

石油加工单元过程原理

(下册)

沈 复 李阳初 主编



中国石化出版社

4.741
237
2

石油加工单元过程原理

下 册

沈 复 李阳初 主编

zk546/26



内 容 提 要

本书论述石油加工单元过程的基本原理及有关设备,分上、下两册出版。上册包括绪论、流体流动、流体输送机械、非均相物系的分离、固体流态化和气力输送、传热、换热器、辐射传热和管式加热炉等章,下册包括传质过程概论、气体吸收、蒸馏、萃取、传质设备、气体的增湿与减湿等章。本书重视基本概念,力求联系石油加工过程的生产实际,注重培养分析和解决实际工程问题的能力。本书可作为高等石油院校或其他院校有关专业的化工原理教材,也可供石油加工和石油化工部门从事研究、设计与生产的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

石油加工单元过程原理 下册/沈复,李阳初主编. —
北京:中国石化出版社,1996
ISBN 7-80043-628-4

I. 石… II. ①沈… ②李… III. 石油化工-化工单元操作 IV. TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 10265 号

中国石化出版社出版发行
地址:北京市东城区安定门外小黄庄 32 号
邮编:100013 电话:(010)64241850

社长:周培荣
海丰印刷厂排版印刷
新华书店北京发行所经销

787×1092 毫米 16 开本 19.75 印张 505 千字 印 1—4000
1996 年 11 月北京第 1 版 1996 年 11 月北京第 1 次印刷
定价:26.00 元

目 录

第八章 传质过程概论	1	一、传质系数的实验测定	67
第一节 概述	1	二、传质系数的经验公式	68
一、传质过程及其分类	1	三、传质系数的准数关联式	72
二、相组成的表示方法	2	四、对流传质的理论模型	75
三、传质设备简介	6	第六节 其他条件下的吸收	77
第二节 扩散与单相传质	7	一、非等温吸收	77
一、分子扩散与费克定律	8	二、多组分吸收	80
二、双组分混合物中的一维稳定 分子扩散	8	三、化学吸收	84
三、扩散系数	14	第十章 蒸馏	91
四、涡流扩散与对流传质	19	第一节 概述	91
第三节 质量、热量和动量传递的 类比	22	第二节 二元理想溶液的汽、 液相平衡	91
第九章 气体吸收	27	一、混合物的泡点和露点	92
第一节 概述	27	二、低压下的汽、液相平衡关系	92
一、吸收过程在石油化工生产中的 应用	27	三、高压下的汽、液相平衡关系	94
二、吸收剂的选择	28	四、恒压相平衡图	101
第二节 吸收过程的相平衡关系	28	五、通过相对挥发度表示的汽、 液平衡关系	104
一、气体在液体中的溶解度	28	第三节 二元非理想溶液的汽、液 平衡	106
二、亨利定律	30	第四节 精馏原理	108
第三节 吸收过程的机理及传质速率	34	一、汽化和冷凝	108
一、吸收过程的机理	34	二、精馏过程	114
二、传质速率方程式	35	第五节 二元连续精馏塔的计算和 分析	117
第四节 吸收(或解吸)塔的计算	43	一、计算任务、所需基本数据和 基本工具	117
一、物料衡算和操作线方程	43	二、全塔物料衡算	118
二、吸收剂用量的决定和最小液 气比	44	三、理论板数的计算	119
三、低浓度气体吸收塔填料层高度 的计算	46	四、实际塔板数与精馏塔的效率	128
四、高浓度气体吸收塔填料层高度 的计算	56	五、精馏塔的热量衡算	132
五、理论板数的计算	61	六、主要操作因素分析	136
六、解吸	64	七、二元精馏过程的几种特殊情况	142
第五节 传质系数和传质理论	67	八、简捷法求理论板数	147
		第六节 其他蒸馏方式	148

一、水蒸气蒸馏	148	第四节 萃取设备	223
二、间歇精馏	150	一、萃取设备的类型	223
三、恒沸蒸馏和萃取蒸馏简介	153	二、连续接触式逆流萃取塔	
第七节 多元精馏	155	的计算	228
一、流程方案的选择	155	第十二章 气液传质设备	240
二、产品组成和量的决定		第一节 板式塔	240
——全塔物料衡算	157	一、概述	240
三、多元物系的汽、液相平衡		二、塔板的结构及类型	240
关系	163	三、塔板的工作情况	241
四、平衡汽化和冷凝计算	164	四、塔径和塔高的决定	242
五、求理论板数的简捷法	168	五、塔板的初步设计	245
第八节 精馏塔严格算法简介	171	六、塔板水力计算	252
一、模型塔	172	七、其它种塔板简介及塔板	
二、数学模型	172	的评价	267
三、泡点法	176	第二节 填料塔	269
第九节 原油常压蒸馏塔	177	一、填料塔的结构	269
一、原油常压蒸馏塔的工艺特点	177	二、填料种类及特性	270
二、原油常压蒸馏塔的操作原理	180	三、填料塔的水力特性	273
第十一章 萃取	185	四、填料塔塔径的决定	274
第一节 概述	185	五、填料层高度的决定	276
第二节 萃取的基本原理	186	六、填料层的压力降	278
一、液-液相平衡	187	七、填料塔的附属结构	280
二、萃取过程在三角形相图上的		八、板式塔与填料塔的比较	281
图示	193	第十三章 气体的增湿与减湿	284
三、萃取剂的选择	195	第一节 概述	284
四、温度的影响	196	第二节 湿气的性质和湿度图	285
第三节 萃取过程计算	197	一、湿气的性质	285
一、单级萃取过程	197	二、湿气的温度图及其应用	292
二、多级错流萃取过程	199	第三节 气体增、减湿过程的	
三、多级逆流萃取过程	204	原理及计算	295
四、带回流的多级逆流萃取过程	214	一、气液直接接触设备中的热量、	
五、双溶剂多级逆流萃取过程	221	质量同时传递过程	295
六、连续逆流萃取过程	223	二、凉水塔的计算	299

第八章 传质过程概论

第一节 概 述

一、传质过程及其分类

当不平衡的两相进行接触时,就会有一个或多个组分从一个相传入另一个相中,物质从一相传递到另一相中的过程称为相间质量传递,简称传质。如果两相的接触足够充分,它们将达到平衡状态,这时两个相间没有净的物质传递。达平衡时,两个相的组成通常是不同的,而且和原来两个相的组成也不同,这样就获得了分离效果。因此,通常也把一些传质过程称为分离过程,它们可以用来分离均相混合物。例如在吸收过程中气相混合物通过与具有选择性的液体溶剂接触而使其中一个或几个组分传入溶剂中而得到分离。在油品蒸馏过程中,液体油品通过部分汽化使其中较易挥发的组分优先汽化传入汽相,汽态油品通过部分冷凝使其中较难挥发的组分优先冷凝传入液相,从而使挥发性不同的组分得到一定程度的分离。

各种传质过程若按照相互接触的两相的相态来分,可分为下面四种。

(一) 气(汽) - 液接触传质过程

属于这类传质过程的化工单元操作有气体吸收,蒸馏及精馏、气体的增湿或减湿等。

气体吸收 气体混合物与液体溶剂接触,气相中的可溶组分(溶质)传入液相。其逆过程是脱吸。

精馏 在整个过程中,加热使部分液体变成蒸气,冷凝使部分蒸气变为液体。蒸气和液体反复不断地接触,不同的物质在汽、液两相间相互传递。二元精馏时易挥发组分(轻组分)由液相传入汽相,同时难挥发组分(重组分)由汽相传入液相,从而使轻、重组分得到较完全的分离。

增湿或减湿 当不饱和气体与温度比它高的热水相接触时,水分将从液相表面汽化传入气相,这称为气体的增湿;而当含有水蒸气的饱和湿气体与温度比它低的冷水相接触时,气相中部分水蒸气将冷凝而进入液相,这就是气体的减湿。

(二) 气 - 固接触传质过程

属于这类传质过程的化工单元操作有固体的干燥、气体的吸附等。

干燥 含水分(或其他可挥发液体)的固体与比较干燥的气体接触,这时液体将汽化离开固体表面而扩散进入气相,这称为固体的干燥。

气体的吸附 物质从气相扩散进入固相表面(主要是多孔固体的内表面),这种操作称为气体的吸附。其逆过程为脱附。

(三) 液 - 液接触传质过程

液 - 液萃取 即为此类传质过程,在液体混合物(溶液)中,加入与其互不相溶或部分互溶的具有选择性的溶剂,形成第二个液相,这时原溶液(第一液相)中某个或某些组分就从

原溶液转入第二液相中，此即液-液萃取又称溶剂萃取，简称萃取。

(四) 液-固接触传质过程

属于这类传质过程的化工单元操作有固-液萃取、结晶及液体的吸附精制等。

固-液萃取 应用溶剂将固体原料中的可溶组分提取出来的操作，称为固-液萃取，简称浸取。固体中的可溶物质溶解于界面处的液相中，然后从界面扩散至液相主体。

液相吸附 固液两相接触时，液相中某个组分扩散传向固体表面并吸附在该表面上，这种操作称为液相吸附。用活性炭脱去蔗糖粗溶液中的有色物质就是液相吸附的典型例子。

结晶 溶质的过饱和溶液与溶质固体相接触时，溶质通过扩散从液相传到固体表面，转变为固相而使固体长大，这就是结晶。

和传热速率一样，传质速率也可写成

$$\text{传质速率} = \frac{\text{传质推动力}}{\text{传质阻力}}$$

严格来说，传质推动力是化学位差，其中包括浓度差、压力差等，但最常见的传质过程都是由浓度差而引起的。本书中将以讨论这类过程为主，因此传质速率公式中的推动力为浓度差。传质阻力则需视具体情况而定，通常把传质阻力的倒数称为传质系数，则

$$\text{传质速率} = \text{传质系数} \times \text{浓度差}$$

由上述各种传质过程可以看出，当相互接触的两相均为流体时，相间传质过程的最基本的共性是，物质首先由一相内部扩散至相界面（传质推动力是流体主体和界面间的浓度差），继而穿过界面转入另一相流体，再扩散至该相流体主体中（推动力是流体界面与主体间的浓度差）。至于一相为流体相另一相为固相的接触传质过程中，固相往往仅起一个支架作用，或者只是在表面上发生作用，而主要的传质作用发生在流体相内。物质在单一相内的传递是靠扩散作用，发生在流体相中的扩散有分子扩散与涡流扩散两种。前者是凭借流体分子热运动而传递物质的；后者是凭借流体质点的湍动和旋涡而传递物质的。扩散方向则是自高浓度位扩散到低浓度位。从物理概念来讲，传质与扩散两者基本上是同义词。习惯上，传质泛指任何一种物质在各个不同机理的作用下所发生的传递现象，它可以在一个相内进行，更多的是指在两个相或更多相之间的物质传递。为了确定传质过程的推动力，必须了解各流体相中相组成（或浓度）的表示方法。

二、相组成的表示方法

对于均相混合物，其相组成的表示方法有多种，常用的有下列几种。

(一) 质量分率和摩尔分率

1. 质量分率

质量分率为混合物中某组分的质量占总质量的分率或百分率，对含组分 A、B、C、……的均相混合物，则有

$$a_A = \frac{m_A}{m}, a_B = \frac{m_B}{m}, a_C = \frac{m_C}{m}, \dots$$

式中 a_A 、 a_B 、 a_C ——组分 A、B、C 的质量分率；

m_A 、 m_B 、 m_C ——组分 A、B、C 的质量，kg；

m ——总质量，kg。

$$m = m_A + m_B + m_C + \dots$$

将上式两边除以 m , 得

$$1 = a_A + a_B + a_C + \dots$$

即各组分的质量分率之和等于 1, 对双组分物系, 则

$$a_A + a_B = 1$$

也可以将其中任一组分的质量分率以 a 表示, 另一组分的质量分率则为 $(1-a)$, 可省去下标 A、B。

2. 摩尔分率

摩尔分率是混合物中某组分的摩尔数占总摩尔数的分率或百分率。

若均相混合物中有组分 A、B、C、……, 则有

$$x_A = \frac{n_A}{n}, x_B = \frac{n_B}{n}, x_C = \frac{n_C}{n}, \dots$$

式中 x_A 、 x_B 、 x_C ——组分 A、B、C 的摩尔分率;

n_A 、 n_B 、 n_C ——组分 A、B、C 的摩尔数;

n ——总摩尔数。

$$n = n_A + n_B + n_C + \dots$$

同理, 各组分的摩尔分率之和亦为 1, 即

$$x_A + x_B + x_C + \dots = 1$$

本书中将液相组成用 x 表示, 如双组分物系中 x_A 表示液相中 A 组分的摩尔分率, x_B 表示 B 组分的摩尔分率, 或不记下标, 用 x 表示 A 组分, $(1-x)$ 表示 B 组分的摩尔分率。气 (汽) 相中的组成习惯上用 y 表示, 如用 y_A 、 y_B 、 y_C 、……表示气 (汽) 相中组分 A、B、C、……的摩尔分率。

3. 质量分率与摩尔分率的换算

若 A、B、……组分的摩尔质量为 M_A 、 M_B 、……, 则有

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{a_A m}{M_A}, n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{a_B m}{M_B}, \dots$$

而

$$n = n_A + n_B + \dots$$

$$= \frac{a_A m}{M_A} + \frac{a_B m}{M_B} + \dots$$

$$= m \sum_i \frac{a_i}{M_i} \quad (i = A, B, \dots)$$

则

$$x_A = \frac{\frac{a_A m}{M_A}}{m \sum_i \frac{a_i}{M_i}} = \frac{\frac{a_A}{M_A}}{\sum_i \frac{a_i}{M_i}} \quad (8-1)$$

又

$$m_A = n_A M_A = x_A n M_A, m_B = n_B M_B = x_B n M_B, \dots$$

$$m = m_A + m_B + \dots$$

$$= n \sum_i x_i M_i \quad (i = A, B, \dots)$$

则

$$a_A = \frac{x_A n M_A}{n \sum_i x_i M_i} = \frac{x_A M_A}{\sum_i x_i M_i} \quad (8-2)$$

(二) 质量比和摩尔比

有时也用一个组分对另一个组分的质量比或摩尔比代表组成，较常见于双组分物系。若双组分物系由 A、B 两组分组成，则 A 组分的质量比为

$$\bar{a} = \frac{m_A}{m_B}$$

A 组分的摩尔比为

$$X = \frac{n_A}{n_B}$$

质量比和质量分率的换算关系如下

$$\bar{a} = \frac{a}{1-a} \quad (8-3)$$

$$a = \frac{\bar{a}}{1+\bar{a}} \quad (8-3a)$$

摩尔比和摩尔分率的换算关系如下

$$X = \frac{x}{1-x} \quad (8-4)$$

$$x = \frac{X}{1+X} \quad (8-4a)$$

本书中用 X 表示液相组成， Y 表示气相组成。

(三) 浓度

以上各组成表示法虽也广义地称为浓度，但严格说来，浓度的定义是单位体积内的物质质量，物质质量可用质量或摩尔（或千摩尔）数表示。

1. 质量浓度

$$\text{对 A 组分} \quad c_A = \frac{m_A}{V} \quad \text{kg/m}^3 \quad (8-5)$$

2. 摩尔浓度

$$\text{对 A 组分} \quad c_A = \frac{n_A}{V} \quad \text{kmol/m}^3 \quad (8-6)$$

式中 V ——均相混合物的体积， m^3 。

3. 浓度与其他组成表示方法的换算

质量浓度与质量分率的换算 由于均相混合物的密度 ρ 是各组分质量浓度的总和，即

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_A + m_B + \dots}{V} = c_A + c_B + \dots = \sum_i c_i \quad (i = A, B, \dots)$$

所以

$$c_A = \frac{m_A}{V} = \frac{a_A m}{V} = a_A \rho \quad (8-7)$$

式中 ρ ——均相混合物的密度， kg/m^3 。

摩尔浓度与摩尔分率的换算 由于混合物的总摩尔浓度 c_M 是各组分摩尔浓度的总和，即

$$c_M = \frac{n}{V} = \frac{n_A + n_B + \dots}{V}$$

$$= c_A + c_B + \dots = \sum_i c_i (i = A, B, \dots)$$

所以

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{x_A n}{V} = x_A c_M \quad (8-8)$$

式中 c_M ——混合物的总摩尔浓度, kmol/m^3 。

对于气体混合物 (在总压不太高时), 若其中组分 A 的分压为 p_A , 则可由理想气体定律计算其摩尔浓度:

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT} \quad (8-9)$$

式中 V ——气体混合物的体积, m^3 ;

T ——气体混合物的温度, K ;

p_A ——组分 A 的分压, kPa ;

R ——通用气体常数, $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ 。

气体混合物中 A 组分的质量浓度为

$$c_A = \frac{m_A}{V} = \frac{M_A n_A}{V} = \frac{M_A p_A}{RT} \quad (8-10)$$

故实际也常用分压来表示气相的组成。

气体混合物的总摩尔浓度为

$$c_M = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

式中 p ——混合气的总压, kPa 。

由

$$\frac{c_A}{c_M} = \frac{n_A/V}{n/V} = \frac{p_A/RT}{p/RT}$$

得

$$y_A = \frac{n_A}{n} = \frac{p_A}{p} \quad (8-11)$$

由上式可知, 在总压不太高时, 气体混合物中摩尔分率与分压分率相等。

气体混合物的摩尔比可用分压比表达如下:

$$Y = \frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A}{p_B} \quad (8-12)$$

而质量比可表达为

$$\bar{a} = \frac{m_A}{m_B} = \frac{n_A M_A}{n_B M_B} = \frac{p_A M_A}{p_B M_B} \quad (8-13)$$

现将上述的相组成表示方法及相互换算公式列于表 8-1 中。

表 8-1 相组成的表示方法及换算公式

相组成表示方法	计 算 公 式	换 算 公 式
质量分率 a	$a_A = \frac{m_A}{m}$ $m = m_A + m_B + \dots$ $\sum_i a_i = 1$	$x_A = \frac{\frac{a_A}{M_A}}{\sum_i \frac{a_i}{M_i}}$
摩尔分率 x (或 y)	$x_A = \frac{n_A}{n}$ $n = n_A + n_B + \dots$ $\sum_i x_i = 1$	$a_A = \frac{x_A M_A}{\sum_i x_A M_A}$
摩尔比 X (或 Y)	$X = \frac{n_A}{n_B}$	$X = \frac{x}{1-x}$ $x = \frac{X}{1+X}$
质量浓度 c , kg/m^3	$c_A = \frac{m_A}{V}$ 气体: $c_A = \frac{M_A p_A}{RT}$	$c_A = a_A \rho, \quad \rho = \sum_i c_i$
摩尔浓度, c , kmol/m^3	$c_A = \frac{n_A}{V}$ 气体: $c_A = \frac{p_A}{RT}$ $c_M = \frac{p}{RT} \quad (p = \sum_i p_i)$	$c_A = x_A c_M, \quad c_M = \sum_i c_i$ 气体: $\frac{n_A}{n} = \frac{p_A}{p} = y_A$ $\frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A}{p_B} = Y$

〔例 8-1〕 已知在总压为 101.3kPa、温度为 20℃ 下, 100kg 水中含氨 1kg 时, 液面上氨的平衡分压为 0.8kPa。试求气、液相组成均以摩尔浓度表示时的相平衡关系。

解: 气相中氨的摩尔浓度 c_{AG} 可按式 (8-9) 计算, 即

$$c_{AG} = \frac{p_A}{RT} = \frac{0.8}{8.314 \times 293} = 0.000328 \text{ kmol}/\text{m}^3$$

100kg 水中含氨 1kg, 此氨水很稀, 可视其密度与水相同, 即 $\rho = 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$; 其体积为

$$V = \frac{100 + 1}{1000} = 0.101 \text{ m}^3$$

所以液相中 NH_3 的摩尔浓度为

$$c_{AL} = \frac{n_A}{V} = \frac{1/17}{0.101} = 0.582 \text{ kmol}/\text{m}^3$$

三、传质设备简介

传质过程所用的设备有许多形式。这些设备的基本功能在于给传质的两相 (或多相) 提供充分的接触机会, 包括增大相界面和增强湍动程度; 并要求接触后的两相能及时分开互不夹带。其他还要求结构简单、紧凑, 操作方便、稳定, 运转可靠, 安装、维修容易, 能耗小等。

实现两流体之间的传质过程所常用的设备是塔式设备。按两流体相接触方式的不同, 可

将塔设备分为两大类：填料塔与板式塔。图 8-1 为这两类塔的示意图。

(1) 填料塔 如图 8-1 (a) 所示，在圆筒形的塔体内放置各种形式的固体填充物，即填料。液体由塔顶喷淋装置分布于填料层上，靠重力沿填料表面流下；气体则在压差作用下穿过填料的间隙，并在填料的润湿表面上进行气、液接触，然后从塔顶出来。填料的作用是使从塔顶下流的液体沿填料表面散布成大面积的液膜，并使从塔底上升的气流增强湍动，从而提供良好的两相接触条件。在塔的上部，通常还设有除沫装置（图中未表示出来）以除去所夹带的雾沫。在填料塔内气液两相沿塔高连续地接触、传质，故两相的组成也沿塔高连续变化。具有这种特点的设备称为连续接触式传质设备。

(2) 板式塔 如图 8-1 (b) 所示的板式塔内，沿塔高装有若干层塔板，液体依靠重力作用由顶部通过降液管逐板流向塔底，并在各层板上形成流动的液层；气体则在压差作用下自下而上通过板上小孔穿过液层逐板上升流向塔顶。在板式塔内气液两相依次在各层塔板上接触、传质，故其组成沿塔高呈阶跃式变化。具有这种特点的设备称为逐级接触式传质设备。

上述两类塔设备都属于连续操作的设备，这两类设备的分析出发点和计算方法都有所不同。在第十章蒸馏中，侧重介绍逐级接触式塔设备的计算，而在第九章吸收中，则侧重介绍连续接触式塔设备的计算。

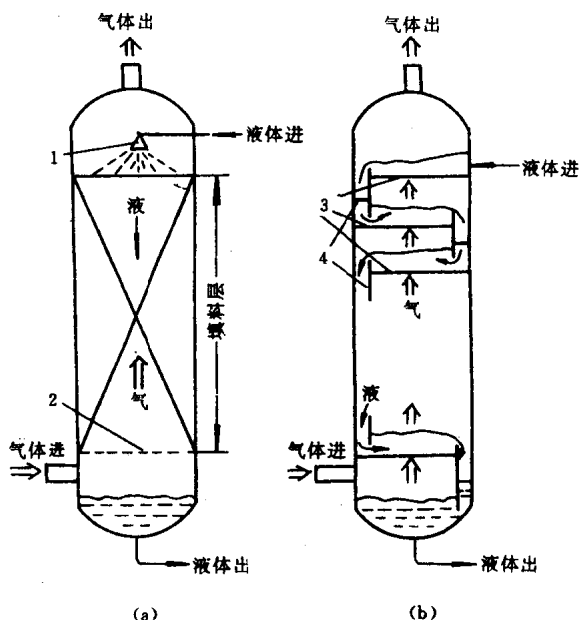


图 8-1 填料塔和板式塔简图

(a) — 填料塔；(b) — 板式塔

1—喷淋装置；2—支承板；3—塔板；4—溢流管

第二节 扩散与单相传质

以吸收操作为例，它是一个溶质由气相转入液相的过程，包括以下三个步骤：

1. 溶质由气相主体传递到气液相界面；
2. 溶质在相界面上发生溶解，由气相转入液相界面；
3. 溶质由液相界面传递到液相主体。

一般来说，上述第二步界面上发生的溶解过程很容易进行，其传质阻力可以忽略，即可认为相界面上气、液两相达到了平衡。因此，吸收操作中，溶质由气相传至液相的总过程速率将由两个单相即气相与液相内的传质速率所决定。在单一的气相或液相内物质传递的机理有以下两种：

1. 分子扩散 当流体内部存在着某一组分的浓度差时，由于分子的随机运动而造成该组分由浓度较高处传至浓度较低处的现象，称为分子扩散。静止流体内组分的扩散，在垂直于浓度梯度方向上呈层流流动的流体中，组分在横向上的扩散均为分子扩散。分子扩散与传热中的热传导相类似。

2. 对流传质 对流传质是指流动流体与相界面（壁面）之间的物质传递。当流体呈湍流流动时，物质的传递是湍流扩散和分子扩散共同作用的结果。对流传质与对流传热相类似。

一、分子扩散与费克定律

分子扩散 在单一相内存在浓度差异的条件下，由于分子的无规则运动而造成的物质传递现象，称为分子扩散。现以双组分气体为例进行说明。如图 8-2 所示，用板将容器隔为左、右两室，两室中分别充入温度及压强相同的 A、B 两种气体。由于气体分子处于不停的随机运动状态，因此当隔板抽出后，左侧的气体分子会运动进入右室，右侧的气体也会运动进入左室。左、右两侧进出的总分子数是一样的，但由于左侧 A 的浓度高而右侧 A 的浓度低，故在同一时间内 A 分子进入右侧较多而返回左侧较少。同理，B 分子进入左侧较多而返回右侧较少。其净的结果是物质 A 自左向右传递而物质 B 则自右向左传递，即 A、B 两种物质各沿其浓度降低方向进行了传递。物质传递的推动力是不同部位上的浓度差，实现这种传递是靠分子的微观的随机运动。

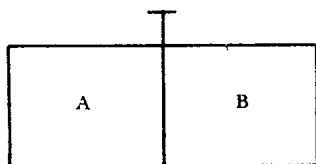


图 8-2 分子扩散现象

上述扩散过程将一直进行到整个容器内各处 A、B 两物质的浓度完全一致时为止，这是一个不稳定的分子扩散过程。随着容器内各部位上浓度差异的逐渐变小，扩散的推动力也逐渐变小，过程将进行得愈来愈慢。

扩散过程进行的快慢可用扩散通量的大小来表示，扩散通量是指在单位时间内单位面积上扩散传递的物质质量，其单位为 $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

费克定律 在由 A、B 组成的双组分混合物中，在恒温恒压下，A 在混合物中沿 Z 方向作稳定分子扩散时，其扩散通量 J_A 为

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (8-14)$$

式中 J_A ——组分 A 在 Z 方向的分子扩散通量， $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ；

$\frac{dc_A}{dz}$ ——组分 A 在扩散方向 Z 上的浓度梯度， kmol/m^4 ；

D_{AB} ——组分 A 在 A、B 双组分混合物中的扩散系数， m^2/s ；

式中负号表示扩散是沿着物质 A 浓度降低的方向进行。

此式称为费克（Fick）定律，其形式与牛顿粘性定律及傅里叶热传导定律相类似。费克定律表明，只要混合物中存在着浓度梯度，必然产生物质的分子扩散流。而且任一点处的扩散通量与该位置上的浓度梯度成正比。

二、双组分混合物中的一维稳定分子扩散

（一）等分子反向扩散

如图 8-3 所示，在两个很大的容器 I、II 中，分别充有浓度不同的 A、B 混合气体，其间用接管相连，各处的总压 p 及温度 T 都相等。两容器内均装有搅拌器，用以保持各自浓度均匀。容器 I 中 A 的分压 p_{A1} 较容器 II 中的 p_{A2} 大，容器 II 中 B 的分压 p_{B2} 较容器 I 中的 p_{B1} 大，故 A 将通过接管向右扩散，同时 B 则通过接管向左扩散。由于容器很大而接管较

细, 故在有限时间内扩散作用不会使两容器中的气体浓度发生明显变化, 可以认为 1、2 两截面上 A、B 的分压都维持不变, 接管中发生的是稳定的分子扩散过程。

因为两容器内气体总压 p 相同, 所以接管内任一横截面上单位时间单位面积上向右传递的 A 分子数与向左传递的 B 分子数必定相等。这种情况称为等分子反向扩散。对任一截面 FF' 来说, 根据费克定律, A 的扩散通量为

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dZ} \quad (8-15)$$

同理, B 的扩散通量为

$$J_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dZ} \quad (8-16)$$

式中 D_{BA} ——组分 B 在 A、B 双组分混合物中的扩散系数, m^2/s 。

对于气体, 在总压不太高的条件下, 组分在气相中的摩尔浓度可用分压来表示, 即

$$c_A = \frac{p_A}{RT}, c_B = \frac{p_B}{RT}$$

因此

$$J_A = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_A}{dZ} \quad (8-15a)$$

$$J_B = -\frac{D_{BA}}{RT} \frac{dp_B}{dZ} \quad (8-16a)$$

这两个通量方向相反, 大小相等, 若以 A 的传递方向 (Z) 为正方向, 则可写出下式:

$$J_A = -J_B \quad (8-17)$$

由于总压 $p = p_A + p_B = \text{常数}$, 所以

$$dp_B = -dp_A$$

将上式代入式 (8-16a) 中, 并应用式 (8-17), 得到

$$-\frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_A}{dZ} = -\frac{D_{BA}}{RT} \frac{dp_A}{dZ}$$

于是可得

$$D_{AB} = D_{BA}$$

上式表明, 由 A、B 两种气体所组成的混合物, A 在 B 中的扩散系数 D_{AB} 和 B 在 A 中的扩散系数 D_{BA} 两者相等。可略去下标用符号 D 表示, 即

$$D_{AB} = D_{BA} = D \quad (8-18)$$

等分子反向扩散是一种最简单的分子扩散过程, 在二元混合物的精馏过程中可遇到这种情况。

在任一固定的空间位置上, 单位时间内通过单位面积的 A 的物质质量, 称为 A 的传质速率用 N_A 表示。在等分子反向扩散中, 物质 A 的传质速率就等于物质 A 的扩散通量, 即

$$N_A = J_A = -D \frac{dc_A}{dZ} = -\frac{D}{RT} \frac{dp_A}{dZ} \quad (8-19)$$

对于如图 8-3 所示的接管中的等分子反向稳定扩散过程, 接管内各横截面上的 N_A 应

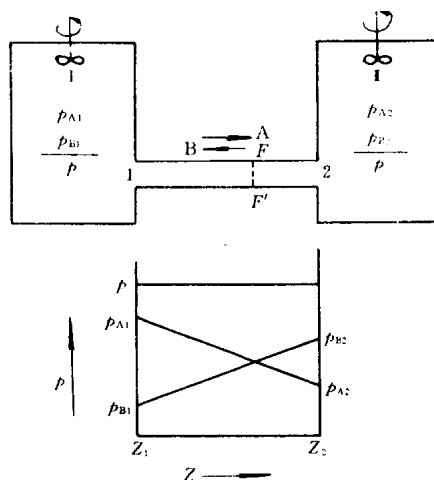


图 8-3 等分子反向扩散

为常数，又因为总压 p 及温度 T 一定，故扩散系数 D 为定值，由式 (8-19) 可知 $\frac{dp_A}{dz}$ 也是定值。这说明在等分子反向扩散时，在扩散方向上组分 A 的分压分布为一直线（见图 8-3）。

将式 (8-19) 改写为

$$N_A dz = -\frac{D}{RT} dp_A$$

由图 8-3 可见，扩散初终截面处的积分限为：

$$Z = Z_1, p_A = p_{A1} \quad (\text{截面 1})$$

$$Z = Z_2, p_A = p_{A2} \quad (\text{截面 2})$$

积分后得到

$$N_A = -\frac{D}{RT} \frac{p_{A2} - p_{A1}}{Z_2 - Z_1}$$

将扩散距离 $(Z_2 - Z_1)$ 改写为 δ ，则传质速率为：

$$N_A = \frac{D}{RT\delta} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (8-20)$$

同理，组分 B 的传质速率为

$$N_B = J_B = \frac{D}{RT\delta} (p_{B1} - p_{B2}) \quad (8-21)$$

且

$$N_B = -N_A$$

此式表明，对于等分子反向扩散来说，通过接管中任一横截面 FF' 的净物质通量 N 为零，即

$$N = N_A + N_B = 0$$

对于液相中的等分子反向扩散，若总浓度 $c_M = c_A + c_B$ 为常数，可直接对式 (8-15) 积分而得到组分 A 的传质速率：

$$N_{AL} = J_{AL} = \left(\frac{D}{\delta}\right)_L (c_{A1} - c_{A2})_L \quad (8-20a)$$

同理，组分 B 的传质速率：

$$N_{BL} = J_{BL} = \left(\frac{D}{\delta}\right)_L (c_{B1} - c_{B2})_L \quad (8-21a)$$

式中各参数均系对液相而言，下标 L 表示液相。

实际的传质过程中很少为严格的等分子反向扩散过程。只有当组分 A 和组分 B 的摩尔汽化潜热接近相等，对该二元混合物进行精馏操作时，在汽、液两相的接触过程中，易挥发的 A 组分由液相进入汽相的速率与难挥发的 B 组分从汽相进入液相的速率大体相同。因此，无论在汽相中，或者在液相中进行的传质过程都可视为等分子反向扩散。

【例 8-2】如图 8-3 所示，氨气 (A) 与氮气 (B) 在长 0.1m 的直径均匀的联接管中相互扩散。总压 $p = 101.3\text{kPa}$ ，温度 $T = 298\text{K}$ ，点 1 处 $p_{A1} = 10.13\text{kPa}$ ，点 2 处 $p_{A2} = 5.07\text{kPa}$ ，扩散系数 $D = 2.30 \times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ 。试求稳态下的扩散通量 J_A 、 J_B 及传质速率 N_A 、 N_B 。

解：对于等分子反向扩散，有 $N_A = J_A$ ， $N_B = J_B$ 。应用式 (8-20)，可得

$$N_A = J_A = \frac{D}{RT\delta}(p_{A1} - p_{A2}) = \frac{2.3 \times 10^{-5}}{8.314 \times 298 \times 0.1}(10.13 - 5.07) \\ = 4.7 \times 10^{-7} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

应用式 (8-17), 可得

$$N_B = J_B = -J_A = -4.7 \times 10^{-7} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

(二) 一组分通过另一停滞组分的扩散 (单向扩散)

如图 8-4 所示的稳态吸收过程中, A 为可溶组分 (溶质), B 为惰性组分不溶于液相, 平面 22' 为气液界面, 设在界面左侧有一厚度为 δ 的静止气层, 气层内各处总压 p (或总浓度 c_M) 及温度 T 相等。溶质 A 在界面处的气相浓度为 c_{A2} , 在距界面 δ 处的气相主体浓度为 c_{A1} , 组分 B 在此两处的相应浓度必为:

$$c_{B2} = c_M - c_{A2}, c_{B1} = c_M - c_{A1}$$

因为 $c_{A1} > c_{A2}$, 即气相主体与界面间存在着浓度差, 组分 A 将以 J_A 的速率由气相主体向界面扩散, 并不断被界面液体吸收。组分 B 则被界面阻留, 故组分 B 在界面气相处的浓度 c_{B2} 要高于气相主体的浓度 c_{B1} 。当组分 A 被吸收时, 必将在截面 22' 左侧附近留下相应的空位。于是气相主体中的气体便会自动地向界面流动以填补组分 A 吸收后所留下的空位, 这种流动称为总体流动。总体流动不同于分子扩散流。扩散流是分子微观运动的宏观结果, 它所传递的是纯组分 A 或纯组分 B。总体流动系宏观运动, 它同时夹带组分 A 与 B 流向界面。

由于组分 B 在界面气相处的浓度 c_{B2} 高于气相主体的浓度 c_{B1} , 因此, 组分 B 将以 J_B 速率从气相界面向主体扩散。气层中各处的总压可认为基本上是相等的, 从而 $J_A = -J_B$ 依然成立, 即气层中仍然存在着 A、B 两种物质的相互扩散, 这两种物质的分子扩散通量仍然是数值相等而方向相反。在稳定条件下, 总体流动所带组分 B 的量必恰好等于组分 B 的反向扩散量, 以使 c_{B2} 保持恒定。

如图 8-4 所示, FF' 为气层内任一固定截面, 它和气液界面平行。由上述可知, 通过 FF' 面有三股物流: 两股扩散流 J_A 、 J_B 及一股总体流动 N_M 。 N_M 表示总体流动通量为总体流动在单位时间通过单位截面所夹带的组分 A 及组分 B 的总物质量, 其单位为 $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。其中组分 A 的夹带通量为 $N_M \frac{c_A}{c_M}$; 组分 B 的夹带通

量为 $N_M \frac{c_B}{c_M}$; c_M 为混合气的总浓度, $c_M = c_A + c_B$, $c_M = \frac{p}{RT}$ 。

在平面 FF' 处对组分 A 作物料衡算可得

$$N_A = J_A + N_M \frac{c_A}{c_M} \quad (8-22)$$

上式表明, 在扩散方向 Z 上, 组分 A 通过固定截面 FF' 的传质速率 N_A 是组分 A 在该处的分子扩散通量 J_A 与总体流动在单位时间通过该单位截面所夹带的组分 A 的物质量

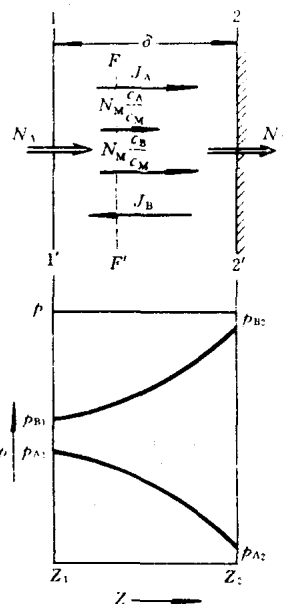


图 8-4 组分 A 通过停滞
组分 B 的扩散

$N_M \frac{c_A}{c_M}$ 之和。因为是稳定过程，所以截面 FF' 及整个气层中与界面平行的各截面（包括气液界面）上物质 A 的传质速率 N_A 都相等。

同理，组分 B 的传质速率为

$$N_B = J_B + N_M \frac{c_B}{c_M} \quad (8-23)$$

在比较简单的吸收过程中，可认为只有溶质 A 被界面液体吸收而进入液相，而惰性组分 B 则不能进入液相，而且溶剂 S 是不汽化的，即液相中没有任何溶剂逸出而进入汽相。因此在稳定传质的情况下，汽相中与界面平行的各个截面上物质 B 的传质速率 N_B 都等于零，即 $N_B=0$ ，代入式 (8-23) 可得

$$0 = J_B + N_M \frac{c_B}{c_M}$$

$$\text{则} \quad N_M \frac{c_B}{c_M} = -J_B = J_A \quad (8-24)$$

上式说明，汽相中任一平行于界面的截面处，总体流动所夹带的组分 B 的量与组分 B 的反向扩散量相等，因此组分 B 没有净的传质，即 $N_B=0$ 。所以说 B 是停滞组分，故称上述过程为一组分通过另一停滞组分的扩散，或称单向扩散。

将式 (8-22) 和 (8-23) 相加可得：

$$N = N_A + N_B = J_A + J_B + N_M$$

上式说明，净物流 N ($\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$) 为上述三股物流的代数之和。因为 $N_B=0$ 及 $J_A = -J_B$ ，故通过任一截面的净物流为：

$$N = N_A = N_M \quad (8-25)$$

由式 (8-25) 可以看出，单向扩散时，净物流 N 就等于组分 A 的传质速率 N_A ，总体流动的通量 N_M 在数值上必等于净物流通量 N 。但总体流动和净物流的含义是不同的。对于等分子反向扩散， $N_A = -N_B$ ，净物流等于零，因而也无总体流动。

由式 (8-24) 可得：

$$N_M = J_A \frac{c_M}{c_B} \quad (8-26)$$

代入式 (8-22) 得：

$$\begin{aligned} N_A &= J_A + J_A \frac{c_A}{c_B} \\ &= \frac{c_M}{c_M - c_A} J_A \end{aligned}$$

再将式 (8-15) 代入上式，得：

$$N_A = - \frac{D c_M}{c_M - c_A} \frac{dc_A}{dZ}$$

对于气体，在总压不太高的条件下，

$$c_M = \frac{p}{RT}, c_A = \frac{p_A}{RT}$$

所以

$$N_A = - \left(\frac{p}{p - p_A} \right) \left(\frac{D}{RT} \frac{dp_A}{dZ} \right) \quad (8-27)$$