

化学工程手册

《化学工程手册》编辑委员会

第 10 篇

传 质

化学工业出版社

化学工程手册

第 10 篇

传 质

《化学工程手册》编辑委员会

化学工业出版社

本书是《化学工程手册》第10篇。本书不是针对具体的传质过程或其专用设备的设计计算，而是重点叙述传质的基本原理及传质过程的分析和计算，为了使读者使用时方便易懂，也举了一些例子对各种常用设备进行设计计算。本书取材于各经典著作，加之以概括说明，是一本比较实用的传质手册。

本书可供化学工业、轻工、医药等有关部门的研究人员和工厂技术人员，以及高等院校有关专业师生参考。

化学工程手册

第 10 篇

传 质

编写及审校人 时钧 南京化工学院

责任编辑：刘小蘋

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

化工出版社印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 $787 \times 1092\frac{1}{2}$ ，印张 $10\frac{1}{2}$ ，字数253千字

1989年10月第1版 1989年10月北京第1次印刷

印 数 1—4,120

ISBN 7-5025-0618-7/TQ·366

定 价 4.40元

前 言

化学工程是研究化工类型生产过程共性规律的一门技术科学，是化工类型生产重要的技术和理论基础。化学工程学科的内容主要包括：传递过程原理及化工单元操作；化学反应工程；化工热力学及化工基础数据；化工系统工程学等。研究和掌握化学工程，对于提高化工生产效率和经济效益，加速新技术的开发，提高科研、设计和生产技术水平，有着十分重要的作用。因此，对化学工业来说，化学工程是涉及提高技术水平的主要环节之一。

建国以来，我国的化学工程技术工作逐步发展，已经初步具有一定的基础，并取得了一定的成果。但是，目前国内还缺少一套较为完整实用的化学工程参考资料。编辑出版一套适合国内需要的，具有一定水平的《化学工程手册》，是化工技术工作者多年来的宿愿。早在五十年代和六十年代，国内的化学工程专家就曾酝酿和筹备组织编写《化学工程手册》一九七五年化学工程设计技术中心站又曾组织讨论过编写计划。今天，在党中央提出加快实现四个现代化宏伟目标的鼓舞下，在化学工业部和中国化工学会的领导下，于一九七八年正式组成《化学工程手册》编委会，经过化工界许多同志的共同努力，《化学工程手册》终于与广大读者见面了。

希望这部手册的出版，将有助于国内的化工技术人员在工作中掌握和运用化学工程的科学技术原理，更好地处理和解决设计、科研和生产中遇到的化工技术问题。

本手册是一本通用性的工作手册。内容以实用为主，兼顾理论；读者对象为具有一定化工专业基础知识的工程技术人员和教学人员；内容取材注意了结合国内的情况和需要，并反映国内工作已取得的成果；对于国外有关的技术及数据，也尽量予以吸收。

根据当前国内的实际情况，计量单位一律采用“米-公斤(力)-秒”工程制(MKfS制)。但是考虑到我国将逐步过渡到采用国际单位制(SI)，除了在第一篇中列出详细的单位换算表外，并在每篇之末加列简明的MKfS制-SI换算表。

参加本手册编写工作的，有全国各有关的设计、科研和高等院校等共二十多个单位，近二百人。此外，还有其它许多单位和人员提供资料或间接参与手册的有关工作。《化学工程手册》编辑委员会负责指导手册工作的开展，研究和确定编审工作中一些原则问题，并负责书稿的最后审定工作。手册编写的日常组织工作，由化工部化学工程设计技术中心站负责。

本手册系按篇分册陆续出版，今后还将定期修订再版并出版合订本。希望广大读者对本手册提出宝贵意见，以便再版时改进。

《化学工程手册》编辑委员会

《化学工程手册》编辑委员会成员

主任

冯伯华 化学工业部

副主任

陈自新 化学工业部橡胶司

苏元复 华东化工学院

汪家鼎 清华大学

委员

卢焕章 中国寰球化学工程公司

区灿棋 中国石油化工总公司

邓颂九 华南工学院

朱亚杰 华东石油学院

朱自强 浙江大学

余国琮 天津大学

时 钧 南京化工学院

沈 复 华东石油学院

吴锡军 南京化学工业公司化工研究院

李步年 陕西省化工设计院

蔡剑秋 化学工业出版社

林纪方 大连工学院

杨友麒 化学工业部计算中心

张洪沅 成都科技大学

张剑秋 北京燕山石油化工公司研究院

郑 炽 上海医药设计院

郭慕孙 中国科学院化工冶金研究所

傅举孚 北京化工学院

萧成基 化学工业部北京化工研究院

第10篇《传质》编写人

时钧 南京化工学院

《化学工程手册》总篇目

1. 化工基础数据
2. 化工应用数学
3. 化工热力学
4. 流体流动
5. 搅拌及混合
6. 流体输送机械及驱动装置
7. 传热
8. 传热设备及工业炉
9. 蒸发及结晶
10. 传质
11. 蒸馏
12. 气体吸收
13. 气液传质设备
14. 萃取及浸取
15. 增湿与减湿
16. 干燥
17. 吸附及离子交换
18. 薄膜过程
19. 颗粒及颗粒系统
20. 流态化
21. 气态非均一系分离
22. 液固分离
23. 粉碎、分级及团聚
24. 化学反应工程
25. 化工自动控制
26. 化工系统工程

目 录

10.1 概 论	10-1	10.3.1 扩散系数实测数据	10-66
10.1.1 传质与扩散	10-1	10.3.2 气体扩散系数的推算	10-66
10.1.2 传质过程分类	10-2	(1) 常压下的气体扩散	10-66
(1) 两个互不相溶的相直接接触	10-2	(2) 计算气体扩散系数的经验关联	10-83
(2) 用膜分隔着的两个相	10-4	(3) 浓气体中的扩散	10-84
(3) 互溶的两相直接接触	10-6	(4) 多组份气体的扩散系数	10-85
(4) 利用表面张力的变化而产生的		10.3.3 液相中的扩散系数	10-88
传质分离	10-6	(1) 液态扩散理论	10-88
10.1.3 一个简化的化工生产流程	10-6	(2) 液相扩散系数的估算	10-89
10.1.4 传质过程的操作方法	10-8	10.3.4 固体中的扩散	10-99
(1) 稳态操作	10-8	(1) 固体中扩散系数典型数据	10-99
(2) 非稳态操作	10-8	(2) 晶格内的扩散	10-100
(3) 级式操作	10-8	(3) 金属扩散系数的估算	10-100
(4) 连续接触操作	10-8	10.3.5 多孔固体中的扩散	10-101
(5) 流动方向	10-9	(1) 符合Fick定律型的微孔扩散	10-101
10.1.5 两种解题的基本模型	10-9	(2) 气体的Knudsen扩散	10-103
10.1.6 本书的内容	10-11	(3) 过渡型扩散	10-104
参考文献	10-12	(4) 在毛细管中气体扩散的通量比	10-106
10.2 分子扩散	10-13	(5) 表面扩散	10-107
10.2.1 浓度、速度与通量	10-13	10.3.6 高分子膜中的扩散	10-107
(1) 浓度	10-13	(1) 通过固体膜的扩散	10-107
(2) 速度	10-16	(2) 扩散系数与温度的关系	10-109
(3) 通量	10-18	参考文献	10-110
10.2.2 Fick扩散定律	10-21	10.4 传质系数	10-111
10.2.3 传质的连续性方程	10-24	10.4.1 传质系数的定义	10-111
10.2.4 扩散方程	10-27	10.4.2 传质系数与扩散系数	10-113
10.2.5 常见的边界条件	10-28	10.4.3 传质系数的不同表示方法	10-115
10.2.6 稳态分子扩散	10-29	10.4.4 流体界面上传质的理论模型	10-118
(1) 一维无化学反应的稳定传质	10-29	(1) 膜理论	10-118
(2) 具有化学反应的一维体系	10-36	(2) 渗透理论	10-119
(3) 二维体系的稳态分子扩散	10-44	(3) 表面更新理论	10-120
10.2.7 非稳态分子扩散	10-50	10.4.5 传质系数的实验测定	10-121
(1) 分析解	10-51	10.4.6 对流传质	10-123
(2) 一些简单形体的浓度-时间图	10-58	10.4.7 因次分析	10-124
(3) 非稳态分子扩散的图解法	10-63	10.4.8 质量、热量和动量传递的相似	10-126
参考文献	10-65	性	
10.3 分子扩散系数	10-66		

10.4.9 对流传质关系式.....	10-129	(1) 有效相间传质面积“ a ”及容量	
参考文献.....	10-137	传质系数.....	10-149
10.5 相间传质.....	10-139	(2) 等摩尔相对扩散的传质装置计	
10.5.1 相平衡.....	10-139	算.....	10-150
10.5.2 两相界面.....	10-141	(3) 扩散通过静止膜的传质装置的	
10.5.3 相间扩散.....	10-142	计算.....	10-151
(1) 双阻理论.....	10-142	(4) 求取传质单元数的代数法.....	10-153
(2) 总传质系数.....	10-143	参考文献.....	10-154
10.5.4 工业装置中的传质.....	10-149		

10.1 概 论

10.1.1 传质与扩散

当两个组成不同的相互相接触时,可能有一个组分或几个组分由一个相传到另一个相,这个现象就称为相间质量传递 (Interface Mass Transfer),简称传质 (Mass Transfer)。在传质过程中,质量总是从高浓度区传向低浓度区,这就是传质操作的物理基础。如果让两个相无限制地接触下去,或者接触相当长的时间,它们将达到平衡状态,这时,相与相之间就没有净的传质效果。在大部分的传质操作中,接触的两个相往往只是部分互溶的,这样,在达到平衡后,仍然有两个相存在,相互之间,很容易分开。通常,这两个相之间的组成是不相同的,而且和原来接触之前的两个相的组成也是不同的,这样就获得了分离的效果,也就组成了传质分离过程。在适当的条件下,两相之间反复接触与分离,有可能得到组分之间几乎是完全分离的结果。到达平衡状态的两个相之间具有不同的组成,这是化工分离过程的物理基础。

传质和传热一样,是一个速率过程。根据速率的概念,可以写出:

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

严格地讲,传质的推动力是化学位差 (Chemical potential difference),其中包括浓度差、温度差、压力差等等,但最常见的传质过程都是由于浓度差而引起的。本分册中要讨论的也将以这类过程为主。传质阻力则须视具体情况而定。在实际中,化工工作者经常把传质阻力看成是传递系数的倒数,即

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

这样,问题的关键就在于如何求取在不同操作条件之下不同体系的质量传递系数或传质系数。

从物理概念上来讲,传质与扩散 (Diffusion) 两者基本是同义词,几乎可以互换。它们都指在分子尺度上所发生的物质传递现象。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的相之间的质量传递。扩散则指在单一相内、在没有混和 (外界引入的机械搅拌作用) 的条件下,仅仅由于分子本身的运动而引起的质量传递。由此可见,扩散是基础,传质是手段,而最终目的是分离。所以我们会经常遇到类似扩散传质、传质分离、或者扩散分离等等专用名词。

在化学工程每一个领域内都会遇到扩散和传质的问题。在应用反应动力学中,一个化学反应的速率通常受着反应物扩散通过一层“膜”或者催化剂颗粒内部微孔的控制;在混和及搅拌中,产品的均匀度取决于分子扩散和紊流传质的程度;在金属腐蚀过程中,氧的扩散可能成为一个控制因素;特别是在各种分离过程中,扩散及相间传递起着关键作用。这些过程的设计都是根据实验数据、经验法则、操作程序以及生产经验等进行。对各种基本传递过程的研究必将有助于对过程的深入理解和设计方法的改进。

除此而外,在环境保护、生物化工、食品工业、材料工业以及冶金工业等制造工艺中,

都有大量的扩散过程。

Bird⁽¹⁾把传质(扩散)的机理分成八种类型:

1. 分子(普通)扩散, 由于浓度梯度而发生
2. 热扩散, 由于温度梯度而发生
3. 压力扩散, 由于流体静压力梯度而产生
4. 强制扩散, 由于除了压力以外的外力作用于不同种类的分子而发生
5. 强制对流传质, 由于流体的总体运动而发生, 这种运动是因流体消耗外加能量而引起的

6. 自然对流传质, 由于流体的总体运动而发生, 这种运动是由于流体的密度不均匀而引起的

7. 紊流对流传质, 由于漩涡在流体中的运动而发生

8. 相间传质, 是由于在相界面处存在着不平衡状态而致。

在四种扩散方式中, 分子扩散是最为重要的, 也是最典型的。本书将重点讨论混合物的分子扩散, 尤其是二元混合物, 因为那是实际生产中最常遇到的问题。

在二元混合物的热扩散中, 一种组份的分子向热区扩散, 而另一组份的分子则向冷区扩散, 这种由温度梯度而产生的浓度梯度现象称为Soret效应。相反的过程, 即由浓度梯度而产生温度梯度的现象称为Dufour效应。热扩散已被成功地应用于同位素的分离。

压力扩散是当流体混合物中存在着压力梯度而致。最明显的例子是将一个气体混合物置于高速离心机中, 由于质量的不同, 分子所受的力不同, 重的分子将富集于离心机的外围, 而轻的分子则走向低压区。这个方法也已用来分离铀同位素。

当除了重力以外的一种外力(如电磁力)以不同的方式作用于不同的组成时, 就产生了强制扩散。在电场中一个电解质的不同离子向着不同方向扩散就是一个典型的例子。

对四种对流传质, 我们都将加以讨论, 不过问题的重点放在相间传质上, 因为这是实际生产中必然要遇到的问题。

10.1.2 传质过程分类

质量从一个相传递到另外一个相, 或者只在一个相内传递的过程, 因为相态不同, 可以有不同的名称, 但不论其为气相、液相或者固相, 其基本的机理都是一样的。

(1) 两个互不相溶的相直接接触

这是各种传质过程中最为重要的也是最多的一种。这种操作的根据是当多组份体系的两个相处于平衡状态时, 每个相的组成是不同的(也有少数例外)。也就是说, 在相与相之间各个组份有不同的分配比例。

在传质操作中, 没有一个相只含有一个组份。当两个相开始接触时, 它们的组成一般地不会处于平衡状态。这个体系将通过各个组份间缓慢的扩散运动在相与相之间进行传递而逐步达到平衡。因此, 永远得不到完全的分离。不过可以通过适当的调节做到尽量地按照要求趋于完全。

物质有三态, 气体、液体与固体。因此对于两个相互相接触的场所, 有六种可能的组合。但因气体是永远完全互溶的, 而固体与固体之间或者固体内部的扩散速率太慢, 不符合工业传质(分离)的要求, 因此两个相之间只有四种接触方式是实际可能的, 即气-液、气-固、液-液、液-固系统。如果有三个或更多的相同时接触, 则组成了多相系统。这种情况往

往出现在反应器中。

1. 气(汽)体-液体 如果在平衡时,体系的各种组分按一定比例,分配在汽-液两相之间,这种过程称为蒸馏,也称精馏或分馏。在整个过程中,加热使部分液体变成蒸汽,冷凝使部分蒸汽变为液体。蒸汽和液体不断地在接触,两相之间因浓度不同而产生传质作用,从而达到分离的目的。这是化工生产中广泛采用的一种分离过程。例如,将一个乙醇(酒精)和水的液体混合物加热,使其部分汽化。这时新产生的蒸汽中和剩余的液体中均含有乙醇和水,但在平衡时两相中乙醇和水的组成是不同的,也和起始溶液的浓度不同。将蒸汽和液体设法分离,并将蒸汽冷凝,便可得到两个溶液,其中一个含乙醇量将较原来的溶液为高,另一个含乙醇量将较原来的为低。因此,原来的溶液得到了一定程度的分离。

另外有一种情况,气液两相都是混合物,但两相的溶剂是互不相溶的,只有一个或几个溶质组分分配在两相之间。例如将氨及空气的混合物与水相接触,大部分的氨将溶解入水,从而使原来的氨-空气混合物得到分离,得到了一个氨水溶液。这个操作称为气体吸收。其逆过程,即将空气通入氨水溶液,一部分氨将离开液相而进入气相,这种操作便称为脱吸。吸收与脱吸两者所用设备基本相同,区别只在于传质方向的不同。假如液体溶液中含有某种组份能和气体中某一组份发生反应,从而促进了吸收过程,达到了更好的分离效果,这种操作被称为化学吸收,这是传质与化学反应联合进行的一个典型过程。用碱性溶液去吸收混合气体中的酸性组份是一个典型的工业例子。

还有一种情况,液相是一个纯的液体,只有一个组份,而气相则含有其它一些组份,两者接触,便会发生气相增湿或减湿的作用。例如将干燥的空气与液体水相接触,水份将蒸发进入气相,这称为空气的增湿。相反,把一个湿份很高的空气与纯水接触,只要空气中的水蒸汽分压大于纯水的蒸汽压,就有可能使部分水汽冷凝进入水相,这就是空气的减湿。如果水温较高,与温度较低的空气相接触,水份将汽化进入空气,从而使水的温度降低,这就是水冷却。在这三种情况中,都有水蒸汽扩散通过空气的问题,只是方向不同,都属于传质过程。

2. 气体-固体 如果将一个固相混合物加热,使其部分直接汽化而不产生液相,那么新产生的蒸汽相和剩余的固相都将含有原来的各组份,但组成比例不同。这种操作被称为部分升华。如同蒸馏一样,最终组成将取决于两相之间各个组份的相互扩散。理论上讲,这是一种可行的分离操作,但在实际中很少应用,主要是因为固体的输送及处理很不方便。如果气相是一种纯蒸汽,例如固体混合物中只有一个组份是可以汽化的,而其它都是不易挥发的杂质,那么操作的进程主要决定于加热的速度而与浓度差无关,因此,这不是一种扩散过程。一般我们不把蒸发包括在传质过程内,而认为它是一个传热过程,其原因即在于此。

如果把一个被可挥发的液体所润湿了的固体与比较干燥的气体相接触,液体将汽化离开固体表面而扩散进入气相,这就是固体的干燥。这是大家都熟悉的过程。如果相间的传递方向与此相反,某个组份从气相扩散进入固相,那么这种操作称为吸附。例如,将丙烷与丙烯的混合气体(气相)与活性碳(固相)相接触,两者均将被吸附进入固相,但程度不同,从而使原来的气体得到一定程度的分离。此外,一种新技术——化学汽相沉积(Chemical Vapor Deposition, CVD)也是汽-固系统中扩散伴有化学反应的一个例子。

3. 液体-液体 在液体混合物(溶液)中加入与其不完全混溶的液体为溶剂,形成第二液相。利用原来溶液(第一液相)中各组份在两个液相之间的不同分配关系,可以按相际传递过程把它们分离开来,这就是液-液萃取,也称溶剂萃取,又称抽提。例如 Edeleanu 用液态二氧化硫作为溶剂《煤油中除去芳香烃,后来又推广到许多精制和分离过程,是石油工业

中应用的最早的一个方法。又如用磷酸三丁酯 (TBP) 等混合溶剂萃取稀溶液中的有色金属, 都是工业中常见的例子。萃取过程多伴随有化学反应, 包括相内反应和在相界面上的反应, 这类萃取体系称为**化学萃取**。在化学萃取中, 存在着多种萃取机理, 如中性溶剂络合机理、螯合作用、离子交换作用、离子缔合作用、加合作用等, 比简单的物理分配要复杂得多, 是带有化学反应的传质过程。

4. 液体-固体 一个物质的过饱和溶液与同一物质的固相相接触时, 它的分子扩散通过溶液到达固相表面, 它将析出而使固体长大, 这就是**结晶**。如果在平衡时, 两相中都有各个组份, 这就称为部分结晶。传统工业中结晶的例子很多, 如制糖制盐等。新技术中则有**区域熔炼法**制备超纯物质或半导体材料。**加合结晶法**是由于某种物质, 例如尿素, 具有一种晶格, 它能有选择地螯合长的直链烷烃而与短的直链分子分开, 这都是液相与固体之间产生了扩散传质的结果。

应用溶剂将固体原料中的可溶组份提取出来的操作被称为**固体浸取**或**固液萃取**, 简称浸取。固体中的可溶物质溶解于液体中, 然后从表面扩散进入液相。浸取是历史悠久的单元操作之一, 广泛应用于湿法冶金工业、食品工业和化学工业中, 以获取具有应用价值的组分的浓溶液或者用来除去不溶性固体中所夹杂的可溶性物质。

如果固液两相接触, 液相中某个组份扩散向着固体表面并吸附在该表面, 即传质方向正好与浸取方向相反, 这个过程称为**液相吸附**简称**吸附**。用活性炭去脱除蔗糖粗溶液中的有色物质, 就是液相吸附的一个典型实例。

如果水溶液中含有某种可以电离的盐类, 与一种称为离子交换剂的固体相接触, 则溶液中的阳离子或阴离子扩散到达表面, 可能和存在于固体表面上的与其符号相同的离子相交换, 交换下来的离子再从表面扩散进入溶液, 这就称为**离子交换**。离子交换的机理与吸附有相似之处, 离子交换剂与吸附剂同样能从溶液中吸取其溶质, 但又有不同之处。离子交换是一个化学计量的过程, 又是一个可逆的反应过程。离子交换剂能从溶液中与等当量的而符号相同的其它离子进行交换, 并取代出原来存在于离子交换剂的等当量的离子。吸附是分子在溶液中扩散趋近表面, 离子交换则是离子在溶液中的扩散运动。离子交换的典型用途是水的软化。

与吸附操作有类似之处的是**色谱法**, 有气相色谱与液相色谱之分。它主要被用来作为一种分析方法, 是在色谱柱中溶质在颗粒表面反复吸附及脱附的结果。也可应用于小规模地制备超纯物质中。较新的应用是生物化工中的酵母或蛋白质的分离。

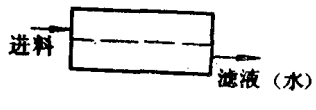
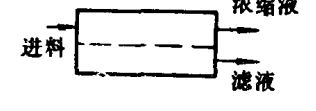
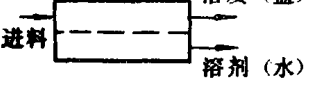
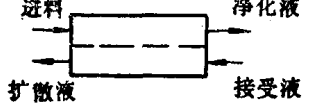
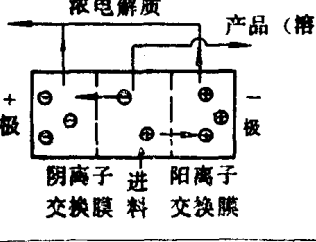
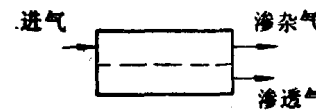
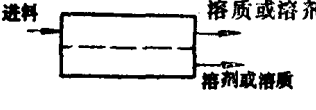
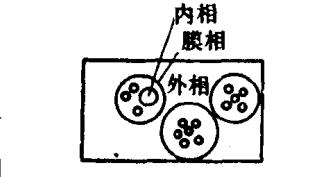
综观上述各种传质过程, 可以看到, 在任何一种过程中, 总有一相是流体相。主要的传质作用, 都是发生在流体相内。至于固相, 往往仅起一个支架作用, 或者只是在表面上发生作用。因此, 要很好地了解传质过程, 必须对于流体的流动性质有一个充分的理解。

还要指出, 传质现象总是发生在两相之间。一种或几种物质通过两相接触的界面从一个相传到另外一个相。传质的机理可以由于分子扩散(那是一种很慢的过程), 也可以通过混合及搅拌, 从而产生对流及涡流扩散而致。另一方面, 还可通过改变物理结构, 从而使界面面积增加, 提高传递速率, 例如把流体整体分散成为液滴或是气泡。各种工业传质设备中都是充分利用这些结构原则的, 例如鼓泡塔、喷雾塔, 转盘塔、筛板塔、流化床等。

(2) 用膜分隔着的两个相

在生物医学领域里, 膜过程已经应用了很多年, 典型的例子是人工肾中血液的净化和人工肺中血液的充氧。近二十多年来, 化工过程中逐步采用了膜分离的方法, 典型的例子是水

表 1-1 几种主要的膜分离过程

过 程	简 图	推动力	传递机理	透过物	截留物	膜类型
1. 微孔过滤 ($0.02 \sim 10 \mu\text{m}$)		压力差 $\sim 100 \text{ kPa}$	颗粒大小、 形 状	水、溶剂溶 解 物	悬浮物 颗粒、纤维	多孔膜
2. 超滤 ($0.001 \sim 0.02 \mu\text{m}$)		压力差 $100 \sim 1000 \text{ kPa}$	分子特性、 大小、形状	水、溶剂	胶体大分子 (不同分子量)	非对称性膜
3. 反渗透 ($0.0001 \sim 0.00 \mu\text{m}$)		压力差 $1000 \sim 10000 \text{ kPa}$	溶剂的扩散 传 递	水、溶剂	溶质、盐 (悬浮物大 分子、离子)	非对称性膜 或复合膜
4. 渗析		浓度差	溶质的扩散 传 递	低分子量 物, 离子	溶剂分子量 > 1000	非对称性膜 离子交换膜
5. 电渗析		电化学势	电解质离子 的选择传递	电解质离子	非电解质 大分子物质	离子交换膜
6. 气体分离		压力差 $1000 \sim 10000 \text{ kPa}$ 浓度差 (分压差)	气体和蒸汽 的扩散渗透	渗透性的 气体或蒸汽	难渗透性的 气体或蒸汽	均匀膜、复 合膜非对称 性 膜
7. 渗透汽化		分压差	选择传递 (物性差异)	溶质或溶剂 (易渗组分 的蒸汽)	溶剂或溶质 (难渗组分 的液体)	均匀膜、复 合膜非对称 性 膜
8. 液膜 (促进传递)		化学反应和 浓度差	反应促进和 扩散传递	杂 质 (电解质离子)	溶 剂 非电解质	液 膜

的提纯（反渗透），气体的渗透分离等，是一类较近开发出来的分离技术。它的主要装置是用一层薄膜，将两个流体相分隔开来，由于两边的压力不同，上游流体中某个组份可能透过薄膜，流向下流，从而达到分离的目的。这类过程完全不受平衡关系的限制，而是受速率的控制，也就是说，它们是不可逆的。通过膜的分离过程，主要是由于扩散，而不是微孔内的流动。由于膜的结构不同，操作的方法不同，传递的机理不同，从而开发出许多不同的膜过程。在第18篇薄膜过程中有详细的说明，这里仅抄录该书中18.2.2节中的一张表（见表1-1），以见梗概。

（3）互溶的两相直接接触

这是一类在特殊场合下采用的分离过程，例如同位素的分离。热扩散是指在一个均匀的液相或气相中附加一个温度梯度，从而形成一个浓度差，这样就有可能分离溶液中各个组份。 ^3H 和 ^4H 就是这样分离的。如果将一种可凝性气体，例如水蒸汽，吹过一个气体混合物时，它将有选择地把其中某一组份带走，从而获得一定程度的分离，这类操作称为吹扫扩散。如果把一个气体混合物置于高速离心机中，较重的分子就会更多地走向离心机的边缘，这就是压力扩散的例子。

属于这个类型的还可举出两个较新开发出来的传质分离过程，一个是同位素的激光分离，原理是用一束仔细测定并严格控制发射频率的激光，使同位素中的某一个有选择地进入活化状态。假如激光辐射的结果是有选择地离子化，那么，流程后面只要用一个离子折射装置就可将同位素分离开来。另一个例子是有人用酶作用于光学异构体，使之发生有选择的化学反应，从而达到分离的目的。

（4）利用表面张力的变化而产生的传质分离

例如泡沫分离、鼓泡分离、离子浮选、分子浮选以及吸附胶体浮选等^[2]。

10.1.3 一个简化的化工生产流程

在上一节里我们把传质过程按照两个相的状态不同而分类，简单地说明了各种过程的特点。但是我们还可以提出另外一个分类方法，即按分离剂的不同而分。

图1.1是一个高度简化了的但是典型的化工生产流程：

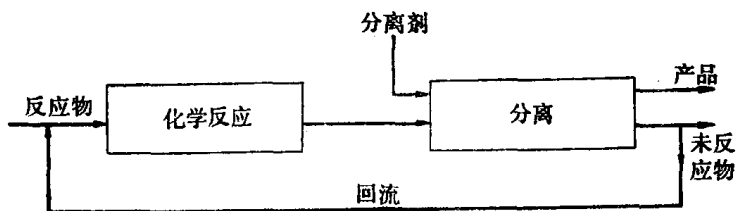


图 1.1 简化的化工生产流程

我们可以看到，任何化工生产流程，必然有一个或几个反应过程，必然有一个或几个分离过程。为了分离，我们必须加入“分离剂”（Separating Agent），它可以是能量，例如加热或冷却，也可以是质量，例如一种溶剂，还可以热质两者并用。

在任何一个化工过程中，总有一个或几个在反应器内进行的化学反应过程。而且，不论是均相反应还是非均相反应，都有一个扩散的问题。当有催化剂存在时，反应物要扩散到催化剂表面，然后扩散经过内部微孔，进入催化剂内部。在反应点上发生化学反应后，生成物

再扩散离开, 依然通过微孔到达催化剂表面, 再扩散进入流体主体。在任何一步, 扩散都在起着主导作用。在很多情况下, 扩散速率往往影响着反应速率。一个反应器的设计计算。离不开对扩散现象的充分了解。在反应动力学、反应器分析及反应器设计的专著中, 对此都有详尽的讨论, 我们这里只能做一些浅显的分析。

分离过程是我们要讨论的主要对象。反应器内放出来的生成物, 一般都是一种混合物, 包括需要的产品, 也有副产品和有未起反应的反应物, 还可能有催化剂, 因此必然有一个分离的问题。如果是非均相的, 可以用机械分离方法。但在大多数情况下, 是一个均相的混合物, 因此要用物理的方法, 主要是扩散方法进行分离, 组成了一系列的扩散分离过程。在石油化工和炼油工业中, 分离设备的费用往往达到总投资额的50%到90%。

King⁽³⁾把各种过程按照分离剂的不同而分类。仅用能量(热能)的操作为直接操作, 如分馏、蒸发、结晶等。这是在分离过程中耗能最多的一类操作。仅用质量作为分离剂的操作是间接操作, 如吸收、萃取、吸附等。还有一类是能量及质量两者兼用的, 如萃取精馏、加合结晶等。还有一类是不用分离剂的, 即所谓速率控制过程, 如气体渗透分离、反渗透、渗透汽化等一系列膜分离过程, 这是一类既省能量又不消耗其它质量的分离方法, 是很有发展前途的扩散分离过程。

直接操作的特点是可以直接得到产品, 没有外加剂的掺杂。间接操作则带来外加剂的分离和回收问题。一般地说, 都将使流程复杂, 增加操作成本。King所著“Separation Processes”一书中表1-1对于各种扩散分离过程都有简要的说明, 可参阅。(表中还列出了各种机械分离过程)

表 1-2 不同工业中精馏的耗能量

分离过程	耗能量, 10^{15} kJ/年	分离过程	耗能量, 10^{15} kJ/年
原油分馏	0.32	苯乙烯/乙苯	0.0115
轻烃类	0.22	乙二醇/水	0.0109
真空油	0.08	甲醇/水	0.0107
酸性废水处理	0.024	氧/氮	0.0103
氨/水分离	0.023		

表 1-3 不同分离过程的耗能量

工艺过程	最常见的应用	年耗能量, 10^{15} kJ/年
吸 附	正烷烃	0.0018
	对二甲苯	0.0113
液-液萃取	苯-甲苯-二甲苯	0.046
	润滑油精制	0.021
结 晶	对二甲苯	0.0468
	润滑油脱蜡	0.007
超临界萃取	渣油的超临界萃取 (ROSE)	0.0011
气体渗透分离	H_2/NH_3	0.00026(估计)
	H_2 /炼厂气	0.00001(估计)
反渗透	海水脱盐	0.02

总耗能量 0.158×10^{15} kJ/年

下面两张表说明了一些分离过程的能耗量⁽⁴⁾。能耗是评价一个分离过程的重要指标。表1-2就说明精馏过程是耗能量极大的一项操作,在美国,它的能耗量占全国需要总能量的3%,也可以说,在这方面节能的潜在力量是很大的。从表1-3中还可看出气体渗透分离等操作大有发展前途的原因。

10.1.4 传质过程的操作方法

各种传质过程若按操作的方式而分,则有稳态操作和非稳态操作。若按相与相间接触的方式而分,则有分级接触与连续接触(微分接触)。若按两相相对流动的图型或者接触的方向而分,则有并流与逆流,少数还有错流。

(1) 稳态操作

稳态操作的特点是体系任何一点处的浓度为定值,不随时间而变。要使这种操作方式成为可能,就得要求在设备进口处和出口处各个相的流动连续,流量不变,但并不意味着进口和出口处的各个流股的流量要相等。在设备内部流动的形态不变,进料的浓度不变,以及温度和压力都不变。

(2) 非稳态操作

非稳态操作的特点是传质设备中各处的浓度是随时间而变化的。这种变化可能由于进料的浓度变化,或者流量的变化以及温度或压力的变化。在任何情况下,间歇操作一定是非稳态操作。在一个真正的间歇操作中,没有物料的进入和排出。从设备的外表来看,内部各相都是静止的。虽然它们之间存在着相对运动。在一个半连续操作中,一个相是静止的,另一个相则连续不断地从设备中排出和进入。例如一个工业上应用的隧道干燥器,湿的固体是停留不动的,热空气连续与之接触,不断地把汽化的湿份带走,一直到固体干燥为止。

(3) 级式操作

将互不相溶的两个相在一个设备中藉搅拌作用而密切接触,各种不同的扩散物质将在两相之间进行分配,得到传质效果。然后用一定的方法(机械的或物理的)将两相分离,这样一个混合及分离过程和所用的设备就组成一个级(Stage)。在萃取设备中这就是一组混和澄清器,在精馏设备中这就是一块塔板。如果两个相经过接触进行传质,分离后取得两相达到了平衡,这就是一个平衡级式理论级。实际上是做不到的,只能做到接近平衡,除非两相无限时间地接触,实际效果与平衡级之间的差距用级效率来表示。对于浓度变化很大的分离,一个级往往是无法完成的,则可将几个或几十个级串联起来操作,这就组成了级联(Cascade)。精馏中常用的板式塔就是一个典型的例子。

(4) 连续接触操作

在这类操作中,两个相分别以连续方式进入设备,密切接触,不断地进行传质和分离。一般地说,这种操作方式都是连续的(也有少数是半连续的)。在设备内部任何一处始终不可能达到平衡,因为达到平衡就意味着经过了无穷的级数,而事实上这是不可能的。

级式操作与连续操作的主要区别可以归纳如下:在级式操作中两相接触,发生扩散传质,因而减少浓度差,直到两相浓度相等,扩散也就停止。在某个特定情况下,扩散速率和接触时间也就决定了实际上所能获得的级效率。另一方面,在连续接触过程中,在各处都有意识地保持着一定的对平稳状态的距离;也就是说,两相之间的扩散传质可以不断地进行,不会中止,任何一个过程应采取何种接触方式,主要取决于实际上可能达到的级效率。级效率高,设备就小,费用就低,而且其操作性能是可以准确地预测的。如果级效率低,则连续操作

可能更合适些, 因为费用可低一些, 把握性也高一些。

(5) 流动方向

在传质设备中一般有两个流股进行接触, 产生传质效果。这两个流股的流动可以是同向的, 称为并流; 也可以是逆向的, 称为逆流。(图1-2)

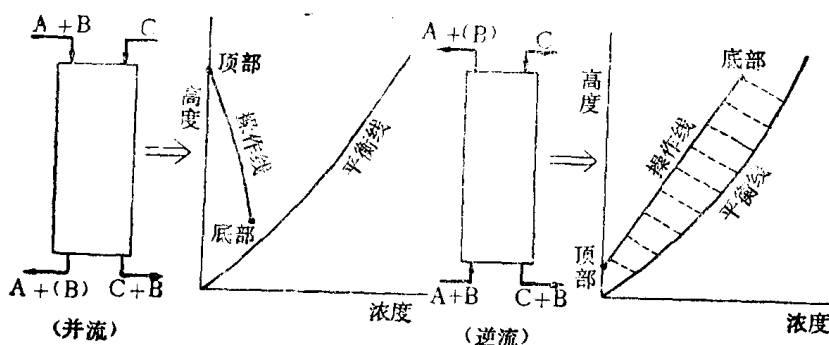


图 1-2 传质设备中的流动方向 (以气体吸收为例)

开设备的两个相处于平衡状态, 也就是说, 不论设备的容积如何庞大, 其效果只最多相当于一个平衡级。在两相逆流中, 传递效果可以很大程度地增加, 然而, 单位设备截面积上的流量却受到限制。如果一个相的流量超过某一限值 (所谓液泛速度), 就可能引起液泛, 使两相不畅流, 严重地影响着传质效果, 效率反而下降。

10.1.5 两种解题的基本模型

以浸取为例, 如用热水浸出甜萝卜中的糖份, 或用有机溶剂萃取大豆中的油, 都是固-液间的传质操作。如图1-3所示, 这是实测的浸取速率曲线。怎样来分析这个过程, 有两种方法, 但有一点是相同的, 即过程进行的推动力是一样的, 为瞬时浓度与平衡浓度之间的距离。用文字来表示, 即

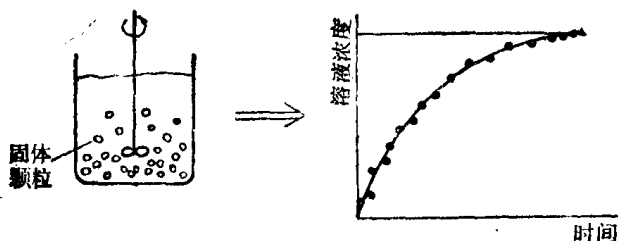


图 1-3 甜菜糖的溶解速率

$$(\text{传质速率}) = (\text{传递系数}) \times (\text{传递推动力})$$

(A) 按照传质过程进行分析

$$V \frac{dC_1}{dt} = k \cdot A \cdot (C_{1,s} - C_1) \quad (1-1)$$

式中 V —— 溶剂的体积