

化工原理

(下 册)

化工原理教研组

華東化工學院

目 录

第八章 气 体 吸 收

第一节 概述	1
§ 8—1 概述	1
第二节 气液相平衡	4
§ 8—2 平衡溶解度	4
§ 8—3 相平衡与吸收过程的关系	7
第三节 扩散和单相传质	8
§ 8—4 双组分混合物中的分子扩散	9
§ 8—5 扩散系数	13
§ 8—6 对流传质	16
§ 8—7 对流传质理论	18
第四节 相际传质	20
§ 8—8 相际传质速率	20
§ 8—9 界面浓度与传质阻力	23
第五节 低浓度气体吸收	25
§ 8—10 吸收过程的数学描述	25
§ 8—11 传质单元数的计算	29
§ 8—12 吸收塔的设计型计算	33
§ 8—13 吸收塔的操作型计算	38
第六节 高浓度气体吸收	41
§ 8—14 高浓度气体吸收的特点	41
§ 8—15 热量衡算与绝热吸收的气液平衡关系	41
§ 8—16 物料衡算	44
§ 8—17 塔高计算	45
第七节 化学吸收	50
§ 8—18 化学吸收	50
第八章习题	53
本章符号说明	58
参考文献	60

第九章 液 体 精 馏

第一节 概述	61
§ 9—1 蒸馏概述	61

第二节 双组分溶液的汽液相平衡.....	62
§ 9—2 理想物系的汽液相平衡.....	62
§ 9—3 非理想物系的汽液相平衡.....	66
第三节 平衡蒸馏与简单蒸馏.....	69
§ 9—4 平衡蒸馏.....	69
§ 9—5 简单蒸馏.....	71
第四节 精馏.....	73
§ 9—6 精馏过程.....	73
§ 9—7 精馏过程数学描述的基本方程.....	75
§ 9—8 塔板上过程的数学描述.....	75
§ 9—9 精馏过程的两种解法.....	79
§ 9—10 精馏塔的操作方程.....	81
第五节 双组分精馏的设计型计算.....	83
§ 9—11 理论板数的计算.....	83
§ 9—12 回流比的选择.....	87
§ 9—13 加料热状态的选择.....	92
§ 9—14 双组分精馏过程的其它类型.....	92
§ 9—15 平衡线为直线时理论板数的解析计算.....	96
第六节 双组分精馏的操作型计算.....	97
§ 9—16 精馏过程的操作型计算.....	97
§ 9—17 精馏塔的温度分布和灵敏板.....	100
第七节 间歇精馏.....	102
§ 9—18 间歇精馏过程的特点.....	102
§ 9—19 保持馏出液组成恒定的间歇精馏.....	103
§ 9—20 回流比保持恒定的间歇精馏.....	105
第八节 恒沸精馏与萃取精馏.....	107
§ 9—21 恒沸精馏.....	108
§ 9—22 萃取精馏.....	109
第九章习题.....	112
本章符号说明.....	117
参考文献.....	118

第十章 气液传质设备

第一节 板式塔.....	119
§10—1 概述.....	119
§10—2 筛板上的气液接触状态.....	121
§10—3 气体通过筛板的阻力损失.....	122
§10—4 筛板塔内气液两相的非理想流动.....	123

§ 10—5 板式塔的不正常操作现象	126
§ 10—6 板效率的各种表示方法及其应用	130
§ 10—7 提高塔板效率的措施	136
§ 10—8 塔板型式	140
§ 10—9 筛板塔的计算	146
第二节 填料塔	161
§ 10—10 填料塔的结构和填料特性	161
§ 10—11 气液两相在填料层内的流动	166
§ 10—12 填料塔的传质	171
§ 10—13 填料塔的附属结构	175
§ 10—14 填料塔与板式塔的比较	177
第十章习题	178
本章符号说明	179
参考文献	181

第十一章 液液萃取

第一节 概述	183
§ 11—1 液液萃取过程	183
§ 11—2 萃取设备的接触方式	185
第二节 液—液相平衡	186
§ 11—3 三角形相图	186
§ 11—4 部分互溶物系的相平衡	187
§ 11—5 液液相平衡与萃取操作的关系	190
第三节 萃取过程计算	193
§ 11—6 单级萃取	193
§ 11—7 多级错流萃取	195
§ 11—8 多级逆流萃取	197
§ 11—9 微分接触式逆流萃取	204
§ 11—10 完全不互溶物系萃取操作的计算	205
§ 11—11 回流萃取	208
第四节 萃取设备	212
§ 11—12 萃取设备的主要类型	212
§ 11—13 液液传质设备的液泛与两相极限速度	218
§ 11—14 液液传质设备中的传质速率	221
§ 11—15 液液传质设备的选择	225
第十一章习题	227
本章符号说明	229
参考文献	230

第十二章 热、质同时传递的过程

第一节 概述	231
§ 12—1 概述	231
第二节 气液直接接触时的传热和传质	233
§ 12—2 过程的分析	233
§ 12—3 极限温度——湿球温度与绝热饱和温度	235
第三节 过程的计算	238
§ 12—4 热质、同时传递时过程的数学描述	238
§ 12—5 逐段计算法	239
§ 12—6 以焓差为推动力的近似计算法	243
第十二章习题	247
本章符号说明	248
参考文献	248

第十三章 固 体 干 燥

第一节 概述	249
§ 13—1 固体去湿方法和干燥过程	249
第二节 干燥静力学	250
§ 13—2 湿空气的状态参数	250
§ 13—3 湿空气状态的变化过程	255
§ 13—4 水分在气—固两相间的平衡	258
第三节 干燥速率与干燥过程计算	260
§ 13—5 物料在定态空气条件下的干燥速率	260
§ 13—6 间歇干燥过程的计算	264
§ 13—7 连续干燥过程的一般特性	268
§ 13—8 理想干燥器的计算	269
§ 13—9 实际干燥过程的计算方法	272
第四节 干燥器	274
§ 13—10 干燥器的基本要求	274
§ 13—11 常用工业干燥器	275
第十三章习题	282
本章符号说明	284
参考文献	285
附录	286
一、气体的扩散系数	286
二、某些二元物系的气液平衡组成	289
三、填料的特性	292

第八章 气 体 吸 收

第一节 概 述

§ 8—1 概述

化学工业中常需将气体混合物中的各个组分加以分离。概括各类生产中气体混合物分离的目的不外是：

- (一) 回收或捕获气体混合物中的有用物质，以制取产品；
- (二) 除去工艺气体中的有害成分，使气体净化以便进一步加工处理；或除去工业放空尾气中的有害物以免污染大气。

实际过程往往同时兼有净化与回收双重目的。

进行气体混合物的分离时，通常根据混合物中各组分间某种物理和化学性质的差异而有不同的分离方法。吸收操作仅为其中之一，它根据混合物各组分在某种溶剂中溶解度的不同而实现分离的目的。

工业吸收过程 今以煤气脱苯为例，说明吸收操作的流程(图8—1)。

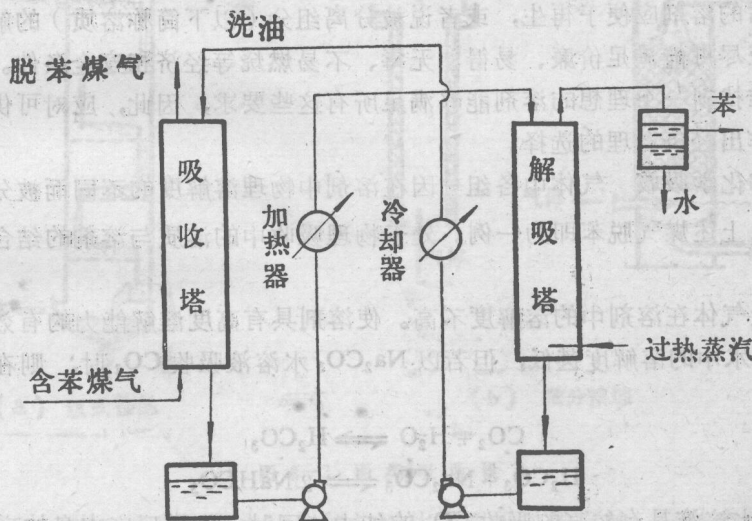


图 8—1 吸收与解吸流程

在炼焦及制取城市煤气的生产过程中，焦炉煤气内含有少量的苯、甲苯类低碳氢化合物的蒸汽(约 35 g/m^3) 应予分离以回收利用。选用的吸收溶剂为该工艺生产过程的付产物，即煤焦油的精制品称为洗油。

回收苯系物质的流程包括吸收和解吸两大部分。在常温下使含苯煤气从底部进入一吸收塔，塔内装有木栅等填充物，塔顶淋以洗油。煤气中的苯蒸汽溶解于洗油中，使塔顶离去的煤气中仅含极少量的苯。($< 2 \text{ g/m}^3$)。溶有较多苯系溶质的洗油(称富油)由吸收塔底排出。为取出富油中的苯并使洗油得以再次被利用(称溶剂的再生)，在另一个称为解吸塔中进行与吸收相反的操作——解吸。为此先将富油预热至 170°C 左右由解吸塔顶淋下，塔底通入过

热水蒸汽。洗油中的苯在高温下被水蒸汽脱出带走，经冷凝分层以除去水，最终可得苯类液体（粗苯）。脱除溶质的洗油（称贫油）经冷却后可作为吸收溶剂再次送入吸收塔循环使用。

由此可见，用吸收操作以实现气体混合物的分离必须解决下列问题：

- (1) 选择合适的溶剂，使能选择性地溶解某个（或某些）被分离组分；
- (2) 提供传质设备以实现气液两相的接触，使被分离组分得以自气相转移至液相；
- (3) 溶剂的再生，即脱除溶解于其中的被分离组分以便循环使用。

总之，一个完整的吸收分离过程一般包括吸收和解吸两个组成部分。

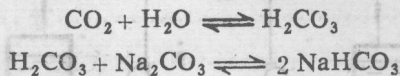
溶剂的选择 吸收操作的成功与否在很大程度上决定于溶剂的性能，评价溶剂优劣的依据是：

- (1) 溶剂应对被分离组分有较大的溶解度，即较高的溶解能力。
- (2) 溶剂应有较好的选择性。如果溶剂缺乏高度的选择性，则它将同时吸收气体混合物中的各个组分，这样的吸收操作只能实现组分间某种程度的增浓而不能实现较完全的分离。
- (3) 溶剂的蒸汽压要低，以减少吸收过程中溶剂的挥发损失；溶剂有较好的化学稳定性，以免使用过程中发生变质。
- (4) 溶剂应有较低的粘度，且在吸收过程中不易产生泡沫，以实现吸收塔内良好的气液接触和塔顶的气液分离。
- (5) 吸收后的溶剂应便于再生，或者说被分离组分（以下简称溶质）的解吸比较方便。
- (6) 溶剂应尽可能满足价廉、易得、无毒、不易燃烧等经济和安全条件。

实际上很难找到一个理想的溶剂能够满足所有这些要求，因此，应对可供选用的溶剂作全面的评价以作出经济合理的选择。

物理吸收和化学吸收 气体中各组分因在溶剂中物理溶解度的不同而被分离的吸收操作称为物理吸收，上述煤气脱苯即为一例。处于物理吸收中的溶质与溶剂的结合力较弱，解吸比较方便。

但是，一般气体在溶剂中的溶解度不高。使溶剂具有高度溶解能力的有效方法是利用化学反应。 CO_2 在水中的溶解度甚低，但若以 Na_2CO_3 水溶液吸收 CO_2 时，则在液相中发生下列反应：



从而使 Na_2CO_3 水溶液具有较高的吸收 CO_2 的能力，同时，化学反应本身的高度选择性赋予吸收操作以高度选择性。因此，利用化学反应大大扩展了吸收操作的应用范围，此种利用化学反应实现吸收操作的方法称为化学吸收。

作为化学吸收可被利用的化学反应一般应满足以下条件：

(1) 可逆性。如果该反应不可逆，溶剂将难以再生和循环使用。例如，用 NaOH 吸收 CO_2 时生成 Na_2CO_3 ，它不易再生，势必消耗大量 NaOH 。因此，只有当气体中 CO_2 浓度甚低，而又必须彻底加以清除时才使用。自然，若反应产物本身即为过程的产品时又当别论。

(2) 较高的反应速度。若所用的化学反应其速度极慢，整个吸收过程的速率将取决于反应速率，此种过程更接近于反应而非吸收，所用设备亦属反应设备而非吸收设备，故为反应过程讨论的课题。

吸收操作的经济性 吸收的操作费用主要包括:

- (1) 气、液两相流经吸收设备的能量消耗;
- (2) 溶剂的挥发损失和变质损失;
- (3) 溶剂的再生费用, 即解吸操作费。此三者中尤以再生费用所占的比例最大。

常用的解吸方法有升温、减压、吹气, 其中以升温、吹气最为常用。溶剂在吸收与解吸设备之间循环, 其间的加热与冷却、泄压与加压必消耗较多的能量。如果溶剂的溶解能力差, 离开吸收设备的溶剂中溶质浓度低, 则所需的溶剂循环量必大, 再生时的能量消耗也大。由此可以理解何以将溶解能力作为评价溶剂优劣的重要指标。

若吸收了溶质以后的溶液是过程的产品, 此时不再需要溶剂的再生操作, 这种吸收过程自然是最经济的。

吸收过程中气、液两相的接触方式 吸收设备有多种形式, 但以塔式最为常用。按气、液两相接触方式的不同可将吸收设备分为级式接触与微分接触两大类。图 8—2 为这两类设备中典型的吸收塔示意图。

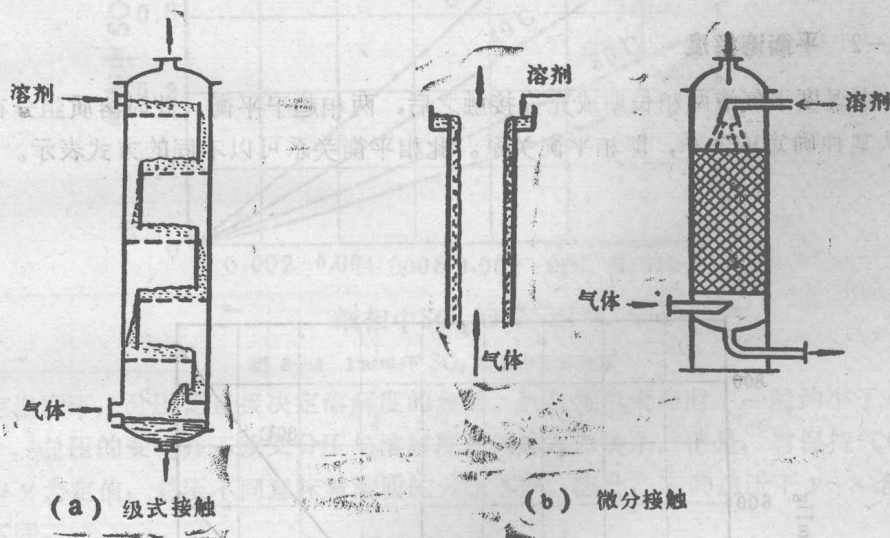


图 8—2 两类吸收设备

图 8—2 (a) 所示的板式吸收塔中, 气体与液体为逐级逆流接触。气体自下而上通过板上小孔逐板上升, 在每一板上与溶剂鼓泡接触, 气体中的可溶组分被部分地溶解, 气体每上升一块塔板, 其可溶组分的浓度阶跃式地降低。溶剂逐板下降, 其中可溶组分的浓度则阶跃式地升高。而整个吸收操作仍为连续过程。

在图 8—2 (b) 中, 液体呈膜状沿壁流下, 此为湿壁塔或降膜塔。更通常的是在塔内充以诸如瓷环那样的填料, 液体自塔顶淋在填料表面上并逐渐下流, 气体通过各填料的空隙上升与液体作连续的逆流接触, 气体中的可溶组分不断地被吸收, 其浓度自下而上连续地降低, 液体则相反, 其中可溶组分的浓度则由上而下连续地增高, 此乃微分接触式的吸收设备。

级式与微分接触两类设备可采用完全不同的两种计算方法, 本章将讨论微分接触式吸收过程的数学描述和计算方法, 且限于下列较为简单的情况:

(1) 气体混合物中只有一个组分溶于溶剂。其余组分在溶剂中的溶解度极低而可忽略不计，因而可看作为一个惰性组分。

(2) 溶剂的蒸汽压很低，其挥发损失可以忽略，即气体中不含溶剂蒸汽。

这样，在气相中仅包括一个惰性组分和一个可溶组分；在液相中则包含着可溶组分（溶质）与溶剂。

第二节 气液相平衡

上节中图 8—2 (b) 所示的湿壁塔吸收是吸收过程最基本的操作方式，它与套管换热器中的传热颇相类似，若将吸收与传热两个过程作一比较，可以看出其间的异同，传热过程是冷、热两流体间的热量传递，传递的是热量，传递的推动力是两流体间的温度差，传热过程的极限是温度相等；吸收过程是气液两相间的物质传递，传递的是物质，但传递的推动力不是两相的浓度差，过程的极限也不是两相浓度相等。这是由于气液之间的相平衡不同于冷热流体之间的热平衡。

§ 8—2 平衡溶解度

在一定温度下气液两相长期或充分接触之后，两相趋于平衡。此时溶质组分在两相中的浓度服从某种确定的关系，即相平衡关系。此相平衡关系可以不同的方式表示。

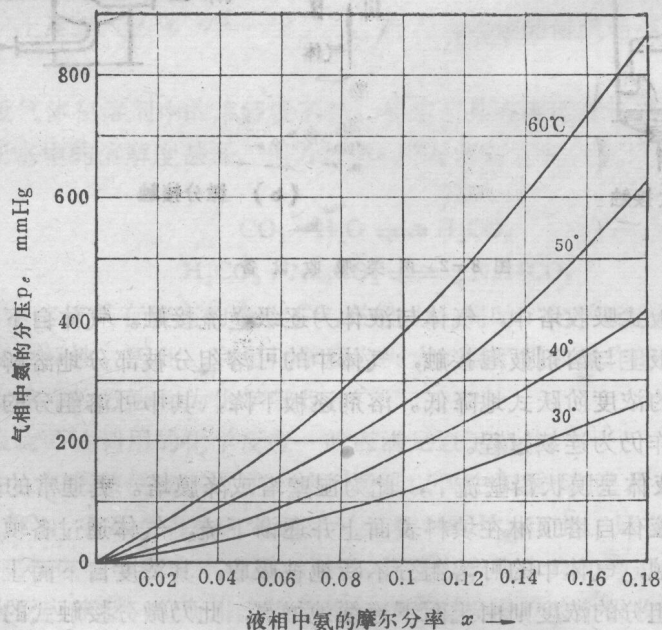


图 8—3 氨在水中的平衡溶解度

溶解度曲线 气液两相处于平衡状态时，溶质在液相中的浓度称为溶解度。溶解度与温度、溶质在气相中的分压有关。将平衡时溶质在气相中的分压 p_g 与液相中的摩尔分率 x 相关联。即为溶解度曲线。图 8—3 为氨在水中的溶解度曲线，该图同时示出温度对平衡溶解度的影响。温度升高，气体的溶解度降低。

溶解度及溶质在气相中的组成也可用其它单位表示。例如，气相以摩尔分率 y 表示，液相用摩尔浓度 C 表示(其单位为 $\text{kmol溶质} / \text{m}^3\text{溶液}$)。图 8—4 为 SO_2 在 1 atm 下的溶解度曲线，图中气、液两相中的溶质浓度分别以 y 、 x (摩尔分率)表示。

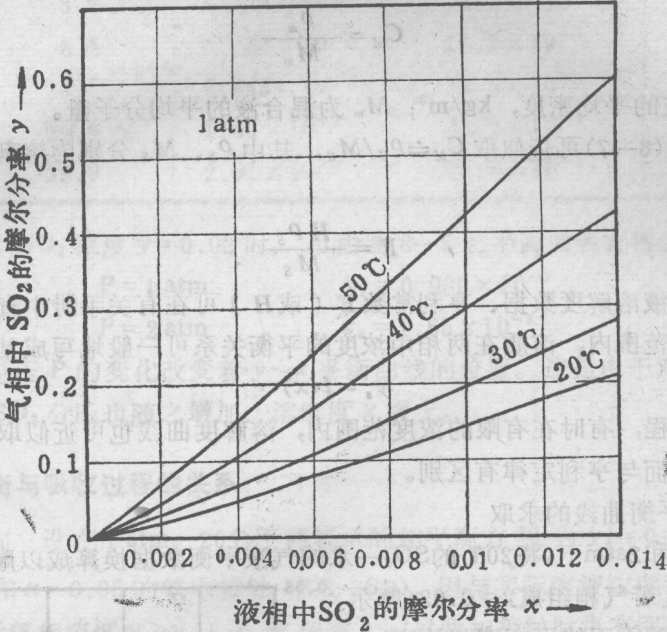


图 8—4 1 atm 下 SO_2 在水中的溶解度

在一定温度下，分压是直接决定溶解度的参数。当总压不太高时（一般约小于 5 atm，视物系而异），总压的变化并不改变分压与溶解度之间的对应关系。但是，当保持气相中溶质的摩尔分率 y 为定值，总压不同意味着溶质的分压不同。因此，不同总压下 $y \sim x$ 溶解度曲线的位置不同。

亨利定律 吸收操作最常用于分离低浓度的气体混合物，因此时的吸收操作较为经济。低浓度气体混合物吸收时液相的浓度通常也较低，即常在稀溶液范围内。稀溶液的溶解度曲线通常近似地为一一直线，此时溶解度与气相的平衡分压 p_g 之间服从亨利定律，即

$$p_g = Ex \tag{8-1}$$

当以其它单位表示可溶组分（溶质）在两相中的浓度时，亨利定律也取不同的形式：

$$p_g = HC \tag{8-2}$$

$$y_g = mx \tag{8-3}$$

以上三式中，比例系数 E 、 H 、 m 为以不同单位表示的亨利常数， m 又称为相平衡常数。注意，这些常数的值越小，可溶组分的溶解度越大，或者说溶剂的溶解能力越大。在稀溶液范围内将溶解度曲线视为直线是以上三式的共同实质。只是所用单位各有不同而已。

比较式(8—1)~(8—3)不难得出三个比例常数之间的关系为；

$$m = \frac{E}{P} \quad (8-4)$$

$$E = HC_M \quad (8-5)$$

式中： P 为总压；

C_M 为混合液的总摩尔浓度， kmol/m^3 ； C_M 与混合液中溶质的摩尔浓度 C 的关系为

$$C = C_M x \quad (8-6)$$

混合液的总摩尔浓度 C_M 可用 1 m^3 溶液为基准来计算，即

$$C_M = \frac{\rho_m}{M_m} \quad (8-7)$$

式中： ρ_m 为混合液的平均密度， kg/m^3 ； M_m 为混合液的平均分子量。

对稀溶液，式(8-7)可近似取 $C_M \doteq \rho_s / M_s$ ，其中 ρ_s 、 M_s 分别为溶剂的密度和分子量。

代入式(8-5)可得

$$E \doteq \frac{H \rho_s}{M_s} \quad (8-8)$$

常见物系的气液溶解度数据、亨利常数 E （或 H ）可在有关手册中查到^{[1]、[2]}。

在较宽的浓度范围内，溶质在两相中浓度的平衡关系可一般地写成某种函数形式，

$$y_e = f(x)$$

上式称为相平衡方程，有时在有限的浓度范围内，溶解度曲线也可近似取为直线，但此直线一般不通过原点，而与亨利定律有区别。

例 8-1 相平衡曲线的求取

在总压为 1 atm 和 2 atm 下，将 20°C 的 SO_2 —水的气液平衡数据换算成以摩尔分数表示气、液浓度的相平衡曲线。若气相组成 $y = 0.02$ （摩尔分数），求两种不同总压下的平衡液相浓度。

解： 1.20°C 下 SO_2 —水的气液平衡数据取自数据手册^[1]，列于附表第1、2列。

设 100 g 水中溶解的 SO_2 克数为 a ，则溶液中 SO_2 的摩尔分数 x 为

$$x = \frac{\frac{a}{64}}{\frac{a}{64} + \frac{100}{18}}$$

按此式将附表第1列的溶液浓度换算成摩尔分数 x 列入附表第3列。气相浓度

$$y_e = \frac{p_e}{P}$$

在 $P = 760 \text{ mm Hg}$ 及 1520 mm Hg 下将附表第2列 SO_2 分压 p_e 换算成 y_e 列入第4、5列。

根据气、液平衡浓度 $y_e \sim x$ 作图，即为 20°C 下 SO_2 —水的平衡曲线，示于图8-5。

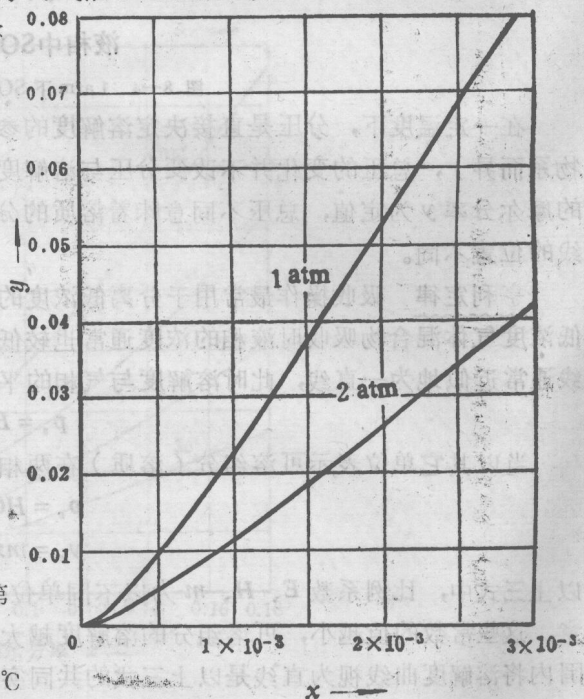


图 8-5 20°C 下 SO_2 —水的相平衡曲线

例 8—1 附表 20℃SO₂—水平衡数据

g SO ₂ /100 g H ₂ O	p _e mm Hg	液相浓度 x	气相浓度 y _e	
			P = 1 atm	P = 2 atm
0.02	0.5	0.0000562	6.58×10^{-4}	3.29×10^{-4}
0.05	1.2	0.000141	1.58×10^{-3}	0.74×10^{-3}
0.10	3.2	0.281×10^{-3}	4.21×10^{-3}	2.10×10^{-3}
0.20	8.5	0.562×10^{-3}	11.2×10^{-3}	5.60×10^{-3}
0.30	14.1	0.843×10^{-3}	18.6×10^{-3}	9.30×10^{-3}
0.50	26.0	1.40×10^{-3}	34.2×10^{-3}	17.1×10^{-3}
1.0	59.0	2.81×10^{-3}	77.6×10^{-3}	38.8×10^{-3}

2. 当混合气中 SO₂ 浓度 $y = 0.02$ 时, 可由图 8—5 之平衡曲线查得液相的平衡浓度为

$$P = 1 \text{ atm} \quad x_e = 0.930 \times 10^{-3}$$

$$P = 2 \text{ atm} \quad x_e = 1.65 \times 10^{-3}$$

由本例可知, 总压 P 的变化改变着 $y \sim x$ 平衡曲线的位置。这是由于对指定气相组成 y 而言, 总压增加使 SO₂ 分压也随之增加, 溶解度 x 增大。

§ 8—3 相平衡与吸收过程的关系

判别过程的方向 设在 1 atm、20℃下稀氨水的相平衡方程为 $y_e = 0.94x$, 今使含氨 10 mol% 的混合气和 $x = 0.05$ 的氨水接触 (图 8—6 a)。因与实际溶液浓度 x 成平衡的气相浓度 $y_e = 0.047$, 实际气相浓度 $y > y_e$ (平衡浓度), 故两相接触时将有部分氨自气相转入液相, 即发生吸收过程。

也可以认为: 与实际气相浓度 y 成平衡的液相浓度 $x_e = y/m = 0.106$, 而实际液相浓度 $x < x_e$, 因而发生吸收过程。

反之, 若以 $y = 0.05$ 的含氨混合气与 $x = 0.1$ 的氨水接触 (图 8—6 b), 此时因 $y < y_e$ 或 $x > x_e$ 部分氨将由液相转入气相。发生解吸过程。

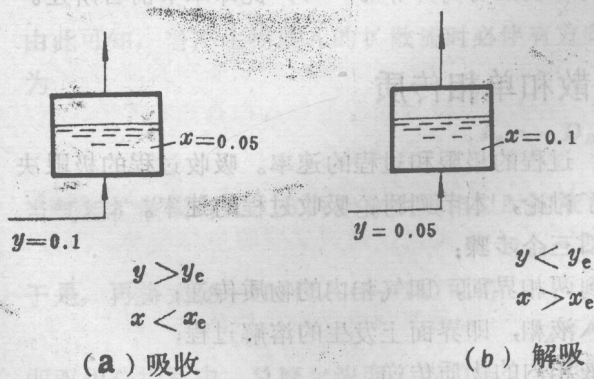


图 8—6 判别过程的方向

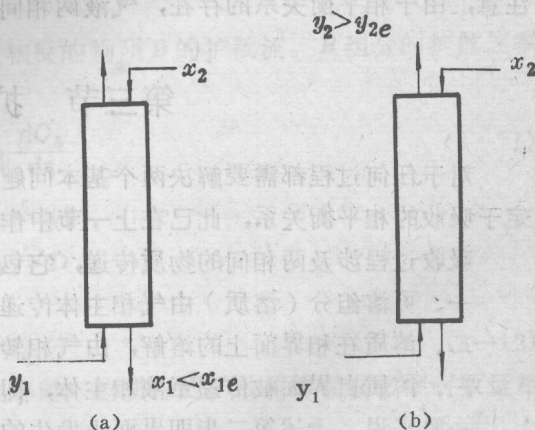


图 8—7 吸收过程的极限

指明过程的极限 今将溶质浓度为 y_1 的混合气送入某填料层很高的吸收塔的底部，溶剂自塔顶淋入作逆流吸收(图 8—7 a)。若减少淋下的吸收溶剂量，则溶剂在塔底出口的浓度 x_1 必将增高。但即使在塔很高、吸收溶剂量很少的情况下， x_1 也不会无限增大，其极限即为与气相浓度 y_1 成平衡的溶液浓度 x_{1e} ，即

$$x_{1max} = x_{1e} = y_1/m$$

反之，当吸收剂入塔时含有少量溶质，其浓度为 x_2 (图 8—7 b)，当以大量溶剂，在无限高的塔进行逆流吸收时，出口气体中溶质浓度的极限为

$$y_{2min} = y_{2e} = mx_2$$

由此可见，相平衡关系限制了吸收溶剂离塔时的最高浓度和气体混合物离塔时的最低浓度。

计算过程的推动力 平衡是过程的极限，不平衡的两相互相接触才会发生气体的吸收或解吸。实际浓度偏离平衡浓度越远，过程的推动力越大，过程的速率也越快。在吸收过程中，通常以实际浓度与平衡浓度的偏离程度来表示吸收的推动力。

今以吸收塔的某一截面为例，设该处气相的溶质浓度为 y ，液相溶质浓度为 x (图 8—8)，

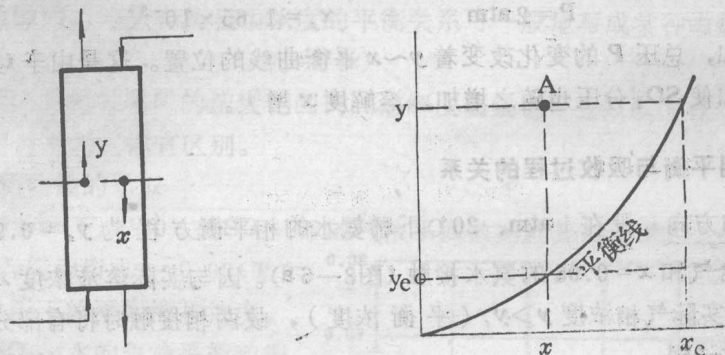


图 8—8 吸收推动力

气液两相的实际浓度可用右图的 A 点代表，则称：

$(y - y_e)$ 为以气相浓度差表示的吸收推动力；

$(x_e - x)$ 为以液相浓度差表示的吸收推动力。

注意，由于相平衡关系的存在，气液两相间的吸收推动力并非 $(y - x)$ ，此即本节前言所述。

第三节 扩散和单相传质

对于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。吸收过程的极限决定于吸收的相平衡关系，此已在上一节中作了讨论，本节则讨论吸收过程的速率。

吸收过程涉及两相间的物质传递，它包括三个步骤：

- 一、可溶组分(溶质)由气相主体传递到两相界面，即气相内的物质传递；
- 二、溶质在相界面上的溶解，由气相转入液相，即界面上发生的溶解过程；
- 三、溶质自界面被传递至液相主体，即液相内的物质传递。

一般来说，上述第二步即界面上发生的溶解过程很易进行，其阻力极小。因而通常都认

为界面上气、液两相的溶质浓度满足相平衡关系，即认为界面上总保持着两相的平衡。

这样，总过程的速率决定于气相内的传质速率和液相内的传质速率。

不论气相或液相，物质传递的机理不外两种：

一、分子扩散：当流体内部存在某一组分的浓度差，则因分子的微观运动使该组分由浓度较高处传递至浓度较低处，这种现象称为分子扩散。分子扩散与传热中由于温度差而引起的热传导相类似。

二、对流传质：在流动流体中不仅有分子扩散，且因流体的宏观流动而传递物质，这种现象称为对流传质。对流传质与对流传热相类似，且通常是指流体与某一界面（如气液界面）之间的传质。

连续的工业吸收过程都是定态过程，因此以下分别讨论定态条件下双组分物系的分子扩散和对流传质。

§ 8—4 双组分混合物中的分子扩散

费克定律 分子扩散的实质是分子的微观的随机运动，对恒温恒压下的一维定态扩散，其统计规律可用宏观的方式表达如下：

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (8-9)$$

式中：

J_A ——单位时间内组分 A 扩散通过单位面积的质量，称为扩散速率， $\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ；

$\frac{dC_A}{dz}$ ——组分在扩散方向 z 上的浓度梯度，浓度 C_A 的单位是 kmol/m^3 混合物；

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

此式称为费克定律，其形式与牛顿粘性定律、傅里叶热传导定律相类似。费克定律表明，只要混合物中存在浓度梯度，必产生物质的扩散流。

对双组分混合物在总浓度（对气相来说也可说总压）各处相等的情况下，

$$C_M = C_A + C_B = \text{常数}$$

因此
$$\frac{dC_A}{dz} = -\frac{dC_B}{dz} \quad (8-10)$$

由此可知，当产生物质 A 的扩散流时必伴有方向相反的物质 B 的扩散流。B 组分的扩散速率为

$$J_B = -D_{BA} \frac{dC_B}{dz} \quad (8-11)$$

当气相扩散或者 A、B 两组分性质相似时的液相扩散时，

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

于是，再将式(8-10)代入(8-11)可得

$$J_A = -J_B \quad (8-12)$$

即双组分物系中，总摩尔浓度（或总压）各处相等时，物质 A 的扩散流的存在必伴有数量相等、方向相反的组分 B 的扩散流。

分子扩散与主体流动

在定态传质过程中，设在气液界面的一侧有一厚度为 δ 的静止气层。组分 A 在界面及相距 δ 处的气相主体的浓度分别为 C_{Ai} 与 C_A ；相应地组分 B 在此两处的浓度必为

$$C_{Bi} = C_M - C_{Ai}, \quad C_B = C_M - C_A,$$

如图 8—9 所示。

因气相主体与界面间存在着浓度差， $C_A > C_{Ai}$ ，组分 A 以 J_A 的速率由主体向界面扩散。作为定态过程，界面处没有物质的积累，组分 A 必在界面上以同样的速率溶解并传递到液相主体中去。

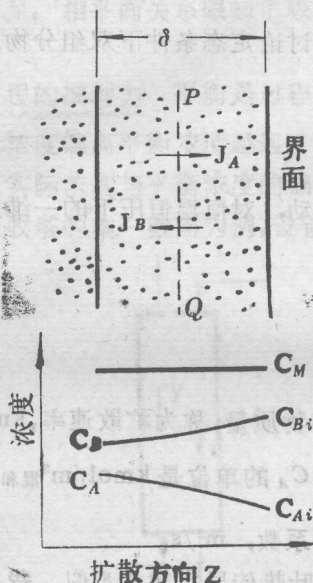


图 8—9 分子的扩散

不可能向界面提供足够的组分 B 。因此，上述等分子反向扩散现象并不发生于吸收过程。吸收过程中发生的是组分 A 的单向扩散。

液相虽不能向界面提供 B ，但反向扩散流此时仍然存在。组分 B 的反向扩散将使界面上的 C_{Bi} 下降，而 C_{Ai} 仍为定值。由此必造成界面上总压的降低，导致气相主体与界面之间产生微小的压差，这一压差促使气体向界面流动。

这一物质流动不同于扩散流。扩散流是分子微观运动的宏观结果，而上述物质流纯系宏观运动，因而称为主体流动以同扩散流相区别。主体流动同时携带组分 A 和 B 流向界面，且其中所带组分 B 的量应恰好补偿 B 的反向扩散，方能使 C_{Bi} 保持定态。

由此可见，即使液相主体不能向界面提供组分 B ， B 的反向扩散依然存在且 C_{Bi} 仍保持定态，但此时出现了主体流动。因主体与界面间的微小压差足以造成必要的主体流动，因此气相各处的总压仍可以认为基本上是相等的。

以上说明产生主体流动的原因。严格地说，只要不满足等分子反向扩散条件，都必然地出现主体流动。

分子扩散的速率方程 由上述可知，一般地说，通过任一平面 PQ 存在着三个物流：两

但须注意，由于 $\frac{dC_B}{dz}$ 的存在，必同时有一反向的扩散流，组分 B 将以同样的速率 J_B 由界面向气相主体扩散。只有当液相能以同一速率向界面供应组分 B ，则界面上 C_{Bi} 方能保持定态。若确系如此，则通过气层中任一断面 PQ 仅存在着两个扩散流 J_A 和 J_B ，由于

$$J_A = -J_B, \text{ 或 } J_A + J_B = 0$$

且在扩散方向上没有流体的宏观流动，故通过断面 PQ 的净物质质量为零，这种现象称为等分子反向扩散。显然，等分子反向扩散的前提是界面应等速率地提供 B 组分作反向扩散。

在实际传质过程中很少为严格的等分子反向扩散过程。例如在气体吸收中 A 为被吸组分， B 为惰性组分，显然，液相不存在物质 B ，

个扩散流 J_A 、 J_B ，及一个主体流动 N_M ， $\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$ ，如图 8—10 所示。三股物质流的总和为净物流 N ， $\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$ ，

$$N = N_M + J_A + J_B$$

因 $J_A = -J_B$ ，故通过任一平面 PQ 的净物流为

$$N = N_M \quad (8-13)$$

该式表明，虽然主体流动与净物流的含义不同，但主体流动的速率必等于净物流速率。等分子反向扩散时，无净物流因而也无主体流动。

现在可对组分向界面的传递速率作出定量描述。

主体流动中携带着组分 A 流向界面，其速率为 $N_M \left(\frac{C_A}{C_M} \right)$ 。故在扩散方向上组分 A 的净传递速率 N_A 为扩散流 J_A 与主体流动中携带 A 两者之和，

$$N_A = J_A + N_M \frac{C_A}{C_M}$$

因 $N_M = N$

$$N_A = J_A + N \frac{C_A}{C_M} \quad (8-14)$$

一般地说，对双组分物系净物流速率 N 中包括 A 的传递速率 N_A 与 B 的传递速率 N_B ，

$$N = N_A + N_B \quad (8-15)$$

故

$$N_A = J_A + (N_A + N_B) \frac{C_A}{C_M} \quad (8-16)$$

由于主体流动乃因分子扩散而造成的一种伴生流动，因而包括主体流动在内的组分 A 的传递速率 N_A 仍可理解为分子扩散所造成的总的宏观结果，故式 (8—16) 仍称为组分 A 的分子扩散速率方程。

静止流体中分子扩散速率的积分式 上述分子扩散速率方程的微分形式在某些情况下可以积分。

1. 等分子反向扩散：

取扩散方向 z 上相距 δ 的两个平面，组分 A 在两平面处的浓度分别为 C_{A1} 与 C_{A2} ，参见图 8—11。在等分子反向扩散时，没有净物流， $N = 0$ ，或 $N_A = -N_B$ ，由式 (8—16) 得

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

因是定态扩散，通过静止流体层 δ 间的任一平面，组分 A 的速率 N_A 为一常数，上式积分可得

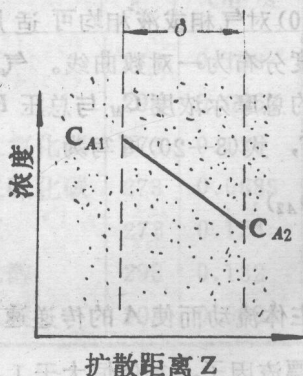


图 8—11 等分子反向扩散

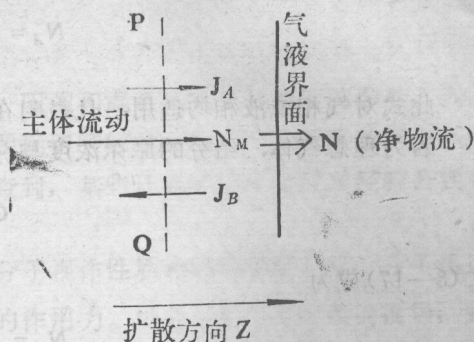


图 8—10 主体流动与扩散流

$$N_A = -\frac{D}{\delta}(C_{A1} - C_{A2}) \quad (8-17)$$

此式对气相或液相均适用，且表明在扩散方向上组分 A 的浓度分布为一直线。

若为理想气体，组分的摩尔浓度与分压的关系为

$$C_A = \frac{p_A}{RT} \quad (8-18)$$

式(8-17)成为

$$N_A = -\frac{D}{RT\delta}(p_{A1} - p_{A2}) \quad (8-19)$$

式中： p_{A1} 、 p_{A2} 为组分 A 在上述两平面处的分压。

2. 单向扩散：

在吸收过程中，惰性组分 B 的净传递速率 $N_B = 0$ ，参见图 8-12。由式(8-16)

$$N_A \left(1 - \frac{C_A}{C_M}\right) = -D \frac{dC_A}{dz}$$

定态条件下积分可得

$$N_A = \frac{D}{\delta} C_M \frac{C_{A1} - C_{A2}}{\frac{(C_M - C_{A2}) - (C_M - C_{A1})}{\ln \frac{C_M - C_{A2}}{C_M - C_{A1}}}}$$

$$\text{或} \quad N_A = \frac{D}{\delta} \frac{C_M}{C_{Bm}} (C_{A1} - C_{A2}) \quad (8-20)$$

式中

$$C_{Bm} = \frac{C_{B2} - C_{B1}}{\ln \frac{C_{B2}}{C_{B1}}} \quad (8-21)$$

为在静止气层两侧组分 B 浓度的对数平均值。

式(8-20)对气相或液相均可适用，且表明组分的浓度分布为一对数曲线。气相扩散时，混合物的总摩尔浓度 C_M 与总压 P 的关系为 $C_M = P/RT$ ，式(8-20)可写为

$$N_A = \frac{D}{RT\delta} \left(\frac{P}{P_{Bm}} \right) (p_{A1} - p_{A2}) \quad (8-22)$$

式中 p_{Bm} 为上述两平面处 B 组分分压的对数平均值。

比较式(8-17)、(8-20)可知，在单向扩散时因存在主体流动而使 A 的传递速率 N_A 较等分子反向扩散增大了 $\left(\frac{C_M}{C_{Bm}}\right)$ 或 $\left(\frac{P}{P_{Bm}}\right)$ 倍。此倍数称为漂流因子，其值恒大于 1。当混合物中浓度 C_A 很低、 $C_{Bm} \approx C_M$ 时，漂流因子接近于 1。

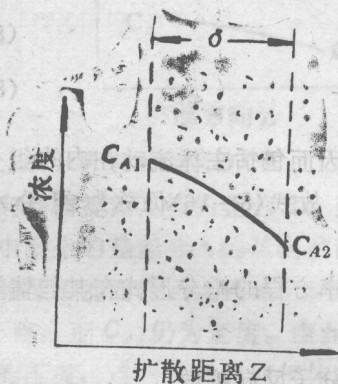


图 8-12 单向扩散