

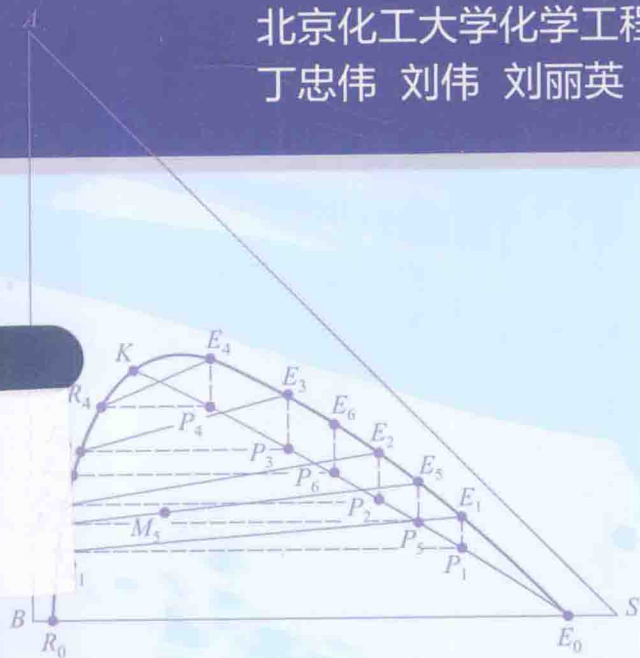


高等学校化工类专业系列教材

# 化工原理

下 册

北京化工大学化学工程学院  
丁忠伟 刘伟 刘丽英 编



高等教育出版社

高等学校化工类专业系列教材

# 化工原理

Huagong Yuanli

下册

北京化工大学化学工程学院  
丁忠伟 刘伟 刘丽英 编

高等教育出版社·北京

## 内容提要

全书共十二章，分上、下两册出版。上册从揭示流体流动的基本规律入手，相继讲述与流体流动和传热有关的单元操作，包括流体流动、流体输送、液体搅拌、颗粒与流体之间的相对运动、传热和蒸发；下册以传质理论与设备为开篇，相继讲述各种传质单元操作，包括吸收、蒸馏、萃取、其他传质分离技术和干燥。对各种单元操作的讨论均按如下线索进行：过程基本原理—设备结构和工作原理—过程与设备的计算（设计型和操作型）—实例分析。即对每种单元操作，使读者先认识过程基本原理，然后了解设备，再讨论如何进行计算，最后以实例分析引导读者用理论知识分析和解决工程实际问题。

本书可作为化学工程与工艺及相近、相关专业“化工原理”课程的教材，同时也可作为化工等过程工业各行业技术和管理人员的参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

化工原理. 下册 / 丁忠伟, 刘伟, 刘丽英编. -- 北京: 高等教育出版社, 2014.12

ISBN 978-7-04-041446-2

I. ①化… II. ①丁… ②刘… ③刘… III. ①化工原理—高等学校—教材 IV. ①TQ02

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第261581号

策划编辑 刘佳                      责任编辑 翟怡                      封面设计 张申申                      版式设计 马敬茹  
插图绘制 杜晓丹                      责任校对 陈旭颖                      责任印制 尤静

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街4号  
邮政编码 100120  
印 刷 北京宏信印刷厂  
开 本 787mm×1092mm 1/16  
印 张 22  
字 数 530千字  
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landaco.com>  
<http://www.landaco.com.cn>  
版 次 2014年12月第1版  
印 次 2014年12月第1次印刷  
定 价 32.10元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换  
版权所有 侵权必究  
物 料 号 41446-00

# 前 言

“化工原理”课程研究化工等过程工业中的典型单元操作,是化学工程与工艺及相近、相关专业的骨干课程,在这些专业的人才培养体系中占有十分重要的地位。通过本门课程的学习,并结合“化工原理实验”、“化工原理课程设计”等课程的训练,可培养学生的工程师素养,以及分析和解决工程实际问题的能力。

编者以教育部高等学校化工类专业教学指导委员会对化工工程师培养的基本要求为指导,借鉴国内外同类教材的长处,结合自身在多年课程教学实践中形成的认识和经验编写本教材。教材主要介绍与流体流动、传热和传质有关的各种单元操作,按“原理—设备—计算—实例分析”的线索展开讨论,即以掌握过程原理为先导,以认识过程设备为基础,以掌握过程计算方法为核心,以分析、解决实际问题为最终目标。各章在内容组织和叙述方式上力争理论与实践相结合,突出工程观点和解决工程实际问题的方法。

本书的编写工作得到北京化工大学 2013 年教材建设立项项目支持。

参加本书编写的有丁忠伟、刘伟、刘丽英。国家级教学名师奖获得者杨祖荣教授对编写工作给予了重要指导。

本书承蒙天津大学贾绍义教授和夏清教授审阅,并提出了许多宝贵的修改意见。此外,编者的同事对本书的编写工作给予了无私的帮助和支持,在此一并表示衷心的感谢!

编者

2014 年 1 月于北京化工大学

## 郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010) 58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

# 目 录

<b>第 7 章 传质理论与设备</b> .....	1	7.5.4 气、液两相在填料层内的流动	60
<b>第 1 节 传质与分离过程概述</b> .....	1	7.5.5 填料塔传质系数的经验关联	64
7.1.1 传质与分离	1	7.5.6 填料塔设计要点	66
7.1.2 工业中的平衡分离操作简介	2	7.5.7 塔型的选择	68
<b>第 2 节 相内传质过程</b> .....	5	<b>第 6 节 实例分析——斜孔-浮阀复合塔板用于煤焦油蒸馏系统的扩能改造</b> .....	69
7.2.1 分子扩散	6	习题	72
7.2.2 静止流体中的一维定态分子扩散	7	思考题	74
7.2.3 分子扩散系数	12	本章主要符号说明	75
7.2.4 涡流扩散	13	参考文献	76
7.2.5 对流传质	14	<b>第 8 章 吸收</b> .....	78
7.2.6 对流传质模型简介	16	<b>第 1 节 概述</b> .....	78
<b>第 3 节 气-液相平衡基础知识</b> .....	19	8.1.1 吸收依据和目的	78
7.3.1 相平衡与相律	19	8.1.2 吸收操作的分类	78
7.3.2 第 I 类体系中的理想物系	19	8.1.3 工业吸收过程	79
7.3.3 第 I 类体系中的非理想物系	24	8.1.4 吸收剂的选择	80
7.3.4 第 II 类体系	27	<b>第 2 节 相际传质过程</b> .....	80
7.3.5 相平衡关系的应用	29	8.2.1 单相传质速率方程	81
<b>第 4 节 板式塔</b> .....	31	8.2.2 相际传质过程及其速率方程	83
7.4.1 板式塔的总体结构	31	8.2.3 传质阻力分析	85
7.4.2 塔板布置和溢流装置	32	8.2.4 相界面组成	87
7.4.3 塔板上的气液接触状态	34	<b>第 3 节 低浓度吸收的计算</b> .....	89
7.4.4 板压降	35	8.3.1 物料衡算和操作线方程	89
7.4.5 塔内气、液两相的非理想流动	35	8.3.2 吸收塔的设计计算	92
7.4.6 板式塔的不正常操作现象	38	8.3.3 吸收的操作分析和计算	110
7.4.7 塔板的负荷性能图	40	<b>第 4 节 解吸过程及其计算</b> .....	113
7.4.8 塔板效率	43	8.4.1 解吸剂用量的计算	114
7.4.9 工业生产常用塔板	45	8.4.2 解吸塔有效高度的计算	115
7.4.10 板式塔设计要点	49	<b>第 5 节 其他类型的吸收</b> .....	117
<b>第 5 节 填料塔</b> .....	54	8.5.1 高浓度吸收	117
7.5.1 填料塔概述	54	8.5.2 化学吸收	123
7.5.2 填料	55		
7.5.3 填料塔的其他内件	58		

第 6 节 实例分析——分析低温甲醇 洗净化气体中硫含量高于 规定值的影响因素 .....	125	9.7.1 恒沸精馏 .....	180
习题 .....	127	9.7.2 萃取精馏 .....	181
思考题 .....	131	第 8 节 多组分精馏基础 .....	183
本章主要符号说明 .....	132	9.8.1 精馏方案的选择 .....	183
参考文献 .....	133	9.8.2 多组分物系的气-液平衡 .....	184
第 9 章 蒸馏 .....	134	9.8.3 多组分精馏的关键组分和理论 板数的捷算法 .....	187
第 1 节 概述 .....	134	第 9 节 实例分析——乙苯-苯乙烯 精馏塔的技术改造 .....	191
9.1.1 蒸馏分离的原理 .....	134	习题 .....	194
9.1.2 蒸馏操作分类 .....	135	思考题 .....	197
第 2 节 平衡蒸馏和简单蒸馏 .....	135	本章主要符号说明 .....	199
9.2.1 平衡蒸馏 .....	135	参考文献 .....	200
9.2.2 简单蒸馏 .....	138	第 10 章 萃取 .....	201
第 3 节 精馏 .....	139	第 1 节 概述 .....	201
9.3.1 精馏原理 .....	140	10.1.1 萃取操作的原理和过程 .....	201
9.3.2 二元连续精馏塔的物质衡算 .....	143	10.1.2 对萃取剂的要求 .....	201
9.3.3 精馏系统的热量衡算 .....	150	10.1.3 选择采用萃取操作的依据 .....	202
第 4 节 二元连续精馏塔的设计型 计算 .....	152	第 2 节 部分互溶物系液-液相 平衡 .....	202
9.4.1 逐板计算法 .....	152	10.2.1 混合和分离过程的物质衡算 .....	202
9.4.2 梯级图法 .....	154	10.2.2 三角形相图 .....	204
9.4.3 回流比的影响及选择 .....	155	10.2.3 相平衡关系的数学描述 .....	208
9.4.4 捷算法 .....	159	第 3 节 萃取设备 .....	210
9.4.5 进料热状态和进料位置的选择 .....	162	10.3.1 萃取设备的分类 .....	210
9.4.6 实际塔板数及填料层高度 .....	164	10.3.2 萃取设备内的流体流动与传质 .....	211
第 5 节 二元连续精馏塔的操作型 计算和分析 .....	164	10.3.3 逐级接触式萃取设备 .....	213
9.5.1 逐板计算试差法 .....	165	10.3.4 连续接触式萃取设备 .....	215
9.5.2 梯级图试差法 .....	166	10.3.5 使用外加能量的萃取设备 .....	215
9.5.3 操作分析 .....	167	10.3.6 萃取设备的选择 .....	218
9.5.4 精馏塔内的温度分布和灵敏板 .....	167	第 4 节 萃取过程计算 .....	219
9.5.5 二元连续精馏塔的其他情形 .....	169	10.4.1 部分互溶物系单级萃取 .....	219
第 6 节 间歇精馏 .....	175	10.4.2 部分互溶物系多级错流萃取 .....	222
9.6.1 间歇精馏过程分析 .....	175	10.4.3 部分互溶物系多级逆流萃取 .....	223
9.6.2 回流比保持恒定的间歇精馏 .....	176	10.4.4 完全不互溶物系萃取 .....	226
9.6.3 馏出液组成恒定的间歇精馏 .....	178	10.4.5 连续接触式萃取 .....	231
第 7 节 恒沸精馏和萃取精馏 .....	180	第 5 节 其他萃取技术简介 .....	234
		10.5.1 回流萃取 .....	234

10.5.2 超临界流体萃取 .....	234	12.1.1 物料的去湿方法 .....	282
10.5.3 液膜萃取 .....	236	12.1.2 物料的干燥方法 .....	282
第6节 实例分析——芳烃抽提装置 汽提塔的不正常操作现象 .....	238	12.1.3 对流干燥过程 .....	283
习题 .....	239	第2节 湿空气的性质与湿度图 .....	283
思考题 .....	241	12.2.1 湿空气的性质 .....	283
本章主要符号说明 .....	242	12.2.2 湿空气的湿度图 .....	289
参考文献 .....	243	第3节 湿物料的性质 .....	294
第11章 其他传质分离技术 .....	244	12.3.1 物料的含水量 .....	294
第1节 结晶 .....	244	12.3.2 物料的干燥平衡 .....	295
11.1.1 概述 .....	244	12.3.3 物料的干燥特性曲线 .....	297
11.1.2 结晶基本原理 .....	244	第4节 干燥器 .....	301
11.1.3 结晶设备 .....	249	12.4.1 干燥器的要求与分类 .....	301
11.1.4 结晶过程计算 .....	251	12.4.2 工业上常用干燥器 .....	302
11.1.5 其他结晶方法 .....	254	12.4.3 干燥器的选用 .....	309
第2节 吸附 .....	255	第5节 干燥过程计算 .....	310
11.2.1 概述 .....	255	12.5.1 干燥过程的物料衡算 .....	310
11.2.2 吸附原理 .....	258	12.5.2 干燥过程的热量衡算 .....	311
11.2.3 吸附设备 .....	263	12.5.3 干燥器空气出口状态的确定 .....	313
第3节 膜分离 .....	267	12.5.4 干燥系统的热效率 .....	317
11.3.1 概述 .....	267	12.5.5 干燥时间 .....	319
11.3.2 分离膜与膜组件 .....	269	第6节 干燥器的设计 .....	325
11.3.3 反渗透 .....	272	12.6.1 干燥器设计参数的确定 .....	325
11.3.4 超滤与微滤 .....	273	12.6.2 气流干燥器的简化设计 .....	326
11.3.5 气体膜分离 .....	275	第7节 实例分析——纤维素干燥 系统的技术改造 .....	330
11.3.6 膜接触器 .....	277	习题 .....	332
思考题 .....	280	思考题 .....	335
本章主要符号说明 .....	280	本章主要符号说明 .....	335
参考文献 .....	281	参考文献 .....	336
第12章 干燥 .....	282	附录 .....	337
第1节 概述 .....	282		



## 第 7 章

---

# 传质理论与设备

### 第 1 节 传质与分离过程概述

#### 7.1.1 传质与分离

##### 一、传质

传质即质量传递,是指由某种势或推动力引起的物质分子或流体微元的运动。这种运动,不同于机械能差推动的流体在管道内的整体性传输,而是混合物中某一种或几种组分的定向迁移。传质现象在生活中普遍存在,例如,“酒香不怕巷子深”、“佛跳墙”都生动地描述了物质在空气中从一处迁移到另一处的现象;动物在呼吸时发生氧和二氧化碳在肺泡和毛细血管之间的转移;下雨时,空气中的有害物质会在雨滴下落的过程中转移到雨滴中。

在这些过程中,组分由高浓度处向低浓度处转移。某组分在这两处之间的浓度差就是传质过程得以进行的推动力。当然,传质推动力并不限于浓度差,胶体的电泳现象就是由电位差引起的。另外,有时需要考虑发生在两相之间的组分迁移,此为相际传质。相际传质往往包含组分在某一相内的迁移过程(例如,从一相主体迁移到相界面),此为相内传质。

##### 二、传质分离

在工程技术各领域,人们关注传质现象主要出于两个原因:一是化学反应过程往往涉及传质,反应物组分的有效聚集和产物组分的及时移出经常依赖于传质过程的高效进行,非均相反应体系尤其如此;二是均相混合物的分离基本都是通过传质完成的。

混合物的分离是一大类单元操作,涉及原料的纯化、产品的精制、废弃物的处理和有用物质的回收等,在工业生产中占有举足轻重的地位。如果待分离的混合物包含互不相溶的两相,即非均相混合物(如气-液、气-固和液-固混合物),往往采用机械手段实现相的分离。例如,采用重力或离心沉降、过滤等技术实现气-固、液-固混合物的分离。如果待分离的混合物是不同组分在分子水平上的混合,即均相混合物,则往往采用传质的手段实现分离。

对于由挥发性不同的 A、B 两种组分构成的液态均相混合物,向其提供热能使之部分汽化,这将使挥发性高的 A 组分浓集于气相,而挥发性低的 B 组分浓集于液相,如图 7-1(a)所示。事实上,这是通过产生的气相与液相接触,以及组分的相际传质完成的。最后,分开两相,分别得到富含 A 组分和富含 B 组分的产品。再如,某气态混合物中的 A、B 两组分在某种溶剂(S)中的溶解度有较大差异,且该混合物与溶剂不完全互溶。使这两相密切接触,则溶解度较大的 A 组分将浓集于溶剂相中,而溶解度较小的 B 组分将浓集于气相,如图 7-1(b)所示。这也是通过组分的相际传质完成的。

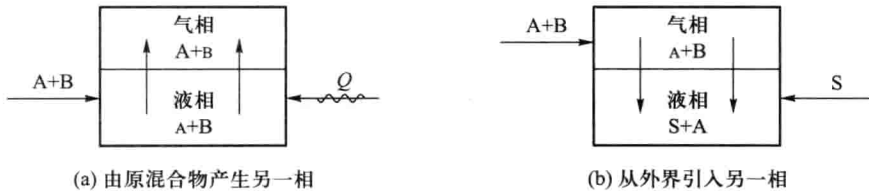


图 7-1 平衡分离的基本原理

上述传质分离的基本原理是,人为造成两相体系,利用混合物中各组分在某种性质上的差异,通过相际传质实现各组分在各相中的分别浓集,最后以相分开的方式完成各组分(在一定程度上)的分离。两相体系的形成,可以在原混合物的基础上产生新相,也可以是从外界引入与原混合物不完全互溶的另一相。

两相接触时,体系会凭借相际传质向相平衡状态过渡。以上两种传质分离过程的依据是,相平衡时各组分在两相中的分配有差异,都属平衡分离。

另一类传质分离是速率分离,它利用混合物中各组分在某种推动力(压差、电位差等)作用下的迁移速率不同实现分离。速率分离过程的特点是原料和产品往往同相,仅有组成的差别。较重要的速率分离技术是膜分离和场分离。膜分离以具有选择透过性的薄膜为分离媒介,混合物中各组分通过膜的迁移(传质)速率不同。这样,混合物与膜接触时,迁移速率有差异的各组分将在膜两侧分别浓集,实现分离。在大多数情况下,膜分离既不涉及相变,又能直接得到分离产品。场分离则利用混合物中各组分在一些外场(电场、磁场)中的迁移速度不同实现混合物的分离,其中较典型的有电泳、热扩散分离等。

### 7.1.2 工业中的平衡分离操作简介

传质分离有平衡分离和速率分离之分,目前工业生产多采用平衡分离。表 7-1 列出了一些工业生产中常见的平衡分离操作,它们都是为完成各种均相混合物分离任务而开发出来的,其可行性和有效性已被多年的生产实践证实。

表 7-1 工业生产中常见的平衡分离操作

平衡分离操作	图示	初始相态	产生或引入相	媒介或手段	工业实例
部分冷凝或汽化		气/液	液/气	冷却/加热	高压下部分冷凝气体混合物, 将氢、氮与氨分离
闪蒸		液	气	减压	原油的稳定化(除去原油中的 C <sub>1</sub> ~ C <sub>3</sub> )
精馏		液/气	气/液	加热/冷却 (有时做功)	乙苯与苯乙烯的分离, 乙醇和水的分离
吸收		气	液	液态吸收剂	用乙醇胺从变换气中分离出二氧化碳
解吸(汽提)		液	气	惰性气体或蒸气	用氮气吹脱低温甲醇洗吸收液中的硫化氢
解吸(加热)		液	气	加热	从乙醇胺-二氧化碳溶液中回收乙醇胺

续表

平衡分离操作	图示	初始相态	产生或引入相	媒介或手段	工业实例
萃取		液	液	液态溶剂	以乙酸乙酯为萃取剂从乙酸-水稀溶液中提取乙酸
浸取		固	液	液态溶剂	用热水从甜菜中提取蔗糖
吸附		液/气	固体	固态吸附剂	用活性炭脱除工业废气中的苯
结晶		液	固(气)	冷却	对二甲苯结晶, 将其从 C <sub>8</sub> 馏分的混合物中分离出来
干燥		固+液	气	热气体介质	用热空气除去聚氯乙烯中的水分

注: 图示中 L 为液态物料, V、G 为气态物料, S 为固态物料。

### 一、产生新相的平衡分离操作

当混合物中各组分挥发性(或易冷凝性)差异很大时,采用(一次)部分汽化或(一次)部分冷凝就可以实现有效分离。例如,对氢、氮与氨的混合气,利用氨比其他两组分更易冷凝的特点,通过制冷实现混合气的部分冷凝,获得液氨,最后以相分离完成液氨与氢、氮的分离。对于各组分挥发性差异很大的液相混合物,可以向其提供热量,或者使其流过阀门时减压,液体部分汽化,挥发性大的组分将浓集于气相,实现与挥发性小的组分的分离。

如果混合物中各组分的挥发性相差不很大(如乙苯和苯乙烯),则采用(一次)部分汽化或(一次)部分冷凝无法实现它们的有效分离,获得高纯度的产品。但是,既然每次部分汽化和部分冷

凝都可使挥发性有差异的组分在气、液相中分别浓集一次,则多次部分汽化将使挥发性大的组分充分浓集于气相,获得高纯度的产品;多次部分冷凝将使挥发性小的组分充分浓集于液相,获得高纯度的产品。精馏就是在精馏塔内实现多次部分汽化和多次部分冷凝的单元操作。

有时,工业生产要提供的产品是某组分的固体颗粒,这往往是通过结晶操作实现的。从本质上讲,结晶也是通过相际传质实现混合物分离的过程。在结晶操作之前,晶体成分要么溶解于溶剂中,要么与其他组分以熔融状态共存。通过加热使溶剂挥发或冷却降温,使液相具有一定的过饱和度,晶体成分析出。之后的晶粒长大过程,实际上是晶体成分在固、液两相之间的相际传质过程。

## 二、引入他相的平衡分离操作

有时,混合物中的各物质挥发性差异很小,或者不宜汽化(热敏性物质)或冷凝(各组分的沸点都很低,实现部分冷凝需要的温度很低、压强很高,经济上不合理)。这时,如果各组分在某种液态溶剂中的溶解度有较大差异,则可将该溶剂引向待分离的混合物,通过相际传质,溶解度大的组分浓集(溶解)于溶剂相,实现与溶解度小的组分的分离。在工业生产中,将此原理用于分离气相混合物时,即为吸收操作;用于分离液相混合物时,即为萃取操作;用于分离固相混合物时,即为浸取操作。当然,要获得高纯度的产品,需要溶剂相与混合物多次地充分接触。如果上述液态溶剂以比表面积很大的固体物取代,且待分离的气相或液相混合物中各组分在其上的平衡浓度有一定的差别,则也可以实现各组分的分离,这就是吸附操作。

当液-固混合物含液量不很高,或者液、固之间存在一定的结合力时,用离心、过滤等机械分离技术无法实现液体的有效去除。此时,可用高温气体(或其他手段)向液-固混合物供热,使湿分汽化,产生的蒸汽由气体带走,实现固体物中湿分的较彻底去除,此即为干燥操作。干燥过程涉及湿分蒸汽由固体表面向高温气相的迁移,仍属传质分离。

上述平衡分离操作,都通过产生新相或引入他相为相际传质提供必要条件,使混合物得以分离。在原混合物的基础上产生新相虽然能直接获取产品,但能耗很高;引入他相虽然不需要提供或取走大量的相变焓,但操作之后引入相变成了另一个混合物,即采用引入他相的传质分离操作并没有彻底解决混合物的分离,只是使原混合物中的某一种或某几种组分转移到了引入相中,往往还需要进一步的分离操作才能获得目标产品,并实现引入相的循环使用。

物质的混合是一个伴随着熵增的、能自发进行的过程。其逆过程,即混合物的分离,则是非自发的、需要消耗能量的过程。如何降低能耗,始终是分离技术发展中的核心问题。分离技术大家庭中成员众多,在可完成分离任务(混合物的处理量和分离效率)的前提下,能耗是评价和选择一项分离技术的首要指标。

## 第2节 相内传质过程

前已述及,通过相际传质可以实现混合物的分离,其中包含了相内传质过程。例如,用液态乙醇胺(S)吸收二氧化碳(A)和氮气(B)混合气中的二氧化碳,其原理可用图7-1(b)表示。二氧化碳分子首先要从气相主体迁移到相界面,才能溶解于液相;溶解后,又要从相界面向液相主体

迁移。总的来说,相内传质是通过物质扩散实现的,物质扩散又有分子扩散和涡流扩散两种方式。

## 7.2.1 分子扩散

### 一、分子扩散现象

在本章 7.1.1 节中,“酒香不怕巷子深”和“佛跳墙”说明了物质可以在气相中由一处向另一处定向迁移。现设想有一试管,向其中加入一些用红色染料染色的水,然后再向红色水上方轻轻加些清水。一开始,上层清水和下层红色水有清晰的界面[图 7-2(a)];随着时间的推移,原上层清水颜色逐渐变红,位置越接近原先界面的水颜色越红,而下层红色水的颜色逐渐变浅[图 7-2(b)];经过足够长的时间,整个水的颜色趋于均一[图 7-2(c)]。这说明物质在液体内部也可以定向迁移。流体分子热运动的方向是随机的,为什么在静止流体内部存在物质的定向迁移呢?

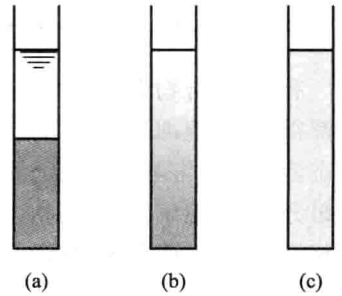


图 7-2 液相中的分子扩散

考虑处于试管内部的一个水平面,流体内部的分子会由于热运动穿过该平面。虽然无法指出位于该平面上方的哪一个或哪几个分子在某一个时刻一定会穿过该平面,到达其上方,但从统计平均的角度讲,单位时间内的确会有一些分子(包括水分子和染料分子)向上穿过该平面;同时,会有等量的分子(包括水分子和染料分子)从平面上方向下穿过。如果平面下方染料的含量较其上方高,水分子的含量较其上方低,则会有一股“净的染料流”由下向上,同时也会有一股“净的水流”由上向下穿过该平面。试管中流体内部的任意一个水平面上都会发生类似的过程,于是可见下层颜色由深变浅、上层颜色由浅变深。这种由分子热运动产生的物质定向迁移(传质)现象,称为分子扩散。理解分子扩散需要注意:

① 除了分子热运动,分子扩散得以进行的另一个条件是相内要存在某组分的浓度差(或浓度梯度),该组分总是由其高浓处向低浓处扩散的。上述实验中,当试管内流体颜色从上到下达到均匀时,虽然分子热运动仍在进行,但已经没有“净”的物质迁移了。

② 分子扩散是一个过程,一定量的物质迁移需要一定的时间,而不是瞬间完成的,这说明分子扩散过程存在着阻力。某组分的分子扩散阻力来自于其在热运动时与混合物中其他组分分子的碰撞。

### 二、费克定律

分子扩散使物质定向迁移,其速度大小(扩散速率)一般用扩散通量表示。分子扩散通量是指单位时间由于分子扩散通过单位截面积的净物质的量。1855年,费克(Fick)根据实验结果提出了二元混合物中一维定态扩散通量的表达式,即费克第一定律:

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (7-1)$$

式中,  $c_A$ ——A 组分的浓度,  $\text{kmol}/\text{m}^3$ ;

$\frac{dc_A}{dz}$ ——A 组分在  $z$  方向上的浓度梯度(沿浓度增大方向为正),  $\text{kmol}/\text{m}^4$ ;

$J_A$ ——A 组分的(分子)扩散通量,  $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ , 其方向与浓度梯度相反;

$D_{AB}$ ——A 组分在 B 组分中的(分子)扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ 。

可见, 二元混合物中某组分通过某一截面处的分子扩散通量与该组分在该处的浓度梯度成正比。如果混合物是理想气体, 费克定律还可用分压梯度来表达:

$$J_A = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_A}{dz} \quad (7-2)$$

对于二元物系, 如果总浓度  $c_{\text{总}}$  处处相等, 且不随时间变化, 即  $c_{\text{总}} = c_A + c_B = \text{常数}$ , 则

$$\frac{dc_A}{dz} = -\frac{dc_B}{dz} \quad (7-3)$$

即, 如果在某处某方向上存在 A 组分的浓度梯度, 则在该处相反方向上必存在 B 组分的浓度梯度。这说明在二元物系中, A、B 两组分互相扩散: A 组分在 B 组分中扩散, 同时 B 组分也在 A 组分中扩散, 且二者通量大小相等, 方向相反。唯其如此, 才能保证体系总浓度处处相等。参照式(7-1), B 组分的扩散通量可以写为

$$J_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz} \quad (7-4)$$

式中,  $D_{BA}$  为 B 组分在 A 组分中的扩散系数。比较式(7-1)和式(7-4), 并考虑式(7-3)和  $J_A = -J_B$ , 可得

$$D_{AB} = D_{BA} \quad (7-5)$$

即 A 组分在 B 组分中的扩散系数等于 B 组分在 A 组分中的扩散系数。

## 7.2.2 静止流体中的一维定态分子扩散

本节讨论在静止流体中凭借分子扩散实现传质的两种情形。

### 一、等物质的量反向扩散

考虑含 A、B 两组分的二元液态混合物与含 A、B 两组分的二元气态混合物进行相际接触, 如图7-3所示。假定 A、B 两组分均只在  $z$  方向上存在浓度梯度。如果两相尚未达到相平衡状态, 则气相中的 B 组分(挥发性小)将在相界面( $I-I'$ )处冷凝, 并转入液相。因此而释放出的相变焓可供处于相界面处的 A 组分(挥发性大)汽化, 并转入气相。可见, 在相界面处发生 A、B 两组分的反向迁移。如果两组分的摩尔相变焓很接近, 则可认为这种反向迁移是“等物质的量”的, 即在相界面处  $J_{A,I} = -J_{B,I}$ 。A(B)在相界面处汽化(冷凝)、转入气(液)相后, 将会以分子扩散的方式继续向远离相界面的方向(A 向左、B 向右)迁移。如果扩散过程达到定态, 则体系中各处的 A、B 组分浓度均不随时间变化, 同一组分穿过同一相中各截面的分子扩散通量都相等, 都等于

该组分穿过相界面的通量。例如,在气相中, $J_{A,a_1} = J_{A,a_2} = J_{A,I}$ ,  $J_{B,a_1} = J_{B,a_2} = J_{B,I}$ ;液相中亦是如此, $J_{A,b_1} = J_{A,b_2} = J_{A,I}$ ,  $J_{B,b_1} = J_{B,b_2} = J_{B,I}$ 。这就证明了,如果 A、B 两组分通过相界面时是等物质的量反向的( $J_{A,I} = -J_{B,I}$ ),则它们在相内以分子扩散通过任意一个截面时都是等物质的量反向的。

有时,某组分通过某截面的定向迁移不仅是由分子扩散造成的。为此,定义传质通量  $N_A$ ,以表达 A 组分“总的”迁移速度(传质速率)。但在图 7-3 所示的等物质的量反向扩散中,A 组分迁移仅仅是由于分子扩散造成的,故 A 组分通过其中任意一个截面的传质通量都等于它的分子扩散通量,即

$$N_A = J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (7-6)$$

由式(7-6)可知,在发生一维定态等物质的量反向扩散的某相内,当扩散系数不随浓度而变化时,组分浓度梯度处处相等,组分浓度按线性规律分布。

考虑同一相中相距  $\delta$  的两个截面,例如,图 7-3 气相中的  $a_1$  和  $a_2$  两截面,A 组分在其上的浓度分别为  $c_{A1}$ 、 $c_{A2}$ 。假定分子扩散系数在该相中处处相等(不随浓度而变),将式(7-6)分离变量,并进行积分,可得

$$N_A = \frac{D_{AB}}{\delta} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (7-7)$$

利用式(7-7)可计算定态时等物质的量反向扩散的传质通量。此式对气、液两相均适用,且当气相可视为理想气体时,式(7-7)可写为以分压差表达的形式:

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RT\delta} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (7-8)$$

**例 7-1** 如图 7-4 所示,容器 I 和 II 以 100 mm 长的细管相连。两容器都充有氨(A)和氮(B)的混合气,氨在其中的分压分别为 20 kPa 和 10 kPa。系统温度为 298 K,总压为 101.3 kPa,且处处相等,并始终保持不变。两容器都设有搅拌器,使容器内浓度保持均一;连接管内的气体不受搅拌的影响,可视为完全静止。容器很大,故一段时间内容器中各组分浓度可视为不变。已知在系统温度和压强下,氨在氮气中的扩散系数为  $2.48 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 。求氨和氮在管内的分子扩散通量。

**解:** 因两容器内各组分的浓度均不变,故由管两端的组分浓度差引起的分子扩散可被认为在定态下进行。由式(7-8)计算氨在管中从 I 到 II 扩散的传质通量:

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RT\delta} (p_{A1} - p_{A2}) = \frac{2.48 \times 10^{-5}}{8.314 \times 298 \times 0.1} (20 - 10) \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) = 1.00 \times 10^{-6} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

同理,可计算氮在管中从 II 到 I 扩散的传质通量。此时,

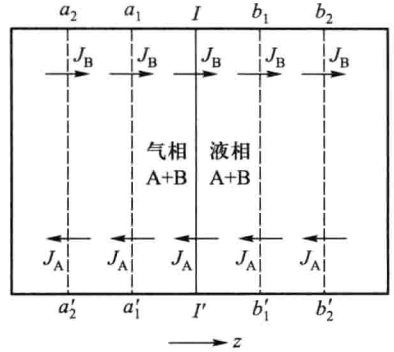


图 7-3 等物质的量反向扩散

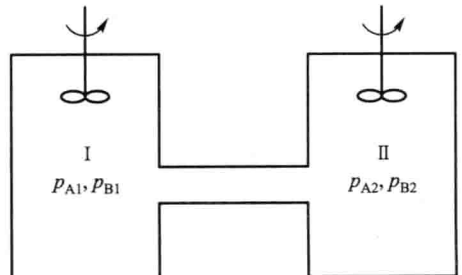


图 7-4 例 7-1 附图



$$p_{B1} = p_{\text{总}} - p_{A1} = (101.3 - 20) \text{ kPa} = 81.3 \text{ kPa}$$

$$p_{B2} = p_{\text{总}} - p_{A2} = (101.3 - 10) \text{ kPa} = 91.3 \text{ kPa}$$

其中,  $p_{\text{总}}$  为系统总压。扩散系数  $D_{BA} = D_{AB}$ , 于是,

$$N_B = \frac{D_{BA}}{RT\delta} (p_{B2} - p_{B1}) = \frac{2.48 \times 10^{-5}}{8.314 \times 298 \times 0.1} (91.3 - 81.3) \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) = 1.00 \times 10^{-6} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

可见, 在总压一定时, 氨和氮在管内(任意一个截面上)进行的是等物质的量反向扩散。

## 二、单向扩散

在图 7-3 中所示的气、液相中, 等物质的量反向扩散之所以能进行, 是因为 A 组分汽化至气相和 B 组分冷凝于液相, 分别维持着气相中 A 组分向左扩散及液相中 B 组分向右扩散所需要的浓度梯度。

然而, 等物质的量反向扩散并非在所有的气-液接触过程中都存在。如图 7-5 所示, 二元气体混合物(A+B)与某一液态溶剂(S)接触, 假定该溶剂能使气相中的 A 组分溶解但不能使 B 组分溶解, 并且该溶剂不会挥发至气相中。在相界面处 A 组分的不断溶解维持着其从该处向液相主体(向右)扩散所需要的浓度梯度。由于 B 组分不存在于液相中, 液相中当然就不存在 A、B 组分的反向扩散, 而是 A、S 组分的反向扩散。图 7-5 与图 7-3 的不同还不止于此。在相界面处, A

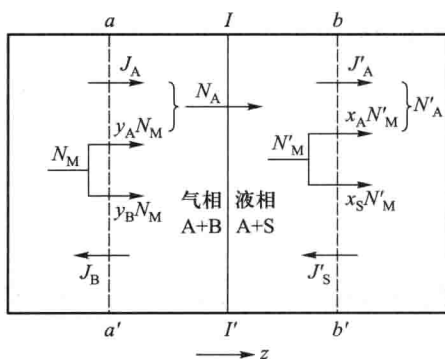


图 7-5 单向扩散

组分持续溶解而 S 组分不挥发, 这会在相界面处气相一侧留下“空穴”, 其左侧的气体要自动填补这些空穴。于是, 一股由 A 组分和 B 组分共同参与的气体流从气相主体“扑向”相界面, 称该现象为总体流动。通过分子扩散和总体流动达到相界面处的 A 组分, 将溶解于液相, 但由总体流动带到该处的 B 组分无从溶解, 只能在浓度梯度的作用下, 向左扩散, 返回气相主体。

至此, 可以来分析通过气相中一个固定截面的物质流了(参见图 7-5)。

- ① 在浓度梯度的作用下, A 组分以分子扩散从左向右通过, 其通量以  $J_A$  表示;
- ② 在浓度梯度的作用下, B 组分以分子扩散从右向左通过, 其通量以  $J_B$  表示;
- ③ 由总体流动形成的“气流”, 其通量为  $N_M$ , 其中包括 A 组分的物质流和 B 组分的物质流, 通量分别为  $y_A N_M$ 、 $y_B N_M$ ,  $y_A$ 、 $y_B$  分别为该截面处 A、B 组分的摩尔分数。

可见, 某一个组分通过某个截面的传质通量来自于两方面的贡献: 一是分子扩散; 二是总体流动。对图 7-5 中的 A 组分来说, 二者方向相同; 但对于 B 组分来说, 二者方向相反。因 B 组分不溶于液相, 故它通过相界面的传质通量为 0, 所以定态时 B 组分通过气相中各截面的传质通量(净的迁移量)均为 0。于是, 气相中 B 组分是“绝对静止”的, 只有 A 组分进行着  $z$  方向上的物质迁移, 故称这种传质过程为单向扩散。

如何求 A 组分单向扩散时的传质通量? 参见图 7-5, 从前面的分析可知, A 组分通过气相中某个截面的传质通量可写为

$$N_A = J_A + y_A N_M \quad (7-9)$$