



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



化工原理 (第二版) 下册

天津大学化工学院

柴诚敬 主编

贾绍义 张凤宝 夏清 张国亮 等编



高等教育出版社



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

化工原理

Huagong Yuanli

(第二版)

下 册



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容提要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。全书以传递过程的理论和处理工程问题的方法论为两条主线,重点介绍化工单元操作的基本原理、过程计算、典型设备及其强化。全书共十二章,分上、下两册出版。上册除绪论和附录外,包括流体流动、流体输送机械、非均相混合物分离及固体流态化、液体搅拌、传热及蒸发;下册包括传质与分离过程概论、气体吸收、蒸馏、液-液萃取和液-固浸取、固体物料的干燥、其他分离方法。每章均有学习指导、例题、习题与思考题。

本书专业适用面宽,可供高等院校化工、石油、生物、制药、食品、环境、材料等有关专业使用,也可供有关部门从事科研、设计、管理及生产等工作的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工原理.下册/柴诚敬主编;贾绍义等编.—2版.
北京:高等教育出版社,2010.6
ISBN 978-7-04-029735-5

I. ①化… II. ①柴…②贾… 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(2010)第 055448 号

策划编辑 翟 怡 责任编辑 刘 佳 封面设计 于 涛 责任绘图 杜晓丹
版式设计 王 莹 责任校对 王效珍 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

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 化学工业出版社印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 20.5
字 数 500 000

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.landracom.com>
<http://www.landracom.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2006 年 1 月第 1 版
2010 年 6 月第 2 版
印 次 2010 年 6 月第 1 次印刷
定 价 29.00 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 29735-00

目 录

第七章 传质与分离过程概论	1	8.5.2 吸收系数的经验公式	57
7.1 概述	1	8.5.3 吸收系数的量纲为一数群关联式	58
7.1.1 传质与分离方法	1	8.6 其他吸收与解吸	62
7.1.2 相组成的表示方法	4	8.6.1 高组成气体吸收	62
7.2 质量传递的方式与描述	6	8.6.2 化学吸收	64
7.2.1 分子传质(扩散)	6	8.6.3 解吸	65
7.2.2 对流传质	15	8.7 填料塔	68
7.2.3 相际间的传质	16	8.7.1 塔填料	68
7.3 传质设备简介	19	8.7.2 填料塔的流程力学性能与操作特性	73
7.3.1 传质设备的分类与性能要求	19	8.7.3 填料塔的内件	79
7.3.2 典型的传质设备	20	习题	81
7.4 分离过程的研究重点	22	思考题	83
习题	22	本章主要符号说明	84
思考题	23	第九章 蒸馏	86
本章主要符号说明	23	9.1 概述	86
第八章 气体吸收	24	9.2 两组分溶液的气液平衡	88
8.1 概述	24	9.2.1 两组分理想物系的气液平衡	88
8.1.1 气体吸收过程与流程	24	9.2.2 两组分非理想物系的气液相平衡	92
8.1.2 气体吸收的分类	26	9.2.3 气液相平衡的应用	94
8.1.3 吸收剂的选择	26	9.3 单级蒸馏过程	94
8.2 吸收过程的相平衡关系	27	9.3.1 平衡蒸馏	94
8.2.1 气体在液体中的溶解度	27	9.3.2 简单蒸馏	95
8.2.2 亨利定律	28	9.4 精馏——多级蒸馏过程	97
8.2.3 相平衡关系在吸收过程中的应用	31	9.4.1 精馏原理	97
8.3 吸收过程的速率关系	33	9.4.2 精馏操作流程	98
8.3.1 膜吸收速率方程	33	9.5 两组分连续精馏的计算	99
8.3.2 总吸收速率方程	34	9.5.1 理论板的概念和恒摩尔流假定	99
8.3.3 吸收速率方程小结	38	9.5.2 物料衡算与操作线方程	100
8.4 低组成气体吸收的计算	40	9.5.3 理论板层数的计算	105
8.4.1 物料衡算与操作线方程	40	9.5.4 回流比的影响及选择	109
8.4.2 吸收剂用量的确定	41	9.5.5 简捷法求理论板层数	113
8.4.3 塔径的计算	43	9.5.6 几种特殊情况理论板层数的计算	114
8.4.4 吸收塔有效高度的计算	44	9.5.7 连续精馏装置的热量衡算与精馏	
8.5 吸收系数	56		
8.5.1 吸收系数的测定	56		

过程的节能	119	10.5.1 超临界流体萃取	198
9.5.8 精馏过程的操作型计算和调节	121	10.5.2 液膜萃取	202
9.6 间歇精馏	123	10.5.3 回流萃取	203
9.6.1 回流比恒定时的间歇精馏	123	10.5.4 化学萃取	204
9.6.2 馏出液组成恒定时的间歇精馏	125	10.6 液-固浸取	207
9.7 特殊精馏	128	10.6.1 液-固浸取概述	207
9.7.1 共沸精馏	129	10.6.2 浸取过程中的平衡关系	208
9.7.2 萃取精馏	129	10.6.3 单级浸取	209
9.7.3 盐效应精馏	130	10.6.4 多级逆流浸取	210
9.8 多组分精馏概述	131	10.6.5 浸取设备	212
9.8.1 流程方案的选择	131	习题	214
9.8.2 多组分物系的气液平衡	132	思考题	216
9.8.3 物料衡算及关键组分	136	本章主要符号说明	217
9.8.4 简捷法确定理论板层数	138	第十一章 固体物料的干燥	219
9.9 板式塔	140	11.1 湿空气的性质及湿度图	220
9.9.1 塔板的类型及性能评价	140	11.1.1 湿空气的性质	220
9.9.2 塔高和塔径的计算	143	11.1.2 湿空气的 $H-I$ 图	226
9.9.3 塔板的结构	150	11.2 干燥过程的物料衡算与热量 衡算	230
9.9.4 板式塔的流体力学性能和操作 特性	152	11.2.1 湿物料的性质	230
习题	156	11.2.2 干燥过程的物料衡算与热量 衡算	231
思考题	158	11.2.3 空气通过干燥器时的状态变化	234
本章主要符号说明	159	11.2.4 干燥系统的热效率	236
第十章 液-液萃取和液-固浸取	161	11.3 干燥速率与干燥时间	240
10.1 液-液萃取概述	161	11.3.1 物料中水分的性质	240
10.2 液-液相平衡	163	11.3.2 恒定干燥条件下干燥时间的 计算	242
10.2.1 三角形坐标图及杠杆规则	163	11.3.3 变动条件下的干燥过程	249
10.2.2 三角形相图	165	11.4 真空冷冻干燥	249
10.2.3 萃取剂的选择	168	11.4.1 真空冷冻干燥原理	249
10.3 液-液萃取过程的计算	170	11.4.2 冷冻干燥过程	250
10.3.1 单级萃取的计算	170	11.4.3 冻干程序与冻干曲线	253
10.3.2 多级错流萃取的计算	174	11.5 干燥器	253
10.3.3 多级逆流萃取的计算	178	11.5.1 干燥器的主要型式	254
10.3.4 微分接触逆流萃取的计算	186	11.5.2 干燥器的设计	263
10.4 液-液萃取设备	190	11.6 增湿与减湿	269
10.4.1 萃取设备的传质特性	190	11.6.1 增湿与减湿过程的传热、传质 关系	269
10.4.2 萃取设备的基本要求与分类	191	11.6.2 空气调湿器与水冷却塔	272
10.4.3 萃取设备的主要类型	192		
10.4.4 萃取设备的选择	197		
10.5 其他萃取技术简介	198		

习题	273	12.3.1 吸附现象与吸附剂	297
思考题	274	12.3.2 吸附平衡与吸附速率	299
本章主要符号说明	275	12.3.3 工业吸附方法与设备	303
第十二章 其他分离方法	277	12.4 离子交换	306
12.1 结晶	277	12.4.1 离子交换原理与离子交换剂	306
12.1.1 结晶的基本概念	277	12.4.2 离子交换平衡与交换速率	308
12.1.2 相平衡与溶解度	278	12.4.3 工艺方法与设备	310
12.1.3 结晶机理与动力学	280	习题	310
12.1.4 工业结晶方法与设备	281	思考题	311
12.1.5 结晶过程的计算	284	本章主要符号说明	311
12.2 膜分离	285	附录	313
12.2.1 膜材料与膜组件	286	一、扩散系数	313
12.2.2 膜分离过程的传递现象	289	二、常用填料的特性参数	315
12.2.3 各种膜过程简介	294	三、塔板结构参数系列化标准(单溢流型)	316
12.3 吸附	297	参考书目	318

第七章

传质与分离过程概论

学习指导

一、学习目的

通过本章的学习,掌握传质与分离过程的基本概念和传质过程的基本计算方法,为以后各章传质单元操作过程的学习奠定基础。

二、学习要点

1. 应重点掌握的内容

传质与分离方法的类型与选择;相组成的表示方法;传质的方式与描述;相际间的对流传质模型——双膜模型;传质设备的基本类型和性能要求。

2. 应掌握的内容

相际间的对流传质模型——溶质渗透模型和表面更新模型。

3. 应注意的问题

分子传质与导热、对流传质与对流传热具有类似性,在学习中应注意把握它们之间的类似性,以便于理解和记忆。学习分子传质问题的求解时,不要机械地记忆各过程的求解结果,应注意把握求解的思路和应用背景。

7.1 概 述

质量传递(简称传质)是自然界和工程技术领域普遍存在的现象,它与动量传递、热量传递一起构成了化工过程中最基本的三种传递过程,简称为“三传”。质量传递可以在一相内进行,也可在相际间进行。质量传递的起因是系统内存在化学势的差异,这种化学势的差异可由浓度、温度、压力或外加电磁场等引起。在化工、石油、生物、制药、食品等工业过程中,质量传递是均相混合物分离的物理基础,同时,也是反应过程中几种反应物互相接触及反应产物分离的基本依据。

在近代工业的发展中,传质与分离过程起到了特别重要的作用。从航天飞机到核潜艇的制造,从绿色食品到珍贵药品的生产,从生物化工到环境保护,从燃料油、润滑油到各种石油化工原料的提取,都离不开对均相混合物的分离。

7.1.1 传质与分离方法

依据分离原理的不同,传质与分离过程可分为平衡分离和速率分离两大类。

一、平衡分离过程

平衡分离过程系借助分离媒介(如热能、溶剂、吸附剂等)使均相混合物系统变为两相体系,

再以混合物中各组分在处于平衡的两相中分配关系的差异为依据而实现分离。因此,平衡分离属于相际传质过程。图 7-1 所示为几种相际传质过程的示意图,主要分为如下几种类型。

1. 气液传质过程

气液传质过程是指物质在气、液两相间的转移,它主要包括气体的吸收(或脱吸)、气体的增湿(或减湿)、液体的蒸馏(或精馏)等单元操作过程,如图 7-1 中(a)、(b)、(c)所示。其中,蒸馏操作的气相是由液相经过汽化而得。

2. 液液传质过程

液液传质过程是指物质在两个不互溶的液相间的转移,它主要包括液体的萃取等单元操作过程,如图 7-1 中(d)所示。

3. 液固传质过程

液固传质过程是指物质在液、固两相间的转移,它主要包括结晶(或溶解)、液体吸附(或脱附)、浸取等单元操作过程,如图 7-1 中(e)、(f)、(g)所示。

4. 气固传质过程

气固传质过程是指物质在气、固两相间的转移,它主要包括气体吸附(或脱附)、固体干燥等单元操作过程,如图 7-1 中(f)、(h)所示。

应予指出,上述的固体干燥、气体的增湿或减湿、结晶等单元操作过程同时遵循热量传递和质量传递的规律,一般将其列入传质单元操作。

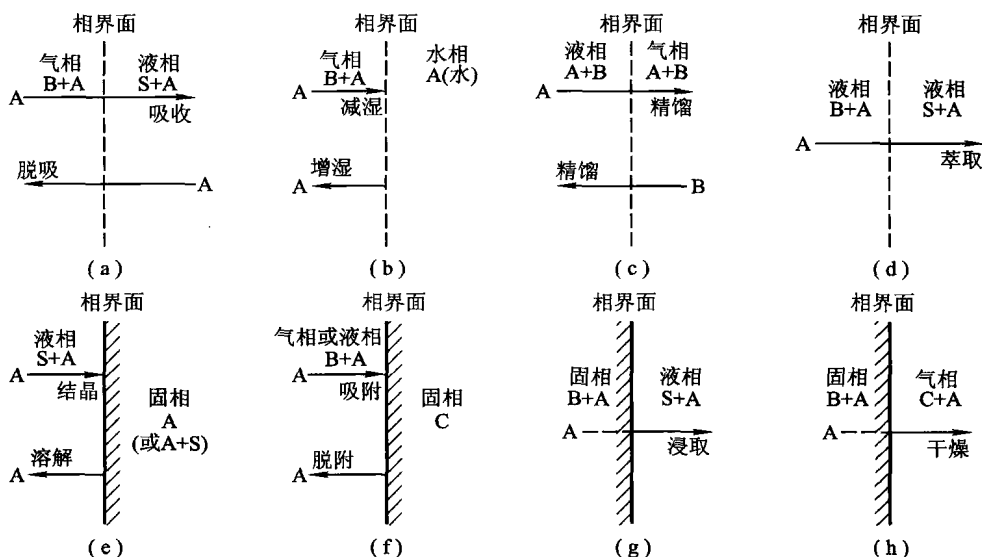


图 7-1 几种相际传质过程的示意图

在上述的平衡分离过程中, i 组分在互成平衡的两相中的组成关系常用相平衡常数(又称分配系数) K_i 来表示,即

$$K_i = y_i / x_i \quad (7-1)$$

式中 y_i 、 x_i 分别表示 i 组分在两相中的组成。 K_i 值的大小通常取决于物系特性及操作条件(如温度和压力等)。 i 和 j 两个组分的相平衡常数 K_i 和 K_j 之比称为分离因子 α_{ij} ,即

$$\alpha_{ij} = K_i / K_j \quad (7-2)$$

通常将 K 值大的当作分子,故 α_{ij} 一般大于 1。当 α_{ij} 偏离 1 时,便可采用平衡分离过程使均相混合物得以分离, α_{ij} 越大越容易分离。在某些传质单元操作中,分离因子又有专用名称,如蒸馏中称作相对挥发度,萃取中称作选择性系数等。

应予指出,相际传质过程的进行是以其达到相平衡为极限的,而两相平衡的建立往往需要经过相当长的接触时间。在实际操作中,相际的接触时间一般是有限的,某组分由一相迁移到另一相的量则由传质速率所决定。因此,在研究传质过程时,一般都要涉及两个主要问题,其一是相平衡,决定物质传递过程进行的极限,并为选择合适的分离方法提供依据;其二是传递速率,决定在一定接触时间内传递物质的量,并为传质设备的设计提供依据。只有将相际平衡与传递速率二者统一考虑,才能获得最佳工程效益。

二、速率分离过程

速率分离过程是指借助某种推动力(如压力差、温度差、电位差等)的作用,利用各组分扩散速率的差异而实现混合物分离的单元操作过程。这类过程的特点是所处理的物料和产品通常属于同一相态,仅有组成的差别。速率分离过程主要分为以下两类。

1. 膜分离

膜分离是指在选择性透过膜中,利用各组分扩散速率的差异而实现混合物分离的单元操作过程,它主要包括超滤、反渗透、渗析和电渗析等。

2. 场分离

场分离是指在外场(如电场、磁场等)作用下,利用各组分扩散速度的差异而实现混合物分离的单元操作过程,它主要包括电泳、热扩散、高梯度磁场分离等。

应予指出,传质分离过程的能量消耗通常是构成单位产品成本的主要因素之一,因此降低传质与分离过程的能耗,受到全球性普遍重视。膜分离和场分离是一类新型的分离操作,由于其具有节约能耗,不破坏物料,不污染产品和环境等突出优点,在稀溶液、生化产品及其他热敏性物料分离方面,有着广阔的应用前景。

三、分离方法的选择

对于一种均相混合物,有时可采用不同的方法进行分离,选择分离方法时应考虑以下主要因素:

(1) 被分离物系的相态 通常,不同的分离方法适用于不同相态(气态、液态和固态)混合物的分离。譬如,吸收方法用于气体混合物的分离,萃取方法用于液体混合物的分离等,故选择分离方法时应考虑被分离物系的相态。

(2) 被分离物系的特性 被分离物系的特性通常是指热敏性、流动性、可燃性、挥发性及毒性等,这些特性对分离方法的选择往往具有决定性的作用。譬如,对热敏性(物料受热易分解、聚合或氧化等)物系的分离,不宜采用蒸馏方法等。

(3) 产品的质量要求 大多数化工产品都是经过分离过程获得的,产品的质量(包括纯度、外观等)通常与采用的分离方法密切相关。譬如,对某些沸点差较小而熔点差较大的物系,若采用精馏方法分离,一般很难获得高纯度的产品,而采用结晶方法分离,则可获得高纯度的产品。

(4) 经济程度 分离过程的经济程度主要取决于设备投资及操作费用等,选择分离方法时应予以充分考虑。譬如,对某些液体混合物的分离,采用精馏方法通常能耗高,操作费用较高。

应予以指出,选择分离方法除考虑上述的主要因素外,还应考虑场地和环境条件、环境保护的要求、可变因素(如原料组成、温度等)的影响。应根据具体条件,选择技术上先进,经济上合理,有利于可持续发展的最佳方案,以便充分调动有利因素,因地制宜,取得最大的经济效益和社会效益。

7.1.2 相组成的表示方法

对于各种传质与分离过程,为了分析问题与设计计算的方便,通常采用不同的组成表示方法,常用的有以下几种。

一、质量浓度与物质的量浓度

1. 质量浓度

单位体积混合物中某组分的质量称为该组分的质量浓度,以符号 ρ 表示,其定义式为

$$\rho_A = \frac{m_A}{V} \quad (7-3)$$

式中 ρ_A ——组分 A 的质量浓度(或密度), kg/m^3 ;

m_A ——混合物中组分 A 的质量, kg ;

V ——混合物的体积, m^3 。

若混合物由 N 种组分组成,则混合物的总质量浓度为

$$\rho_{\text{总}} = \sum_{i=1}^N \rho_i \quad (7-4)$$

2. 物质的量浓度

单位体积混合物中某组分的物质的量称为该组分的物质的量浓度,以符号 c 表示,其定义式为

$$c_A = \frac{n_A}{V} \quad (7-5)$$

式中 c_A ——组分 A 的物质的量浓度, kmol/m^3 ;

n_A ——混合物中组分 A 的物质的量, kmol 。

若混合物由 N 种组分组成,则混合物的总物质的量浓度为

$$c_{\text{总}} = \sum_{i=1}^N c_i \quad (7-6)$$

组分 A 的质量浓度与物质的量浓度的关系为

$$c_A = \frac{\rho_A}{M_A} \quad (7-7)$$

式中 M_A ——组分 A 的摩尔质量, kg/kmol 。

二、质量分数与摩尔分数

1. 质量分数

混合物中某组分的质量占混合物的总质量的分数称为该组分的质量分数,以符号 w 表示,其定义式为

$$w_A = \frac{m_A}{m} \quad (7-8)$$

式中 w_A ——组分 A 的质量分数；
 m ——混合物的总质量, kg。

若混合物由 N 种组分组成, 则有

$$\sum_{i=1}^N w_i = 1 \quad (7-9)$$

2. 摩尔分数

混合物中某组分的物质的量占混合物总物质的量的分数称为该组分的摩尔分数, 以符号 x 表示, 其定义式为

$$x_A = \frac{n_A}{n} \quad (7-10)$$

式中 x_A ——组分 A 的摩尔分数；
 n ——混合物总物质的量, kmol。

若混合物由 N 种组分组成, 则有

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (7-11)$$

应予指出, 当混合物为气液两相体系时, 常以 x 表示液相中的摩尔分数, y 表示气相中的摩尔分数。

组分 A 的质量分数与摩尔分数的互换关系为

$$x_A = \frac{w_A/M_A}{\sum_{i=1}^N (w_i/M_i)} \quad (7-12)$$

及

$$w_A = \frac{x_A M_A}{\sum_{i=1}^N (x_i M_i)} \quad (7-13)$$

三、质量比与摩尔比

在某些传质单元操作过程(如吸收、萃取等)中, 混合物的总质量(或总物质的量)是变化的。此时, 若用质量分数(或摩尔分数)表示气液相组成, 计算很不方便。为此引入以惰性组分为基准的质量比(或摩尔比)来表示气液相的组成。

1. 质量比

混合物中某组分质量与惰性组分质量的比值称为该组分的质量比, 以符号 \bar{X} 表示。若混合物中除组分 A 外, 其余为惰性组分, 则组分 A 的质量比定义式为

$$\bar{X}_A = \frac{m_A}{m - m_A} \quad (7-14)$$

式中 \bar{X}_A ——组分 A 的质量比；
 $m - m_A$ ——混合物中惰性物质的质量, kg。

质量比与质量分数的关系为

$$\bar{X}_A = \frac{w_A}{1 - w_A} \quad (7-15)$$

或

$$w_A = \frac{\bar{X}_A}{1 + \bar{X}_A} \quad (7-15a)$$

2. 摩尔比

混合物中某组分物质的量与惰性组分物质的量的比值称为该组分的摩尔比,以符号 X 表示。若混合物中除组分 A 外,其余为惰性组分,则组分 A 的摩尔比定义式为

$$X_A = \frac{n_A}{n - n_A} \quad (7-16)$$

式中 X_A ——组分 A 的摩尔比;

$n - n_A$ ——混合物中惰性物质的物质的量, kmol。

摩尔比与摩尔分数的关系为

$$X_A = \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (7-17)$$

或

$$x_A = \frac{X_A}{1 + X_A} \quad (7-17a)$$

同样,当混合物为气液两相体系时,常以 X 表示液相的摩尔比, Y 表示气相的摩尔比。

【例 7-1】 含乙醇(A)12%(质量分数)的水溶液,其密度为 980 kg/m^3 ,试计算乙醇的摩尔分数、摩尔比及物质的量浓度。

解:乙醇的摩尔分数为

$$x_A = \frac{w_A/M_A}{\sum_{i=1}^N (w_i/M_i)} = \frac{0.12/46}{0.12/46 + 0.88/18} = 0.0507$$

乙醇的摩尔比为

$$X_A = \frac{x_A}{1 - x_A} = \frac{0.0507}{1 - 0.0507} = 0.0534$$

溶液的平均摩尔质量为

$$\bar{M} = (0.0507 \times 46 + 0.9493 \times 18) \text{ kg/kmol} = 19.42 \text{ kg/kmol}$$

乙醇的物质的量浓度为

$$c_A = c_{\text{总}} x_A = \frac{\rho_{\text{总}}}{\bar{M}} x_A = \left(0.0507 \times \frac{980}{19.42} \right) \text{ kmol/m}^3 = 2.558 \text{ kmol/m}^3$$

7.2 质量传递的方式与描述

与热量传递中的导热和对流传热类似,质量传递的方式有分子传质(分子扩散)和对流传质(对流扩散)两类。

7.2.1 分子传质(扩散)

一、分子扩散现象与费克定律

1. 分子扩散现象

分子传质又称为分子扩散,简称为扩散,它是由于分子的无规则热运动而形成的物质传递现象。因此,分子传质是微观分子热运动的宏观结果。分子传质在固体、液体和气体中均能发生。

如图 7-2 所示,用一块隔板将容器分为左右两室,两室中分别充入温度及压力相同而浓度

不同的 A、B 两种气体。设在左室中,组分 A 的浓度高于右室,而组分 B 的浓度低于右室。当隔板抽出后,由于气体分子的无规则热运动,左室中的 A、B 分子会窜入右室,同时,右室中的 A、B 分子也会窜入左室。左右两室交换的分子数虽相等,但因左室 A 的浓度高于右室,故在同一时间内 A 分子进入右室较多而返回左室较少。同理,B 分子进入左室较多而返回右室较少,其净结果必然是物质 A 自左向右传递,而物质 B 自右向左传递,即两种物质各自沿其浓度降低的方向传递。

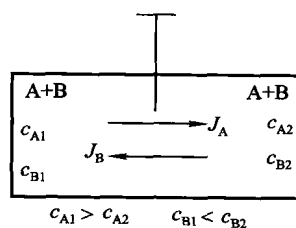


图 7-2 分子扩散现象

上述扩散过程将一直进行到整个容器中 A、B 两种物质的浓度完全均匀为止,此时,系统处于扩散的动态平衡中,在任一截面,物质 A、B 的净的扩散通量为零,即

$$J = J_A + J_B = 0 \quad (7-18)$$

式中 J ——混合物总的扩散通量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

J_A ——组分 A 的扩散通量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

J_B ——组分 B 的扩散通量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

2. 费克(Fick)定律

实验表明,在二元混合物的分子扩散中,某组分的扩散通量与其浓度梯度成正比,该关系称为费克定律,其数学表达式为

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (7-19)$$

及

$$J_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz} \quad (7-20)$$

式中 $\frac{dc_A}{dz}$ 、 $\frac{dc_B}{dz}$ ——组分 A、B 在扩散方向的浓度梯度, $(\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3})/\text{m}$;

D_{AB} ——组分 A 在组分 B 中的扩散系数, m^2/s ;

D_{BA} ——组分 B 在组分 A 中的扩散系数, m^2/s 。

对于两组分扩散系统,在恒温下,总物质的量浓度为常数,即

$$c_{\text{总}} = c_A + c_B = \text{常数} \quad (7-21)$$

对式(7-21)微分,可得

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

由式(7-18),可得

$$J_A = -J_B \quad (7-22)$$

因此,可得

$$D_{AB} = D_{BA} \quad (7-23)$$

式(7-23)表明,在两组分扩散系统中,组分 A 与组分 B 的相互扩散系数相等。

应予指出,式(7-19)、式(7-20)表达的费克定律仅适用于描述由于分子无规则热运动而引起的扩散过程,但在某些情况下,在进行分子扩散的同时还伴有混合物的总体流动。现以用液体吸收气体混合物中溶质组分的过程为例,说明总体流动的形成。如图 7-3 所示,设由 A、B 组成的二元气体混合物,其中 A 为溶质,可溶解于液体中,而 B 不能在液体中溶解。这样,组分 A 可

以通过气液相界面进入液相,而组分 B 不能进入液相。由于 A 分子不断通过相界面进入液相,在相界面的气相一侧会留下“空穴”。根据流体连续性原则,混合气体便会自动地向界面递补,这样就发生了 A、B 两种分子并行向相界面递补的运动,这种递补运动就形成了混合物的总体流动。很显然,通过气液相界面组分 A 的传质通量应等于由于分子扩散所形成的扩散通量与由于总体流动所形成的总体流动通量的和。此时,由于组分 B 不能通过相界面,当组分 B 随总体流动运动到相界面后,又以分子扩散形式返回气相主体中,故组分 B 的传质通量为零。

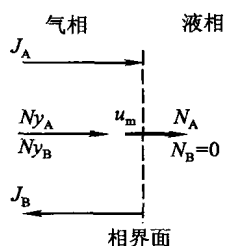


图 7-3 总体流动现象

由图 7-3 可知,若在扩散的同时伴有混合物的总体流动,则传质通量应为分子扩散通量与总体流动通量之和。对于组分 A,其传质通量为

$$N_A = J_A + y_A N \quad (7-24)$$

即

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} + y_A N \quad (7-25)$$

对于组分 B,其传质通量为

$$N_B = J_B + y_B N = 0 \quad (7-26)$$

即

$$D_{BA} \frac{dc_B}{dz} = y_B N \quad (7-27)$$

式中 N_A 、 N_B ——组分 A、B 的传质通量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

N ——混合物的总传质通量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

y_A 、 y_B ——组分 A、B 的摩尔分数。

式(7-25)给出在伴有混合物总体流动分子传质过程中,组分 A 的实际传质通量,通常称该式为费克定律的普遍表达形式。

二、气体中的定态分子扩散

在传质单元操作过程中,分子扩散有两种形式,即双向扩散(反方向扩散)和单向扩散(一组分通过另一停滞组分的扩散),现分别予以讨论。

1. 等分子反方向扩散

等分子反方向扩散的情况通常在两组分的摩尔汽化潜热相等的蒸馏操作中遇到。如图 7-4 所示,用一段直径均匀的圆管将两个很大的容器连通,两容器内分别充有浓度不同的 A、B 两种气体,其中 $p_{A1} > p_{A2}$ 、 $p_{B1} < p_{B2}$ 。设两容器内混合气体的温度及总压相同,两容器内均装有搅拌器,用以保持各自浓度均匀。显然,由于连通管两端存在浓度差,在连通管内将发生分子扩散现象,使组分 A 向右传递而组分 B 向左传递。因两容器内总压相同,所以连通管内任一截面上,组分 A 的传质通量与组分 B 的传质通量相等,但传质方向相反,故称之为等分子反方向扩散。

对于等分子反方向扩散过程,有

$$N_A = -N_B$$

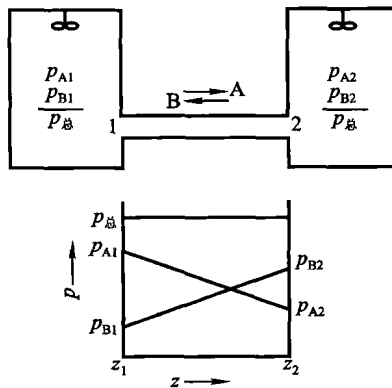


图 7-4 等分子反方向扩散

因此得

$$N = N_A + N_B = 0$$

将以上关系代入式(7-25),可得

$$N_A = J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (7-28)$$

参考图 7-4,式(7-28)的边界条件为

(1) $z = z_1$ 时, $c_A = c_{A1}$ (或 $p_A = p_{A1}$);

(2) $z = z_2$ 时, $c_A = c_{A2}$ (或 $p_A = p_{A2}$)。

求解式(7-28),并代入边界条件得

$$N_A = J_A = \frac{D_{AB}}{\Delta z} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (7-29)$$

$$\Delta z = z_2 - z_1 \quad (7-30)$$

当扩散系统处于低压时,可按理想气体混合物处理,于是

$$c_A = \frac{p_A}{RT}$$

将上述关系代入式(7-29)中,得

$$N_A = J_A = \frac{D_{AB}}{RT\Delta z} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (7-31)$$

式(7-29)、式(7-31)即为 A、B 两组分作等分子反方向定态扩散时的传质通量表达式,依此式可计算出组分 A 的传质通量。

2. 一组分通过另一停滞组分的扩散

一组分通过另一停滞组分扩散的情况通常在吸收操作中遇到。如用水吸收空气中氨的过程,气相中氨通过不扩散的空气扩散至气液相界面,然后溶于水中,而空气在水中可被认为是不溶解的,故它并不能通过气液相界面,而是“停滞不动”的。

如图 7-5 所示,设由 A、B 两组分组成的二元混合物中,组分 A 为扩散组分,组分 B 为不扩散组分(称为停滞组分),组分 A 通过停滞组分 B 进行扩散。

由于组分 B 为不扩散组分, $N_B = 0$, 因此得

$$N = N_A + N_B = N_A$$

将以上关系代入式(7-25),可得

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} + y_A N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} + \frac{c_A}{c_{\text{总}}} N_A$$

整理,得

$$N_A = -\frac{D_{AB} c_{\text{总}}}{c_{\text{总}} - c_A} \frac{dc_A}{dz} \quad (7-32)$$

在系统中取 z_1 和 z_2 两个平面。设组分 A、B 在平面 z_1 处的物质的量浓度分别为 c_{A1} 、 c_{B1} , 在平面 z_2 处的物质的量浓度分别为 c_{A2} 、 c_{B2} , 且 $c_{A1} > c_{A2}$ 、 $c_{B1} < c_{B2}$, 系统的总物质的量浓度 $c_{\text{总}}$ 恒定。则可列出式(7-32)的边界条件为

(1) $z = z_1$ 时, $c_A = c_{A1}$ (或 $p_A = p_{A1}$);

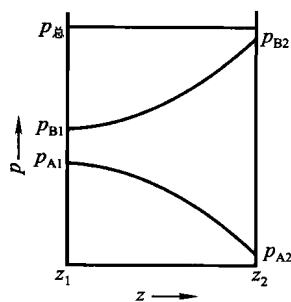


图 7-5 一组分通过另一停滞组分扩散

(2) $z = z_2$ 时, $c_A = c_{A2}$ (或 $p_A = p_{A2}$)。

求解式(7-32), 并代入边界条件得

$$N_A = \frac{D_{AB} c_{\text{总}}}{\Delta z} \ln \frac{c_{\text{总}} - c_{A2}}{c_{\text{总}} - c_{A1}} \quad (7-33)$$

或

$$N_A = \frac{D_{AB} p_{\text{总}}}{RT \Delta z} \ln \frac{p_{\text{总}} - p_{A2}}{p_{\text{总}} - p_{A1}} \quad (7-34)$$

式(7-33)、式(7-34)即为组分 A 通过停滞组分 B 定态扩散时的传质通量表达式, 依此式可计算组分 A 的传质通量。

由于扩散过程中总压 $p_{\text{总}}$ 不变, 故得

$$p_{B2} = p_{\text{总}} - p_{A2}$$

$$p_{B1} = p_{\text{总}} - p_{A1}$$

因此

$$p_{B2} - p_{B1} = p_{A1} - p_{A2}$$

于是

$$N_A = \frac{D_{AB} p_{\text{总}}}{RT \Delta z} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{p_{B2} - p_{B1}} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}$$

令

$$p_{\text{BM}} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}}$$

p_{BM} 称为组分 B 的对数平均分压。据此得

$$N_A = \frac{D_{AB} p_{\text{总}}}{RT \Delta z p_{\text{BM}}} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (7-35)$$

比较式(7-35)与式(7-31)可知, 组分 A 通过停滞组分 B 扩散的传质通量较组分 A、B 进行等分子反方向扩散的传质通量相差 $p_{\text{总}}/p_{\text{BM}}$, 前者为有总体流动的扩散过程, 后者总体流动为零。因此, $p_{\text{总}}/p_{\text{BM}}$ 反映了总体流动对传质速率的影响, 定义为“漂流因数”。因 $p_{\text{总}} > p_{\text{BM}}$, 所以漂流因数 $p_{\text{总}}/p_{\text{BM}} > 1$, 这表明由于有总体流动而使物质 A 的传递速率较之单纯的分子扩散要大一些。当混合气体中组分 A 的浓度很低时, $p_{\text{BM}} \approx p_{\text{总}}$, 因而 $p_{\text{总}}/p_{\text{BM}} \approx 1$, 式(7-35)即可简化为式(7-31)。

【例 7-2】 有两个大的容器, 中间用一根内径为 25 mm、长为 150 mm 的圆管连接。在两个容器中, 分别装有组成不同的 N_2 和 CO_2 混合气体。在第一个容器中, N_2 的摩尔分数为 0.82; 在第二个容器中, N_2 的摩尔分数为 0.26。两容器中的压力均为常压, 温度为 298 K。在常压和 298 K 条件下, N_2 在 CO_2 中的扩散系数为 $0.167 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, 试计算每小时从第一个容器扩散进入第二个容器的 N_2 量。

解: 本例为组分 A (N_2) 与组分 B (CO_2) 的等分子反方向定态扩散问题, 可由式(7-31)计算 N_2 的传质通量。

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RT \Delta z} (p_{A1} - p_{A2})$$

其中

$$p_{A1} = y_{A1} p_{\text{总}} = (0.82 \times 1.013 \times 10^5) \text{ Pa} = 8.307 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{A2} = y_{A2} p_{\text{总}} = (0.26 \times 1.013 \times 10^5) \text{ Pa} = 2.634 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$N_A = \left[\frac{0.167 \times 10^{-4}}{8 \times 314 \times 298 \times 0.150} (8.307 \times 10^4 - 2.634 \times 10^4) \right] \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

$$= 2.549 \times 10^{-6} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

$$\begin{aligned}
 G_A &= N_A \frac{\pi}{4} d^2 M_A \\
 &= (2.549 \times 10^{-6} \times 0.785 \times 0.025^2 \times 28) \text{ kg/s} = 3.502 \times 10^{-8} \text{ kg/s} \\
 &= 1.261 \times 10^{-4} \text{ kg/h}
 \end{aligned}$$

【例 7-3】 在一直立的细管底部装有少量的水,水在 315 K 的恒定温度下向干空气中蒸发。干空气的总压为 101.3 kPa,温度也为 315 K。水蒸气在管内的扩散距离(由液面至顶部)为 20 cm。在 101.3 kPa 和 315 K 条件下,水蒸气在空气中的扩散系数为 $0.288 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 。水在 315 K 时的饱和蒸气压为 8.26 kPa。试计算定态扩散时水蒸气的传质通量。

解:本例为组分 A(水蒸气)通过停滞组分 B(空气)的定态扩散问题,可由式(7-35)计算水蒸气的传质通量。

设在水面处, $z = z_1 = 0$, p_{A1} 等于水的饱和蒸气压,即

$$p_{A1} = 8.26 \text{ kPa}$$

在管顶部处, $z = z_2 = 0.20 \text{ m}$,由于水蒸气的分压很小,可视为零,即

$$p_{A2} = 0$$

故

$$p_{B1} = p_{\text{总}} - p_{A1} = (101.3 - 8.26) \text{ kPa} = 93.04 \text{ kPa}$$

$$p_{B2} = p_{\text{总}} - p_{A2} = 101.3 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{BM}} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}} = \left(\frac{101.3 - 93.04}{\ln \frac{101.3}{93.04}} \right) \text{ kPa} = 97.11 \text{ kPa}$$

故水蒸气的传质通量为

$$\begin{aligned}
 N_A &= \frac{D_{AB} p_{\text{总}}}{RT \Delta z p_{\text{BM}}} (p_{A1} - p_{A2}) \\
 &= \left[\frac{0.288 \times 10^{-4} \times 101.3}{8.314 \times 315 \times 0.20 \times 97.11} \times (8.26 - 0) \right] \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \\
 &= 4.738 \times 10^{-7} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})
 \end{aligned}$$

三、液体中的定态分子扩散

通常液体中的扩散机理较为复杂,对其扩散规律远不及对气体研究得充分,因此只能仿效气体中的速率关系式写出液体中的相应关系式。

与气体中的扩散类似,液体中的扩散也分为双向扩散(反方向扩散)和单向扩散(一组分通过另一停滞组分的扩散)两种形式。

1. 等分子反方向扩散

仿照气体中的等分子反方向扩散过程,可写出液体中进行等分子反方向扩散时的传质通量方程为

$$N_A = \frac{D'_{AB}}{\Delta z} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (7-36)$$

式中 D'_{AB} ——组分 A 在溶剂 B 中的扩散系数, m^2/s 。

2. 一组分通过另一停滞组分的扩散

溶质 A 在停滞的溶剂 B 中的扩散是液体扩散中最主要的方式,在吸收和萃取等操作中都会遇到。例如,用苯甲酸的水溶液与苯接触时,苯甲酸(A)会通过水(B)向相界面扩散,再通过相界面进入苯相中去,在相界面处,水不扩散,故 $N_B = 0$ 。依照气体中的一组分通过另一停滞组分的