

《化工原理》

Principles of Chemical Engineering

主讲教师：董缘

下册(第三版)

陈敏恒 丛德滋 方图南 齐鸣斋 编
化学工业出版社



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

第12章 其它传质分离方法

12.1 结晶

定义:结晶是从蒸气、溶液或熔融物中析出晶体的过程。

结晶操作的分类

溶液结晶、熔融结晶、升华结晶、反应沉淀及盐析等类型。

结晶操作的特点

- (1) 能从杂质含量较多的溶液中获得高纯度的固体产品；
- (2) 结晶操作过程的能耗较低（一般来讲，结晶热仅为汽化热的 $1/3\sim 1/7$ ）；
- (3) 结晶操作可用于高熔点混合物、共沸物以及热敏性物质等难分离物系的分离。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

12.1.1 基本概念和操作原理

溶液结晶过程是涉及溶质由液相转入固相的相际传质过程，

晶核的生成

晶核的生成机理主要有三种：初级均相成核、初级非均相成核和二次成核。

晶体的成长

晶体的成长机理可分为两步：

- (1) 溶质由溶液主体向晶体表面的扩散过程，其推动力为溶液主体与晶体表面溶质的浓度差；
- (2) 表面反应过程，溶质在晶体表面以某种方式嵌入空间晶格而组成有规则的结构，并放出结晶热。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

溶解度与溶液的过饱和度

饱和溶液:

相平衡状态下的固体溶质在溶剂中的溶解度(平衡浓度)。

不饱和溶液:

浓度 $<$ 饱和浓度的溶液。

过饱和溶液:

浓度 $>$ 饱和浓度的溶液。

结晶只可能在过饱和溶液中进行。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

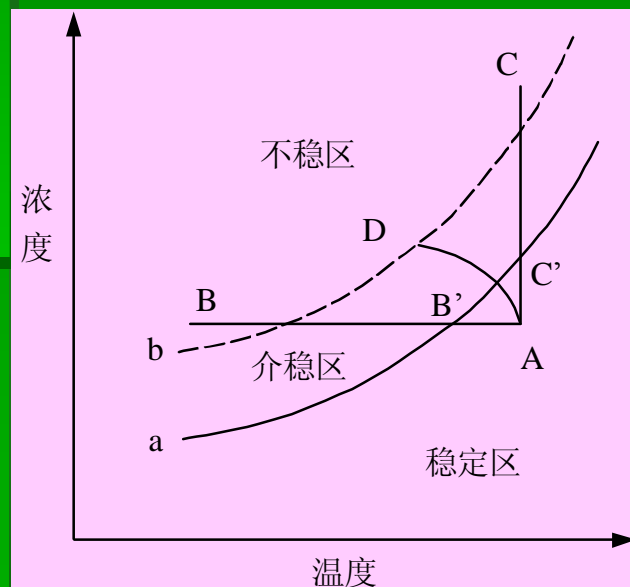
溶解度与溶液的过饱和度

溶液的过饱和度：同一温度下，过饱和溶液与饱和溶液的浓度差。

绝对过饱和度 $\Delta C = C - C^*$

过饱和系数 $S = C / C^*$

相对饱和度 $d = (C - C^*) / C^* = S - 1$



溶液浓度控制在介稳区：

晶核不能自发生成，可以得到颗粒较大而整齐的晶体。

溶液的浓度控制在不稳区：

晶核可自发生成，所得到的结晶产品粒度较小。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

12.1.2 结晶操作特点

晶习

微观粒子的规则排列可按不同的方向发展，即各晶面可有不同的生长速率，由此可形成不同外形的晶体。

同一晶系的晶体在不同结晶条件下可得到外形不同的晶体。

晶体的外形、大小和颜色在很大程度上取决于结晶时的条件。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

晶体的洗涤

母液中含有各种杂质，常用离心机或过滤机将晶体和母液进行分离，并用适当的溶液对晶体进行洗涤。

再结晶现象

“熟化”小晶体有因表面能过大而被溶解的倾向，而较大的晶体则会继续成长成外形更加完好的晶体。

在工业生产中常利用晶体的再结晶来得到粒度均匀的较大晶体，也称为产品的“熟化”。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

12.1.3 结晶方法与设备

1 移除部分溶剂的结晶法

适用于溶解度随温度降低但变化不大的物质，如氯化钠、无水硫酸钠等。

2 不移除部分溶剂的结晶法

适用于溶解度随温度降低并显著减小的物质，如： KNO_3 ， NaNO_3 ， MgSO_4 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等。

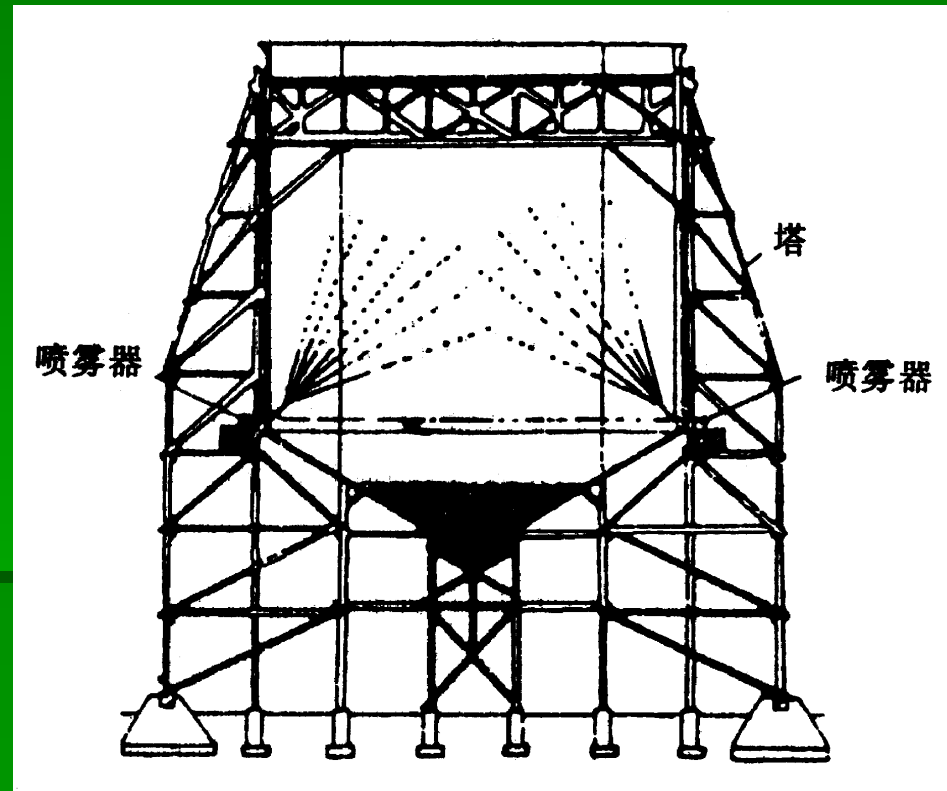
3 结晶设备



西安建筑科技大学

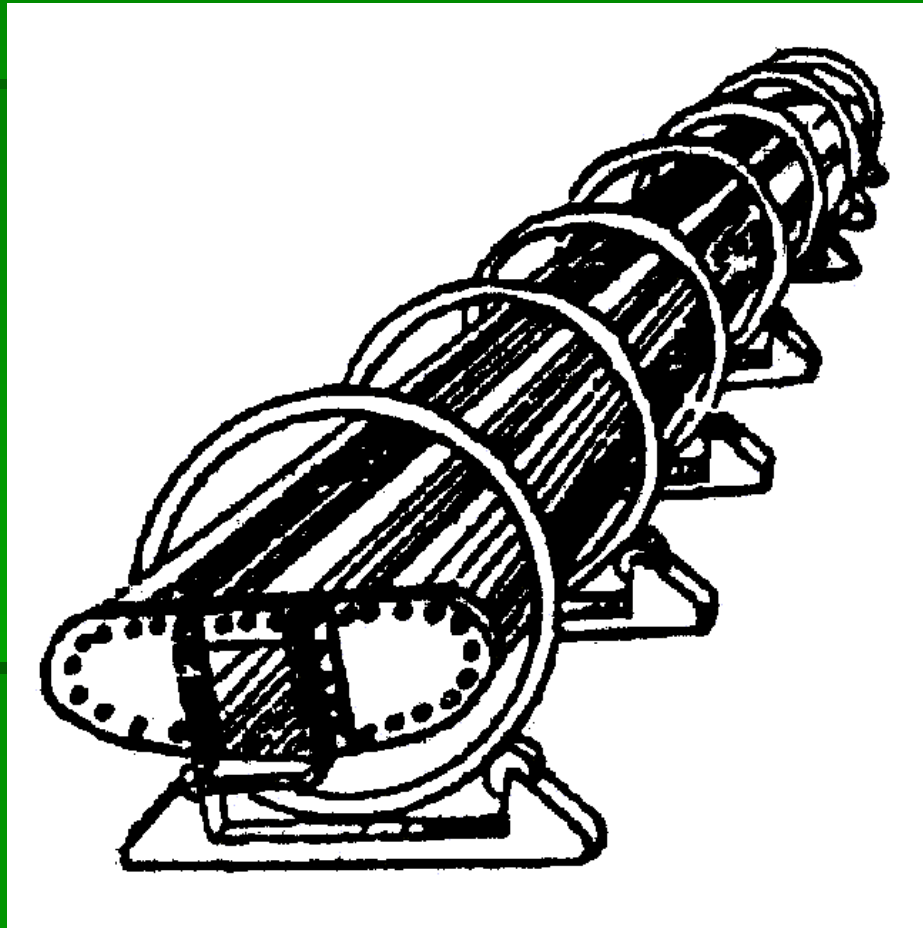
Xi'an University of Architecture and Technology

塔式结晶器



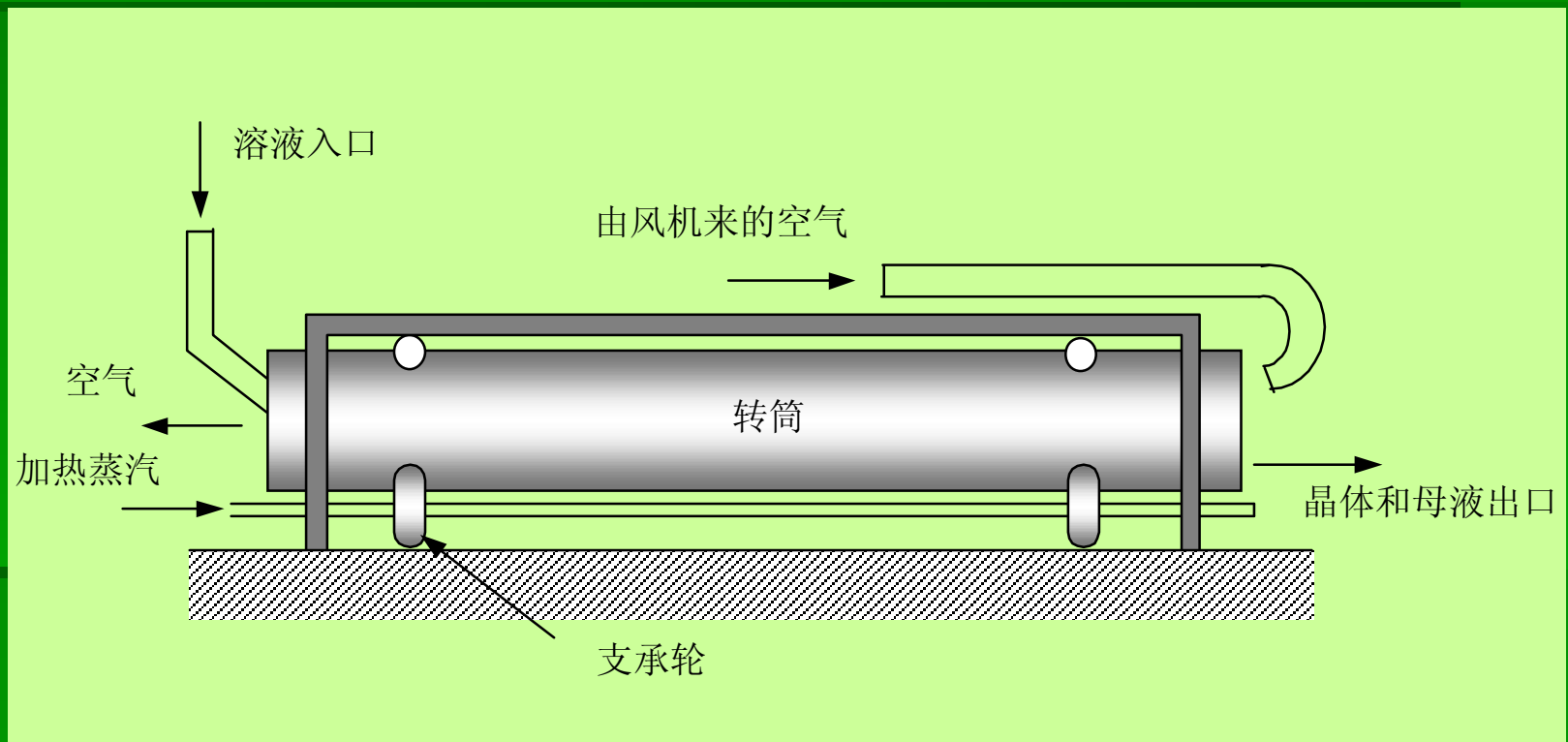
西安建筑科技大学
Xi'an University of Architecture and Technology

摇篮式结晶器

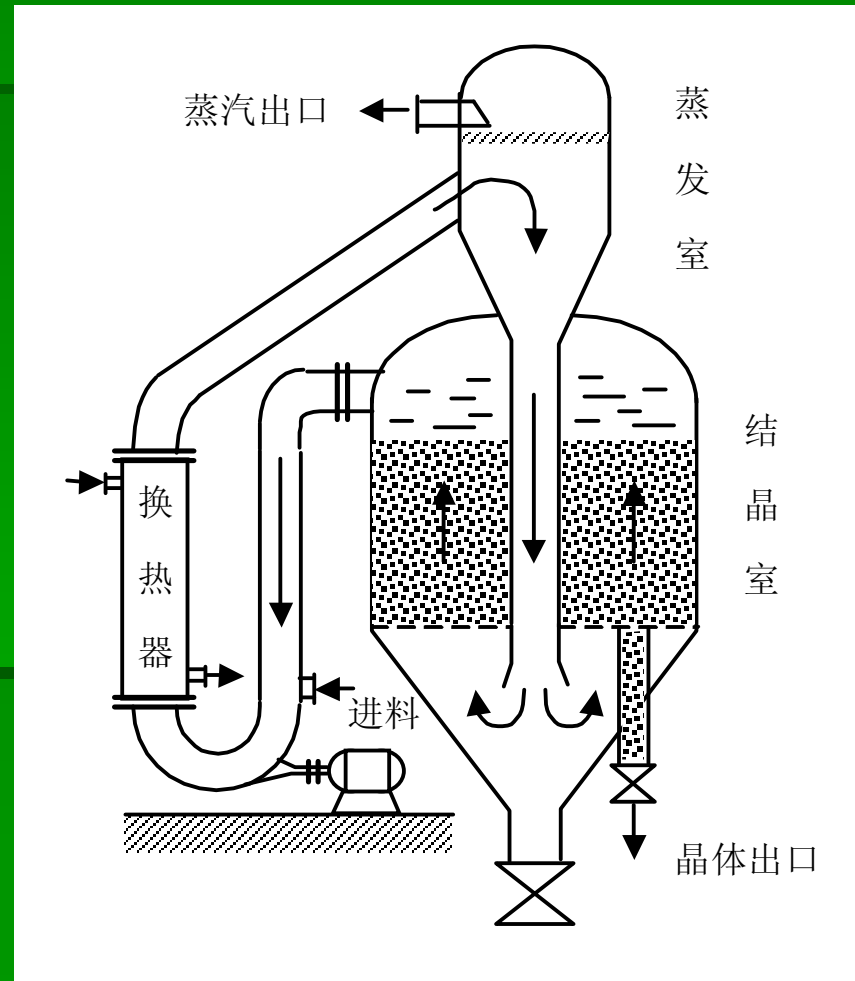


西安建筑科技大学
Xi'an University of Architecture and Technology

转筒式结晶器

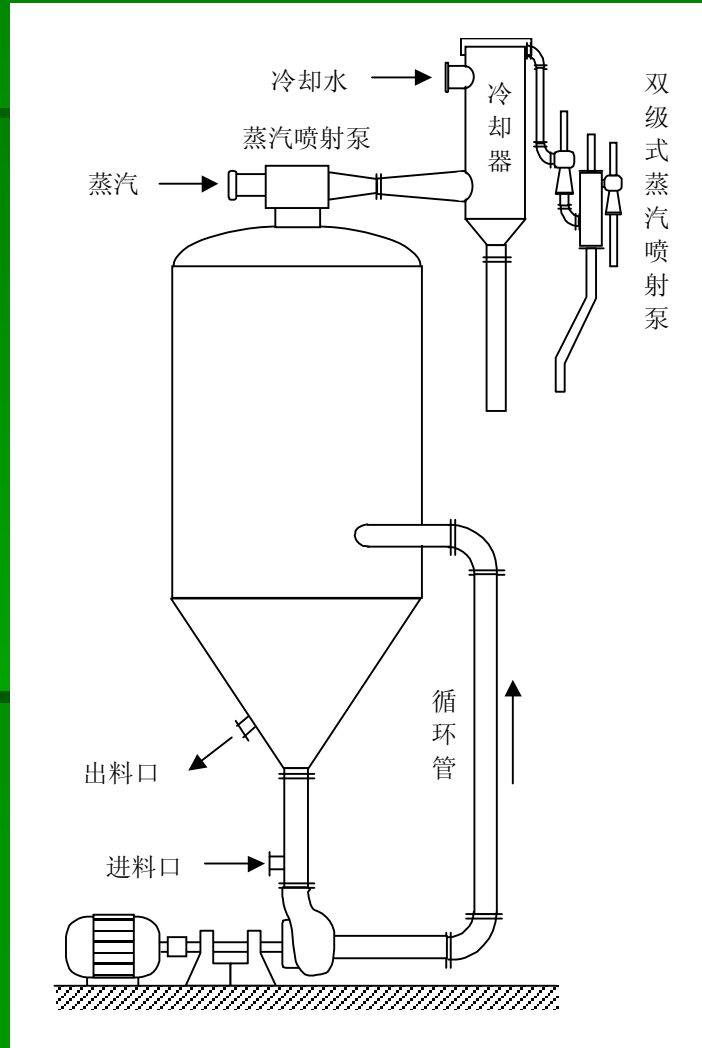


蒸发式结晶器



西安建筑科技大学
Xi'an University of Architecture and Technology

真空式结晶器



西安建筑科技大学
Xi'an University of Architecture and Technology

12.2 吸附

12.2.1 操作原理

将多孔性固体物料与流体(气体或液体)混合物接触，有选择地使流体中的一种或多种组分附着于固体的内外表面，从而达到与其它组分分离的目的。

多孔性固体物料称为吸附剂，附着于固体表面的组分称为吸附质。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

吸附的分类

物理吸附(范德华吸附): 吸附剂靠固体颗粒的表面力(可以是分子间引力即范德华力)使吸附质分子单层或多层地附着在吸附剂表面。物理吸附的吸附力较弱, 容易脱附。

化学吸附: 吸附剂与吸附质之间发生了化学反应, 吸附是因吸附质与吸附剂表面原子间的化学键合作用造成的。化学吸附的吸附力较强, 一般不易脱附。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

工业吸附对吸附剂的要求

- (1) 巨大的吸附面积
- (2) 较高的选择性
- (3) 一定的机械强度
- (4) 适当的物理特性
- (5) 一定的稳定性
- (6) 价廉易得。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

常用吸附剂

- (1) 各种活性土（漂白土、铁矾土和酸性白土等）由天然矿物经硫酸处理活化，再干燥粉碎后制成。其主要成分为硅藻土。
- (2) 活性氧化铝 由含水氧化铝加热脱水制成，为一种极性吸附剂。
- (3) 硅胶 硅胶是无定形多孔水合二氧化硅，多用于气体或液体的脱水。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

- (4) **活性炭** 由动物骨骼、煤、椰壳、核桃壳或木材等经炭化、活化后制成。为非极性吸附剂，具有疏水性，。
- (5) **分子筛** 能选择性地让尺寸小于孔径的分子进入微孔，起到筛选分子的作用。常见的分子筛有天然沸石和上百种合成沸石，具有较高的化学稳定性和吸附选择性，属于强极性吸附剂。



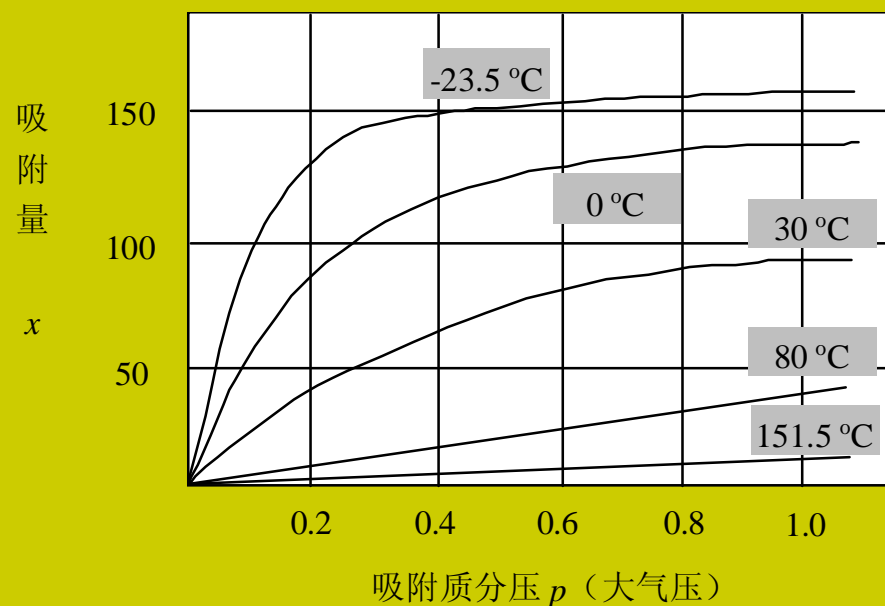
西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

12.2.2 吸附的基本规律

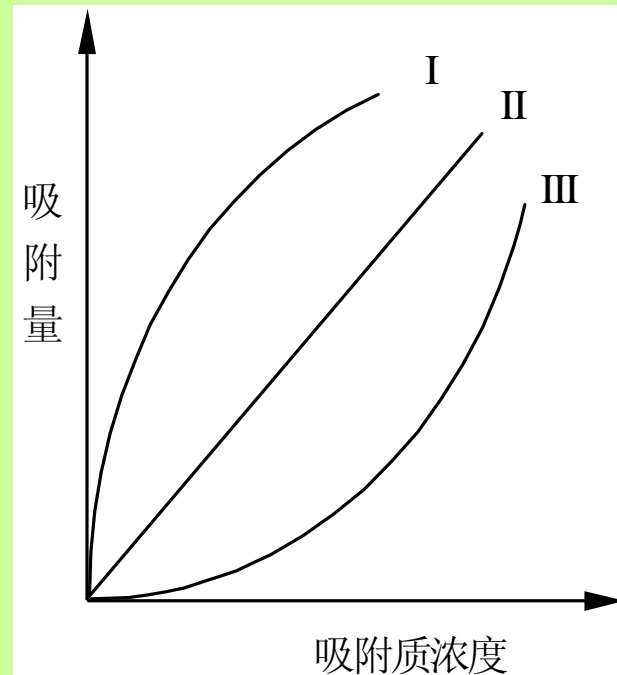
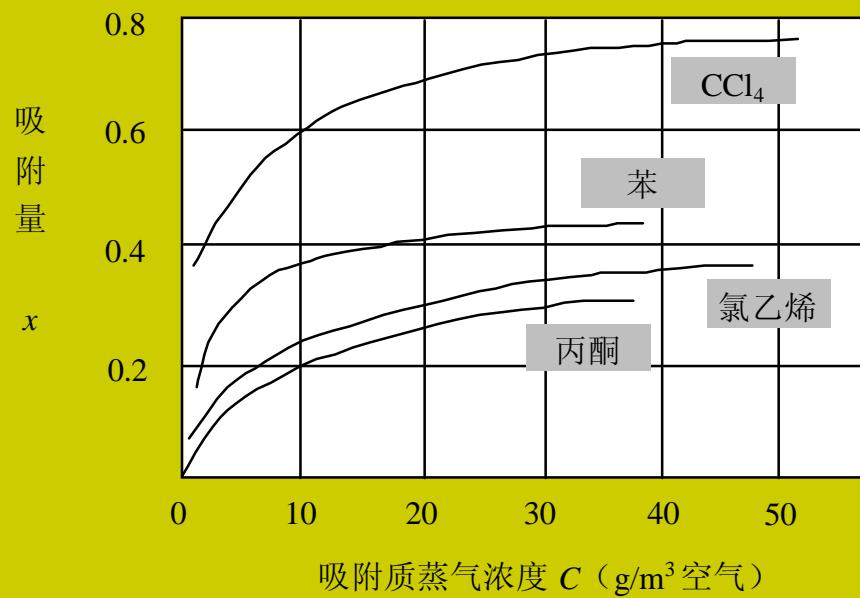
吸附相平衡：吸附剂与吸附质在一定条件下长时间接触后达到饱和，两相浓度不再随时间改变，此时两相的浓度称为平衡浓度。

吸附等温线：在恒定温度下，平衡时吸附剂的吸附量 x 与气(液)相中的吸附质组分分压 p (或吸附质的浓度 C) 的关系曲线。



不同温度下 NH_3 在木炭上的吸附等温曲线





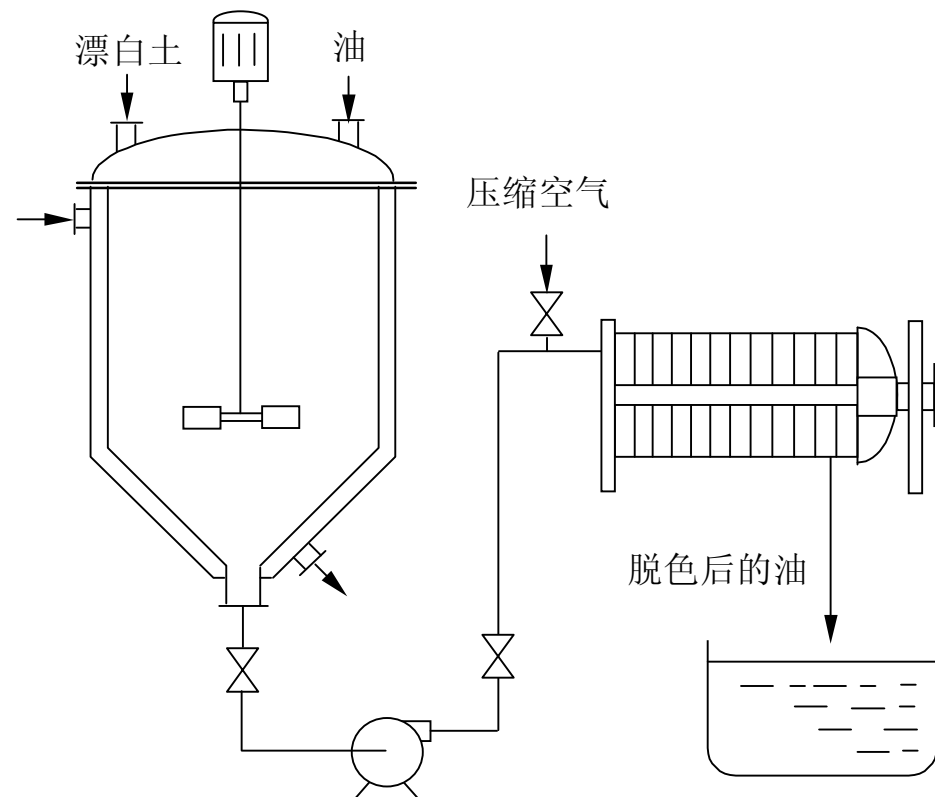
25°C下不同吸附质在活性炭上的吸附等温线



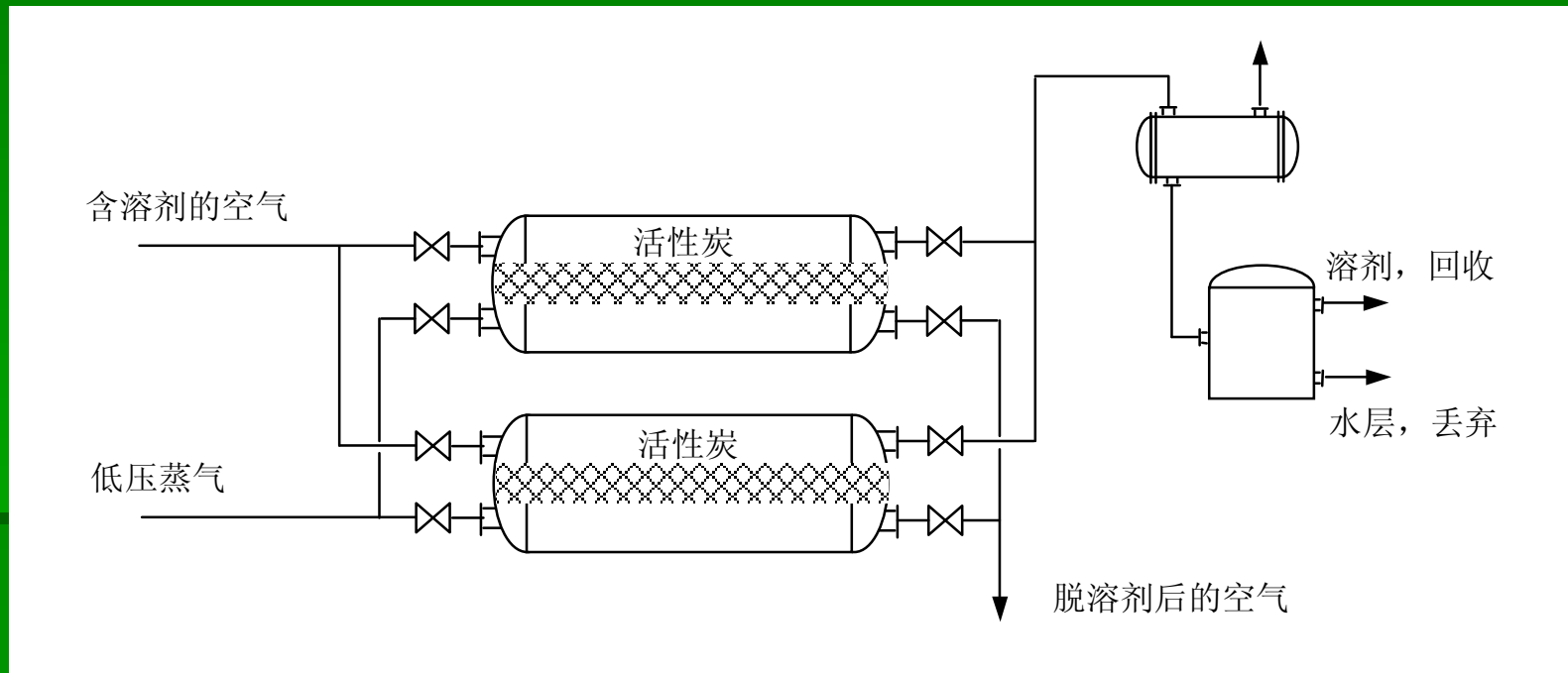
西安建筑科技大学
Xi'an University of Architecture and Technology

12.2.3 吸附分离设备简介

釜式吸附器



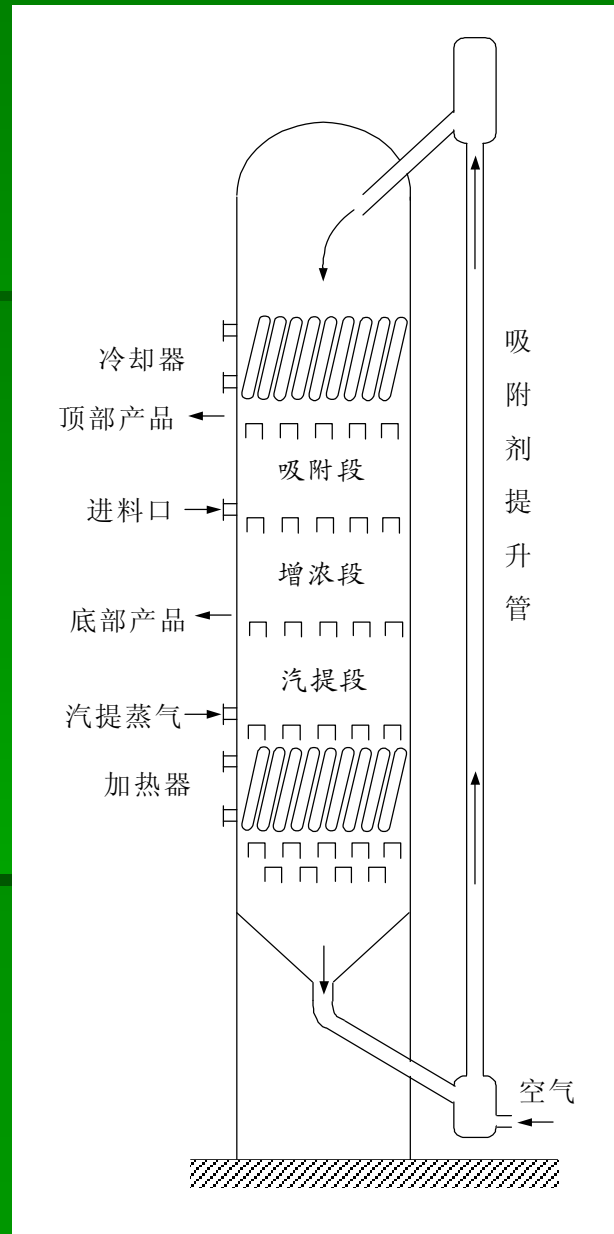
固定床吸附器



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

连续吸附器



西安建筑科技大学
Xi'an University of Architecture and Technology

12.3 膜分离

12.3.1 概述:

定义：指利用膜对流体混合物中不同组分的选择性渗透的特点来分离流体混合物的操作过程。

膜分离的应用

- (1) 分散得很细的固体，特别是与液体密度相近，胶状的可压缩的固体微粒；
- (2) 低分子量的不挥发的有机物、药物与溶解的盐类；
- (3) 对温度、酸碱度等物理化学条件特别敏感的生物物质。

涉及气体分离、水溶液分离、生化产品的分离与纯化等操作的食品和饮料加工过程、工业污水处理、大规模空气分离、湿法冶金、气体和液体燃料的生产及石油化工制品的生产等



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

常见的膜分离过程

过程	膜	主要功能	推动力
微滤	对称细孔高分子膜 孔径0.03~10 nm	滤除 ≥ 50 nm 的颗粒	压差 ~ 0.1 MPa
超滤	非对称多孔膜 孔径1~20 nm	滤除 5~100 nm的颗粒	压差 ~ 0.1 MPa
反渗透	非对称性或复合膜 孔径0.1~1 nm	水溶液中溶解 盐类的脱除	压差 1~ 10 MPa
渗析	非对称离子交换膜 孔径1~10 nm	水溶液中无机 酸、盐的脱除	浓度差
电渗析	阴、阳离子交换膜 孔径1~10 nm	水溶液中酸、 碱、盐的脱除	电位差
气体分离	均质膜和非对称膜	滤除 ≥ 50 nm 的颗粒	压差1~10 Mpa 浓度差
渗透汽化	复合膜	水、有机物的 分离	渗透边的分压 下降
液膜	液体保存在多孔膜 中	盐、生理活性 物质的分离	浓度差



12.3.2 膜的分类



膜的材质与种类

	材料	特点
纤维素	二醋酸纤维素 (CDA)、三醋酸纤维素 (CTA)、硝化纤维素(CN)，混合纤维素(CN-CA)、乙基纤维素(EC)等。	成孔性、亲水性好、价廉易得，使用温度范围较广，可耐稀酸，不适用于酮类，酯类、强酸和碱类等液体的过滤。
聚酰胺	尼龙-6(NY-6)、尼龙-66(NY-66)、芳香聚酰胺(PI)、芳香聚酰胺酰肼(PPP)、聚苯砜对苯二甲酰(PSA)	具亲水性能，较耐碱而不耐酸，在酮、酚、醚及高相对分子质量醇类中，不易被浸蚀，孔径型号也较多。
聚砜	聚砜(PS)、聚醚砜 (PES)微滤膜	具有良好的化学稳定性和热稳定性，耐辐射，机械强度较高。
含氟材料	聚偏氟乙烯膜(PVDF)、聚四氟乙烯膜(PTFE)、聚全氟磺酸	化学稳定性好，耐高温。如PTFE膜，-40~260°C，可耐强酸，强碱和各种有机溶剂。具疏水性，可用于过滤蒸气及腐蚀性液体。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

	材料	特点
聚烯烃	聚丙烯(PP)、聚乙烯拉伸式微孔膜、聚丙烯纤维式深层过滤膜	化学稳定性好，耐酸、碱和有机溶剂，价格便宜，但孔径分布宽。商品膜有平板式和中空纤维式多种构型，孔径规格(从0.1~70 μm)。
聚碳酸酯		主要用于制备核孔微孔膜。核孔膜孔非常均匀，厚度5~15μm。制造工艺较复杂，价格高，应用受到限制。
无机材料	如陶瓷微孔膜，玻璃微孔膜，各类金属微孔膜等。	具有耐高温、耐有机溶剂、耐生物降解等优点，特别在高温气体分离和膜催化反应器及食品加工等行业中有良好的应用前景。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

膜的分离性能参数

膜的分离性能主要用膜的分离因素和膜的通量来表示

截留系数 R

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f}$$

C_f —— 料液中某组分的浓度；

C_p —— 透过液中该组分的浓度；

R —— 该组分的截留系数。

名义分子量分割 (MWCO)

是指 $R = 0.95$ 那种组分的分子量，表示分子量大于或等于 MWCO 的分子基本上都能够被截留。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

膜分离过程的特点

- 1 分离效率通常都很高。
- 2 膜分离过程中所需能耗很小。
- 3 膜分离过程的操作十分简便，可靠性强。
- 4 生产规模可以变化。



12.3.3 膜污染

膜污染是限制膜分离过程广泛使用的一个重要因素。膜污染使膜的透过速率不断降低，最终使流动通道堵塞。

形成原因

1. 膜被压实，从而使膜的通道减少。膜孔的有效直径因被某些溶质阻塞而减小，或部分孔道被完全堵塞；
2. 膜表面附着一层凝胶层。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

解决方法

1. 选好膜的种类，考虑包括亲水性、荷电性、膜孔结构；必要时可对膜表面进行改性；
2. 选择适宜的膜组件，以保持较好的流动状态；
3. 对料液进行必要的预处理，例如预过滤，预灭菌及调节适当的pH值等；
4. 适时清洗，可以进行反冲和化学清洗（无机酸、有机酸，螯合剂）；
5. 外加场控制，如电场、离心力场和超声场。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

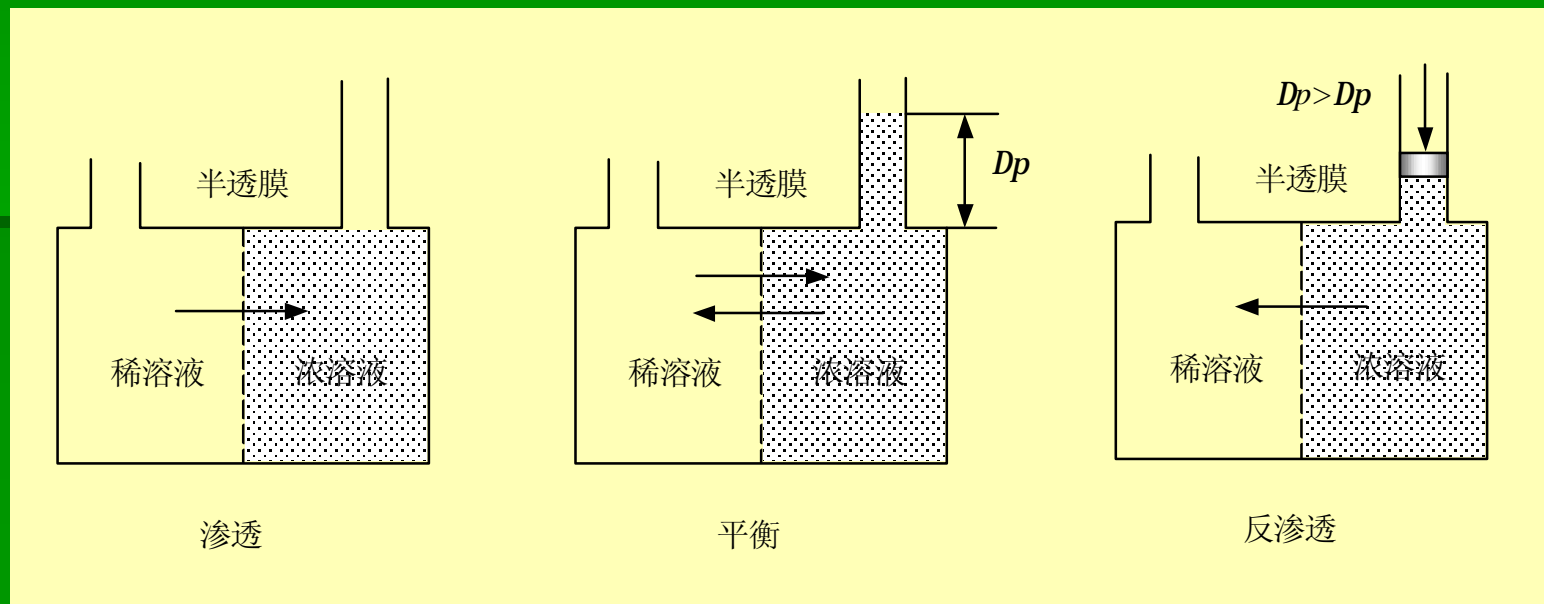
12.3.4 膜分离过程

反渗透

渗透现象：即纯溶剂通过半透膜由纯溶剂一侧向溶液一侧的自发流动过程。

渗透压：渗透过程达平衡时半透膜两侧形成的压差 p 。

反渗透：在浓溶液一侧加压，使膜两侧的压差大于溶液的渗透压 ($Dp > p$)，溶剂从溶液一侧向纯溶剂一侧液流动。



反渗透膜

主要为两大类，醋酸纤维素膜 和芳香族聚酰胺膜 。从结构上又可分为非对称膜和复合膜。但无论哪种反渗透膜，其制膜材料必须是亲水性的。反渗透膜的基本性能包括透水率、透盐率和抗压实性等。

机理

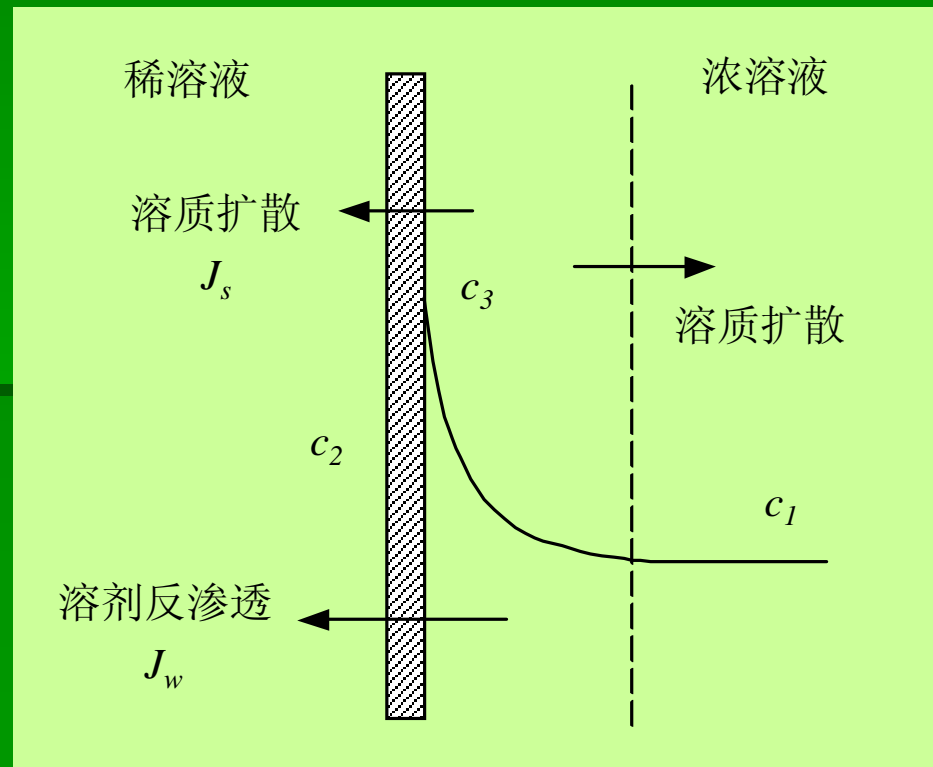
反渗透膜过程的推动力为压力差。反渗透膜截留溶质是靠膜对溶质和溶剂的亲合力差异。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

浓差极化 随着反渗透过程的进行，溶剂不断地从高浓度一侧渗透到低浓度一侧，而溶质则被膜截留，使膜表面的溶质浓度高于溶液主体浓度，在膜表面附近形成一溶质的浓度梯度。该现象被称为**浓差极化**。



溶剂(水)的透过速率

溶剂(水)的透过速率即单位时间单位膜面积的水透过量，计算见下式：

$$J_w = A(\Delta p - \Delta p)$$

J_w —— 溶剂的透过速率， $\text{kmol}/(\text{m}^2 \text{ s})$ ；

A —— 纯溶剂(水)的透过系数， $\text{kmol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ ；

Dp —— 膜两侧的压差， Pa ；

Dp —— 膜两侧溶液的渗透压之差， Pa 。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

溶质 (盐) 的透过速率

溶质的透过速率可表示为

$$J_s = B(c_3 - c_2)$$

J_s —— 溶质的透过速率, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \text{ s})$;

B —— 溶质的透过系数, m/s ;

c_3 、 c_2 —— 分别为膜两侧的浓度, kmol/m^3 。

总透过速率

$$J = J_w + J_s$$

J_s 和 J_w 比值的大小代表分离效果的好坏。比值越小则分离效果越好。

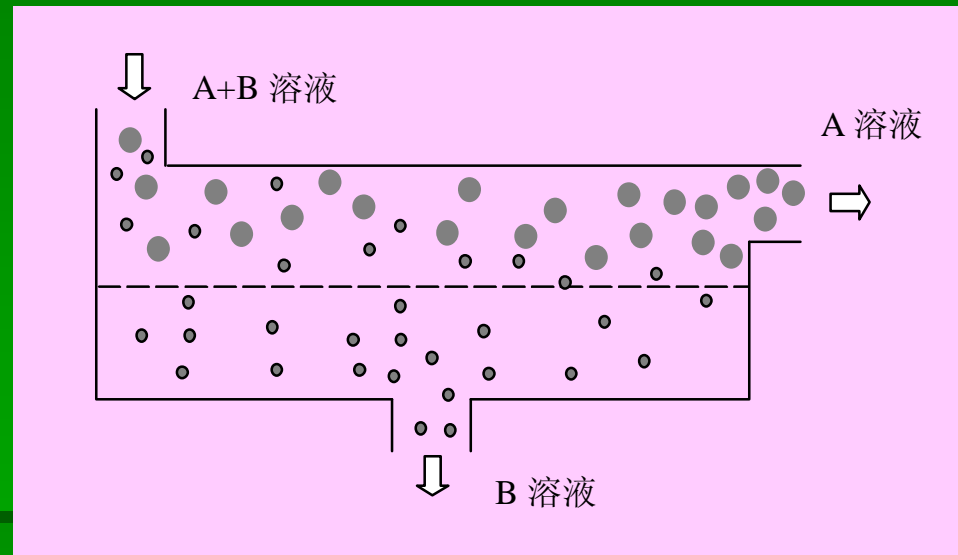


西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

超滤

原理：溶液在压力差的作用下，溶剂和小于膜孔径的溶质由膜透过，而大于膜孔径的溶质则被截留，从而达到溶液的净化、分离和浓缩。



超滤与微滤的不同之处在于能截留溶解的大分子，与反渗透的不同之处在于所截留的大多为大分子溶质。

超滤应用非常广泛，从家用净水器到现代化工业生产。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

超滤的特点

- ∅ 能耗很低；
- ∅ 设备体积小，结构简单，故投资费用低；
- ∅ 工艺流程简单；
- ∅ 能将不同分子量的物质分级。

超滤在工业生产、医药卫生和环境保护等领域得到了广泛的应用。如海水淡化和超纯水的制备、无菌液体食品的制造、血液超滤净化、药物的浓缩和净化、乳制品的浓缩以及废水处理等。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

超滤的透过速率和浓差极化

透过速率

$$J_v = A(\Delta p - \Delta p)$$

J_v —— 透过速率, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \text{ s})$;

A —— 纯溶剂 (水) 的透过系数, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$;

Δp —— 膜两侧的压差, Pa;

Δp —— 膜两侧溶液的渗透压之差, Pa。

浓差极化

$$J_w = (\Delta p - \Delta p) / (R_m + R_c)$$

R_m —— 膜阻, $(\text{m}^2 \text{ s Pa})/\text{kmol}$;

R_c —— 附加阻力, $(\text{m}^2 \text{ s Pa})/\text{kmol}$ 。

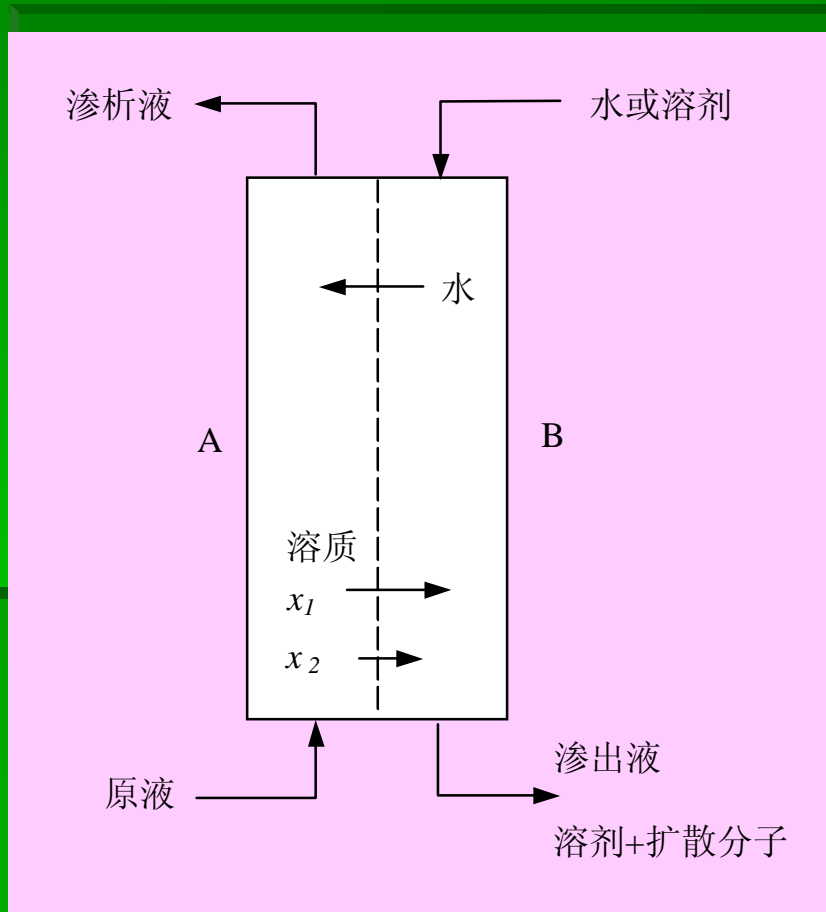


西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

渗析

在一半透膜两侧的两种溶液中的小分子溶质或溶剂通过膜进行交换，而大分子被截留在各自的一侧的现象，称为透析。



人工肾是透析过程最成功的范例。自1943年Kolff用醋酸纤维素膜制成的人工肾对血液进行透析治疗尿毒症获得成功后，透析技术在血液滤过、血液灌流和血浆分离等多种治疗方法上得到应用。

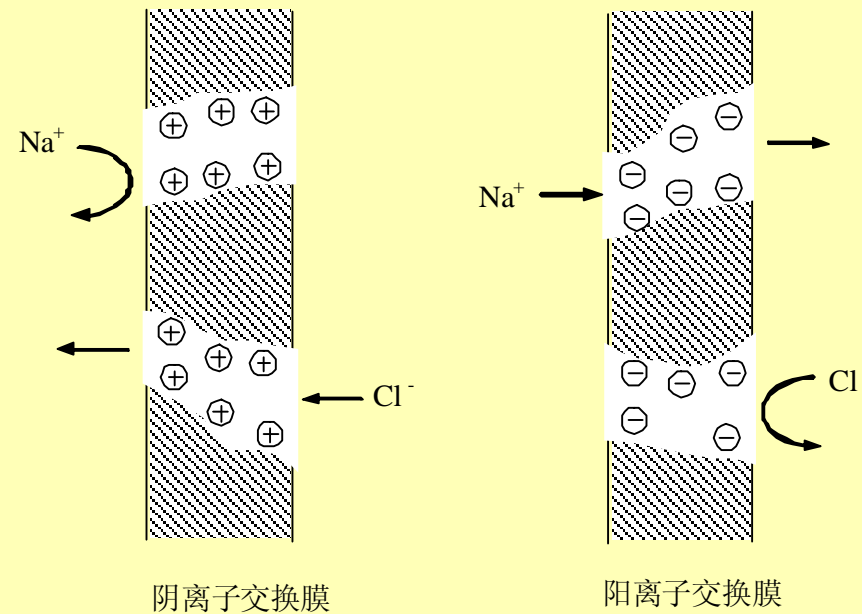


西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

电渗析

电渗析是以电位差为推动力，利用离子交换膜对离子的选择透过性，从溶液中脱除或富集电解质的操作。



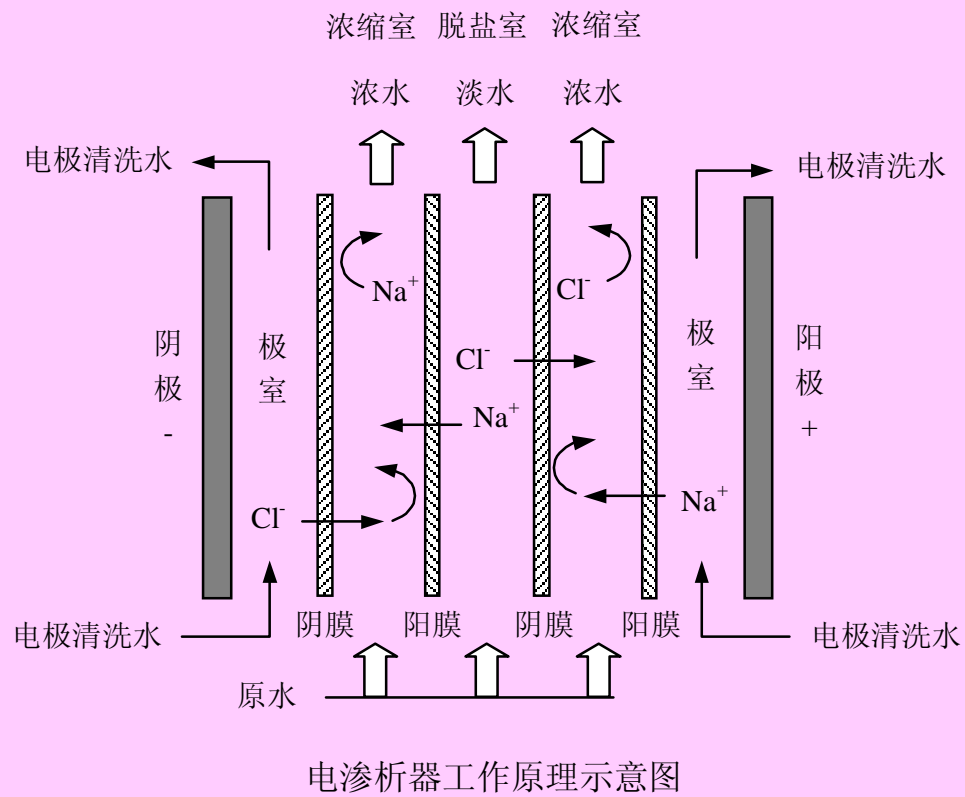
离子交换膜功能示意图



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

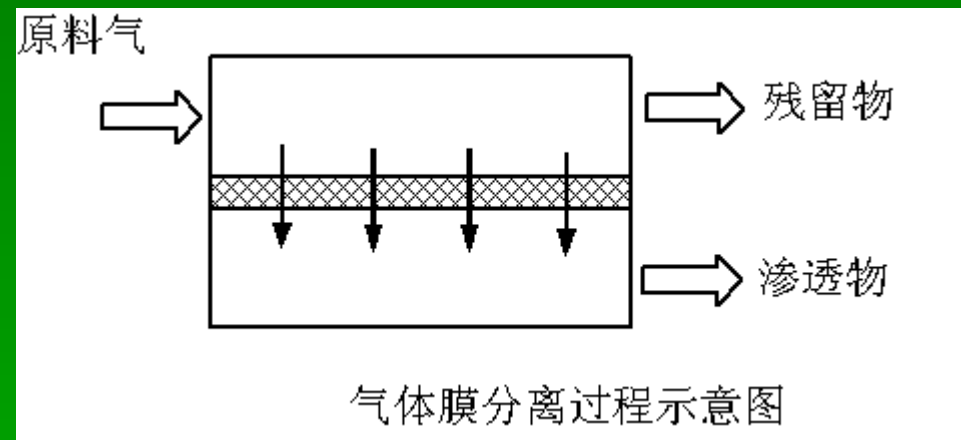
电渗析的基本工作单元——膜对



西安建筑科技大学
Xi'an University of Architecture and Technology

气体分离

混合气体在压差作用下通过分离膜，利用混合气中的各组分分子在膜中的透过速率不同而达到分离的目的。



特点：能耗低、操作简单、装置紧凑并可按处理量改变等。

应用：合成氨弛放气中回收氢气（Prism膜），天然气中分离CO₂、空气、有机蒸气或天然气的脱湿、燃烧废气中CO₂的回收和燃烧废气脱硫等。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology

膜分离设备

膜分离设备一般由已组装好的膜器件、泵、管路、过滤器、阀门和仪表等组成。其中膜器件是膜分离设备的核心部分。

工业上常见的膜器件

板框式、圆管式、螺旋卷式、中空纤维式、毛细管式。



西安建筑科技大学

Xi'an University of Architecture and Technology