

吸收与蒸馏

本章的学习目的与要求

了解传质的基本概念、分子扩散与涡流扩散；了解扩散系数的影响因素；掌握稳定分子扩散的基本计算与应用；了解吸收与解吸的基本概念及吸收过程机理；掌握吸收与解吸的一般计算方法；重点掌握等温条件下低浓度逆流吸收塔的计算与应用；了解蒸（精）馏的基本概念；理解蒸（精）馏原理；了解精馏装置的基本组成及各部分所起的作用；掌握逐板计算法及图解法求取理论板数的方法；重点掌握两组分连续精馏塔的计算。

在食品工程原理中，各章节从内容上看是以单元操作划分，而从理论体系看是以3种传递为基础的，吸收与蒸馏在食品工程中不仅是常见的单元操作，如二氧化碳回收、含汽饮料生产、香精提取、酒精精馏等，更重要的是其理论隶属于质量传递过程，阐述质量传递常以这两个单元操作为代表的。

如第2章所述，对非均相物系的分离，通常是利用多相物质在物理性质上的差异来实现的。而对于均相混合物的分离，一般是采用引入另一相，利用各组分物质在两相中性质（如溶解度、挥发度、表面张力等）的差异而由一相向另一相转移的方法实现分离的。这种物质由一相向另一相转移的过程称为传质过程；除了吸收、蒸馏外，萃取、吸附、膜分离、干燥等都是传质为特征的单元操作。

本章首先介绍传质学的基础知识，通过3传的对比分析，突出质量传递与动量传递、能量传递在研究方法上的可类比性；进而分别介绍双组分吸收和蒸馏的原理、计算等，最终达到在工程实践中合理地设计及在实际操作中进行调节与控制。

1 传质学基础

1.1 混合物组成的表示方法

在讨论混合物分离操作中，离不开混合物的组成概念。在不同的场合下，为了使用方便，混合物中组分的组成有若干表示方法，下面以双组分混合物为例，给出两张表以阐述混合物的组成的各种表示法及其之间的换算关系（表7-1，表7-2）。

表 7-1 混合物组成表示法

名称	符号	定义	单位
质量浓度	ρ_A	m_A/V	kg/m^3
物质的量浓度	c_A	n_A/V	kmol/m^3
质量分率	a_A	$m_A/(m_A + m_B)$	无因次

续表

名称	符号	定义	单位
摩尔分率	气— y_A 、液— x_A	$n_A / (n_A + n_B)$	无因次
摩尔比	气— Y_A 、液— X_A	n_A / n_B	无因次

注：表中 V 为混合物体积 m^3 ； m_A ， m_B 为组分 A，B 的质量 kg；
 n_A ， n_B 为组分 A，B 的物质的量，kmol。

表 7-2 混合物组成换算关系

	ρ_A	c_A	a_A	x_A	X_A
ρ_A	—	$c_A M_A$	$a_A (\rho_A + \rho_B)$		
c_A	ρ_A / M_A	—	$\frac{a_A (\rho_A + \rho_B)}{M_A}$	$\frac{x_A (\rho_A + \rho_B)}{x_A M_A + x_B M_B}$	
a_A	$\frac{\rho_A}{\rho_A + \rho_B}$	$\frac{c_A M_A}{\rho_A + \rho_B}$	—	$\frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B}$	$\frac{M_A X_A}{M_B + M_A X_A}$
x_A		$\frac{c_A}{c_A + c_B}$	$\frac{a_A / M_A}{a_A / M_A + a_B / M_B}$	—	$\frac{X_A}{1 + X_A}$
X_A			$\frac{M_B a_A}{M_A a_B}$	$\frac{x_A}{1 - x_A}$	—

注：表中 M_A ， M_B 为组分 A，B 的相对分子质量。

[例 7-1] 已知乙醇的质量浓度 ρ_A 为 546 kg/m^3 ，求乙醇在水溶液中的质量分数、摩尔分数和摩尔比及溶液密度。已知纯乙醇、水的密度为 780 kg/m^3 和 1000 kg/m^3 。

解：取 1 m^3 溶液作为基准，

则乙醇含量为 546 kg ，乙醇体积为 $\frac{546}{780} = 0.700 \text{ (m}^3\text{)}$ ，乙醇摩尔数为 $\frac{546}{46} = 11.87 \text{ (kmol)}$ ；

水的体积为 0.300 m^3 ，水的质量为 $0.300 \times 1000 = 300 \text{ (kg)}$ ，水的摩尔数为 $\frac{300}{18} = 16.67 \text{ (kmol)}$ ；

乙醇的质量分数 $a = \frac{546}{(546 + 300)} = 0.645$ ；

乙醇的摩尔分数 $x = \frac{11.87}{(11.87 + 16.67)} = 0.410$ ；

乙醇的摩尔比 $X = \frac{11.87}{16.67} = 0.712$ ；

该乙醇溶液密度 $\rho = 546 + 300 = 846 \text{ (kg/m}^3\text{)}$

1.2 扩散现象与分子扩散速率计算

扩散现象是一种物理现象，如在烧杯中盛满清水，滴入几滴红墨水，则杯中水将逐渐变红色，最终色泽均匀，说明红墨水在水中发生了传质，这种由浓度（或温度）不均引起，依靠微观分子运动产生传质的现象称分子扩散。上例中若对杯中水加以搅拌，使水湍动，则混合均匀的时间将大为缩短，扩散效果加剧，这种发生在湍流体中依靠质点宏观不规则运动的碰撞混合，而进行传质的现象称为湍流扩散，或称涡流扩散。湍流时分子扩散依然存在，只是此时湍流扩散效果更为显著。

1.2.1 分子扩散与 Fick 定律

分子扩散的规律类似于热传导，即扩散速率与浓度梯度成正比。设均相二元物系，由 A, B 两组分组成。由于浓度不等，而引起分子扩散，在单位时间内通过单位面积传递的物质的量称为扩散通量。在恒定的温度和压强下，均相混合物中，分子扩散服从费克定律 (Fick's law)，即对 A 组分：

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (7-1)$$

式中： J_A 为 A 组分在 z 方向上的扩散通量， $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ； c_A 为 A 组分的量浓度， kmol/m^3 ； D_{AB} 为 A 组分在 A, B 的混合物中扩散时的扩散系数， m^2/s ；“-”表示扩散沿着浓度降低方向进行。

对 B 组分：

$$J_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz} \quad (7-1a)$$

式中 D_{BA} 为 B 组分在 A, B 两组分混合物中的扩散系数。当扩散为汽相或是两组分性质相似的液相时， $D_{AB} = D_{BA}$ ，故以后用 D 表示双组分物系的扩散系数。

对气体常用分压梯度表示， z 方向上等温扩散时，因 $c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT}$

$$J_A = -\frac{D}{RT} \frac{dp_A}{dz} \quad (7-1b)$$

式中 p_A 为 A 组分分压, Pa; T 为气体的温度, K; R 为气体常数, 等于 $8\,314\text{ J}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$; “-”表示扩散沿着浓度降低方向进行。

仿照分子扩散, 将涡流扩散通量写为:

$$J_A = -D_e \frac{dc_A}{dz} \quad (7-2)$$

式中 D_e 为涡流扩散系数, m^2/s , D_e 不是物性常数, 它是由流体的动力状况决定的, 比 D 要复杂得多。因 D 很难求得, 因此 7-2 式的应用受到很大限制。

1.2.2 分子扩散速率

以上所述分子扩散通量只是定义式, 要在实际应用中计算其分子扩散速率还必须根据具体情况进行分析, 下面着重讨论经常碰到的两种汽相稳定分子扩散形式, 即等摩尔扩散和单向扩散。

(1) 等摩尔扩散 设想用一段粗细均匀的直管将两个很大的容器联通, 如图 7-1 (a) 所示。两容器内有浓度不同的 A, B 两种气体的混合物, 其中 $p_{A1} > p_{A2}$, $p_{B1} < p_{B2}$, 但两容器内混合气体的温度和总压强都相同, 且两容器内均装有搅拌器, 使各自的浓度保持均匀。扩散时, 因为两容器内总压强相同, 所以联通管内任一截面上单位时间、单位面积上向右传递的 A 分子的数量与向左传递的 B 分子的数量必定相等, 这便是等摩尔逆向扩散, 即: $p_A + p_B = p = \text{常数}$,

$$\begin{aligned} \frac{dp_A}{dz} &= -\frac{dp_B}{dz} \\ J_A &= -J_B \end{aligned}$$

在任一固定的空间位置垂直于扩散方向的截面上, 单位时间内通过单位面积的 A 的净物质量, 称为 A 的传递速率, 以 N_A 表示。在等摩尔逆向扩散中, 物质 A 的传递速率应等于它的扩散通量, 即:

$$N_A = J_A = -D \frac{dc_A}{dz} = -\frac{D}{RT} \frac{dp_A}{dz} \quad (7-3)$$

在上述条件下, 扩散为稳定过程, N_A 应为常数。因而 $\frac{dp_A}{dz}$ 也是常数, 故 p_A-z 呈线性关系, 如图 7-1 (b) 所示。

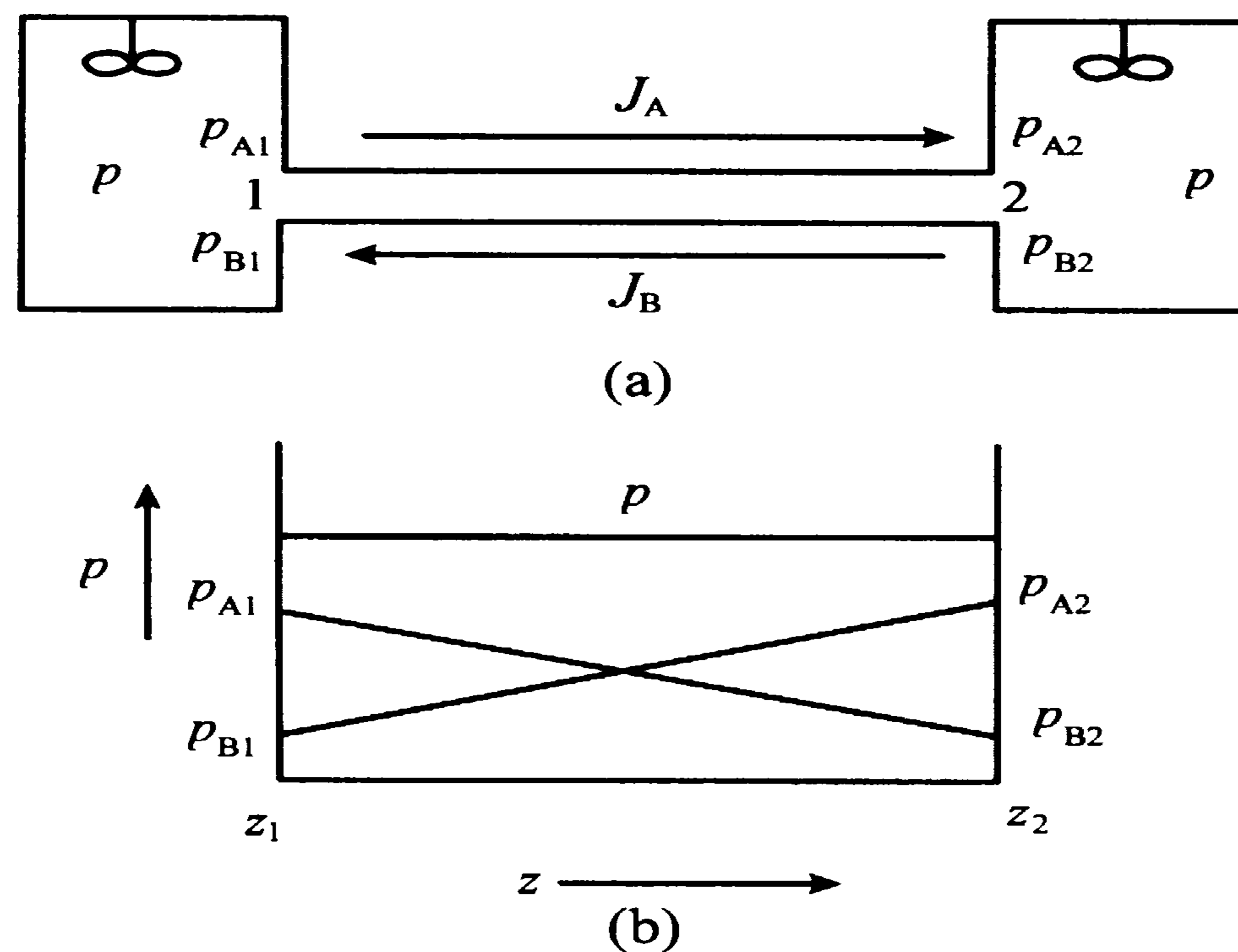


图 7-1 等摩尔扩散

将式 (7-3) 分离变量, 在截面 1 和 2 之间积分, 得到:

$$N_A \int_0^z dz = - \frac{D}{RT} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} dp_A$$

从而传递速率为:

$$N_A = \frac{D}{RTz} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (7-4)$$

$$\text{对液体: } N_A = \frac{D}{z} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (7-4a)$$

(2) 单向扩散 如图 7-2 (a) 所示, 在密闭容器中放上一定的碱液, 上方为含酸的空气, 气体压强一定 (盖子可上下自由滑动), 则在汽液相界面上 A 组分 (酸) 会不断向液相中扩散, 而与等摩尔扩散不同, 此时液相中没有 B 组分 (空气) 向相界面扩散, 这种情况的分子扩散称为单向扩散, 又称组分 A 通过静止组分 B 的扩散。

此时, 在汽液界面附近的汽相中, 有组分 A 向液相溶解, 其浓度降低, 分压强减小。即界面附近的汽相总压强比汽相主体的总压强稍微低一点, 将有 A, B 混合气体从主体向界面移动, 称为整体移动, 如图 7-2 (b) 和图 7-2 (c) 所示。由此带来的扩散速率用 N_M 表示, 对双组分体系 $N_M = N_{AM} + N_{BM}$, 则

$$N_{AM} = \frac{p_A}{p} N_M = \frac{p_A}{p_A + p_B} (N_{AM} + N_{BM})$$

$$\text{即} \quad N_{AM} = \frac{p_A}{p_B} N_{BM} \quad (\text{A})$$

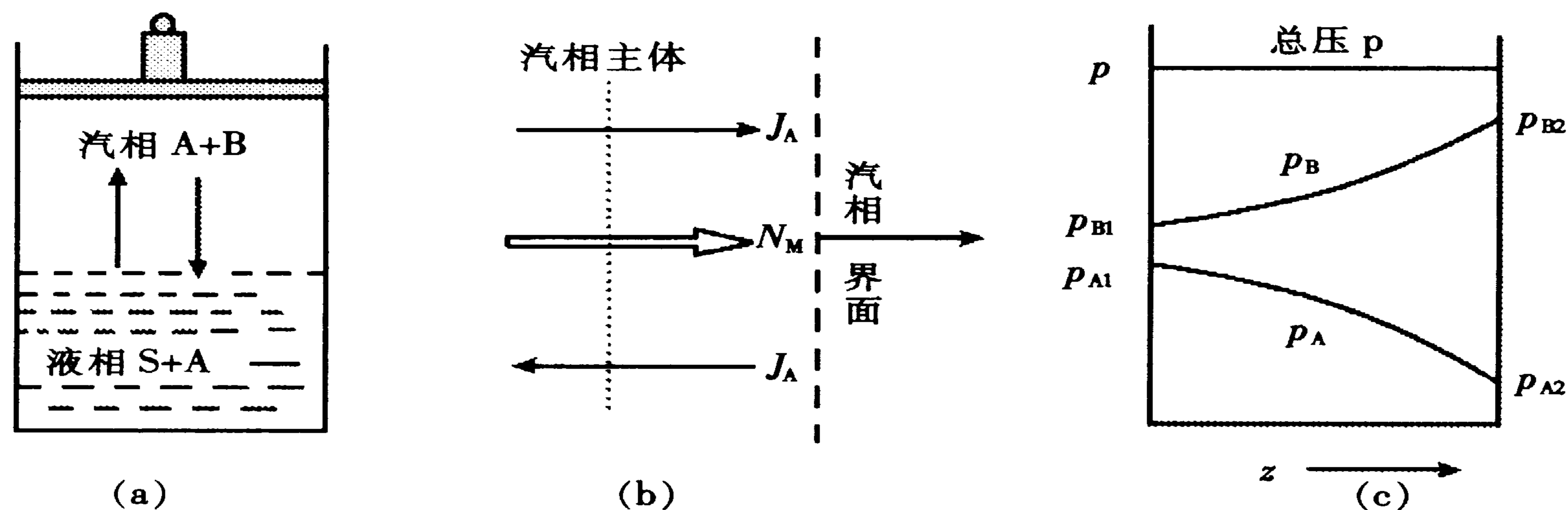


图 7-2 单向扩散

对于组分 B 来说，在汽液界面附近不仅不被液相吸收，而且还随整体移动从汽相主体向界面附近传递，使得界面处组分 B 的浓度增大。在总压强恒定的条件下，则界面处组分 B 的分压强必增大，则在界面与主体之间产生组分 B 的分压强梯度，会有组分 B 从界面向主体扩散，扩散速率用 J_B 表示。而从主体向界面的整体移动所携带的 B 组分，其传递速率以 N_{BM} 表示。B 物质净扩散速率为 N_B ，由于表观上没有组分 B 的传递，故 $N_B = N_{BM} + J_B = 0$

$$\text{即} \quad J_B = -N_{BM}$$

$$\text{而 } p = p_A + p_B = C = \text{常数} \quad \frac{dp_A}{dz} = -\frac{dp_B}{dz} \quad J_A = -J_B$$

$$\text{所以} \quad N_{BM} = J_A \quad (\text{B})$$

对组分 A 来说，其扩散方向与气体整体移动方向相同，此时，A 的净扩散速率 N_A 为分子扩散速率 J_A 与主体流动中 A 的传递量 N_{AM} 之和，即：

$$N_A = J_A + N_{AM}$$

由 (A)，(B) 两式可得：

$$N_A = \left(1 + \frac{p_A}{p_B}\right) J_A \quad (\text{C})$$

将式 (7-1b) 代入此式, 求得:

$$N_A = -\frac{D}{RT} \left(1 + \frac{p_A}{p_B}\right) \frac{dp_A}{dz} = -\frac{D}{RT} \frac{p}{p - p_A} \frac{dp_A}{dz} \quad (\text{D})$$

将 (D) 式在 $z=0$, $p_A = p_{A1}$ 与 $z=z$, $p_A = p_{A2}$ 之间进行积分。

$$\int_0^z N_A dz = - \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{Dp}{RT} \frac{dp_A}{p - p_A}$$

对于稳定吸收过程, N_A 为定值, 操作条件一定, D , p , T 均为常数, 积分得:

$$N_A = \frac{Dp}{RTz} \ln \frac{p - p_{A2}}{p - p_{A1}}$$

因 $p = p_{A1} + p_{B1} = p_{A2} + p_{B2}$, 将上式改写为:

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{Dp}{RTz} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{p_{B2} - p_{B1}} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \\ N_A &= \frac{D}{RTz} \frac{p}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}) \end{aligned} \quad (7-5)$$

式中 $p_{Bm} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}}$ 为组分 B 分压强的对数平均值。

$$\text{对液体则: } N_A = \frac{D}{z} \frac{c}{c_{Bm}} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (7-5a)$$

式中 $c_{Bm} = \frac{c_{B2} - c_{B1}}{\ln \frac{c_{B2}}{c_{B1}}}$ 为组分 B 浓度的对数平均值。

此式即为所推导的单方向扩散时的传质速率方程式, 式中 p/p_{Bm} 总是大于 1, 称为“漂流因子”或“移动因子”。与式 (7-4) 比较可知, 单方向扩散的传质速率 N_A 比等摩尔逆向扩散时的传质速率 J_A 大。这是因为在单方向扩散时除了有分子扩散, 还有混合物的整体移动所致。 p/p_{Bm} 值越大, 表明整体移动在传质中所占分量就越大。当汽相中组分 A 的浓度很小时, 各处 p_B 都接近于 p 即 p/p_{Bm} 接近于 1, 此时整体移动便可忽略不计, 可看做等摩尔逆向扩散。

1.2.3 扩散系数

分子扩散系数是物质的物性常数之一, 表示物质在介质中的扩散能力。扩散

系数随介质的种类、温度、浓度及压强的不同而不同。组分在气体中的扩散，浓度的影响可以忽略。在液体中的扩散，浓度的影响不可忽略，而压强的影响不显著。扩散系数一般由实验确定，在无实验数据的条件下，可借助某些经验或半经验的公式进行估算。某些组分在空气中和在水中的扩散系数参见表 7-3 与表 7-4。在双组分液体中，由于液体中分子密度要比气体大得多，扩散物质 A 与邻近组分 B 的分子碰撞频繁，使得液体中扩散组分的分子扩散速度比气体中的小得多。气体扩散系数一般在 $0.1 \sim 1.0 \text{ cm}^2/\text{s}$ 之间。在数量级上要比液体中的扩散系数大 10^5 倍左右。但是由于液体的摩尔浓度比气体大得多，所以使得两者扩散通量的差别并不如此悬殊，一般气体的扩散通量比液体高出 100 倍。

表 7-3 一些组分在空气中的扩散系数值 (25°C , 0.1 MPa)

物质	$D/(\text{m}^2/\text{s})$	物质	$D/(\text{m}^2/\text{s})$	物质	$D/(\text{m}^2/\text{s})$	物质	$D/(\text{m}^2/\text{s})$
甲醇	1.59×10^{-5}	己醇	5.9×10^{-6}	CS_2	1.07×10^{-5}	氢	4.1×10^{-5}
乙醇	1.19×10^{-5}	醋酸	1.33×10^{-5}	CO_2	1.64×10^{-5}	二甲苯	7.1×10^{-5}
丙醇	1.0×10^{-5}	甲苯	8.4×10^{-6}	水	2.56×10^{-5}	正辛烷	8.0×10^{-6}
丁醇	9.0×10^{-6}	苯	8.8×10^{-6}	氧	2.06×10^{-5}		
戊醇	7.0×10^{-6}	乙醚	9.3×10^{-6}	氮	2.36×10^{-5}		

表 7-4 一些组分在水中的扩散系数值 (20°C)

物质	$D/(\text{m}^2/\text{s})$	物质	$D/(\text{m}^2/\text{s})$	物质	$D/(\text{m}^2/\text{s})$
乳糖	4.3×10^{-10}	甘露醇	5.8×10^{-10}	二氧化碳	1.77×10^{-9}
麦芽糖	4.3×10^{-10}	甘油	7.2×10^{-10}	氯	1.22×10^{-9}
葡萄糖	6.0×10^{-10}	氨基甲酸酯	9.2×10^{-10}	氧	1.80×10^{-9}
棉子糖	3.7×10^{-10}	醋酸	1.92×10^{-9}	氮	1.76×10^{-9}
蔗糖	4.5×10^{-10}	氯化钠	1.35×10^{-9}	氮	1.64×10^{-9}

对一定的气体物系，扩散系数与压强成正比，而与温度的 1.5 次方也成正比，即：

$$D = D_0 \left(\frac{p_0}{p} \right) \cdot \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.5} \quad (7-6)$$

根据此式可由已知温度 T_0 ，压强 p_0 下的扩散系数 D_0 推算出温度为 T ，压强

为 p 时的扩散系数 D 。

液体的扩散系数与温度、粘度有关,一般可用下列经验公式表示,即:

$$D = D_0 \frac{T}{T_0} \cdot \frac{\mu_0}{\mu} \quad (7-7)$$

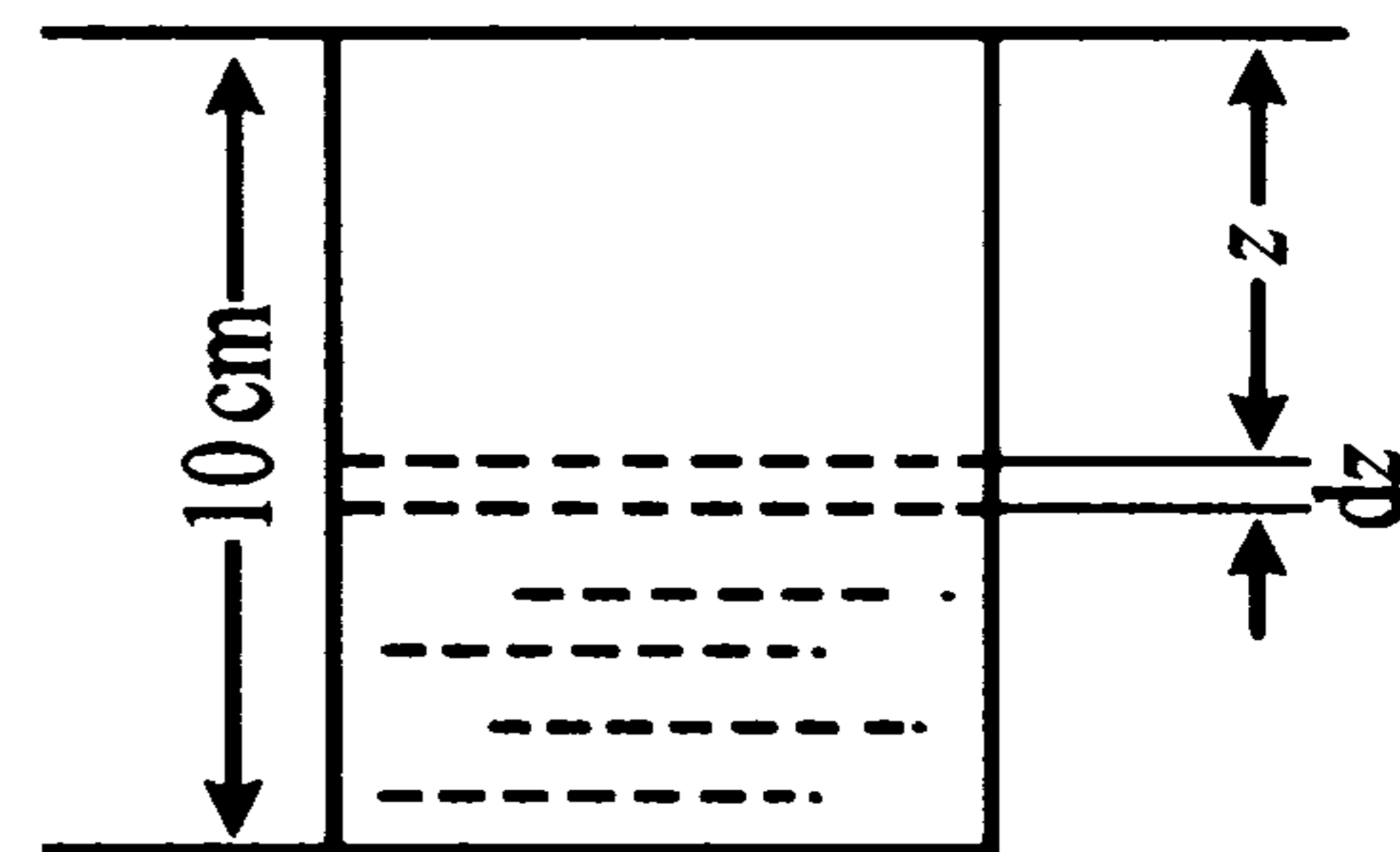
根据此式可由已知温度 T_0 , 粘度 μ_0 下的扩散系数 D_0 , 推算出温度为 T , 粘度为 μ 时的扩散系数 D 。

[例 7-2] 有一个 10 cm 高的烧杯内装满乙醇, 问在 101.3 kPa (1 atm) 及 25°C 的室温下全部蒸干约需多少天? 假设量筒口上方空气中乙醇蒸汽分压为 0, 若室温升高至 35°C, 问全部蒸干约需多少天? 已知 25°C 和 35°C 下乙醇的饱和蒸汽压分别为 8.0 kPa 和 13.3 kPa。

分析: 此题属非稳定单向扩散问题。解决非稳定问题是在对扩散至某一时刻 τ (液面下降高度为 z 处) 的瞬间, 利用单向扩散传质速率方程, 然后利用质量衡算建立微分式, 最后划定边界条件积分得所需时间 τ 。

解: 如图所示, 设 τ 时刻液面下降高度为 z

$$\begin{aligned} p_{B1} &= 101.3 \text{ kPa}, p_{A1} = p - p_{B1} = 0 \\ p_{B2} &= 101.3 - 8.0 = 93.3 \text{ kPa}, p_{A2} = 8.0 \text{ (kPa)} \\ p_{Bm} &= \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln(p_{B2}/p_{B1})} = \frac{101.3 - 93.3}{\ln(101.3/93.3)} = 97.2 \text{ (kPa)} \end{aligned}$$



例 7-2 示意图

25°C 乙醇在空气中的 $D = 1.19 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, $R = 8.314$

$\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$

$$N_A = \frac{D}{RTz} \frac{p}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}) = \frac{1.19 \times 10^{-5}}{8.314 \times 298 \times z} \left(\frac{101.3}{97.2} \right) (8.0 - 0) = \frac{4.00 \times 10^{-8}}{z}$$

$$N_A = 4.00 \times 10^{-8} / z \quad (\text{A})$$

$d\tau$ 时间内, 液面高度降低 dz , 在此微元时间内, 认为 N_A 保持不变, 则物料衡算得

$$N_A \cdot A \cdot d\tau = A \cdot dz \cdot \rho / M$$

将(A)式代入上式得:

$$4.00 \times 10^{-8} d\tau = (780/46) \cdot z \cdot dz \quad (\text{B})$$

式中: A 为蒸发面积, m^2 ; ρ 为乙醇密度 $780, \text{kg}/\text{m}^3$; M 为乙醇相对分子质量。

$$(B) \text{式积分得} \quad z^2 = 4.718 \times 10^{-9} \tau + C \quad (C)$$

边界条件: $\tau = 0, z = 0$; $\tau = \tau, z = 0.1 \text{ m}$

$$\tau = 2.12 \times 10^6 (\text{s}) \approx 24.5 (\text{d})$$

当室温升至 35°C 时, $p_{B2} = 101.3 - 13.3 = 88.0 \text{ kPa}$, $p_{A2} = 13.3 (\text{kPa})$ 。

$$p_{Bm} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}} = \frac{101.3 - 88.0}{\ln \frac{101.3}{88.0}} = 94.5 (\text{kPa})$$

$$D = D_0 (T/T_0)^{1.5} = 1.19 \times 10^{-5} (308/298)^{1.5} = 1.25 \times 10^{-5} (\text{m}^2/\text{s})$$

$$N_A = \frac{1.25 \times 10^{-5}}{8.314 \times 308 \times z} \left(\frac{101.3}{94.5} \right) (13.3 - 0) = \frac{6.97 \times 10^{-8}}{z}$$

同理积分得 $z^2 = 8.219 \times 10^{-9} \tau + C$

$$\tau = 1.217 \times 10^6 (\text{s}) \approx 14 (\text{d})$$

1.3 对流传质与相间传质

1.3.1 对流传质

前面介绍的分子扩散现象, 在静止流体或层流流体中存在。但在工业生产中常见的是物质在湍流流体中的对流传质现象。湍流流体中的传质过程, 既有分子扩散又有涡流扩散。湍流扩散主要依靠流体微团的湍动与涡流运动传递物质, 这使传质规模及速率都远大于分子扩散。湍流主体与相界面间的传质称为对流扩散, 这种扩散现象要比分子扩散复杂得多。

为简化起见, 可以沿用分子扩散中的 Fick 定律形式表述对流扩散通量:

$$J_A = - (D + D_e) \frac{dc_A}{dz} \quad (7-8)$$

式中: D 为分子扩散系数, 温度、压力不变时为常数, m^2/s ; D_e 为涡流扩散系数, 不是物理性质参数, 是随流体流动状态及位置而变化的变量, m^2/s 。

上式只给出了对流传质的定义式, 由于 D_e 是随流动状态等而变化的参数, 故研究对流传质较为复杂, 在这里着重介绍广泛使用的有效膜模型, 揭示质量传递速率的基本方程式, 阐明传质与传热过程在研究方法上的类比性。

(1) 单相内对流扩散的有效膜模型 设有一直立圆管，吸收剂由上方注入，成液膜状沿管内壁流下，混合气体自下方进入，两流体作逆流流动，互相接触而传质，这种设备称为湿壁塔。把塔的一小段表示在图 7-3 (a) 上，分析任意截面上汽相浓度的变化，在图 7-3 (b) 上横轴表示离开相界面的扩散距离 z ，纵轴表示此截面上的分压力 p_A 。此时，湍流主体与相界面间存在 3 个流动区域：湍流主体、缓冲层、层流层。物质 A 的传质过程如下：

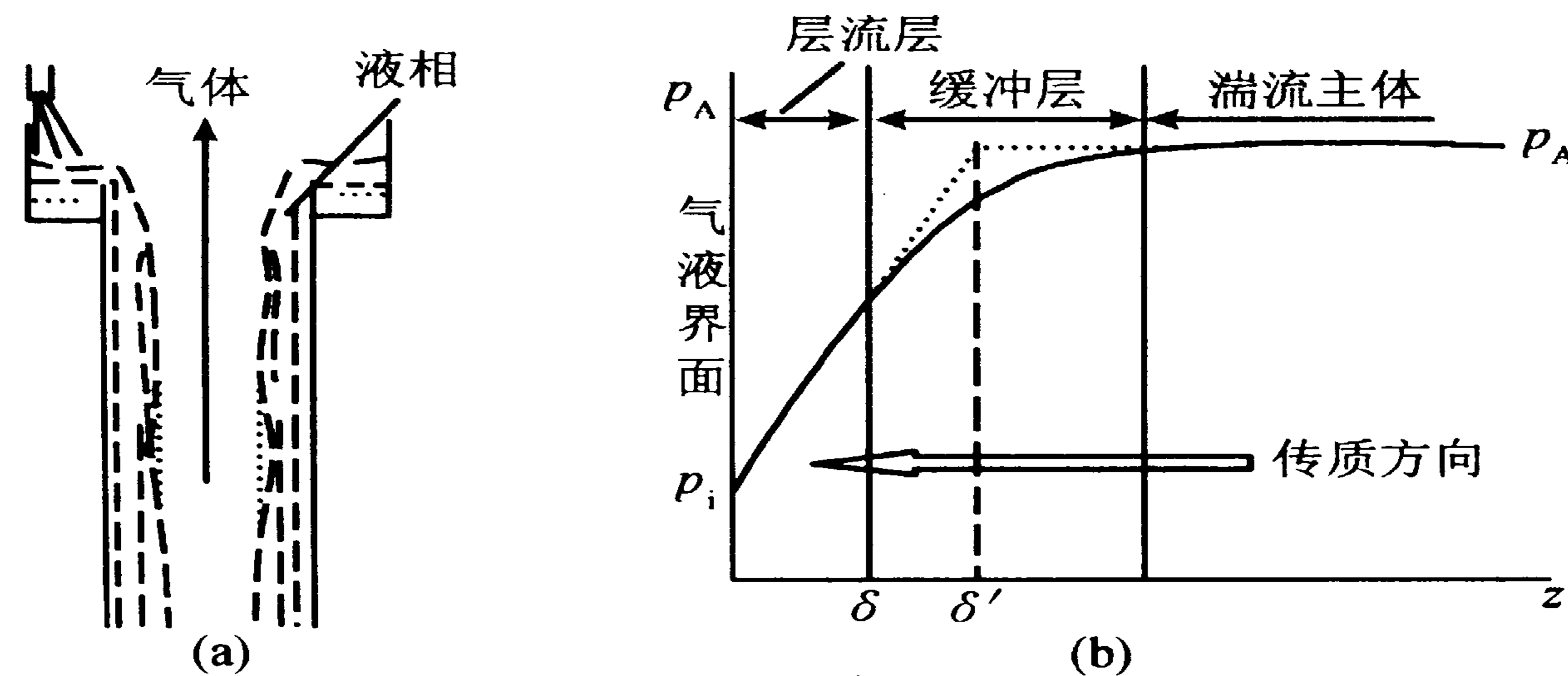


图 7-3 传质的有效膜模型

在湍流主体中，溶质 A 自汽相主体向界面转移时，由于气体作湍流流动，大量旋涡所起的混合作用使汽相主体内溶质的分压趋于一致，分压线几乎为水平线；而在贴近层流内层汽液相界面处溶质只能靠分子扩散而转移，没有涡流的帮助，需要较大的分压差才能克服扩散阻力，故分压呈迅速下降的直线。而在两层中间为缓冲层，传质速率受分子扩散和涡流扩散同时控制，压力呈下弯曲线，这种分压变化曲线与对流传热中的温度变化曲线相似，仿照对流传热的处理方法，有人将复杂的对流传质过程作如下简化处理，提出“有效膜”模型。

如图 7-3 (b) 中虚线所示，将层流内层分压线延长，使之与汽相湍流主体的水平分压线交于一点，此点与相界面的距离设为 δ'_G ，称为虚拟滞流层或有效膜层。由此可见，整个对流扩散过程的推动力为 $(p_A - p_{Ai})$ ，即全部传质阻力都集中在有效膜层 δ'_G 中，在有效膜内，物质完全按分子扩散传质。而在膜以外的主流体内，湍动程度强烈，强烈的混合作用使汽相主体内分压趋于一致，传质充分，无传质阻力。

(2) 相内传质速率方程 经这样处理后，则可用已有的分子扩散速率方程来描述对流扩散速率关系，只是把膜层厚度 δ 改写为汽相有效膜厚 δ'_G ，即有：

$$N_A = \frac{D_G}{RT\delta'_G} \frac{p}{p_{Bm}} (p_A - p_{Ai}) \quad (7-9)$$

引用“速率 = $\frac{\text{推动力}}{\text{阻力}}$ = 系数 × 推动力”概念，仿照对流给热中的冷却定律将式 (7-9) 可写成：

$$N_A = k_G (p_A - p_{Ai}) = \frac{p_A - p_{Ai}}{1/k_G} \quad (7-10)$$

对液相采用同样的处理方法，可以写出液相对流扩散速率关系式：

$$N_A = k_L (c_{Ai} - c_A) = \frac{c_{Ai} - c_A}{1/k_L} \quad (7-11)$$

式中： k_G 为汽相对流传质系数， $\text{kmol}/[\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}]$ ， $k_G = \frac{D_G}{RT\delta'_G} \frac{p}{p_{Bm}}$ ； k_L 为液相

对流传质系数， m/s ， $k_L = \frac{D_L}{\delta'_L} \frac{c}{c_{Bm}}$ 。

根据浓度差表示方法不同，相内传质速率方程还可表示为：

$$N_A = k_y (y_A - y_{Ai}) \quad (7-10a)$$

$$N_A = k_x (x_{Ai} - x_A) \quad (7-11a)$$

$$\text{或 } N_A = k_Y (Y_A - Y_{Ai}) \quad (7-10b)$$

$$N_A = k_X (X_{Ai} - X_A) \quad (7-11b)$$

可见，在经过上面处理引入了有效膜模型后，使问题的描述形式得以简单化。但是，问题并未最终解决， δ'_G 或 δ'_L 是一虚拟量，与 D_e 一样，很难确定。这使得传质分系数 k_G 、 k_L 不能从它们的定义式直接算出，而往往需采取与确定对流给热系数 α 相似的方法，通过无因次数群化处理，再进行实验测定。

(3) 传质系数 传质速率议程是将一相主体浓度和界面浓度之差为对流传质的推动力，而将其他所有影响对流传质的因素均包括在汽相（或液相）传质分系数之中。实验的任务是在各种具体条件下测定传质分系数 k_G ， k_L 的数值及流动条件对它的影响。

传质分系数的无因次关联式与对流传质有关的参数为：

$$\text{流体密度 } \rho \quad \text{kg/m}^3$$

$$\text{流体粘度 } \mu \quad \text{Pa} \cdot \text{s}$$

流体速度 u	m/s
定性尺寸 d	m
扩散系数 D	m ² /s
对流传质系数 k (以浓度为推动力)	m/s
待求函数为 $k = f(\rho, \mu, u, d, D)$	

与对流给热相仿, 先将变量无因次化, 得出如下的无因次数群 (为比较起见, 对流给热中对应的无因次数群同时列出):

	对流传质	对流给热
Sherwood 数	$Sh = k \frac{d}{D}$	$Nu = \alpha \frac{d}{\lambda}$
Reynold 数	$Re = \frac{ud\rho}{\mu}$	$Re = \frac{ud\rho}{\mu}$
Schmidt 数	$Sc = \frac{\mu}{\rho D}$	$Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda}$

于是待求函数为: $Sh = f(Re, Sc)$

当气体或液体在降膜式吸收器内作湍流流动, $Re > 2\ 100$, $Sc = 0.6 \sim 3\ 000$ 时, 实验获得的结果为:

$$Sh = 0.023 Re^{0.83} Sc^{0.33} \quad (7-12)$$

式中定性尺寸取管径 d 。

将此式与圆管内对流给热的关联式 $Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.3 \sim 0.4}$ 相比较, 不难看出传热与传质之间的类似性。实际使用的传质设备型式多样, 塔内流动情况十分复杂, 两相的接触界面也往往难以确定, 这使对流传质分系数的一般准数关联式远不及传热那样完善和可靠。

1.3.2 相间传质的双膜理论

前面介绍的是组分 A 在单一相中的传质, 是相内传质, 相际传质是物质由一相转移到另一相的传质过程。相际传质需要解决的问题有: 传质的方向、推动力, 传质限度, 相际传质速率, 因传质过程涉及到两相, 上述问题都与相平衡有关, 故具体内容将在后面相关章节介绍。

由于在两相界面附近的流体流动状况及传质过程非常复杂, 难以观测和严格地用数学描述。此时, 对考查对象进行分析简化, 构成传质过程的物理模型, 再用已有的理论和数学知识作出描述, 建立数学模型, 然后将此结果与实验数据作比较, 以验证其准确性与合理性。这是工程研究中常采用的处理方法。

两相间（如气—液相间）的传质理论，仍是在发展中而未获完美解决的问题。至今为止，虽提出了不少的模型理论，但在实际应用上都存在这样或那样的问题，有待进一步研究。下面只介绍最简单且在工程计算中仍在广泛使用的“双膜理论”，它是由 Whitman 在 1923 年提出的。

如图 7-4 所示，双膜模型的理论要点是：①在汽、液两相接触面附近，分别存在着呈滞流流动的稳态气膜与液膜。在此滞膜层内传质严格按分子扩散方式进行，膜的厚度随流体流动状态而变化；②汽、液两相在相界面上呈平衡状态，即相界面上不存在传质阻力。如以低浓度气体溶解为例，平衡关系服从 Henry 定律，即有： $c_i = Hp_i$ 或 $y_i = mx_i$ ，其中 H 为平衡溶解度系数（ m 为相平衡系数）；③膜层以外的汽、液相主体，由于流体的充分湍动，分压或浓度均匀化，无分压或浓度梯度。

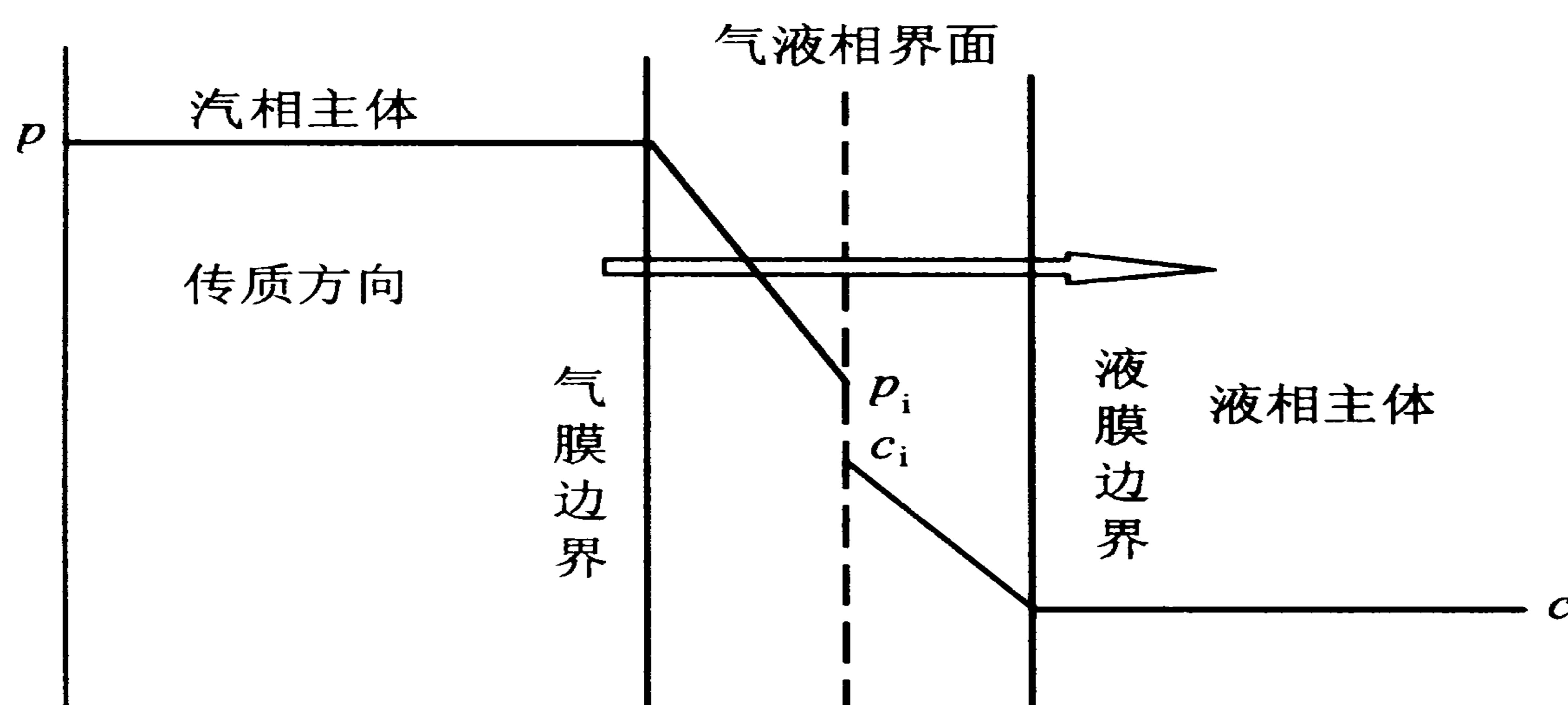


图 7-4 传质的双膜理论模型

据上述理论，可解释汽、液单向传质过程是这样进行的：溶质由汽相主体以湍流扩散方式达到气膜边界，又以分子扩散方式穿过气膜到达相界面，分压为 p_i ；然后不受任何阻力地从汽相溶解于液相，界面处浓度 c_i 与 p_i 呈平衡；随后溶质又以分子扩散方式穿过液膜达到液膜边界，最后以湍流扩散方式转移到液相主体。

双膜模型通过上述假设把复杂的相间传质过程大大简化，并有一定的实际意义。但是人们在研究强化汽液传质过程和提高传质设备生产能力过程中，已发现了该理论的局限性，如它没有考虑到汽、液两相间的相互影响，认为相接触面固定不变，这些假设显然与许多传质过程中的实际现象不符。此后，在双膜理论基础上，人们又不断提出了一些新的理论，像溶质渗透理论、表面更新理论、界面

动力状态理论等。但这些理论仍存在局限性，只能在一定场合下解释个别现象，不能全面地说明传质过程机理，目前还不能用于工程计算和解决实际问题。所以下面的讨论仍基于传统的双膜模型理论。

1.4 传质设备简介

对传质设备的共同要求是给传质的各相提供良好的接触机会，包括增大相接触面积和增强湍动程度；传质的各相在接触后能分离完全；传质的两相间要有较大的推动力。另外，还要求结构简单紧凑，操作方便，运转稳定可靠周期长、能耗小等。

工业上广泛使用的传质设备是塔式设备，分为填料塔和板式塔两大类，两类塔的简图见图 7-5。

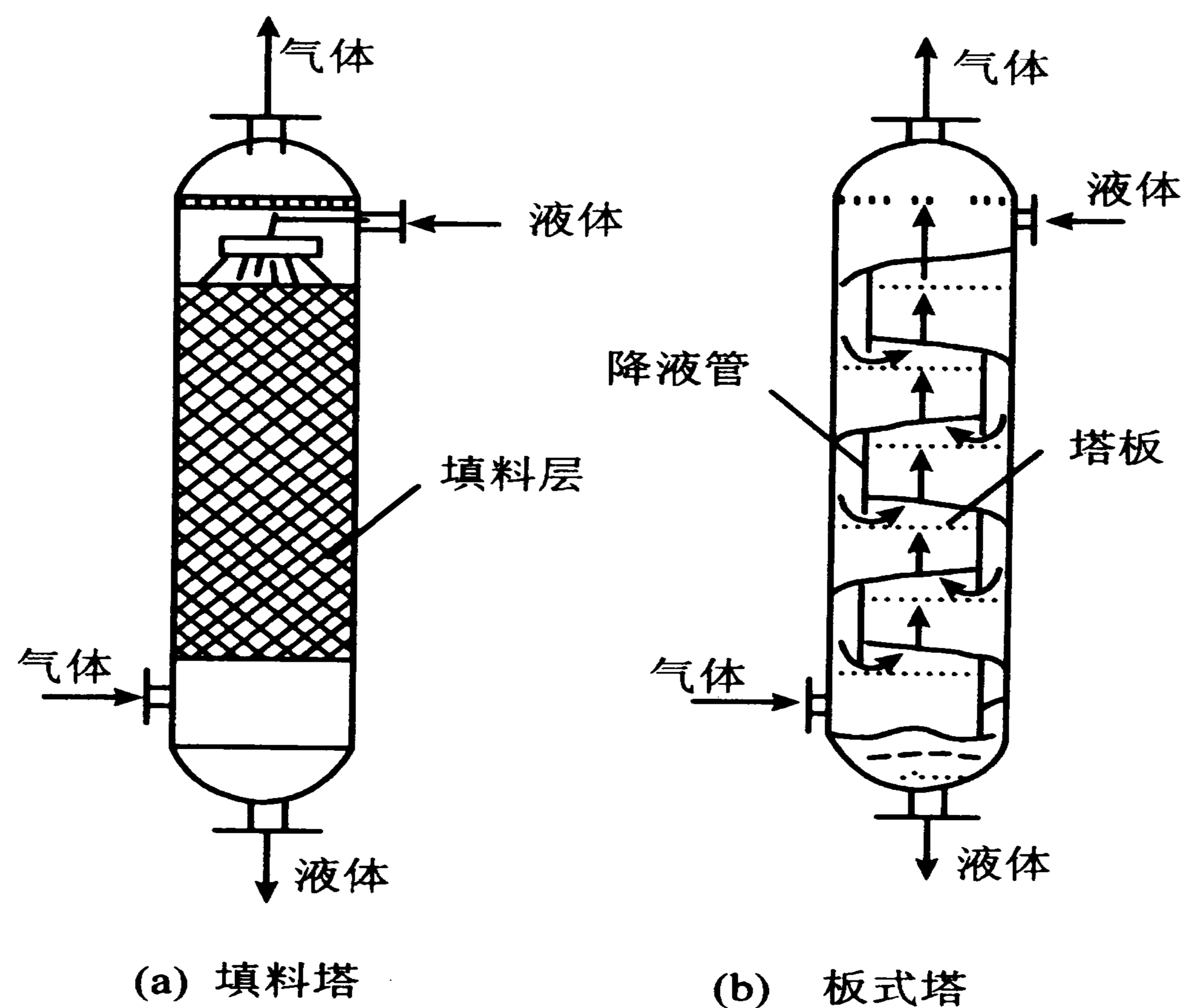


图 7-5 塔设备简图

1.4.1 填料塔

如图 7-5 (a)，在圆筒形的塔体内放置专用的填料作为接触元件，使从塔顶下流的液体沿着填料表面散布成大面积的液膜，并使从塔底上升的流体增强湍动，从而提供良好的接触条件。在塔内，两相流体沿着塔高连续地接触、传质，

浓度沿塔高连续变化。故填料塔是连续接触式传质设备。与其他塔型比较，填料塔具有结构简单、压降低的优点，尤其适用于真空蒸馏、大气体量的汽液传质过程（如吸收过程）以及具有腐蚀性物料的传质等。

所使用的填料有各种形式，如拉西环（等径等高的陶瓷或钢质环）、鲍尔环、阶梯环、弧鞍及木栅等。填料有一定的特性数据：如名义尺寸、比表面积 a （单位体积填料层所具有的表面积）、空隙率 ϵ （干塔状态时单位体积填料所具有的空隙率）、干填料因子 a/ϵ （比表面积与空隙率之比）及湿填料因子（操作状态时比表面积与空隙率之比）等。

1.4.2 板式塔

如图 7-5 (b)，沿塔往下流的液体与上升气体在塔板上相连，液体横向流过塔板，经降液管流至下层塔板，塔板上有气体流经的通道。汽液两相浓度沿塔高呈阶跃式变化。板式塔是逐级接触式传质设备，所使用的塔板有筛孔塔板，浮阀塔板，斜孔塔板等。与填料塔相比，板式塔具有空塔速度高，生产能力大，液汽比的适应范围较大等优点，且板式塔放大时，塔板效率比较稳定。但是，板式塔结构较填料塔复杂，其压降也比填料塔高。

2 吸收与解吸

2.1 概述

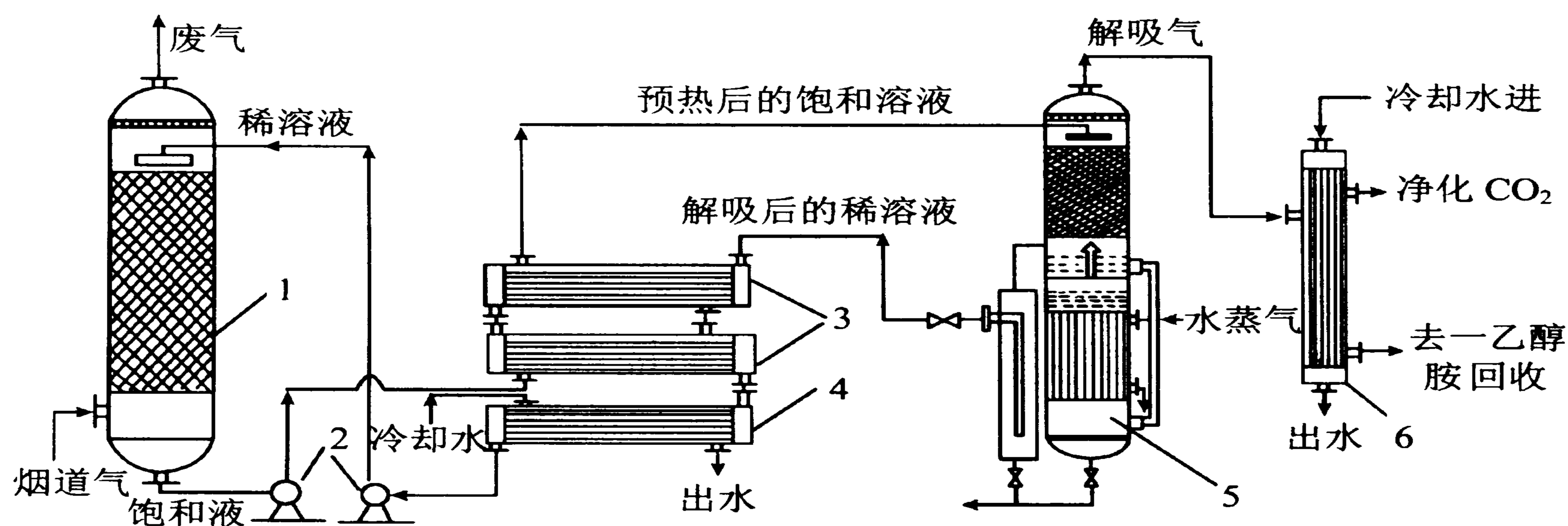
吸收 (absorption) 是依据不同组分在溶剂中溶解度不同，让混合气体与适当的液体溶剂相接触，使气体中的一个或几个组分溶解于溶剂中形成溶液，难以溶解的组分保留在汽相中，从而达到混合气体初步分离的操作。所用液体称为吸收剂（或溶剂）。气体中能被溶解的组分称为溶质或吸收质。不被溶解的组分称为惰性气体或载体。

在工业生产中有时需要将吸收得到的溶质气体从液体中取出来，如天然油类的脱臭，液体食品的脱气等，这种使溶质从溶液里脱除的过程称为解吸或脱吸。它是吸收操作的逆过程，常常是一个工业吸收操作不可分割的步骤。

图 7-6 所示的是利用烟道气生产二氧化碳的气体吸收工艺流程示意图。从锅炉出来的炽热的烟气，经冷却、去杂等处理后，约在 40°C 进入吸收塔。在吸收塔中，烟道气里含有的二氧化碳气体被从上部淋下的一乙醇胺吸收，而被吸收了二氧化碳后的烟道气，沿吸收塔上升，从吸收塔顶部的出口排入大气。

被二氧化碳饱和的一乙醇胺溶液（饱和液），从吸收塔的下部排出，由泵经换热器被加热到接近 95°C 后，被压送到解吸塔内由填料组成的冷凝器上部安装 的分布器，淋洒下来。

经预热过的一乙醇胺溶液，在沿解吸塔逐渐下淋的过程中，被加热到 $102\sim 105^{\circ}\text{C}$ ，与此同时也与上升的气体混合物混合、交换、下流，并沿解吸塔外溢流管流到加热室下部。溶液被加热室管外的蒸汽煮沸。在加热进行的过程中，被汽化的二氧化碳与二次蒸汽形成气体混合物上升，进入填料式冷凝器，在填料表面和空间加热下淋的饱和的一乙醇胺溶液，因此上升的混合气体本身被冷却到 $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ 。



1. 吸收塔 2. 泵 3. 换热器 4. 冷却器 5. 解吸塔 6. 冷凝器

图 7-6 烟道气二氧化碳的气体吸收工艺流程示意图

释放了二氧化碳的热的一乙醇胺溶液（称稀溶液），从解吸塔的加热器上部液封管流出，进入热交换器去加热即将进入解吸塔的饱和一乙醇胺溶液。再流入一乙醇胺冷却器，送往吸收塔分布器，循环使用。

由二氧化碳气、水蒸气和一乙醇胺蒸汽形成的气体混合物，从解吸塔上部的填料式分凝器出来，进入气体冷却器，水和一乙醇胺的蒸汽被冷凝，二氧化碳气被冷却后，再经过进一步净化、压缩等处理得到不同形式二氧化碳产品。

由此可见，一个完整的吸收过程往往包括吸收与解吸两个部分。当然，如果

溶剂吸收溶质后的溶液是过程产品，就不需要解吸了。同时可知，为实现气体吸收过程，需要解决的问题是：①选择合适的溶剂（吸收剂）；②溶剂的再生，这项费用往往占整个吸收操作费用的很大比例；③设计或选用合适的传质设备。吸收操作根据物系气—液组分间是否发生化学反应分为化学吸收和物理吸收；根据吸收过程热效应是否显著分为等温吸收和非等温吸收；根据混合气体浓度高低分为低浓度吸收和高浓度吸收；根据被吸收组分数分为单组分吸收和多组分吸收。本节主要讨论单组分、低浓度、等温、物理吸收。

如前所述，由于吸收过程进行的方向、极限、推动力以及吸收速率方程的表达形式都与汽液相平衡关系直接相关，为此，吸收单元操作的讨论从相平衡原理开始。

2.2 汽液相平衡

2.2.1 气体在液体中的溶解度

在恒定温度和压力下汽液两相接触时将发生溶质气体向液相转移，使其在液相中的浓度增加，当充分接触之后，液相中溶质浓度不再增加达到饱和。这时两相达到相平衡。此时，溶质在液相中的浓度称为平衡溶解度，简称溶解度；溶解度随温度和溶质气体的分压而不同，平衡时溶质在汽相中的分压称为平衡分压。平衡分压 p^* 与溶解度间的关系如图 7-7 上的曲线所示，这些曲线称为溶解度曲线。

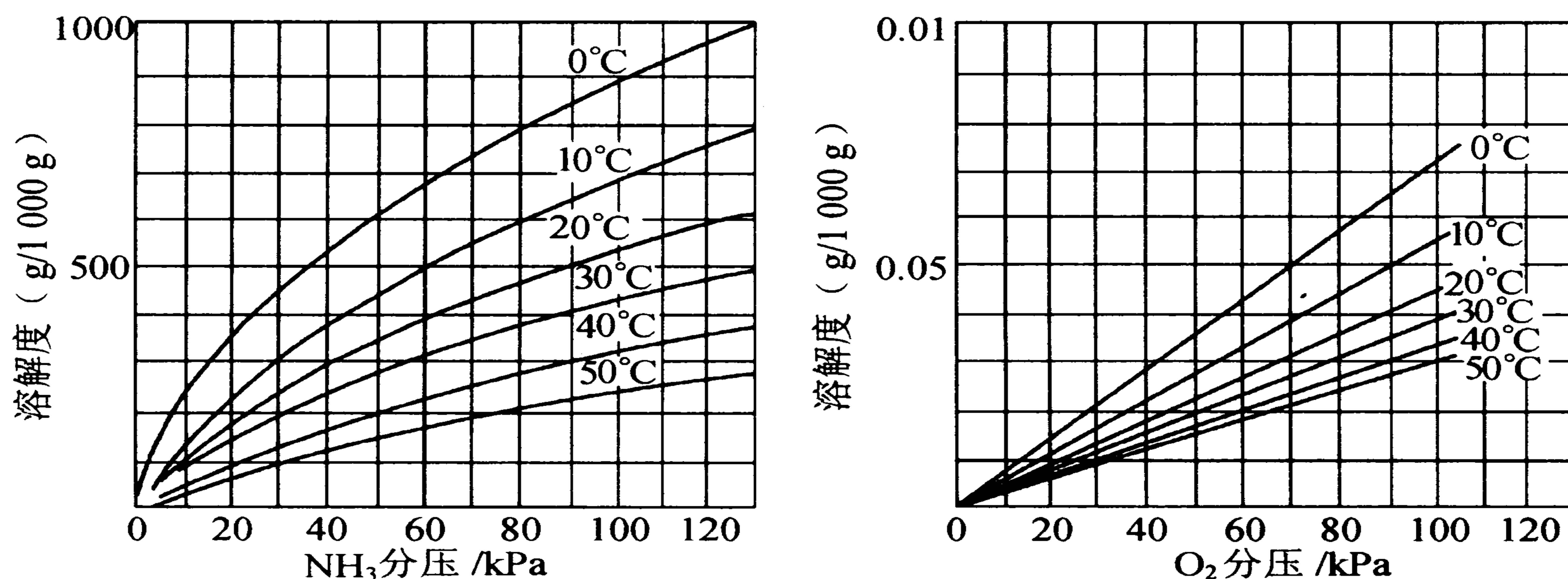


图 7-7 氨与氧气在水中溶解度的比较

不同气体在同一溶剂中的溶解度有很大差异。从图 7-7 中可以看到，在相同温度下，氨在水中的溶解度很大，氧在水中的溶解度极小。对于同样浓度的溶液，易溶气体在溶液上方的汽相平衡分压小，难溶气体在溶液上方的分压大。换言之，欲得到一定浓度的溶液，易溶气体所需的分压较低，而难溶气体所需的分压则很高。

一般情况下气体的溶解度随温度的升高而减小。加压和降温可以提高气体的溶解度，故加压和降温有利于吸收操作；反之，升温 and 减压则有利于解吸过程。

2.2.2 亨利定律

当总压不高（一般约小于 500 kPa）时，在一定温度下，稀溶液上方汽相中溶质的平衡分压与液相中溶质的摩尔分数成正比，其表达式为

$$p_A^* = Ex \quad (7-13)$$

式中： p_A^* 为溶质 A 在汽相中的平衡分压，kPa； x 为液相中溶质的摩尔分数； E 为比例系数，称为亨利系数，kPa。

式 (7-13) 称为亨利 (Henry) 定律。溶液越稀，溶质越能较好地服从亨利定律。在严格服从亨利定律的溶液中，溶质分子周围几乎是溶剂分子。因而溶质分子所受的作用，是溶剂分子对它的作用。

亨利系数 E 是式 (7-13) 直线方程的斜率。易溶气体的 E 值很小，难溶气体的 E 值很大。一般 E 值随温度升高而增大。常见气体的 E 值见表 7-5。

表 7-5 一些气体水溶液的亨利系数 E 值

10^{-9}Pa

温度/℃	0	10	20	30	40	50	60	70	80
H ₂	5.85	6.43	6.90	7.36	7.59	7.73	7.73	7.70	7.63
N ₂	5.24	6.75	8.12	9.34	10.7	11.6	12.4	12.9	13.0
空气	4.45	5.65	6.84	7.95	8.96	9.75	10.4	10.8	11.0
O ₂	2.62	3.36	4.13	4.89	5.51	6.05	6.47	6.83	7.07
CO	3.57	4.48	5.43	6.28	7.05	7.71	8.32	8.57	8.57
CO ₂	0.074 8	0.107	0.146	0.191	0.239	0.290	0.350		
Cl ₂	0.027 0	0.040 5	0.054 4	0.067 7	0.081 0	0.091 4	0.098 5	0.101	0.098 5
SO ₂	0.001 69	0.002 48	0.003 6	0.004 92	0.006 7	0.008 83	0.011 3	0.014	0.017 2

采用其他的汽、液相组成时，亨利定律有如下几种表达形式：

①汽相组成用溶质 A 的分压 p_A^* ，液相组成用溶质的浓度 c_A 表示时，亨利定律可表示为

$$p_A^* = \frac{c_A}{H} \quad (7-14)$$

式中： c_A 为液相中溶质的浓度， kmol/m^3 ； H 为溶解度系数， $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{kPa})$ 。

溶解度系数 H 可视为在一定温度下溶质气体分压为 1 kPa 的平衡浓度。易溶气体 H 值很大，难溶气体 H 值很小。 H 值一般随温度升高而减小。

②汽、液两相组成分别用溶质 A 的摩尔分数 y 与 x 表示，则亨利定律可表示为

$$y^* = mx \quad (7-15)$$

式中： y^* 为溶质在汽相中的平衡摩尔分率； m 为相平衡常数， m 值大，则表示溶解度小。

③在吸收过程中常可认为惰性气体不进入液相，溶剂也没有显著的气化现象，因而在吸收塔的任一截面上惰性气体与溶剂的摩尔流量均不发生变化，故以惰性气体和溶剂的量为基准分别表示溶质在汽、液两相的浓度，对吸收的计算较为简便。为此，常用摩尔比表示汽相（ X ）和液相（ Y ）的组成。

由表 7-1 和表 7-2 可知

$$x_A = \frac{X_A}{1 + X_A} \quad y_A = \frac{Y_A}{1 + Y_A}$$

将上述关系带入式（7-15）整理得

$$Y_A^* = \frac{mX_A}{1 + (1 - m) X_A} \quad (7-16)$$

当溶液浓度很低时，式（7-16）右端分母趋近于 1，则得汽液平衡关系式为

$$Y_A^* = mX_A \quad (7-16a)$$

式中： X_A 为溶液中溶质的比摩尔分率； Y_A^* 为溶质在汽相中的平衡比摩尔分率。

2.2.3 亨利定律各系数之间的关系

由式 (7-13) 和式 (7-15) 得, $p_i = Ex_i = py_i = pmx_i$
 所以 $E = mp$ (7-17)

由式 (7-13) 和式 (7-14), 根据 $x = c/c_m$ 及 $c = \rho/M$ 的定义得:

$$p = Ex = E \cdot \frac{c}{c_m} = \frac{1}{H} \cdot c$$

所以, $E = \frac{c_m}{H} = \frac{\rho_m}{HM_m}$

对稀溶液, 溶液的浓度接近纯溶剂 $M_s \approx M_m$,

故 $E = \frac{\rho}{HM_s}$ (7-18)

由 (7-17) 和 (7-18) 得

$$m \approx \frac{\rho_s}{HM_s p} \quad (7-19)$$

式中: 下标“m”和“s”分别为混合溶液和溶剂的性质参数; M 为物质分子质量。

在压强不太大时, E 与压强无关, 而 m 随压强 p 增大而减小; 温度对亨利定律各参数的影响是温度升高时 E 一般增大, H 变小, m 增大溶解度降低。

[例 7-3] 总压为 101.3 kPa、温度为 20℃ 时, 1 000 kg 水中溶解 15 kg NH_3 , 此时溶液上方汽相中 NH_3 的平衡分压为 2.266 kPa。试求此时之溶解度系数 E 、亨利系数 H 、相平衡常数 m 。若总压增倍, 维持溶液上方汽相摩尔分率不变, 则问此时 NH_3 的溶解度及各系数的值。

解: 首先将此汽液相组成换算为 y 与 x 。

NH_3 的摩尔质量为 17 kg/kmol, 溶液的量 15 kg NH_3 与 1 000 kg 水之和。

故

$$x = \frac{n_A}{n} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{15}{17}}{\frac{15}{17} + \frac{1\,000}{18}} = 0.015\,6$$

$$y^* = \frac{p_A^*}{p} = \frac{2.266}{101.3} = 0.0224$$

$$m = \frac{y^*}{x} = \frac{0.0224}{0.0156} = 1.436$$

由式 (7-13) $p_A^* = Ex$ $E = \frac{2.266}{0.0156} = 145.3 \text{ (kPa)}$

溶剂水的密度 $\rho_s = 1000 \text{ kg/m}^3$, 摩尔质量 $M_s = 18 \text{ kg/kmol}$, 由式 (7-18) 计算 H

$$H = \frac{\rho_s}{EM_s} = \frac{1000}{145.3 \times 18} = 0.382 \text{ [kmol/ (m}^3 \cdot \text{Pa)]}$$

若总压增倍, 维持溶液上方汽相摩尔分率不变, 则 E 不变, H 也几乎不变

$$m = \frac{E}{p} = \frac{1.436}{2} = 0.718$$

$$x^* = \frac{y}{m} = \frac{0.0224}{0.718} = 0.0312$$

$$x^* = \frac{\frac{c_A}{17}}{\frac{c_A}{17} + \frac{1000}{18}}$$

$$c_A = \frac{30.4}{1000} \text{ (kg/kg)}$$

2.2.4 相平衡与吸收过程的关系

(1) 相平衡指明传质过程的方向 不平衡的汽液两相接触后所发生的传质过程, 是吸收还是解吸, 要视溶质在汽相中的分压与其液相的平衡分压间的关系而定。若溶质在汽相中的分压大于其液相的平衡分压 (图 7-8 中 P 点), 就会发生吸收过程, 直至达到平衡状态为止; 反之, 若汽相溶质的分压小于其液相的平衡分压 (Q 点所示), 溶液中的溶质就会解吸出来, 重又返回到汽相中, 直至汽液达到平衡状态。

(2) 相平衡是过程的极限 汽、液相间达到平衡态, 即相组成点落在平衡线上, 净传质速率为零, 这时有 $y_A = y_A^*$ (或 $x_A = x_A^*$), 这里的 x_A , y_A 便为过程的极限浓度。

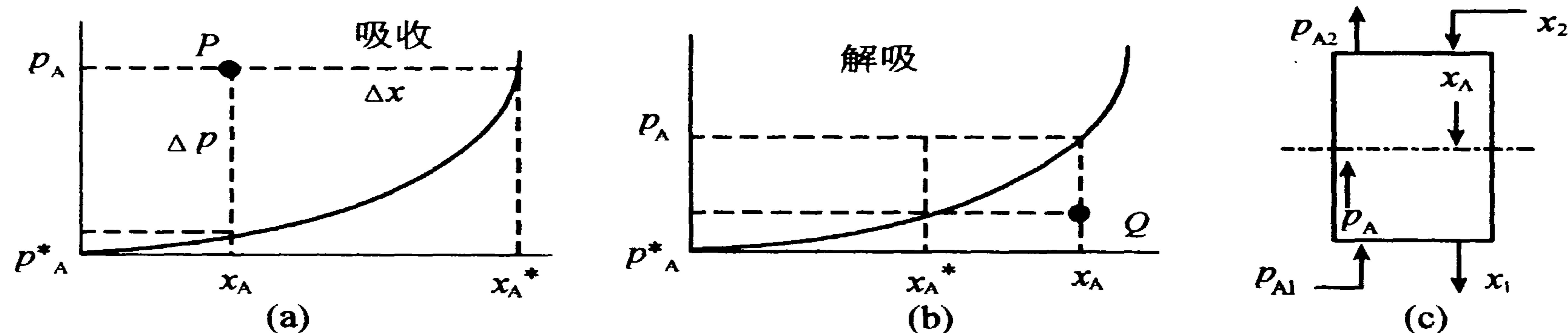


图 7-8 相平衡与吸收过程的关系

汽、液相间的平衡关系对吸收过程某些工艺参数的确定具有指导意义。它从理论上限制了离开吸收塔的吸收液的最高浓度与离塔气体混合物的最低浓度。如图 7-8 (c) 在吸收塔的底部，出塔溶液浓度将随吸收剂用量的减少而增大，但即使塔很高、吸收剂用量很小的情况下， x_1 也不会无限制增高，其极限即为与汽相分压相平衡的溶液浓度 x_1^* 即

$$x_1^* = \frac{p_{A1}}{E}$$

而在吸收塔的顶部，当以大量吸收剂、在无限高的塔内逆流进行吸收时，出口气体的浓度 p_{A2} 也不能无限降低，溶质分压的极限 p_{A2}^* 受塔顶进口液相浓度 x_2 控制，即

$$p_{A2} \geq p_{A2}^* = Ex_2$$

(3) 相平衡关系可判断吸收过程推动力大小 实际分压（或浓度）与平衡分压（或平衡浓度）的偏离程度表示吸收过程的推动力，实际分压（或浓度）偏离平衡分压（或平衡浓度）越远，过程的推动力越大。图 7-8 (a) 上 P 点若表示吸收塔某一截面上相遇的汽液相组成，则

($p_A - p_A^*$) 为以汽相分压差表示的吸收过程推动力。

($x_A^* - x_A$) 为以液相浓度差表示的吸收过程推动力。

[例 7-4] 在总压 100 kPa，温度 20℃ 下，含 O_2 0.21 摩尔分数的空气与含 0.005 g O_2 /L 的水溶液接触，试问：① 将发生吸收还是解吸？② 以分压差表示的推动力为多少？③ 如气体与水溶液逆流接触，水中 O_2 的浓度最高可能达到多少？

解：(1) 判别过程方向

气体中的分压： $p_{O_2} = 100 \times 0.21 = 21$ (kPa)

查表 7-5 得 20℃ 下 O₂ 溶解在水中的亨利系数 E 为 4.13×10^6 kPa。

因为水溶液 O₂ 浓度很低，其密度与平均分子质量皆接近纯水，所以溶液的总浓度 c 为：

$$c = \frac{\rho}{M} = \frac{998.4}{18} = 55.5 \text{ (kmol/m}^3\text{)}$$

$$\text{O}_2 \text{ 在水中的摩尔分数: } x = \frac{0.005}{55.5} = 2.815 \times 10^{-6}$$

$$\text{平衡分压: } p_{\text{O}_2}^* = E \cdot x = 4.13 \times 10^6 \times 2.815 \times 10^{-6} = 11.63 \text{ (kPa)}$$

$$p_{\text{O}_2} > p_{\text{O}_2}^*$$

故该过程为 O₂ 由汽相转入液相的吸收过程。

(2) 推动力

$$\Delta p = p_{\text{O}_2} - p_{\text{O}_2}^* = 21 - 11.63 = 9.37 \text{ (kPa)}$$

(3) 吸收过程的极限 出塔水溶液中 O₂ 的浓度将随塔的增高及水量的减少而增大，对逆流吸收操作，出塔水中 O₂ 的浓度最大极限即为与进塔汽相分压相平衡的溶液浓度 x^* 即

$$x_{\text{O}_2}^* = \frac{p_{\text{O}_2}}{E} = \frac{21}{4.13} \times 10^{-6} = 5.085 \times 10^{-6}$$

$$c_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2}^* \cdot n_{\text{总}} \cdot M_{\text{O}_2} = 5.085 \times 10^{-6} \times 55.5 \times 32 = 0.009 \text{ (g/L)}$$

2.2.5 吸收剂的选择

吸收剂性能是吸收操作良好与否的关键，评价吸收剂性能优劣的依据是：①对需吸收的组分要有较大的溶解度。②对所处理的气体要有较好的选择性。即对溶质的溶解度甚大而对惰性气体几乎不溶解。③要有较低的蒸汽压，以减少吸收过程中溶剂的挥发损失。要有较好的化学稳定性，以免使用过程中变质。④吸收后的溶剂应易于再生。⑤在操作温度下，具有较低的粘度，以利于汽、液良好接触及便于输送。

此外，溶剂还应尽可能满足来源丰富、价格低廉、无毒、不易燃烧等经济和安全条件。实际上很难找到一种能够满足所有这些要求的溶剂，因此，对可供选用的溶剂应作经济评价后合理的选取。

2.3 总传质速率方程

总传质速率 (N_A) 即相间传质速率, 总传质速率方程式是反映吸收过程进行的快慢的特征量, 其推动力是以主体浓度与平衡浓度差为推动力的; 对稳定体系来说, 总传质速率等于相内传质速率, 原则上, 根据式 (7-10) 和式 (7-11) 已可以对传质速率 N_A 进行计算。但是, 这种做法必须引入界面浓度; 而界面浓度是难以得到的。与传热过程类似, 为实用方便, 希望能够避开界面浓度, 直接根据汽液两相的主体浓度计算相际传质速率 N_A , 下面我们在传质“双膜模型理论”的基础上讨论总传质速率。

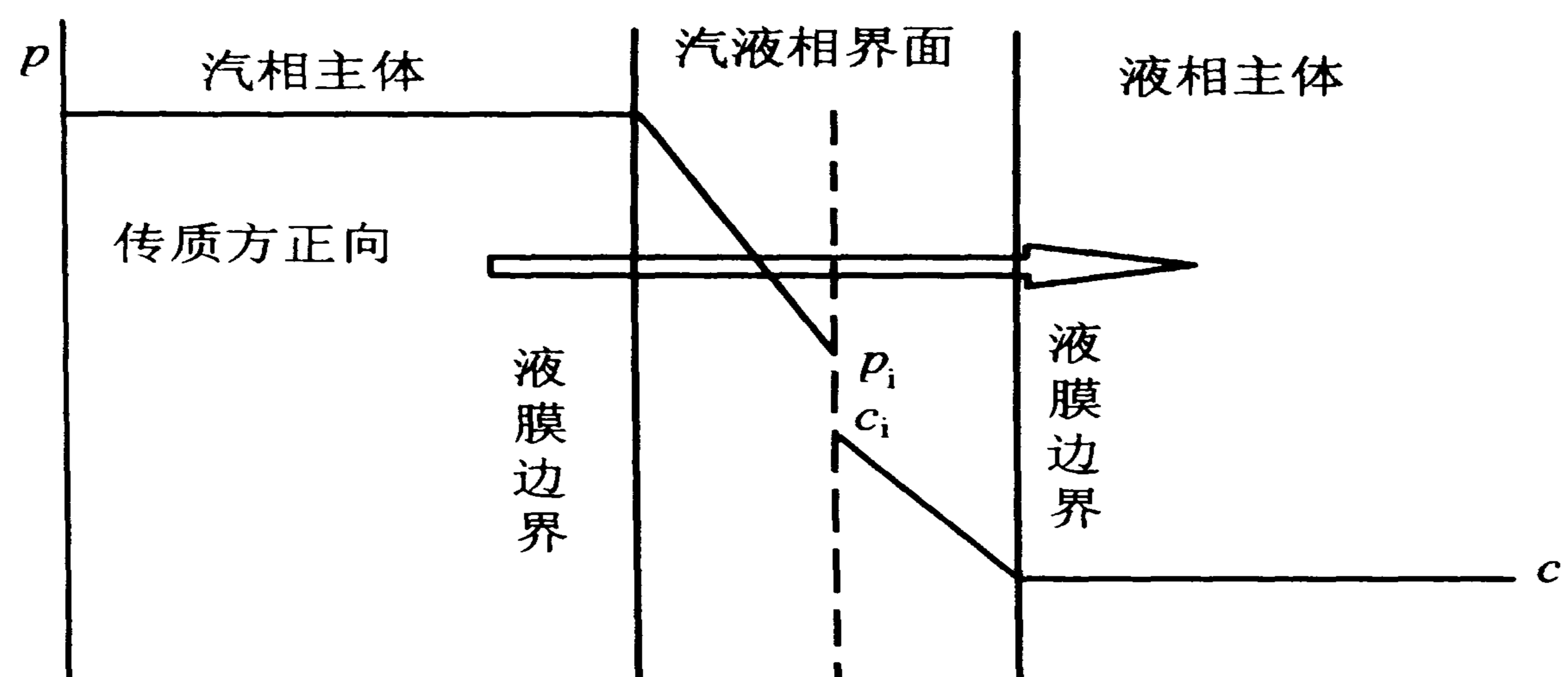


图 7-9 相际传质

2.3.1 总传质速率方程

在吸收过程中, 相际传质是由汽相主体至界面的对流传质、界面上溶质组分的溶解、界面至液相主体的对流传质 3 个步骤串联而成 (参见图 7-9)。在吸收塔某截面汽液两相浓度为 y , x (因讨论的是单组分吸收, 故 x_A , y_A 的下标可省略), 则此 3 个步骤可根据相内传质方程 (7-10a) 和 (7-11a) 及相平衡关系分别用以下方程式表征

$$\text{气膜内传质速率} \quad N_A = k_y (y - y_i) \quad (7-10a)$$

$$\text{相界面} \quad y_i = f(x_i)$$

$$\text{(平衡服从亨利定律)} \quad y_i = mx_i$$

$$\text{液膜内传质速率} \quad N_A = k_x (x_i - x) \quad (7-11a)$$

式中： y ， x 为溶质的汽相与液相主体浓度，以摩尔分率表示； y_i ， x_i 为紧贴界面两侧汽、液相的溶质浓度，以摩尔分率表示； k_y ， k_x 分别为以 $(y - y_i)$ 与 $(x_i - x)$ 为推动力的汽相与液相传质分系数， $\text{kmol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ ；对稳定吸收体系，各步传质速率相等即为总传质速率，并将上述速率方程写成

$$N_A = \frac{\text{推动力}}{\text{阻力}}$$

$$\text{则 } N_A = \frac{y - y_i}{\frac{1}{k_y}} = \frac{x_i - x}{\frac{1}{k_x}} \quad (7-20)$$

为消去界面浓度，将上式右端的分子、分母同乘以 m ，并根据数学上的合比定律得

$$N_A = \frac{y - y_i + m(x_i - x)}{\frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}} = \frac{y - y^*}{\frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}}$$

于是相际传质速率方程式可表示为

$$N_A = K_y (y - y^*) \quad (7-21)$$

$$\text{式中 } K_y = \frac{1}{\frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}} \quad (7-22)$$

式 (7-21) 即为总传质速率方程， K_y 称为以汽相浓度差 $(y - y^*)$ 为推动力的总传质系数， $\text{kmol}/\text{s}\cdot\text{m}^2$ 。类似地也可将式 (7-20) 中每一项的分子、分母同除以 m ，便得到

$$N_A = \frac{\frac{(y - y_i)}{m} + (x_i - x)}{\frac{1}{mk_y} + \frac{1}{k_x}} = \frac{x^* - x}{\frac{1}{mk_y} + \frac{1}{k_x}}$$

故相际传质速率方程也可写成

$$N_A = K_x (x^* - x) \quad (7-21a)$$

$$\text{式中 } K_x = \frac{1}{\frac{1}{mk_y} + \frac{1}{k_x}} \quad (7-22a)$$

K_x 称为以汽相浓度差 ($x^* - x$) 为推动力的总传质系数, $\text{kmol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 。
比较式 (7-22) 和 (7-22a) 可知

$$mK_y = K_x \quad (7-23)$$

同理若以汽相分压和液相体积浓度为推动力的相际传质速率方程也可写成

$$N_A = K_G (p - p^*) \quad (7-24)$$

$$N_A = K_L (c^* - c) \quad (7-24a)$$

式中
$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{Hk_L} \quad (7-25)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{H}{k_G} + \frac{1}{k_L} \quad (7-25a)$$

$$K_G = HK_L \quad (7-26)$$

参照图 7-7 (b) 不难导出解吸的速率方程为

$$N_A = K_y (y^* - y) \quad (7-27)$$

或
$$N_A = K_x (x - x^*) \quad (7-27a)$$

式中的总传质系数 K_x , K_y 与式 (7-22)、(7-22a) 相同, 比较可得吸收与解吸过程的推动力刚好相反。

与相内传质方程式一样, 浓度的表示方法不同, 其总传质速率方程式有不同形式; 所应用的亨利定律形式也不同, 各传质系数的定义和相互关系也各不相同。为此将传质速率方程的各种表示形式及传质系数的相互关系列于表 7-6 中, 以供参考。这些公式看起来繁多复杂, 但只要把握住各自定义, 按上述过程进行分析、对比后, 并不难掌握。一般用 K_y , K_x 的形式在吸收计算中用得更多, 而 K_G , K_L 的形式则在实验测定等获取传质系数时用得多。

2.3.2 传质阻力

式 (7-21) 可写成

$$N_A = K_y (y - y^*) = \frac{y - y^*}{\frac{1}{K_y}} = \frac{\text{总推动力}}{\text{总阻力}}$$

则与传热速率公式中总传热系数类似, $1/K_y$ 即为传质总阻力, 结合式 (7-22)

得

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}$$

即总传质阻力 $\frac{1}{K_y}$ 为汽相阻力 $\frac{1}{k_y}$ 与液相阻力 $\frac{m}{k_x}$ 之和。

$$\text{当 } \frac{1}{k_y} > \frac{m}{k_x} \quad K_y \approx k_y$$

此时的传质阻力集中于汽相，称为汽相阻力控制。显然，汽相阻力控制的条件是 $\frac{k_x}{k_y} > 1$ 或溶质在吸收剂中的溶解度很大，即平衡线斜率 m 很小。

表 7-6 传质速率方程的各种形式与关系

相平衡方程	$Y^* = \frac{mX}{1 + (1-m)X}$	$y = mx + a$	$c = Hp + b$	
吸收传质速率方程	$N_A = k_Y(Y - Y_i)$ $= k_X(X_i - X)$ $= K_Y(Y - Y^*)$ $= K_X(X^* - X)$	$N_A = k_y(y - y_i)$ $= k_x(x_i - x)$ $= K_y(y - y^*)$ $= K_x(x^* - x)$	$N_A = k_G(p - p_i)$ $= k_L(c_i - c)$ $= K_G(p - p^*)$ $= K_L(c^* - c)$	$k_y = p_T k_G$ $k_x = c k_L$ $K_y = p_T K_G$ $K_x = c k_L$
吸收或解吸的总传质系数	$K_Y = \frac{K_G p_T}{(1+Y)(1+Y^*)}$ 对低浓度气体 $K_y \approx p_T K_G$ $K_X = \frac{K_L c}{(1+X)(1+X^*)}$ 对低浓度溶液 $K_x \approx c K_L$	$K_y = \frac{1}{\frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}}$ $K_x = \frac{1}{\frac{1}{k_y m} + \frac{1}{k_x}}$	$K_G = \frac{1}{\frac{1}{k_G} + \frac{1}{H k_L}}$ $K_L = \frac{1}{\frac{H}{k_G} + \frac{1}{k_L}}$	
	$K_Y \approx p_T K_G$ $K_X \approx c K_L$	$K_y m = K_x$	$K_G = K_L H$	

由图 7-10 (a) 可见，此时 $x_i \approx x$ ，界面浓度接近于液相主体浓度，而 $y - y_i = y - y^*$ ，即汽相传质推动力接近于总推动力。这是由于在定态传质过程中，汽液两相的传质速率相等，阻力较大的一相，消耗的推动力就多，其中的浓度差也较大。

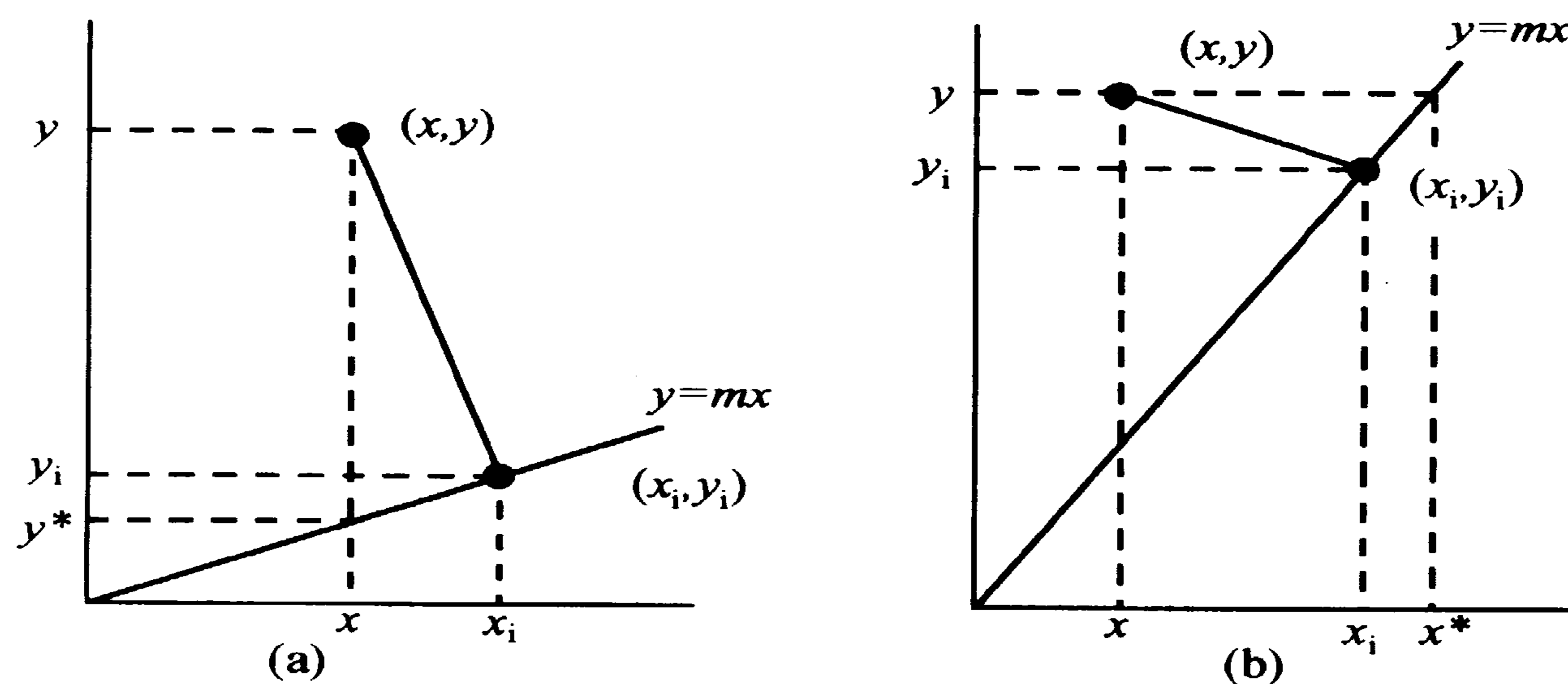


图 7-10 吸收传质阻力在两相中的分配

若 $\frac{1}{mk_y} < \frac{1}{k_x}$, 由式 (7-22a) 可知 $K_x \approx k_x$

此时的传质阻力集中于液相, 称为液相阻力控制。液相阻力控制的条件为 $\frac{k_x}{k_y} < 1$ 或溶质在吸收剂中的溶解度很大, 即平衡线斜率 m 很大。

由图 7-10(b) 可见, 此时 $y_i \approx y$, 界面浓度接近于汽相主体浓度, 而 $x_i - x \approx x^* - x$, 液相传质推动力接近于总推动力。

不难看出, 传质总推动力在各传递步骤中的分配情况与传热过程极为相似, 所不同的是, 对于吸收过程, 汽液平衡关系对各传递步骤阻力的大小及传质总推动力的分配有着极大的影响。易溶气体溶解度大而平衡线斜率 m 小, 其吸收过程通常为汽相阻力控制, 例如用水吸收 NH_3 、便是如此; 难溶气体溶解度小而平衡线斜率 m 大, 其吸收过程多为液相阻力控制, 如在通气发酵中, 溶解氧的供给是液相阻力控制的吸收过程。分析清楚阻力控制的分配对如何在吸收操作中有效采取措施, 提高或降低传质速率有着重要的指导依据。

[例 7-5] 含氨极少的空气于 101.33 kPa, 20℃ 被水吸收。已知气膜传质系数 $k_G = 3.15 \times 10^{-6} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa})$, 液膜传质系数 $k_L = 1.81 \times 10^{-4} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kmol}/\text{m}^3)$, 溶解度系数 $H = 1.5 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{kPa})$ 。汽液平衡关系服从亨利定律。求: ①汽相总传质系数 K_G, K_Y ; 液相总传质系数 K_L, K_X ; ②气膜与液膜阻力的相对大小; ③若汽相主体氨浓度的摩尔分率为 0.03, 液相主体浓度为 $0.5 \text{ kmol}/\text{m}^3$, 求界面浓度。

解: (1) 因为物系的汽液平衡关系服从亨利定律, 故可由式 (7-25) 求 K_G ;

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{Hk_L} = \frac{1}{3.15 \times 10^{-6}} + \frac{1}{1.5 \times 1.81 \times 10^{-4}} = 3.21 \times 10^5$$

$$K_G = 3.11 \times 10^{-6} \text{ [kmol/(m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa)]}$$

依题意此系统为低浓度气体的吸收，由表 7-6 可知

$$K_Y \approx p_T K_G = 101.33 \times 3.11 \times 10^{-6} = 3.15 \times 10^{-4} \text{ [kmol/(m}^2 \cdot \text{s)]}$$

$$K_L = K_G / H = 3.11 \times \frac{10^{-6}}{1.5} = 2.07 \times 10^{-6} \text{ [kmol/(m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kmol/m}^3)]$$

$$= 2.707 \times 10^{-6} \text{ m/s}$$

由于溶液浓度极稀，总浓度 c 可按纯水来计算

$$c \approx \frac{\rho_s}{M_s} = \frac{1000}{18} = 55.6 \text{ (kmol/m}^3)$$

$$K_X = cK_L = 2.07 \times 10^{-6} \times 55.6 = 1.15 \times 10^{-4} \text{ [kmol/(m}^2 \cdot \text{s)]}$$

$$(2) \text{ 气膜阻力} = \frac{1}{k_G} = \frac{1}{3.15} \times 10^6 = 3.17 \times 10^5 \text{ (m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa/kmol)}$$

$$\text{液膜阻力} = \frac{1}{Hk_L} = \frac{1}{(1.5 \times 1.81 \times 10^{-4})} = 3.683 \times 10^3 \text{ (m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa/kmol)}$$

$$\frac{\text{气膜阻力}}{\text{总阻力}} = \frac{3.17 \times 10^5}{3.21 \times 10^5} = 0.988$$

由计算结果可见，气膜阻力占总阻力的 98.8%，吸收总阻力几乎全部集中于气膜，故属“气膜控制”系统。

(3) 对稳定吸收过程，由传质基本速率方程得：

$$N_A = k_G (p - p_i) = k_L (c_i - c)$$

$$\text{即} \quad k_G (p - p_i) = k_L (c_i - c) \quad (\text{A})$$

在界面处汽液相接触处于平衡状态，则

$$p_i = \frac{c_i}{H} \quad (\text{B})$$

其中氨的汽相分压为 $p = p_T \cdot y = 101.33 \times 0.03 = 3.04 \text{ kPa}$

将数据分别代入 (A)，(B) 得：

$$3.15 \times 10^{-6} (3.04 - p_i) = 1.81 \times 10^{-4} (c_i - 0.5)$$

$$p_i = \frac{c_i}{1.5}$$

上两式联解得： $c_i = 0.547 \text{ kmol/m}^3$ ，

$$p_i = 0.364 \text{ kPa}$$

即 $y_i = \frac{0.364}{101.33} = 3.592 \times 10^{-3}$

3 吸收塔的计算

吸收过程既可采用板式塔又可采用填料塔。为叙述方便及节省篇幅起见，精馏过程将结合汽液逐级接触的板式塔讨论。吸收将以连续接触的填料塔进行分析。

在填料塔内汽液两相可作逆流也可作并流流动。在两相进出口浓度相同的情况下，逆流的平均推动力大于等于并流。同时，逆流时下降至塔底的液体与刚刚进塔的混合气接触，有利于提高出塔液体的浓度，可以减少吸收剂的用量；上升至塔顶的气体与刚刚进塔的新鲜吸收剂接触，有利于降低出塔气体的浓度，可提高溶质的吸收率。不过，逆流操作时下降的液体受到上升气体的作用力（又称为曳力），这种曳力过大时会阻碍液体的顺利下流，因而限制了吸收塔所允许的液体和气体流量，这是逆流的缺点。设计、操作恰当，这一缺点是可以克服的，故一般吸收操作多采用逆流。

在许多工业吸收中，当进塔混合气体中的溶质浓度不高，例如小于10%时，通常称为低浓度气体吸收。因被吸收的溶质量很少，所以，流经全塔的混合气体量与液体量变化不大。同时，由溶质的溶解热而引起的塔内液体温度升高不显著，吸收可认为是在等温下进行的，因而可以不作热量衡算。因汽液两相在塔内的流量变化不大，全塔流动状态基本相同，传质分系数 k_y ， k_x 在全塔为常数。若在操作范围内平衡线斜率变化不大，传质总系数 K_G 或 K_L 也可认为是常数。这些特点使低浓度气体吸收的计算大为简化。

吸收计算按给定条件、要求和任务的不同，可分为设计型和操作型两类。设计型计算是给定条件下，设计出达到一定分离要求所需要的吸收塔。操作型计算，是针对已有的吸收塔对其操作条件与吸收效果间的关系进行分析计算，其中

大致可分成两种情况：第一种情况是给定操作条件求算吸收效果，即汽、液两相出口浓度；第二种情况是给定吸收效果或要求，确定操作条件。不管哪种类型的计算，其基本原理及所用关系式都是一样的，只是具体的计算方法与步骤有些不同。本节着重讨论设计型的设计计算。

设计计算任务为：①确定合适的吸收剂用量 L (kmol 纯溶剂/h)，或液气比 L/V ；②计算塔径；③计算塔高。

3.1 物料衡算与操作线方程

通过吸收塔的惰性气体量和溶剂量不变化，因而在进行吸收塔的计算时，汽液组成用摩尔比就显得十分方便。

溶质在汽液相中浓度沿塔高不断地变化，入塔气体中溶质的含量高，经吸收后出塔气体浓度降低了。吸收剂入塔时溶质含量为零或很低，离塔时因溶质的加入浓度增高。因而吸收塔顶常被称为稀端，塔底常被称为浓端。

在图 7-11 所示的塔内任取 $m-n$ 截面与塔底（图示的虚线范围）作溶质的物料衡算得

$$\begin{aligned} LX + VY_1 &= LX_1 + VY \\ V(Y_1 - Y) &= L(X_1 - X) \\ \text{或 } Y &= \frac{L}{V}X + (Y_1 - \frac{L}{V}X_1) \end{aligned} \quad (7-28)$$

式中： V 为通过吸收塔的惰性气体流量，kmol/s； L 为通过吸收塔的溶剂流量，kmol/s； Y ， Y_1 分别为 $m-n$ 截面及塔底汽相中溶质的摩尔比，kmol/kmol（摩尔比惰性气）； X ， X_1 分别为 $m-n$ 截面及塔底液相中溶质的摩尔比，kmol（溶质）/kmol（溶剂）。

式 (7-28) 称为吸收操作线方程式。在稳定吸收的条件下， L ， V ， X_1 ， Y_1 均为定值。故吸收操作线是一直线方程式，其斜率为 L/V ，在 $Y-X$ 图上的截距为 $(Y_1 - \frac{L}{V}X_1)$ ，吸收操作线方程描述了塔的任何截面上汽液两相浓度之间的关系。

式 (7-28) 中的 X 和 Y 如果用塔顶截面的 X_2 和 Y_2 代替，便成为全塔的物料衡算式。

$$Y_2 = \frac{L}{V}X_2 + \left(Y_1 - \frac{L}{V}X_1 \right) \quad (7-29)$$

在图 7-12 所示的 $Y-X$ 坐标图上, 操作线通过点 $A (X_2, Y_2)$ 和点 $B (X_1, Y_1)$ 。点 A 代表塔顶的状态, 点 B 代表塔底的状态。 AB 就是操作线。操作线上任意一点代表塔内某一截面上汽、液组成的大小。

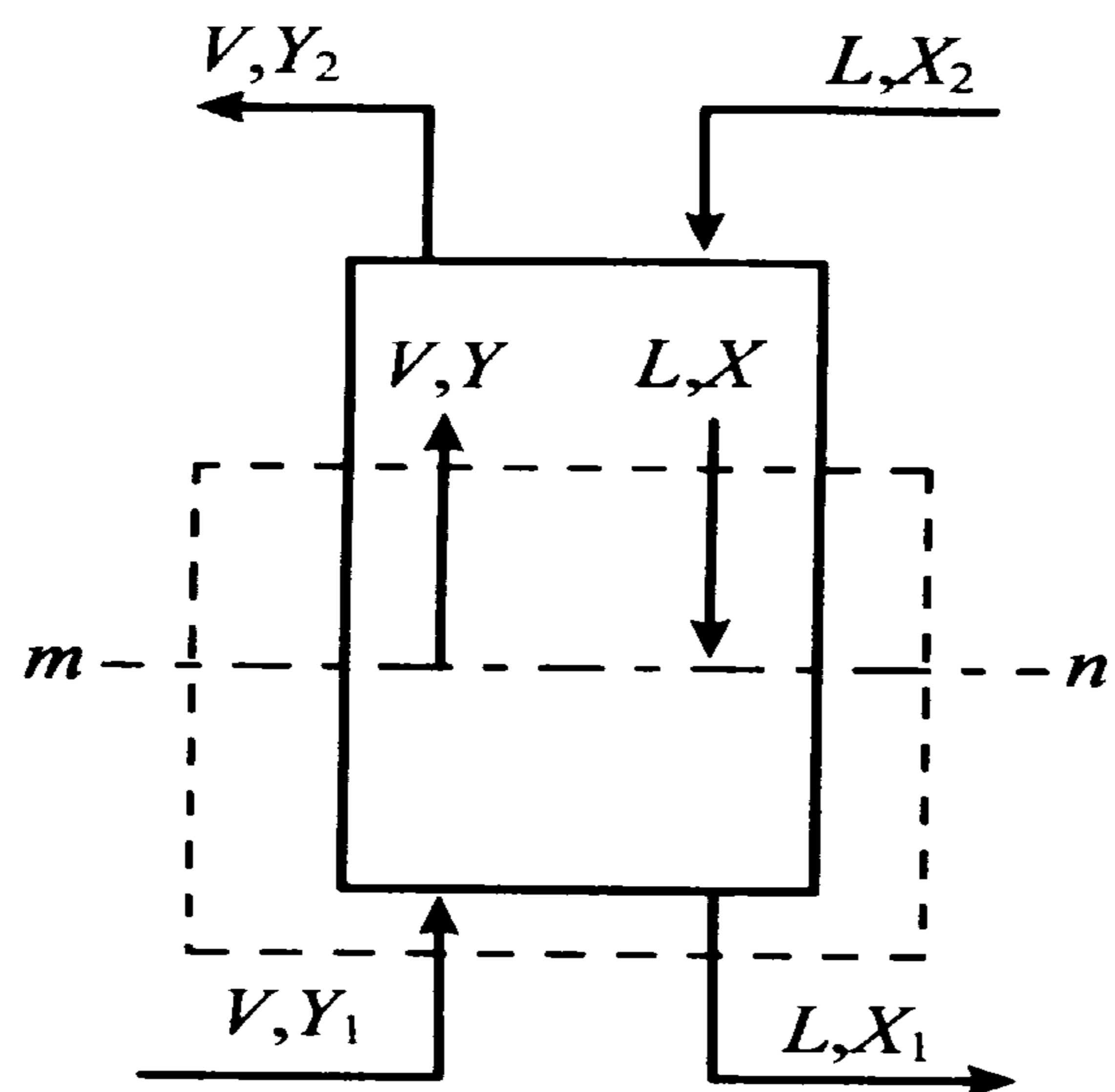


图 7-11 逆流吸收塔操作示意图

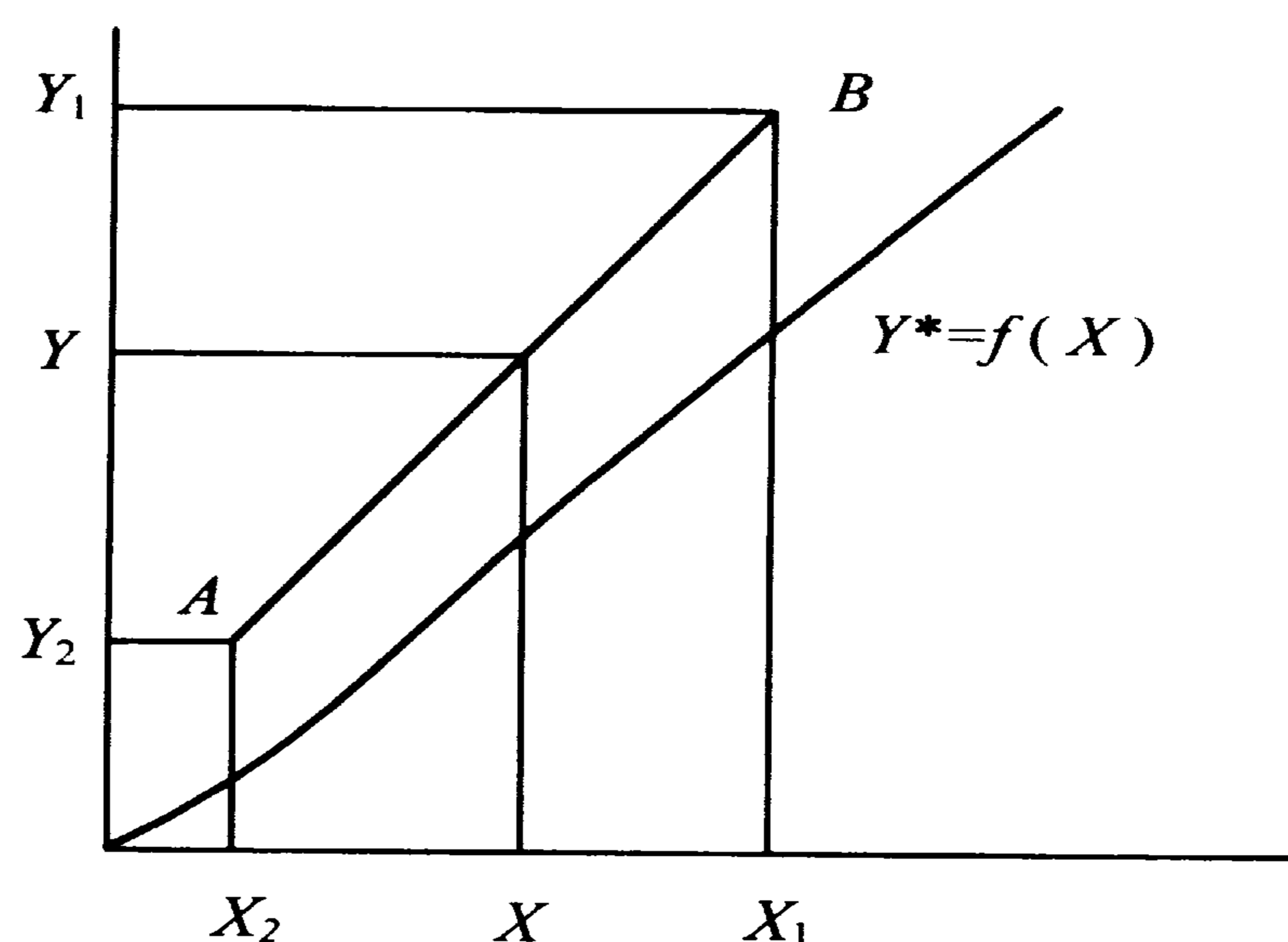


图 7-12 吸收过程的操作线

由于吸收过程汽相中的溶质分压总是大于液相中溶质的平衡分压, 所以吸收操作线 AB 总是在平衡线的上方。

若所处理的气体组成较低 (低于 5% ~ 10%), 所形成的溶液组成也较低, 此时 $Y \approx y$, $X \approx x$, 而且通过任一截面上混合气体量近似等于惰性气体量, 通过任一截面上的溶液量近似等于纯溶剂量, 汽、液组成可用摩尔分数 y 和 x 来表示了, 则式 (7-28) 可写成

$$y = \frac{L}{V}x + \left(y_1 - \frac{L}{V}x_1 \right) \quad (7-30)$$

式 (7-30) 表示对于低浓度气体的吸收, 在 $y-x$ 坐标上绘出的操作线基本上呈直线, 其斜率为 $\frac{L}{V}$ 。

式 (7-28) 是从溶质的物料平衡关系出发而得到的关系式, 它仅取决于汽液两相的流量 L , V , 以及吸收塔内某截面上的汽、液组成, 而与相平衡关系、塔型 (板式或填料)、相际接触情况以及操作条件无关。此式应用的惟一必要条件是稳定状态下连续逆流操作。

3.2 吸收剂的用量与最小液气比

在吸收塔的设计计算中，气体的处理量、进塔气体的组成 Y_1 ，吸收剂的人塔组成 X_2 以及分离要求都是作为设计的已知条件规定的，吸收剂的用量则有待于确定。

分离要求常用两种方式表示。当吸收的目的是回收有用物质，通常规定溶质的回收率（或称为吸收率）为 η ，回收率定义为

$$\eta = \frac{\text{被吸收的溶质量}}{\text{进塔气体的溶质量}} = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1} = 1 - \frac{Y_2}{Y_1} \quad (7-31)$$

当吸收的目的是除去气体中的有害物质时，一般直接规定气体中残余有害溶质的组成 Y_2 。

吸收剂用量是影响吸收操作的重要因素之一，它直接影响设备尺寸和操作费用。当气体处理量一定时，操作线的斜率 $\frac{L}{V}$ 取决于吸收剂用量的多少。称 $\frac{L}{V}$ 为吸收剂的单位耗用量或液气比。参阅图 7-13，操作线从 A 点（塔顶）出发，终止于纵坐标为 Y_1 的某点（X 待定）上，若增加吸收剂用量，即操作线的斜率 $\frac{L}{V}$ 增大，则操作线向远离平衡线方向偏移，如图 7-13 (a) 中 AC 线所示。此时操作线与平衡线间距离加大，也就是吸收过程推动力 $(Y - Y^*)$ 加大。如在单位时间内吸收同样量溶质时，设备尺寸可以减小。但溶液浓度变稀，吸收剂再生所需解吸的设备费和操作费用增大。这里有一个经济上最优化问题，需要对吸收、解吸作多个方案比较。若减少吸收剂用量，操作线的斜率减小，向平衡线靠近，如 AB 线所示，溶液变浓，推动力 $(Y - Y^*)$ 减小，吸收必将困难，汽液两相的接触面积必须加大，塔高增加，吸收设备费增加。若吸收剂用量减小到使操作线与平衡线相交 [图 7-13 (a) 中 D 点] 或相切 (图 7-13 (b) 中 g 点)，在交点或切点处相遇的汽液两相浓度 (Y, X) 已相互平衡，此时吸收的推动力为零，因而，所需的相际接触面积为无限大。这是一种达不到的极限情况。此时所需的吸收剂用量称为最小吸收剂用量，以 L_{\min} 表示。其液气比称为最小液气比 L/V_{\min} 。吸收剂的最小用量存在着技术上的限制，即存在一个技术上允许的最小值。如以最小液气比操作，并不可能达到规定的分离要求。

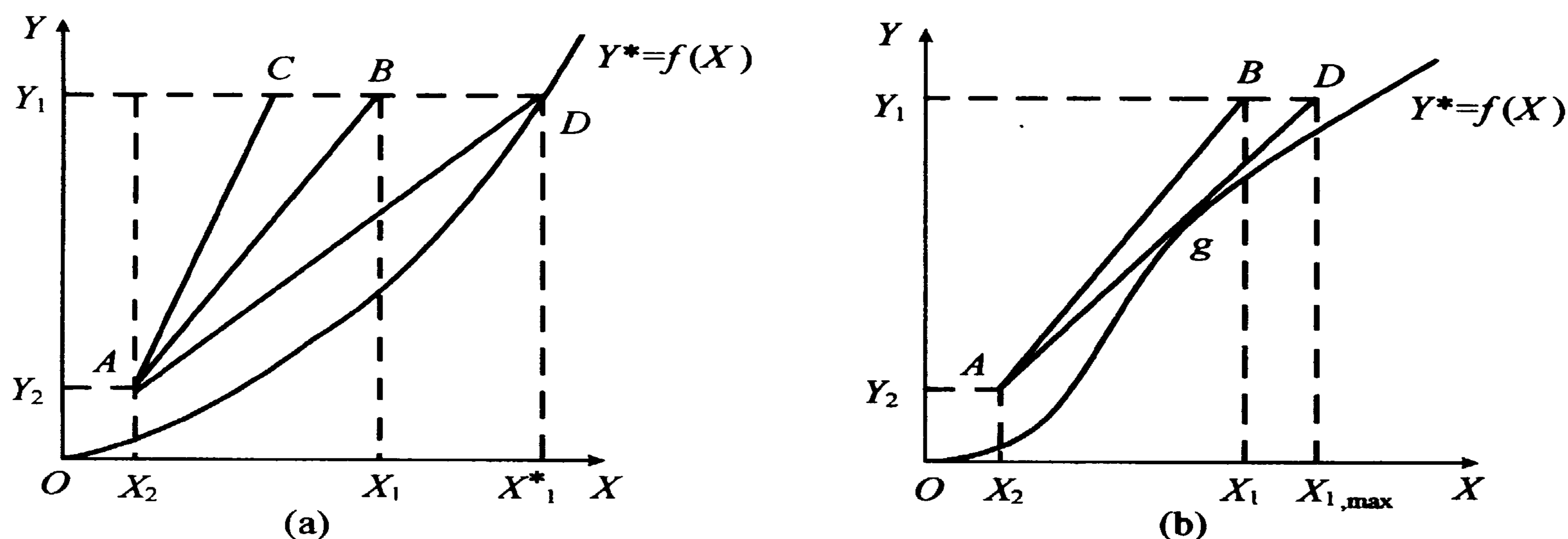


图 7-13 吸收塔的最小液气比

最小液气比可由物料衡算求得。如果平衡曲线如图 7-13 (a) 所示的一般情况，则需由图读得 X_1^* 的数值，然后用下式计算最小液气比，即

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\min} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1^* - X_2} \quad (7-32)$$

如果平衡曲线呈图 7-13 (b) 中所示的形状，则应读得 D 点的横坐标 $X_{1,\max}$ 的数值，然后按下式计算最小液气比，即

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\min} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_{1,\max} - X_2} \quad (7-33)$$

若汽液浓度都低，平衡关系可以用亨利定律表示时，则式 (7-32) 可改写为

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\min} = \frac{Y_1 - Y_2}{\frac{Y_1}{m} - X_2} \quad (7-34)$$

通常作设计计算时为避免作多方案计算，可先求出最小液气比，然后乘以某一经验的倍数作为适宜的液气比。一般取

$$\left(\frac{L}{V}\right) = (1.1 \sim 2.0) \left(\frac{L}{V}\right)_{\min} \quad (7-35)$$

[例 7-6] 用清水吸收某有机物 A，吸收塔的操作压强为 101.3 kPa，温度为 293 K，进吸收塔的气体流量为 $900 \text{ m}^3/\text{h}$ ，其中 A 含量为 0.026 摩尔分数，要求吸收率为 90%，在操作条件下，A 在两相间的平衡关系为 $y = 1.2x$ ，若取水的用量为理论最小用量的 1.5 倍，求每小时送入吸收塔顶的水量及塔底流出的吸

收液组成。

解：进入吸收塔的惰性气体摩尔流量为：

$$V = \frac{900}{22.4} \times \frac{273}{293} \times (1 - 0.026) = 36.46 \text{ (kmol/h)}$$

$$\text{进塔气中 A 的组成 } Y_1 = \frac{0.026}{(1 - 0.026)} = 0.0267$$

$$\text{出塔气中 A 的组成 } Y_2 = 0.0267 \times 0.1 = 0.00267$$

进塔溶剂中 A 组成 $X_2 = 0$ 。因平衡线为直线，应用式 (7-34) 求最小液气比：

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\min} = \frac{Y_1 - Y_2}{\frac{Y_1}{m} - X_2} = \frac{0.0267 - 0.00267}{\frac{0.0267}{1.2}} = 1.08$$

$$\text{则 } L = 1.5L_{\min} = 1.5 \times 1.08 \times 36.46 = 59.07 \text{ (kmol/h)}$$

吸收液出塔组成依照全塔物料衡算式求出：

$$X_1 = X_2 + \frac{V(Y_1 - Y_2)}{L} = \frac{36.46(0.0267 - 0.00267)}{59.07} = 0.01483$$

3.3 塔径的确定

塔的直径主要决定于汽、液流率的大小以及体系的物性和所选塔板的性能（对于板式塔）或填料的种类和尺寸（对于填料塔），用下式计算确定：

$$D_T = \sqrt{\frac{4V_s}{\pi u}} \quad (7-36)$$

式中： D_T 为板式塔或填料塔的塔径，m； V_s 为通过塔的实际气体的体积流量， m^3/s ； u 为所选空塔气速， m/s 。

3.4 填料层高度的计算

填料吸收塔的高度主要取决于填料层的高度，其理论是吸收塔计算的重要内容。这里仅介绍低浓度气体稳态吸收过程所需填料层高度的计算。

3.4.1 填料层高度的基本计算式

填料塔是连续接触式设备，汽、液两相中溶质的组成沿填料层高度连续地变化，因而填料层各截面上的传质推动力和传质速率也都随之变化。因此，对填料塔的研究，通常是在填料层中任意取一微元高度，通过积分计算所需填料层高度。

如图 7-14 所示，在填料层中任意截面 $m-n$ 处取一微元高度 dz 。在 dz 高度的填料层内，有汽液两相接触面积为

$$dA = \Omega a dz$$

式中： Ω 为塔的横截面积， m^2 ； a 为每米³ 填料的有效汽液传质面积称为比表面积， $\frac{m^2}{m^3}$ 。

汽液两相流经 dz 段，单位时间内，通过接触面积 dA 从汽相向液相传递的溶质 A 的量为 $N_A dA = N_A a \Omega dz$ ，汽相所减少的溶质量为 $V dY$ ，液相所增多的溶质量为 $L dX$ 根据物料衡算，这 3 者相等，即

$$N_A a \Omega dz = V dY = L dX \quad (7-37)$$

将此物料衡算式与表 7-6 介绍的传质速率方程式

$$N_A a = K_Y (Y - Y^*) = K_x (X^* - X) \quad (7-38)$$

相结合，可得

$$dz = \frac{V dY}{K_Y a \Omega (Y - Y^*)} = \frac{L dX}{K_x a \Omega (X^* - X)} \quad (7-39)$$

传质速率用相内传质速率方程用式 (7-11) 表示时

$$dz = \frac{V dY}{k_y a \Omega (Y - Y_i)} = \frac{L dX}{k_x a \Omega (X_i - X)} \quad (7-39a)$$

对低浓度气体吸收，相平衡关系满足 $Y^* = mX$ 时

$$K_Y = \frac{1}{\frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}} \quad (7-40)$$

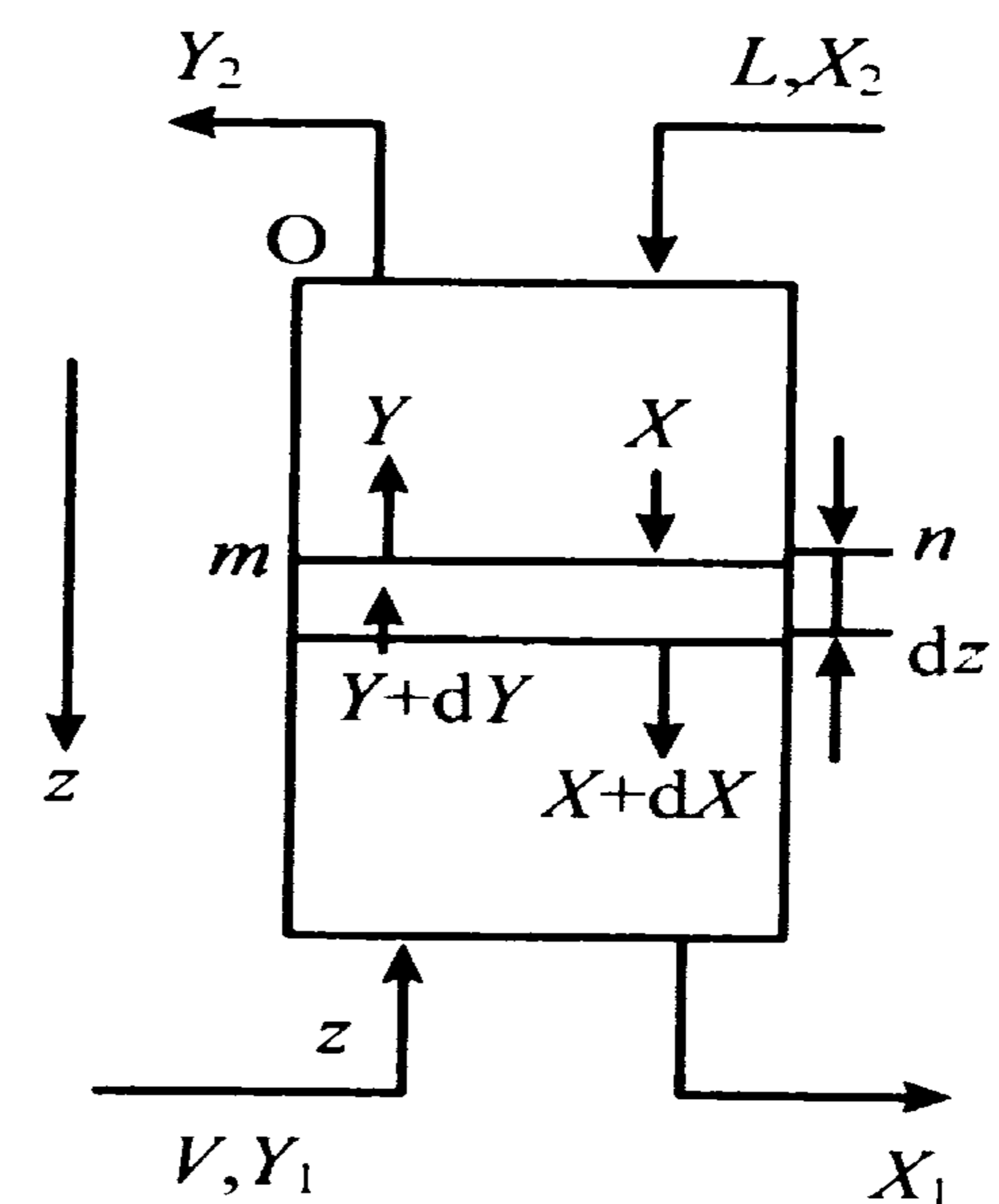


图 7-14 逆流操作填料塔填料高度

$$\text{即 } K_y a = \frac{1}{\frac{1}{k_y a} + \frac{m}{k_x a}} \quad (7-40a)$$

式中 a 为单位体积填料层内汽液两相有效传质面积，它不仅是设备大小和填料特性的函数，而且还受流体物性和流动状况的影响，直接测定有困难。因此，常把 a 与传质系数 ($k_y a$, $k_x a$, $K_y a$ 与 $K_x a$ 等) 的乘积，视为一体，称为体积传质系数 ($k_y a$, $k_x a$, $K_y a$ 与 $K_x a$ 等)，实验测定时，是合在一起测定的，这样比较方便。它们的单位分别是 $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 或 $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。

对稳态操作的吸收塔，汽、液相流量 V , L 以及塔的横截面积 Ω 均为定值。对低浓度气体的吸收， $k_y a$, $k_x a$, $K_y a$ 与 $K_x a$ 等体积传质系数，在全塔近似为常数，或取平均值处理。

将式 (7-39) 和 (7-39a) 中各项从塔顶到塔底积分，得

$$z = \frac{V}{k_y a \Omega} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*} = \frac{L}{K_x a \Omega} \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{X^* - X} \quad (7-41)$$

$$z = \frac{V}{k_y a \Omega} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_i} = \frac{L}{k_x a \Omega} \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{X_i - X} \quad (7-41a)$$

这些就是气体稳态吸收塔计算填料层高度的基本公式。

3.4.2 传质单元高度与传质单元数

由式 (7-41) 可见填料层高度等于两项的乘积。积分项 $\int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*}$ 无因次，任务要求浓度变化越大、过程推动力越小，都会使该积分值变大。这表明该吸收过程比较困难，需要的填料层也高。该项是由工艺要求及物系性质决定的，一般较难改变。另一项 $\frac{V}{K_y a \Omega}$ 表明了给定条件下填料层中的传质特性，体现了传质阻力的大小。 $K_y a$ 称为体积传质系数。这一项与设备型式及操作条件有关。

如果用 H_{OG} 和 N_{OG} 分别表示式 (7-41) 中的两项，即：

$$\text{汽相传质单元高度 } H_{OG} = \frac{V}{K_y a \Omega} \quad (7-42)$$

$$\text{汽相传质单元数 } N_{OG} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*} \quad (7-43)$$

这样，式 (7-41) 可以写作：

$$H = H_{OG} N_{OG} \quad (7-44)$$

当用液相表示时, 则:

$$\text{液相传质单元高度} \quad H_{OL} = \frac{L}{K_x a \Omega} \quad (7-42a)$$

$$\text{液相传质单元数} \quad N_{OL} = \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{X^* - X} \quad (7-43a)$$

$$H = H_{OL} N_{OL} \quad (7-44a)$$

$$\text{同样, 对 (7-41a) 式, 则写成 } H = H_G N_G = H_L N_L \quad (7-45)$$

$$\text{其中 } H_G = \frac{V}{k_y a \Omega}; \quad N_G = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_i};$$

$$H_L = \frac{L}{k_x a \Omega}; \quad N_L = \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{X_i - X}$$

可见, 对多变量的吸收过程, 通过将变量按类进行分离, 可以将过程分解为性质不同的两部分: 传质单元数 N_{OG} (或 N_{OL} 等) 和传质单元高度 H_{OG} (或 H_{OL} 等)。这样的处理有明显的优点, N_{OG} 由工艺要求及物系性质决定, 体现了工艺要求特性; H_{OG} 表明了在一定条件下填料层中的传质特性, 反映了设备因素。传质单元数中所含的变量只与物质的相平衡以及进出口的浓度条件有关, 与设备的型式和设备中的操作条件 (如流速) 等无关。这样, 在做出设备型式的选择之前即可先计算 N_{OG} 。 N_{OG} 反映了分离任务的难易。如果 N_{OG} 的数值太大, 或表明吸收剂性能太差, 或表明分离要求过高。而 H_{OG} (或 H_{OL}) 则与设备的型式、设备中的操作条件有关, H_{OG} (或 H_{OL}) 表示完成一个传质单元所需的塔高, 是吸收设备效能高低的反映。由式 (7-12) 可知, 充分湍流时 $K_y a \propto V^{0.83}$, 所以传质系数 $K_y a$ 通常随流率 V (或 L) 增加而增加, 但 $G/K_y a$ 则与流率关系较小。常用吸收设备的传质单元高度约为 0.15~1.5 m。

当汽液平衡线的斜率为 m 时, 利用式 (7-40) 可推导出总传质单元高度 H_{OG} , H_{OL} 与传质单元高度 H_G , H_L 之间的关系。

$$H_{OG} = H_G + \frac{mV}{L} H_L \quad (7-46)$$

同理, 可推得

$$H_{OL} = H_L + \frac{L}{mV} H_G \quad (7-47)$$

式中 $\frac{L}{mV}$ 为吸收因数, 无因次数群。它是操作线斜率 $\frac{L}{V}$ 与平衡线斜率 m 之比, 其比值较大时, 对吸收有利, 故称为吸收因数, 用 A 表示。而 $\frac{mV}{L}$ 则称为解吸因

子, 用 S 表示。

$$S = \frac{1}{A} \quad (7-48)$$

由式 (7-46) 与式 (7-47), 可求得 H_{OG} 与 H_{OL} 的关系式, 即

$$H_{OG} = \frac{mV}{L} H_{OL} = SH_{OL} \quad (7-49)$$

由于 $z = H_{OG} \cdot N_{OG} = H_{OL} \cdot N_{OL}$

则得 N_{OG} 与 N_{OL} 的关系式为 $N_{OG} = \frac{L}{mV} = AN_{OL}$ (7-50)

3.4.3 传质单元数的计算方法

3.4.3.1 平均推动力法

若在操作范围内, 平衡线为直线, $Y = mX + b$, 如图 7-15 所示, 可采用此法。此时, 推动力 $\Delta Y = Y - Y^*$ 与 Y 呈线性变化, 即有:

$$\frac{d\Delta Y}{dY} = \text{常数}$$

如以塔内端点数值表示, 有:

$$\frac{d\Delta Y}{dY} = \frac{\Delta Y_1 - \Delta Y_2}{Y_1 - Y_2}$$

或写为:

$$dY = \frac{Y - Y_{21}}{\Delta Y_1 - \Delta Y_2} d(\Delta Y)$$

代入 N_{OG} 定义式有:

$$N_{OG} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{\Delta Y} = \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta Y_1 - \Delta Y_2} \int_{\Delta Y_2}^{\Delta Y_1} \frac{d\Delta Y}{\Delta Y} = \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta Y_1 - \Delta Y_2} \ln \frac{\Delta Y_1}{\Delta Y_2}$$

即
$$N_{OG} = \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta Y_m} \quad (7-51)$$

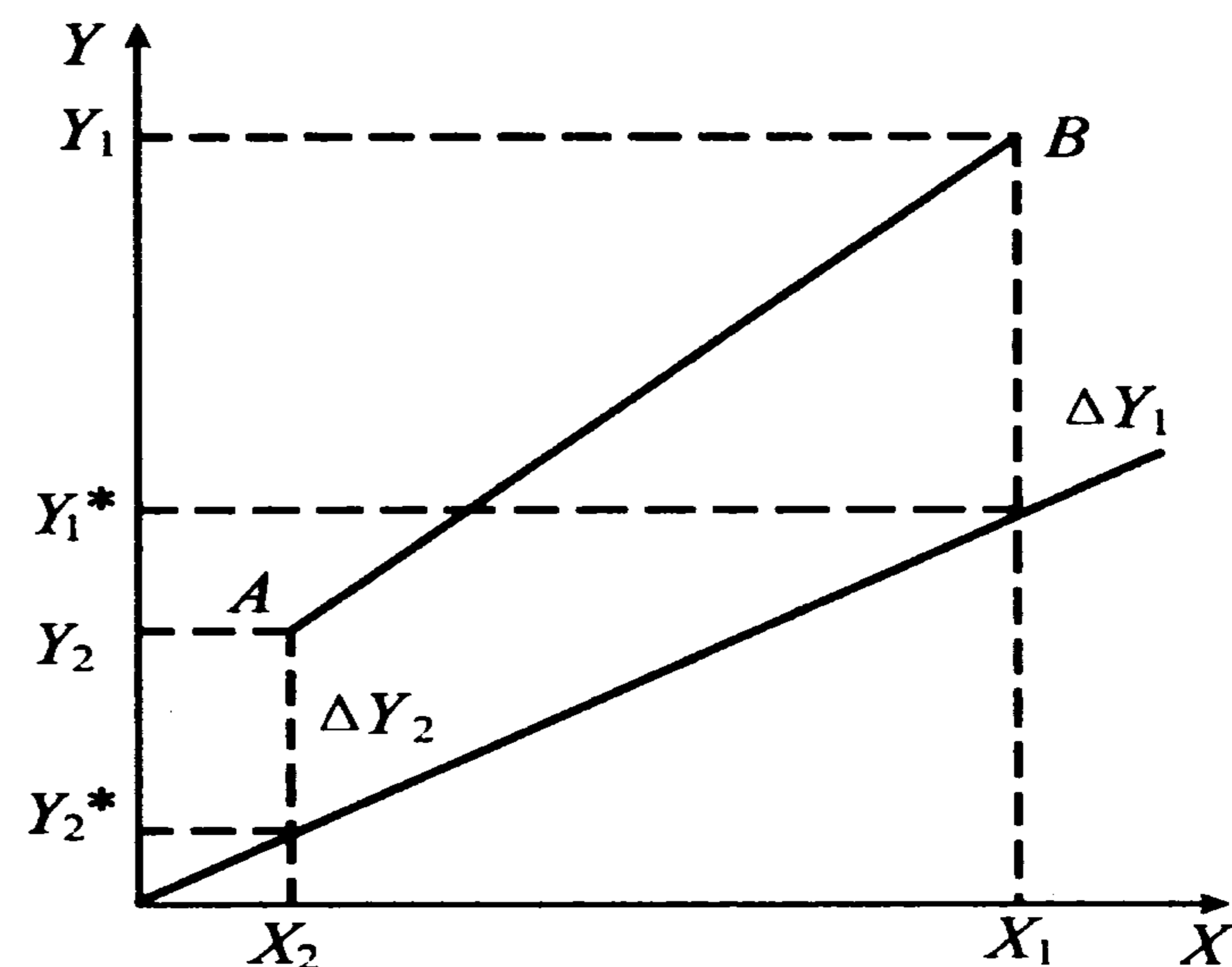


图 7-15 对数平均推动力法
求 N_{OG}

式中 $\Delta Y_m = \frac{\Delta Y_1 - \Delta Y_2}{\ln\left(\frac{\Delta Y_1}{\Delta Y_2}\right)}$ 汽相对数平均推动力。

可见, N_{OG} 的意义为分离程度 $(Y_1 - Y_2)$ 是平均推动力 ΔY_m 的倍数。

同理, 可以推出: $N_{OL} = \frac{X_1 - X_2}{\Delta X_m}$ (7-51a)

式中: $\Delta X_m = \frac{\Delta X_1 - \Delta X_2}{\ln\left(\frac{\Delta X_1}{\Delta X_2}\right)}$ 液相对数平均推动力。

当 $\frac{1}{2} < \frac{\Delta Y_1}{\Delta Y_2} < 2$ 或 $\frac{1}{2} < \frac{\Delta X_1}{\Delta X_2} < 2$ 时, ΔY_m 或 ΔX_m , 可用算术平均值代替对数平均值。

当 $\Delta Y_1 = \Delta Y_2$ 或 $\Delta X_1 = \Delta X_2$ 时, 为恒推动力状况, $\Delta Y_m = \Delta Y_1 = \Delta Y_2$, $\Delta X_m = \Delta X_1 = \Delta X_2$, N_{OG} (N_{OL}) 求解更为简便。

3.4.3.2 吸收因数法

如平衡线为通过原点的直线, $Y = mX$, 可对 N_{OG} 定义式直接用积分求解。

将平均关系式 $Y = mX$ 与操作线方程式 $Y = \left(\frac{L}{G}\right)(X - X_2) + Y_2$ 代入 N_{OG} 定义式, $N_{OG} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*}$, 经积分整理可以得到:

$$N_{OG} = \frac{1}{1 - \left(\frac{1}{A}\right)} \ln \left[\left(1 - \frac{1}{A}\right) \left(\frac{Y_1 - mX_2}{Y_2 - mX_2}\right) + \frac{1}{A} \right] \quad (7-52)$$

$$\text{或} \quad N_{OG} = \frac{1}{1 - S} \ln \left[(1 - S) \frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} + S \right] \quad (7-52a)$$

类似可以推出:

$$N_{OL} = \frac{1}{1 - A} \ln \left[(1 - A) \left(\frac{Y_1 - mX_2}{Y_1 - mX_1}\right) + A \right] \quad (7-53)$$

为了计算方便, 以解吸因数 $1/A$ 为参变量, 标绘成 $N_{OG} - \frac{Y_1 - mX_2}{Y_2 - mX_2}$ 关联图, 可很快估算出传质单元数 (图 7-16)。

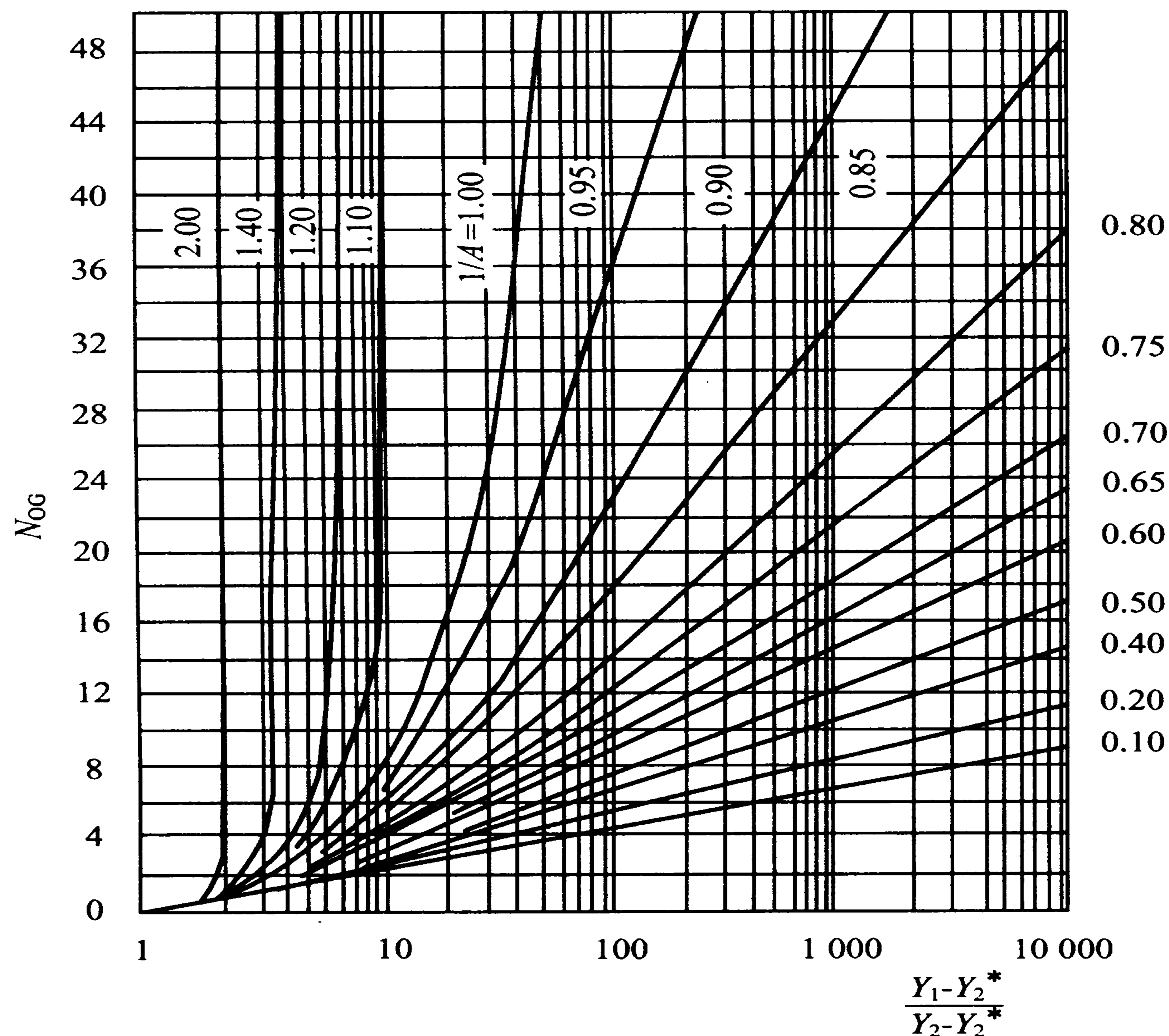


图 7-16 传质单元数图

3.4.3.3 数值积分法

这种方法适应于平均关系的各种情况（直线或曲线）。

如图 7-17 所示，积分 $N_{OG} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*}$ 即为图 7-17 (b) 中曲线下面阴影部分的面积。该面积除可采用面积仪或数格子方法计量外，还可采用数值积分法，常用 Simpson 法，此方法如下：

把 $Y_1 \sim Y_2$ 分离区间分为 n 个偶数份，对每一个 Y 值算出对应的 $f(Y) = \frac{1}{(Y - Y^*)}$ ， Y_0 代替塔顶组成 Y_2 ， Y_n 代替塔底组成 Y_1 ，令 $f_i = f(Y_i)$ ，然后按下面 Simpson 公式求积：

$$\int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*} = \frac{\xi}{3} (f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + 2f_4 + \cdots + 2f_{n-2} + 4f_{n-1} + f_n) \quad (7-53)$$

式中的步长: $\zeta = \frac{Y_1 - Y_2}{n}$ $Y_i = Y_{i-1} + \zeta$, $f_i = f(Y_i)$

n 可取任意一偶数, n 值取得大些, 上式计算较准确。

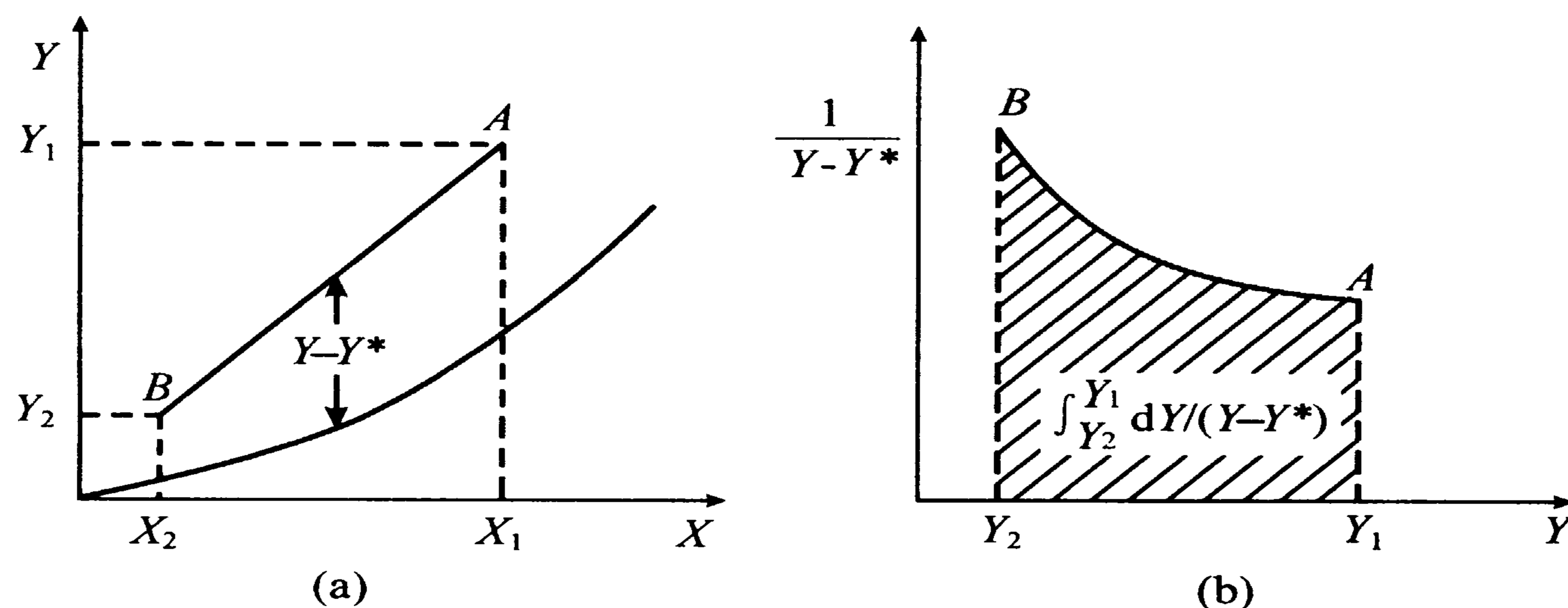


图 7-17 图解积分法图示

[例 7-7] 空气和氨的混合气体, 在直径为 0.8 m 的填料吸收塔中用清水吸收其中的氨。已知送入的空气量为 1 390 kg/h, 混合气体中氨的分压为 1.33 kPa, 经过吸收后混合气中有 99.5% 的氨被吸收下来。操作温度为 20℃, 压力为 101.325 kPa。在操作条件下, 平衡关系为 $Y^* = 0.75X$ 。若吸收剂 (水) 用量为 52 kmol/h。已知氨的汽相体积吸收总系数 $K_y a = 314 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$ 。试求所需填料层高度。

解: (1) 用对数平均推动力求填料层高度

依题意 $y_1 = \frac{1.33}{101.325} = 0.0132$

摩尔比组成 $Y_1 = \frac{y_1}{1 - y_1} = \frac{0.0132}{1 - 0.0132} = 0.0134 \text{ [kmol/kmol (气)]}$

$$Y_2 = 0.0134 (1 - 0.995) = 6.7 \times 10^{-5} \text{ [kmol/kmol]} \quad X_2 = 0$$

$$V = \frac{1390}{29} = 47.93 \text{ (kmol/h)}$$

$$X_1 = \frac{V(Y_1 - Y_2)}{L} = \frac{47.93(0.0134 - 6.7 \times 10^{-5})}{52} = 0.0123 \text{ (kmol/kmol) (氨/水)}$$

$$Y_1^* = mX_1 = 0.75 \times 0.0123 = 0.0092 \text{ (kmol/kmol)} \quad Y_2^* = mX_2 = 0$$

$$\Delta Y_1 = Y_1 - Y_1^* = 0.0134 - 0.0092 = 0.0042$$

$$\Delta Y_2 = Y_2 - Y_2^* = 6.7 \times 10^{-5}$$

$$\Delta Y_m = \frac{\Delta Y_1 - \Delta Y_2}{\ln \frac{\Delta Y_1}{\Delta Y_2}} = \frac{0.0042 - 6.7 \times 10^{-5}}{\ln \frac{0.0042}{0.000067}} = 0.000996$$

$$N_{OG} = \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta Y_m} = \frac{0.0134 - 6.7 \times 10^{-5}}{0.000996} = 13.4$$

$$H_{OG} = \frac{V}{K_y a \Omega} = \frac{47.93}{314 \times \pi \left(\frac{0.8}{2}\right)^2} = 0.304 \text{ (m)}$$

$$z = N_{OG} \cdot H_{OG} = 0.304 \times 13.4 = 4.074 \text{ (m)}$$

(2) 用吸收因数法求填料层高度

$$\frac{1}{A} = \frac{mV}{L} = \frac{0.75 \times 47.93}{52} = 0.6913$$

$$\frac{Y_1 - mX_2}{Y_2 - mX_2} = \frac{0.0134 - 0}{6.7 \times 10^{-5} - 0} = 200$$

$$N_{OG} = \frac{1}{1 - \frac{1}{A}} \ln \left[\left(1 - \frac{1}{A}\right) \left(\frac{Y_1 - mX_2}{Y_2 - mX_2}\right) + \frac{1}{A} \right] = \frac{1}{1 - 0.6913} \ln [(1 - 0.6913) \times 200 + 0.6913] = 13.4$$

$$z = N_{OG} \cdot H_{OG} = 0.304 \times 13.4 = 4.074 \text{ (m)}$$

计算结果与用对数平均推动力所计算之值完全一样。

根据吸收因数 $\frac{L}{mV} = 1.45$ 及 $\frac{Y_2 - mX_2}{Y_1 - mX_2} = 0.005$ 由图 7-16 查得 $N_{OG} = 13.5$, 与计算结果相当接近。

3.5 吸收塔的操作型计算

前已指出, 吸收塔的操作型计算是对已知吸收塔的操作条件和吸收效果间的关系进行分析计算, 计算中所用的基本关系式与上述设计型计算相同, 下面用一例题来说明:

[例 7-8] 某吸收塔在 101.3 kPa, 293 K 下用清水逆流吸收有机物 A——空气混合物中的 A, 操作液气比为 2.1 时, A 回收率可达 95%。已知物系的浓度较低, A 在两相间的平衡关系为 $y = 1.18x$ 。吸收过程为气膜控制, 总传质系数 $K_y a$ 与气体流率的 0.8 次方成正比。

(1) 今气体流率增加 20%，而液体流率及汽、液进口组成不变，试求：①A 的回收率有何变化？②单位时间内被吸收的 A 量增加多少？

(2) 若气体流率，汽、液进口组成，吸收塔的操作温度和压强皆不变，欲将 A 回收率由原来的 95% 提高至 98%，吸收剂用量应增加到原用量的多少倍？

分析：本题是填料塔一定的前提下，确定某一操作参数的改变对吸收效果的影响以及要求提高吸收效果，某一操作参数应如何改变，属操作型问题，用吸收因子法进行计算较为方便。解题步骤是：由给出的条件，先求出原有操作条件下该塔的汽相总传质单元数 N_{OG} ，然后根据某一操作参数或分离要求改变对传质单元高度和传质单元数的影响，建立关系进行计算。因系低浓气体吸收，计算中汽、液量与组成可以采用汽、液总量和摩尔分数。

解：应用式 (7-52a)，求原有条件下的传质单元数 N_{OG} ：

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

其中 $S = \frac{mV}{L} = \frac{1.18}{2.1} = 0.562$ ，因为 $x_2 = 0$ ，

所以 $\frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} = \frac{y_1}{y_2} = \frac{y_1}{(1-\eta_A)y_1} = \frac{1}{1-\eta_A}$

当 $\eta_A = 95\%$ 时， $\frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} = \frac{1}{1-0.95} = 20$ ，

$$N_{OG} = \frac{1}{1-0.562} \ln [(1-0.562) \times 20 + 0.562] = 5.097$$

(1) 气体流量增加 20% 时的操作效果

$$H'_{OG}/H_{OG} = \left(\frac{V'}{V} \right) \frac{K_y a \Omega}{K'_y a \Omega} \left(\frac{V'}{V} \right) \left(\frac{V}{V'} \right)^{0.8} = \left(\frac{V'}{V} \right)^{0.2}$$

$$H'_{OG} = 1.2^{0.2} H_{OG} = 1.04 H_{OG}$$

$$N'_{OG} = \frac{H_{OG} N_{OG}}{H'_{OG}} = \frac{H_{OG} \times 5.091}{1.04 H_{OG}} = 4.9$$

$$S = \frac{m}{\frac{L}{V'}} = \frac{1.18}{\frac{2.1}{1.2}} = 0.674,$$

$$4.9 = \frac{1}{1-0.674} \ln \left[(1-0.674) \frac{1}{1-\eta'_A} + 0.674 \right]$$

因此 A 吸收率改变为 $\eta'_A = 92.3\%$ 。

在单位时间内，气量提高后的 A 回收量与原 A 回收量之比为：

$$\frac{1.2V(y_1 - y'_2)}{V(y_1 - y_2)} = \frac{1.2[y_1 - (1 - 0.923)y_1]}{[y_1 - (1 - 0.95)y_1]} = 1.166$$

(2) 当吸收率由 95% 提高至 98%，由于气体流率没变，因此对于气膜控制的吸收过程 H_{OG} 不变，塔高 H 是一定的，故 N_{OG} 仍为 5.097，即

$$5.097 = \frac{1}{1 - S'} \ln \left[(1 - S') \frac{1}{1 - \eta'_A} + S' \right] = \frac{1}{1 - S'} \ln \left[(1 - S') \frac{1}{1 - 0.98} + S' \right]$$

用试差法求解上式得 $S' = 0.301$ ，故液气比应提高到：

$$\frac{L'}{V} = \frac{m}{S'} = \frac{1.18}{0.301} = 3.92,$$

吸收剂用量之比： $\frac{L'}{L} = \frac{3.92}{2.1} = 1.87$

本例也可用图 (7-16) 进行计算，结果相近。

4 蒸馏

前面所讲的吸收分离的是均相气体混合物，而在工业生产中常需将液体混合物分离，以达到提纯或回收有用组分的目的。分离互溶液体混合物有许多种方法，蒸馏是广泛应用的一种方法。

液体具有挥发而成为蒸汽的能力。各种液体的挥发能力不同，因此，液体混合物汽化后所生成的蒸汽组成与原来液体的组成是有差别的，蒸馏就是借液体混合物中各组分挥发性的差异而进行分离的一种操作。若将混合液加热至沸腾但只令其部分汽化，则挥发性高的组分，即沸点低的组分（称为易挥发组分或轻组分）在汽相中的浓度比在液相中的浓度要高；而挥发性低的组分，即沸点较高的组分（称为难挥发组分或重组分）在液相中浓度比在汽相中的要高。同理，混合物的蒸汽部分冷凝，则冷凝液中难挥发组分的浓度要比汽相中的高；反之亦然。

多次进行部分汽化或部分冷凝以后，最终可以在汽相中得到较纯的易挥发组分，而在液相中得到较纯的难挥发组分。这就叫做精馏（distillation）。

精馏是在塔设备中进行的，可用板式塔亦可用填料塔。汽相和液相在塔板上或填料表面上进行着质量传递过程。易挥发组分从液相转移至汽相，难挥发组分从汽相转移至液相。填料塔已如吸收章节中所述，此处不再述。本章将以板式塔为例来讨论精馏过程及设备。

蒸馏按操作方式可分为简单蒸馏、平衡蒸馏、精馏及特殊精馏等多种方法；按操作压力可分为常压蒸馏、加压及减压（真空）蒸馏；按操作是否连续可分为连续精馏和间歇精馏；按原料中所含组分数目可分为双组分（二元）蒸馏及多组分（多元）蒸馏。每一个精馏塔顶和塔底可分别获得较纯的轻组分和重组分，因而， $(N-1)$ 个塔可使 N 个组分得到分离，故二元蒸馏是分离的基础，本章将着重讨论常压下双组分连续精馏。

汽、液相平衡是分析精馏原理和设备计算的理论依据。下面首先讨论汽液相平衡。

4.1 双组分溶液的汽液相平衡

4.1.1 相律和拉乌尔定律

(1) 相律 汽液相平衡是指溶液与其上方蒸汽达到平衡时汽液两相间各组分组成的关系。相律是研究相平衡的基本规律。相律表示平衡物系中自由度、相数及独立组分数间的关系，即：

$$\text{自由度} = \text{独立组分数} - \text{相数} + 2 \quad (7-54)$$

对两组分的汽液平衡，其中组分数为 2，相数为 2，故由相律可知该平衡物系的自由度为 2。由于汽液平衡中可以变化的参数有 4 个，即温度 t 、压强 p 、一组分在液相和汽相中的组成 x 和 y （另一组分的组成不独立），因此在 t, p, x 和 y 4 个变量中，任意规定其中两个变量，此平衡物系的状态也就惟一地确定了。

(2) 拉乌尔定律（Raoult's law） 研究汽液相平衡时两相间各组分组成的关系，要分为理想溶液和非理想溶液（实际溶液）来讨论。

如以 f_{AA} ， f_{BB} ， f_{AB} 分别代表 A—A，B—B 分子和 A—B 分子之间的吸引力，则当

$$f_{AA} = f_{BB} = f_{AB}$$

即分子间相互吸引力不因混合而有所变化，形成的混合溶液无容积效应，也无热效应，这种溶液称为理想溶液。如甲醇与乙醇，烃类同系物等组成的溶液及浓度很稀的溶液，近似于理想溶液。

若 $f_{AA} \neq f_{BB} \neq f_{AB}$

则此溶液称为非理想溶液。

实验证明，理想溶液的汽液相平衡服从拉乌尔 (Raoult) 定律。拉乌尔定律指出在一定温度下，汽相中任一组分的分压等于此纯组分在该温度下的蒸汽压乘以它在溶液中的摩尔分数。由此对含有 A, B 组分的理想溶液可以得出：

$$p_A = p_A^0 x_A \quad (7-55)$$

$$p_B = p_B^0 x_B = p_B^0 (1 - x_A) \quad (7-56)$$

式中： p_A, p_B 为溶液上方组分 A 和组分 B 的蒸汽压，kPa； p_A^0, p_B^0 分别为纯组分 A 和 B 的饱和蒸汽压，kPa； x_A, x_B 分别为溶液中组分 A 和 B 的摩尔分数。

为书写方便，对双组分精馏常略去汽液相组成下标。上式中的下标以 x 表示液相轻组分摩尔分率 x_A ，以 $(1-x)$ 表示 x_B ；类似以 y 表示汽相轻组分摩尔分率 y_A ，以 $(1-y)$ 表示 y_B 。

纯组分的饱和蒸汽压与温度的关系通常可表示成如下的经验式：

$$\ln p^0 = A - \frac{B}{T + C} \quad (7-57)$$

式 (7-57) 称为安托因 (Antoine) 方程， T 为温度， A, B, C 为该组分的安托因常数。常用液体的 A, B, C 值可由手册查得。饱和蒸汽压数据也可从手册中查得。

当溶液沸腾时，其上方的总压等于各组分的平衡分压之和，即： $p = p_A + p_B = p_A^0 x + p_B^0 (1 - x)$

$$x = \frac{p - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} \quad (7-58)$$

当总压不太高时，汽相可视为理想气体，遵循道尔顿分压定律，则：

$$y = \frac{p_A}{p} \quad (7-59)$$

于是 $y = p_A^0 \frac{x}{p}$ (7-60)

式 (7-58) 和式 (7-60) 为理想物系的汽液平衡函数关系式。对任一两组分

理想溶液，利用一定温度下纯组分的饱和蒸汽压数据，即可求得该温度下平衡时汽、液相组成。反之，若已知一相组成，也可求得与之平衡的另一相组成和温度，但一般需要试差法计算。

4.1.2 两组分理想溶液的汽液平衡相图

溶液的汽液平衡关系还可以用更为全面、直观的平衡相图来反应其规律。从相律讨论可知，对双组分汽液平衡来说，自由度数为2，只要 t ， p ， x 和 y 4个参数中，任意规定其中两个变量，此平衡物系的状态也就确定了。一般总压 p 不变，只要再确定一个参数，系统状态就确定了，故汽液平衡相图常有 $t-x$ (y)图和 $x-y$ 图。

(1) 温度—组成图 ($t-x-y$ 图) 在总压一定的情况下，理想溶液的汽(液)相组成与温度的关系可表示成图(7-18)所示的曲线。图中横坐标为液相(或汽相)中轻组分的摩尔分率 x (或 y)。若将温度为 t_1 与组成为 x_1 (图中 P 点所示)的溶液加热，当温度达到 t_2 点(C 点)时，溶液开始沸腾，产生第一个汽泡 C' ，相应的温度 t_2 称为泡点，故液相曲线 $AECB$ 称为泡点线；由式(7-58)可知泡点线方程为：

$$x = \frac{p - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = f(t) \quad (7-61)$$

同样，若将该溶液升温至 Q 点，使之完全汽化组成为过热蒸汽，温度为 t_5 ，组成为 y_2 ($y_2 = x_1$)，此过热蒸汽从 Q 点冷却，当温度达到 t_4 (D 点)时，混合气体开始冷凝产生第一滴液滴 D' ，相应的温度 t_4 称为露点，曲线 $ADFB$ 称为露点线。由式(7-60)可知露点线方程为：

$$y = p_A^0 \frac{x}{p} = \frac{p_A^0}{p} \frac{p - p_B^0}{p_A^0 - p_B^0} = \phi(t) \quad (7-62)$$

两条曲线将整个 $t-x$ (y)图分成3个区域，泡点线以下代表尚未沸腾的液体，称为液相区。露点线以上代表过热蒸汽区。被两曲线包围的部分表示汽液共存，称为汽液共存区。由图可见，上述组成为 x_1 的溶液(组成为的过热蒸汽 y_2)在进入汽液共存区(G 点)后，则物系必分成互成平衡的汽液两相，液相组成在 E 点(x_3)，汽相组成在 F 点(y_3)。显然 $x_3 < x_1$ (y_2) $< y_3$ ，更清楚地显示了蒸馏分离的原理。

(2) 汽、液相平衡图 ($y-x$ 图) 在蒸馏计算中，除上述 $t-x-y$ 图外，还经常利用汽-液相平衡图。此图表示在一定外压下，汽相组成 y 和与之平衡液

相组成 x 之间的关系。 $y-x$ 图可通过 $t-x(y)$ 图的数据做出。图 7-18 中 C 与 C' , D 与 D' , E 与 F 是互成平衡关系的汽液两相, 分别构成图 7-19 的 $x-y$ 图上的 1, 2, 3 点; 对角线为参考线, 其方程式为 $x=y$ 。对于一些溶液达到平衡时, 汽相中易挥发组分浓度总是大于液相的, 故其平衡线位于对角线的上方。平衡线离对角线越远, 表示该溶液越易分离。应该指出, 总压对 $t-x(y)$ 关系的影响较大, 但对 $y-x$ 关系的影响就没有那么大。故当总压变化不大时, 总压对 $y-x$ 关系的影响可以忽略不计。可见 $y-x$ 图较 $t-x(y)$ 图适用范围更宽, 而且蒸馏计算中 $x-y$ 图用得更多。

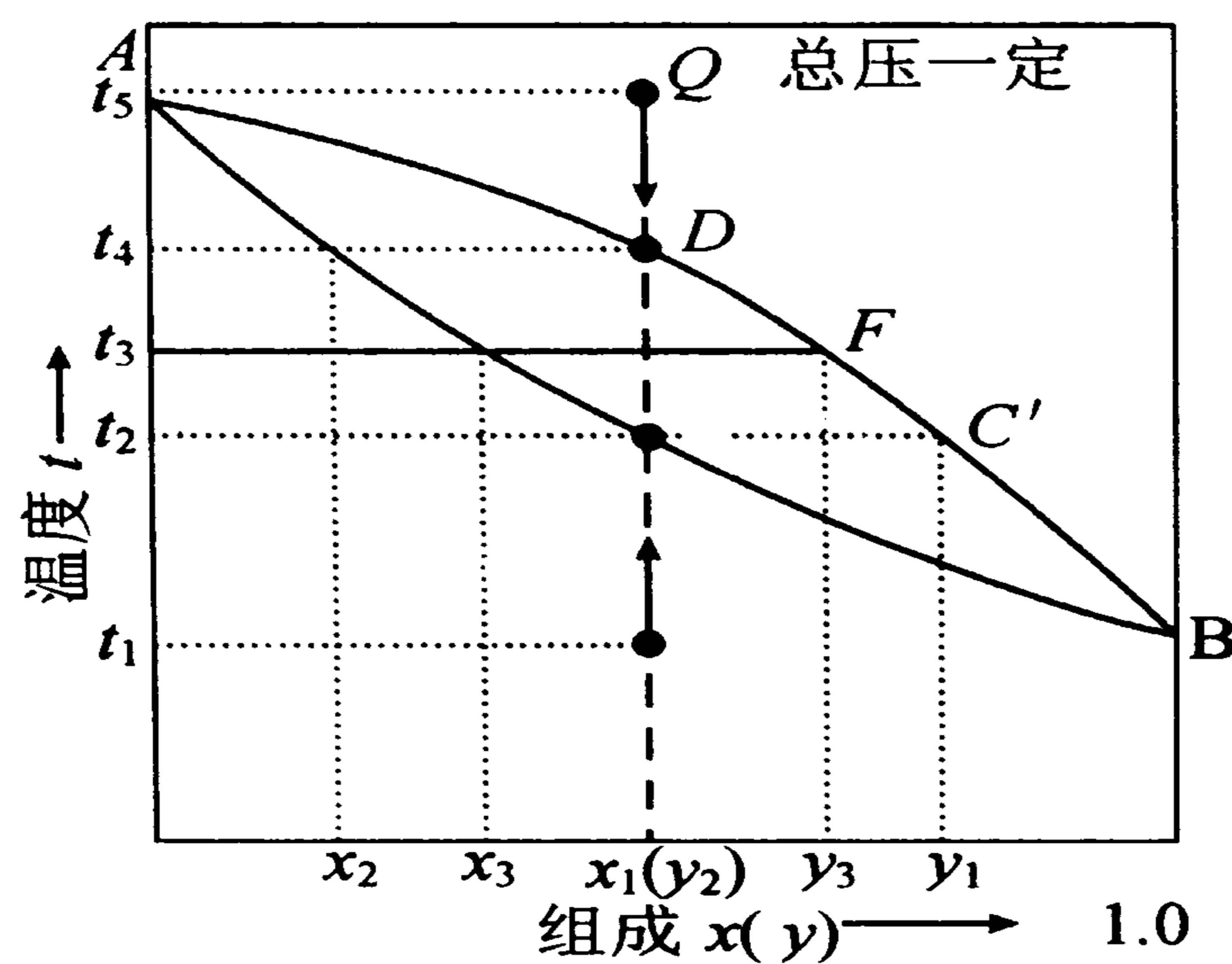


图 7-18 理想溶液的温度-组成图

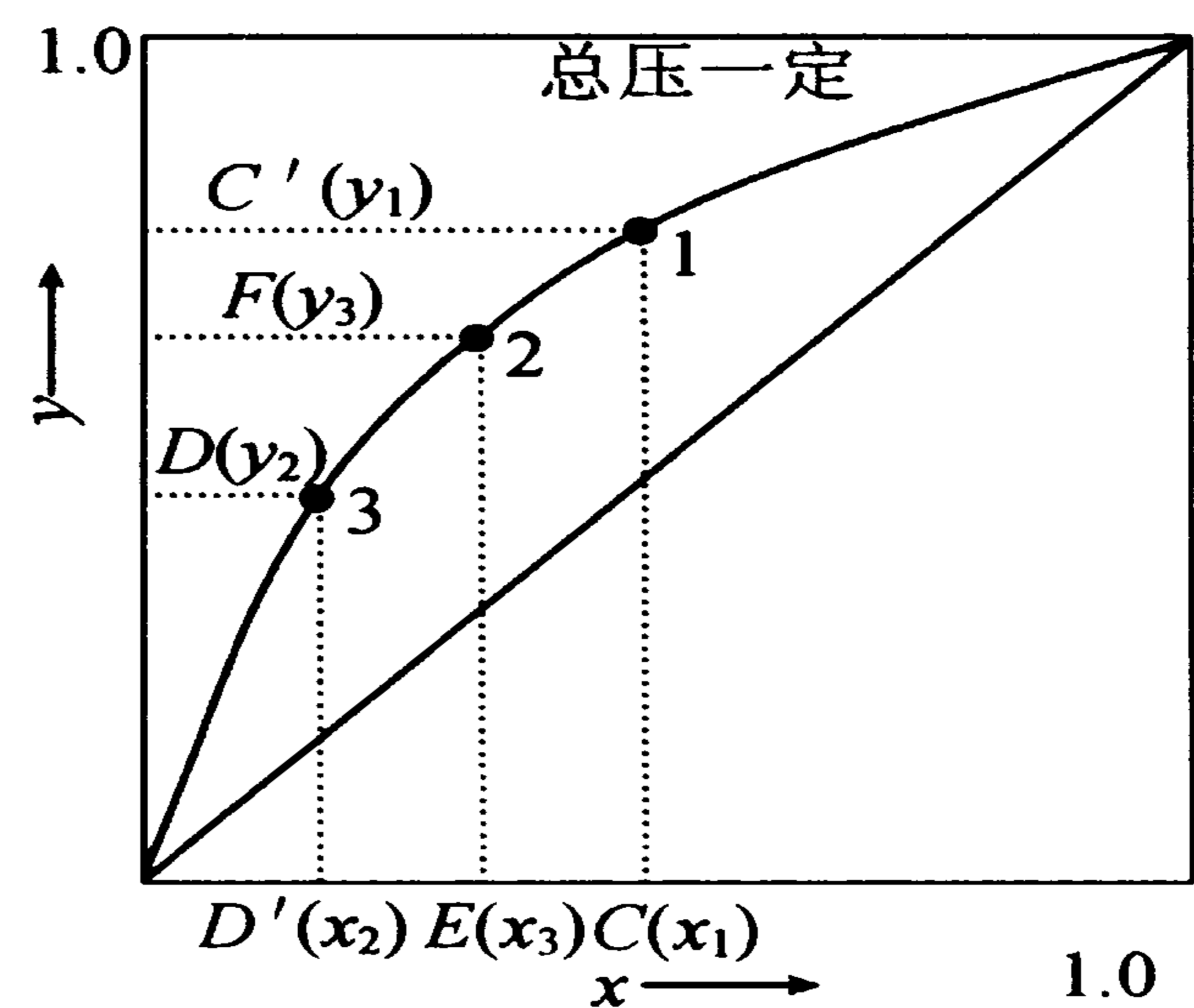


图 7-19 理想溶液的相平衡图

4.1.3 相对挥发度与相平衡方程式

(1) 相对挥发度 纯物质的挥发度是用一定温度下蒸汽压的大小来表示的。混合溶液中一个组分的蒸汽压因受另一组分存在的影响, 所以比纯态时低, 故其挥发度用它在汽相中的分压 p 与其平衡的液相中的摩尔分数 x 之比来表示。对于 A 组分, 有

$$v_A = \frac{p_A}{x_A} \quad (7-63)$$

式中 v_A 为组分 A 的挥发度。

对于理想溶液, 因服从拉乌尔定律, 故

$$v_A = \frac{p_A}{x_A} = \frac{p_A^0 x_A}{x_A} = p_A^0 \quad (7-64)$$

即理想溶液中各组分的挥发度等于其纯物质的饱和蒸汽压。

溶液中两组分挥发度之比, 称为相对挥发度, 以 α 表示。通常以易挥发组

分的挥发度为分子。

$$\alpha = \frac{v_A}{v_B} = \frac{\frac{p_A}{x_A}}{\frac{p_B}{x_B}}$$

当压力不太大时，汽相服从道尔顿分压定律，上式可写成

$$\alpha = \frac{\frac{py_A}{x_A}}{\frac{py_B}{x_B}} = \frac{y_A}{y_B} \frac{x_B}{x_A}$$

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \left(\frac{x_A}{x_B} \right) \quad (7-65)$$

式 (7-65) 表示汽相中两组分组成之比是液相中两组分组成之比的 α 倍。

对理想溶液，因其服从拉乌尔定律，则

$$\alpha = \frac{p_A^0}{p_B^0} \quad (7-66)$$

理想溶液的相对挥发度等于同温度下纯组分 A 和纯组分 B 的蒸汽压之比。虽然纯组分蒸汽压 p_A^0 , p_B^0 都随温度而变化，但两者比值的变化通常不大，因此当温度变化不大时，可以认为 α 为常数或取其平均值。

(2) 相平衡方程式 对于二元溶液， $x_B = 1 - x_A$, $y_B = 1 - y_A$ ，略去下标，代入式 (7-65) 得

$$\frac{y}{1-y} = \alpha \frac{x}{1-x}$$

$$\text{即 } y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (7-67)$$

$$\text{或 } x = \frac{y}{\alpha - (\alpha - 1)y} \quad (7-68)$$

当 α 值已知，按式 (7-67) 和 (7-68) 可以由 x (或 y) 算出平衡时的 y (或 x)。即用相对挥发度表示了汽液平衡关系，故可称其为相平衡方程。

相对挥发度可用以判断某混合物能否用蒸馏方法分离和分离的难易程度。若 $\alpha > 1$ ，即 $y_A > x_A$ ， α 愈大， y 比 x 大得愈多，则组分 A 和 B 愈易分离。若 $\alpha = 1$ ，则由上式可以看出 $y_A = x_A$ ，即汽相的组成与液相的组成相同，不能用普通

蒸馏方法分离。

一般而言，相对挥发度 α 是温度、压强和浓度的函数。在多种情况下 α 随温度的升高而略有减小。当压强增加时，沸点也随之增高，故 α 也有减小。不过，在多数工业应用中 α 的变化不大。在蒸馏计算中，相对挥发度常取浓度变化范围内相对挥发度的几何平均值。

4.1.4 非理想溶液的汽液相平衡

实际溶液与理想溶液间有一定的差别。当此差别不大时， $t-x(y)$ 图和 $y-x$ 图上的平衡线形状与理想溶液的相仿。而差别较大的非理想溶液可分为两类，一类为正偏差溶液，另一类为负偏差溶液。

若混合物中分子间的吸引力 f_{AB} 较 f_{AA} 与 f_{BB} 为小，则此时诸分子所受吸引力较之在各纯组分中为小，分子容易汽化，溶液上方各组分的蒸汽分压较理想溶液为大，这种混合溶液对拉乌尔定律具有正的偏差，乙醇—水系统是其典型例子。参阅图 7-20 (a) 是乙醇—水系统 $t-x(y)$ 图。图中代表汽相线的上曲线与代表液相线的下曲线在 M 点相切。切点的温度为 78.15°C ，乙醇的摩尔百分数为 89.4%。在 M 点处汽相组成与液相组成相等，若加热 M 点所示的液体，将在恒定的温度 (78.15°C) 下沸腾，所产生的蒸汽组成与液相组成相同。该点所指示的温度称为恒沸点，具有该点组成的混合物称为恒沸物。因 M 点的温度 (78.15°C) 比纯乙醇的沸点 (78.3°C) 及水的沸点 (100°C) 都低，故这种具有正偏差的非理想溶液又称为具有最低恒沸点的恒沸液。图 7-20 (b) 是乙醇—水溶液在常压下的 $y-x$ 图，平衡曲线与对角线的交点为 M 点。

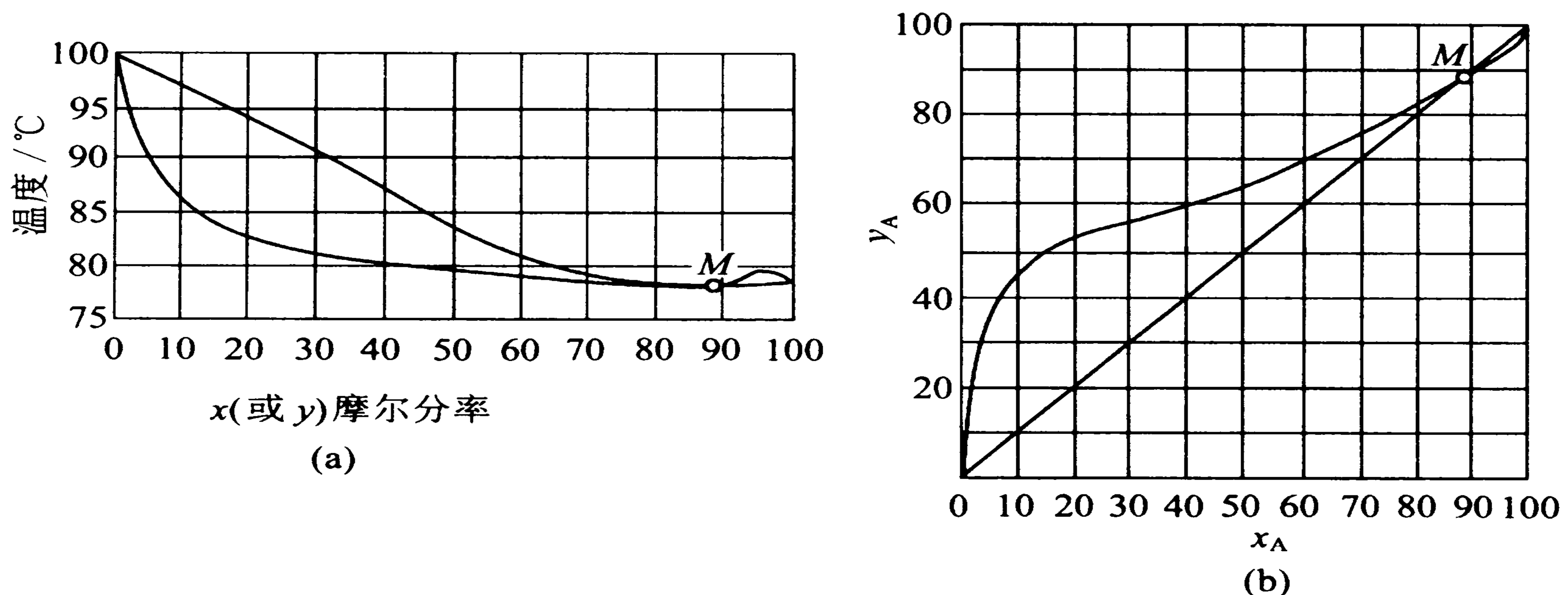


图 7-20 乙醇—水体系的汽液平衡相图

若混合溶液中分子间的吸引力 f_{AB} 较 f_{AA} 与 f_{BB} 为大, 则此时诸分子所受的吸引力较之在各纯组分中为大, 因此, 各组分的蒸汽分压较理想溶液为小。这种混合液对拉乌尔定律具有负的偏差, 图 7-21 所示的硝酸—水系统为其典型例子。

图 7-21 的情况与图 7-20 相似, 所不同的是溶液在恒沸点 M 处温度 (121.9°C) 比纯硝酸 (86°C) 和纯水 (100°C) 的沸点都要高, 故这种具有负偏差的非理想溶液又称为具有最高恒沸点的恒沸液。图 7-21 (b) 是硝酸—水溶液在常压下的 $y-x$ 图, 平衡曲线与对角线的交点为 M 点。

溶液恒沸点的数据可由有关手册查到, 在选择蒸馏进行分离时, 必须考察其相平衡关系特点, 需指出的是非理想溶液未必都有恒沸点。

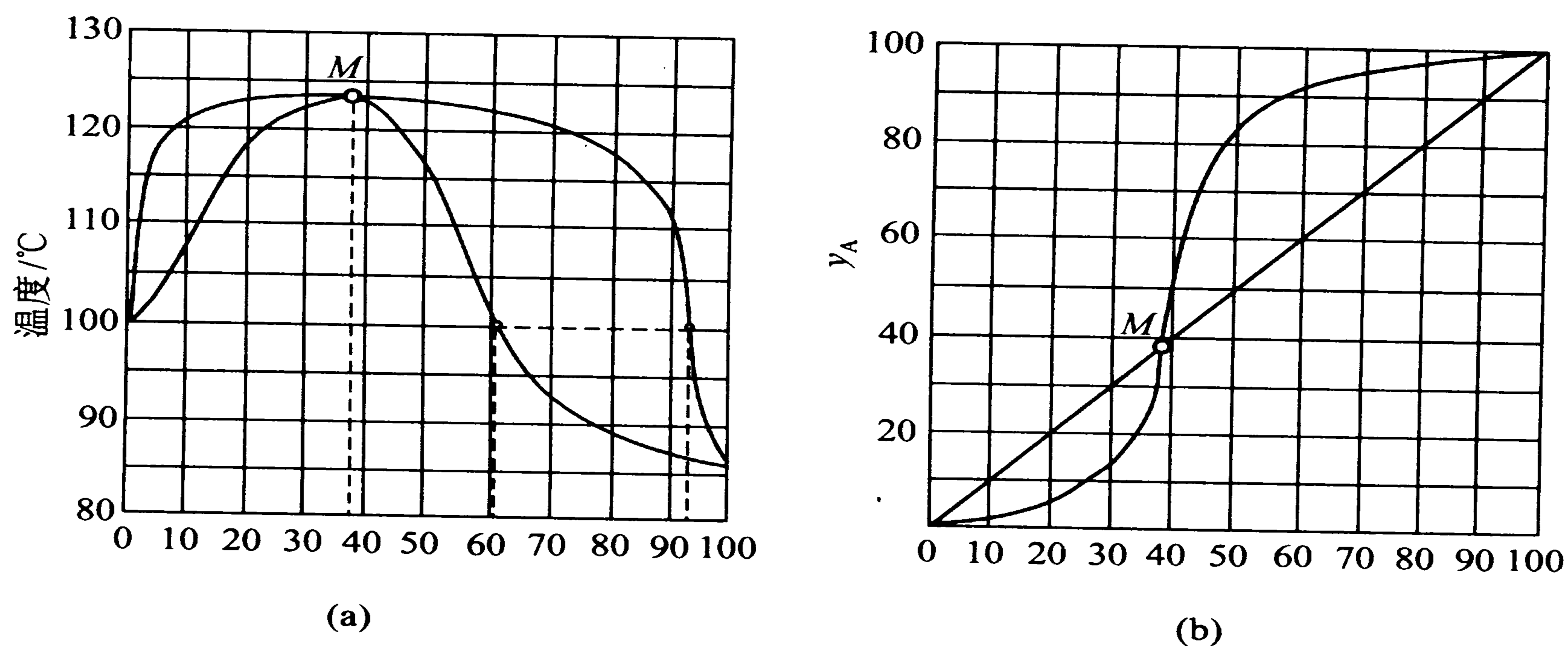


图 7-21 硝酸—水体系的汽液平衡相图

4.2 蒸馏与精馏原理

4.2.1 平衡蒸馏

平衡蒸馏装置如图 7-22 所示。通常料液经加压预热, 连续地通过一节流阀减压到预定的压力后进入分离器中。减压后的液体呈过热状态, 将产生自蒸发而使部分液体迅速汽化(即汽化所需热量由液体的显热提供), 这种过程又称闪蒸。相互平衡的汽、液两相在分离器中分离后, 分别由顶部和底部连续排出, 顶部汽相产物中含易挥发组分较多, 而底部液相产物中含易挥发组分较少, 故使混合物得到一定程度的分离。由于过程连续并维持恒定的操作条件, 产物的组成不随时间变化。

闪蒸计算的基本工具是物料衡算、热量衡算和平衡关系。

(1) 物料衡算 对图 7-22 所示连续稳态平衡蒸馏过程有如下物料衡算式:

$$\text{对总物料} \quad F = D + W \quad (7-69)$$

$$\text{对轻组分} \quad Fx_F = Dy_D + Wx_w \quad (7-70)$$

式中: F , D , W 分别为原料液、顶部产品、底部产品的量 (kmol/s); x_F , y_D , x_w 分别为原料液、顶部产品、底部产品的摩尔分数。

将两式联立可得:

$$\frac{D}{F} = \frac{x_F - x_w}{y_D - x_w} = f \quad (7-71)$$

其中 $f = \frac{D}{F}$ 为原料液的汽化比例, 称汽化率。

上式也可写为:

$$y_D = \frac{f-1}{f}x_w + \frac{x_F}{f} \quad (7-72)$$

即组成为 x_F 的料液分离为汽、液两部分时必须满足此式。

(2) 热量衡算 加热器的热流量为:

$$Q = F \cdot c_p \cdot (T - t_0) \quad (7-73)$$

物料经节流阀进入分离器后, 其部分汽化的潜热由节流前后的显热提供, 即有:

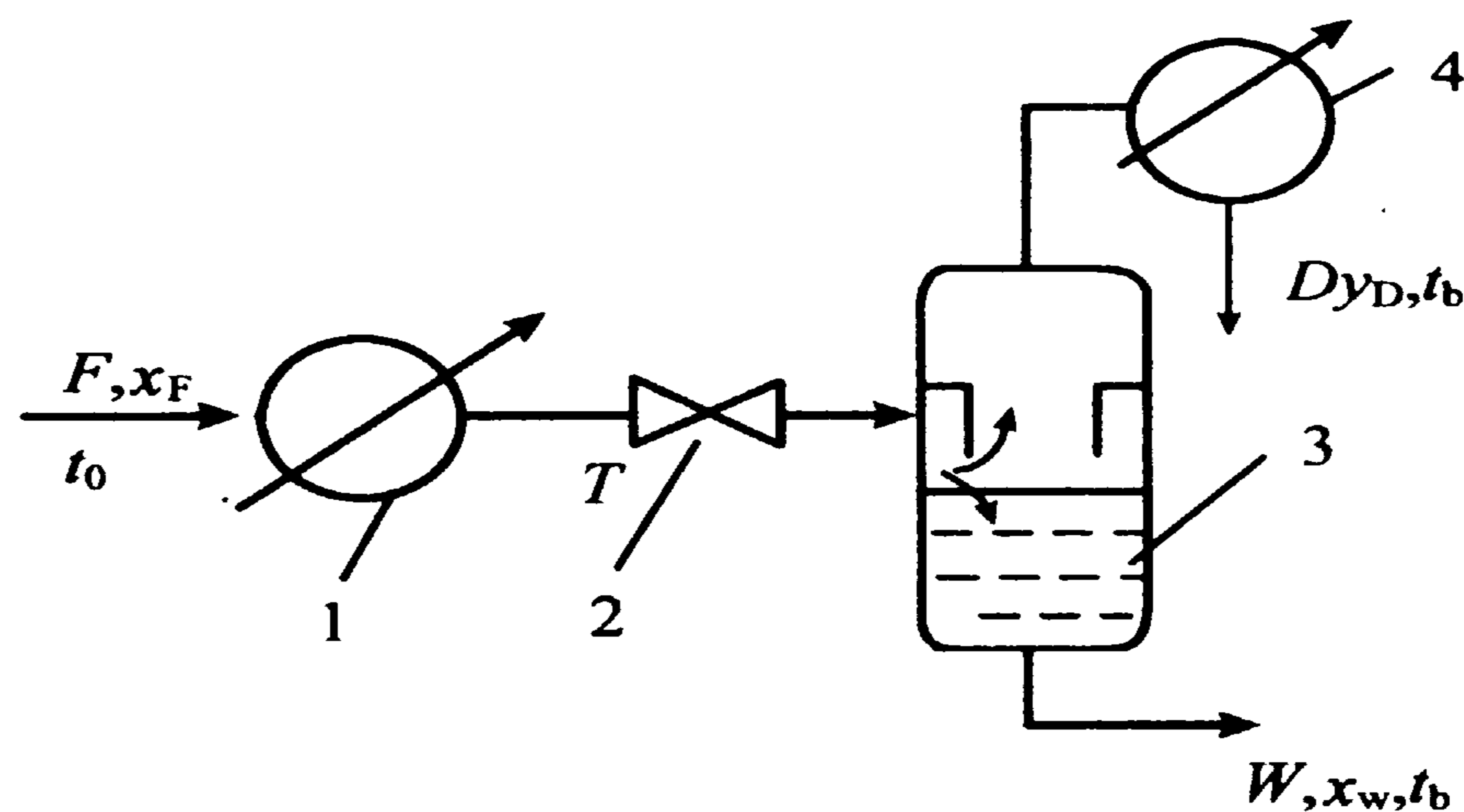
$$F \cdot c_p (T - t_b) = f \cdot F \cdot r$$

或写作加热温度的形式:

$$T = t_b + f \frac{r}{c_p} \quad (7-74)$$

式中: c_p 为混合物的平均摩尔比热容, kJ/(kmol·K); r 为平均摩尔汽化热, kJ/kmol; t_0 , T , t_b 分别为物料的初始、预热后 (节流前) 和节流后 (泡点) 平衡温度。

(3) 相平衡关系 该过程为平衡过程, y_D 与 x_w 应满足相平衡方程, 如为



1. 加热器 2. 节流阀 3. 分离器 4. 冷凝器

图 7-22 平衡蒸馏图

理想物系，有：

$$y_D = \frac{\alpha \cdot x_W}{1 + (\alpha - 1) x_W} \quad (7-75)$$

在平衡蒸馏操作计算中，通常是已知料液流量 F ，组成 x_F ，汽化率 f ，则由 (7-72) (7-75) 式可求得 y_D ， x_W ，由 x_W 代入泡点方程可得 t_b ，再由 (7-74) 式可求得 T ，由 (7-73) 式可得加热器消耗热量 Q 。

4.2.2 简单蒸馏

简单蒸馏又称微分蒸馏，其流程如图 7-23 所示。

原料液一次加入蒸馏釜中，釜底采用间接蒸汽加热，溶液沸腾后部分汽化，不断地将产生的蒸汽引入冷凝器中冷凝。由于蒸汽中含较多的易挥发性组分，随着蒸汽的不断引出使釜中溶液轻组分的浓度不断降低，温度不断升高；反过来，由于溶液的浓度不断降低，故瞬间蒸出与之平衡的汽相浓度也不断降低。所以，塔顶馏出冷凝液的浓度是不断降低的。冷凝液按工艺要求划分为不同的组成范围而分别收集于各贮槽中。

简单蒸馏可用于初步分离，对相对挥发度大的混合物进行分离很有效。如从乙醇体积不到 10% 的发酵醪中提取酒精，若经一次简单蒸馏可得含乙醇 50% (体积) 的酒精溶液。

简单蒸馏为非稳态过程，虽然瞬间形成的蒸汽与液相可视为平衡，但形成的全部蒸汽并不与剩余液体平衡。其过程是一随时间连续变化的过程，故又称微分蒸馏。

简单蒸馏的计算包括生产能力及馏出液、残液的浓度和残液量的计算。生产能力根据热负荷和传热能力计算；馏出液、残液组成与量之关系可由物料衡算推导出。为进行计算应选择微元时间列出微分式，然后积分求解。

设 F ， W_2 为原料液及最终残液量，kmol；

令 y ， x 分别为任一瞬时 τ 的汽、液相组成（以易挥发组分表示），摩尔分率； W 为任一瞬时釜内的液体量，kmol。

设经微元时间 $d\tau$ 蒸馏出的液体量为 dW ，则所得的汽相量亦为 dW ，釜内液体量由 W 变为 $W - dW$ ，相应地，其组成由 x 变为 $x - dx$ ，对易挥发组分作物料衡算： $d\tau$ 时间内，釜液中易挥发组分减少的量应等于汽相所得易挥发组分的量，即

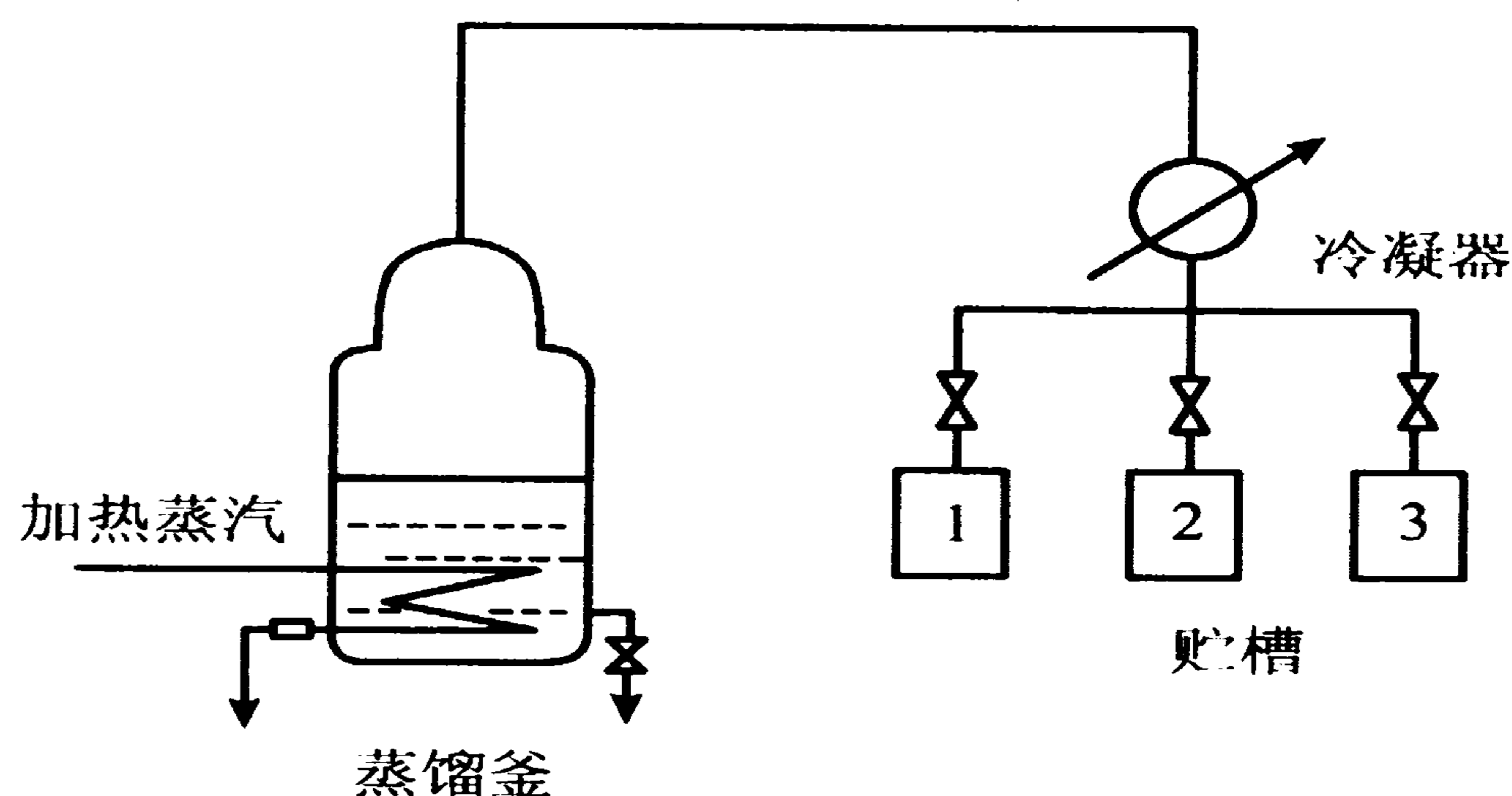


图 7-23 简单蒸馏示意图

$$Wx - (W - dW)(x - dx) = ydW$$

略去高阶微量，并整理之，得

$$\frac{dW}{W} = \frac{dx}{y-x}$$

设一批简单蒸馏初态和终态时釜内的液体量分别为 F ， W ，相应的组成为 x_F ， x_2 ，将上式由蒸馏的初态积分到终态，得

$$\ln \frac{F}{W} = \int_x^{x_F} \frac{dx}{y-x} \quad (7-76)$$

式中 y ， x 为互呈平衡的汽液相组成，应满足相平衡关系，故可积分求解。

对于低压、液相为理想溶液的情况，将式 (7-75) 的平衡关系代入上式，并积分求得：

$$\ln \frac{F}{W} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\ln \frac{x_F}{x_2} + \alpha \ln \frac{1-x_2}{1-x_F} \right] \quad (7-77)$$

若平衡关系难以用简单的解析式表示，则前式可利用数值积分或图解积分求解。

设一批简单蒸馏所得馏出液总量为 D ，其易挥发组分的平均组成为 \bar{x}_D ，则对蒸馏的初态和终态作物料衡算，有

$$D = F - W \quad (7-78)$$

$$D\bar{x}_D = Fx_F - Wx \quad (7-79)$$

从而可求得 D 和 \bar{x}_D 。

[例 7-9] 在常压下将某原料液组成为 0.55（易挥发组分的摩尔分率）的两组分溶液分别进行简单蒸馏和平衡蒸馏，若汽化率为 1/3，试求两种情况下的釜液和馏出液组成。假设在操作范围内体系的相对挥发度 α 为 2.0。

解：对平衡蒸馏，由总物料衡算式 (7-69) 和轻组分衡算式 (7-70) 得到式 (7-72)

$$y_D = \frac{f-1}{f} x_W + \frac{x_F}{f}$$

$$f = 1/3 \text{ 则 } y_D = 3x_F - 2x_W = 1.65 - 2x_W \quad (A)$$

y_D 与 x_W 满足相平衡方程 (7-75)，

$$y_D = \frac{\alpha \cdot x_W}{1 + (\alpha - 1) x_W}$$

$$\text{即 } y_D = \frac{2x_W}{1+x_W} \quad (\text{B})$$

(A), (B) 联解得: $x_W = 0.494$, $y_D = 0.662$

对简单蒸馏, 由式 (7-77)

$$\ln \frac{F}{W} = \frac{1}{\alpha - 1} \left[\ln \frac{x_F}{x_2} + \alpha \ln \frac{1 - x_2}{1 - x_F} \right]$$

$$\text{即 } \ln \frac{3}{2} = \frac{1}{2 - 1} \left[\ln \frac{0.55}{x_2} + 2 \ln \frac{1 - x_2}{1 - 0.55} \right]$$

计算得釜中残液组成 $x_2 = 0.483$

馏出液易挥发组分的平均组成为 \bar{x}_D , 用式 (7-79) 求得:

$$\bar{x}_D = \frac{F}{D}x_F - \frac{W}{D}x_2 = 3 \times 0.55 - 2 \times 0.483 = 0.683$$

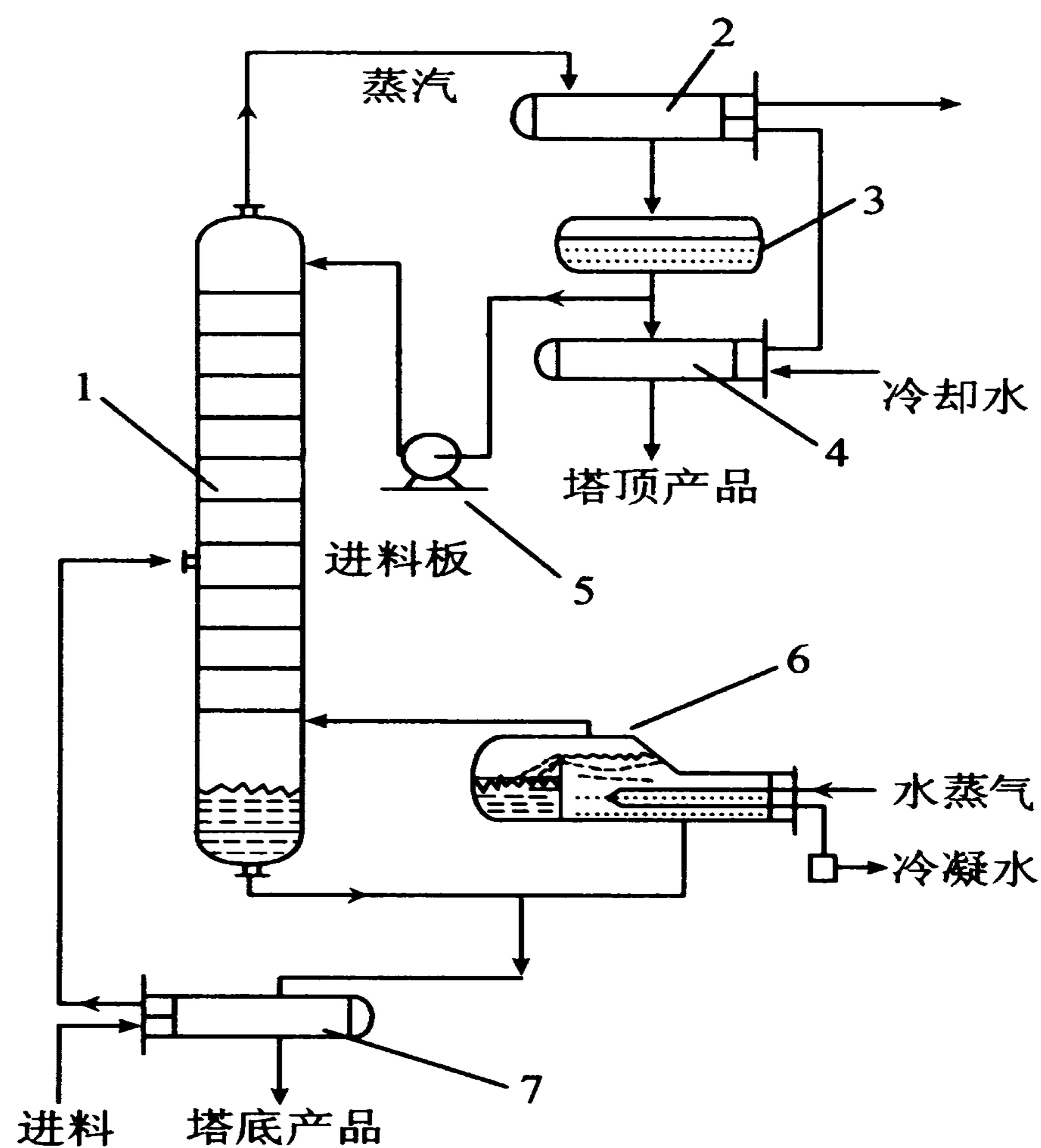
由此可见, 在馏出率相等的条件下, 简单蒸馏所得到的馏出物的浓度高于平衡蒸馏。这是因为平衡蒸馏所得到的全部馏出物皆与残余浓度 ($x_W = 0.494$) 成平衡, 而简单蒸馏所得到的大部分馏出物 (第一阶段得到的馏出物) 是与组成较高的液体成平衡, 只有较小部分 (第二阶段得到的馏出物) 与浓度低于 0.494 的液体成平衡的缘故。由此可见, 平衡蒸馏虽然实现了过程的连续化, 但同时也造成了物料的返混, 其分离效果不如间歇操作的简单蒸馏。

4.2.3 精馏原理

平衡蒸馏与简单蒸馏属于一次部分汽化、冷凝分离过程, 它们只能达到有限的提纯效果。而精馏过程能让混合物多次且同时进行部分汽化与部分冷凝,

达到高纯度的分离目的。为此, 下面将要介绍精馏塔装置和基本原理。

(1) 工业精馏过程 图 7-24 为连续精馏塔。料液经预热自塔的中部某适当位置连续地加入塔内, 塔顶设有冷凝器将塔顶蒸汽冷凝为液体。冷凝液的一部分



1. 精馏塔 2. 全凝器 3. 贮槽 4. 冷却器
5. 回流液泵 6. 再沸器 7. 原料液预热器

图 7-24 连续精馏操作流程

回入塔顶，称为回流液，其余作为塔顶产品（馏出液）连续排出。在塔内上半部（加料位置以上）上升蒸汽和回流液体之间进行着逆流接触和物质传递。塔底部装有再沸器（蒸馏釜）以加热液体产生蒸汽，蒸汽沿塔上升，与下降的液体逆流接触进行物质传递，塔底连续排出部分液体作为塔底产品。

(2) 板式精馏塔塔板上的传质 板式精馏塔内部是由多块塔板组成，每一块塔板主要分3个区即承液区、开孔区、降液区（图7-25），正常操作时，液体在重力作用下自上而下，气体在压差作用下则穿过每层塔板上的开孔区自下而上运动，总体上呈逆流接触传质；而在每一块板上，液体是从上一块塔板流下，经塔板的承液区，横向流经开孔区，与上升的气流传质后，流进该板的降液管，进入下一块板的承液区，所以，在每一块板上，汽液呈错流接触传质状态。

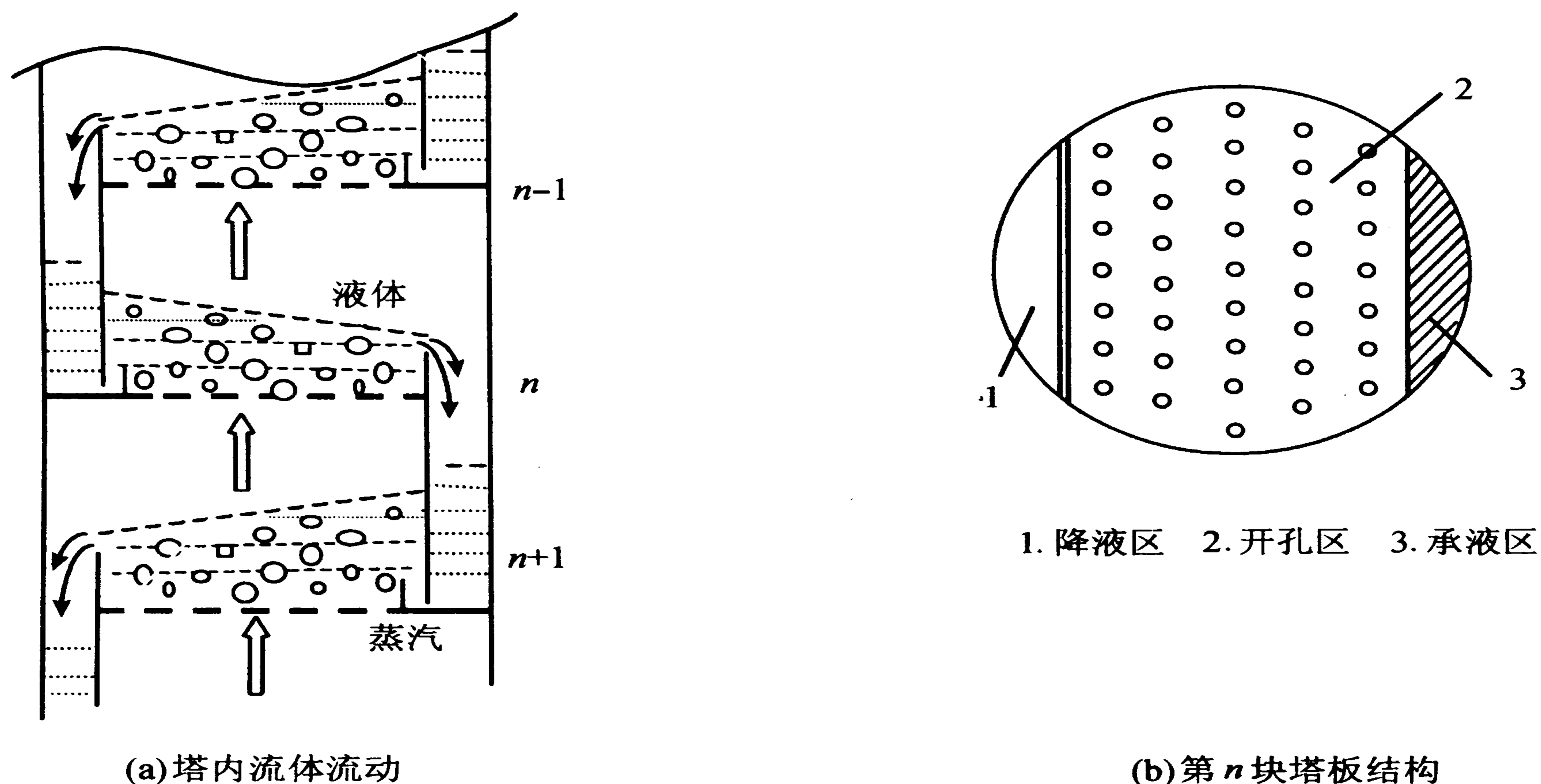
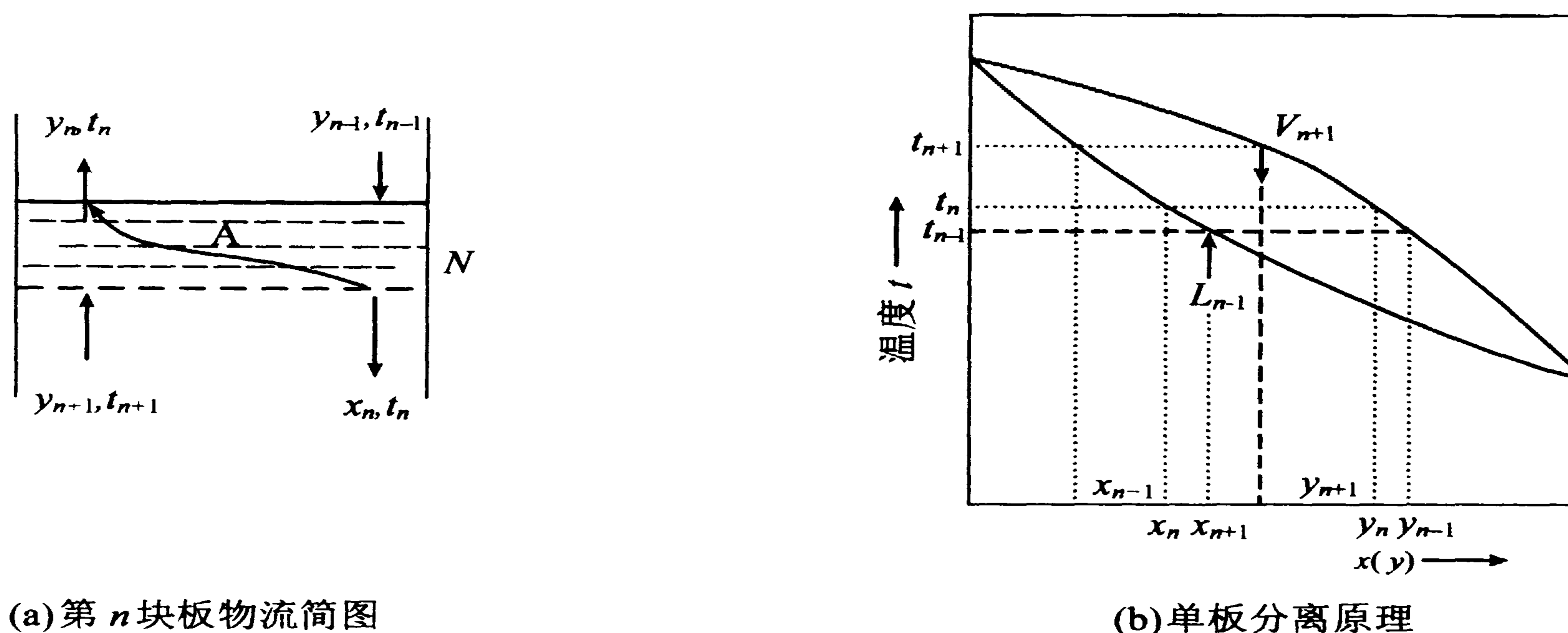


图 7-25 塔内结构示意图

下面分析塔板分离作用的原理，如图7-26所示，若以任意第 n 层塔板为例，其上为 $n-1$ 板，其下为 $n+1$ 板，在第 n 板上由来自第 $n-1$ 板组成为 x_{n-1} 的液体与来自第 $n+1$ 板其组成为 y_{n+1} 的蒸汽接触，由于 x_{n-1} 和 y_{n+1} 不平衡，而且蒸汽的温度 (t_{n+1}) 比液体的温度 (t_{n-1}) 高，因而， y_{n+1} 在第 n 板上部分冷凝使 x_{n-1} 体部分汽化，在第 n 块板上发生热质交换。如果这两股流体密切而又充分地接触，离开塔板的汽—液两相达到平衡（理论板），其汽液平衡组成分别为 y_n 和 x_n 汽相组成 $y_n > y_{n+1}$ ，液相组成 $x_n < x_{n-1}$ 。即每一块塔板所产生的汽

相中易挥发组分的浓度较下一板增加，所产生的液相中易挥发组分的浓度较上一板减少。可见，这一理论块板类似于一次平衡蒸馏的效果，它使得进入该板不平衡的汽液两相，在板上充分接触传质，轻组分从液相向汽相蒸发，重组分从汽相向液相冷凝，使得离开该板的汽相轻组分含量升高，液相轻组分含量降低（即重组分含量升高），达到部分分离的效果。

(a) 第 n 块板物流简图

(b) 单板分离原理

图 7-26 板上传质示意图

而且在工业精馏过程中的许多物系，由液相传递到汽相的轻组分摩尔数与由汽相传递到液相的重组分摩尔数几乎相等。因此，在 n 板上发生的过程可视为热量与质量传递同时发生，且是等分子反向的传递过程。

而离开第 n 块板汽相又是第 $n-1$ 块板的进气，同样，在第 $n-1$ 块板上传质后，上升汽相轻组分进一步提高，板数足够多，在塔顶便可得到纯度较高的轻组分；而离开 n 板的液体流下降至 $n+1$ 板，与 $n+2$ 板上升的蒸汽流接触，进行传热、传质，其中重组分又得到一次增浓。如此逐板向下流动，经过足够多的塔板后，便可在塔底得到比较纯的重组分。

(3) 塔顶蒸汽冷凝回流和塔釜溶液再蒸发是精馏高纯度分离的充分必要条件

根据相平衡原理，要在塔顶得到纯度很高的轻组分产品，就必须有高纯度的液体引入顶部塔板与汽相接触。而这种液体的最方便来源就是使塔顶部分馏出产品返回塔顶，这便是液相回流。液相回流不仅提供了塔内各板上所必需的液流，而且是建立各塔板上的正常浓度分布、维持全塔正常操作所必须的条件。

同样，要在塔底获得较纯的重组分，就应有高纯度重组分的气体流进入塔内最下面塔板。显然，这种蒸汽流只能是将塔底溶液部分汽化得到。汽化这部分液

体所需的热量由塔底加热釜（或称再沸器）供给。釜中产生的蒸汽为塔内各板保持沸腾状态、提供必须的上升蒸汽流创造了条件。

塔顶是高纯度的轻组分产品，塔底是较纯的重组分产物，塔内各板轻组分浓度由上至下逐渐降低。当某块板上的浓度与原料液浓度相等或相近时，原料液就由该板加入。料液中的蒸汽与提馏段上升的蒸汽流汇合，经精馏段各板的增浓，最后在塔顶得到纯度很高的轻组分产品。而料液中的液体则与精馏段下降的液体流汇合，经提馏段各板对其中所含轻组分的提馏作用，最后于塔底得到很纯的重组分产品。

通常将精馏塔的进料以上部分称为精馏段，它起着精制汽相中易挥发组分的作用；而将进料及其以下部分称为提馏段，它起着提浓液相中难挥发组分的作用。显然，只有包含精馏段和提馏段的精馏塔才能将双组分混合物分离成高纯度的两种产品，如果只有精馏段或提馏段，只能得到一种高纯度产品。

从以上分析可以看出，精馏和简单蒸馏或平衡蒸馏的主要区别就在于存在回流（包括塔顶液相回流和塔釜部分汽化的汽相回流），它是两相不断进行物质传递从而实现高纯度分离的充分必要条件，而这种传递和分离的依据则仍然是各组分挥发度的不同。

5 双组分连续精馏塔的计算

工业生产中的蒸馏操作以精馏为主，在多数情况下采用连续精馏。因此，本节着重讨论连续精馏塔的工艺计算。

精馏过程的计算也可以分设计型与操作型两类。现按设计型计算，结合多级逆流操作讨论。

精馏过程设计型计算的内容是根据欲分离的料液量 F (kmol) 与组成 x_F 及指定的分离要求，确定以下诸项：①根据指定的分离要求，计算进、出精馏装置诸物料的量与组成；②选择合适的操作条件：包括回流比（回流液量与馏出液量的比值）、加料状态和操作压强等；③确定精馏塔所需的理论板数和加料位置；④选择精馏塔的类型，确定塔径、塔高及其他塔的结构和操作参数；⑤进行冷凝器和再沸器的设计计算。

本节重点讨论①，②，③项，有关精馏塔的详细结构请参阅相关工程设计手册，本书只做简单介绍。

5.1 理论板的概念及恒摩尔流假定

由于影响精馏过程的因素很多，用数学分析法来进行精馏塔的计算甚为繁复，故对精馏计算进行合理的假设，理论板的概念及恒摩尔流的假定，以简化精馏过程分析与计算。

5.1.1 理论板的概念

所谓理论板，是指在其上汽液两相都充分混合，且传热及传质过程阻力均为零的理想化塔板。因此不论进入理论板的汽、液两相组成如何，离开该板时汽、液两相达到平衡状态，即两相温度相等，组成互成平衡。

实际上，由于板上汽、液两相接触面积和接触时间是有限的，因此在任何形式的塔板上，汽、液两相难以达到平衡状态，即理论板是不存在的。理论板仅用作衡量实际板分离效率的依据和标准。通常在精馏计算中，先求得理论板数，然后利用塔板效率予以修正，即可求得实际板数。

5.1.2 恒摩尔流假定

为了简化描述操作关系的方程式，需要先作如下假定。

(1) 恒摩尔汽化 精馏段内，由每层塔板上升的蒸汽摩尔流量皆相等；提馏段内也是一样。即

$$V_1 = V_2 = \cdots = V_n = V = \text{定值} \quad (7-80)$$

$$V'_1 = V'_2 = \cdots = V'_n = V' = \text{定值} \quad (7-81)$$

式中： V 为精馏段上升的蒸气摩尔流量， kmol/h ； V' 为提馏段上升的蒸气摩尔流量， kmol/h ；下标表示塔板的序号（下同）（注意两段上升的蒸汽摩尔流量不一定相等）。

(2) 恒摩尔液流 精馏段内，由每层塔板溢流的液体摩尔流量相等；提馏段内也是一样。即

$$L_1 = L_2 = \cdots = L_n = L = \text{定值} \quad (7-82)$$

$$L'_1 = L'_2 = \cdots = L'_n = L' = \text{定值} \quad (7-83)$$

式中： L 为精馏段下流的液体摩尔流量， kmol/h ； L' 为提馏段下流的液体摩尔

流量, kmol/h; 两段下降液体的摩尔流量不一定相等。

恒摩尔气流和恒摩尔液流总称为恒摩尔流假设。汽液两相接触时, 若有 1 kmol 蒸汽冷凝能使 1 kmol 的液体汽化, 这时汽液流符合恒摩尔流假定。

如基本符合下述条件, 则在很多情况下上述两项假定与实际情况很接近。①各组分的摩尔汽化焓相等。②汽液接触时因温度不同而交换的显热可以忽略。③保温良好, 塔的热损失可以忽略不计。

本节讨论将以理论板和恒摩尔流假定为基础。

5.2 物料衡算与热量衡算

5.2.1 全塔物料衡算

为了求出馏出液、釜液流量可作全塔的物料衡算。

如图 7-27 所示, 由于是连续稳定操作, 故进料流量必等于出料流量。对虚线围成的全塔物料衡算得:

$$F = D + W \quad (7-84)$$

对全塔易挥发组分的物料衡算得:

$$Fx_F = Dx_D + Wx_w \quad (7-85)$$

式中: F 为原料流量, kmol/h; D 为塔顶产品 (馏出液) 流量, kmol/h; W 为塔底产品 (釜液) 流量, kmol/h; x_F 为原料中易挥发组分的摩尔分数; x_D 为馏出液中易挥发组分的摩尔分数; x_w 为釜液中易挥发组分的摩尔分数。

式 (7-84) 和式 (7-85) 中有进料、塔顶产品和塔底产品的流量和组成 6 个量, 若已知其中 4 个, 则可求出另外 2 个。设计计算时一般进料流量及组成已知, 馏出液组成及釜液组成是工艺所要求的, 因此, 从以上两式就可求出馏出液及釜液流量。

$$D = \frac{x_F - x_w}{x_D - x_w} F \quad (7-86)$$

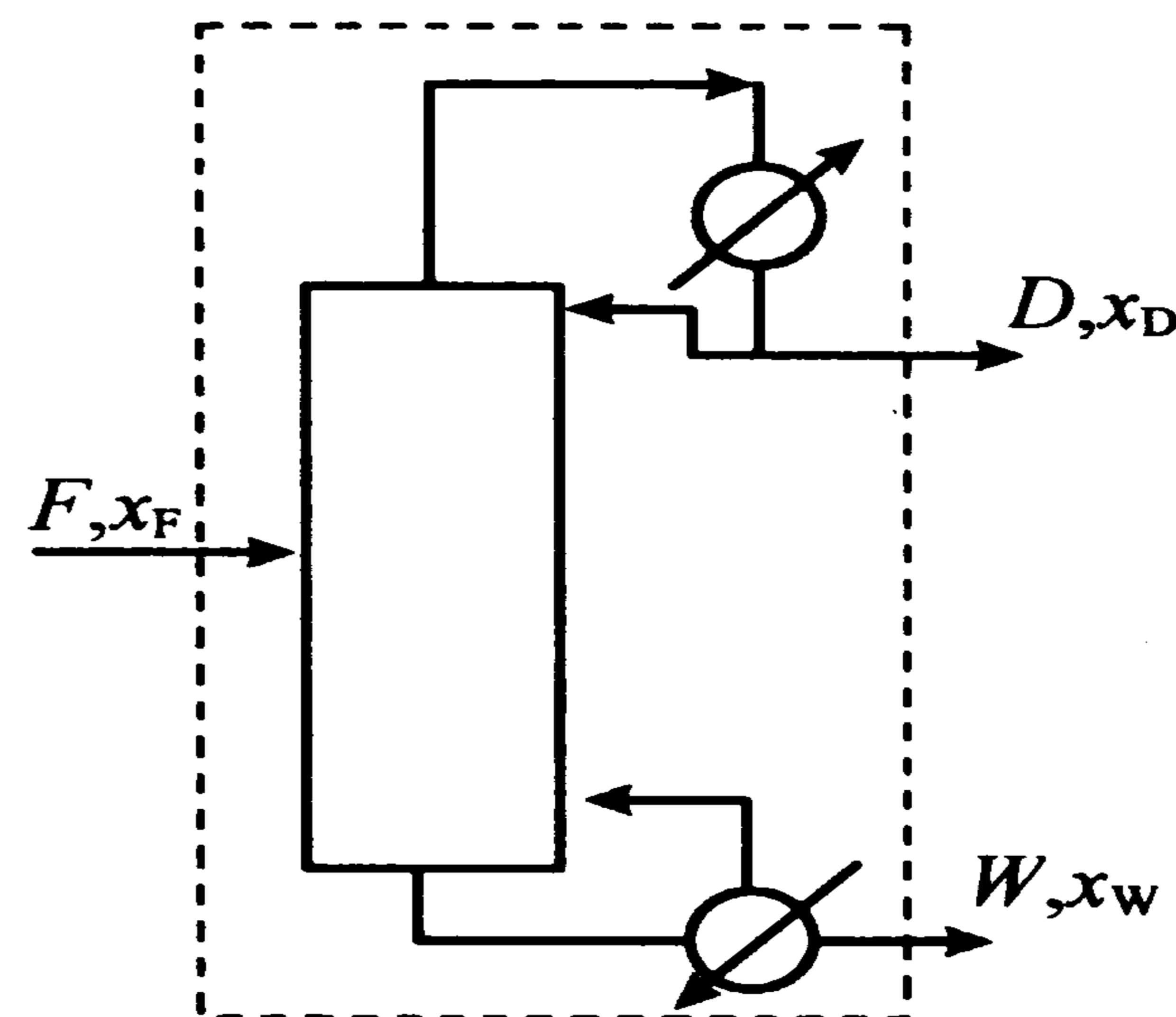


图 7-27 全塔物料衡算

$$W = \frac{x_D - x_F}{x_D - x_W} F \quad (7-87)$$

对精馏过程所要求的分离程度除用成品的组成表示外，有时还用回收率表示。回收率是指回收了原料中易挥发（或难挥发）组分的百分数。如塔顶易挥发组分的回收率 η

$$\eta = \frac{Dx_D}{Fx_F} \times 100\% \quad (7-88)$$

塔底难挥发组分的回收率 η

$$\eta = \frac{W(1-x_W)}{F(1-x_F)} \times 100\% \quad (7-88a)$$

5.2.2 进料板及进料热状态参数

组成一定的原料液可在常温下加入塔内，也可以预热至一定温度，甚至部分或全部汽化的状态入塔内。原入塔时温度或状态称为加料的热状态。进料的热状态有以下5种情况：过冷液体、饱和（泡点）液体、汽液混合物、饱和蒸汽和过热蒸汽。加料的热状态不同，精馏段与提馏段两相流量的差别也不同。下面通过对进料板的物料衡算、热量衡算来具体分析。图7-28是进料板的物流示意图，基于恒摩尔流的假定，对图中虚线划定的范围进行衡算得：

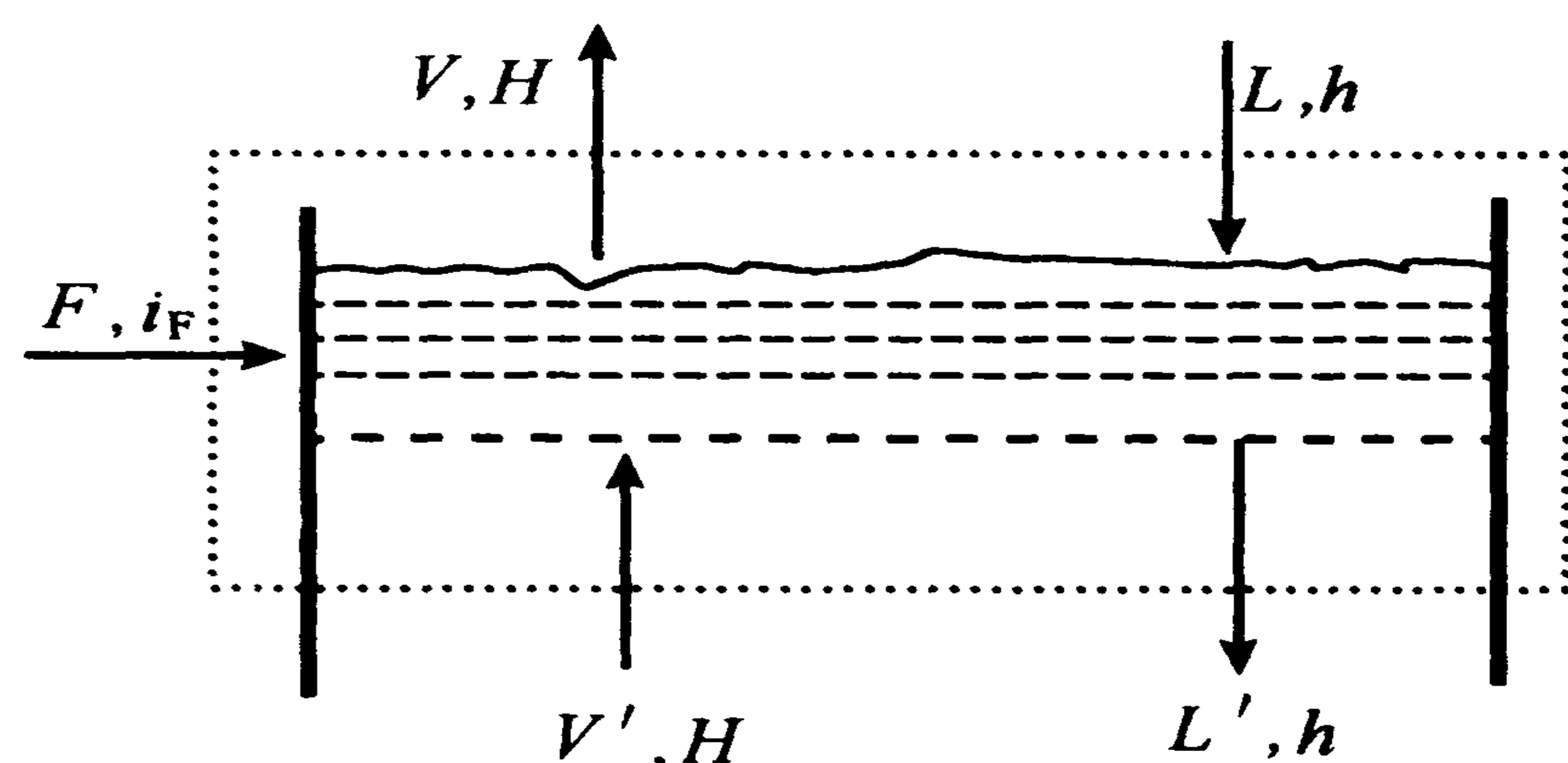


图7-28 进料板的物料与热量衡算

$$F + L + V' = V + L'$$

$$V - V' = F - (L' - L) \quad (7-89)$$

再作加料板的热量衡算得：

$$Fi_F + V'H + Lh = VH + L'h$$

$$(V - V')H = Fi_F - (L' - L)h \quad (7-90)$$

式中： i_F 为进料摩尔焓，kJ/kmol； H 为蒸汽的摩尔焓，kJ/kmol； h 为下降液体的摩尔焓，kJ/kmol。

将式 (7-89) 代入式 (7-90) 可得

$$\frac{H - i_F}{H - h} = \frac{L' - L}{F}$$

令 $q = \frac{H - i_F}{H - h} = \frac{L' - L}{F}$ (7-91)

即 $q = \frac{\text{每千摩尔进料变为饱和蒸汽所需热量}}{\text{进料的千摩尔汽化潜热 } r} = \frac{H - i_F}{r}$

显然, q 值标志着进料的热状态, 故 q 称为进料的热状态参数。已知进料的组成和热状态, 亦即给定 H , r 和 i_F , 即可求得 q 值。基于摩尔汽化潜热相近, 式中的 r 可近似以任一组分的千摩尔汽化潜热计, 而用进料的摩尔平均汽化潜热就更为接近实际情况。

另外, 由式 (7-91) 右端可得:

$$L' = L + qF \quad (7-92)$$

$$V' = V - (1 - q)F = V + (q - 1)F \quad (7-93)$$

当 q 值及进料流率 F 给定时, 若已知精馏段的流率, 即可计算提馏段的流率; 反之亦然。表 7-7 给出了 5 种不同进料热状态时的 q 值范围以及两段流率之间的关系。

表 7-7 进料热状态及精馏段、提馏段的汽、液流量关系

进料热状态	i_F 范围	q 值范围	精馏段、提馏段的汽液流量关系	
过冷液体	$i_F < h$	> 1	$L' > L + F$	$V' > V$
饱和液体	$i_F = h$	1	$L' = L + F$	$V' = V$
汽液混合物	$H > i_F > h$	0~1	$L' > L$	$V' < V$
饱和蒸汽	$i_F = h$	0	$L' = L$	$V' = V - F$
过热蒸汽	$i_F > h$	< 0	$L' < L$	$V' < V - F$

由表 7-7 可以看出: 在进料流率和精馏段汽液相流率一定条件下, 过冷液体进料时, 提馏段的汽、液相流率都比其余几种进料时相对较大, 这是由于冷料将在进料板上被加热至泡点, 它要求提馏段多上升一部分蒸汽以提供热量; 而过热蒸汽进料时情况正好相反, 它使得进料板上的部分液体汽化而产生一部分蒸汽, 因而提馏段的汽、液相流率均相对较小。

5.3 操作线方程

5.3.1 精馏段操作线方程式

连续精馏塔的精馏段与提馏段之间，因有原料不断引入塔中，故两段的操作关系有所不同。先推导精馏段操作关系。

为讨论问题的方便，一般规定塔板序号按从塔顶到塔釜依次排列即 1, 2, 3…… N ，而不同块板上的汽液相组成、温度等物理量则以离开的相应板的序号为下标加以区别。以图 7-29 第 n 块板为例，进入该板的液相是离开第 $n-1$ 块板的液相，故进入第 n 块板的液相组成应表示为 x_{n-1} ，而进入第 n 块板的汽相来自第 y_{n+1} 块板，其组成应为 y_{n+1} ，其他依次类推。

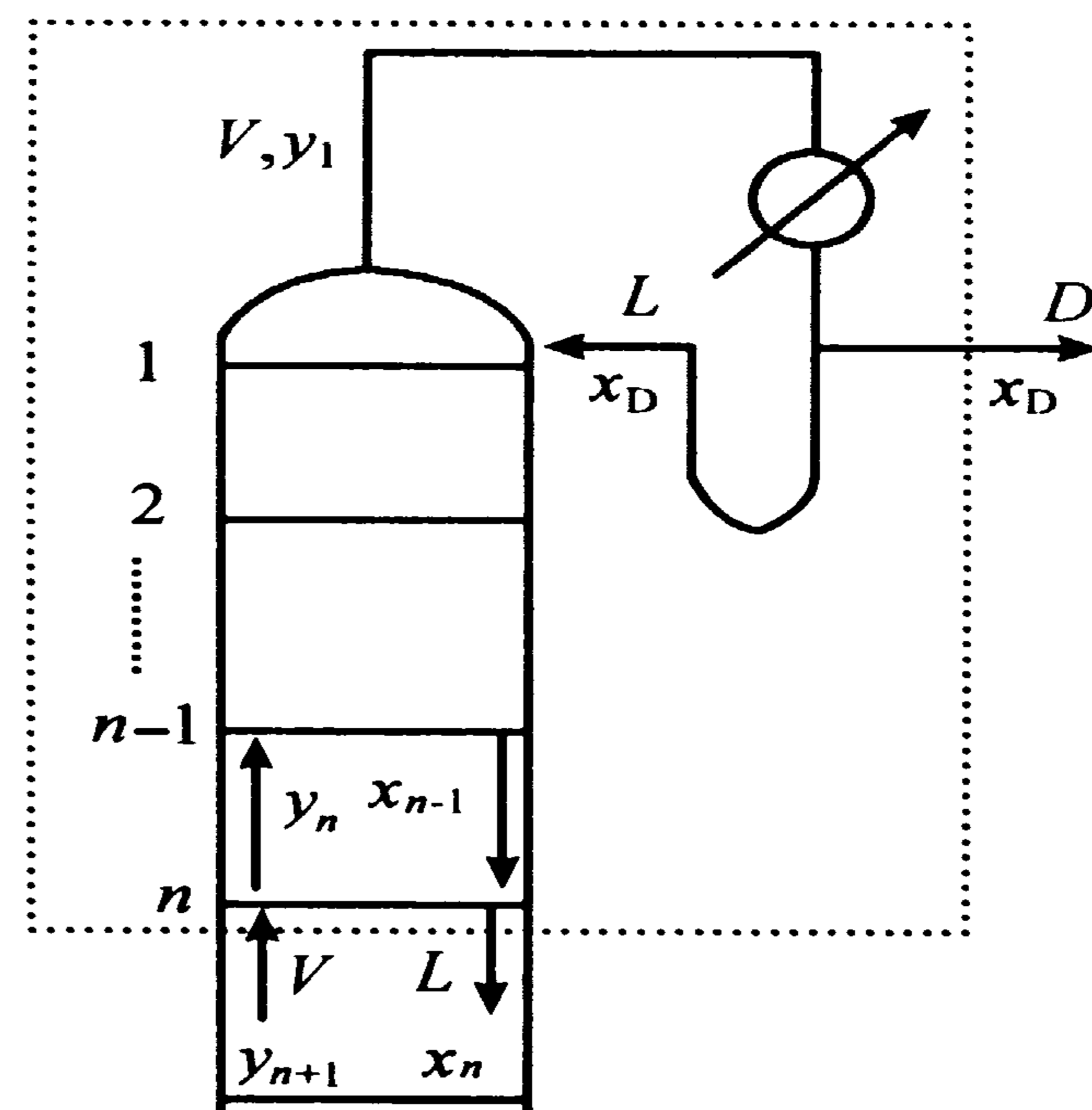


图 7-29 精馏段物料衡算

对图 7-29 中虚线所划定的范围作物料衡算：

由总的物料衡算得

$$V = L + D \quad (7-94)$$

由易挥发组分的物料衡算得

$$Vy_{n+1} = Lx_n + Dx_D \quad (7-95)$$

式中： V 为精馏段内每块塔板上升的蒸汽量， kmol/h ； L 为精馏段内每块塔板下降的液体量， kmol/h ； D 为馏出液流量， kmol/h ； y_{n+1} 为从精馏段第 $n+1$ 板上升的蒸汽中易挥发组分的摩尔分数； x_D 为馏出液中的易挥发组分的摩尔分数； x_n 为从精馏段第 n 板下降的液体中易挥发组分的摩尔分数。

将式 (7-94) 代入式 (7-95) 可得

$$y_{n+1} = \frac{L}{V}x_n + \frac{D}{V}x_D \quad (7-96)$$

$$= \frac{L}{L+D}x_n + \frac{D}{L+D}x_D \quad (7-97)$$

上式右边两项的分子、分母除以馏出液流量 D ，并令

$$R = \frac{L}{D} \quad (7-98)$$

R 称为回流比，以后将详细讨论。则得

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{x_D}{R+1} \quad (7-99)$$

式 (7-99) 称为精馏段操作线方程。它表达了在一定的操作条件下，从任一块 (第 n 层) 下流的液体组成 x_n 和与此相邻的下一塔板 (第 $n+1$ 层) 上升的蒸汽组成之间的关系。

塔顶的蒸汽在冷凝器中全部冷凝为液体，称此冷凝器为全凝器，冷凝液在泡点温度下部分回流入塔，称为泡点回流。在馏出液恒定时，回流流量由式 (7-88) 决定。即

$$L = R \cdot D \quad (7-100)$$

对全凝器作物料衡算

$$V = L + D = (R + 1) D \quad (7-101)$$

可知精馏段下降液量及上升蒸汽量均取决于回流比 R 。

5.3.2 提馏段操作线方程

按图 7-30 中虚线所划定的范围 (包括提馏段中第 m 块塔板以下的塔段及再沸器在内)，作总物料衡算

$$V' = L' - W \quad (7-102)$$

作易挥发组分的物料衡算：

$$V' y_{m+1} = L' x_m - W x_w \quad (7-103)$$

式中： L' 为提馏段中每块塔板下降的液体流量， kmol/h ； V' 为提馏段中每块塔板上升的蒸汽流量， kmol/h ； x_m 为提馏段第 m 块塔板下降液体中易挥发组分的摩尔分数； y_{m+1} 为提馏段第 $m+1$ 块塔板上升的蒸汽中易挥发组分的摩尔分数。

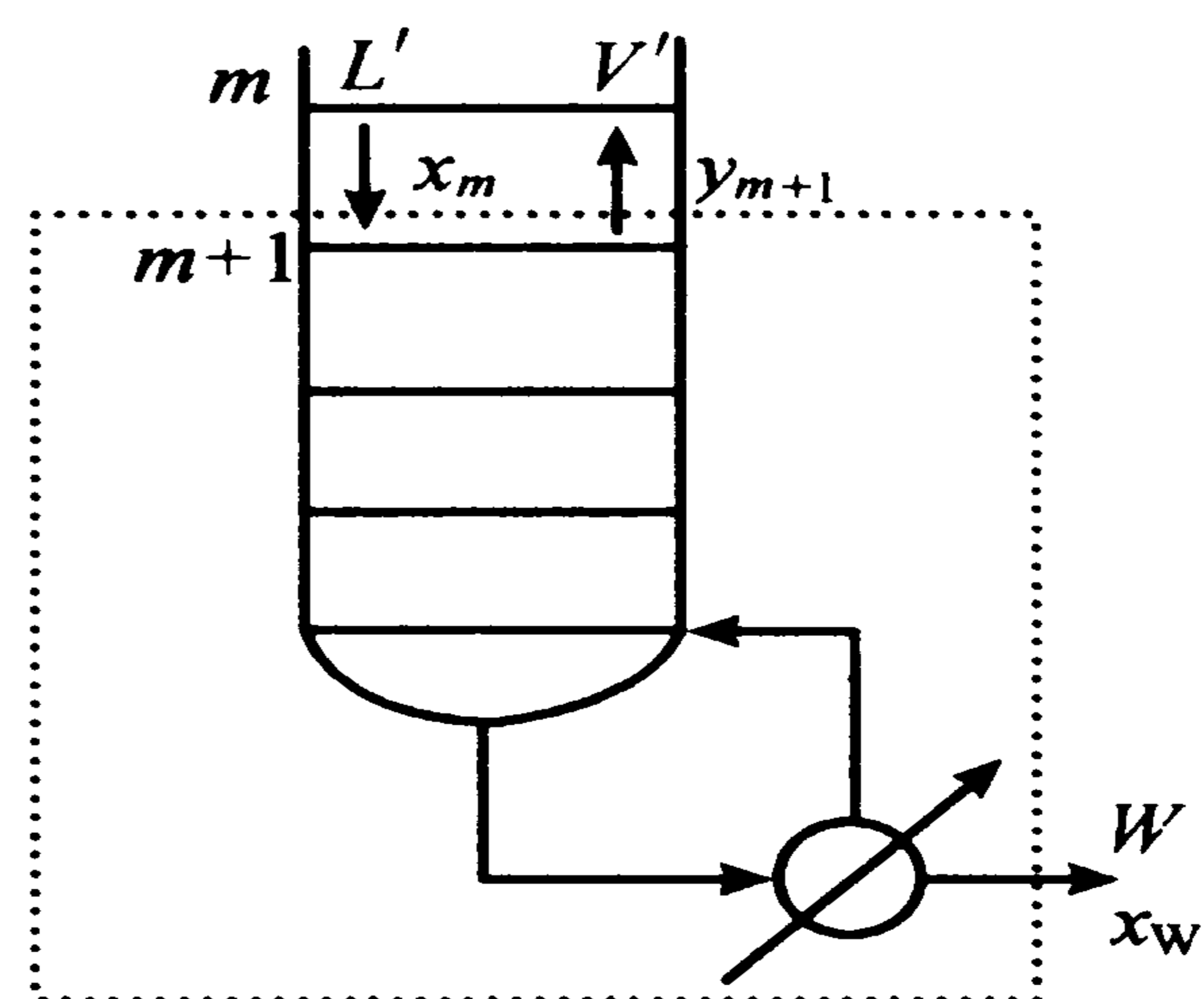


图 7-30 提馏段物料衡算

由式 (7-103) 可得

$$y_{m+1} = \frac{L'}{V'} x_m - \frac{W}{V'} x_W \quad (7-104)$$

将式 (7-102) 代入式 (7-94), 可得

$$y_{m+1} = \frac{L'}{L' - W} x_m - \frac{W}{L' - W} x_W \quad (7-105)$$

式 (7-104) 或式 (7-105) 称为提馏段操作线方程。此式表达了在一定操作条件下, 提馏段内自任一块塔板 (第 m 板) 下降的液体组成 x_m 和与此相邻的下一塔板 (第 $m+1$ 板) 上升的蒸汽组成 y_{m+1} 之间的关系。

5.3.3 操作方程的图示与 q 线

若分离要求 x_D , x_W 和进料的各参数 F , x_F , q 已知, 并选定了回流比 R , 则操作方程的图形可方便地在 $x-y$ 图上画出。

由式 (7-99) 可知: 精馏段操作方程的图形为一直线, 称为精馏段操作线, 其斜率为 $\frac{R}{R+1}$, 在 y 轴上的截距为 $\frac{x_D}{R+1}$; 又当 $x = x_D$ 时, $y = x_D$, 故该直线过对角线上的点 $D (x_D, x_D)$ 。由上述任两个条件, 即可画得精馏段操作线如图 7-31 的直线 DK 。

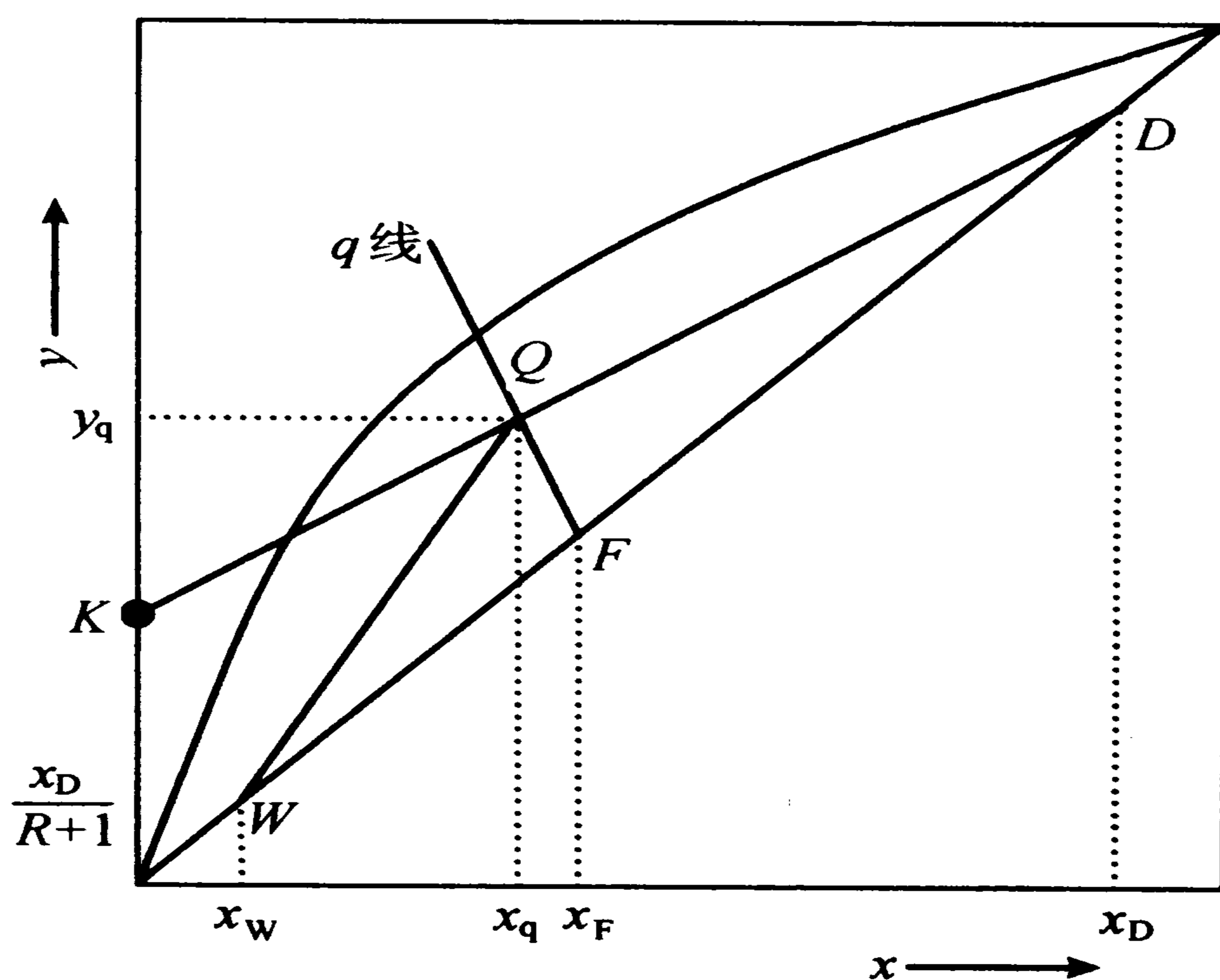


图 7-31 操作方程的图示

由全塔物料衡算式 (7-86), (7-87) 可知, 当 F, x_F, x_D, x_W 已知时, D 和 W 可求, L 可由 R 的定义式求得, 故提馏段操作方程, 式 (7-105) 的图形亦为一直线, 称为提馏段操作线, 其斜率为 $\frac{L'}{L' - W} = \frac{L + qF}{L + qF - W}$, 由式 (7-105) 知, 当 $x = x_W$ 时, $y = x_W$, 故该直线过对角线上的点 $W (x_W, x_W)$ 。其操作线如图 7-31 的直线 QW 所示。

原则上说, 提馏线操作线用上述方法即可作出, 但在实际应用中通常通过 q 线方程画提馏线操作线比较方便。 q 线方程为精馏段操作线与提馏段操作线交点 (Q 点) 轨迹的方程, 则它既服从式 (7-96) 同时又遵循式 (7-104), 这时两式变量相同, 略去变量的上下标, 则

$$Vy = Lx + Dx_D \quad (A)$$

$$V'y = L'x - Wx_W \quad (B)$$

用 (B) 减去 (A) 得

$$(V' - V)y = (L' - L)x - (Wx_W + Dx_D) \quad (C)$$

将 $V' - V = (q - 1)F$ 及 $L' - L = qF$ 代入式 (C)

$$(q - 1)Fy = qFx - Fx_F$$

$$\text{整理得 } y = \frac{q}{q - 1}x - \frac{x_F}{q - 1} \quad (7-106)$$

式 (7-106) 称为 q 线方程或进料方程, 在一定进料热状态下该式亦为直线方程式, 当 $x = x_F$ 时, 由式 (7-106) 得 $y = x_F$, 即在图 7-31 对角线上的 F 点。

从 F 点作斜率为 $\frac{q}{q - 1}$ 的直线, 即图中的 FQ 线。

由于 q 线的引出, 简化了提馏段操作线的绘制。过坐标为 $x = y = x_F$ 的 F 点作斜率为 $\frac{q}{q - 1}$ 的直线即 q 线。 q 线与精馏段操作线相交于 Q 点, 联结 Q 点和 W 点 ($x = y = x_W$) 的直线 QW , 即为提馏段操作线。

图 7-32 则表示 5 种进料热状态参数 q 时的 q 线及相应的提馏段操作线。由图 7-32 可看出: 在相同回流比 R 下, 各种 q 值并不改变精馏段操作线的位置, 但却明显地改变了提馏段操作线的位置。 q 值愈小, 提馏操作线的斜率愈大。

[例 7-10] 用一常压精馏塔分离含轻组分 A 为 0.44 (摩尔分率, 下同) 的混合溶液, 料液流量 1 000 kmol/h, 要求塔顶产品 A 含量 0.97 以上, 塔底产品 A 含量小于 0.03, 采用回流比 $R = 3$, 泡点进料, 求: ①塔顶、塔釜产品流量及精馏段、提馏段的汽、液量。②若进料状态改为 20℃ 冷液, 问精馏段、提馏

段的汽、液量各变为多少?

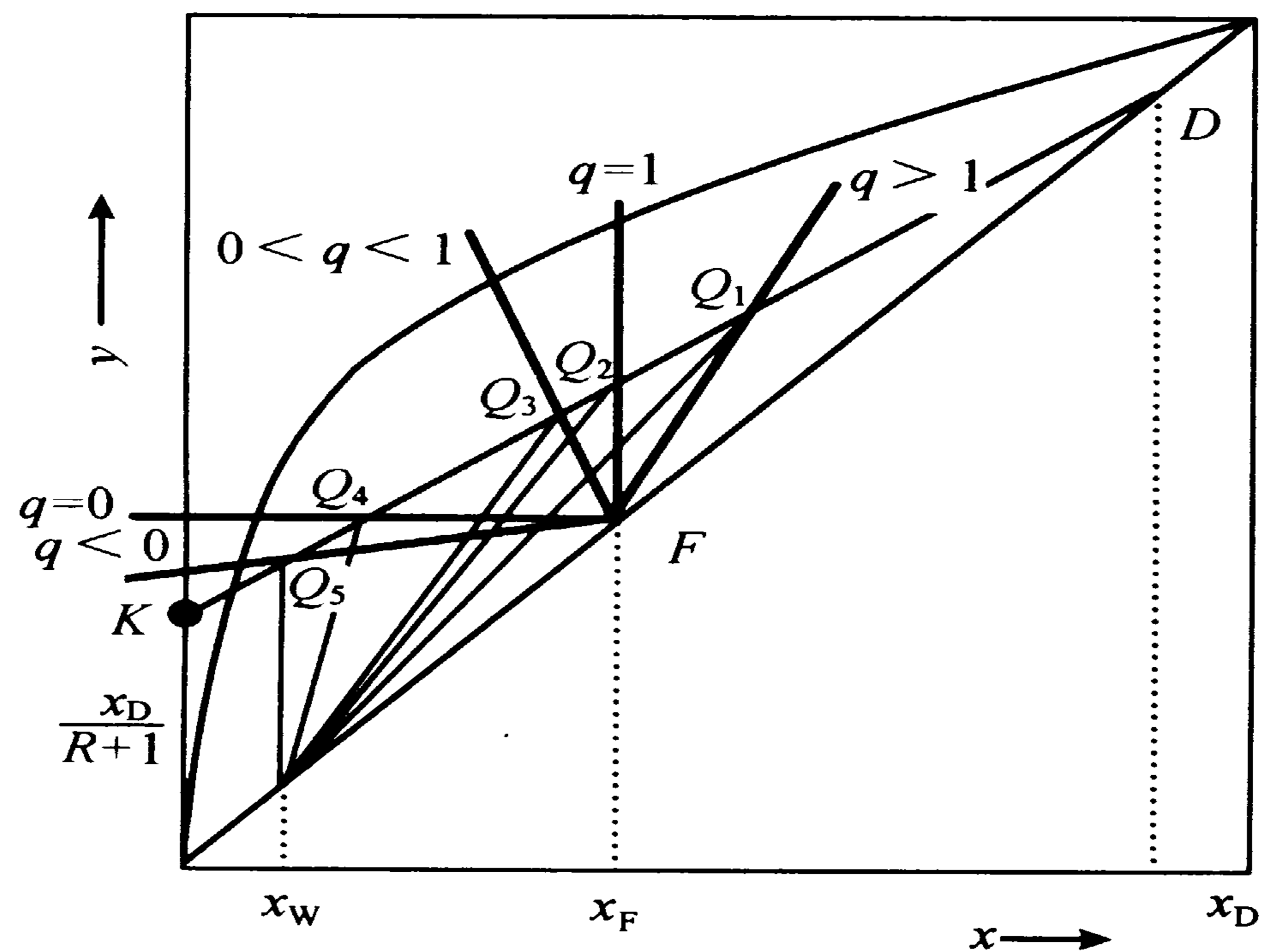


图 7-32 不同进料状态的 q 线及对提馏段操作线的影响

已知料液的泡点为 94°C ，混合液的平均比热为 $158.2 \text{ kJ}/(\text{kmol}\cdot\text{K})$ ，汽化潜热为 $33\ 100 \text{ kJ}/\text{kmol}$ 。

解：①由总物衡式 (7-84) 和轻组分衡算式 (7-85) 得：

$$D = \frac{x_F - x_W}{x_D - x_W} F = \frac{0.44 - 0.03}{0.96 - 0.03} \times 1\ 000 = 441 \quad (\text{kmol}/\text{h})$$

$$W = F - D = 1\ 000 - 441 = 559 \quad (\text{kmol}/\text{h})$$

则精馏段汽相流量 $V = (1 + R)D = 4 \times 441 = 1\ 764 \quad (\text{kmol}/\text{h})$

精馏段液相流量 $L = RD = 3 \times 441 = 1\ 323 \quad (\text{kmol}/\text{h})$

而 $q = 1$

提馏段汽相流量 $V' = V - (1 - q)F = V = 1\ 764 \quad (\text{kmol}/\text{h})$

提馏段液相流量 $L' = L + qF = V + F = 1\ 323 + 1\ 000 = 2\ 323 \quad (\text{kmol}/\text{h})$

②若进料状态改为 20°C 冷液, 则(7-91)可得:

$$q = 1 + \frac{c_p(t_b - t_F)}{r} = 1 + \frac{158.2(94 - 20)}{33\ 100} = 1.353\ 8$$

$$V' = V - (1 - q)F = 1\ 764 - (1 - 1.353\ 8) \times 1\ 000 = 2\ 118 \quad (\text{kmol}/\text{h})$$

$$L' = L + qF = 1\ 323 + 1.353\ 8 \times 1\ 000 = 2\ 677 \quad (\text{kmol}/\text{h})$$

V, L 不变

5.4 理论板的确定与实际板的讨论

5.4.1 理论板的确定

利用汽、液两相的平衡关系和操作关系（操作线方程式）可求出所需要的理论板数，其方法有逐板法和图解法，现分述如下。

(1) 逐板计算法 用前述的相平衡方程和操作方程，逐板计算各块塔板的汽、液相组成，从而求得所需的理论塔板数，这一方法，称为逐板计算法。通常从塔顶（亦可从塔底）开始计算，具体步骤如下述。

设塔顶为全凝器，泡点回流。参阅图 7-33。从最上层第一块理论板上升的蒸汽进入冷凝器中全部被冷凝，所以馏出液的组成与第一板蒸汽的组成相等，

$$\text{即 } y_1 = x_D \quad (7-107)$$

离开第一板的液体组成 x_1 应与 y_1 成平衡，可由相平衡方程式 (7-67) 求得。即

$$y_1 = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1) x_1}$$

由第二层理论板上升的蒸汽组成 y_2 与 x_1 的关系由精馏段操作线方程式 (7-99) 决定，即

$$y_2 = \frac{R}{R+1} x_1 + \frac{x_D}{R+1}$$

x_2 与 y_2 平衡，……依此类推，当计算得 $x_n < x_q$ （对饱和液体进料 $x_q = x_F$ ）时，说明该板（第 n 层）已是加料板，应属于提馏段。计算过程中每使用一次平衡关系，表示需要一层理论板，精馏段需要 $n-1$ 层理论板。

用同样方法，可求得提馏段所需的理论板数。所不同的是从加料板开始往下

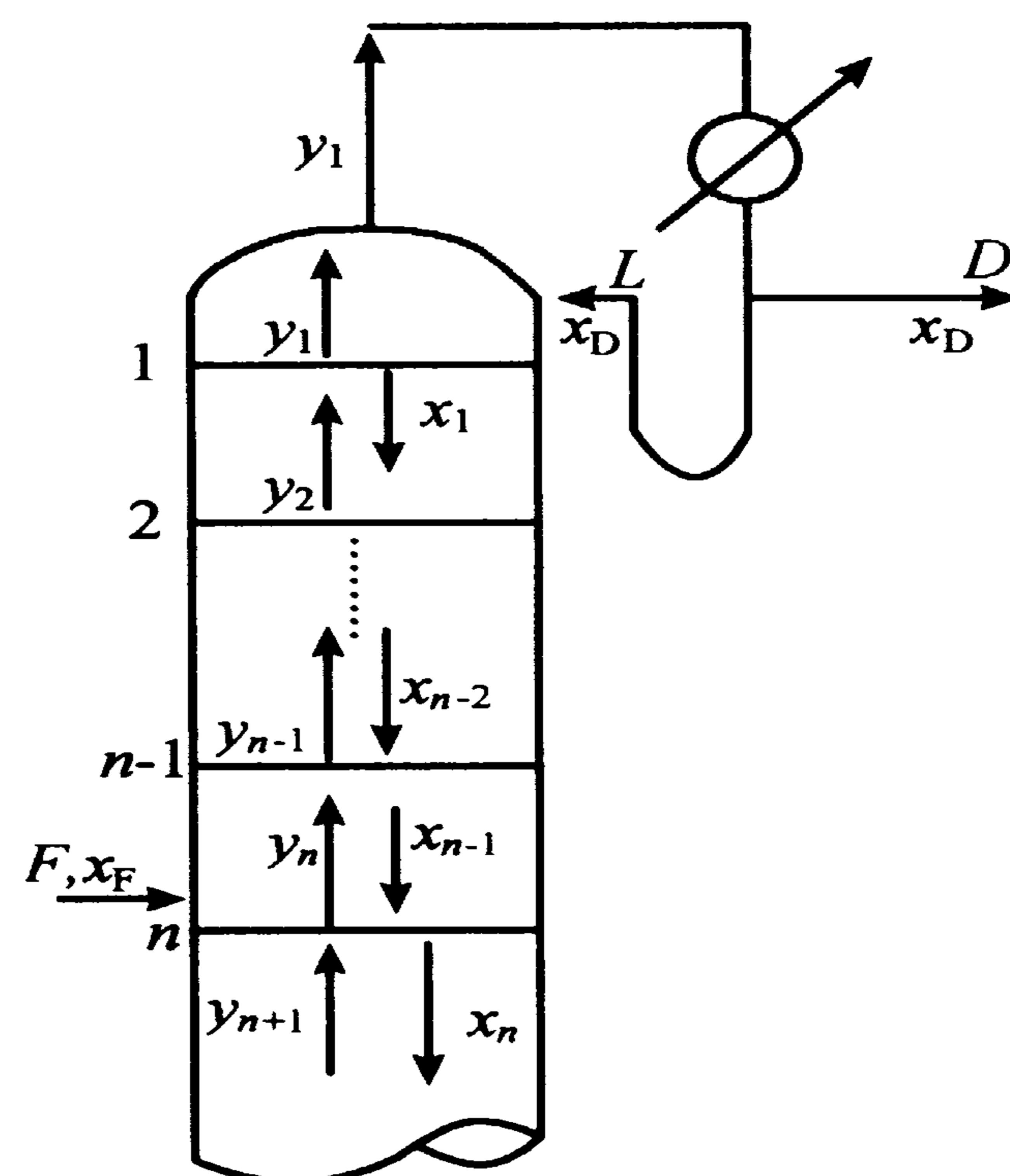


图 7-33 逐板计算法示意图

计算，改用提馏段操作线方程式 (7-105)。继续利用平衡关系和操作线方程，一直计算到液相组成 $x_m < x_w$ 为止。对于间接加热的再沸器，离开它的汽液两相达到平衡，是一块实际塔板，也相当于最后一层理论板。所以提馏段所需的理论板数应为计算中使用平衡关系的次数减 1。

用逐板法计算理论板数比较准确，并且同时能得出每块板上汽液两相组成，但是这种方法显得比较繁琐，特别是在板数比较多的情况下，手算更有不便之处。当然，在计算机应用日趋广泛的情况下，逐板法的应用必将越来越广泛。用图解方法，可以使计算过程大为简化。

(2) 图解法 图解法计算精馏塔的理论板数和逐板法一样，也是应用汽液相平衡关系和操作线方程式，只是把平衡关系和操作线方程式描绘在 $y-x$ 图上，使数学运算简化为图解过程。两者并无本质区别，只是形式不同而已。

图解法中以直角梯级法最常用，此法由 McCabe 与 Thiele 提出，故称为 M-T 法。其具体做法先按 5.3.3 所述方法在 $y-x$ 图上做出精馏段操作线、 q 线和提馏段操作线，如图 7-34 所示。然后从 D 点 ($x=y=x_D$) 开始，在精馏段操作线与平衡线之间作水平线及垂直线构成直角梯级，当梯级跨过 Q 点时，则改在提馏段操作线与平衡线间作直角梯级，直至梯级的水平线达到或跨过 W 点为止。

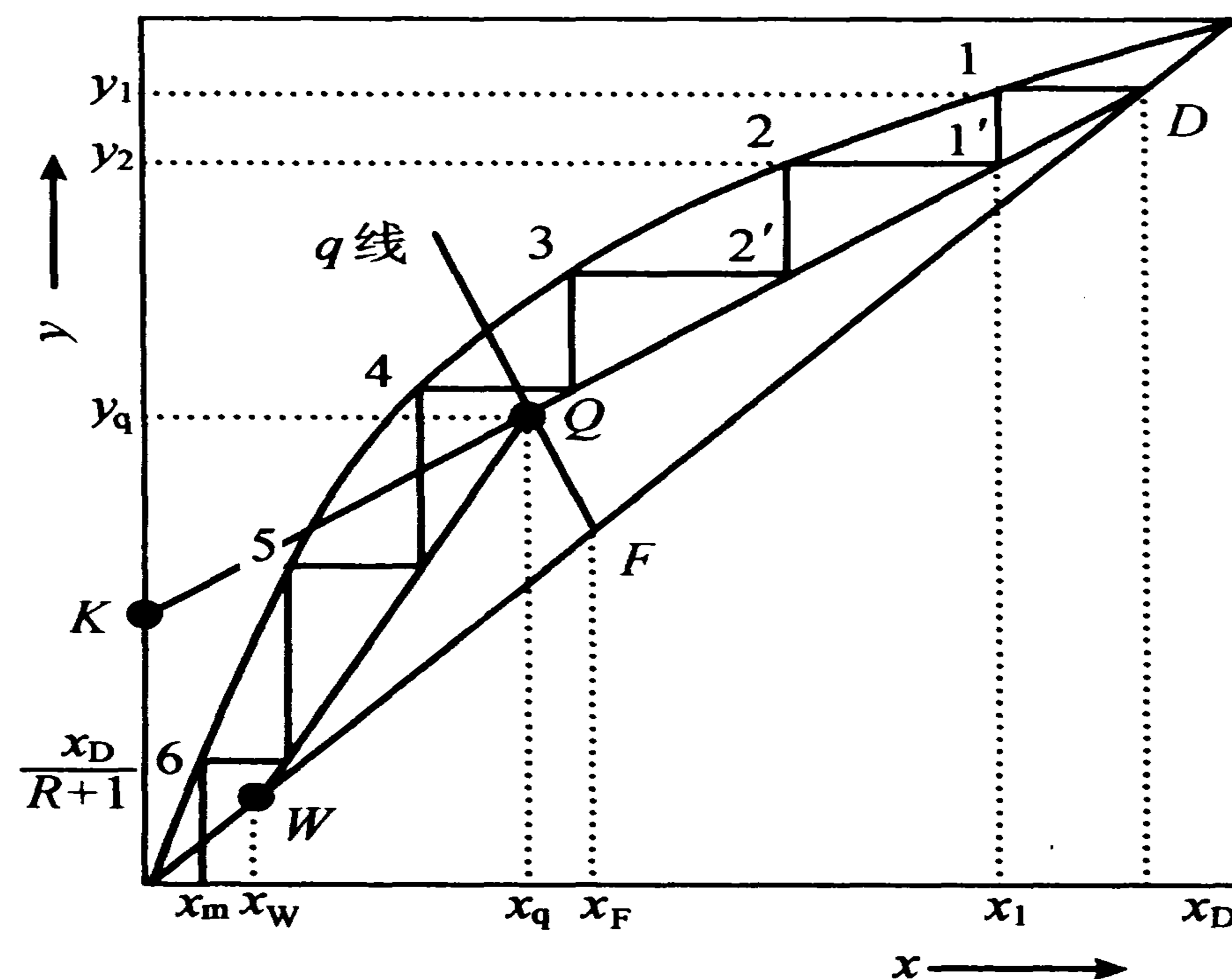


图 7-34 理论板的图解法示意图

所作的每一个直角梯级代表一块理论板，这结合逐板计算分析是不难理解的。在图 7-34 中，由 D 点开始，引水平线与平衡线相交于点 1，1 点表示汽相

浓度 y_1 ，与液相浓度 x_1 互成平衡，相当于逐板计算中使用一次平衡关系由 y_1 求 x_1 ，因此代表一块理论板，表示第一块理论板上升蒸汽组成 y_1 与下降液体组成 x_1 。再自 1 点引垂直线与操作线相交于 1' 点，1' 点表示离开第一板的液相浓度 x_1 与来自下一板（第 2 板）的汽相浓度 y_2 之间的关系（即操作线所表示的关系），相当于逐板计算法中利用一次操作线方程式由 x_1 求 y_2 。所以水平线 1D 表示经第一板后液相组成自 x_D 减小 x_1 ，垂直线 11' 表示经第 1 层板后汽相组成自 y_2 提高到 y_1 。 x_1 及 y_1 分别为离开第一层理论板的汽液相组成，且对应于平衡线上的点 1。1 点或梯级 D11' 代表一层理论板。依次类推，每个梯级或它在平衡线上的顶点都代表一层理论板。顶点上的 x 与 y 值即该板上的液相与汽相组成。

图 7-34 中梯级总数为 6。第 4 层跨过 4 点，即第 4 层为加料板，精馏段共 3 层，在提馏段中，除去再沸器相当的一块理论板，则提馏段的理论板数为 $3 - 1 = 2$ 。

5.4.2 最佳进料位置

在自上而下的逐板计算中存在一个加料板位置的确定问题。在计算过程中，跨过加料板由精馏段进入提馏段在计算中的表现是以提馏段操作线方程式代替精馏段操作线方程式，在图解法中表现为改换操作线。问题是如何选择加料板位置可使所需要的总理论板数最少。

图 7-35 上加料板位置选择为第 4 块，当用 x_4 求 y_5 时改用提馏段操作线。如果第 4 块板上不加料，则由精馏段操作线方程式求取 y_5 。不难看出

出，原第 5 块板位置变成 5' 后，使该板的提浓程度减少，使塔釜达到同样的 x_w 所需要的理论塔板数有所增加，说明加料过晚传质效率不高。反之，当加料板选在第 3 块，即由 x_3 求 y_4 时改用提馏段操作线，同样可以看出，原第 4 块板位置变成 4'' 后，使该板的提浓程度减少，说明加料过早传质效率也不是最佳。故最佳加料位置应该在该板的液相组成 x 等于或略低于 x_q 。

从传质学来理解，塔内的传质就是分离各组分，对塔体系而言，外来的加料应该选择在其组成与塔内汽液相接近的位置加入，这样对塔内传质的不利影响最小，如果在其他任何位置加入，都将造成与塔内汽液相组成的不一致，即引起塔

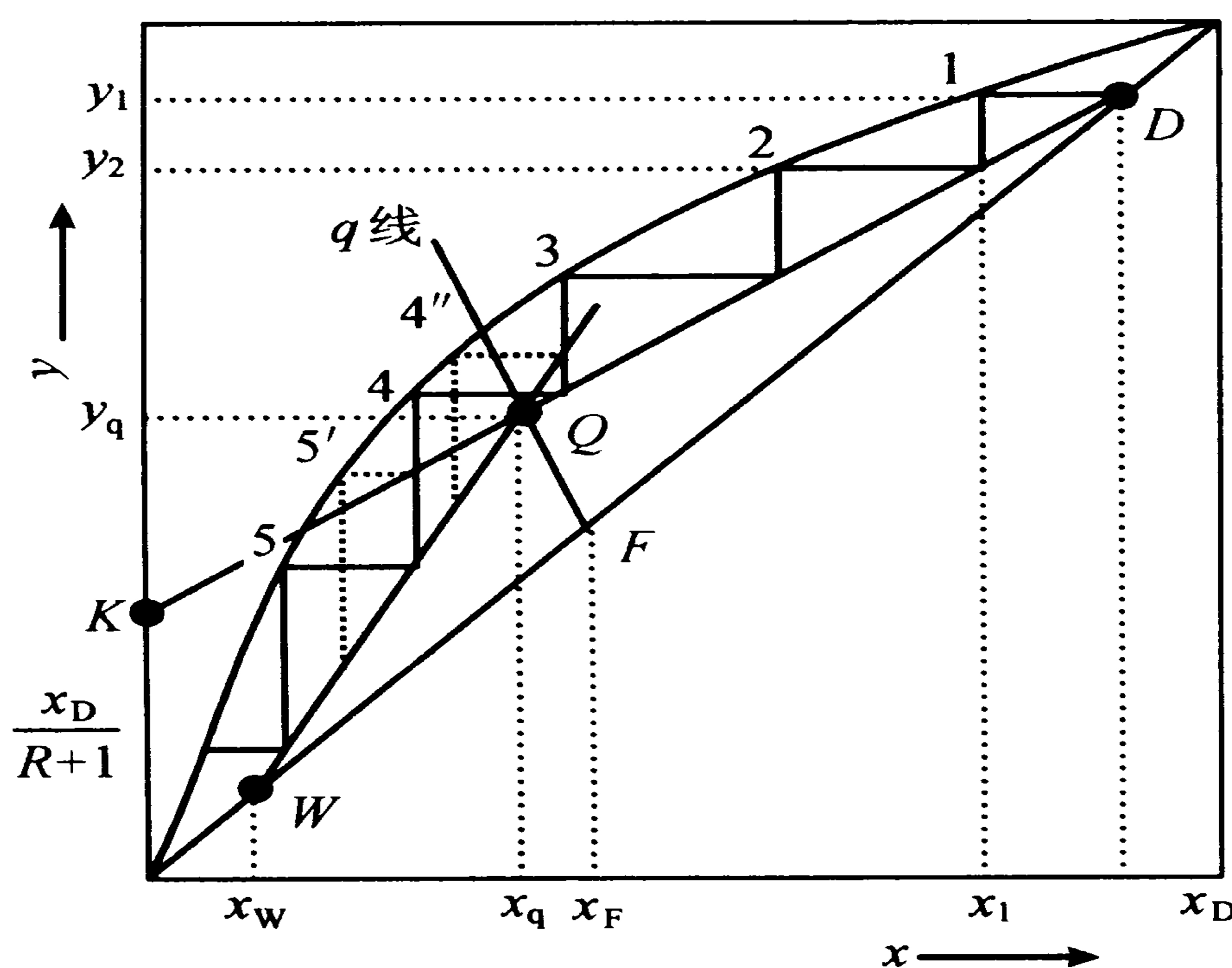


图 7-35 操作方程的图示

内各组分的组成在空间上的“返混”，导致分离效率的降低。

5.4.3 板效率与实际板数

前述理论板是指离开该板的汽、液两相达到平衡状态。实际上，由于各种因素影响，如物系的性质（粘度、密度、表面张力、相对挥发度等），塔板结构，操作因素（液速等）；汽、液两相在经过一块实际塔板后往往不能达到平衡，即每块实际塔板的分离能力并不及理论板，故完成某一指定的分离任务，所需的塔板数将比理论板数多，通常用板效率来表示理论板与实际板的差异。有总板效率、单板效率、湿板效率、点效率之分。下面介绍总板效率和单板效率。

(1) 总板效率 E_T 精馏塔的理论板数 N （塔釜是一块理论塔板，故不含塔釜的一块）与实际塔板数 N_p 之比称为总板效率。

$$E_T = \frac{N}{N_p} \quad (7-108)$$

E_T 表示全塔各层塔板的平均效率，恒小于 1，可查工程设计手册根据经验公式或经验关联图估算。

(2) 单板效率 单板效率常常又称默弗里（Murphree）板效率。它是以汽相（或液相）经过实际塔板的组成变化值与经过理论板时的组成变化值之比表示的。如图 7-36 所示。

以汽相表示的第 n 块的单板效率 $E_{mv,n}$

$$E_{mv,n} = \frac{\text{实际板的汽相增浓值}}{\text{理论板的汽相增浓值}}$$

即

$$E_{mv,n} = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}} \quad (7-109)$$

则以液相表示的第 n 块的单板效率 $E_{ml,n}$ 为

$$E_{ml,n} = \frac{x_{n-1} - x_n}{x_{n-1} - x_n^*} \quad (7-110)$$

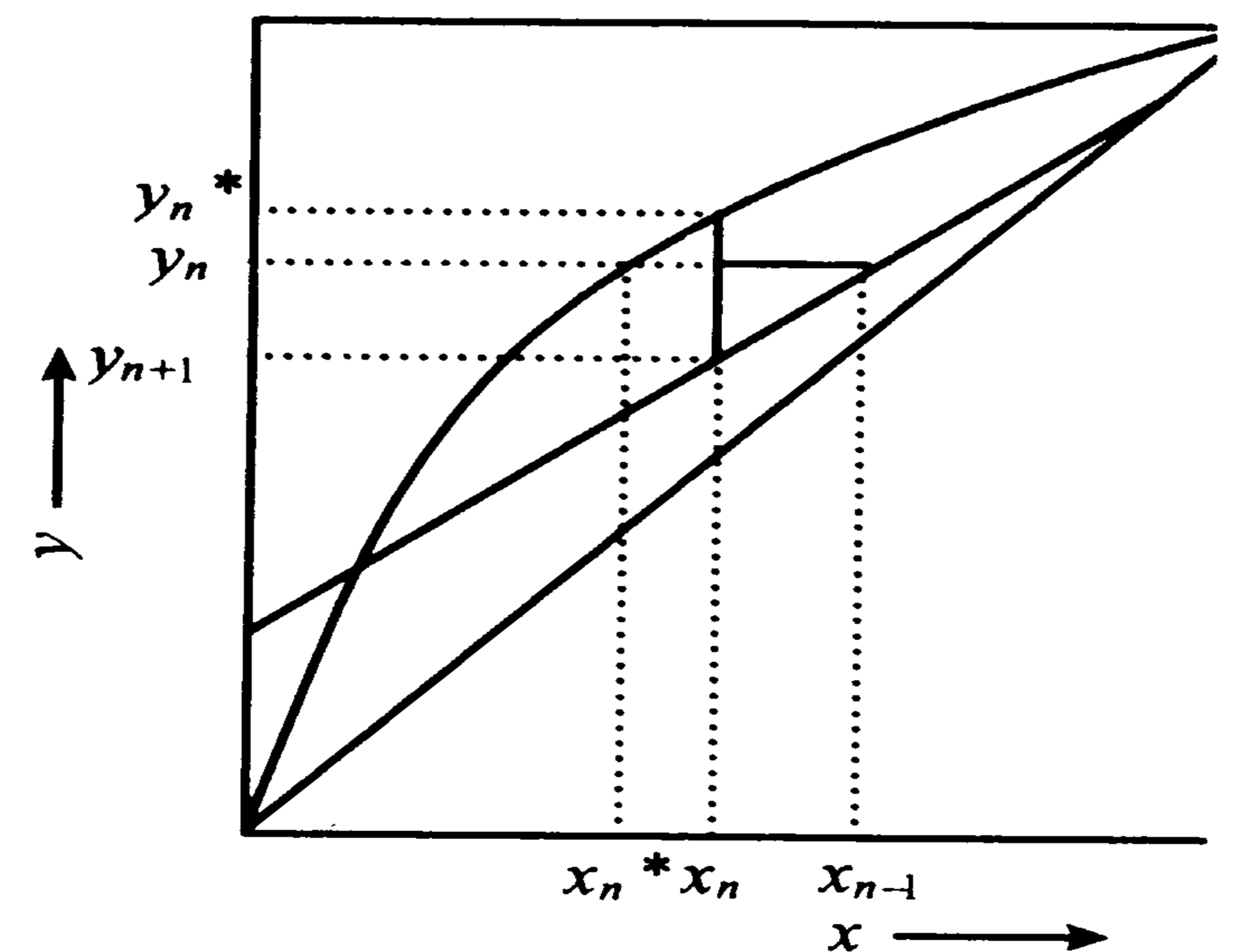


图 7-36 单板效率示意图

式中： y_{n+1} 、 y_n 为进入和离开 n 板的汽相组成； y_n^* 为与板上液相组成 x_n 成平衡的汽相组成； x_{n-1} 、 x_n 为进入和离开 n 板的液相组成； x_n^* 为与 y_n 成平衡的液相组成。

5.5 回流比的影响与选择

精馏过程区别于简单蒸馏就在于它有回流，回流对精馏塔的操作与设计都有重要影响。增大回流比，精馏段操作线的截距减小，操作线离平衡越远，每一梯级的线段及水平线段都增长，说明每层理论板的分离程度加大，为完成一定分离任务所需的理论板数就会减少。但是增大回流比又导致冷凝器、再沸器负荷增大，操作费用增加，且回流比过大，塔内汽液相流量增加，势必造成塔径增加，设备费增加，因而回流比的大小涉及经济问题。既应考虑工艺上的要求，又应考虑设备费用（板数多少及冷凝器、再沸器传热面积大小）和操作费用来选择适宜回流比。

以下所论的回流是指塔顶蒸汽冷凝为泡点下的液体回流至塔内，常称为泡点回流。泡点回流时由冷凝器到精馏塔的外回流与塔内的内回流是相等的。

5.5.1 全回流与最少理论板数

若塔顶上升之蒸汽冷凝后全部回流至塔内称为全回流。

全回流时塔顶产品 $D=0$ ，不向塔内进料， $F=0$ ，也不取出塔底产品， $W=0$ 。因而无精馏段和提馏段之分了。

全回流时回流比 $R=L/D=L/0=\infty$ ，是回流比的最大值。

精馏段操作线（则全塔操作线）的斜率

$\frac{R}{R+1}=1$ ， D 在 y 轴上的截距 $\frac{x_D}{R+1}=0$ ，操作线与 $y-x$ 图上的对角线重合。即

$$y_{n+1} = x_n$$

在操作线与平衡线间绘直角梯级，其跨度最大，所需的理论板数最少，以 N_{\min} 表示，如图 7-37 所示。

全回流时的理论塔板数可按前述逐板计算或图解法确定，对于理想溶液，也可以从下述芬斯克（Fenske）方程计算而得，其公式推导如下：

参照图 7-37，离开任意层理论塔板 n 的汽相平衡关系可相对挥发度 α 表

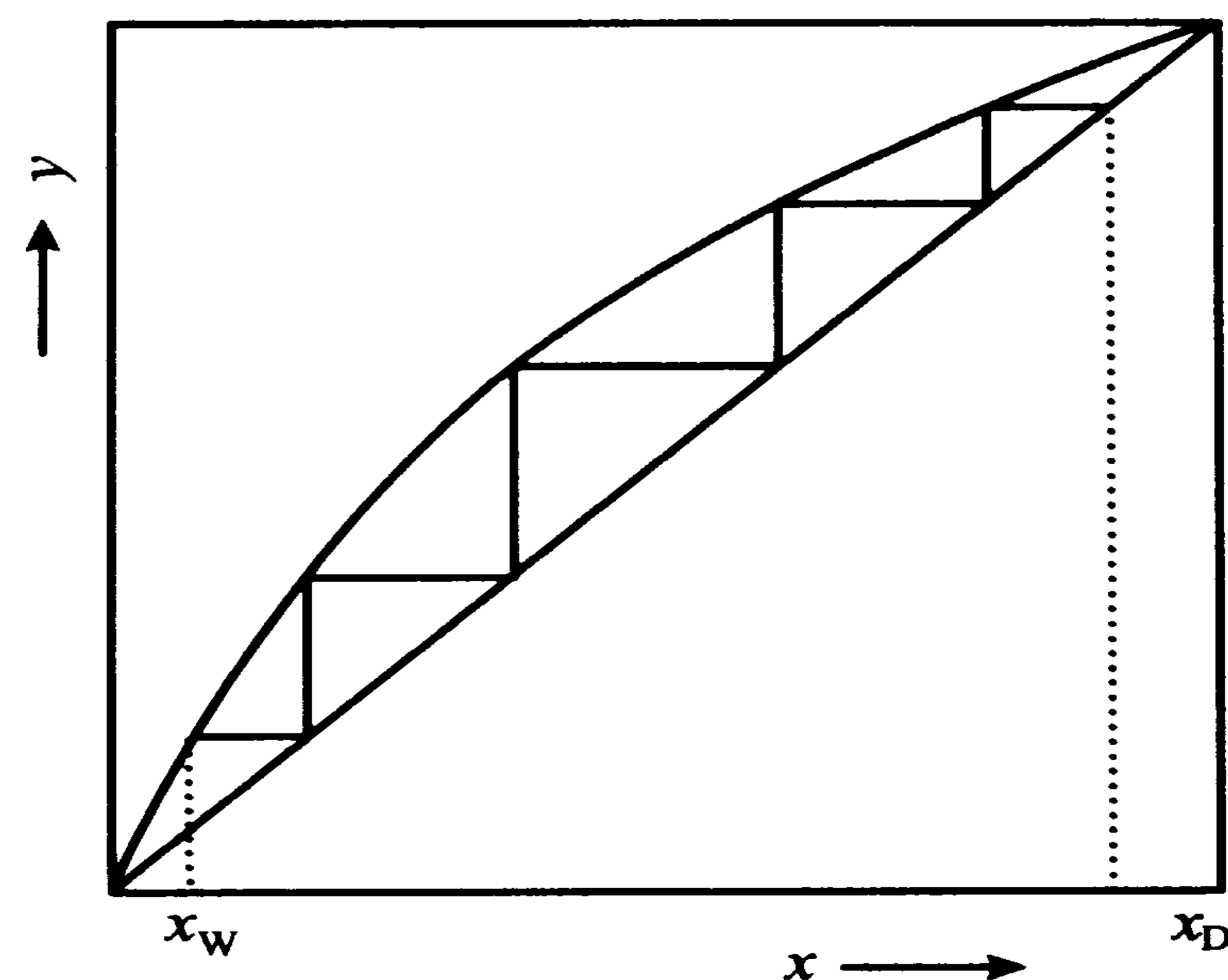


图 7-37 操作方程的图示

示为

$$\frac{y_n}{1-y_n} = \alpha_n \frac{x_n}{1-x_n}$$

全回流时，操作线与对角线重合，有

$$y_n = x_{n-1}$$

用上二式可求得下列全回流时的关系式。

$$\begin{aligned} \frac{x_D}{1-x_D} &= \frac{y_1}{1-y_1} = \alpha_1 \frac{x_1}{1-x_1} = \alpha_1 \frac{y_2}{1-y_2} = \alpha_1 \left(\alpha_2 \frac{x_2}{1-x_2} \right) = \alpha_1 \alpha_2 \frac{x_2}{1-x_2} = \\ &\cdots = \alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_N \alpha_{N+1} \frac{x_{n+1}}{1-x_{n+1}} \end{aligned} \quad (\text{A})$$

再沸器为第 $n+1$ 层理论板。则有 $x_{n+1} = x_W$, $\alpha_{n+1} = \alpha_W$ 。相对挥发度 α 随溶液组成有变化，若取平均相对挥发度 $\bar{\alpha}$ 代替各板上的相对挥发度，

$$\text{则} \quad \bar{\alpha} = \sqrt[n+1]{\alpha_1 \alpha_2 \cdots \alpha_n \alpha_W}$$

当塔顶、塔底的相对挥发度相差不大时，可近似取 α_1 与 α_W 的几何平均值。

$$\bar{\alpha} = \sqrt{\alpha_1 \alpha_W} \quad (7-111)$$

则 (A) 式可写成

$$\frac{x_D}{1-x_D} = \bar{\alpha}^{n+1} \left(\frac{x_W}{1-x_W} \right) \quad (7-112)$$

用 N_{\min} 表示全回流时所需的最少理论板数（不包括再沸器），并将上式两边取对数，整理得

$$N_{\min} + 1 = \frac{\log \left[\left(\frac{x_D}{1-x_D} \right) \left(\frac{1-x_W}{x_W} \right) \right]}{\log \bar{\alpha}} \quad (7-113)$$

式中： N_{\min} 为全回流时所需的最少理论板数（不包括再沸器）； $\bar{\alpha}$ 为全塔平均相对挥发度。

(7-113) 式称为芬斯克公式，用来计算全回流下采用全凝器时的最少理论板数。若将式中的 x_W 换成进料组成 x_F ， α 取为塔顶和进料处的平均值，则该式也可用以计算精馏段的最少理论板数及加料板位置。

全回流操作只用于精馏塔的开工、调试和实验研究中，特别是在传质设备的性能对比中。

5.5.2 最小回流比

回流比减小，两操作线向平衡线移动，达到指定分离程度 (x_D 、 x_W) 所需的理论板数增多。当回流比减到某一数值时，两操作线交点 q [图 7-38 (a)] 点落在平衡线上，在平衡线与操作线间绘梯级，需要无穷多的梯级才能达到 q 点。相应的回流比称为最小回流比，以 R_{\min} 表示。对于一定的分离要求， R_{\min} 是回流比的最小值。

在 q 点上下各板（进料板上下区域）汽液两相组成基本不变化，即无增浓作用，点 q 称为夹紧点。这个区域称为恒浓区（或称为挟紧区）。

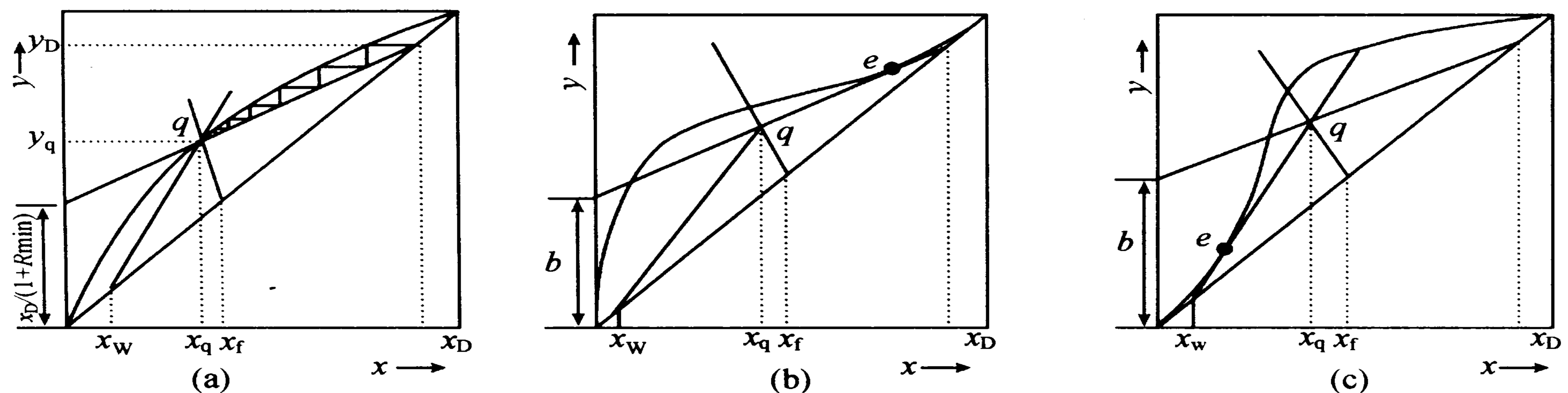


图 7-38 最小回流比的图示

设 q 点的坐标为 (x_q, y_q) ，则由精馏段操作线方程式 (7-99) 的斜率或截距可求得 R_{\min} ，即

$$\frac{R_{\min}}{R_{\min} + 1} = \frac{y_D - y_q}{x_D - x_q} \quad (7-114)$$

整理得

$$R_{\min} = \frac{x_D - y_q}{y_q - x_q} \quad (7-115)$$

对规则的相平衡曲线，夹紧点 q 在平衡线上， x_q 与 y_q 满足相平衡关系式。若读数取截距的数值为 b 值，有

$$b = \frac{x_D}{1 + R_{\min}} \quad (7-116)$$

$$R_{\min} = \frac{X_D}{b} - 1 \quad (7-116a)$$

最小回流比 R_{\min} 与平衡线的形状有关。当平衡线不规则时，还可遇到图 7-38 (b) (c) 所示的两种情形，当操作线与曲线相切于 e 点时，在 e 点处已出现恒浓区，相应的回流比即为最小回流比 R_{\min} 。用式 (7-115) 计算 R_{\min} 时， q 点不在平衡线上，是切线与 q 线的交点， x_q, y_q 不是汽液两相的平衡浓度，其值由 $y-x$ 图读得；也可读精馏段操作线的截距，用式 (7-116a) 计算。

5.5.3 适宜回流比

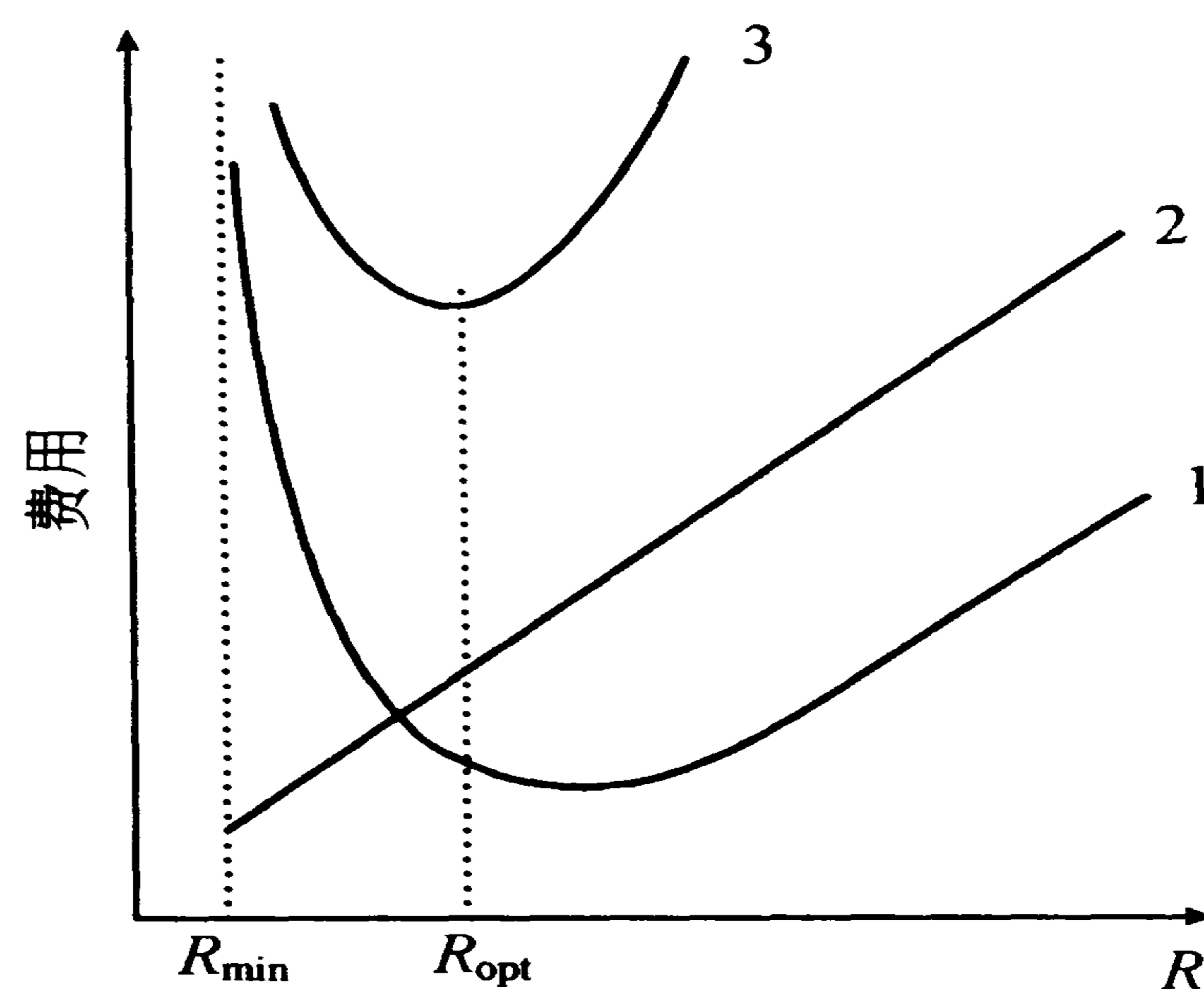
前面介绍了全回流时的回流比 ($R = \infty$) 是回流比的最大值，最小回流比 R_{\min} 为回流比的最小值。那么，在实际设计时，回流比 R 在 R_{\min} 与 $R = \infty$ 之间取多大为适宜呢？这要从精馏过程的设备费用与操作费用两方面考虑来确定。设备费用与操作费用之和为最低时的回流比，称为适宜回流比。

精馏过程的设备主要有精馏塔、再沸器和冷凝器。

当回流比最小时，塔板数为无穷大，故设备费为无穷大。当其稍大于 R_{\min} 时，塔板数便从无穷多锐减到某一值，塔的设备费随之锐减。当 R 继续增加时，塔板数固然仍随之减少，但已较缓慢。另一方面，由于 R 的增加，上升蒸汽量随之增加，从而使塔径、蒸馏釜、冷凝器等尺寸相应增大，故其增加到某一数值以后，设备费用又回升，如图 7-39 中曲线 1 所示。

精馏过程的操作费用主要包括再沸器加热介质和冷凝器冷却介质的费用。当回流比增加时，加热介质和冷却介质消耗量随之增加，使操作费用相应增加，如图 7-39 中曲线 2 所示。

总费用是设备费用与操作费用之和，它与 R 的大致关系如图 7-39 中曲线 3 所示。曲线 3 的最低点对应的 R ，即为适宜回流比。在精馏设计中，通常采用由实践总结出来的适宜回流比范围为



1. 设备费 2. 操作费 3. 总费用

图 7-39 适宜回流比的确定

$$R_{\text{opt}} = (1.2 \sim 2.0) R_{\text{min}} \quad (7-117)$$

对于难分离的物系， R 应取得更大些。

以上分析主要是从设计角度考虑的。生产中却是另一种情况，设备都已安装好，即理论塔板数固定。若原料的组成、热状态均为定值，倘若加大回流比操作，这时操作线更接近对角线。所需理论板数减少，而塔内理论板数显得比需要的多了，因而产品纯度会有所提高；反之，减少回流比操作，情形正好与上述相反，产品纯度会有所降低。所以在生产中把调节回流比当做保持产品纯度的一种手段。

[例 7-11] 某混合物在一常压连续精馏塔进行分离。进料中轻组分 A 含量为 0.4 (mol 分率，下同) 流量为 100 kmol/h，要求塔顶馏出液中含 A 为 0.9，A 的回收率不低于 0.9。泡点进料，取回流比为最小回流比的 1.5 倍，塔釜间接蒸汽加热，且知系统的相对挥发度为 $\alpha = 2.5$ 。试求：①塔顶产品量 D ，塔底产品量 W 及组成 x_w ；②最小回流比；③精馏段和提馏段操作线方程；④操作时，若第一块板下降的液体中含苯 0.82，求该板的汽相默弗里板效率 E_{mv} ；⑤设计时，若改用饱和蒸汽进料，仍用 (3) 中所用回流比所需理论板数为多少？

$$\text{解：(1) } \eta = \frac{Dx_D}{Fx_f} = \frac{D \times 0.9}{100 \times 0.4} = 0.9 \quad D = 40 \text{ kmol/h}$$

$$W = F - D = 100 - 40 = 60 \text{ (kmol/h)}$$

$$x_w = \frac{(Fx_f - Dx_D)}{W} = \frac{(100 \times 0.4 - 40 \times 0.9)}{60} = 0.0667$$

$$(2) \frac{R_{\text{min}}}{1 + R_{\text{min}}} = \frac{x_D - y_q}{x_D - x_q} \quad q = 1 \quad x_q = x_f = 0.4$$

$$y_q = \frac{\alpha x_q}{1 + (\alpha - 1) x_q} = \frac{2.5 \times 0.4}{1 + 1.5 \times 0.4} = 0.625 \quad R_{\text{min}} = 1.222$$

$$R = 1.5 \times 1.222 = 1.833$$

(3) 精馏段操作线

$$y = \frac{R}{1 + R}x + \frac{x_D}{1 + R} = \frac{1.833}{2.833}x + \frac{0.9}{2.833} = 0.6470x + 0.3177$$

提馏段操作线

$$y = \frac{L'}{V'}x - \frac{W}{V'}x_w$$

$$V = (1 + R)D = 2.833 \times 40 = 113.32 \text{ (kmol/h)}$$

$$L = RD = 1.833 \times 40 = 73.32 \text{ (kmol/h)}$$

$$L' = L + qF = 73.32 + 100 = 173.32 \text{ (kmol/h)}$$

$$V' = V = 113.32 \text{ (kmol/h)}$$

$$y = \frac{173.32}{113.32}x - \frac{60 \times 0.0667}{113.32} = 1.5295x - 0.0353$$

$$(4) E_{mv,1} = \frac{y_1 - y_2}{y_1^* - y_2} \quad y_1 = x_D = 0.90$$

$$y_1^* = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1)x_1} = \frac{2.5 \times 0.82}{1 + 1.5 \times 0.82} = 0.9193$$

$$y_2 = 0.6470x_1 + 0.3177 = 0.6470 \times 0.82 + 0.3177 = 0.8482$$

$$E_{mv,1} = \frac{0.90 - 0.8482}{0.9193 - 0.8482} = 82.86\%$$

(5) 本题有其特殊性, 因为 q 值的减少, 导致 q 线与精馏线的交点向平衡线靠, 但若此交点超过了平衡线, 则无法分离本题, 通过试算之后, 发现迭代速度较慢, 应进行验算。

q 线与精馏线交点为 (x_q, y_q) , q 线与平衡线交点为 (x_e, y_e) $q=0$ 时, $y_e = x_f = 0.4$

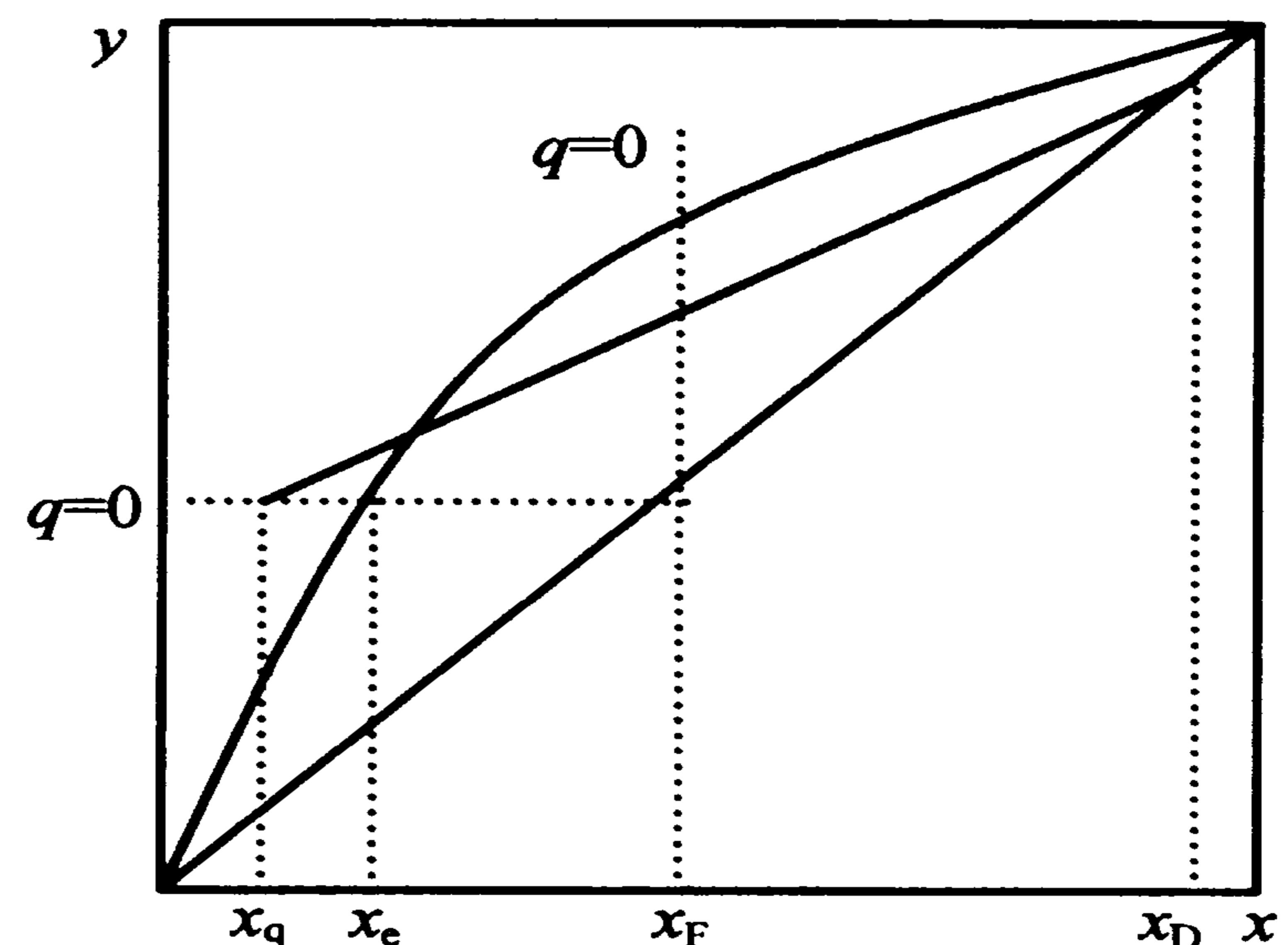
$$x_e = \frac{y_e}{\alpha - (\alpha - 1)y_e} = \frac{0.4}{2.5 - 1.5 \times 0.4} = 0.2105$$

$$y_q = x_f = 0.4$$

$$0.4 = 0.64x_q + 0.3177 \quad x_q = 0.1272$$

$$\because x_q < x_e$$

\therefore 出现了挟点, $N_e = \infty$ 也无法实现分离。



例 7-11 附图

5.6 双组分精馏的操作计算

精馏的操作型计算的内容是在设备已经确定 (指全塔的理论板数与加料位置已定, 有时加料位置也可变动) 的条件下指定操作条件, 预计精馏操作的结果 (产品组成 x_D , x_W 和处理量 F), 或者要求一定的操作结果, 确定必须的操作条

件（如回流比、加料位置）。

操作型计算在实际生产中可以用来预计：①产品质量；②操作条件变化时产品质量和采出量的变化；③为了保证产品质量应该采取什么措施等。计算中所用的基本关系式与上述设计型计算相同，但计算量常常较大，较为繁琐，下面以一分析题来说明。

[例 7-12] 一操作中的精馏塔，在下列变化条件下，试分析一些参数将如何变化？

①若保持 F , x_F , q , D 不变，增大回流比 R ，试分析 L , V , L' , V' , W , x_D , x_W 的变化趋势。

②因进料预热器内加热蒸汽压力降低致使进料 q 值增大。若 F , x_F , R , D 不变，则 L , V , L' , V' , W , x_D , x_W 将如何变化？

③由于前道工序的原因，使料液组成 x_F 下降，而 F , q , R , V' 不变。试分析 L , V , L' , D , W , x_D , x_W 将如何变化？

解：①据题 F , x_F , q , D , N , N_1 （精馏段理论板）， α 不变， R 增大，共已知 8 个条件，因此可分析 x_D , x_W 等的变化趋势。

a. L , V , L' , V' , W 变化趋势分析

$$L = RD \quad V = (R + 1) D$$

因为 D 不变、 R 增大，所以 L 增大、 V 增大。

$$L' = L + qF \quad V' = V - (1 - q) F$$

因为 q 不变、 F 增大，所以 L' 增大、 V' 增大。

即本题 R 增大的代价是 V' 增大。

$$W = F - D$$

因为 F , D 不变，所以 W 不变。

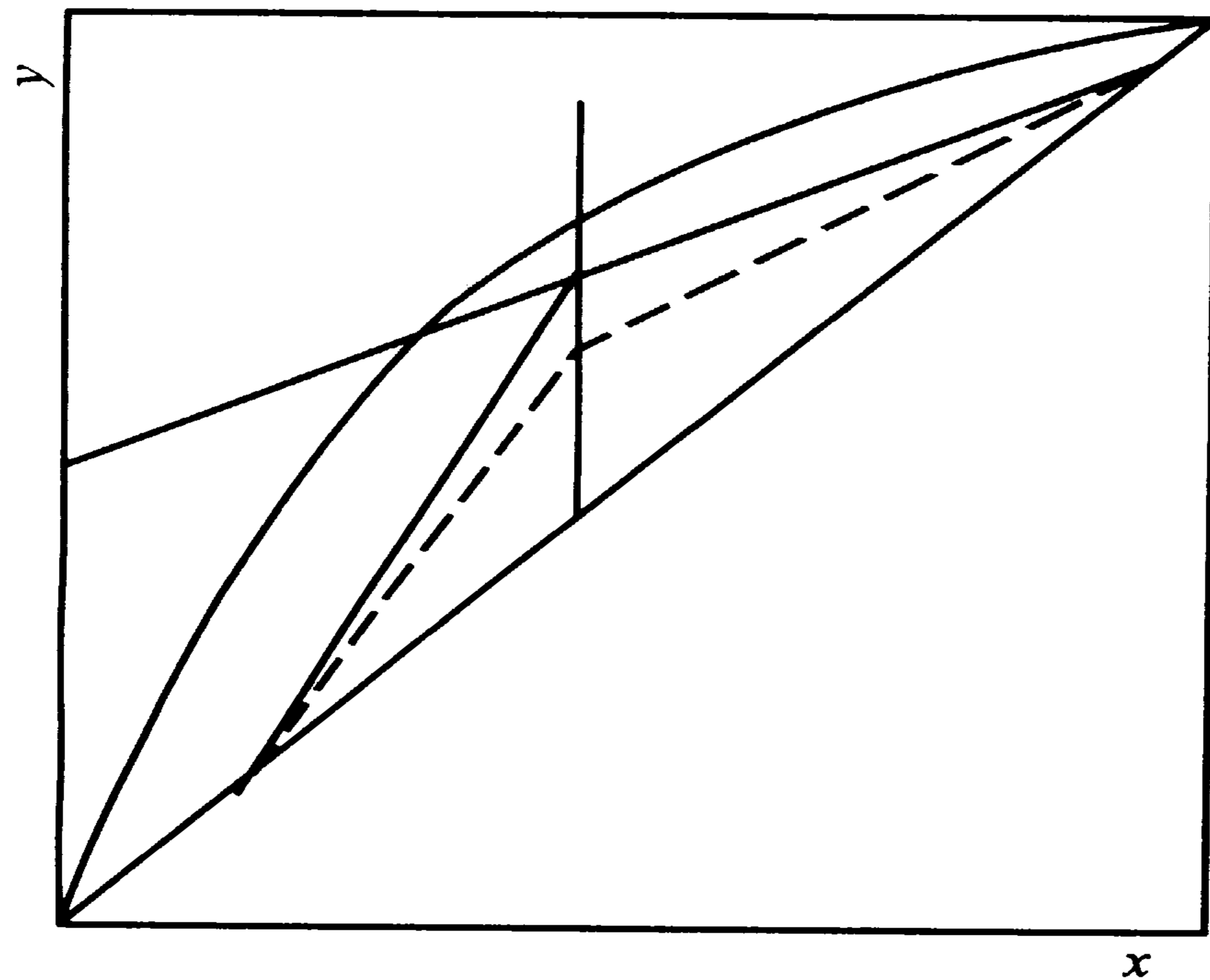
b. x_D , x_W 变化趋势分析

利用 M-T 图解法可分析 x_D , x_W 的变化趋势。

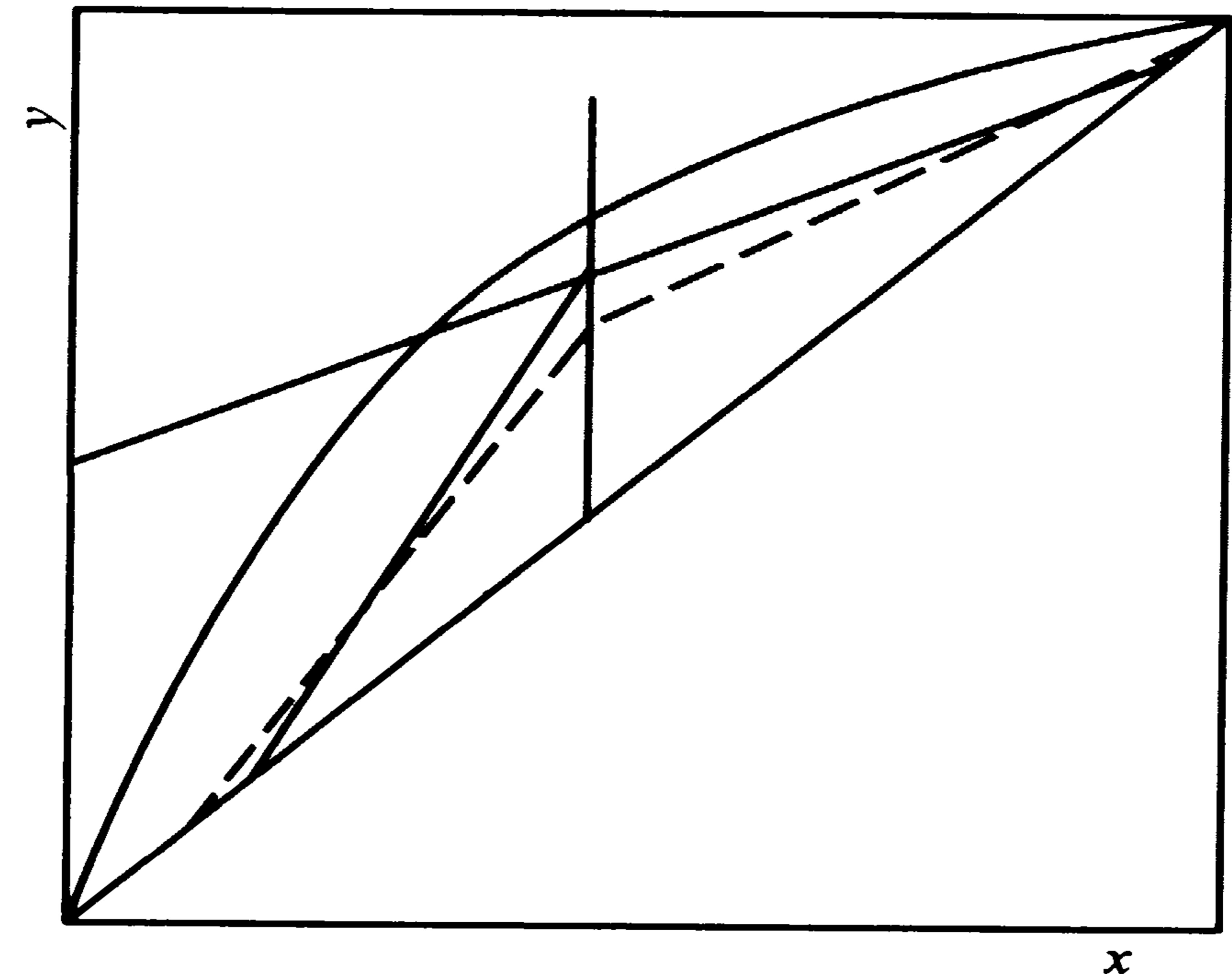
可先假设 x_D 不变，则 $x_W = \frac{(Fx_F - Dx_D)}{W}$ 也不变（因为 F , D , W , x_F 不变），结合 R 增大，做出新工况下的二操作线，如图 a 所示的二虚线（原工况为实线，下同），可知要完成新工况下的分离任务所需的理论板数比原来的要少（记为 N 减小），不能满足 N 不变这个限制条件，因此“ x_D 不变”的假设并不

成立，但已不难推知，若要满足 N 不变，必有 x_D 增大，又从物料衡算关系得 x_W 减小，其结果如图 b 所示。

结论： x_D 增大， x_W 减小。



例 7-12 图 a 假设 x_D 不变时新工况下的操作线（虚线）（ N 减小，不能成立）



例 7-12 图 b x_D 增加时新工况下的操作线（虚线）（ N 不变，正确）

② a. L, V, L', V', W 分析

$$L = RD \quad V = (R + 1) D$$

因为 D, R 不变，所以 L, V 不变。

$$L' = L + qF$$

$$V' = V - (1 - q) F$$

因为 q 增大、 F 不变，所以 L' 增大、 V' 增大。

$$W = F - D$$

因为 F 不变、 D 不变，所以 W 不变。

b. $\frac{L}{V}, \frac{L'}{V'}$ 分析

$$\frac{L}{V} = \frac{R}{1 + R}$$

因为 R 不变, 所以 $\frac{L}{V}$ 不变。

$$\frac{L'}{V'} = 1 + \frac{W}{V'}$$

因为 V' 增大、 W 不变, 所以 $\frac{L'}{V'}$ 减小。

c. x_D, x_W 分析

因为 $\frac{L'}{V'}$ 减小, N_2 (提馏段理论板) 不变, 所以提馏段分离能力增大, 结合 x_F 不变, 可得 x_W 减小。

$$x_D = \frac{(Fx_F - Wx_W)}{D}$$

因为 F, D, W 不变, 所以 x_D 增大。

结果: x_D 增大、 x_W 减小。

说明: x_D, x_W 也可如下分析, 因为 q 增大、 x_F 不变, 所以加料板上升蒸汽的浓度增加, 而精馏段分离能力不变, 因为 x_D 增大, 又从物料衡算知 x_W 减小。

③a. L, V, L', D, W 分析

$$V' = V - (1 - q)F$$

因为 V', q, F 不变, 所以 V 不变。

$$D = \frac{V}{(R + 1)}$$

因 R 不变, 所以 D 不变。

$$W = F - D$$

因为 F, D 不变, 所以 W 不变。

$$L = RD$$

因为 R, D 不变, 所以 L 不变。

$$L' = V' + W$$

因为 V', W 不变, 所以 L' 不变。

b. $\frac{L}{V}$, $\frac{L'}{V'}$ 分析

因为 R 不变, 所以 $\frac{L}{V}$ 不变。因为 V' , W 不变, 所以 $\frac{L'}{V'}$ 不变。

c. x_D , x_W 分析

因为 $\frac{L}{V}$, $\frac{L'}{V'}$, N_1 , N_2 均不变, 所以精馏段、提馏段的分离能力不变, 结合 x_F 减小, 可得 x_D 减小、 x_W 减小。

物料衡算考察: 因为 F , D , W 不变, 所以 x_F 减小、 x_D 减小, x_W 减小可满足

$$Fx_F = Dx_D + Wx_W$$

结果: x_D 减小、 x_W 减小。

5.7 精馏装置的热量衡算

对连续精馏装置进行热量衡算, 可以求得再沸器和冷凝器的热负荷以及加热剂和冷却剂的用量。

5.7.1 冷凝器的热负荷与冷却水用量的计算

精馏塔顶排出的蒸汽 $V = D(R + 1)$, 在冷凝器 (为全凝器) 中冷凝为液体, 放出热量、使冷却剂由温度 t_1 升为 t_2 。若忽略热损失, 则冷凝器的热负荷可用下式计算

$$Q_C = D(R + 1)(H_v - h_R) \quad (7-118)$$

式中: Q_C 为冷凝器的热负荷, kJ/h ; H_v 为塔顶上升蒸汽的摩尔焓, kJ/kmol ; h_R 为回流液的摩尔焓, kJ/kmol 。

冷却剂用量为

$$G_C = \frac{Q_C}{c_p(t_2 - t_1)} \quad (7-119)$$

式中: G_C 为冷却剂用量, kg/h ; c_p 为冷却剂的平均比热容, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot^\circ\text{C})$; t_1 , t_2 分别为冷却剂进、出口温度, $^\circ\text{C}$ 。

5.7.2 再沸器的热负荷与加热剂用量的计算

再沸器的热负荷 Q_B 可用全塔热量衡算计算。即

$$Q_B = Q_D + Q_W + Q_C + Q_1 - Q_F \quad (7-120)$$

式中： Q_D 为塔顶产品带出去的热量，kJ/h； Q_W 为塔底产品带出去的热量，kJ/h； Q_C 为冷凝器中冷却剂带出的热量，kJ/h； Q_F 为进料带入的热量，kJ/h； Q_1 为设备的热损失，kJ/h。

$$\text{加热剂用量为} \quad G_B = \frac{Q_B}{H_1 - H_2} \quad (7-121)$$

式中 H_1 ， H_2 分别为加热剂进、出再沸器的比焓，kJ/kg。

一般常用饱和水蒸气作为加热剂，若冷凝水在饱和温度下排出，则 $H_1 - H_2 = r$ ， r 为饱和水蒸气的比汽化焓，kJ/kg。

5.8 其他有关实例的讨论

5.8.1 直接蒸汽加热

精馏时的热源通常为水蒸气，在塔釜间接加热釜液。若所分离的混合液由水和比水易挥发的组分所组成，则亦可将加热蒸汽直接通入釜液而省去间接加热的再沸器。

如图 7-40 (a)，设直接加热的饱和水蒸气流率为 S ，此时和间接蒸汽加热的主要区别是提馏段多加入一股物流 S ，故全塔总物料衡算变为：

$$S + F = D + W \quad (7-122)$$

$$\text{提馏段总物料衡算改为：} L' + S = V' + W \quad (7-123)$$

$$\text{基于恒摩尔流假设，} V' = S \quad L' = W$$

直接蒸汽加热情况下的提馏段操作方程形式上仍为式 (7-104)，但若将该式中 V' 和 L' 用 S 和 W 代替，可得

$$y_{m+1} = \frac{W}{S} x_m - \frac{W}{S} x_W \quad (7-124)$$

在 $y-x$ 图中，直接蒸汽加热时的精馏线方程不变，提馏段操作线通过点

$(x_w, 0)$ ，如图 7-40 (b)，它和对角线不交于点 (x_w, x_w) ，和间接蒸汽加热时相比，在相同的进料组成 x_F 、馏出液组成 x_D 。回流比 R 和进料热状态参数 q 条件下，若要保持回收率不变，由于直接蒸汽的通入，使得塔釜排出液 W 较间接蒸汽加热要大，则其塔釜排出液浓度必然降低，故直接蒸汽加热所需的理论塔板数略多。

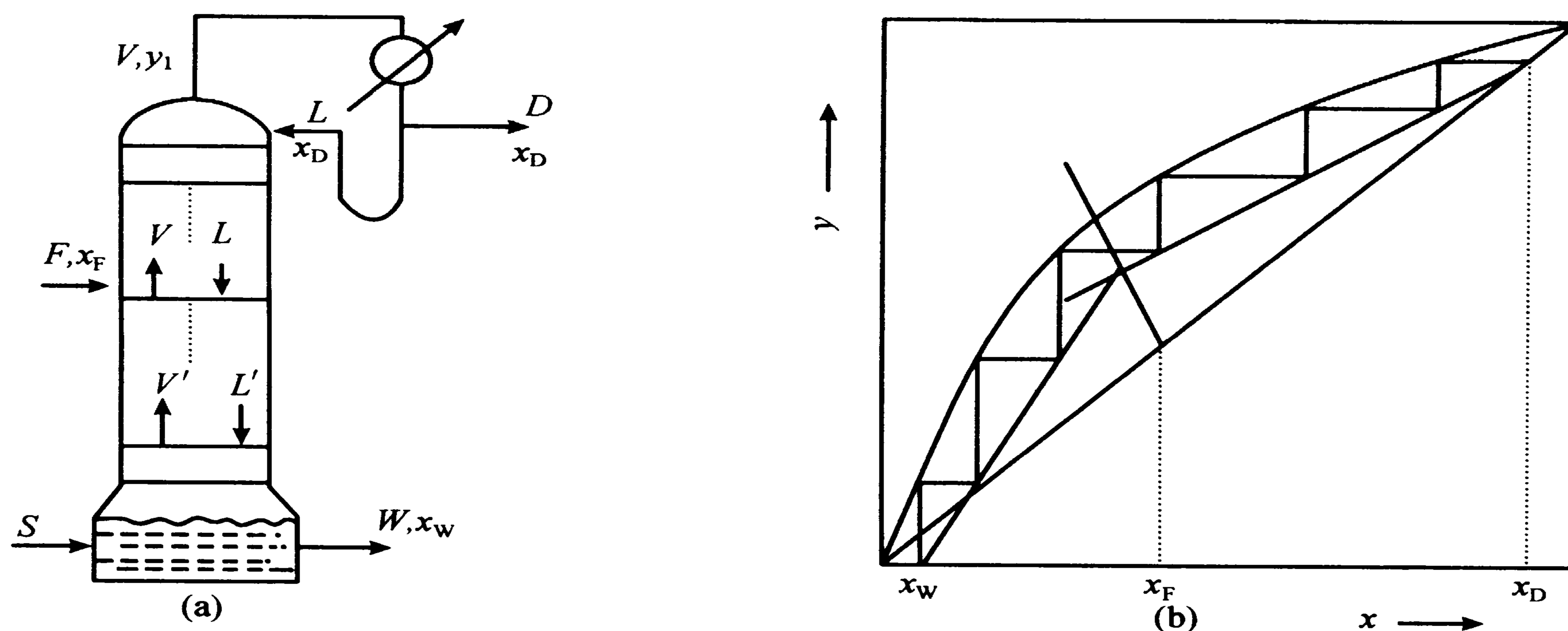


图 7-40 直接蒸汽加热

5.8.2 提馏塔

提馏塔亦称回收塔，只有提馏段无精馏段的精馏塔，如图 7-41 (a)。提馏塔用于回收易挥发组分，对馏出液的浓度不作要求。提馏塔的计算与一般精馏塔相同。对图 7-41 (a) 中划定范围进行易挥发组分的衡算：

$$y_{m+1} = \frac{L'}{V'}x_m - \frac{W}{V'}x_w \quad (7-125)$$

为求理论板，由料热状态 q 计算得到 L' 、 V' ，根据点 (x_w, y_w) 及斜率 $\frac{L'}{V'}$ ，作出操作线，从点 (x_D, y_D) 开始，在相平衡线和操作线作梯级至 $x < x_w$ 为止，见图 7-41 (b)。

作为一特殊情况，当泡点进料时， $F = L'$ ， $V' = D$ ，则

$$y_{m+1} = \frac{F}{D}x_m - \frac{W}{D}x_w \quad (7-126)$$

如果塔顶产品部分回流入塔，则根据物料衡算同样计算出 $\frac{L'}{V}$ ，做出操作线方程，从 (x_D, y_D) 开始在平衡线与操作线间作梯级即可，如图 7-41 (b) 所示。以上两种情况可根据 q 线来作。

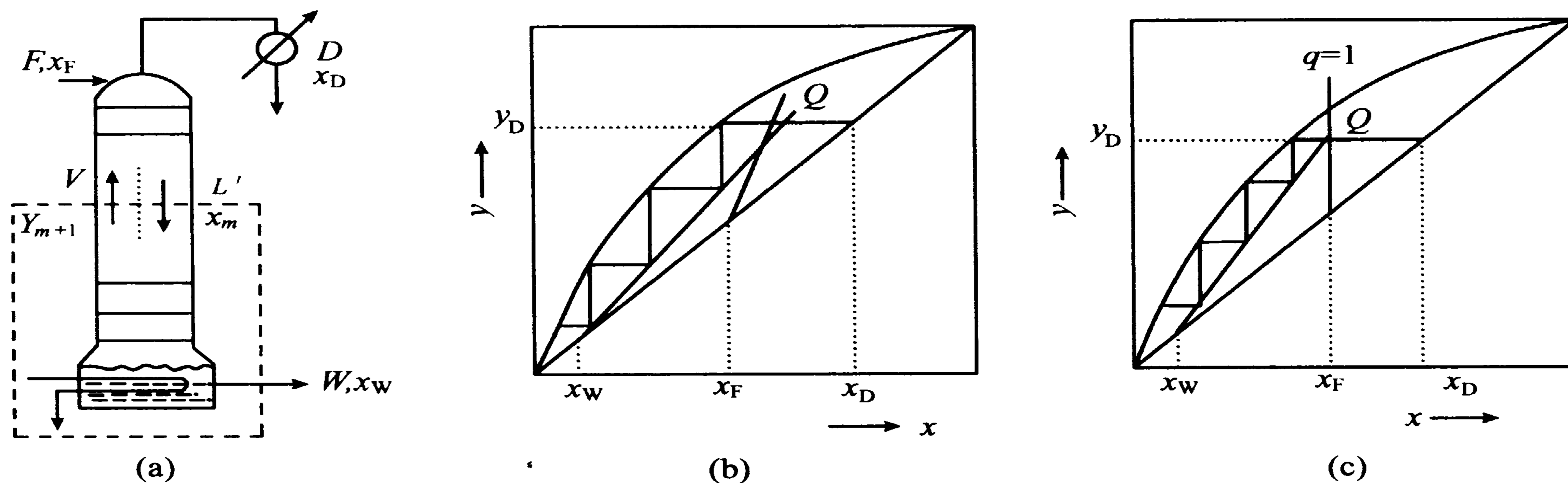


图 7-41 提馏塔流程与操作线

5.8.3 侧线出料和多股进料

若需用一个塔获得两种以上的产品，则有些产品可在相应组成的塔板上侧线引出。如图 7-42 (a)，该塔有一侧线产品，组成设为 x_{D2} 的饱和液体，则此时该塔分为 3 段，每段都可根据物料衡算导出其操作方程，并在 $y-x$ 图上作出其操作线。3 段操作线的相对位置如图 7-42 (b)。

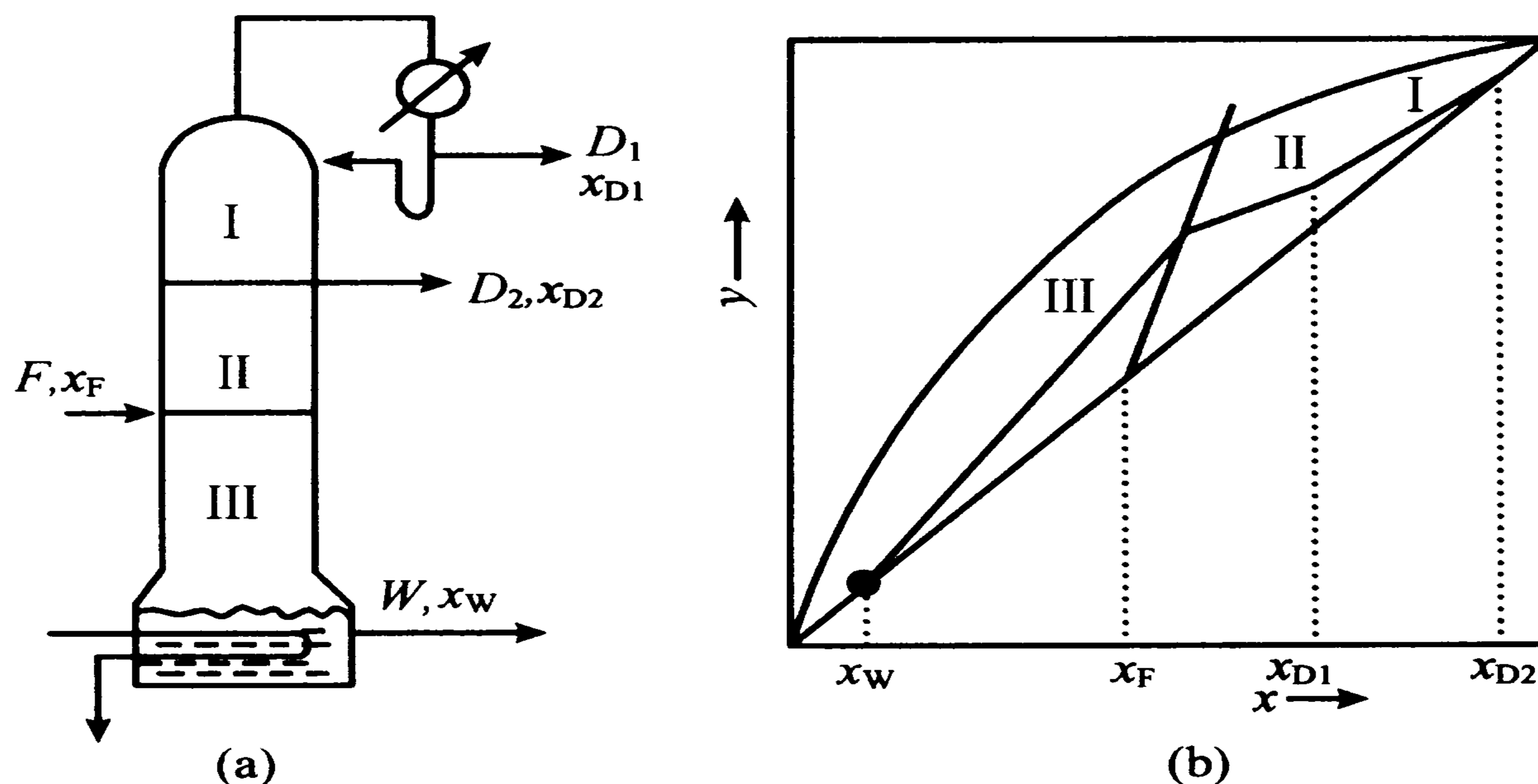


图 7-42 流程与操作线

当两股组分相同但组成不同的物料需在同一塔分离时，为避免混合后进料不利于分离，它们可分别在不同的适宜位置加入，如图 7-43 (a)。此时该塔亦分为 3 段，各段分别有相应的操作方程和操作线；各股进料亦分别有相应的 q 线方程和 q 线。图 7-43 (b) 表示各操作线及 q 线的相对位置。由于进料的结果常使下一段的液相流率与汽相流率之比增加，所以下一段操作线的斜率一般比上一段的来得大。

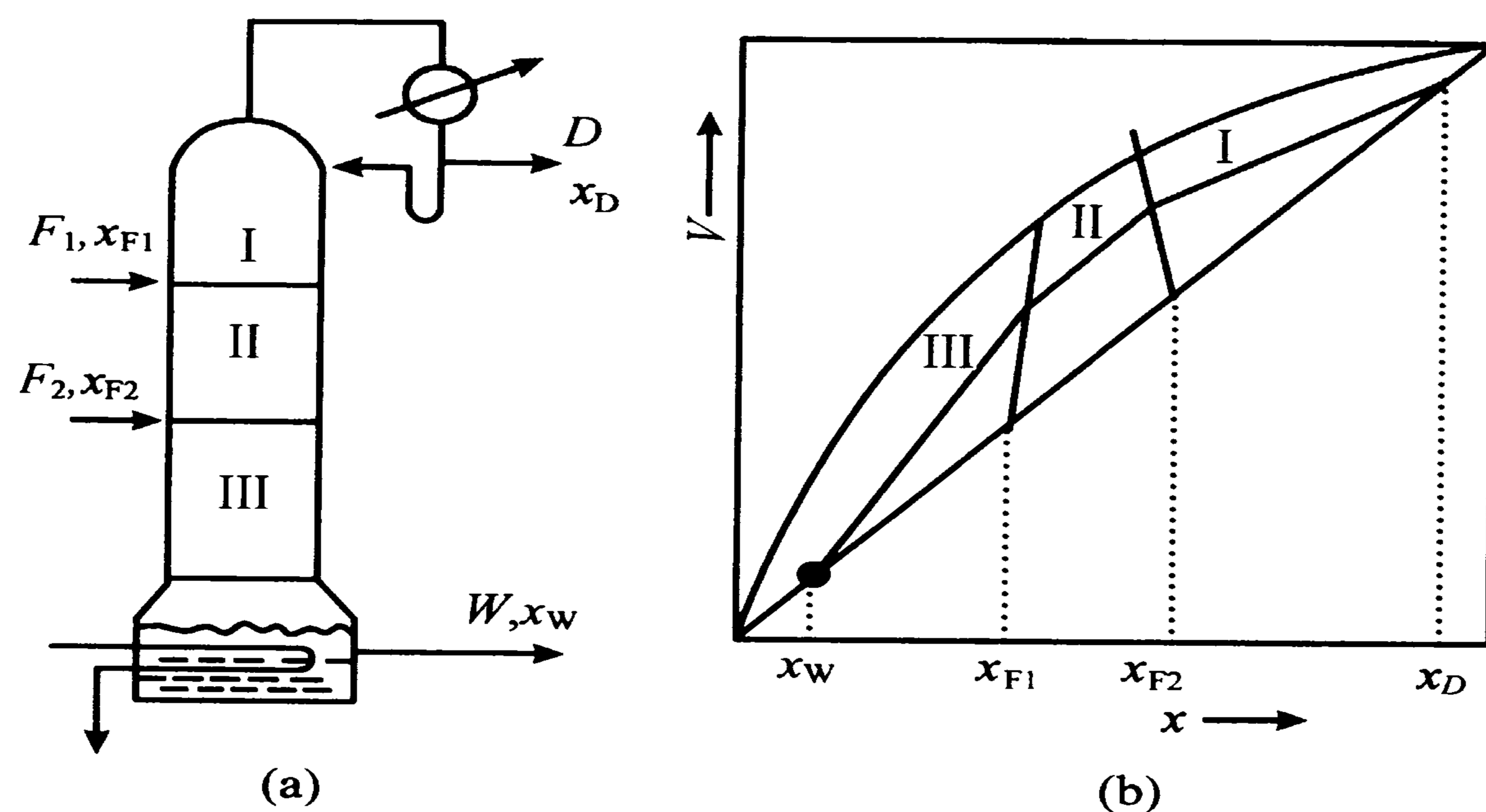


图 7-43 两股进料流程与操作线

6 其他蒸馏简介

6.1 恒沸精馏与萃取精馏

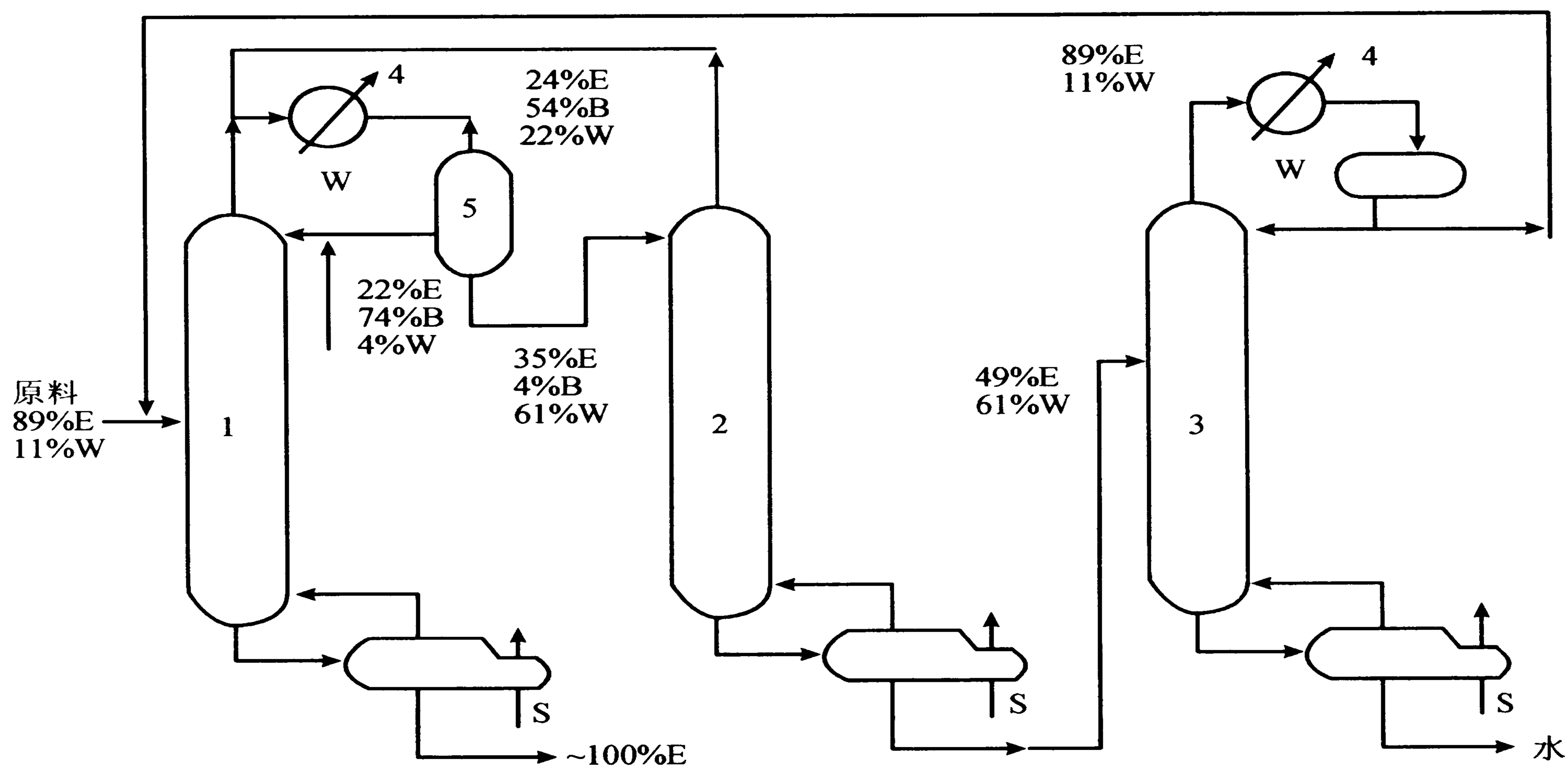
用前述的普通精馏方法分离混合物，并不是在任何情况下都适用的。当两组分的沸点非常接近时，用普通精馏方法所需塔板数相当多，经济上往往是不合算的。至于具有恒沸点的溶液，则根本不能用普通精馏方法分离，而需要用特殊精馏方法来分离。应用较广泛的特殊精馏有恒沸精馏和萃取精馏。它们的基本原理都是在混合液中加入第三组分，提高各组分的相对挥发度，使有可能采用精馏方法达到分离之目的。随第三组分所起的作用不同，分为恒沸精馏和萃取精馏

两种。

在双组分混合液中加入第三组分（亦称为挟带剂），该组分能与原溶液中一个或两个组分形成一新的最低恒沸物，恒沸物从塔顶蒸出，塔底引出较纯产品，这种精馏操作称为恒沸精馏。

由图 7-20 可以看出，常压下普通精馏方法不能得到纯乙醇，最高只能得到 0.894（摩尔分数）恒沸组成的乙醇。若要制取纯乙醇，工业上常采用恒沸精馏，即在工业酒精中加适当的挟带剂苯（或三氯乙烯），苯与原料液形成新的三元非均相最低恒沸物，其沸点为 64.85°C ，其组成为：苯 54%（摩尔百分数，下同）乙醇 24%，水 22%。三元恒沸物中的水分是由工业酒精中带来的，只要苯的加入量适当，则原料中的水分几乎能全部转移到三元恒沸液中去，剩下的就几乎为纯的乙醇。

其工艺流程如图 7-44 所示，将工业酒精和苯引入恒沸精馏塔 1 中，塔顶蒸出二元恒沸物蒸气，塔釜排出无水酒精。蒸气在全凝器 4 中冷凝为液体再进入分层器 5 中。分层器中的轻相全部流回塔 1 作补充回流。重相送回苯回收塔 2 的顶



1. 恒沸精馏塔 2. 苯回收塔 3. 乙醇回收塔 4. 全凝器 5. 分层器

图 7-44 恒沸精馏流程示意图

部以回收其中的苯。在塔2中也形成和塔1相同的三元非均相恒沸液，蒸气引至冷凝器4。塔2底部出来的釜液为稀乙醇，再送入乙醇回收塔3中，塔顶得到乙醇—水二元恒沸物，送至塔1作为原料。底部引出的几乎为纯水。在系统中苯是循环使用的。操作中每隔一定时间补充适量苯以弥补过程中的消耗。

萃取精馏是向混合液中加入溶剂（又称萃取剂），与恒沸精馏不同的是萃取剂不与原料液中任何组分形成恒沸物。而萃取剂与原溶液中任何一组分相比，都具有较高的沸点。它与原料中某个组分有较强的吸引力，可显著的降低该组分的蒸气压，从而加大了原料中两组分的相对挥发度，使恒沸物或沸点相差很小的物系仍能用精馏方法分离。其流程如图7-45所示。

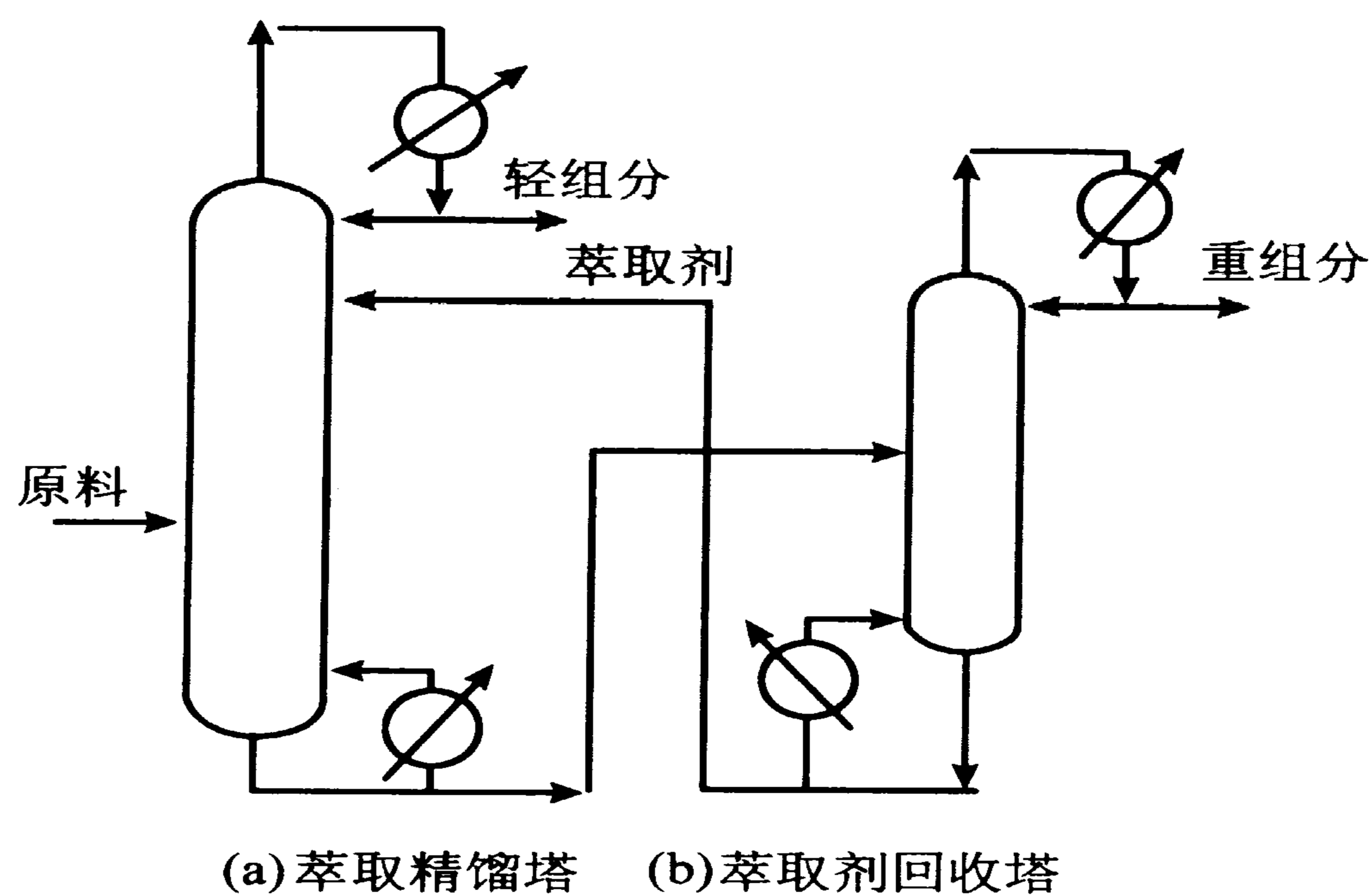


图 7-45 萃取精馏流程

6.2 分子蒸馏

有些化合物（如动植物油脂中的维生素）即使在一般的真空蒸馏条件下，由于沸点过高以及需要一定的停留时间，仍有被破坏的危险。这些物质通过分子蒸馏的方法来实现蒸馏分离。分子蒸馏技术作为一种新型、有效的分离手段，自20世纪30年代出现以来，得到了世界各国的重视。至20世纪60年代，已成功地应用于从鱼肝油中提取维生素A的工业化生产。至今，美国、日本、德国等发达国家相继设计制造出多套工业化分子蒸馏装置。据调查，国外已用于100多个产品品种的生产。目前，在食品工业中用分子蒸馏分离混合油脂，可获得纯度达90%~95%以上的单脂肪酸酯，如硬脂酸单甘油酯、月桂酸单甘油酯、丙二醇酯等；从动植物中利用该技术提取天然产物，如精制鱼油、米糠油、小麦胚芽油、天然维生素E等。

分子蒸馏原理是基于在一定的温度和真空度下不同物质的分子有平均自由程差异。分子蒸馏的分离作用就是利用液体混合物各分子受热后会从液面逸出，并在离液面小于轻分子平均自由程而大于重分子平均自由程处设置一个冷凝面，使

轻分子不断逸出，而重分子达不到冷凝面，从而打破动态平衡而将混合物中的轻重分子分离。由于轻分子只走了很短的距离即被冷凝，所以分子蒸馏亦称短程蒸馏。分子蒸馏的特点在于真空度高、蒸馏温度低于常规的真空蒸馏且物料受热时间短，极好地保护热敏性物质的品质，并具有分离程度高等优点。目前，该项技术已成功地应用于食品、医药、精细化工和化妆品等诸多行业，应用于高纯物质的提取。

6.2.1 分子蒸馏的基本概念

分子碰撞：分子与分子之间存在着相互作用力。当两分子离得较远时，分子之间的作用力表现为吸引力，但当两分子接近到一定程度后，分子之间的作用力会改变为排斥力，并随其接近程度，排斥力迅速增加。当两分子接近到一定程度，排斥力的作用使两分子分开，这种由接近而至排斥分离的过程就是分子的碰撞过程。

分子有效直径：分子在碰撞过程中，两分子质心的最短距离，即发生斥离的质心距离。

分子运动自由程：一个分子相邻两次分子碰撞之间所走的路程。

分子运动平均自由程：任一分子在运动过程中都在变化自由程，而在一定的外界条件下，不同物质的分子其自由程各不相同。就某一种分子来说，在某时间间隔内自由程的平均值称为平均自由程。

$$\lambda_m = \frac{V_m}{f} \quad (7-127)$$

式中： V_m 为分子的平均运动速度； f 为分子运动频率。

由热力学原理可知：

$$f = \frac{\sqrt{2} V_m \pi d^2 p}{KT} \quad (7-128)$$

$$\lambda_m = \frac{K T}{\sqrt{2} \pi d^2 p} \quad (7-129)$$

式中： λ_m 为平均自由程，m； d 为分子有效直径，m； p 为分子所处环境压强，Pa； T 为分子所处环境温度，K； K 为玻尔兹曼常数， $1.380\ 66 \times 10^{-23}$ J/mol。

6.2.2 分子蒸馏的基本原理

根据分子运动理论，液体混合物的分子受热后运动会加剧，当接受到足够能

量时，就会从液面逸出而成为汽相分子。随着液面上方汽相分子的增加，有一部分气体就会返回液体。在外界条件保持恒定情况下，最终会达到分子运动的动态平衡，从宏观上看，达到了平衡。

根据分子平均自由程公式知，混合液中不同组成分子的有效直径和分子自由程不同，轻分子的平均自由程大，而重分子的平均自由程小，如果冷凝面与蒸发面的间距小于轻分子的平均自由程，而大于重分子的平均自由程，这样轻分子被冷却收集而重分子又返回到蒸发面，从而实现了分离。这就是分子蒸馏的基本原理。

液体混合物为达到分离的目的，首先进行加热，能量足够的分子逸出液面，轻分子的平均自由程大，重分子的平均自由程小，若在离液面小于轻分子的平均自由程而大于重分子平均自由程处设置一捕集器，使得轻分子不断被捕集，从而破坏了轻分子的动平衡而使混合液中的轻分子不断逸出，而重分子因达不到捕集器很快趋于动态平衡，不再从混合液中逸出，这样，液体混合物便达到了分离的目的。

图 7-46 给出了分子蒸馏原理示意图，其蒸馏过程分为以下 5 个步骤：

①物料在加热面上的液膜形成：通过机械方式在蒸馏器加热面上产生快速移动、厚度均匀的薄膜。

②分子在液膜表面上的自由蒸发：分子在高真空远低于沸点的温度下进行蒸发。

③分子从加热面向冷凝面的运动：只要短程蒸馏器保证足够高的真空度，使蒸发分子的平均自由程大于或等于加热面和冷凝面之间的距离，则分子向冷凝面的运动和蒸发过程就可以迅速进行。

④分子在冷凝面上的捕获：只要加热面和冷凝面之间达到足够的温度差，冷凝面的形状合理且光滑，轻组分就会在冷凝面上进行冷凝，该过程可以在瞬间完成。

⑤馏出物和残留物（蒸余物）的收集：由于重力作用，馏出物在冷凝器底部收集。没有蒸发的重组分和返回到加热面上的极少轻组分残留物由于重力或离心力作用，滑落到加热器底部或转盘外缘。

分子蒸馏从相对挥发度 α 可容易地看出与常规蒸馏的差别：

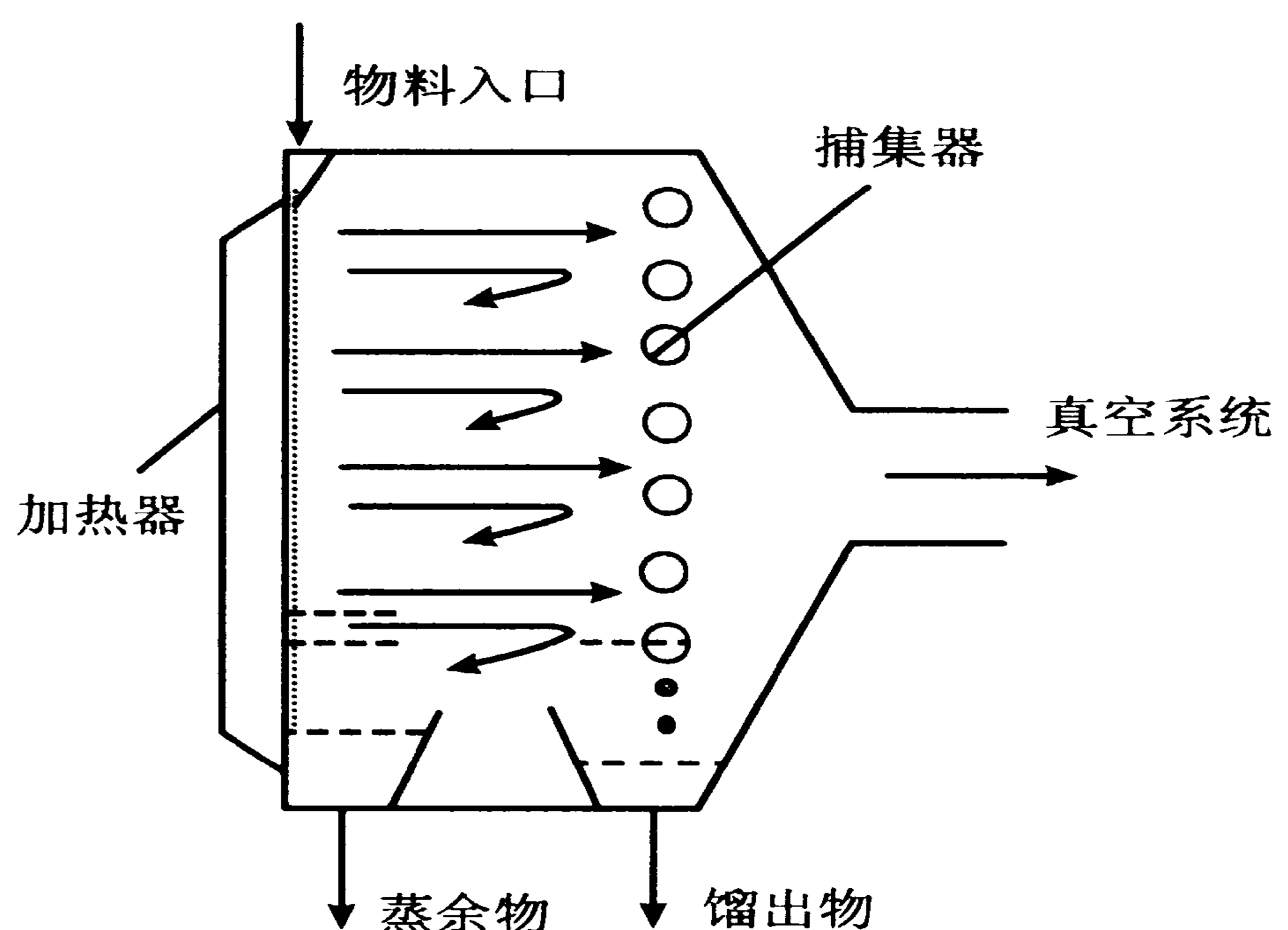


图 7-46 分子蒸馏原理示意图

理想物系的普通蒸馏 $\alpha = \frac{p_1^0}{p_2^0}$

分子蒸馏的相对挥发度 α_r 一般表示为

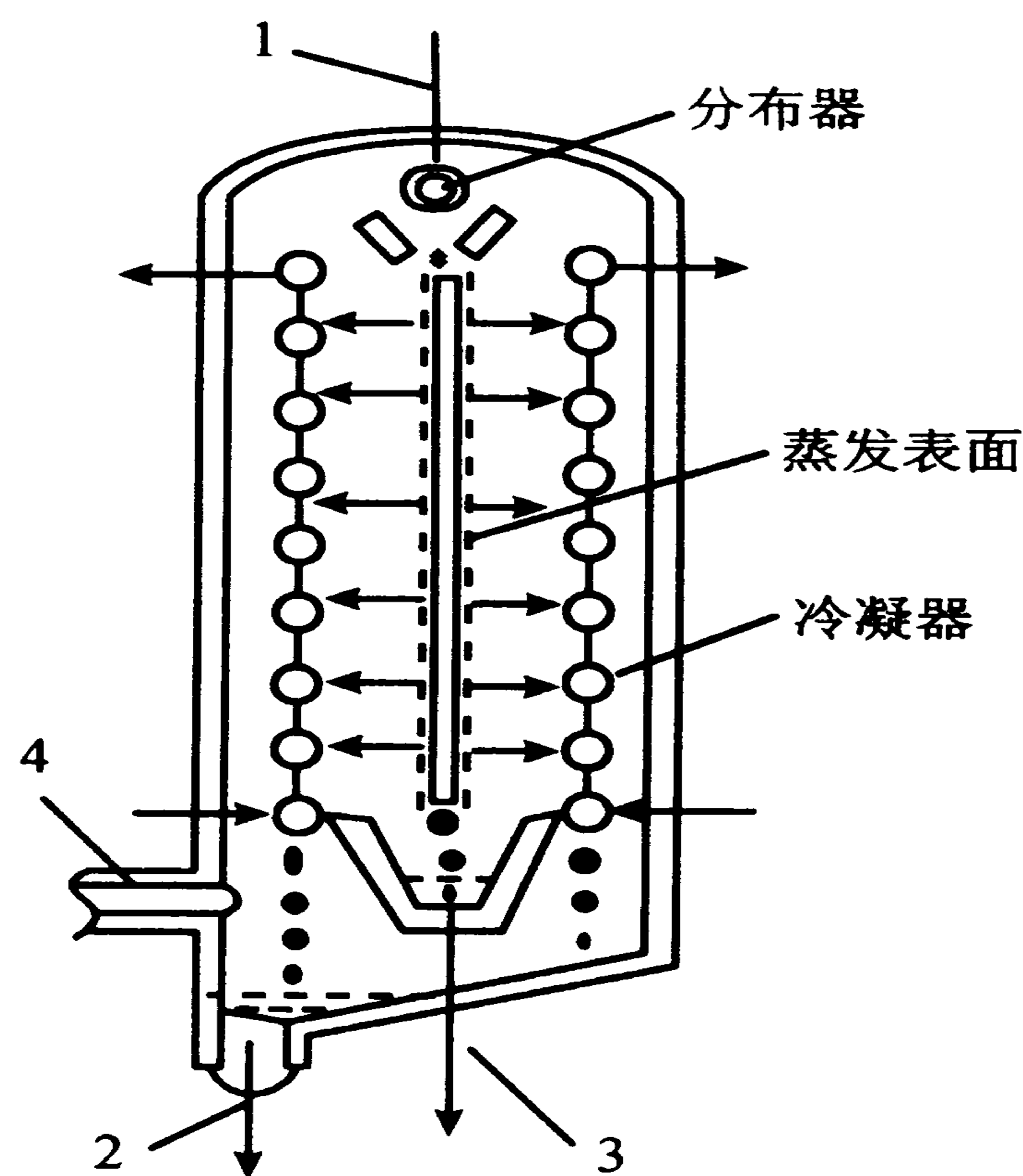
$$\alpha_r = \left(\frac{p_1^0}{p_2^0} \right) \cdot \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \quad (7-130)$$

式中： p_1^0 ， p_2^0 为各组分的蒸汽分压； M_1 为轻分子的分子质量； M_2 为重分子的分子质量。

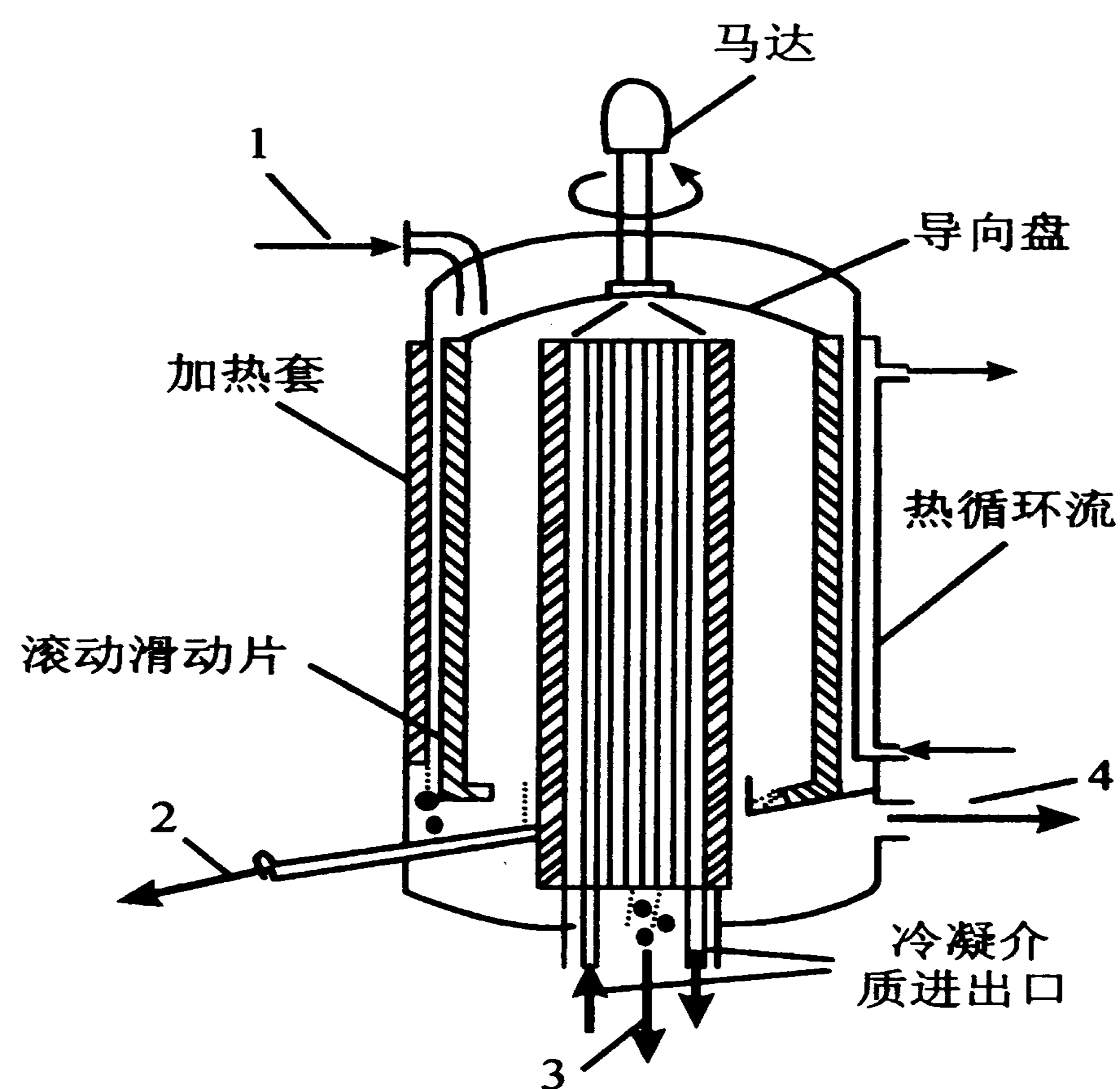
对难以分离的物系蒸汽压比相同时： $\frac{\alpha_r}{\alpha} = \frac{M_2}{M_1} > 1$ 即分子蒸馏的相对挥发度要高于常规蒸馏，从蒸馏原理可知，相对挥发度越高，越有利于分离。

6.2.3 分子蒸馏装置

分子蒸馏技术的核心是分子蒸馏装置。其主要结构由加热器、捕集器、高真空系统组成。各国研制的分子蒸馏装置多种多样，从结构上大致可分为 3 大类，即降膜式（图 7-47）、刮膜式（图 7-48）、离心式（图 7-49）。



1. 进料管 2. 馏出物出管
3. 残留物出口 4. 真空系统接管
图 7-47 降膜式分子蒸馏简图



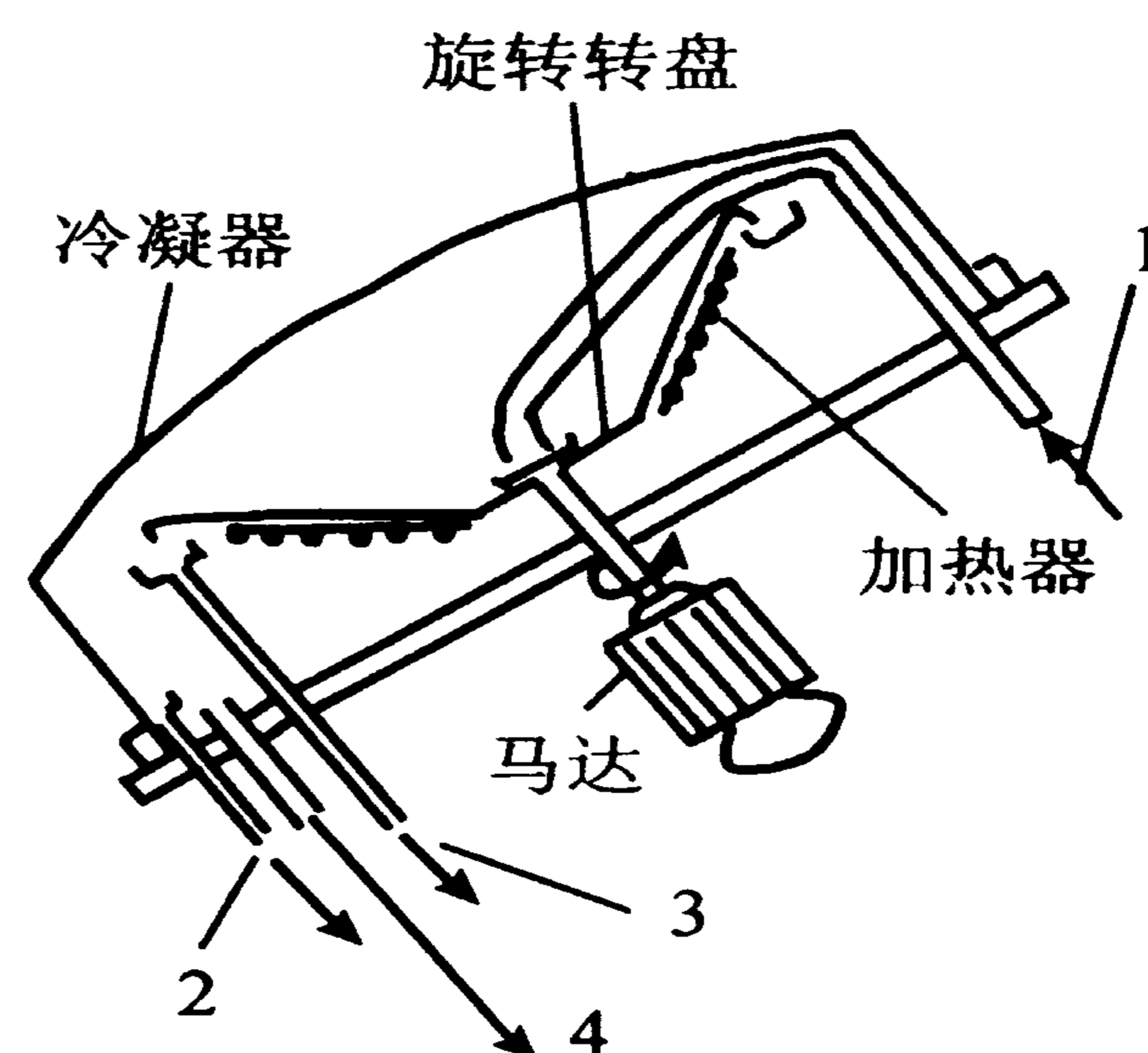
1. 进料管 2. 馏出物出管
3. 残留物出口 4. 真空系统接管
图 7-48 刮膜式分子蒸馏原理简图

(1) 降膜式装置 为早期形式, 结构简单, 但由于液膜厚, 效率差, 现世界各国很少采用。

(2) 刮膜式短程蒸馏器 该装置内部设置一个转动的刮膜器, 将物料均匀覆盖在加热面上, 同时又使下沿加热面向下流动的液层得到充分搅动, 强化了传热和传质过程, 如图 7-48 所示。刮膜式短程蒸馏器的优点是液膜厚度小, 流体沿加热面向下流动, 被加热混合物在蒸馏温度下停留时间短, 热分解的危险性较小, 蒸馏过程可以连续进行, 生产能力大。国内开发应用大多采用此型式的蒸馏器。

(3) 离心式短程蒸馏器 离心式短程蒸馏器具有旋转的加热面, 液膜非常薄, 流动情况好, 生产能力较大; 混合物在蒸馏温度下停留时间很短, 可加工热稳性极差的有机化合物, 如图 7-49 所示。由于离心力作用, 液膜分布有规律, 雾沫飞溅现象少, 分离效果好。但结构复杂, 制造及操作难度大。

在结构设计中, 必须充分考虑液面内的传质效率、加热面与捕集面的间距及系统等。有关真空设备已有专利产品, 一般由冷凝泵、扩散泵和前级真空泵组成, 通常使用多级蒸汽喷射泵作为前级泵。另外, 原料的预脱气系统在短程蒸馏装置中是不可少的, 其作用是在物料进入蒸馏器之前将所溶解的挥发组分尽量排出, 避免易挥发组分进入短程蒸馏器内由于高真空而导致的物料爆沸, 影响蒸馏过程的顺利进行。



1. 进料管 2. 馏出物出管
3. 残馏物出口
4. 真空系统接管

图 7-49 离心式分子蒸馏原理简图

习题

1. 已知氨水的质量浓度 c_A 为 240 kg/m^3 , 求氨在溶液中的质量分数、摩尔分数和摩尔比。已知此溶液密度为 910 kg/m^3 。

2. 20°C 的 100 g 水中溶解 1 g NH_3 , 其组成用摩尔分数 x 、浓度 c 及摩尔比 X 表示时, 各为多少?

3. 用一根长 0.5 m 的细管连接两个分别装有不同浓度的氨—空气混合物的大容器。系统温度 25°C , 总压 101.3 kPa 。左侧容器内氨的分压强为 20 kPa , 右

侧容器内氨的分压为 5 kPa。已知 25℃, 101.3 kPa 下氨在空气中的扩散系数为 $1.95 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, 设扩散为稳定扩散, 试按两种扩散模式分别计算其传质速率。

4. 进入吸收器的混合气体中, NH_3 的体积分数为 10%, 吸收率为 90%, 求离开吸收器时 NH_3 的组成, 以摩尔比 Y 和摩尔分数 y 表示。

5. 100 g 水中溶解 1 g NH_3 , 从手册中查得 20℃ 时 NH_3 的平衡分压为 986.6 Pa, 在此浓度以内服从亨利定律。试求溶解度系数 H (单位为 $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{kPa})$) 和相平衡常数 m , 总压为 100 kPa。

6. 10℃ 时氧在水中的溶解度的表达式为 $p^* = 3.313 \times 10^6 x$, 式中 p^* 为氧在汽相中的平衡分压, kPa; x 为溶液中氧的摩尔分数。空气中氧的体积分数为 21%, 试求总压为 101.325 kPa 时, 每 m^3 水中可溶解多少 g 氧?

7. 含 NH_3 体积分数 3% 的空气— NH_3 混合气, 在 20℃ 下用水吸收其中的 NH_3 。塔内压力为 203 kPa。 NH_3 在水中的溶解度服从亨利定律, 在操作温度下平衡关系为 $p^* = 266.6x$ kPa。试求离塔氨水的最大浓度, 以浓度 c 表示。

8. 用清水吸收混合气中的 NH_3 , 进入常压吸收塔的气体含 NH_3 体积分数为 6%, 吸收后气体含 NH_3 体积分数为 0.4%, 出口溶液的摩尔比为 0.012 kmol NH_3 /kmol 水。此物系的平衡关系为 $Y^* = 2.52X$ 。汽液逆流流动, 试求塔顶、塔底处汽相推动力各为多少?

9. 用水吸收空气中的甲醇蒸汽, 在操作温度 300 K 下的溶解度系数 H 为 2 $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{kPa})$, 传质系数 k_G 为 0.056 $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$, k_L 为 0.075 $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kmol}/\text{m}^3)$ 。求总传质系数 K_G 以及汽相阻力在总阻力中所占的分数。

10. 已知 $p_A^* = \frac{c_A}{H}$, $N_A = k_G (p - p_i) = k_L (c_i - c) = K_G (p - p^*) = K_L (c^* - c)$, 试证明

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{1}{Hk_L}$$

11. 混合气含 CO_2 体积分数为 10%, 其余为空气。在 30℃、2 MPa 下, 用水吸收, 使 CO_2 的体积分数降到 0.5%, 水溶液出口组成 $X_1 = 6 \times 10^{-4}$ (摩尔比)。混合气体处理量为 2 240 m^3/h (按标准状态 $T_0 = 273.15 \text{ K}$, $p_0 = 101 325 \text{ Pa}$), 塔径为 1.5 m。亨利系数 $E = 200 \text{ MPa}$, 液相体积总传质系数 $K_{La} = 50$

kmol/(m·h·kmol/m³)。求每小时用水量及填料层高度。

12. 用煤油从苯蒸汽与空气的混合物中回收苯, 要求回收 99%。入塔的气体中, 含苯 2% (摩尔分数)。入塔的煤油中, 含苯 0.02%。溶剂用量为最小用量的 1.5 倍, 操作温度为 50℃, 压力为 100 kPa。平衡关系为 $Y^* = 0.36X$, 总传质系数 $K_y a = 0.015 \text{ kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ 。入塔气体的摩尔流率为 $0.015 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。求填料层高度。

13. 在填料塔内用稀硫酸吸收空气中所含的 NH₃。溶液上方 NH₃ 的分压为零 (相平衡常数 $m = 0$)。下列情况所用的汽、液流速及其他操作条件都大致相同, 总传质单元高度 H_{OG} 都可取为 0.5 m。试比较所需填料层高度有何不同。

(1) 混合气中含摩尔分数 1% NH₃, 要求回收 90%。

(2) 混合气中含 1% NH₃, 要求回收 99%。

(3) 混合气中含 5% NH₃, 要求回收 99%。做了上述比较之后, 你对塔高与回收率的关系能获得什么概念?

14. 气体混合物中溶质的浓度 $Y_1 = 0.02$ (摩尔比), 要在吸收塔内回收溶质的 99%。汽液平衡关系为 $Y^* = X$ 。求下列情况下的传质单元数 N_{OG} 。

① 入塔液体为纯溶剂, 液气比 $\frac{L}{V} = 2.0$ 。

② 入塔液体为纯溶剂, 液气比 $\frac{L}{V} = 1.25$ 。

③ 入塔液体中含溶质的浓度 $X_2 = 0.0001$, 液气比 $\frac{L}{V} = 1.25$ 。

④ 入塔液体为纯溶剂, 液气比 $\frac{L}{V} = 0.8$, 溶质的回收率最大可到多少?

15. 某厂有一填料塔, 直径 880 mm, 填料层高 6 m, 所用填料为 50 mm 瓷拉西环, 乱堆。每小时处理 5~2 000 m³ 混合气 (体积按 25℃ 与 101.33 kPa 计), 其中含丙酮摩尔分数为 5%。用清水作溶剂。塔顶送出的废气含 0.263% 丙酮, 塔底送出来的溶液每千克含丙酮 61.2 g。根据上述测试数据计算汽相体积总传质系数 K_{ya} 。操作条件下的平衡关系为 $Y^* = 2.0X$ 。

上述情况下每小时可回收多少千克丙酮? 若把填料层加高 3 m, 可以多回收多少丙酮?

16. 一吸收塔用清水吸收混合气中的溶质 A, 以逆流方式操作。进入塔底之气体中溶质 A 的摩尔分数为 1%, 经吸收后溶质 A 被回收了 80%, 此时水的流量为最小流量的 1.5 倍。平衡曲线的斜率 $m = 1$ 。① 求传质单元数 N_{OG} 。

②如需要回收气体中溶质 A95%。压力、温度均不改变，仍用原塔操作，且假定不存在液泛，传质单元高度不受流量变化的影响。此时可采用什么措施来完成任任务？

17. 单位换算：①含乙醇质量分数 0.12 的水溶液，其摩尔分数为多少？②乙醇—水恒沸物中乙醇含量为 0.894（摩尔分数），其质量分数为多少？③大气中 O_2 体积分数为 21%， N_2 体积分数为 79%，试求在标准大气压下， O_2 和 N_2 的分压为多少？

O_2 和 N_2 的质量分数为多少？空气的平均分子质量为多少？

18. 在常压下将某二元混合液其易挥发组分为 0.5（摩尔分数，下同）分别进行闪蒸和简单蒸馏，要求液化相率为 $1/3$ ，试分别求出釜液和馏出液组成，假设在操作范围内汽液平衡关系可表示为 $y=0.50x+0.5$ 。

19. 在一连续操作的常压精馏塔中分离乙醇水溶液，每小时于泡点下加入料液 3 000 kg，其中含乙醇 3%（质量分数，下同），要求塔顶产品中含乙醇 90%，塔底产品中含水 99%，试求：塔顶、塔底的产品量（分别用 kg/h，kmol/h 表示）。

20. 某连续精馏塔，泡点加料，已知操作线方程如下：

$$\text{精馏段} \quad y=0.8x+0.172$$

$$\text{提馏段} \quad y=1.3x-0.018$$

试求原料液、馏出液、釜液组成及回流比。

21. 用一连续精馏塔分离二元理想溶液，进料量为 100 kmol/h，易挥发组分 $x_F=0.5$ ，泡点进料，塔顶产品 $x_D=0.95$ ；塔底釜液 $x_W=0.05$ （皆为摩尔分数），操作回流比 $R=1.8$ ，该物系的平均相对挥发度 $\alpha=2.5$ ，求；①塔顶和塔底的产品量（kmol/h）；②提馏段下降液体量（kmol/h）；③分别写出精馏段和提馏段的操作线方程。

22. 在常压连续精馏塔中，分离某二元混合物，若原料为 20℃ 的冷料，其中含易挥发组分 x_F 为 0.44（摩尔分数，下同），其泡点温度为 93℃，塔顶馏出液组成为 0.9，塔底釜残液的易挥发组分 x_W 为 0.1，物系的平均相对挥发度为 2.5，回流比为 2.0，试用图解法求理论板数和加料板位置，已知：原料液的平均汽化潜热为 $r_m=31\,900$ kJ/kmol，比热容 $c_p=158$ kJ/(kmol·K)，若改为泡点进料，则所需理论级数和加料板位置有何变化？从中可得出什么结论？

23. 某常压连续精馏塔每小时制取 55% 的醋酸 200 kg。原料液为醋酸水溶液，含醋酸 31%。泡点进料，被蒸出的水中含有 2% 的醋酸。回流比为 4，试求理论板数。以上所有浓度均为质量分数，常压下醋酸水溶液的平衡数据

如下：

注：表格中所列的浓度均为质量百分数，设恒摩尔流成立。

x	4	10	20	30	40	50	60	70	80	90
y	6.8	16.1	29.6	41.8	52.8	62.0	70.0	77.0	85.0	92.5

24. 在连续精馏塔中将甲醇 30%（摩尔百分数，下同）的水溶液进行分离，以便得到含甲醇 95% 的馏出液及 3% 的釜液。操作压力为常压，回流比为 1.0，进料为泡点液体，试求理论板数及加料板位置。常压下甲醇和水的平衡数据如下：

温度/℃	液相中甲醇的摩尔分数/%	汽相中甲醇的摩尔分数/%	温度/℃	液相中甲醇的摩尔分数/%	汽相中甲醇的摩尔分数/%
100	0.0	0.0	75.3	40.0	72.9
96.4	2.0	13.4	73.1	50.0	77.9
93.5	4.0	23.4	71.2	60.0	82.5
91.2	6.0	30.4	69.3	70.0	87.0
89.3	8.0	36.5	67.6	80.0	91.5
87.7	10.0	41.8	66.0	90.0	95.8
84.4	15.0	51.7	65.0	95.0	97.9
81.7	20.0	57.9	64.5	100.0	100.0
78.0	30.0	66.5			

25. 将含 24%（摩尔百分数，下同）易挥发组分的某液体混合物送入一连续精馏塔中。要求馏出液含 95% 易挥发组分，釜液含 3% 易挥发组分。送至冷凝器的蒸汽量为 850 kmol/h，流入精馏塔的回流液为 670 kmol/h。试求：①每小时能获得多少 kmol 的馏出液？多少 kmol 的釜液？②回流比 R 为多少？

26. 有 10 000 kg/h 含物质 A(摩尔质量为 78 kg/kmol)0.3(质量分数,下同)和含物质 B(摩尔质量 90 kg/kmol)0.7 的混合蒸汽自一连续精馏塔底送入。若要求塔顶产品中物质 A 的组成为 0.95,釜液中物质 A 的组成为 0.01。试求：①进入冷凝器的蒸汽流量为多少？以摩尔流量表示之；②回流比 R 为多少？

27. 某精馏塔分离易挥发组分和水的混合物 $F = 200$ kmol/h, $x_F = 0.5$ （摩尔分数，下同），加料为汽液混合物，汽液摩尔比为 2:3，塔底用饱和蒸汽直接

加热，离开塔顶的汽相经全凝器冷凝 $1/2$ 量作为回流液体，其余 $1/2$ 量的液相作为产品，已知， $D = 90 \text{ kmol/h}$ ， $x_D = 0.9$ ，相对挥发度 $\alpha = 2$ ，试求：①塔底产品量 W 和塔底产品组成 x_W ；②提馏段操作线方程式；③塔底最后一块理论板上蒸汽组成。

28. 在常压连续提馏塔中分离某理想溶液， $F = 100 \text{ kmol/h}$ ， $x_F = 0.5$ （易挥发组分摩尔分数，下同），饱和液体进料，塔釜间接蒸汽加热，塔顶无回流，要求 $x_D = 0.7$ ， $x_W = 0.03$ ，平均相对挥发度 α 为 3（恒摩尔流假设成立），求：①操作线方程；②塔顶易挥发组分的回收率。

29. 在连续精馏塔中，分离某理想溶液混合物，其组成 x_F 为 0.5（摩尔分数，下同），原料液于泡点下进入塔内。塔顶采用分凝器和全凝器。分凝器向塔内提供回流液，其组成为 0.88，全凝器提供组成为 0.95 的合格产品。塔顶馏出液中易挥发组分的回收率为 98%。若测得塔顶第一层理想塔板的液相组成为 0.79，试求：①操作回流比是最小回流比的多少倍？②若馏出液量为 100 kmol/h ，则原料液流量为多少？

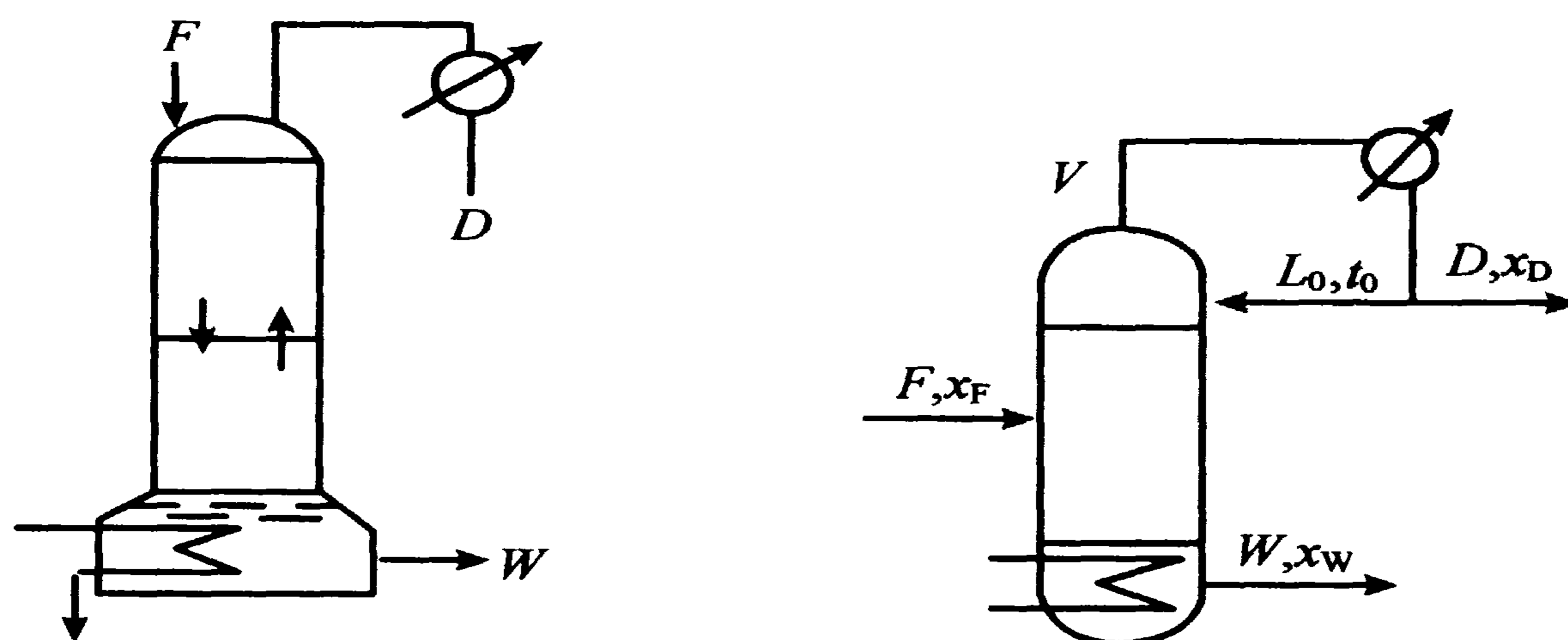
30. 在连续操作的板式精馏塔中分离某理想混合液。在全回流条件下测得相邻板上的液相组成分别为 0.28，0.41 和 0.57，已知该物系的相对挥发度 $\alpha = 2.5$ ，试求三层板中较低两层的单板效率（分别用汽相板效率和液相板效率表示）。

31. 用连续精馏塔内分离苯-甲苯混合液，原料含苯 0.5（mol 分率，下同），于泡点温度下加入塔内，要求馏出液中含苯 0.95，回收率 96%，塔顶采用一个分凝器和一个全凝器，分凝器向塔内提供泡点温度的回流液，从全凝器得到合格产品。塔底采用间接水蒸气加热。现测得塔顶回流液中含苯 0.88，离开塔顶第一层板的液体含苯 0.79，试计算：① R 为 R_{\min} 的倍数；②若 $D = 50 \text{ kmol/h}$ ，则需要多少原料 F （精馏段，提馏段内的汽相负荷 kmol/h ；假定 A. α 不变；B. 恒摩尔流；C. 理论板）。

32. 有一分离 A、B 双组分理想溶液的常压精馏塔，如图所示，操作参数如下：进料量 $F = 157 \text{ kmol/h}$ ，饱和液体进料，料液中含易挥发组分 A 的摩尔分率 = 0.3（摩尔分率，下同），塔顶流出液量 40 kmol/h ，其组成 = 0.96，回流量 = 80 kmol/h ，回流液温度 40°C 。塔顶第一层板上温度 82.5°C ，测得塔内的平均压力 = $770 \text{ mmHg} = 102.7 \text{ kPa}$ ，已知塔釜的传热面积为 60 m^2 ，总传热系数 $K = 2280 \text{ kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$ ，请计算此时塔釜的间接加热蒸汽的温度为多少 $^\circ\text{C}$ ？

有关物性数据：溶液的汽化潜热 = 30400 kJ/kmol ，平均比热 = 155 kJ/

($\text{kmol}\cdot^{\circ}\text{C}$), 相对挥发度 $\alpha = 2.5$, 纯组分 A 的饱和蒸汽压与温度的关系为 $\lg p^0 = 6.897\ 40 - \frac{1\ 206.35}{t + 220.37}$ [p^0 , mmHg (1mmHg = 133.3Pa), t , $^{\circ}\text{C}$]



题 32 附图

思考题

1. J_A 与 N_A 的区别是什么, 在什么情况下两者一致?
2. 试叙述分子扩散中主体流动产生的原因及其对扩散过程的影响, 在什么情况下可不考虑主体流动的影响, 为什么?
3. 试与传热过程对比, 叙述对流扩散的有效膜模型及相间传质的双膜模型。
4. 如何获得汽、液相界面浓度, 说明总传质速率方程与相内传质速率方程比有何优点?
6. 填料塔逆流吸收操作过程中, 若相平衡关系符合 Henry 定律 $y = mx$, 试推导: $N_{OG} = \frac{1}{1-S} \ln \left[(1-S) \frac{y_1 - mx_2}{y_2 - mx_2} + S \right]$ 。
7. 试分析比较并流吸收与逆流吸收操作的优缺点。
8. 逆流解吸操作时平衡线满足 $Y = mX$, 试导出其液相总传质单元 N_{OL} 的算式

$$N_{OL} = \frac{1}{1-A} \ln \left[(1-A) \left(\frac{X_2 - Y_1/m}{X_1 - Y_1/m} \right) + A \right] \quad \text{式中: } X_2, Y_1 \text{ 分别为进塔液、汽相浓度}$$

9. 为测定填料层的体积吸收系数 $K_Y a$, 在填料塔内以清水为溶剂, 吸收空

气中低浓度的溶质组分 A。试画出示意图，指出需要哪些条件和测取哪些参数。写出计算 K_{Y_a} 的步骤。在液体流量和入塔气体中组分 A 浓度不变的情况下，加大气体流量，试问尾气中组分 A 的浓度是增高还是降低？

10. 试叙述系统压力对平衡关系的影响。
11. 说明参数 q 的意义， q 值不同会对两段操作线产生什么影响？
12. 进料量对理论塔板数有无影响？为什么？
13. 在精馏塔的逐板设计计算中，如何同时确定塔内各板的温度分布？
14. 全回流下实验测定总板效率、单板效率各需要确定哪些数据？

本章重点符号说明

符号	含义	计量单位
A	吸收因数	
$A、B、C$	安托因常数	
a	单位设备体积的吸收表面	m^2/m^3
b	操作线截距	
c	溶质的浓度	$kmol/m^3$
c_p	摩尔比热	$kJ/(kg \cdot K)$
c_m	混合液总的摩尔浓度	$kmol/m^3$
d	分子有效直径	m
D	扩散系数	m^2/s
D_T	塔顶产品流率	$kmol/s$
E	亨利常数	kPa
E_{mV}	汽相默弗里板效率	
E_{mL}	液相默弗里板效率	
f	物系自由度	
	分子运动频率	$1/s$
F	加料流率	$kmol/s$ 或 $kmol/h$
G	气体流率	$kmol/(m^2 \cdot s)$
h	泡点液体焓	$kJ/kmol$
H	溶解度系数	$kmol/(m^3 \cdot kPa)$
	填料塔的充填高度	m
	露点蒸汽焓	$kJ/kmol$
H_G	汽相传质单元高度	m
H_L	液相传质单元高度	m

续表

符号	含义	计量单位
H_{OG}	汽相总传质单元高度	m
H_{OL}	液相总传质单元高度	m
i_F	进料物系的焓	kJ/kmol
J	扩散速率	kmol/(m ² ·s)
k_G	以 $p - p_i$ 为推动力的气膜传质分系数	kmol/(m ² ·s·kPa)
k_L	以 $c_i - c$ 为推动力的液膜传质分系数	m/s
k_x	以 $x_i - x$ 为推动力的液膜传质分系数	kmol/(m ² ·s)
k_y	以 $y - y_i$ 为推动力的气膜传质分系数	kmol/(m ² ·s)
k_Y	以 $Y - Y_i$ 为推动力的气膜传质分系数	kmol/(m ² ·s)
K_G	以 $p - p^*$ 为推动力的汽相总吸收系数	kmol/(m ² ·s·kPa)
K_L	以 $c^* - c$ 为推动力的液相总吸收系数	m/s
K_x	以 $x^* - x$ 为推动力的液相总吸收系数	kmol/(m ² ·s)
K_X	以 $X^* - X$ 为推动力的液相总吸收系数	kmol/(m ² ·s)
K_y	以 $y - y^*$ 为推动力的汽相总吸收系数	kmol/(m ² ·s)
K_Y	以 $Y - Y^*$ 为推动力的汽相总吸收系数	kmol/(m ² ·s)
L	液体流率或精馏段回流液流率	kmol/(m ² ·s)
L'	提馏段液相流率	kmol/(m ² ·s)
m	提馏段理论板层数	
	相平衡常数	
M	分子质量	
N	传质速率	kmol/(m ² ·s)
	理论板数 (包括塔釜)	
N_{OG}	以 Δy 为推动力的汽相总传质单元数	
N_G	以 $y - y_i$ 为推动力的汽相传质单元数	
N_{OL}	以 Δx 为推动力的液相总传质单元数	
N_L	以 $x_i - x$ 为推动力的液相传质单元数	
N_T	理论板数	
p	溶质在汽相中的分压	kPa 或 Pa
p_T	总压	kPa 或 Pa
$p_v (p^\circ)$	纯组分的饱和蒸汽压	kPa 或 Pa
q	加料热状态	
	平衡蒸馏中液相产物占加料的分率	
Q	传热量	kJ/s
r	汽化热	kJ/kmol
R	通用气体常数	kN·m/(kmol·K)
	回流比	

续表

符号	含义	计量单位
Re	雷诺数	
S	直接蒸汽的加入流率	kmol/s
	解吸因子	
Sc	施密特准数, 无因次	
Sh	舍伍德准数, 无因次	
t, T	温度	K 或 $^{\circ}\text{C}$
u	流体速度	m/s
v	挥发度	
V	精馏段上升蒸汽流率	kmol/s
V'	提馏段上升蒸汽流率	kmol/s
W	间歇操作中塔釜存液量	kmol
x	组分在溶液中的摩尔分率	
	液相中易挥发组分的摩尔分率	
X	组分在溶液中的摩尔比	
y	溶质在混合汽相中的摩尔分率	
	汽相中易挥发组分的摩尔分率	
Y	组分在汽相中的摩尔比	
Δy_m	对数平均推动力	
z	扩散距离或填料高度	m
α	相对挥发度	
γ	活度系数	
δ	膜厚度	m
λ_m	平均自由程	m
η	回收率	
μ	流体粘度	Pa·s
ρ	密度	kg/m ³
	质量浓度	kg/m ³
τ	时间	s
Ω	塔截面积	m ²
下标		
A	可溶组分或易挥发组分	
B	组分 B 或难挥发组分	
D	馏出液	
F	加料	
W	釜液	
e	平衡	

续表

符号	含义	计量单位
g	汽相	
i	界面	
l	液相	
m	平均值或加料板	
max	最大	
min	最小	
opt	最适	
n	塔板序号	
S	溶剂	
上标		
*	平衡	

参考文献

[1] Mc Cabe, W.L., Smith, J.C. and Peter Harriott. Unit Operations of Chemical Engineering. 4th ed., McGraw-Hill Book Co., 1985.

[2] 陈敏恒, 从德滋, 方图南. 化工原理. 北京: 化学工业出版社, 1986

[3] 王志魁. 化工原理. 北京: 化学工业出版社, 1998

[4] 蒋维钧, 戴猷元, 顾惠君. 化工原理. 北京: 清华大学出版社, 1993

[5] 冯武文, 杨村, 于宏奇. 一种新型分离技术——分子蒸馏技术. 化工生产与技术, 2000, 7 (4): 6~9

[6] 何潮洪, 窦梅, 钱栋英. 化工原理操作型问题的分析. 北京: 化学工业出版社, 1998