

高职高专教材

# 化 工 原 理

下 册

陆美娟 主编

化学工业出版社  
教材出版中心  
·北京·

(京) 新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

化工原理. 下册/陆美娟主编. - 北京: 化学工业出版社, 2000

高职高专教材

ISBN 7-5025-3064-9

I. 化… II. 陆… III. 化工原理—高等学校: 技术学校—教材 IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 80020 号

---

高职高专教材

**化工原理**

**下册**

陆美娟 主编

责任编辑: 骆文敏

封面设计: 田彦文

\*

化学工业出版社 出版发行  
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982511

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 16 字数 399 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月北京第 1 次印刷

印数: 1—3000

ISBN 7-5025-3064-9/G·787

定 价: 21.00 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

# 第六章 吸 收

## 本章学习要求

### (一) 熟练掌握的内容

相组成的表示方法及换算；费克定律及其在等摩尔反向扩散和单向扩散中的应用；扩散速率与传质速率；湍流中的对流传质和双膜理论；吸收的气液相平衡关系及其应用；总传质系数、总传质速率方程以及总传质阻力的概念；吸收的物料衡算、操作线方程和传质推动力及其图示方法；吸收剂最小用量和适宜用量的确定；填料塔直径和填料层高度的计算；传质单元数的计算(吸收因数法和对数平均推动力法)；吸收塔的设计型计算。

### (二) 理解的内容

吸收剂的选择；各种形式的传质速率方程、传质系数和传质推动力的对应关系；各种传质系数之间的关系；总传质单元数的图解积分方法；吸收塔的操作型计算与调节；解吸的特点、计算和对吸收的影响。

### (三) 了解的内容

分子扩散系数的估算；气液界面浓度的确定和  $N_G$ (或  $N_L$ ) 的图解方法；理论塔板数的计算；传质系数的计算；高浓度吸收、非等温吸收、多组分吸收、化学吸收的特点。

\* \* \* \* \*                      \* \* \* \* \*                      \* \* \* \* \*

## 第一节 概 述

化工生产过程中常需将反应物提纯使之满足工艺的要求，而反应后的产物也往往需要分离成各种不同的产品或者除去杂质以得到较为纯净的产品，这个过程称为分离过程。分离的目的是改变混合物中各个组分的浓度；分离的方法视物系的性质和分离要求而定，除在第三章中已介绍的对于某些非均相混合物可采用机械方法(如沉降、过滤等)分离外，一般是根据混合物中不同组分间某种物理或物理化学性质的差异，采用适当的方法和装置使之形成两相物系，并使其中某个组分(或某些组分)从一相转移到另一相，这样的过程属于物质传递过程或称传质过程。物质在一相内部由一处向另一处的转移也是传质过程。前者称为相间传质或相间传质，后者称为相内传质。由于传质主要依靠物质的扩散，所以又称为扩散过程。传质过程是本书中讨论的吸收、蒸馏、萃取、干燥等单元操作中的基本过程。

### 一、吸收的依据和目的

吸收是分离气体混合物的单元操作。它根据气体混合物中各组分在某种溶剂中溶解度的不同而进行分离。例如，用水处理空气-氨混合物，由于氨在水中溶解度很大，而空气在水中溶解度很小，所以大部分氨从空气转移至水中而与空气分离。

在气体吸收操作中所用的溶剂称为吸收剂，用  $S$  表示；气体中能溶于溶剂的组分称为溶质(或吸收质)，用  $A$  表示；基本上不溶于溶剂的组分统称为惰性气体，用  $B$  表示。惰性气体

可以是一种或多种组分。如用水吸收空气-氨混合气体时，水为吸收剂，氨为溶质，空气为惰性气体。

化工生产中有时还需将溶质从吸收后的溶液中分离出来，这种使溶质与吸收剂分离的操作称为解吸或脱吸。解吸是吸收操作的逆过程。通过解吸可使溶质气体得到回收；并使吸收剂得以再生循环使用。

吸收操作在化工生产中的主要用途为：

(1) 回收混合气体中的有用组分，或用以制取产品。例如，用硫酸处理焦炉气以回收其中的氨；用水吸收二氧化氮以制取硝酸等。

(2) 除去有害组分以净化气体。例如，用水或碱液脱除合成氨原料气中的二氧化碳；用丙酮脱除石油裂解气中的乙炔等；在环境保护方面，用吸收方法除去工业放空尾气中的有害物质如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$  等，应用也很广泛。

## 二、工业吸收过程

图 6-1 以合成氨生产中  $\text{CO}_2$  气体的净化为例，说明吸收与解吸联合操作的流程。

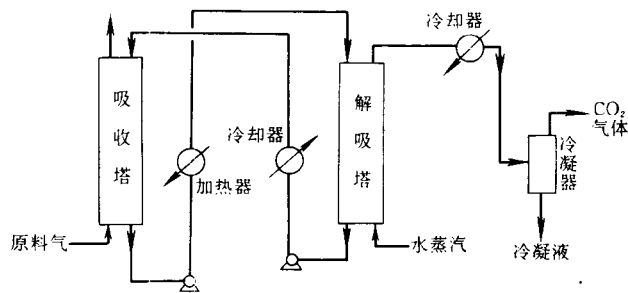


图 6-1 吸收与解吸流程

合成氨原料气(含  $\text{CO}_2$  30% 左右)从底部进入吸收塔，塔顶喷入乙醇胺溶液。气、液逆流接触传质，乙醇胺吸收了  $\text{CO}_2$  后从塔底排出，从塔顶排出的气体中  $\text{CO}_2$  含量可降至 0.5% 以下。将吸收塔底排出的含  $\text{CO}_2$  的乙醇胺溶液用泵送至加热器，加热至  $130^\circ\text{C}$  左右后从解吸塔顶喷淋下来，与塔底送入的水蒸汽逆流接触， $\text{CO}_2$  在高温、低压下自溶液中解吸出来。从解吸塔顶排出的气体经冷却、冷凝后得到可用的  $\text{CO}_2$ 。解吸塔底排出的含有少量  $\text{CO}_2$  的乙醇胺溶液经冷却降温至  $50^\circ\text{C}$  左右，经加压后仍可作为吸收剂送入吸收塔循环使用。

由此可知，常用的吸收操作是通过一种具有选择性的吸收剂将气体混合物中的溶质溶解，然后通过解吸操作使溶质从吸收剂中脱吸出来，实现气体混合物中各组分的分离。上述过程的实现，一般必须解决三个方面的问题：

- (1) 选择合适的吸收剂；
- (2) 提供适当的气液传质设备，使气液两相充分接触，使溶质从气相转移至液相；
- (3) 吸收剂的再生和循环使用。

一个完整的吸收过程一般包括吸收和解吸两个部分。显然，若吸收溶质后的溶液是过程的产品或可直接排弃，则吸收剂无需再生，也就不需要解吸操作了。

### 三、吸收设备中气、液两相接触方式

吸收过程是在吸收设备中进行的。吸收设备有多种形式，最常用的是塔式设备，它分为板式塔与填料塔两大类(参见第八章)。

图 6-2(a)为板式塔的示意图。液体自塔顶进入，气体自下而上通过板上气相孔道逐板上升，在每一块塔板上与液体接触，溶质就部分地溶解于吸收剂中。气体每经过一块塔板，其溶质浓度便阶跃式地下降一次；液体逐板下降，其中所含溶质的浓度则阶跃式地逐板升高。所以，板式塔是逐级接触式的传质设备。

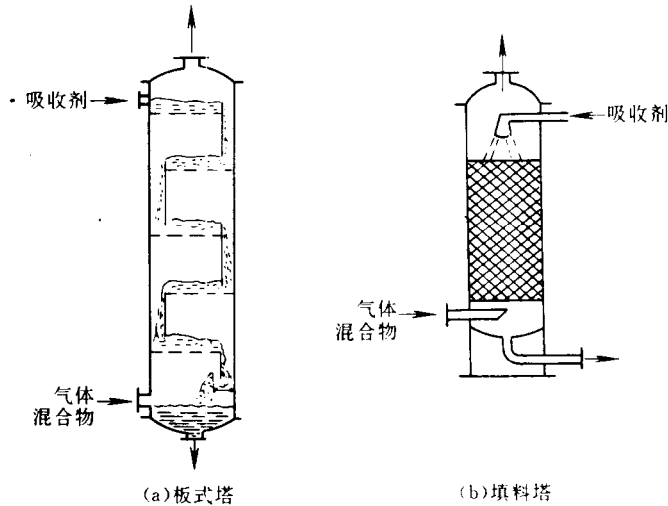


图 6-2 两类吸收设备

图 6-2(b)为填料塔的示意图。塔内充以瓷环等类的填料，液体自塔顶均匀地淋下并沿填料表面下流，气体由下而上通过填料间的空隙上升，与液体进行连续的逆流接触。气体中的溶质不断地转移到液体中，其浓度自下而上不断降低；液体中的溶质浓度由上而下不断升高，所以，填料塔是连续接触式的传质设备。

### 四、吸收操作的分类

吸收操作通常有以下几种分类方法：

1. 按过程有无化学反应可分为：(1)物理吸收。吸收过程中溶质与吸收剂之间不发生明显的化学反应，如用水吸收二氧化碳等；(2)化学吸收。吸收过程中溶质与吸收剂之间有显著的化学反应，如用碱液吸收二氧化碳等。

2. 按被吸收的组分数目可分为：(1)单组分吸收。吸收时混合气体中只有一个组分(溶质)进入液相，如用碱液吸收合成氨原料气中的二氧化碳，其他组分的溶解度极小，可视为单组分吸收；(2)多组分吸收。吸收时混合气体中有多个组分进入液相，如用洗油吸收焦炉煤气中的苯、甲苯等。

3. 按吸收过程有无温度变化可分为：(1)非等温吸收。气体溶解于液体中，常常伴随着溶解热的放出；当有化学反应时，还会放出反应热，其结果是随着吸收过程的进行，液相温度会逐渐升高，如用水吸收氯化氢气体来制取盐酸等；(2)等温吸收。若吸收过程的热效应较小，

溶质在混合气体中浓度较低或溶剂用量较大时，液相温度升高并不显著，可视为等温吸收。

4. 按吸收过程的操作压强可分为：(1) 常压吸收。(2) 加压吸收。当操作压强增大时，溶质在吸收剂中的溶解度将随之增加。

本章以填料塔为例，着重讨论单组分、等温、常压下的物理吸收过程。并假设溶剂的蒸气压很低，其挥发损失可以忽略。这样，气相可看作由一个溶质组分与惰性气体组成，液相中只有溶质组分和溶剂，都可看成双组分均相混合物。

至于板式塔将在第七章(蒸馏)中加以讨论，但不要误解为吸收操作只能使用填料塔。

## 第二节 传质机理

对任何过程都需要解决两个基本问题：过程的极限和过程的速率。传质过程是吸收等单元操作的基本过程，本节讨论传质的基本概念以解决传质速率的计算问题。

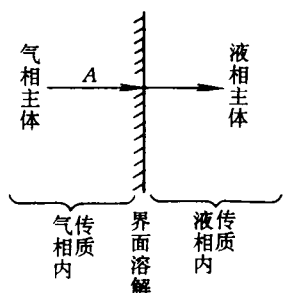


图 6-3 相际传质示意图

以吸收为例，它涉及气液两相间的物质传递，包括三个步骤：  
 (1) 溶质由气相主体传递到气液界面，即气相内的物质传递；  
 (2) 溶质在相界面上的溶解，溶质由气相进入液相；  
 (3) 溶质由液相侧界面向液相主体的传递，即液相内的物质传递。

这样的物质传递过程与间壁式换热器中两流体通过间壁的传热过程相类似，但更为复杂。为了研究物质的相际传质过程，必须首先了解相内传质问题。相内传质过程涉及相内组分浓度的变化，作为基础知识，先讨论相组成(浓度)的表示方法。

### 一、相组成的表示方法

若多种物质混合在一起形成均相混合物，每一种物质称为该混合物的一个组分，该组分在混合物中的相对数量关系称为该组分的组成(或浓度)。组成可用多种方法表示，常用的有下列几种：

(一) 质量分数和摩尔分数(或称质量分率和摩尔分率)

1. 质量分数 是指混合物中某组分的质量占总质量的分率。

若均相混合物中有组分  $A$ 、 $B$ 、 $\dots$ 、 $N$ ，则有

$$w_A = \frac{m_A}{m}, w_B = \frac{m_B}{m}, \dots, w_N = \frac{m_N}{m}$$

式中  $w_A$ 、 $w_B$ 、 $\dots$ 、 $w_N$ ——组分  $A$ 、 $B$ 、 $\dots$ 、 $N$  的质量分数；

$m_A$ 、 $m_B$ 、 $\dots$ 、 $m_N$ ——组分  $A$ 、 $B$ 、 $\dots$ 、 $N$  的质量，kg；

$m$ ——混合物的总质量，kg。

由于  $m = m_A + m_B + \dots + m_N = \sum_i m_i$

将上式两边除以  $m$ ，得

$$w_A + w_B + \dots + w_N = \sum_i w_i = 1 \quad (6-1)$$

即各组分质量分数之和等于 1。

对于双组合物系，有  $w_A + w_B = 1$ ，若令  $A$  组分的质量分数为  $w$ ，则  $B$  组分的质量分数为

(1-w), 于是下标 A、B 可以略去。

2. 摩尔分数 是指混合物中某组分的千摩尔数占总千摩尔数的分率。在传质过程计算中用到较多。其表示式为:

$$x_A = \frac{n_A}{n}, x_B = \frac{n_B}{n}, \dots, x_N = \frac{n_N}{n}$$

式中  $x_A, x_B, \dots, x_N$ ——组分 A、B、 $\dots$ 、N 的摩尔分数;

$n_A, n_B, \dots, n_N$ ——组分 A、B、 $\dots$ 、N 的千摩尔数, kmol;

$n$ ——混合物的总千摩尔数, kmol。

由于

$$n = n_A + n_B + \dots + n_N = \sum_i n_i$$

则有

$$x_A + x_B + \dots + x_N = \sum_i x_i = 1 \quad (6-2)$$

式(6-1)和(6-2)即为绪论中提及的组成归一性方程。

传质计算中通常用  $x$  表示液相的摩尔分数, 用  $y$  表示气相的摩尔分数。

### 3. 质量分数与摩尔分数的换算

对于  $i$  组分, 有

$$n_i = \frac{m_i}{M_i} = \frac{mw_i}{M_i}$$

式中  $M_i$ —— $i$  组分的千摩尔质量(数值上等于其分子量), kg/kmol。

由于

$$n = \sum_i n_i = \frac{mw_A}{M_A} + \frac{mw_B}{M_B} + \dots + \frac{mw_N}{M_N} = m \sum_i \frac{w_i}{M_i}$$

可得

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{mw_i/M_i}{m \sum_i w_i/M_i} = \frac{w_i/M_i}{\sum_i w_i/M_i} \quad (6-3)$$

同样, 可以推得:

$$\begin{aligned} m_i &= n_i M_i = n x_i M_i \\ m &= \sum_i m_i = n \sum_i x_i M_i \\ w_i &= \frac{m_i}{m} = \frac{x_i M_i}{\sum_i x_i M_i} \end{aligned} \quad (6-4)$$

## (二) 质量浓度和摩尔浓度

质量浓度是指单位体积混合物内所含物质的质量, 对于  $i$  组分, 有

$$\rho_i = \frac{m_i}{V}$$

式中  $\rho_i$ ——混合物中  $i$  组分的质量浓度, kg/m<sup>3</sup>;

$V$ ——混合物的总体积, m<sup>3</sup>。

摩尔浓度是指单位体积混合物内所含的物质的量(用千摩尔数表示)。对于  $i$  组分, 有

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

式中  $c_i$ ——混合物中  $i$  组分的摩尔浓度, kmol/m<sup>3</sup>。

1. 质量浓度与质量分数的关系 由定义知, 混合物的密度  $\rho$  即为各组分质量浓度的总和, 即

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{\sum_i m_i}{V} = \sum_i \rho_i$$

故

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} = \frac{mw_i}{V} = w_i \rho \quad (6-5)$$

●读者可考虑混合物中质量浓度  $\rho_A$  与  $A$  组分单独存在时的密度有无差别(参见第一章第一节)。

## 2. 摩尔浓度与摩尔分数的关系

$$c_i = \frac{n_i}{V} = \frac{nx_i}{V} = x_i c \quad (6-6)$$

式中  $c$ ——混合物的总摩尔浓度,  $\text{kmol}/\text{m}^3$ 。

显然

$$c = \frac{n}{V} = \frac{\sum_i n_i}{V} = \sum_i c_i$$

## 3. 质量浓度与摩尔浓度的关系

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} = \frac{n_i M_i}{V} = c_i M_i \quad (6-7)$$

### (三) 质量比和摩尔比

有时以某一组分为基准来表示混合物中其他组分的组成会给计算带来方便, 更常用于双组分物系。

对于双组分( $A+B$ )物系, 以  $B$  为基准,  $A$  组分的组成可以表示为:

质量比 
$$W = \frac{m_A}{m_B}$$

摩尔比 
$$X = \frac{n_A}{n_B}$$

于是有:

#### 1. 质量比与质量分数的关系

$$W = \frac{m_A}{m_B} = \frac{mw_A}{mw_B} = \frac{w_A}{w_B} = \frac{w}{1-w} \quad (6-8)$$

同样有

$$w = \frac{W}{1+W} \quad (6-8a)$$

#### 2. 摩尔比与摩尔分数的关系

$$X = \frac{n_A}{n_B} = \frac{nx_A}{nx_B} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{x}{1-x} \quad (6-9)$$

$$x = \frac{X}{1+X} \quad (6-9a)$$

#### 3. 质量比与摩尔比的关系

$$W = \frac{m_A}{m_B} = \frac{n_A M_A}{n_B M_B} = X \frac{M_A}{M_B} \quad (6-10)$$

### (四) 理想气体混合物中组成的表示方法

对于气体混合物, 在压强不太高、温度不太低的情况下, 可视为理想气体, 则对于  $A$  组分有

摩尔分数 
$$y_A = \frac{p_A}{p} \quad (6-11)$$

摩尔浓度 
$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT} \quad (6-12)$$

摩尔比 
$$Y = \frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A}{p_B} \quad (6-13)$$

式中  $p_A$ 、 $p_B$ ——气体混合物中组分  $A$ 、 $B$  的分压,  $\text{kPa}$ ;

$p$ ——混合气体的总压,  $\text{kPa}$ 。

▲读者可自行推导理想气体混合物的质量分数、质量浓度、质量比的表达式。



**例 6-1** 某吸收塔在常压、25℃下操作，已知原料混合气体中含 CO<sub>2</sub> 29% (体积百分数)，其余为 N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 CO (可看作惰性组分)，经吸收后，出塔气体中 CO<sub>2</sub> 的含量为 1% (体积百分数)，试分别计算以摩尔分数、摩尔比和摩尔浓度表示的原料混合气和出塔气体中的 CO<sub>2</sub> 组成。

**解：**系统可视为由溶质 CO<sub>2</sub> 和惰性组分构成的双组分系统。以下标 1、2 分别表示入、出塔的气体状态。

①原料混合气(入塔气体)

摩尔分数：理想气体的体积分数等于摩尔分数，所以  $y_1 = 0.29$

摩尔浓度：由分压定律知

$$p_{A1} = P \cdot y_1 = 101.3 \times 0.29 = 29.38 \text{ kPa}$$

所以

$$c_{A1} = \frac{p_{A1}}{RT} = \frac{29.38}{8.314 \times 298} = 0.0119 \text{ kmol/m}^3$$

摩尔比：由式(6-9)知

$$Y_1 = \frac{y_1}{1 - y_1} = \frac{0.29}{1 - 0.29} = 0.408$$

②出塔气体组成

$$y_2 = 0.01$$

$$c_{A2} = \frac{p_{A2}}{RT} = \frac{101.3 \times 0.01}{8.314 \times 298} = 4.09 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$$

$$Y_2 = \frac{y_2}{1 - y_2} = \frac{0.01}{1 - 0.01} = 0.0101$$

**例 6-2** 氨水中氨的质量分数为 0.25，求氨水中氨的质量比、摩尔分数和摩尔比。

**解：**已知氨的质量分数  $w = 0.25$

$$\text{质量比：} W = \frac{w}{1 - w} = \frac{0.25}{1 - 0.25} = 0.333$$

摩尔分数：氨的分子量  $M_A = 17$ ，水的分子量  $M_B = 18$ ，由式(6-3)知

$$x = \frac{\frac{w}{M_A}}{\frac{w}{M_A} + \frac{1-w}{M_B}} = \frac{\frac{0.25}{17}}{\frac{0.25}{17} + \frac{0.75}{18}} = 0.261$$

摩尔比：

$$X = \frac{x}{1 - x} = \frac{0.261}{1 - 0.261} = 0.353$$

## 二、相内传质

### (一) 扩散现象

扩散现象在日常生活中是经常遇到的，如在密闭的室内，酒瓶盖被打开后，在其附近很快就可闻到酒味。若在一个容器中间装有隔板，两边分别盛有压强相等的 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>，如图 6-4 (a) 所示。将隔板打开后，如图 6-4 (b)，左端的 N<sub>2</sub> 将向右端扩散，右端的 O<sub>2</sub> 也会向左端扩散，直到完全混合均匀、各处浓度都相等为止。如果对这个系统加以搅拌，则完全混合的时间比不搅拌时缩短，搅拌愈激烈，则所需的时间愈短。

由上述例子可以看出：

(1) 当相内各处浓度不等时，组分总要从浓度高处自动地向低处转移，这种现象称为扩

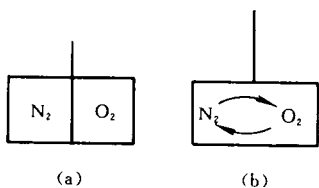


图 6-4 扩散现象

扩散。扩散过程要进行到各处浓度相等为止，此时扩散达到动平衡（类似于一个物体内部有温度差时，热量将由高温部分向低温部分传递，直至各部分温度相等为止）。所以，浓度差在扩散中的地位相当于温度差在传热中的地位，浓度差是相内传质过程的推动力。

(2) 如果没有流体质点宏观的不规则运动（即湍流流动），则扩散仅依靠微观的分子热运动来进行，这种扩散称为分子扩散。在图 6-4(b) 中，在没有搅拌和其他扰动的情況下，就属于这种情况。分子扩散与传热中的热传导有着类似的规律，分子扩散一般进行的很慢。

(3) 当流体有宏观运动时，依靠流体质点的不规则的运动即湍动来进行的扩散称为湍流扩散或涡流扩散。例如前例中在激烈搅拌下进行的扩散。湍流扩散比分子扩散要快得多。

(4) 在实际传质过程中，流体是运动的，而分子热运动与流体总体是否运动无关，所以在实际传质操作中分子扩散与涡流扩散常常同时存在。通常把分子扩散与涡流扩散的总和称为对流扩散或对流传质。流体的某一部分（如湍流主体）湍动程度很大时，该部分的分子扩散的影响常可忽略不计。

由于连续的工业过程一般为定常过程，因此下面分别讨论定常条件下双组分物系的分子扩散和对流传质问题。

## (二) 分子扩散

1. 费克定律 设均相混合物由 A、B 两个组分组成，由于各处浓度不等而发生分子扩散。扩散过程进行的快慢可用单位时间内通过垂直于扩散方向的单位面积传递的物质的量来度量，称为扩散通量或扩散速率。

在恒定的温度和压强下，且两组分摩尔浓度之和为常数时，均相混合物中的分子扩散通量服从下述的费克定律，其表达式：

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dZ} \quad (6-14)$$

式中  $J_A$ ——A 组分在 Z 方向上的扩散速率， $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ；

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

$D_{AB}$ ——A 在 B 中扩散时的扩散系数， $\text{m}^2/\text{s}$ 。

式中负号表示扩散沿着组分 A 浓度降低的方向进行，与浓度梯度方向相反。

费克定律是一个实验定律，它表明只要混合物中存在着浓度梯度，就必然会产生物质的分子扩散流。

费克定律在形式上与牛顿粘性定律、傅立叶定律类似，这也说明在动量、热量、质量传递这三种过程之间存在着广泛的类似性。在静止流体中或流体在与传递方向相垂直的方向上作层流流动时，这三种传递都是分子热运动的结果。但是由于分子不断发生碰撞，实际分子扩散速率远小于分子热运动速率。

对于双组分混合物，若相内总浓度处处相等，即  $c = c_A + c_B = \text{常数}$ ， $\frac{dc}{dZ} = 0$ ，于是

$$\frac{dc_A}{dZ} = -\frac{dc_B}{dZ}$$

由于系统的总浓度不变，故产生物质 A 的扩散流  $J_A$  的同时必然伴有方向相反、大小相等

的物质  $B$  的扩散流  $J_B$ ，由费克定律知

$$J_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz} = -J_A$$

将上式与式(6-14)比较可知

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

即对于双组分扩散系统， $A$  在  $B$  中与  $B$  在  $A$  中的扩散系数相等，故下标可以省略。

对于理想气体，温度、总压恒定则总浓度恒定，费克定律可表示为

$$J_A = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dz} \quad (6-15)$$

2. 分子扩散与主体流动 扩散过程是多种多样的，最常见的是等摩尔反向扩散和一组分通过另一停滞组分的单方向扩散，简称单向扩散。

如图 6-5 所示，设想用一段均匀细直管将两个很大的容器联通。两容器中分别充有浓度不同的  $A$ 、 $B$  混合气体，其温度和总压都相等，已知  $p_{A1} > p_{A2}$ 、 $p_{B1} < p_{B2}$ 。两容器内均装有搅拌器，用以保持各自浓度均匀。显然，由于两容器存在浓度差异，联通管中将发生分子扩散现象，组分  $A$  向右传递而组分  $B$  向左传递。由于容器很大而联通管较细，故在有限的时间内扩散作用不会使两容器中的气体浓度发生明显的变化，可以认为 1、2 两截面上的  $A$ 、 $B$  分压都维持不变，联通管中发生的分子扩散过程是定常的。

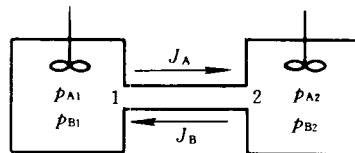


图 6-5 定常扩散过程

由于两容器的温度和总压相同，联通管内任一截面上单位时间、单位面积上向右传递的  $A$  的摩尔数与向左传递的  $B$  的摩尔数必定相等。这种情况称为定常的等摩尔反向扩散。

若以  $A$  的传递方向( $Z$ )为正方向，由费克定律知， $J_A = -J_B$ ，或  $J_A + J_B = 0$ 。因此，等摩尔反向扩散的特点是通过扩散截面的净的物质的量为零(或净的传质速率为零)。某些蒸馏过程可以认为属于等摩尔反向扩散过程。

若在图 6-5 所示系统中的截面 2 位置上，有一层只允许  $A$  分子通过但不允许  $B$  分子通过的膜(此处假设的膜，实际上相当于单组分气体吸收过程中气、液两相间的接触界面，在此界面上仅有溶质  $A$  通过，而没有惰性气体组分  $B$  和溶剂分子  $S$  通过)，则传质的结果是  $A$  组分不断通过截面 2 进入右侧空间，但截面 2 不能使  $B$  组分反向通过，因而不能保持等摩尔反向扩散。在定常条件下，联通管中的  $B$  组分不可能有净的传递，表现上看  $B$  处于“停滞”状态，所以这样的过程称为一组分通过另一停滞组分的单方向扩散。

对此情况可作进一步分析，由于 1、2 截面间浓度的差异，组分  $A$  的分子将不断地向右扩散。在定常条件下，系统中各处的总浓度相等，即  $A$  组分存在浓度差的同时，也必然形成了  $B$  组分的反向浓度差，即联通管中组分  $B$  的分子也必有自右向左的分子扩散运动，且  $J_A = -J_B$ 。这样，尽管截面 2 不能反向通过  $B$  组分，但在截面 2 左侧组分  $B$  的反向分子扩散流仍然存在。

组分  $A$  通过截面 2 的膜进入右侧空间和组分  $B$  从截面 2 的左侧，向截面 1 的反向扩散流，都导致截面 2 左侧气体总压的降低。于是，联通管中各截面上混合气体便会自动地向截面 2 依次递补过来，以维持系统的总压(总浓度)处处相等。这种流动是一种附加的主体流动，简称为主体流动。

主体流动不同于分子扩散，分子扩散是分子微观运动的宏观结果，它所传递的是纯组分

A 或 B；主体流动是宏观流动，同时携带组分 A 和 B 流过膜左方的各个截面。在定常条件下，由于系统中各处的组分浓度（或分压）不变，也不发生 A 和 B 的任何积累，故主体流动所带的 B 组分的量必恰好等于组分 B 的反向扩散量，以维持组分 B 的浓度（或分压）的正常恒定分布。而组分 A 的传递量则为分子扩散与主体流动两部分之和。若某处主体流动速率为  $N$ ，此处 A 组分的浓度为  $x_A = \frac{c_A}{c}$ ，则由主体流

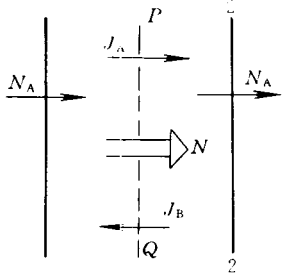


图 6-6 主体流动与扩散流

动传递的 A 组分的量应为  $N \cdot x_A = N \cdot \frac{c_A}{c}$ 。对于存在主体流动的定常分子扩散过程，如图 6-6 所示，组分 A 通过任一与界面 2 平行的静止平面 PQ 的传质通量应该等于通过界面 2 的传质通量  $N_A$ ，在 PQ 面上一般存在着三股物流，即两个分子扩散流  $J_A$ 、 $J_B$  和一个主体流动速率  $N$ 。考察通过该平面的净传质速率  $N'$ ， $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ，得

$$N' = N + J_A + J_B$$

因为  
所以

$$J_A = -J_B$$

$$N' = N$$

上式表明，尽管主体流动速率和净传质速率的含义不同，但它们在数值上是相等的。在等摩尔反向扩散中，净的传质速率为零，因而也不存在主体流动。

显然，主体流动所携带的 A、B 各组分的通量与各自的浓度成正比。在 PQ 面及界面 2 间分别对组分 A 和 B 作物料衡算，得

$$N_A = J_A + N \frac{c_A}{c} \quad (6-16)$$

此式表明，在扩散方向上，通过某截面组分 A 的传质速率  $N_A$  为该截面处分子扩散流  $J_A$  与主体流动所携带的组分 A 的通量  $\left(N \frac{c_A}{c}\right)$  之和。对 B 组分，则有  $N_B = J_B + N \frac{c_B}{c} = 0$ ， $N \frac{c_B}{c} = -J_B = J_A$ 。这表明 B 是停滞组分。对于双组分物系，净传质速率  $N'$  为 A、B 两组分净传质速率之和，即  $N' = N = N_A + N_B$ ，所以有

$$N_A = J_A + (N_A + N_B) \frac{c_A}{c} \quad (6-16a)$$

由于主体流动是因分子单向扩散而引起的一种附加流动，因而包括主体流动在内的组分 A 的传质速率  $N_A$  仍可理解为分子扩散所造成的宏观结果。式(6-16a)称为组分 A 的定常分子扩散的传质速率方程，在不同的截面上， $J_A$ 、 $c_A$  的值不同。而在等摩尔反向扩散时， $N_A = J_A$ ， $N_B = J_B = -J_A$ ，式(6-16a)中  $(N_A + N_B)$  一项为零，即不存在主体流动，通过某截面的净的传质速率也为零。

#### 4. 等摩尔反向扩散

在扩散方向 Z 上相距  $\delta$  取两个平面，组分 A 在两平面处的浓度分别为  $c_{A1}$  和  $c_{A2}$ ，如图 6-7 所示。在定常等摩尔反向扩散中，净传质速率为零，或  $N_A = -N_B$ ，由式(6-16a)得：

$$N_A = J_A = -D \frac{dc_A}{dz}$$

因是定常扩散, 组分 A 通过扩散方向上任一垂直平面的传递速率为一常数, 故上式积分可得

$$N_A = \frac{D}{\delta} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (6-17)$$

此式对气相或液相均适用, 它表明在扩散方向上组分 A 的浓度分布为一直线。

对于理想气体, 式(6-17)可表示为

$$N_A = \frac{D}{RT\delta} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (6-17a)$$

式中  $p_{A1}$ 、 $p_{A2}$ ——分别为组分 A 在上述两平面处的分压。

**例 6-3** 如图 6-5 所示, 设左、右两个容器中都盛有氮气和氨气的混合物, 两容器间有长 0.1m 的联通管, 容器中氨的分压为:  $p_{A1} = 1.013 \times 10^4 \text{ Pa}$ ,  $p_{A2} = 0.507 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 总压为  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 温度为  $25^\circ\text{C}$ , 扩散系数  $D = 0.23 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ , 忽略联通管中气体在管口受到的扰动, 求氨和氮的传质速率与扩散速率。

**解:** 由前面分析可知, 本题可认为是通过联通管的等摩尔反向分子扩散。由式(6-17a)知

$$N_A = \frac{D}{RT\delta} (p_{A1} - p_{A2}) = \frac{0.23 \times 10^{-4} \times (10.13 - 5.07)}{8.314 \times 298 \times 0.1} = 4.70 \times 10^{-7} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

$$J_A = N_A = 4.70 \times 10^{-7} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \quad (\text{自左向右})$$

$$N_B = J_B = -J_A = -4.70 \times 10^{-7} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \quad (\text{自右向左})$$

#### 5. 一组分通过另一停滞组分的扩散(单向扩散)

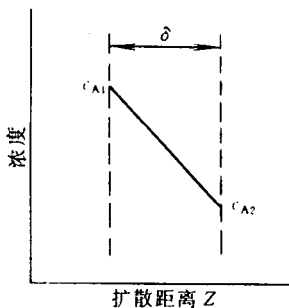


图 6-7 等摩尔反向扩散

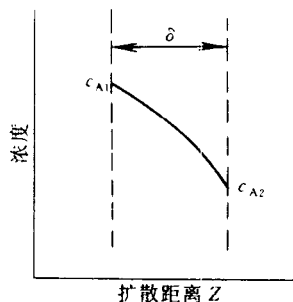


图 6-8 单向扩散

在如图 6-8 所示的定常单向扩散中, 组分 B 的传质速率为零, 即  $N_B = 0$ , 由式(6-16a)得

$$N_A = J_A + N_A \frac{c_A}{c}$$

$$N_A \left( 1 - \frac{c_A}{c} \right) = -D \frac{dc_A}{dZ}$$

同样, 在定常条件下  $N_A$  为常数, 将上式积分可得

$$N_A = \frac{D}{\delta} \frac{c}{c_{Bm}} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (6-18)$$

式中  $c_{Bm} = \frac{c_{B2} - c_{B1}}{\ln \frac{c_{B2}}{c_{B1}}}$

$c_{Bm}$  为在间距为  $\delta$  的两截面上组分 B 的摩尔浓度的对数平均值。

式(6-18)对气相或液相均适用。对理想气体中的单向扩散, 因为  $p=cRT$ , 该式可写为

$$N_A = \frac{D}{RT\delta} \frac{p}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (6-18a)$$

式中 
$$p_{Bm} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}}$$

比较式(6-18)和(6-17), 可知单向扩散时 A 组分的传质速率比等摩尔反向扩散时多了一个因子:  $\frac{c}{c_{Bm}}$  (或  $\frac{p}{p_{Bm}}$ )。由于总浓度  $c$  总是大于任一组分的浓度, 即  $c > c_{Bm}$  (或  $p > p_{Bm}$ ),  $\frac{c}{c_{Bm}} > 1$  ( $\frac{p}{p_{Bm}} > 1$ ), 这是由于出现了与扩散方向一致的主体流动。如同顺水行舟, 水流使船速加大, 故  $\frac{c}{c_{Bm}}$  (或  $\frac{p}{p_{Bm}}$ ) 称为漂流因子, 其值反映了主体流动对 A 组分传质速率的影响。

读者可自行分析, 如图 6-8 所示的定常单向分子扩散, 在扩散方向上组分 A 和 B 的浓度分布为什么不是直线变化?

**例 6-4** 在 25°C 和 101.3 kPa 下, 用乙醇胺溶液吸收空气中的 CO<sub>2</sub>, 空气不溶于乙醇胺。气相主体 CO<sub>2</sub> 的摩尔分数为 0.1, 相界面上 CO<sub>2</sub> 的浓度可忽略不计。设 CO<sub>2</sub> 在气相中的扩散相当于通过 2mm 厚的静止空气层, 扩散系数为  $0.164 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 。试求: ① CO<sub>2</sub> 的传质速率; ② 若气相主体中 CO<sub>2</sub> 的摩尔分数为 0.01 时, CO<sub>2</sub> 的传质速率。

**解:** 由于空气不溶于乙醇胺液体, 只有 CO<sub>2</sub> 分子以扩散方式通过厚度为 2mm 的静止气层, 各种条件不随时间变化, 所以本题属于定常的单向扩散。

$$\text{① } p_{A1} = p \cdot y = 101.3 \times 0.1 = 10.13 \text{ kPa}, \quad p_{A2} = 0$$

惰性组分的分压为

$$p_{B1} = p - p_{A1} = 101.3 - 10.13 = 90.17 \text{ kPa}$$

$$p_{B2} = p = 101.3 \text{ kPa}$$

$$p_{Bm} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}} = \frac{101.3 - 90.17}{\ln \frac{101.3}{90.17}} = 95.63 \text{ kPa}$$

$$\frac{p}{p_{Bm}} = \frac{101.3}{95.63} = 1.06$$

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{D}{RT\delta} \frac{p}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}) \\ &= \frac{0.164 \times 10^{-4}}{8.314 \times 298 \times 2 \times 10^{-3}} \times 1.06 \times (10.13 - 0) \\ &= 3.55 \times 10^{-5} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

$$\text{② 若 } y_1 = 0.01, \text{ 则 } p_{A1} = 1.013 \text{ kPa}, p_{B1} = 100.3 \text{ kPa}$$

$$p_{Bm} = \frac{p_{B1} + p_{B2}}{2} = \frac{100.3 + 101.3}{2} = 100.8 \text{ kPa}$$

$$\frac{p}{p_{Bm}} = \frac{101.3}{100.8} = 1.005$$

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{D}{RT\delta} \frac{p}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}) \\ &= \frac{0.164 \times 10^{-4}}{8.314 \times 298 \times 2 \times 10^{-3}} \times 1.005 \times (1.013 - 0) \end{aligned}$$

$$= 3.37 \times 10^{-5} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

由计算可知, 当气相主体溶质浓度较高时,  $p/p_{Bm}$  的影响应予考虑; 若气相主体溶质浓度很低,  $p/p_{Bm}$  接近于 1, 其影响可以忽略。此外, 当  $p/p_{Bm} \leq 2$  时, 可用算术平均值代替对数平均值进行计算。

6. 扩散系数 由费克定律可知, 扩散系数  $D$  代表单位浓度梯度下某组分的扩散速率, 是物质的一种传递性质, 类似于传热中的导热系数。扩散系数的数值不但受到温度、压强和混合物中组分浓度的影响, 而且同一组分在不同的介质中的扩散系数也不一样。通常扩散系数均由实验测定。常见物质的扩散系数可在手册中查到, 在缺乏数据时可用某些经验的或半经验的公式进行估算。

(1) 组分在气体中的扩散系数 气体中的扩散系数与温度、压强和各个组分的性质有关。表 6-1 中列出常见物系的气体扩散系数可供参考选用。由表可见, 气体的扩散系数范围约为  $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

表 6-1 在 101.3kPa 压强下, 气体的扩散系数

物 系	温 度		D cm <sup>2</sup> /s	物 系	温 度		D cm <sup>2</sup> /s
	°C	K			C	K	
空气-氨	0	273	0.198	空气-甲苯	25.9	298.9	0.087
	25	298	0.229	空气-醋酸	0	273	0.106
空气-水	0	273	0.22	空气-正己烷	21	294	0.080
	25	298	0.26	空气-正丁烷	0	273	0.0703
	42	315	0.288	空气-氢	0	273	0.611
空气-CO <sub>2</sub>	0	273	0.136	CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	25	298	0.158
	3	276	0.142	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	25	298	0.164
	25	298	0.164	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	34.3	307.3	0.202
	44	317	0.177	H <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub>	20	293	0.849
空气-甲醇	25	298	0.162	H <sub>2</sub> -苯	0	273	0.317
空气-乙醇	25	298	0.135	H <sub>2</sub> -苯	38.1	311.1	0.404
	42	315	0.145	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	15	288	0.743
	25	298	0.0726	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	25	298	0.784
空气-苯胺	25	298	0.0962	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	85	358	1.052
空气-苯	25	298	0.091	N <sub>2</sub> -NH <sub>3</sub>	20	293	0.241
空气-溴	20	293	0.0883	N <sub>2</sub> -CO	15	288	0.192
空气-CS <sub>2</sub>	0	273	0.124	N <sub>2</sub> -CO	100	373	0.318
空气-氯	0	273	0.160	N <sub>2</sub> -乙烯	25	298	0.163
空气-联苯	218	491	0.0709	N <sub>2</sub> -碘	0	273	0.070
空气-乙酸乙酯	0	273	0.0896	N <sub>2</sub> -正丁烷	25	298	0.0960
空气-乙醚	20	293	0.0834	N <sub>2</sub> -O <sub>2</sub>	0	273	0.181
空气-碘	25	298	0.473	CO-H <sub>2</sub>	0	273	0.651
空气-水银	341	614	0.0611	CO-O <sub>2</sub>	0	273	0.185
空气-萘	25	298	0.0602	CS <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	45	318	0.0715
空气-硝基苯	25	298	0.175	乙醇-CO <sub>2</sub>	0	273	0.0693
空气-氧	0	273	0.0602	甲醇-CO <sub>2</sub>	25.6	298.6	0.105
空气-正辛烷	25	298	0.092	乙醚-CO <sub>2</sub>	0	273	0.0541
空气-乙酸丙酯	42	315	0.122	乙酸乙酯-CO <sub>2</sub>	46	319	0.0666
空气-SO <sub>2</sub>	0	273	0.0844	丙烷-CO <sub>2</sub>	25	298	0.0863
空气-甲苯	25	298					

关于组分在气体中的扩散系数的估算，一般是依据分子运动论导出方程的基本形式，再根据实验数据确定其中参数的计算方法或数值。这样的半经验公式很多，下面介绍比较简单的一个。

$$D = \frac{4.36 \times 10^{-5} T^{3/2} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{p (v_A^{1/3} + v_B^{1/3})^2} \quad (6-19)$$

式中  $D$ ——扩散系数， $m^2/s$ ；

$p$ ——总压强， $kPa$ ；

$T$ ——绝对温度， $K$ ；

$M_A$ 、 $M_B$ —— $A$ 、 $B$ 物质的千摩尔质量， $kg/kmol$ ；

$v_A$ 、 $v_B$ —— $A$ 、 $B$ 物质的分子体积， $cm^3/mol$ 。

分子体积  $v$  是  $1mol$  物质在正常沸点下呈液态时的体积， $cm^3$ 。它表征分子本身所占据空间的大小，表 6-2 列出某些简单物质的分子体积。

表 6-2 分子体积， $cm^3/mol$

物质	分子体积	物质	分子体积	物质	分子体积	物质	分子体积
H <sub>2</sub>	14.3	Br <sub>2</sub>	53.2	CO	30.7	NH <sub>3</sub>	25.8
O <sub>2</sub>	25.6	I <sub>2</sub>	71.5	SO <sub>2</sub>	44.8	H <sub>2</sub> O	18.9
N <sub>2</sub>	31.2	空气	29.9	N <sub>2</sub> O	36.4	H <sub>2</sub> S	32.9
Cl <sub>2</sub>	48.4	CO <sub>2</sub>	34.0	NO	23.6	COS	51.5

表 6-3 原子体积， $cm^3/mol$

物质	原子体积	物质	原子体积	附注
C	14.8	N(在伯胺类中)	10.5	用本表中的原子体积加合求分子体积时，在下列情况需作校正： 1. 对三节环(如环氧乙烷)减去 6.0 2. 对四节环(如环丁烷)减去 8.5 3. 对五节环(如咪唑、噻吩)减去 11.5 4. 对六节环(如苯、吡啶)减去 15 5. 对萘环减去 30 6. 对萘环减去 15
H	3.7	N(在仲胺类中)	12.0	
Cl	24.6	N(在其他化合物中)	15.6	
Br	27	O(在甲醛和甲酯中)	9.1	
I	37	O(在乙醚和乙酯中)	9.9	
S	25.6	O(在高级醚和高级酯中)	11.0	
F	8.7	O(在酸中)	12.0	
		O(在与 S、P、N 结合)	8.3	
		O(在其他化合物中)	7.4	

在没有分子体积的数据时，可按表 6-3 所列的原子体积加和而得。例如，醋酸的分子体积可按表中查得的 C、H 及 O 的原子体积加和，如下：

$$v_{CH_3COOH} = 14.8 \times 2 + 3.7 \times 4 + 12 \times 2 = 68.4 \quad cm^3/mol$$



但对于某些种类的化合物，经上述加和计算后，还需要校正(见表 6-3 的附注)。例如，对苯

$$v_{C_6H_6} = 14.8 \times 6 + 3.7 \times 6 - 15 = 96 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

由式(6-19)可知，气体扩散系数与温度、压强的关系为：

$$D = D_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{p_0}{p} \right) \quad (6-20)$$

式中  $D_0$ —— $T_0$ 、 $p_0$  状态下的扩散系数， $\text{m}^2/\text{s}$ ；

$D$ —— $T$ 、 $p$  状态下的扩散系数， $\text{m}^2/\text{s}$ 。

**例 6-5** 求 298K 和 101.3kPa 下醋酸在空气中的扩散系数，并和表 6-1 中实验数据对比。

**解：**①用 A 代表醋酸，B 代表空气

$$M_A = 60, M_B = 29, v_A = 68.4 \text{ cm}^3/\text{mol}, v_B = 29.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

由式(6-19)得

$$D = \frac{4.36 \times 10^{-5} \times 298^{3/2} \left( \frac{1}{60} + \frac{1}{29} \right)^{1/2}}{101.3 \times (68.4^{1/3} + 29.9^{1/3})^2} = 9.68 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

②为了和表 6-1 中实验数据比较，计算 273K 下的扩散系数。由于压强不变，所以

$$D = D_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} = 9.68 \times 10^{-6} \times \left( \frac{273}{298} \right)^{3/2} = 8.49 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

查表 6-1，知  $D = 1.06 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ，相对误差为 19.9%。

(2) 组分在液体中的扩散系数

液体中的扩散系数与混合物各组分的性质，温度以及溶质的浓度有关，只有对稀溶液才能视为与浓度无关。表 6-4 列出常见组分在某些稀溶液中的扩散系数。由表中数据知，液体扩散系数的数量级约为  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (或  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ )。

表 6-4 组分在稀溶液中的扩散系数

溶质	溶剂	温度		D $\text{m}^2/\text{s} \times 10^9$	溶质	溶剂	温度		D $\text{m}^2/\text{s} \times 10^9$
		°C	K				°C	K	
氮	水	12	285	1.64	乙酸	水	25	298	1.26
		15	288	1.77	丙酸	水	25	298	1.01
氧	水	18	291	1.98	HCl(9mol/l) (25mol/l)	水	10	283	3.3
		25	298	2.41		水	10	283	2.5
CO <sub>2</sub>	水	25	298	2.00	苯甲酸	水	25	298	1.21
氢	水	25	298	4.80	丙酮	水	25	298	1.28
甲醇	水	15	288	1.26	醋酸	苯	25	298	2.09
乙醇	水	10	283	0.84	尿素	乙醇	12	285	0.54
乙醇	水	25	298	1.24	水	乙醇	25	298	1.13
正丙醇	水	15	288	0.87	KCl	水	25	298	1.870
甲酸	水	25	298	1.52	KCl	1,2 亚乙 基二酸	25	298	0.119
乙酸	水	9.7	282.7	0.769					