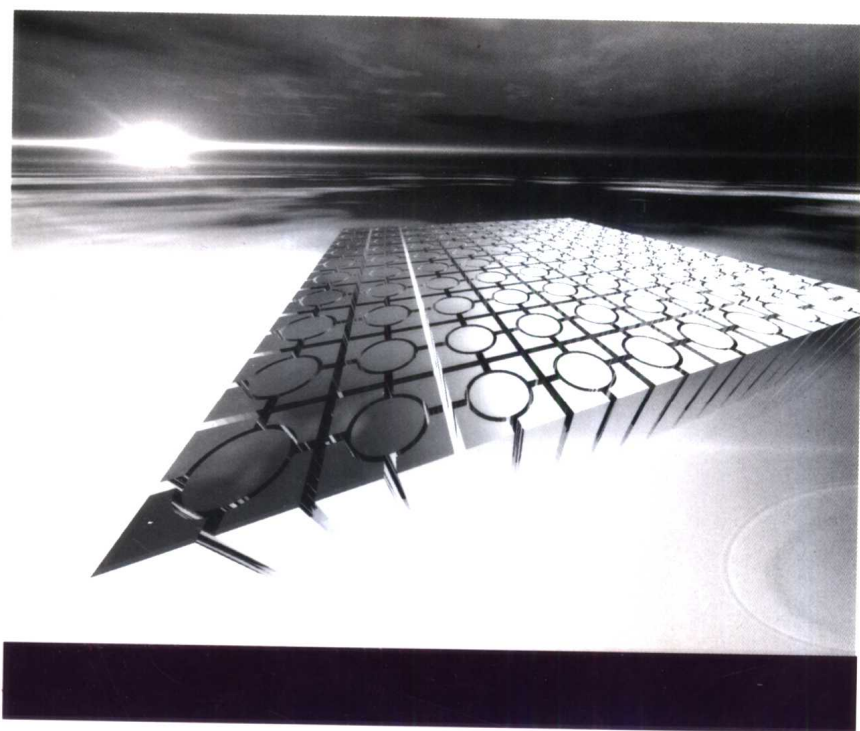


朴香兰 朱慎林 编著

# 环境工程中的 均相分离技术与应用



Chemical Industry Press



化学工业出版社  
环境科学与工程出版中心

# 环境工程中的 均相分离技术与应用

朴香兰 朱慎林 编著



化学工业出版社  
环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

环境工程中的均相分离技术与应用/朴香兰, 朱慎林  
编著. —北京: 化学工业出版社, 2004. 6  
ISBN 7-5025-5672-9

I. 环… II. ①朴…②朱… III. 均相-分离-应  
用-环境工程 IV. X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 064351 号

---

**环境工程中的均相分离技术与应用**

朴香兰 朱慎林 编著  
责任编辑: 董琳  
文字编辑: 刘志茹  
责任校对: 顾淑云 李军  
封面设计: 蒋艳君

\*

化学工业出版社 出版发行  
环境科学与工程出版中心  
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)  
发行电话: (010) 64982530  
<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销  
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷  
三河市延风装订厂装订  
开本 787mm×1092mm 1/16 印张 16 $\frac{3}{4}$  字数 414 千字  
2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月北京第 1 次印刷  
ISBN 7-5025-5672-9/X·484  
定 价: 40.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

环境的污染控制与治理技术中常常会采用分离过程，而且许多分离过程都在气态和液态中进行，气态和液态物质也可以称为流体，本书把流体间的传质与分离过程认为是均相分离技术，或称流体相分离技术，如吸收、解吸、精馏、萃取等单元操作。均相分离技术分离的对象为流体混合物，在环境化工中的研究对象主要为废气或废水，而采用的分离剂也将是流体，即气体或液体。

社会的发展对环境造成了严重的污染，人们也在不断地反思，并将环境问题提到了日程上，通过几十年的努力使自然环境得到了明显的改善。在这个过程中分离技术起到了举足轻重的作用，如废水中挥发性有机物、重金属的回收，废气中二氧化硫、硫化氢、氧化氮等的脱除等，都要采用分离技术使资源得到有效的回收利用，达到防治污染的目的。

本书重点讨论流体相或均相间的传质与分离技术，并通过列举环境污染治理的大量实例加深读者对均相分离技术的理解。本书的主要内容有均相分离技术中的传质原理、气液传质-吸收与汽提技术及应用、汽液传质-精馏技术及应用、液液传质-萃取技术及应用。本书的出版对关心和从事环境污染治理的工作者将起到一定的参考作用。

本书编写过程中参考、引用了同行的文献资料，在此谨向他们致以诚挚的谢意。参加本书编写的人员还有王敏、张景涛、蔡卫滨、李志东、杨全、王文、侯泽明、金卫东、翁干友、张绍宁、于梦蛟、杨微、樊蓉。

随着新型技术的开发，环境化工技术也将不断发展，限于作者的知识水平，书中难免有疏漏之处，希望专家同行和广大读者批评指正。

编著者

2004 年 1 月于清华大学

# 目 录

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| <b>第 1 章 均相分离技术中的传质原理</b> .....    | 1   |
| 1.1 均相分离技术 .....                   | 1   |
| 1.1.1 均相分离技术的概念 .....              | 1   |
| 1.1.2 均相分离技术的特点 .....              | 1   |
| 1.2 传质基本概念与原理 .....                | 2   |
| 1.2.1 分子扩散传质 .....                 | 2   |
| 1.2.2 对流传质理论.....                  | 28  |
| 1.2.3 相间传质与总传质系数.....              | 41  |
| 1.3 气泡、液滴的流动与传质.....               | 50  |
| 1.3.1 气泡、液滴的基本流动行为.....            | 50  |
| 1.3.2 液液两相流动和设备.....               | 54  |
| 1.3.3 气液接触设备.....                  | 60  |
| 1.4 污染物的扩散传质原理.....                | 67  |
| 1.4.1 污染的扩散方程.....                 | 67  |
| 1.4.2 河流的污染与净化.....                | 73  |
| 1.5 传质过程的应用实例.....                 | 78  |
| <b>第 2 章 气液传质-吸收与汽提技术及应用</b> ..... | 102 |
| 2.1 吸收技术 .....                     | 102 |
| 2.2 吸收装置的工艺设计 .....                | 104 |
| 2.2.1 吸收过程的工艺设计 .....              | 108 |
| 2.2.2 填充吸收塔的设计 .....               | 109 |
| 2.2.3 板式吸收塔的设计 .....               | 118 |
| 2.2.4 反应吸收塔的设计 .....               | 119 |
| 2.2.5 吸收过程的热效应 .....               | 124 |
| 2.3 汽提技术 .....                     | 126 |
| 2.3.1 泡沫分离操作的简介 .....              | 126 |
| 2.3.2 疏水性与浮选 .....                 | 127 |
| 2.3.3 浮选系统中气泡的形成 .....             | 127 |
| 2.3.4 固体颗粒尺寸与浮选能力 .....            | 127 |
| 2.3.5 气泡-颗粒的聚集 .....               | 128 |
| 2.3.6 浮选剂 .....                    | 128 |
| 2.3.7 吸附平衡与吸附速度 .....              | 129 |
| 2.3.8 泡沫分离设备 .....                 | 129 |
| 2.3.9 有浮选剂的设备计算 .....              | 130 |
| 2.3.10 无浮选剂的简单汽提过程的计算.....         | 131 |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 2.4 吸收技术的应用实例 .....            | 136 |
| 2.5 汽提分离技术的应用实例 .....          | 155 |
| <b>第3章 汽液传质-精馏技术及应用</b> .....  | 162 |
| 3.1 蒸馏的基本原理 .....              | 162 |
| 3.1.1 汽液相平衡的分类 .....           | 162 |
| 3.1.2 汽液平衡关系的表达 .....          | 163 |
| 3.1.3 简单蒸馏 .....               | 164 |
| 3.1.4 精馏的基本原理 .....            | 165 |
| 3.1.5 多组分蒸馏过程的简介 .....         | 171 |
| 3.1.6 多组分精馏的经验计算方法-FUG方法 ..... | 172 |
| 3.2 精馏塔的设计 .....               | 175 |
| 3.2.1 塔径计算 .....               | 176 |
| 3.2.2 液泛的校验 .....              | 177 |
| 3.2.3 液沫夹带校核 .....             | 178 |
| 3.2.4 漏液点的校核 .....             | 178 |
| 3.2.5 压降 .....                 | 179 |
| 3.2.6 降液管内的停留时间 .....          | 179 |
| 3.2.7 精馏塔设计步骤 .....            | 180 |
| 3.3 特殊蒸馏简介 .....               | 180 |
| 3.3.1 萃取精馏 .....               | 180 |
| 3.3.2 间歇精馏 .....               | 181 |
| 3.3.3 恒沸精馏 .....               | 182 |
| 3.3.4 加盐精馏 .....               | 182 |
| 3.3.5 水蒸气蒸馏 .....              | 182 |
| 3.3.6 反应蒸馏 .....               | 183 |
| 3.3.7 分子蒸馏 .....               | 183 |
| 3.3.8 精馏过程模拟软件 PRO/II .....    | 183 |
| 3.4 精馏技术的应用实例 .....            | 184 |
| <b>第4章 液液传质-萃取技术及应用</b> .....  | 214 |
| 4.1 萃取机理的分类 .....              | 214 |
| 4.1.1 简单分子萃取 .....             | 214 |
| 4.1.2 中性溶剂络合萃取 .....           | 214 |
| 4.1.3 酸性络合萃取(或螯合萃取) .....      | 216 |
| 4.1.4 离子缔合萃取 .....             | 216 |
| 4.1.5 协同萃取 .....               | 217 |
| 4.2 液液萃取过程的基本原理 .....          | 217 |
| 4.2.1 液-液相平衡关系 .....           | 217 |
| 4.2.2 单级萃取过程的计算 .....          | 222 |
| 4.2.3 多级萃取 .....               | 225 |
| 4.2.4 带回流的多级逆流萃取 .....         | 230 |

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 4.3 萃取设备 .....       | 232 |
| 4.3.1 萃取设备的简介 .....  | 232 |
| 4.3.2 混合澄清槽的计算 ..... | 238 |
| 4.4 萃取技术的开发 .....    | 239 |
| 4.4.1 溶剂选择 .....     | 240 |
| 4.4.2 中试研究 .....     | 242 |
| 4.4.3 设备放大 .....     | 243 |
| 4.4.4 萃取技术的应用 .....  | 244 |
| 4.5 萃取技术的应用实例 .....  | 246 |
| <b>主要参考文献</b> .....  | 259 |

# 第 1 章 均相分离技术中的传质原理

## 1.1 均相分离技术

### 1.1.1 均相分离技术的概念

生态环境中的每一种物质都有固态、液态和气态三种不同的相态。当机械力、温度或浓度形成梯度时，均一相内或相间就会产生传递现象，例如浓度梯度就会产生质量传递。不同相态之间的传质可以通过气-液、液-液、气-固、液-固之间的扩散操作来实现。传递过程可分为分子扩散和对流扩散。利用传质过程来实现环境污染的治理是环境化工技术的核心问题之一，由不同相态之间的传质形成了各自不同的分离技术。以废水处理为例，不同的处理技术反映了不同相态之间的传质过程，表 1-1 为废水处理中常用的传质与分离技术。

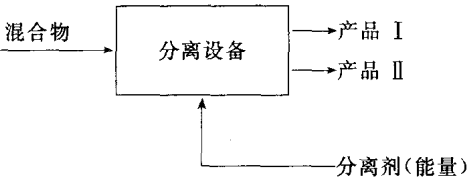
表 1-1 废水处理中的传质过程与分离技术

| 传 质 过 程 | 分离技术 | 应 用 举 例                                                                                     |
|---------|------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| 气态→液态   | 吸收   | O <sub>2</sub> 、O <sub>3</sub> 氧化及气体中 SO <sub>2</sub> 、Cl <sub>2</sub> 、NH <sub>3</sub> 的脱除 |
| 液态→气态   | 解吸   | 挥发性有机化合物(VOCs)的脱除                                                                           |
| 液态→气态   | 蒸发   | 污泥浆的干燥                                                                                      |
| 液态→气态   | 精馏   | 稀酸废水及氨氮废水处理                                                                                 |
| 液态→液态   | 萃取   | 重金属离子脱除                                                                                     |
| 气态→固态   | 吸附   | 用活性炭吸附气体中的有机物                                                                               |
| 固态→气态   | 脱附   | 活性炭再生, 异味、臭味脱除                                                                              |
| 液态→固态   | 离子交换 | 饮用水中微量金属离子的脱除                                                                               |
| 液态→固态   | 结晶沉淀 | 悬浮颗粒物的脱除                                                                                    |

从表 1-1 中可以看到，许多分离过程都是在气态和液态中进行，气态和液态物质也可以称为流体。我们把流体间的传质与分离过程定义为均相分离技术，正如在表 1-1 中列出的吸收、解吸、精馏、萃取等单元操作，因此本书把一相或多相流体间的分离技术称为均相分离技术，或称流体相分离技术，而表 1-1 中气态与固态、液态与固态之间的传质过程均涉及固体介质。我们把涉及固体介质传质过程的分离技术称为非均相分离技术，正如表 1-1 中的吸附、离子交换、结晶沉淀等单元操作。本书重点讨论流体相或均相间的传质与分离技术及其在环境工程中的应用。

### 1.1.2 均相分离技术的特点

分离技术和工程是化工产品提取和纯化中的重要过程，它所研究的任一分离过程一般可表示为





正如上一节所述，均相分离技术是分离的对象为流体混合物，即废气或废水，而采用的分离剂也将是流体，即气体或液体，因此可以看出，均相分离技术有如下特点。

① 分离对象为均相混合物，分离介质为流体，因此均相分离技术首先涉及的是流体的物性，如密度、黏度、扩散系数等。气体和液体的性质是均相分离技术的基础，对流体物性的推算可查阅有关专著。

② 均相分离过程涉及动量、热量和能量传递，是典型的传质分离过程。传质过程大部分在两相流体的相间，因此传递的现象和相间传递理论是均相分离技术的理论基础。

③ 均相分离过程是一个平衡操作分离过程，分离原理主要是蒸气压、溶解度的不同造成的传质推动力，因此流体相平衡是均相分离技术的热力学基础，可以用化工热力学模型来推算分离过程所需要的相平衡常数，如相对挥发度、亨利常数或分配系数等。

④ 均相分离过程在平衡状态时的某一组分在两个不同相中的摩尔分数之比称为相平衡常数，定义为

$$K_i = \frac{X_i^I}{X_i^{II}}, K_j = \frac{X_j^I}{X_j^{II}}$$

不同组分  $i$  与  $j$  平衡常数之比称为分离因子，可以表示为

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{X_i^I X_j^{II}}{X_i^{II} X_j^I}$$

因此分离因子的大小反映了两种不同组分  $i$  与  $j$  的分离难易程度，分离因子的值远大于 1，说明组分  $i$  与  $j$  能得到有效的分离。

⑤ 均相分离过程中的主体流体间往往是不互容的，在分离设备中，一相被分散到另一相中，如果气相被分散则形成气泡，如果液相被分散则形成液滴。气泡和液滴又被称为流体颗粒，因此在均相分离过程中要涉及流体粒子（气泡和液滴）在另一相（连续相）中的运动和传质，要研究流体粒子的运动行为和传质规律。

## 1.2 传质基本概念与原理

### 1.2.1 分子扩散传质

#### 1.2.1.1 浓度、速度和通量

在传质计算中，对于一个混合物，常用的浓度表示方法有质量浓度和摩尔浓度两种，它的定义式和相互关系列在表 1-2 中。

表 1-2 混合物的浓度关系

| 质 量 浓 度                                                    |                                      | 摩 尔 浓 度                                             |                                            |
|------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 关 系 式                                                      | 注 释                                  | 关 系 式                                               | 注 释                                        |
| $\rho_i = \frac{m_i}{V}$                                   | $\rho_i$ 为 $i$ 组分质量浓度<br>$V$ 为混合物体积  | $c_i = \frac{m_i/M_i}{V}$                           | $c_i$ 为 $i$ 组分摩尔浓度<br>$M_i$ 为 $i$ 组分相对分子质量 |
| $\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i$                               | $m_i$ 为 $i$ 组分质量<br>$\rho$ 为混合物的质量浓度 | $c = \sum_{i=1}^n c_i$                              | $c$ 为混合物摩尔浓度                               |
| $w_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \rho_i / \sum_{i=1}^n \rho_i$ | $w_i$ 为 $i$ 组分质量分数                   | $x_i = \frac{c_i}{c} = c_i / \sum_{i=1}^n c_i$      | $x_i$ 为 $i$ 组分摩尔分数                         |
| $\sum_{i=1}^n w_i = \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i}{\rho} = 1$  |                                      | $\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{c} = 1$ |                                            |

换算关系

$$\rho_i = c_i M_i$$

$$w_i = \frac{\sum_{i=1}^n x_i M_i}{\sum_{i=1}^n x_i M_i} = \frac{x_i M_i}{M}$$

$$x_i = \frac{W_i / M_i}{\sum_{i=1}^n \frac{W_i}{M_i}} = M \frac{W_i}{M_i}$$

$$M = \sum_{i=1}^n x_i M_i = 1 / \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{M} \quad (M \text{ 为混合平均分子量})$$

在一个混合物中，因浓度分布不均而引起某个组分（ $i$ ）的分子扩散，它是朝着这个组分浓度降低的方向进行的。在静止坐标系内，这个扩散组分即具有相应的宏观速度  $u_i$ 。对于一个多组分的扩散体系，可以根据各个组分的运动速度来定义混合物的平均速度。和浓度表示方法相对应，常用的有混合物平均速度（ $v$ ）和摩尔平均速度（ $v^M$ ）两种，其中质量平均速度可以用皮托管直接测量，其定义式如下。

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i u_i}{\rho} = \sum_{i=1}^n w_i u_i \quad (1-1)$$

$$v^M = \frac{\sum_{i=1}^n c_i u_i}{c} = \sum_{i=1}^n x_i u_i \quad (1-2)$$

当混合物以一定的速度在运动时，扩散组分因分子扩散而具有相对于混合物的运动速度，此相对速度即称为扩散速度。可以定义两种扩散速度，即  $i$  组分相对于混合物质量平均速度的扩散速度（ $u_i$ ）和  $i$  组分相对于混合物摩尔平均速度的扩散速度（ $v_i^M$ ）。其定义式如下。

$$u_i - v = v_i$$

$$u_i - v^M = v_i^M$$

式中  $u_i$ —— $i$  组分相对于静止坐标的运动速度。

混合物中某个组分在单位时间内通过单位面积的数量称为通量，通量是矢量。扩散通量常用质量通量或摩尔通量表示，它们都是浓度和速度的乘积。组分的质量通量  $[\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)]$  有以下几种表示方法：

相对于静止坐标  $n_i = \rho_i u_i$

相对于质量平均速度  $i_i = \rho_i (u_i - v)$

相对于摩尔平均速度  $j_i = \rho_i (u_i - v^M)$

同样，组分的摩尔通量  $[\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)]$  有：

相对于静止坐标  $N_i = c_i u_i$

相对于质量平均速度  $I_i = c_i (u_i - v)$

相对于摩尔平均速度  $J_i = c_i(u_i - v^M)$

在以上各种定义式中,  $N_i$  和  $n_i$  常用于工程计算, 此时选择固定在设备内的系统作为运动参照系统。 $i_i$  和  $J_i$  常用于扩散的实验和研究中。

以上各种不同的定义式可用来表示不同通量间的关系。例如

$$i_i = \rho_i u_i - \rho_i v = n_i - \rho_i \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i u_i}{\rho} = n_i - w_i \sum_{i=1}^n n_i \quad (1-3)$$

对于 A 和 B 形成的二元混合物

$$i_A = n_A - w_A(n_A + n_B) \quad (1-4)$$

将式 (1-3) 对所有组分求和后可得  $\sum_{i=1}^n i_i = 0$ 。

对于二元混合物  $i_A + i_B = 0$ , 即混合物中各组分相对于质量平均速度扩散的质量通量之和等于零。

二元体系质量通量和摩尔通量及相互关系见表 1-3。

表 1-3 二元体系质量通量和摩尔通量

| 物 理 量                                | 相对于静止坐标                      | 相对于质量平均速度          | 相对于摩尔平均速度            |
|--------------------------------------|------------------------------|--------------------|----------------------|
| A 组分的速度/(m/s)                        | $u_A$                        | $v_A$              | $v_A^M$              |
| A 组分的质量通量/[kg/(s·m <sup>2</sup> )]   | $n_A = \rho_A u_A$           | $i_A = \rho_A v_A$ | $j_A = \rho_A v_A^M$ |
| A 组分的摩尔通量/[kmol/(s·m <sup>2</sup> )] | $N_A = c_A u_A$              | $I_A = c_A v_A$    | $J_A = c_A v_A^M$    |
| $i_A + i_B = 0$                      | $n_A = w_A(n_A + n_B) + i_A$ |                    |                      |
| $J_A + J_B = 0$                      |                              |                    |                      |
| $n_A + n_B = n = \rho v$             | $N_A = x_A(N_A + N_B) + J_A$ |                    |                      |
| $N_A + N_B = N = c v^M$              |                              |                    |                      |

1.2.1.2 动量、热量与质量传递

若物系中存在速度、温度和浓度梯度时, 则分别发生动量、热量和质量传递现象。动量、热量和质量的传递, 既可以由分子的微观运动引起, 也可由旋涡混合造成流体微团的宏观运动引起。前者称为分子传递, 后者称为涡流传递。由分子运动引起的动量传递, 可采用牛顿黏性定律描述, 由分子运动引起的热量传递可采用傅里叶定律描述; 而由分子运动引起的质量传递称为扩散, 采用费克定律描述。牛顿黏性定律、傅里叶定律与费克定律都是现象定律。

(1) 牛顿黏性定律 工程技术中所遇到的流体均为实际流体。实际流体与所谓“理想”流体的一个根本区别, 在于前者具有黏性而后者则无黏性。因此, 当理想流体运动时, 两个互相接触的流体层之间不会产生剪切力; 此外, 理想流体流过固体壁面时, 还会产生滑脱现象。但当实际流体运动时, 由于黏性作用, 流体层之间会产生剪切力, 而且当实际流体流过固体壁面时, 它会附着于壁面上而不滑脱。

如图 1-1 所示, 设想在静止的流体中放置两块彼此平行的无限大平板, 上板静止, 下板

以恒速向右运动，于是紧贴在运动平板表面上（ $y=0$ ）的一层流体，将跟着平板一起运动，并获得一定的沿  $x$  方向的动量（表示为  $x$ -动量）。由于实际流体有黏性，所以板面上的这层流体必然会将动量的一部分传递给与之毗邻的上层流体，而使后者亦沿  $x$  方向运动起来。当然，后者的流速要低一些。由此可知，在流体的黏性作用下， $x$ -动量会沿  $y$  方向层层传递，而使两板间的全部流体沿  $x$  方向产生运动，最后建立一个一定的速度分布。如果流速不很大时，两板间的流体作层流流动，此时，动量传递量可用两流体层之间的剪应力（单位面积上的剪切力）表示。实验证明，剪应力与速度梯度成正比，用公式表述为

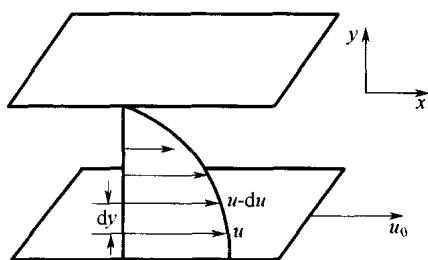


图 1-1 牛顿黏性定律示意

$$\tau = -\mu \frac{du_x}{dy} \quad (1-5)$$

式中  $\tau$ ——剪应力；

$\mu$ ——动力黏度（黏度）；

$du_x/dy$ ——速度梯度或剪切速率。

式（1-5）称为牛顿黏性定律（Newton's law of viscosity）。剪应力  $\tau$  是作用在垂直于  $y$  方向单位面积上的力，或  $x$ -动量在  $y$  方向上的通量。式中的负号表示动量通量的方向与速度梯度的方向相反，即动量要朝着速度降低的方向传递。比例常数  $\mu$  是流体的动力黏度，一般简称为黏度。

式（1-5）可以写为

$$\tau = -\frac{\mu}{\rho} \frac{du_x \rho}{dy} = -\nu \frac{du_x \rho}{dy} \quad (1-6)$$

式中  $\nu$ ——运动黏度， $m^2/s$ 。

（2）傅里叶定律 对于导热现象，可用傅里叶定律（Fourier's law）描述：

$$\frac{q}{A} = -k \frac{dT}{dy} \quad (1-7)$$

式中  $q/A$ ——导热通量；

$k$ ——物质的热导率；

$dT/dy$ ——温度梯度；

$q$ ——沿  $y$  方向的导热速率；

$A$ ——垂直于热流方向（ $y$  方向）的导热面积。式中负号表示热通量方向与温度梯度的方向相反，即热量是朝着温度降低的方向传递的。

（3）费克（Fick）定律 在混合物中若各组分存在浓度梯度时，发生分子扩散。对于两组分系统，组分 1 在组分 2 中由于分子扩散所产生的质量通量，可用下式描述：

$$j_1 = -D_{12} \frac{d\rho_1}{dy} \quad (1-8)$$

式中  $j_1$ ——组分 1 的质量通量，即组分 1 在单位时间内通过垂直于扩散方向（ $y$  方向）的单位面积的质量；

$D_{12}$ ——组分 1 在组分 2 中的扩散系数；

$d\rho_1/dy$ ——组分 1 的质量浓度（密度）梯度。

式 (1-8) 称为费克定律 (Fick's law)。式中负号表示质量通量方向与浓度梯度方向相反，即组分 1 总是朝着浓度降低的方向传递的。扩散系数  $D_{12}$  与组分的种类、压力、温度、组成等因素有关。

对于等温等压下的二组分混合物，式 (1-8) 可写成

$$J_1 = -cD_{12}\nabla x_1 = -cD_{12}\frac{dx_1}{dy} \quad (1-9)$$

根据表 1-3，可以得到组分 A 在静止坐标内的  $z$  方向的传质通量式，

$$n_{1,z} = w_1(n_{1,z} + n_{2,z}) - \rho D_{12} \frac{dw_1}{dz} \quad (1-10)$$

$$N_{1,z} = x_1(N_{1,z} + N_{2,z}) - cD_{12} \frac{dx_1}{dz} \quad (1-11)$$

以上两式可认为是费克定律的另一种表示形式。可以看出，组分相对于静止坐标系的传质通量由两部分组成：等式右方第一项是随混合物整体运动被携带的对流通量，第二项是因浓度梯度引起的扩散通量。对于稀溶液，第一项的影响很小，通常可以忽略。

通过对组分进行质量衡算，可得用  $\rho_1$  和  $c_1$  表示的适用于二元混合物的对流扩散方程，

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial t} = -\left(\frac{\partial n_{1,x}}{\partial x} + \frac{\partial n_{1,y}}{\partial y} + \frac{\partial n_{1,z}}{\partial z}\right) + r_1 \quad (1-12)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\left(\frac{\partial N_{1,x}}{\partial x} + \frac{\partial N_{1,y}}{\partial y} + \frac{\partial N_{1,z}}{\partial z}\right) + R_1 \quad (1-13)$$

式中  $r_1$ ——反应生成 1 的速率， $\text{kg}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$ ；

$R_1$ ——反应生成 1 的速率， $\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^3)$ 。

它们可用来描述在流动和具有化学反应的体系内组分的浓度分布。

牛顿黏性定律、傅里叶定律和费克定律都用来描述由于分子无规则运动所引起的三类传递现象。由各定律的数学表达式 (1-5)、式 (1-7) 和式 (1-8) 可看出动量、热量与质量传递规律的类似性，即各过程所传递的物理量均与其相应强度因数的梯度成正比，并且都沿着负梯度（降度）方向传递。各式中的系数只是状态的函数，与传递的物理量或梯度无关。因此通常将黏度、热导率和扩散系数视为传递性质的物性常数。由于上述三式中，传递的物理量与相应的梯度均存在线性关系，故上述的三个定律又常称为分子传递的线性现象定律。

在均相分离技术中传质分离是我们的研究重点，也是分离技术的理论基础。

### 1.2.1.3 马克士威尔-斯蒂芬 (Maxwell-Stefan) 方程

假设两组分理想气体保持恒温恒压，由动量平衡关系描述组分 1 和组分 2 的碰撞，可以得到压降与速度之间的关系。

$$\nabla p_1 = -f_{12} y_1 y_2 (u_1 - u_2) \quad (1-14)$$

式中  $f_{12}$ ——经验参数，类似于摩擦系数或曳力系数；

$y$ ——气相摩尔分数。

为方便起见，我们定义反曳力系数  $\bar{\Phi}_{12} = P/f_{12}$ ，则式 (1-14) 可写为

$$d_1 = \frac{\nabla p_1}{P} = -\frac{y_1 y_2 (u_1 - u_2)}{\bar{\Phi}_{12}} \quad (1-15)$$

式中  $d_1$ ——恒温恒压下组分 1 在理想气体混合物中的扩散推动力。

式 (1-15) 即为 Maxwell-Stefan 方程, 表示组分 1 在理想气体混合物中的扩散。 $\bar{D}_{12}$  表示 Maxwell-Stefan 扩散系数。同理可得组分 2 的扩散推动力, 即

$$d_2 = \frac{\nabla p_2}{P} = -\frac{y_1 y_2 (u_2 - u_1)}{\bar{D}_{12}} \quad (1-16)$$

假设在传递过程中总压力不变, 则

$$\nabla y_1 = -\frac{y_1 y_2 (u_1 - u_2)}{\bar{D}_{12}} \quad (1-17)$$

$$\nabla y_2 = -\frac{y_1 y_2 (u_2 - u_1)}{\bar{D}_{21}} \quad (1-18)$$

对于二元体系, 由于  $y_1 + y_2 = 1.0$ , 因此  $\nabla y_1 = -\nabla y_2$

$$-\frac{y_1 y_2 (u_1 - u_2)}{\bar{D}_{12}} = \frac{y_1 y_2 (u_2 - u_1)}{\bar{D}_{21}} \quad (1-19)$$

由此可得  $\bar{D}_{12} = \bar{D}_{21}$ 。

对于多组分体系, 式 (1-16) 可写成

$$d_i = -\sum_{j=1}^n \frac{y_i y_j (u_i - u_j)}{\bar{D}_{ij}} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1-20)$$

上式如果用摩尔通量 ( $N_i = c_i u_i$ ) 表示, 则

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{y_i N_j - y_j N_i}{c \bar{D}_{ij}} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1-21)$$

若用扩散通量 ( $J_i$ ) 表示, 则

$$d_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i J_j - x_j J_i}{c \bar{D}_{ij}} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1-22)$$

这些是多组分 Maxwell-Stefan 扩散方程。由于  $d_i$  的加和为 0, 因此只有  $n-1$  个方程是独立的。对于多组分体系  $\bar{D}_{ij} = \bar{D}_{ji}$  也成立。

对于两组分理想气体的混合, 可用摩尔分数表示传质推动力, 则式 (1-22) 可写成

$$J_1 = -c \bar{D}_{12} d_1 = -c \bar{D}_{12} \nabla y_1 \quad (1-23)$$

对于非理想流体, 扩散推动力必须用化学势的梯度表示, 即

$$d_i = \frac{x_i}{RT} \nabla_{T,P} \mu_i \quad (1-24)$$

式中, 下标  $T, P$  表示梯度是在恒温恒压下计算的, 式 (1-24) 可用活度系数  $\gamma_i$  和摩尔分数表示, 则

$$d_i = \sum_{j=1}^{n-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j = \Gamma \nabla x_i \quad (1-25)$$

式中  $\Gamma$ ——热力学因子矩阵。

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \bigg|_{T,P,\Sigma} \quad (1-26)$$

式中  $\delta_{ij}$ ——kronecker 参数,  $i=j$  时,  $\delta_{ij}=1$ ;  $i \neq j$  时,  $\delta_{ij}=0$ ;

$\Sigma$ —— $x_i$  的加和为 1.0。

由式 (1-21)、式 (1-22) 和式 (1-25) 可得

$$\Gamma \nabla x_i = \sum_{j=1}^n \frac{x_i J_j - x_j J_i}{c \bar{D}_{ij}} = \sum_{j=1}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{c \bar{D}_{ij}} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1-27)$$

对于理想气体, 式 (1-18) 可写成

$$\nabla y_i = \sum_{j=1}^n \frac{y_i J_j - y_j J_i}{c \bar{D}_{ij}} = \sum_{j=1}^n \frac{y_i N_j - y_j N_i}{c \bar{D}_{ij}} \quad i = 1, 2, \dots, n-1 \quad (1-28)$$

对于两组分混合物, 式 (1-27) 可写成

$$J_1 = -c \bar{D}_{12} \Gamma \nabla x_1 \quad (1-29)$$

式中, 热力学因子  $\Gamma$  定义为

$$\Gamma = 1 + x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \quad (1-30)$$

对比式 (1-29) 和式 (1-9) 可见

$$D_{12} = \bar{D}_{12} \Gamma \quad (1-31)$$

对于理想体系,  $\Gamma$  为单位矩阵, 而且扩散速率相同, 因此

$$D_{12} = \bar{D}_{12} \quad (1-32)$$

液体混合物的  $\Gamma$  可由活度系数预测, 例如对于正规溶液

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2 = A(1 - x_1)^2 \quad (1-33)$$

因此式 (1-30) 变为

$$\Gamma = 1 - 2A x_1 x_2 \quad (1-34)$$

#### 1.2.1.4 扩散系数

扩散系数是分子扩散传质时的重要物性数据, 一般地讲, 在纯物质中的扩散传质称为自扩散, 在混合物中的扩散传质称为互扩散, 与此相对应, 存在着自扩散系数和互扩散系数。扩散系数的定义见式 (1-8), 根据费克第一定律, 两组分的互扩散系数  $D_{12}$  的单位为

$$[D_{12}] = \left( \frac{j_1}{d\rho_1/dy} \right) = \left( \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) \times \left( \frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{m}} \right)^{-1} = \text{m}^2/\text{s}$$

扩散系数  $D_{12}$  与物质的组分、组成及压力、温度有关。扩散系数一般是气体最高, 为  $(0.5 \sim 1.0) \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ , 液体次之, 为  $10^{-10} \sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ , 固体最小, 为  $10^{-14} \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 。对于扩散系数有半经验公式, 可用来估算, 有时比较准确。

(1) 物质在气相中的扩散系数 中低压下两组分气体混合物的扩散理论研究得比较多, 最新的气体之间的动力学理论着眼于引力和斥力的计算。Hirschfelder 等用 Lennard-Jones 势能计算分子间力的影响, 得出非极性无反应气体分子间的扩散系数。

$$D_{12} = \frac{0.00266 T^{3/2}}{P M_{12}^{1/2} \sigma_{12}^2 \Omega_D} \quad (1-35)$$

$$M_{12} = 2 \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{-1} \quad (1-36)$$

式中  $M$ ——相对分子质量;

$\sigma_{12}$ ——碰撞直径, Lennard-Jones 参数,  $\text{\AA}$  ( $1\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ , 下同);

$\Omega_D$ ——扩散碰撞积分。

碰撞积分  $\Omega_D$  是温度和分子间势场的函数, 可用参数  $T^*$  表示,

$$T^* = k_B T / \epsilon_{12} \quad (1-37)$$

式中  $k_B$ ——玻尔兹曼常数,  $1.38 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$  ( $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$ , 下同);

$\epsilon_{12}$ ——分子间相互作用能, Lennard-Jones 参数,  $\text{erg}$ 。

碰撞积分  $\Omega_D$  的较精确的表达式为

$$\Omega_D = \frac{a}{(T^*)^b} + \frac{c}{\exp(dT^*)} + \frac{e}{\exp(fT^*)} + \frac{g}{\exp(hT^*)} \quad (1-38)$$

式中,  $a=1.060\ 36$ ,  $b=0.156\ 10$ ,  $c=0.193\ 00$ ,  $d=0.476\ 35$ ,  $e=1.035\ 87$ ,  $f=1.529\ 96$ ,  $g=1.764\ 74$ ,  $h=3.894\ 11$ 。

对于非极性二组分体系, 纯组分的 Lennard-Jones 参数  $\sigma_{12}$  的经验关联式如下,

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (1-39)$$

$$\epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2} \quad (1-40)$$

对于极性-极性体系和极性-非极性体系, 式 (1-39) 和式 (1-40) 需进行修正。

纯物质的 Lennard-Jones 参数  $\sigma_{12}$  可用黏度数据求得, 没有试验数据时, 可用下式计算纯物质的 Lennard-Jones 参数。

$$\sigma = 1.18V_b^{1/3} \quad (1-41)$$

$$\epsilon_1/k_B = 1.15T_b \quad (1-42)$$

式中  $V_b$ ——正常沸点下液体的摩尔体积,  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ;

$T_b$ ——沸点。

正常沸点下一些物质的摩尔体积见表 1-4。

表 1-4 正常沸点下一些物质的摩尔体积

| 化 合 物           | 体积/ $(\text{cm}^3/\text{mol})$ | 化 合 物            | 体积/ $(\text{cm}^3/\text{mol})$ |
|-----------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| H <sub>2</sub>  | 14.3                           | NO               | 23.6                           |
| O <sub>2</sub>  | 25.6                           | N <sub>2</sub> O | 36.4                           |
| N <sub>2</sub>  | 31.2                           | NH <sub>3</sub>  | 25.8                           |
| 空气              | 29.9                           | H <sub>2</sub> O | 18.9                           |
| CO              | 30.7                           | H <sub>2</sub> S | 32.9                           |
| CO <sub>2</sub> | 34.0                           | Br <sub>2</sub>  | 53.2                           |
| COS             | 51.5                           | Cl <sub>2</sub>  | 48.4                           |
| SO <sub>2</sub> | 44.8                           | I <sub>2</sub>   | 71.5                           |

对于未列入表 1-4 的化合物如果已知临界体积 ( $V_c$ ), 则可用 Tyn 和 Calus 提出的公式计算摩尔体积,

$$V_b = 0.285V_c^{1.048} \quad (1-43)$$

否则用表 1-5 的数据进行加和来计算摩尔体积, 表 1-5 列出了原子体积对分子体积的贡献。

表 1-5 原子的体积

| 原 子           | 体积/ $(\text{cm}^3/\text{mol})$ | 原 子       | 体积/ $(\text{cm}^3/\text{mol})$ |
|---------------|--------------------------------|-----------|--------------------------------|
| Br            | 27.0                           | 甲基酯中的氧    | 9.1                            |
| C             | 14.8                           | 甲基醚中的氧    | 9.9                            |
| Cl            | 24.6                           | 更长链酯或醚中的氧 | 11.0                           |
| H             | 3.7                            | 羧酸中的氧     | 12.0                           |
| I             | 37.0                           | S         | 25.6                           |
| N             | 15.6                           | 仲胺中的氮     | 12.0                           |
| 伯胺中的氮         | 10.5                           | 吡啶        | 15.0                           |
| 环氧乙烷之类的三元环氧化物 | 6.0                            | 苯环化合物     | 15.0                           |
| 环丁烷之类的四元环烷烃   | 8.5                            | 萘环化合物     | 30.0                           |
| 呋喃之类的五元环氧化物   | 11.5                           | 蒽环化合物     | 47.5                           |
| 除以下情况之外的氧     | 7.4                            |           |                                |



分子扩散系数的计算公式中 Wilke-Lee 的公式也被广泛使用

$$D_{12} = \frac{[3.03 - (0.98/M_{12}^{1/2})] \times 10^{-3} T^{3/2}}{PM_{12}^{1/2} \sigma_{12}^2 \Omega_D} \quad (1-44)$$

有的经验关联式是从原子或分子的扩散体积来计算扩散系数的，如 Fuller 关联式为

$$D_{12} = \frac{10^{-7} T^{1.75} (1/M_1 + 1/M_2)}{p[(\sum V)_1^{1/3} + (\sum V)_2^{1/3}]^2} \quad (1-45)$$

式中， $p$  单位采用 atm， $T$  单位为 K， $D_{12}$  单位为  $\text{m}^2/\text{s}$ ，某些元素和气体分子的扩散体积见表 1-6。

表 1-6 某些原子和分子的扩散体积

| 原子与结构扩散体积增量/( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) |      |                      |       |
|------------------------------------------|------|----------------------|-------|
| C                                        | 16.5 | Cl                   | 19.5  |
| H                                        | 1.98 | S                    | 17.0  |
| O                                        | 5.48 | 芳香环                  | -20.2 |
| N                                        | 5.69 | 杂环                   | -20.2 |
| 简单分子的扩散体积增量/( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) |      |                      |       |
| $\text{H}_2$                             | 7.07 | $\text{CO}_2$        | 26.9  |
| He                                       | 2.88 | $\text{N}_2\text{O}$ | 35.9  |
| $\text{N}_2$                             | 17.9 | $\text{NH}_3$        | 14.9  |
| $\text{O}_2$                             | 16.6 | $\text{H}_2\text{O}$ | 12.7  |
| 空气                                       | 20.1 | $\text{SF}_6$        | 69.7  |
| Ar                                       | 16.1 | $\text{Cl}_2$        | 37.7  |
| CO                                       | 18.9 | $\text{SO}_2$        | 41.1  |

在  $T_r = 0.8 \sim 1.9$ ， $\rho_r = 0.3 \sim 7.4$  范围内，高密度气体的扩散系数可按下式估算。

$$\frac{D\rho}{(D\rho)^\circ} = 1 + 0.053432\rho_r - 0.030182\rho_r^2 - 0.029725\rho_r^3 \quad (1-46)$$

式中  $D$ ——在  $T$  及  $\rho$  情况下的扩散系数；

$\rho$ ——密度；

$(D\rho)^\circ$ ——在相同温度  $T$ 、低压下的  $D$  与  $\rho$  的乘积；

$\rho_r$ ——对比密度  $\rho/\rho_c$ 。

对于更高密度的气相称为稠密气相，有时也称超临界流体。对于物质在这种高压气相中的扩散系数，Chandler 提出采用 RHS 模型 (rough hard sphere) 来计算自身和相互扩散系数，粗硬球理论就是把多原子分子看作是一个近似的硬球，而只有单原子分子才可认为是光滑的硬球，或是完全光滑的硬球。基于这样一种假设，根据 RHS 理论，扩散系数表达式为

$$D_{12} = D_{12}^E (D_{12}^{\text{RHS}}/D_{12}^E) h_{12} \quad (1-47)$$

式中  $D_{12}^E$ ——把分子看作是硬球且分子间无碰撞时的扩散系数；

$D_{12}^{\text{RHS}}$ ——基于 RHS 模型的扩散系数；

$h_{12}$ ——粗糙度系数。

Enskog 从分子动力学理论得到

$$D_{12}^E = \frac{3}{8n\sigma_{12}^2 g(\sigma_{12})} \left( \frac{k_B T}{2\pi M} \right)^{1/2} \quad (1-48)$$

式中  $n$ ——气相溶剂的分子数密度， $n = 6.023 \times 10^{23} \rho_2/M_2$ ；

$M$ ——对比质量， $\frac{1}{M} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$ ；