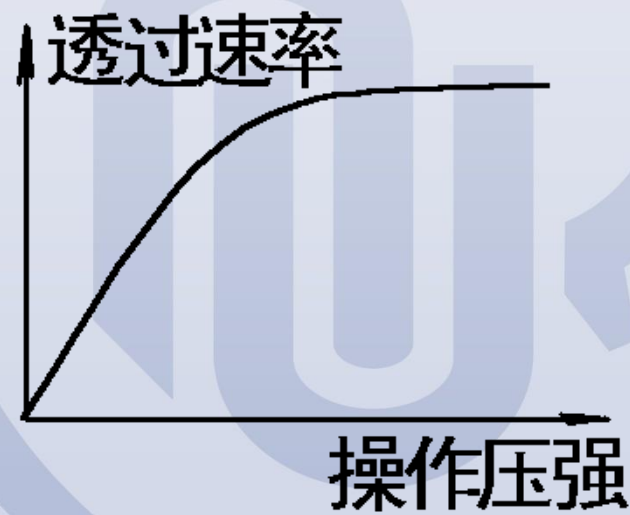


超滤透过速率 $J_v = A\Delta p$

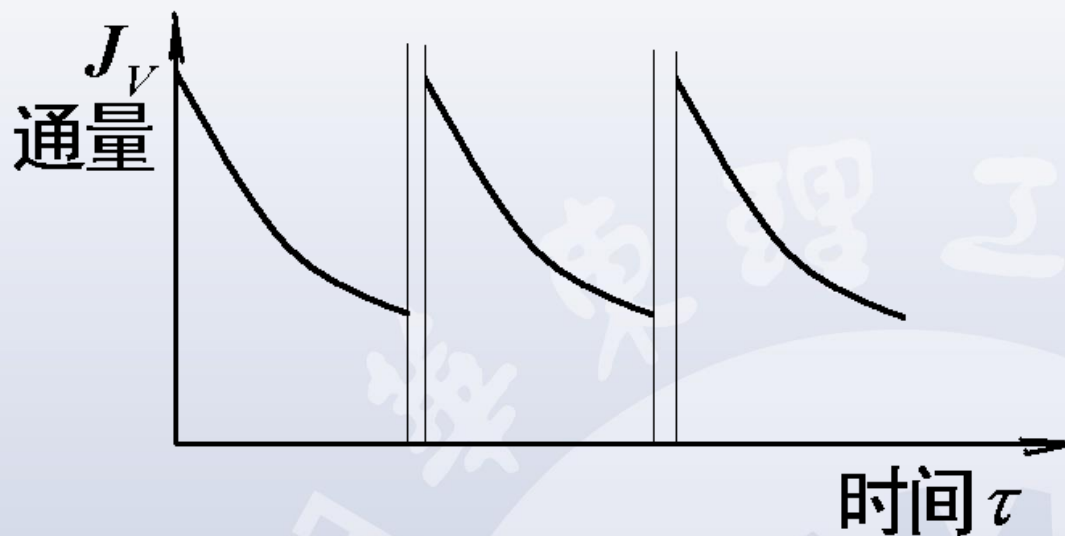
(2) 透过速率和浓差极化



极限通量 $J_{\lim} = kC \ln \frac{x_g}{x_1}$



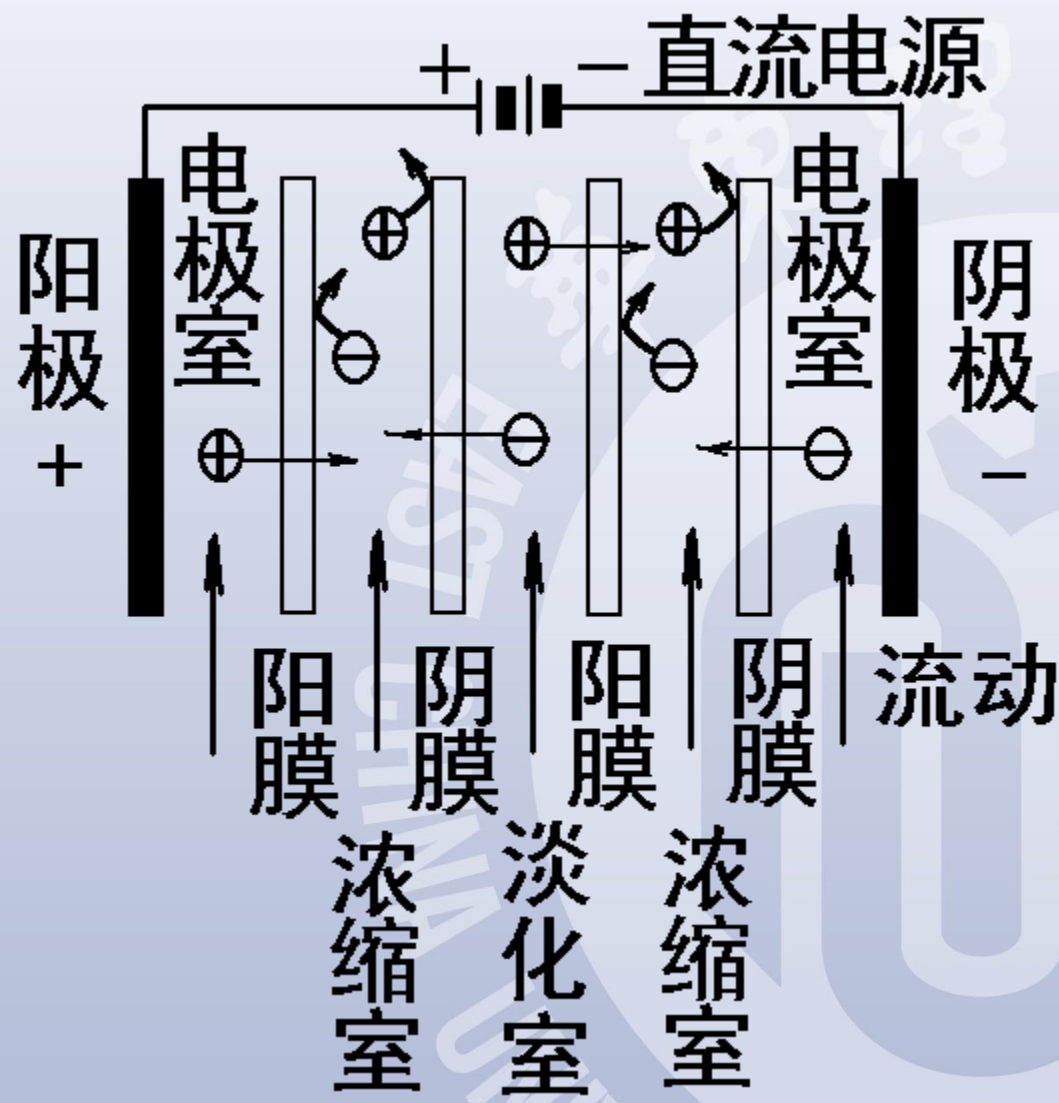
(3) 超滤操作的反冲 用渗透物反向冲洗



(4) 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

12.3.4 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



阴膜: 活性基团常为季胺

电离后固定基团带正电



(2) 电渗析的应用

从溶液中除去各种盐

盐水淡化制饮用水

电镀废水中回收铜、镍、铬

人工肾

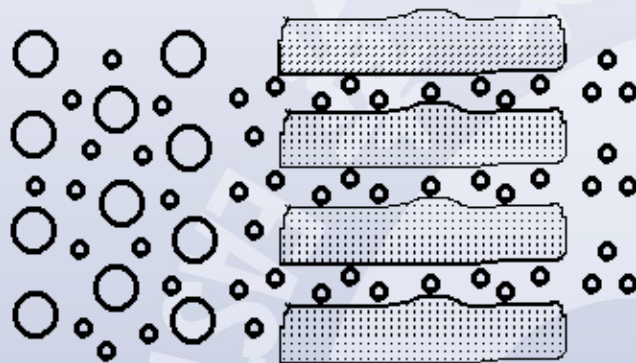
12.3.5 气体渗透分离

(1) 原理

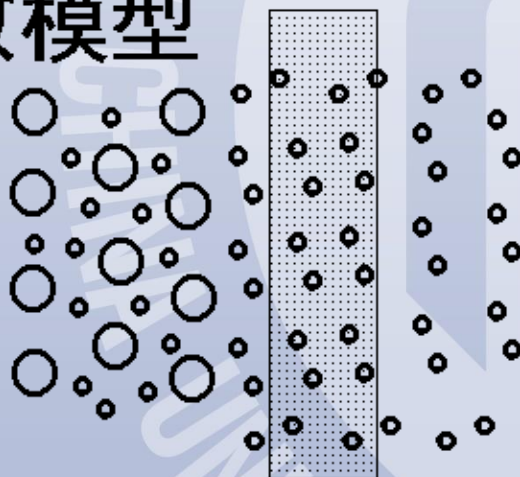
多孔膜(孔径 $<50\text{nm}$): 努森流分离

均质膜: 溶解—分子扩散—解吸

多孔模型



溶解扩散模型



(2) 透过率和分离系数

均质膜:

A组分扩散速率: $J_A = \frac{D_A}{\delta} (c_{A1} - c_{A2})$

膜中溶解度: $p_A = Hc_A$

$$J_A = \frac{Q_A}{\delta} (p_{A1} - p_{A2})$$

渗透率 $Q_A = \frac{D_A}{H}$

(3) 气体渗透分离的应用

合成氨尾气中回收氢: 60%→90%

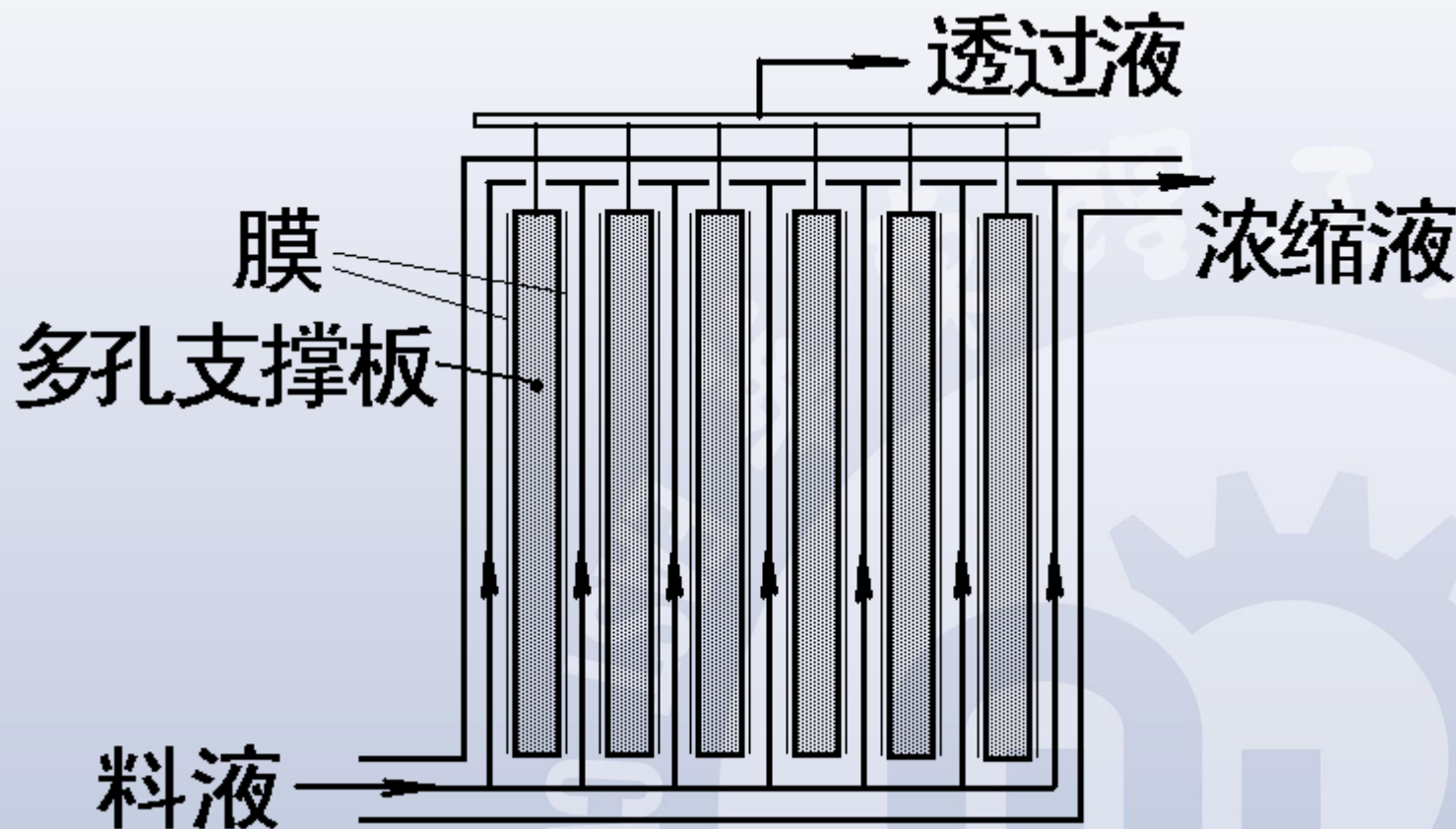
从油田气中回收CO₂: 70%→93%

空气制取60%富氧

天然气中提取氮

12.3.6 膜分离设备

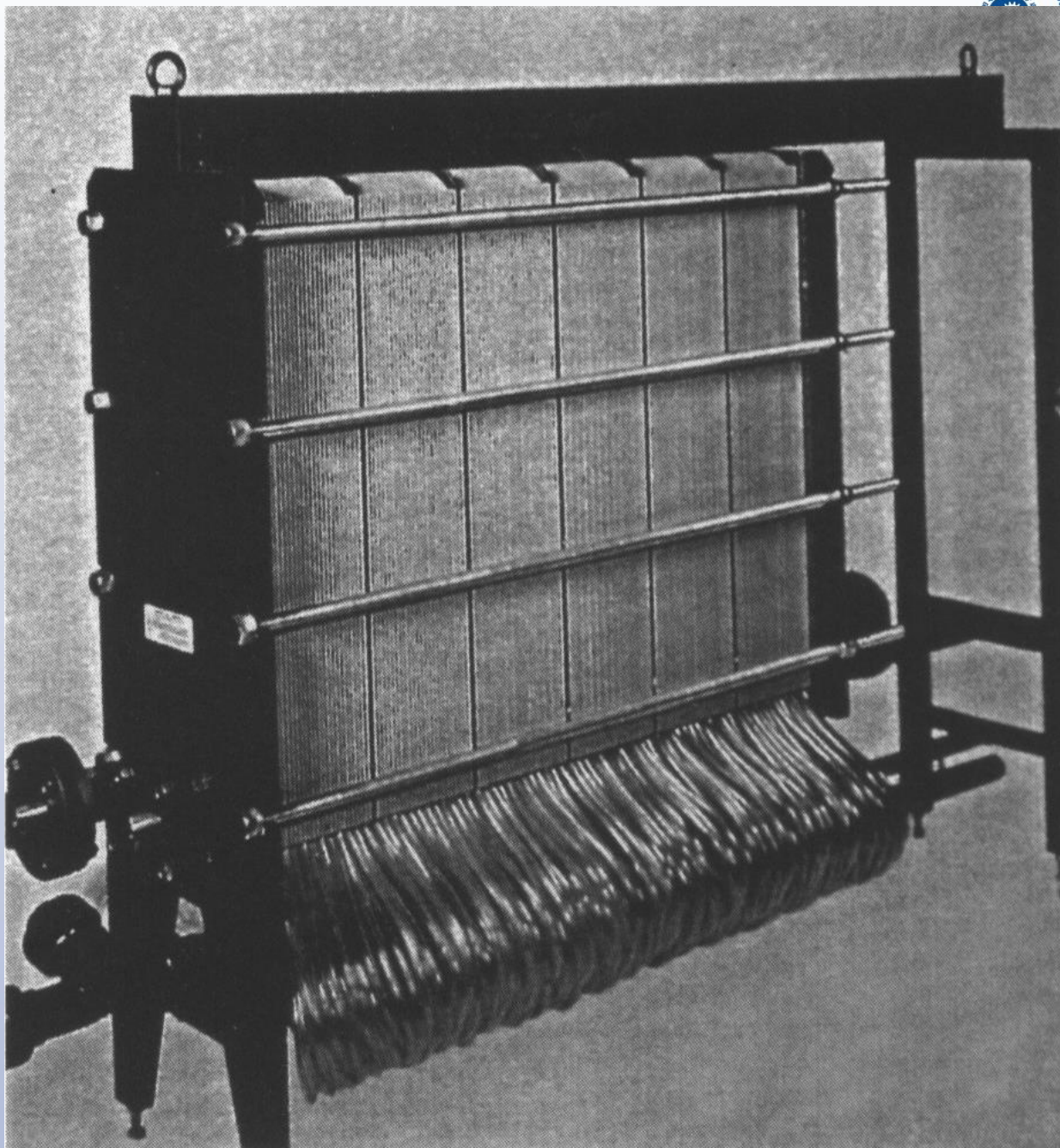
(1) 平板式膜分离器



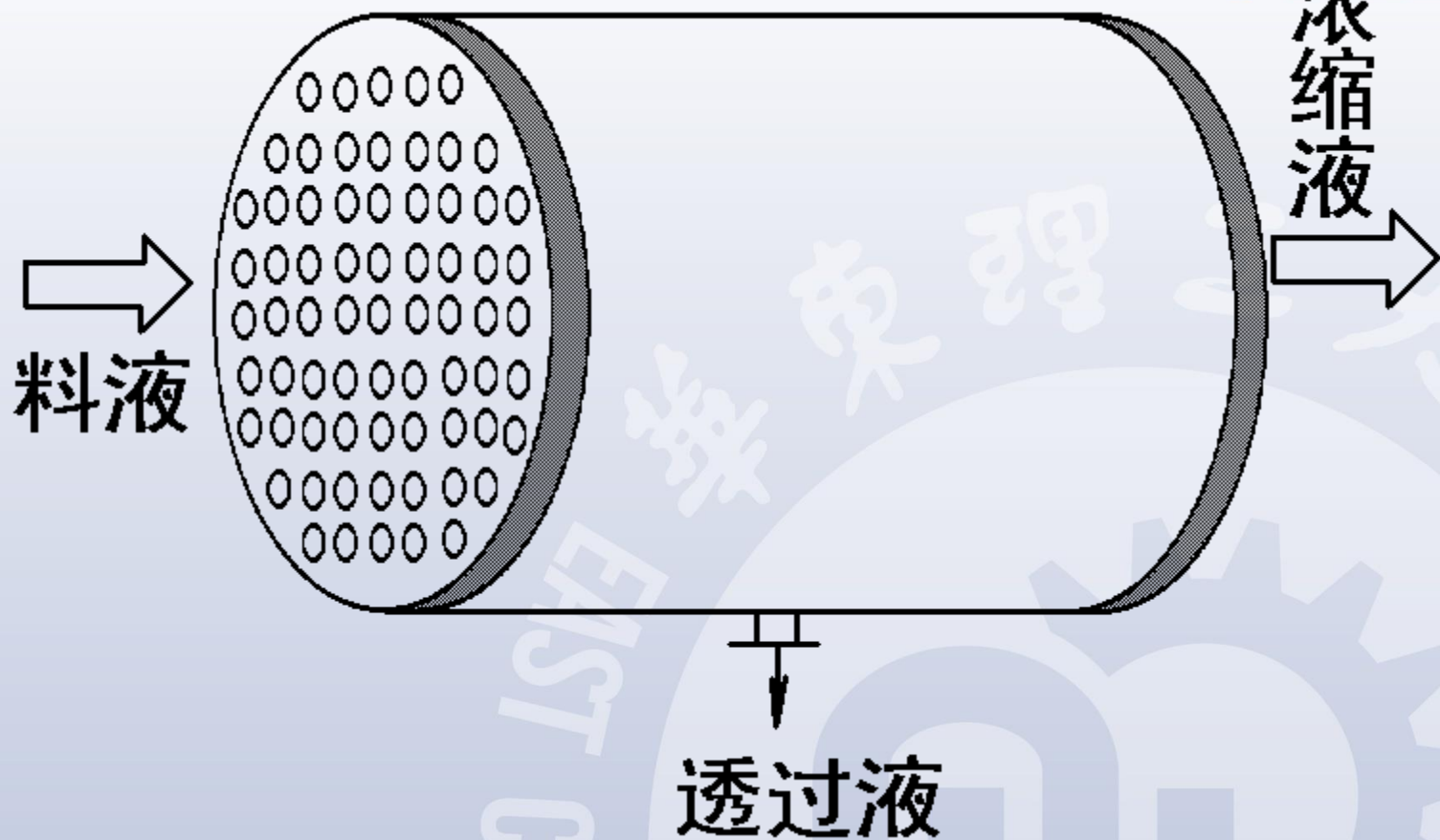
优点：不易堵塞，压降较小，
 $160\sim 500\text{m}^2/\text{m}^3$ ，容易换膜。

缺点：安装、密封要求高。

平板式膜分离器



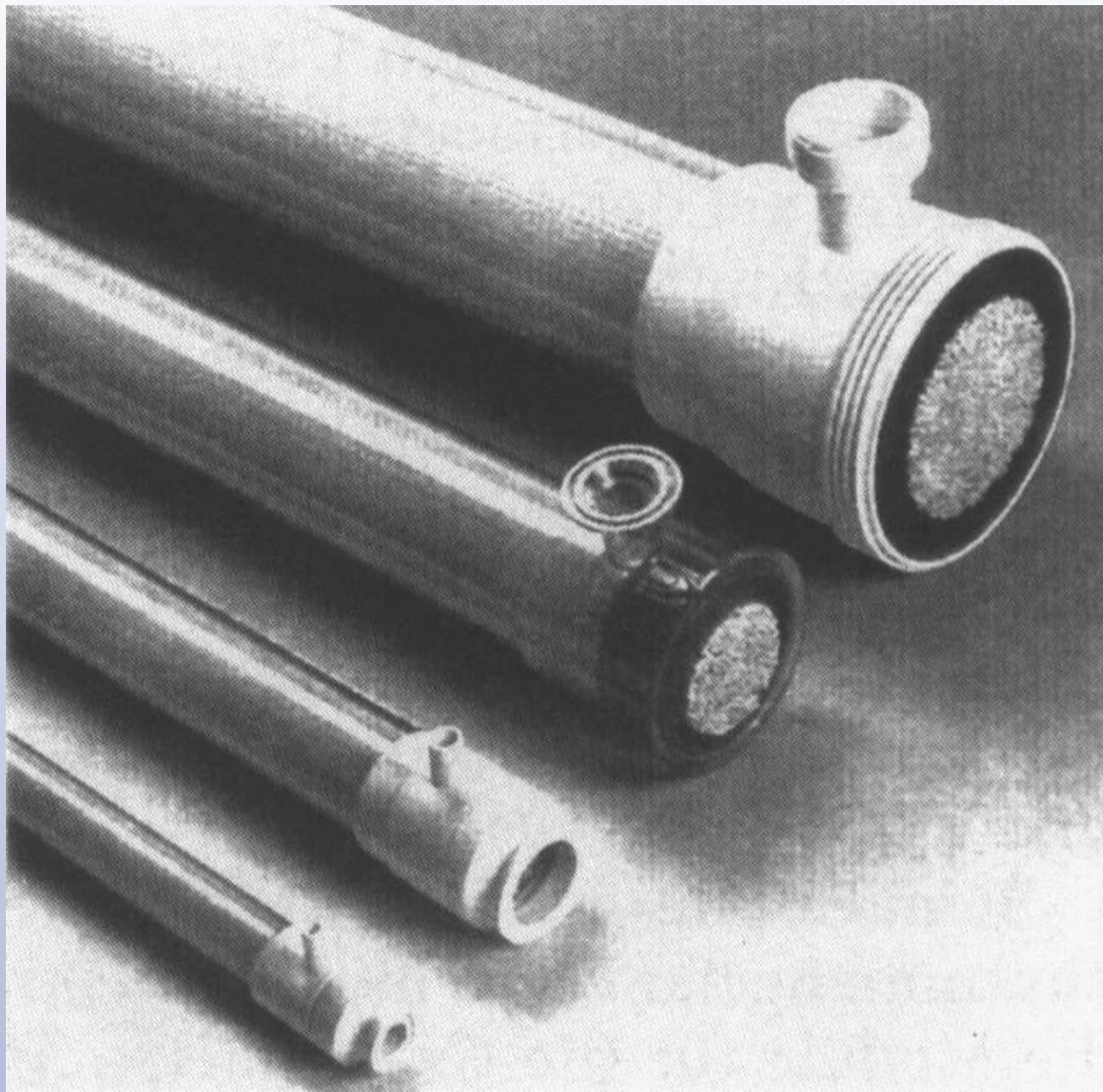
(2) 管式膜分离器



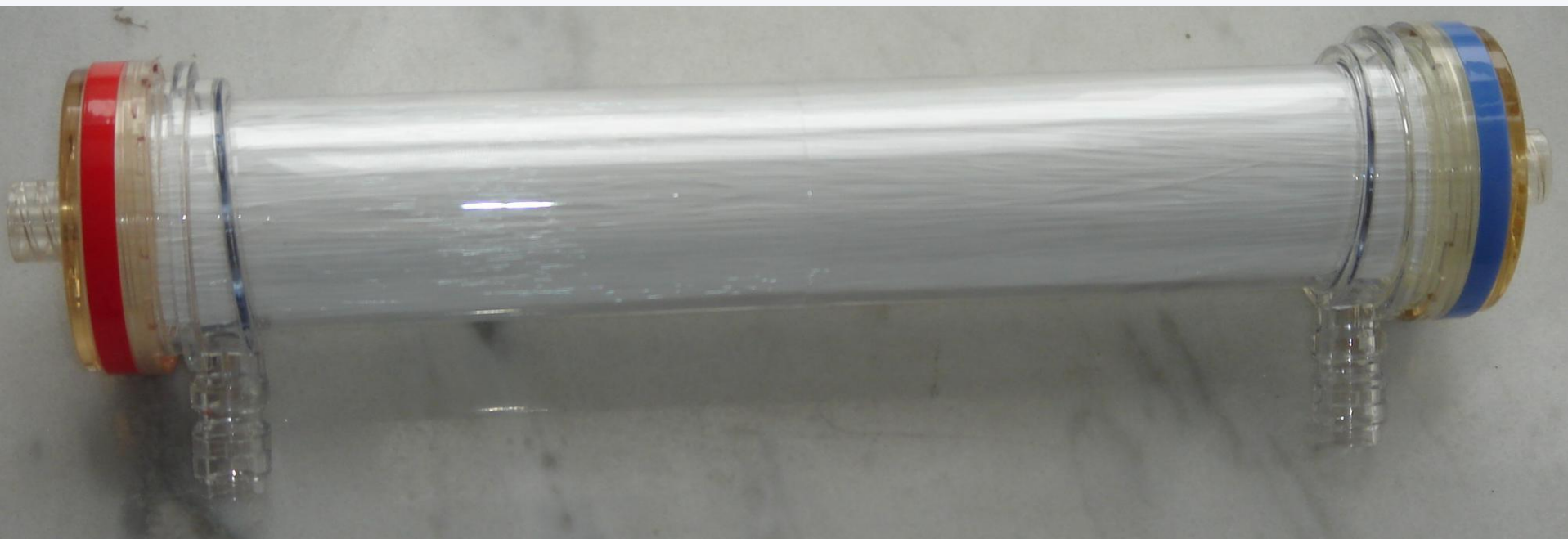
优点：结构简单，安装、操作方便，

缺点：膜面积少， $33\sim330\text{ m}^2/\text{m}^3$ 。

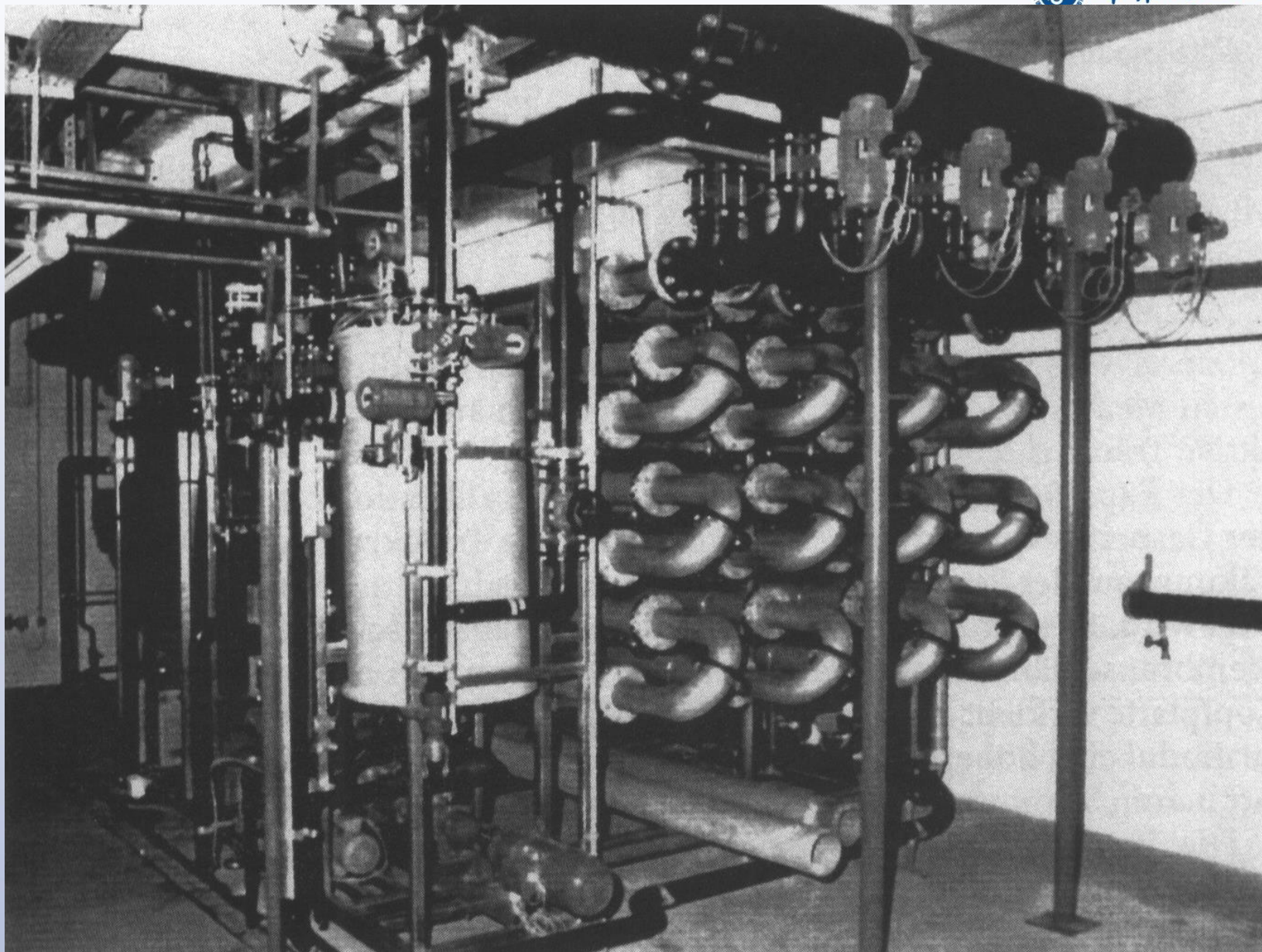
毛细管膜分离器



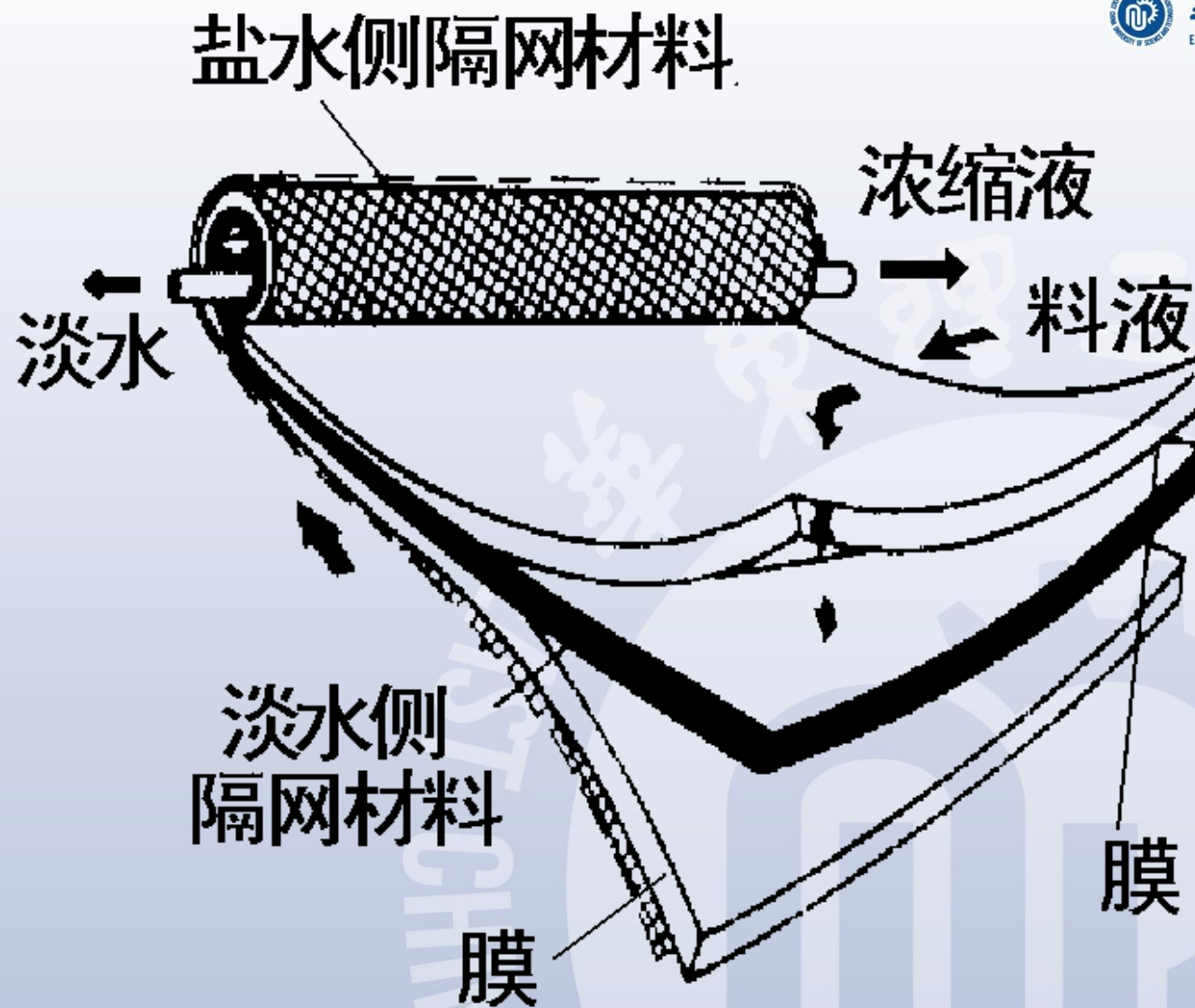
人工肾



管式膜分离器



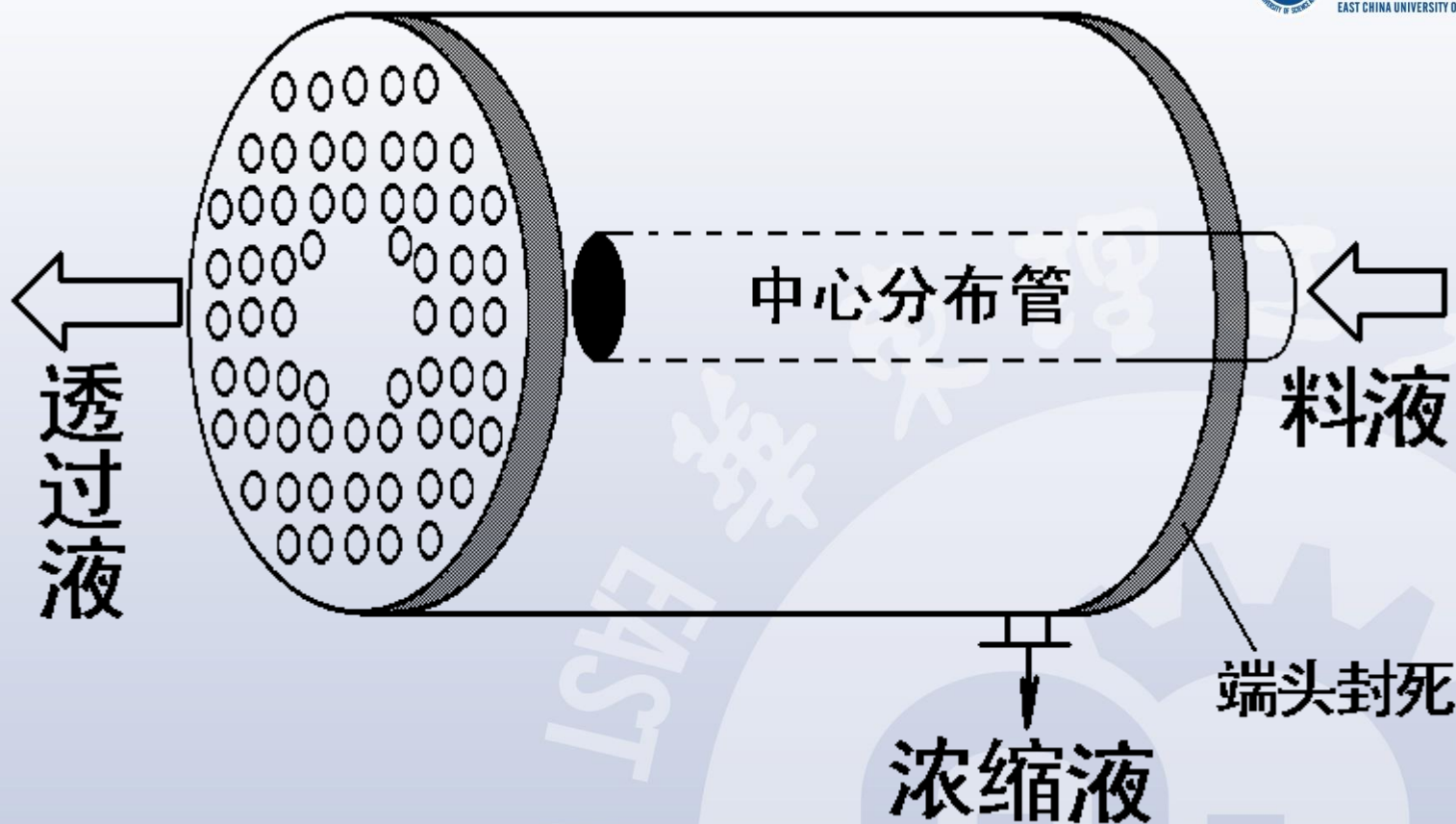
(3) 螺旋卷式膜分离器



优点：结构紧凑， $650\sim 1600\text{ m}^2/\text{m}^3$

缺点：成本高，膜清洗困难

(4) 中空纤维式膜分离器



中空纤维外径约 $40\sim 250\mu\text{m}$,

优点: 结构紧凑, $1.6\sim 3\text{万m}^2/\text{m}^3$ 。

缺点: 透过液流动阻力大, 清洗、更换组件困难。