

8 气体吸收

8.1 概 述

在化学工业中，经常需将气体混合物中的各个组分加以分离，其目的是：

回收或捕获气体混合物中的有用物质，以制取产品；

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。

气体混合物的分离，总是根据混合物中各组分间某种物理和化学性质的差异而进行的。根据不同性质上的差异，可以开发出不同的分离方法。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达到分离的目的。

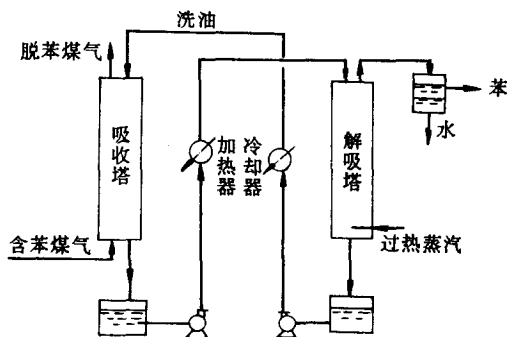


图 8-1 吸收与解吸流程

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）。

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气（约 $35\text{g}/\text{m}^3$ ）应予以分离回收。所用的吸收溶剂为该工艺生产过程的副产物，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。含苯煤气在常温下由底部进入吸收塔，洗油从塔顶淋入，塔内装有木栅等填充物。在煤气与洗油的接触过程中，煤气中的苯蒸气溶解于洗油，使塔顶离去的煤气苯含量降至某允许值（ $<2\text{g}/\text{m}^3$ ），而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能够再次使用（称溶剂的再生），在另一个称为解吸塔的设备中进行与吸收相反的操作——解吸。为此，可先将富油预热至 170°C 左右由解吸塔顶淋下，塔底通入过热水蒸气。洗油中的苯在高温下逸出而被水蒸气带走，经冷凝分层将水除去，最终可得苯类液体（粗苯），而脱除溶质的洗油（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，采用吸收操作实现气体混合物的分离必须解决下列问题：

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；

提供适当的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（吸收）或相反（解吸）；

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 吸收操作是气液两相之间的接触传质过程，吸收操作的成功与否在很大程度上决定于溶剂的性质，特别是溶剂与气体混合物之间的相平衡关系。根据物理化学中有关相平衡的知识可知，评价溶剂优劣的主要依据应包括以下几点。

(1) 溶剂应对混合气中被分离组分（下称溶质）有较大的溶解度，或者说在一定的温度与浓度下，溶质的平衡分压要低。这样，从平衡角度来说，处理一定量混合气体所需的溶剂量较少，气体中溶质的极限残余浓度亦可降低；就过程速率而言，溶质平衡分压低，过程推动力大，传质速率快，所需设备的尺寸小。

(2) 溶剂对混合气体中其它组分的溶解度要小，即溶剂应具有较高的选择性。如果溶剂的选择性不高，它将同时吸收气体混合物中的其它组分，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为完全的分离。

(3) 溶质在溶剂中的溶解度应对温度的变化比较敏感，即不仅在低温下溶解度要大，平衡分压要小，而且随温度升高，溶解度应迅速下降，平衡分压应迅速上升。这样，被吸收的气体容易解吸，溶剂再生方便。

(4) 溶剂的蒸气压要低，以减少吸收和再生过程中溶剂的挥发损失。

除上述诸点以外，溶剂还应满足：

(5) 溶剂应有较好的化学稳定性，以免使用过程中发生变质；

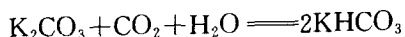
(6) 溶剂应有较低的粘度，且在吸收过程中不易产生泡沫，以实现吸收塔内良好的气液接触和塔顶的气液分离。必要时，可在溶剂中加入少量消泡剂；

(7) 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，以便作出经济、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。在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。利用适当的化学反应，可大幅度地提高溶剂对气体的吸收能力。例如， CO_2 在水中的溶解度甚低，但若以 K_2CO_3 水溶液吸收 CO_2 时，则在液相中发生下列反应：



从而使 K_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必定赋予吸收操作以高度选择性。可见，利用化学反应大大扩展了吸收操作的应用范围，此种利用化学反应而实现吸收的操作称为化学吸收。

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，因生成 Na_2CO_3 而不易再生，势必消耗大量 NaOH 。因此，只有当气体中 CO_2 含量甚低，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另当别论。

(2) 较高的反应速率 若所用的化学反应其速度较慢，则应研究加入适当的催化剂以加快反应速率。

吸收操作的经济性 吸收的操作费用主要包括：

气、液两相流经吸收设备的能量消耗；

溶剂的挥发损失和变质损失；

溶剂的再生费用，即解吸操作费。

此三者中尤其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，其中升温与吹气特别是升温与吹气同时使用最为常见。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。同样，若溶剂的溶解能力对温度变化不敏感，所需解吸温度较高，溶剂再生的能耗也将增大。

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，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。

在图 8-2a 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，在每一板上与溶剂接触，其中可溶组分被部分地溶解。在此类设备中，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，其可溶组分的浓度则阶跃式地升高。但是，在级式接触过程中所进行的吸收过程仍可不随时间而变，为定态连续过程。

在图 8-2b 所示设备中，液体呈膜状沿壁流下，此为湿壁塔或降膜塔。更常见的是在塔内充以诸如瓷环之类的填料，液体自塔顶均匀淋下并沿填料表面下流，气体通过填料间的空隙上升与液体作连续的逆流接触。在这种设备

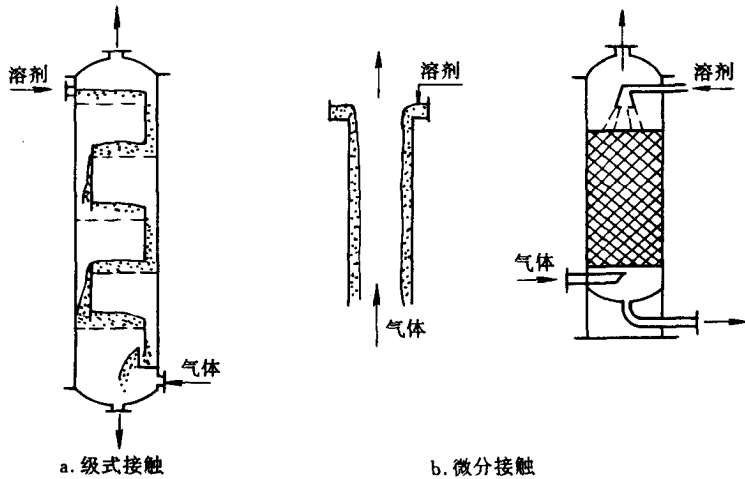


图 8-2 两类吸收设备

中，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不仅用于气体吸收，同样也用于液体精馏、萃取等其它传质单元操作。两类设备可采用完全不同的计算方法。本书将以气体吸收为例说明微分接触设备的计算方法，而以精馏、萃取为例叙述级式接触的计算方法，并在气液传质设备一章中扼要说明两种方法之间的关系。

定态和非定态操作 上述两种不同接触方式的传质设备中所进行的吸收或其它传质过程可以是定态的连续过程，即设备内的过程参数都不随时间而变；也可以是非定态的，即间歇操作或脉冲式的操作。以下除特别说明外，均指连续定态操作。

本章所作的基本假定 为便于说明问题，本章讨论的气体吸收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，因而可视为一个惰性组分。

(2) 溶剂的蒸气压很低，其挥发损失可以忽略，即气体中不含溶剂蒸气。

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。

8.2 气液相平衡

8.1 节中图 8-2b 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，不难看出其间的异同：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，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。

8.2.1 平衡溶解度

在一定温度下气液两相长期或充分接触后，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。此相平衡关系可以用不同的方式表示。

溶解度曲线 气液两相处于平衡状态时，溶质在液相中的含量称为溶解度，它与温度、溶质在气相中的分压有关。若在一定温度下，将平衡时溶质在气相中的分压 p_e 与液相中的摩尔分数 x 相关联，即得溶解度曲线。图 8-3 为不同温度下氨在水中的溶解度曲线。从此图可以看出，温度升高，气体的溶解度降低。

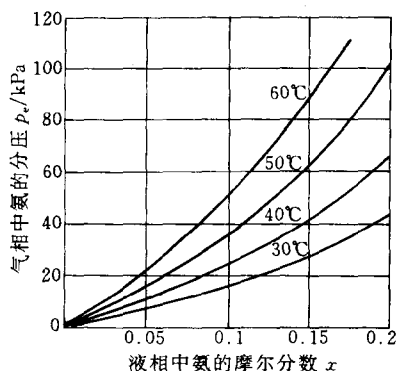


图 8-3 氨在水中的平衡溶解度

溶解度及溶质在气液相中的组成也可用其它单位表示。例如，以摩尔分数 y 或 x 表示，以及物质的量浓度 c (简称浓度，其单位为 kmol/m^3)。图 8-4 为 SO_2 在 101.3kPa 下的溶解度曲线，图中气、液两相中的溶质含量分别以摩尔分数 y 、 x 表示。

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 0.5MPa ，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数 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 - x 溶解度曲线的位置不同。

以分压表示的溶解度曲线直接反映了相平衡的本质，可直截了当地用以思考和分析问题；而以摩尔分数 x 与 y 表示的相平衡关系，则可方便地与物料衡算等其它关系式一起对整个吸收过程进行数学描述。

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曲线，此时溶解度与气相的平衡分压 p_e 之间服从亨利定律，即

$$p_e = Ex \quad (8-1)$$

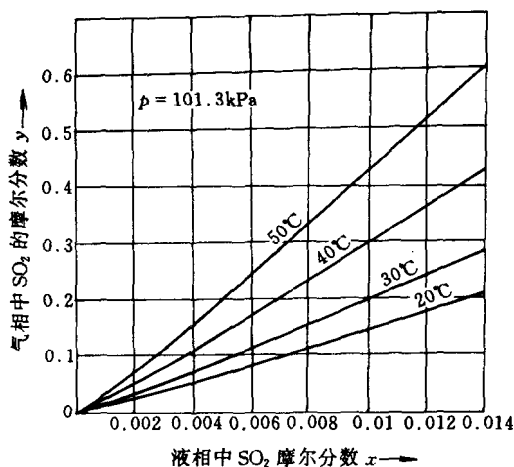


图 8-4 101.3kPa 下 SO₂ 在水中的溶解度

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 —— 总压；

c_M —— 混合液的总浓度， kmol/m^3 。

溶液中溶质的浓度 c 与摩尔分数 x 的关系为

$$c = c_M x \quad (8-6)$$

溶液的总浓度 c_M 可用 1m^3 溶液为基准来计算，即

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

式中 ρ_m —— 混合液的平均密度， kg/m^3 ；

M_m —— 混合液的平均摩尔质量， kg/kmol 。

对稀溶液，式 (8-7) 可近似为 $c_M \approx \rho_s / M_s$ ，其中 ρ_s 、 M_s 分别为溶剂的密度和摩尔质量。将此式代入式 (8-5) 可得

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

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^[1,2,3]。必须注意，手册中气液两相含量常使用各种不同的单位，亨利常数的数值与单位也不同。

当以其它单位表示可溶组分（溶质）在两相中的浓度时，亨利定律也可表示为

$$p_e = Hc \quad (8-2)$$

$$y_e = mx \quad (8-3)$$

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。这些常数的数值越小，表明可溶组分的溶解度越大，或者说溶剂的溶解能力越大。以上三式所用单位各不相同，但在稀溶液范围内可将溶解度曲线视为直线这一点则是共同的。

比较式 (8-1) ~ (8-3) 不难

在较宽的含量范围内，溶质在两相中含量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。有时在有限的含量范围内，溶解度曲线也可近似取为直线，但此直线一般未必通过原点。

例 8-1 相平衡曲线的求取

在总压为 101.3kPa 和 202.6kPa 下，根据 20℃ 的 SO₂-水的气液平衡数据绘出以摩尔分数表示的气、液相平衡曲线，并计算气相组成 $y=0.02$ 时，两种不同总压下的平衡液相组成。

解：(1) 20℃ 下 SO₂-水的气液平衡数据取自数据手册^[1] 列于附表第 1、2 列。

例 8-1 附表 20℃ 下 SO₂-水平衡数据

$a/(g/100g)$	p_e/kPa	液相摩尔分数 x	气相摩尔分数 y_e	
			$p=101.3kPa$	$p=202.6kPa$
0.02	0.0666	5.62×10^{-5}	6.58×10^{-4}	3.29×10^{-4}
0.05	0.1600	1.41×10^{-4}	1.58×10^{-3}	0.74×10^{-3}
0.10	0.4270	2.81×10^{-4}	4.21×10^{-3}	2.10×10^{-3}
0.20	1.133	5.62×10^{-4}	11.2×10^{-3}	5.60×10^{-3}
0.30	1.879	8.43×10^{-4}	18.6×10^{-3}	9.30×10^{-3}
0.50	3.466	1.40×10^{-3}	34.2×10^{-3}	17.1×10^{-3}
1.00	7.864	2.81×10^{-3}	77.6×10^{-3}	38.8×10^{-3}

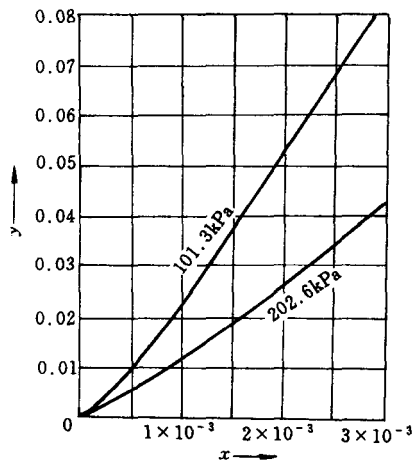
设 100g 水中溶解的 SO₂ 克数为 a 则溶液中 SO₂ 的摩尔分数 x 为

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

按此式将附表第 1 列的溶解度换算成摩尔分数 x 列入附表第 3 列。气相摩尔分数

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

在 $p=101.3kPa$ 及 $202.6kPa$ 下，将附表中 p_e 根据上式换算成 y_e 列入第 4、5 列。根据气、液平衡组成 y_e-x 作图，即得 20℃ 下 SO₂-水的平衡曲线，如图 8-5 所示。



(2) 当混合气中 SO₂ 的摩尔分数 图 8-5 20℃ 下 SO₂-水的相平衡曲线

$y=0.02$ 时, 可由图 8-5 平衡曲线查得液相的平衡组成为

$$p=101.3\text{kPa} \quad x_e=0.930 \times 10^{-3}$$

$$p=202.6\text{kPa} \quad x_e=1.65 \times 10^{-3}$$

由本例可知, 总压 p 的变化将改变 $y-x$ 平衡曲线的位置。这是由于对指定气相组成 y , 总压增加使 SO_2 分压增大, 液相组成 x 也随之增大。

8.2.2 相平衡与吸收过程的关系

判别过程的方向 设在 101.3kPa 、 20C 下稀氨水的相平衡方程为 $y_e=$

$0.94x$, 使含氨摩尔分数 10% 的混合气与 $x=0.05$ 的氨水接触 (图 8-6a)。因实际气相摩尔分数 y 大于与实际溶液摩尔分数 x 成平衡的气相摩尔分数 $y_e=0.047$, 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。

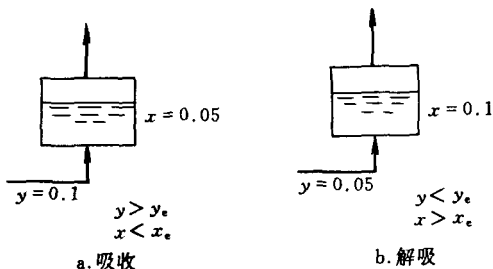


图 8-6 判别过程的方向

同样, 此吸收过程也可理解为实际液相摩尔分数 x 小于与实际气相摩尔分数 y 成平衡的液相摩尔分数 $x_e=y/m=0.106$ 故两相接触时部分氨自气相转入液相。

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

指明过程的极限 今将溶质摩尔分数为 y_1 的混合气送入某吸收塔的底部, 溶剂自塔顶淋入作逆流吸收 (图 8-7a), 若减少淋下的吸收溶剂量, 则溶剂在塔底出口的摩尔分数 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, 其极限是气相摩尔分数 y_1 的平衡组成 x_{1e} , 即

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

反之, 当吸收剂用量很大而气体流量较小时, 即使在无限高的塔内进行逆流吸收 (图 8-7b) 出口气体的溶质含量也不会低于某一平衡含量 y_{2e} , 即

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

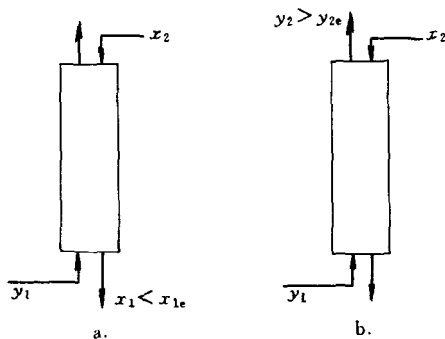


图 8-7 吸收过程的极限

由此可见，相平衡关系限制了吸收溶剂离塔时的最高含量和气体混合物离塔时的最低含量。

计算过程的推动力 平衡是过程的极限，只有不平衡的两相互接触才会发生气体的吸收或解吸。实际含量偏离平衡含量越远，过程的推动力越大，过程的速率也越快。在吸收过程中，通常以实际含量与平衡含量的偏离程度来表示吸收的推动力。

图 8-8 为吸收塔的某一截面，该处气相溶质摩尔分数为 y ，液相溶质摩尔分数为 x 。在相平衡曲线上，该截面的两相实际含量如点 A 所示。显然，由于相平衡关系的存在，气液两相间的吸收推动力并非 $(y-x)$ ，而可以分别用 $(y-y_e)$ 或 (x_e-x) 表示。 $(y-y_e)$ 称为以气相摩尔分数差表示的吸收推动力， (x_e-x) 则称为以液相摩尔分数差表示的吸收推动力。

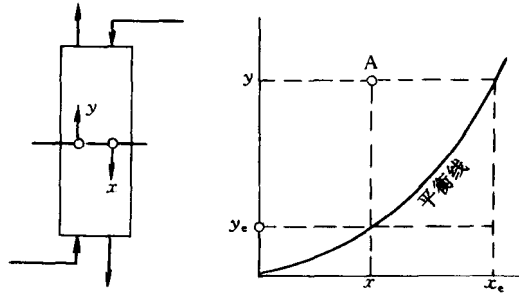


图 8-8 吸收推动力

8.3 扩散和单相传质

在分析任一化工过程时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 8.2 中作了讨论。本节将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：

溶质由气相主体传递到两相界面，即气相内的物质传递；

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；

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。因此，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，总过程速率将由两个单相即气相与液相内的传质速率所决定。

无论气相或液相，物质传递的机理包括以下两种。

(1) 分子扩散 分子扩散类似于传热中的热传导，是分子微观运动的宏观统计结果。混合物中存在温度梯度、压强梯度及浓度梯度都会产生分子扩散，本章仅讨论吸收及常见传质过程中因浓度差而造成的分子扩散速率。

(2) 对流传质 在流动的流体中不仅有分子扩散，而且流体的宏观流动

也将导致物质的传递，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。

工业吸收过程多数是定态过程，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。

8.3.1 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物质的量，称为扩散速率， $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ；

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 ；

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

式 (8-9) 称为费克定律，其形式与牛顿粘性定律、傅立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（对气相也可说总压）各处相等即 $c_M = c_A + c_B = \text{常数}$ 的前提下，下式成立

$$\frac{dc_A}{dz} = -\frac{dc_B}{dz} \quad (8-10)$$

因此，在双组分混合物内，产生物质 A 的扩散流 J_A 的同时，必伴有方向相反的物质 B 的扩散流 J_B 。由费克定律，此扩散流可表示为

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

对双组分混合物

$$D_{AB} = D_{BA} = D \quad (8-12)$$

即在同一物系中，组分 A 在 B 中的扩散系数等于组分 B 在 A 中的扩散系数。于是，将式 (8-10) 代入式 (8-11) 可得

$$J_A = -J_B \quad (8-13)$$

式 (8-13) 表明，组分 B 的扩散流 J_B 与组分 A 的扩散流 J_A 大小相等，方向相反。

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，气层内总压各处相等。组分 A 在界面及相距界面 δ 处的气相主体中的浓度分别为 c_{A_i} 和 c_A ，则如图 8-9 所示，组分 B 在此两处相应的浓度必为

$$c_{B_i} = c_M - c_{A_i}; \quad c_B = c_M - c_A$$

因气相主体与界面间存在着浓度差, $c_A > c_{Ai}$, 组分 A 将以 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。

但须注意, 由于 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。显然, 只有当液相能以同一速率向界面供应组分 B 时, 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 , 且由于

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

在扩散方向上将没有流体的宏观流动, 即通过断面 PQ 的净物质质量为零, 这种现象称为等分子反向扩散。可见, 等分子反向扩散的前提是界面能等速率地向气相提供组分 B。

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 为被吸收组分, B 为惰性组分, 液相不存在物质 B, 不可能向界面提供组分 B。因此, 吸收过程所发生的是组分 A 的单向扩散, 而不是等分子反向扩散。

在上述吸收过程中, 组分 A 不断被界面液体吸收, 组分 B 则被界面阻留, 故组分 B 在界面处的浓度高于气相主体。这样, 尽管液相不能向界面提供组分 B, 组分 B 的反向扩散流依然存在。组分 A 被液体吸收及组分 B 的反向扩散, 都将导致界面处气体总压降低, 使气相主体与界面之间产生微小压差。这一压差必定促使混合气体向界面流动, 此流动称为主体流动。

主体流动不同于扩散流。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。主体流动系宏观运动, 它同时携带组分 A 与 B 流向界面。在定态条件下, 主体流动所带组分 B 的量必恰好等于组分 B 的反向扩散, 以使 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, 但由于主体流动的存在, 组分 B 仍有反向扩散且 c_{Bi} 仍可保持定态。因气相主体与界面间的微小压差便足以造成必要的主体流动, 因此气相各处的总压仍可认为基本上是相等的, 即 $J_A = -J_B$ 的前提依然成立。

以上说明了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, 都必然出现主体流动。

分子扩散的速率方程 组分 A 因分子扩散和主体流动而造成的传递速

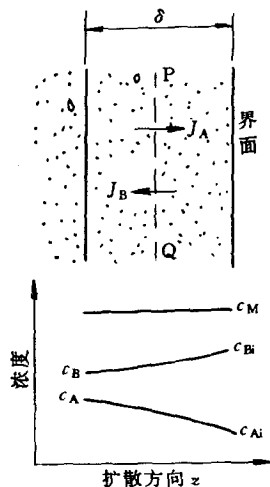


图 8-9 分子的扩散

率 N_A 可由物料衡算及费克定律推出。由上述可知，通过任一与气液界面平行的静止平面 PQ 一般存在着三个物流：两个扩散流 J_A 、 J_B ，及一个主体流动 N_M (图 8-10)。设通过静止考察平面 PQ 的净物流为 N 对平面 PQ 作总物料衡算可得

$$N = N_M + J_A + J_B$$

此式表明净物流 $N/\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 为上述三股物流的总和。因 $J_A = -J_B$ ，故通过任一平面的净物流为

$$N = N_M \quad (8-14)$$

由式 (8-14) 可以看出，尽管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。

同样，在平面 PQ 处对组分 A 作物料衡算可得

$$N_A = J_A + N_M \frac{c_A}{c_M}$$

此式表明在扩散方向上组分 A 的传递速率 N_A 为扩散流 J_A 与主体流动在单位时间通过单位面积所携带的组分 A 量 $N_M (c_A/c_M)$ 之和。因 $N_M = N$ ，上式可写成

$$N_A = J_A + N \frac{c_A}{c_M} \quad (8-15)$$

一般地说，对双组分物系，净物流速率 N 既包括组分 A 也包括组分 B，即

$$N = N_A + N_B$$

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引起的一种伴生流动，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) 称为组分 A 的分子扩散速率方程。

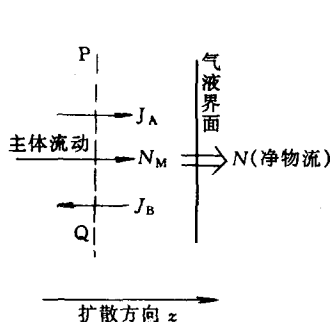


图 8-10 主体流动与扩散流

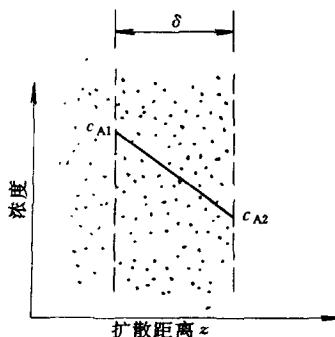


图 8-11 等分子反向扩散

分子扩散速率的积分式 上述分子扩散速率微分式中包含 N_A 和 N_B 两个未知数，只有已知 N_B 和 N_A 之间的关系时，才能积分求解 N_A 。以下是常见的两种情况。

(1) 等分子反向扩散 在扩散方向 z 上相距 δ 取两个平面，组分 A 在两平面处的浓度分别为 c_{A1} 与 c_{A2} (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，组分 A 通过静止流体层内任一平面的传递速率 N_A 为一常数，故上式积分可得

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

式 (8-17) 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，组分的浓度与分压的关系为

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT} \quad (8-18)$$

将式 (8-18) 代入式 (8-17) 得

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

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 $N_B = 0$ ，式 (8-16) 可写为

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

同样，在定态条件下 N_A 为常数，将上式积分可得

$$N_A = \frac{D}{\delta} \frac{c_M}{c_{Bm}} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (8-20)$$

式中

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

为在静止流体层两侧组分 B 浓度的对数平均值，参见图 8-12。该图表示单向

扩散时, 组分 A 的浓度分布为一对数曲线。

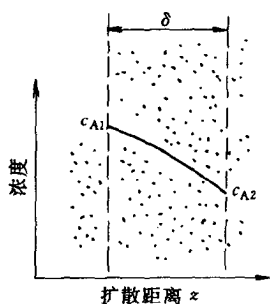


图 8-12 单向扩散

式(8-20)对气相和液相均适用, 气相扩散时, 混合物的总浓度 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} 为图示两平面处 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 (c_M/c_{Bm}) 或 (p/p_{Bm}) 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。

8.3.2 扩散系数

扩散系数是物质的一种传递性质, 其值受温度、压力和混合物中组分含量的影响, 同一组分在不同的混合物中其扩散系数也不一样。在需要确切了解某一物系的扩散系数时, 一般应通过实验测定。常见物质的扩散系数可在手册中查到, 某些计算扩散系数的半经验公式也可用来作大致的估计^[4]。

组分在气体中的扩散系数 若将气体混合物的分子视作性质相同的弹性小球, 分子热运动使这些小球相互间无规则碰撞, 此外不再考虑其它的作用力。在此简化条件下, 经分子运动论的理论推导与实验修正, 获得如下计算气体扩散系数的半经验式

$$D = \frac{1.517T^{1.81}(1/M_A + 1/M_B)^{0.5}}{p(T_{CA}T_{CB})^{0.1405}(V_{CA}^{0.4} + V_{CB}^{0.4})^2} \quad (8-23)$$

式中 D —— 气体的扩散系数, cm^2/s ;

T —— 绝对温度, K;

M_A 、 M_B —— 组分 A、B 的摩尔质量, kg/kmol ;

p —— 总压, kPa;

T_{CA} 、 T_{CB} —— 组分 A、B 的临界温度, K;

V_{CA} 、 V_{CB} —— 组分 A、B 的临界体积, cm^3/mol 。

物质的临界温度和临界体积可在一般理化手册中查到。当 $p < 0.5\text{MPa}$ 时, 扩散系数的数值与组分 A 的浓度无关, 此时根据上式可较准确地估计气体的扩散系数 D 。

由式(8-23) 不难推出扩散系数与温度、压强的关系为

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.81} \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (8-24)$$

式中 D_0 为 T_0, p_0 状态下的扩散系数。温度升高, 分子动能较大; 压强降低, 分子间距加大, 两者均使扩散系数增加。几种物质在空气中的扩散系数列于表 8-1。

表 8-1 气体的扩散系数 (101.3kPa)

物系	温度/K	扩散系数/ (cm^2/s)	物系	温度/K	扩散系数/ (cm^2/s)
空气-氨	273	0.198	空气-水	298	0.260
空气-苯	298	0.0962	氢-氨	293	0.849
空气-二氧化碳	273	0.136	氢-氧	273	0.697
空气-二硫化碳	273	0.0883	氮-氨	293	0.241
空气-氯	273	0.124	氮-乙烯	298	0.163
空气-乙醇	298	0.132	氮-氢	288	0.743
空气-乙醚	293	0.0896	氮-氧	273	0.181
空气-甲醇	298	0.162	氧-氨	293	0.253
空气-汞	614	0.473	氧-苯	293	0.0939
空气-氧	273	0.175	氧-乙烯	293	0.182
空气-二氧化硫	273	0.122			

例 8-2 气相扩散系数的测定

在图 8-13 所示的垂直细管中盛有待测组分的液体, 该组分通过静止气层 z 扩散至管口被另一股气流 B 带走。紧贴液面上方组分 A 的分压为液体 A 在一定温度下的饱和蒸气压, 管口处 A 的分压可视为零。组分 A 的汽化使扩散距离 z 不断增加, 记录时间 τ 与 z 的关系即可计算 A 在 B 中的扩散系数。

在 101.3kPa、48°C 下测定 CCl_4 在空气中的扩散系数, 记录的时间 τ 与距离 z 的关系见附表, 试求扩散系数。

例 8-2 附表

时间 τ/ks	距离 z/mm
0	10 (z_0)
9.34	20
24.9	30
46.7	40
74.8	50
109.0	60

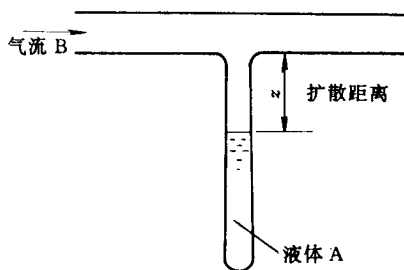


图 8-13 例 8-2 附图

解: CCl_4 通过静止气体层的扩散为单向扩散, 且为一非定态过程。但因扩散距离 z 的变化缓慢, 故可作为拟定态处理。此时式 (8-22) 可写成

$$N_A = \frac{p}{RT} \times \frac{D}{z} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \quad (\text{a})$$

设 A 为细管的截面积, ρ_L 为 CCl_4 液体密度, 在 $d\tau$ 时间内汽化的 CCl_4 量应等于 CCl_4 扩散出管口的量, 即

$$AN_A d\tau = \frac{\rho_L A dz}{M_A}$$

或

$$N_A = \frac{\rho_L}{M_A} \frac{dz}{d\tau} \quad (b)$$

因此, 可通过测量细管内液面下降的速率计算出扩散速率 N_A 。将式 (b) 代入式 (a) 并积分可得

$$\int_{z_0}^z \frac{\rho_L}{M_A} z dz = D \frac{p}{RT} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \int_0^\tau d\tau$$

$$z^2 = z_0^2 + B\tau$$

式中

$$B = \frac{2M_A}{\rho_L} \times \frac{Dp}{RT} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}$$

现以时间 τ 为横坐标, z^2 为纵坐标将实验数据作图 (见图 8-14), 并以最小二乘法求得直线的斜率为

$$B = 3.21 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$$

在 321K、101.3kPa 下查得 CCl_4 的饱和蒸气压 $p_{A1} = 37.6\text{kPa}$, 密度 $\rho_L = 1540\text{kg}/\text{m}^3$, 并根据已知条件求得

$$p_{B1} = p - p_{A1} = 101.3 - 37.6 = 63.7\text{kPa}$$

$$p_{B2} = 101.3\text{kPa}, \quad M_A = 154\text{kg}/\text{kmol}$$

$$R = 8.31\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

于是, 所求扩散系数为

$$D = B \frac{\rho_L RT}{2M_A p} \times \frac{1}{\ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}} = \frac{3.21 \times 10^{-3} \times 1540 \times 8.31 \times 321}{2 \times 154 \times 101.3 \times \ln \frac{101.3}{63.7}} = 9.12 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$$

组分在液体中的扩散系数 组分在液体中的扩散系数比在气体中慢得多, 这是由于液体分子比较密集。一般说来, 气体的扩散系数约为液体的 10^5 倍, 但组分在液体中的浓度较气体大, 因此, 组分在气相中的扩散速率约为液相中的 100 倍。此外, 液体中组分的浓度对扩散系数有较显著的影响, 一般手册中所载的数据均为稀溶液中的扩散系数。

液体的扩散理论及实验均不及气体完善, 估计液体扩散系数的计算式也不及气体可靠。当扩散组分为低摩尔质量的非电解质, 其在稀溶液中的扩散系数可按下式估计

$$D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\alpha M_B)^{0.5} T}{\mu V_A^{0.6}} \quad (8-25)$$

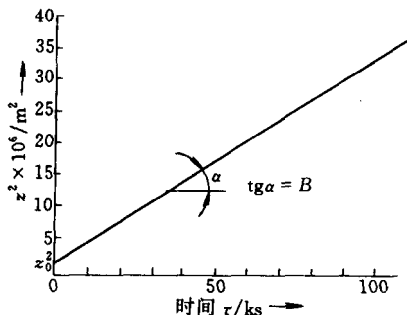


图 8-14 例 8-2 附图

式中 D_{AB} ——组分 A 在液体中的扩散系数， cm^2/s

T ——绝对温度，K；

μ ——溶液粘度， $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ；

M_B ——溶剂 B 的摩尔质量， kg/kmol ；

V_A ——组分 A 在常沸点下的摩尔体积， cm^3/mol 。可按纯液体在常沸点下的密度算出，也可用表 8-2 所列的原子体积相加求出，详见例 8-3 当溶剂为水时， V_A 取 $75.6\text{cm}^3/\text{mol}$ [5]。

α ——溶剂的缔合因子。某些溶剂的缔合因子为：水 $\alpha=2.6$ ；甲醇 $\alpha=1.9$ ；乙醇 $\alpha=1.5$ ；苯、乙醚等非缔合溶剂 $\alpha=1.0$ 。

式 (8-25) 的平均偏差对水溶液为 10%~15%，非水溶液约为 25%，建议使用的范围为 278~313K， $V_A < 500\text{cm}^3/\text{mol}$ 。

电解质（如 KCl）在溶液中将离解为离子，其扩散自然比分子扩散为快。

由式 (8-25) 可知液体的扩散系数与温度、粘度的关系为

$$D = D_0 \frac{T}{T_0} \times \frac{\mu_0}{\mu} \quad (8-26)$$

表 8-3 列出几种物质在液体中的扩散系数。

表 8-2 几种物质的原子体积

元 素	原子体积/(cm^3/mol)	元 素	原子体积/(cm^3/mol)
碳	14.8	氧	7.4
氢	3.7	氧(在甲酯中)	9.1
溴	27.0	氧(在甲醚中)	9.9
碘	37.0	氧(在高级酯、高级醚中)	11.0
氯(R-Cl)	21.6	氧(在酸中)	12.0
氯(R-CHCl-R)	24.6	硫	25.6
氮	15.6	苯环:减去	15
氮(在伯胺中)	10.5	萘环:减去	30
氮(在仲胺中)	12.0		

表 8-3 液体中扩散系数 D_{AB}

物系 A-B	温度/ K	$c_A/(\text{kmol}/\text{m}^3)$	$10^5 \times D_{AB}/(\text{cm}^2/\text{s})$	物系 A-B	温度/ K	$c_A/(\text{kmol}/\text{m}^3)$	$10^5 \times D_{AB}/(\text{cm}^2/\text{s})$
氯-水	289	0.12	1.26	氯化氢-水	273	9	2.7
氨-水	278	3.5	1.24		273	2	1.8
	288	1.0	1.77	乙醇-水	283	3.75	0.50
二氧化碳-水	283	0	1.46		283	0.05	0.83
	293	0	1.77	二氧化碳-乙醇	290	0	3.2

例 8-3 乙醇在水中扩散系数的估算

某乙醇-水稀溶液含乙醇 $0.05\text{kmol}/\text{m}^3$ ，10℃时溶液的粘度为 $1.45\text{mPa} \cdot \text{s}$ ，