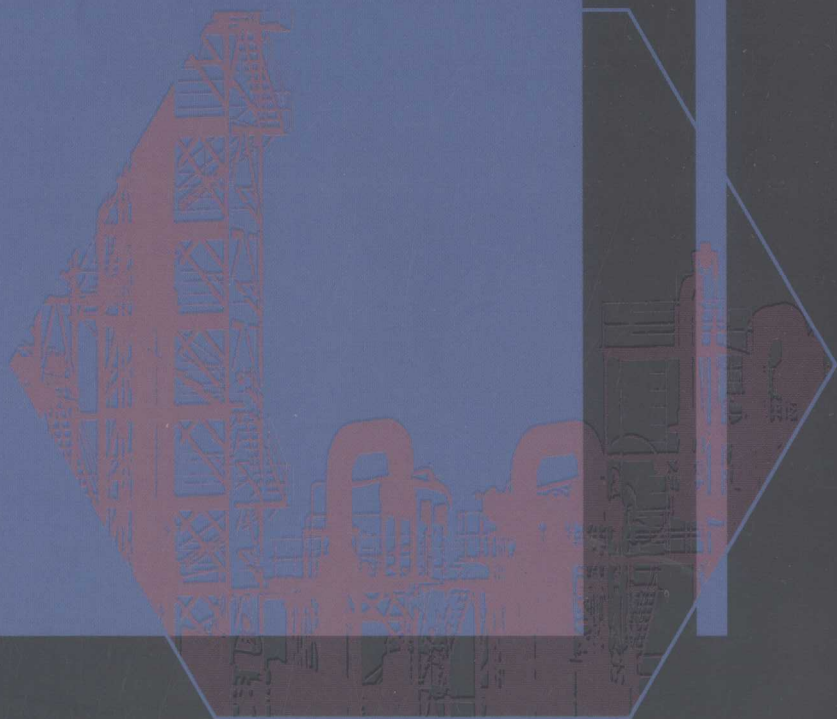




普通高等教育“十一五”国家级规划教材



化工原理

● (第二版) ●

下册

大连理工大学 编



高等教育出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

内容简介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材。本书是在大连理工大学编写、高等教育出版社2002年出版的《化工原理》(上册、下册)基础上修订的,在此对第一版教材的全体作者付出的辛勤工作表示衷心的感谢。本书在编写过程中努力遵循学科的发展和认识规律,由浅入深,循序渐进,注重基础理论和工程实际的结合,并适当介绍了与

化工原理

(第二版)

下册

大连理工大学从20世纪70年代开始,长期坚持不懈地进行化工原理(CPI)课程建设和教材编写工作。本书是在大连理工大学编写、高等教育出版社2002年出版的《化工原理》(上册、下册)基础上修订的,在此对第一版教材的全体作者付出的辛勤工作表示衷心的感谢。本书在编写过程中努力遵循学科的发展和认识规律,由浅入深,循序渐进,注重基础理论和工程实际的结合,并适当介绍了与

大连理工大学 编

本书在编写过程中努力遵循学科的发展和认识规律,由浅入深,循序渐进,注重基础理论和工程实际的结合,并适当介绍了与

全书共分十二章。第一章绪论,第二章流体输送机械,第三章流体输送管道,第四章传热过程及换热设备,第五章干燥、膜分离和吸收,第六章蒸馏,第七章精馏,第八章萃取,第九章液液萃取,第十章结晶,第十一章离心分离机械,第十二章气固分离机械。

本书是大连理工大学化工原理教研室全体教师多年教学经验的结晶,在编写过程中参考了国内外许多优秀教材。

本书在编写过程中努力遵循学科的发展和认识规律,由浅入深,循序渐进,注重基础理论和工程实际的结合,并适当介绍了与

2009年12月第2版
2009年12月第1次印刷
28.30元 定价

高等教育出版社

内容简介

大连理工大学“十一五”国家级规划教材

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是在大连理工大学化工原理教研室编写、高等教育出版社2002年出版的《化工原理》(上册、下册)基础上修订而成的。本书主要介绍化学工程中常见单元操作的基本原理、典型设备及其工艺设计计算。全书分上、下两册出版。上册包括绪论、流体力学基础、流体输送设备、流体与颗粒(床层)的相对运动、传热过程及换热器、蒸发各章;下册包括质量传递过程基础、蒸馏、吸收、液-液萃取、传质设备、干燥、膜分离和吸附分离过程各章。本书加强了动量传递、热量传递和质量传递的理论基础,努力与工程实际结合,并介绍了与学科相关的发展前沿,注重培养工程观念及处理工程问题的能力和创新意识。

本书可作为化工类及相关专业本科生教材,也可供轻工、石油、食品、制药等专业选用及有关技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工原理.下册/大连理工大学编.—2版.—北京:
高等教育出版社,2009.12
ISBN 978-7-04-027656-5

I.化… II.大… III.化工原理—高等学校—教材
IV.TQ02

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第182009号

策划编辑 翟怡 责任编辑 刘佳 封面设计 李卫青 责任绘图 尹莉
版式设计 余杨 责任校对 金辉 责任印制 毛斯璐

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
总机 010-58581000

经销 蓝色畅想图书发行有限公司
印刷 北京外文印刷厂

开本 787×1092 1/16
印张 24
字数 590 000

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

版次 2002年12月第1版
2009年12月第2版
印次 2009年12月第1次印刷
定价 28.30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 27656-00

第二版前言

化工原理课程是化学工程与化工工艺类及相关专业的重要专业基础课。其主要任务是研究化工过程的单元操作基本原理、典型过程设备结构,进行过程工艺设计计算、设备设计或选型和单元过程的操作分析。第二版加强了动量传递、热量传递和质量传递的理论基础,并努力与工程实际结合,提高教材的理论和技术水平,以适应创新人才培养的要求。

大连理工大学从20世纪70年代开始,长期坚持不懈地进行化工原理课程的教材建设。本书是在大连理工大学编写、高等教育出版社2002年出版的《化工原理》(上册、下册)基础上修订的,在此对第一版教材的全体作者付出的辛苦工作表示深深的谢意。同时在编写过程中参考了国内外的许多优秀教材。

本书在编写过程中努力遵循学科的发展和认识规律,由浅入深,循序渐进,注意基础理论和工程实际的结合,并适当介绍了与学科相关的发展前沿,以满足现代技术人才培养的需要。

全套教材共十二章。上册含绪论、流体力学基础、流体输送设备、流体与颗粒(床层)的相对运动、传热过程及换热器、蒸发共五章;下册含质量传递过程基础、蒸馏、吸收、液-液萃取、传质设备、干燥、膜分离和吸附分离过程共七章。上册由都健、王瑶主编,其中绪论由匡国柱编写,第1章由王瑶编写,第2章由贺高红编写,第3章由董宏光、潘艳秋编写,第4章由都健编写,第5章由赵毅编写。下册由潘艳秋、贺高红主编,其中第6章由匡国柱编写,第7章由潘艳秋、樊希山编写,第8章由韩志忠、匡国柱编写,第9章由孙力编写,第10章由匡国柱、孙力、樊希山编写,第11章由吴雪梅、王瑶编写,第12章由贺高红、吴雪梅编写。

该书是大连理工大学化工原理教研室教师多年的教学和科研工作的积累,在编写过程中得到了教研室的全体同事及多年来历次参加教材编写的教师们的关心和支持。北京化工大学杨祖荣教授在教材审阅中提出许多宝贵意见,在此一并表示衷心的感谢!

限于作者的水平,书中难免有不妥与错误之处,敬请读者指正。

编者

2009年5月

编者

2001年12月

第一版前言

化工原理课程是化学工程与化工工艺类及相关专业的重要基础技术课。其主要任务是研究化工过程的单元操作基本原理、典型过程设备结构,进行过程工艺设计计算和设备选型及单元过程的操作分析。本课程在培养从事化工科学研究和工程技术人才过程中发挥着重要的作用。为此,不断改进和建设本课程、结合人才培养和社会生产发展及时充实、调整教学内容,提高教材理论和技术水平,适时编写新教材是十分必要的。

大连理工大学从早期的翻译、编著化工原理到20世纪70年代的自编教材,从80年代参编全国统编教材,到80年代中期再度在校内试用自编教材、90年代正式出版教材至今,长期坚持不懈地进行化工原理课程的教材建设。现又在多年教材建设和教学积累的经验基础上,结合近十年的教学和科研成果编写了《化工原理》(上册、下册)。

该教材在编写中努力遵循认识规律,从学科的特点出发进行编写。注意汲取国内外本学科发展的新成果和现代技术。坚持继承发扬的原则,合理地提升理论基础,强化理论与工程实际的联系,努力创新。

本教材适当地介绍了单元操作的发展和运用,较多地采用工程实例,以计算机为工具,采用现代技术和方法完成本课程的工程设计和过程的模拟与分析。以满足现代技术人才培养的需要。

全套教材共十章。上册含流体流动、流体输送设备、液体流过颗粒床层和流态化、传热、蒸发共五章;下册含蒸馏、吸收、萃取、干燥、膜分离与吸附共五章。上册由王世广主编。参加各章编写的有:袁一、王世广(绪论),王世广(第1章),贺高红(第2章),潘艳秋(第3章),都健(第4章),赵毅(第5章)。下册由樊希山主编。参加各章编写的有:樊希山(第6章),匡国柱(第7章),孙力(第8章),王瑶(第9章),贺高红(第10章)。在本书的编写中,得到了教研室的全体同行们及多年来历次参加教材编写的教师们关心和支持。清华大学蒋维钧教授在教材审阅中提出许多宝贵意见,于此,表示衷心的感谢。限于编者的水平,书中难免有错和不妥之处,恳请读者批评指正。

编者

2001年12月

7.8.5 多组分精馏过程的节能技术	104	本章符号说明	170
7.9 特殊蒸馏过程简介	110	第9章 液-液萃取	171
7.9.1 恒沸精馏过程	110	9.1 萃取过程概述	171
7.9.2 萃取精馏过程	111	9.1.1 萃取过程原理	171
7.9.3 反应精馏过程	113	9.1.2 萃取过程的分类与应用	172
7.9.4 加盐精馏和加盐萃取精馏	117	9.2 液液相平衡关系	173
7.9.5 分子蒸馏过程	118	9.2.1 三角形坐标和杠杆定律	174
习题	118	9.2.2 三角形相图	176
本章符号说明	123	9.2.3 分配曲线及分配系数	178
参考文献	124	9.3 部分互溶物系的萃取	181
第8章 吸收	125	9.3.1 单级萃取	181
8.1 概 述	125	9.3.2 多级错流萃取	185
8.1.1 吸收过程及其应用	125	9.3.3 多级逆流萃取	187
8.1.2 工业吸收过程	126	9.3.4 微分接触式逆流萃取	194
8.1.3 吸收过程的分类	127	9.4 完全不互溶物系萃取	196
8.1.4 吸收剂的选择	127	9.4.1 单级萃取	196
8.1.5 吸收过程的技术经济评价	128	9.4.2 多级错流萃取	197
8.2 低浓度气体吸收	128	9.4.3 多级逆流萃取	200
8.2.1 低浓度气体吸收过程的特点	129	9.5 萃取剂的选择和其他萃取过程	204
8.2.2 吸收过程的数学描述	130	9.5.1 萃取剂的选择	204
8.2.3 传质单元数的计算	137	9.5.2 其他萃取过程简介	206
8.2.4 理论级法在气体吸收过程计算中的应用	142	9.6 浸取和超临界萃取	207
8.2.5 吸收过程几个关键参数的选取	145	9.6.1 浸取	207
8.3 高浓度气体吸收	149	9.6.2 超临界萃取	207
8.3.1 高浓度气体吸收的特点	149	习题	211
8.3.2 高浓度气体吸收的计算	151	本章符号说明	214
8.4 多组分吸收过程	156	参考文献	214
8.4.1 多组分吸收的特点	156	第10章 传质设备	216
8.4.2 多组分吸收的计算	156	10.1 传质设备概述	216
8.5 化学吸收	157	10.2 气液传质塔设备	216
8.5.1 概述	157	10.2.1 板式塔	217
8.5.2 化学吸收的数学描述	158	10.2.2 填料塔	251
8.5.3 化学吸收传质高度的计算	161	10.3 液-液传质设备	269
8.6 解吸操作	162	10.3.1 混合-澄清槽	270
8.6.1 气提解吸法	162	10.3.2 塔式萃取设备	271
8.6.2 其他解吸方法	164	10.3.3 离心萃取器	275
习题	165	10.3.4 萃取设备的选择	276

本章符号说明	277	参考文献	338
第 11 章 干燥	278	第 12 章 膜分离和吸附分离过程	339
11.1 干燥过程概述	278	12.1 概述	339
11.1.1 物料干燥过程的应用	278	12.2 膜分离	339
11.1.2 干燥过程分类	278	12.2.1 膜的定义和分类	340
11.1.3 对流干燥过程原理	279	12.2.2 膜分离过程	341
11.2 干燥介质	280	12.2.3 膜的形态结构	343
11.2.1 常用干燥介质简介	280	12.2.4 反渗透与纳滤	345
11.2.2 湿空气的状态参数	280	12.2.5 超过滤与微孔过滤过程	348
11.2.3 湿空气的湿球温度	283	12.2.6 渗析和电渗析	349
11.2.4 湿空气的湿度图	285	12.2.7 气体膜分离过程	352
11.3 物料干燥过程的相平衡	289	12.2.8 渗透蒸发过程	354
11.3.1 湿物料中湿含量的表示方法	289	12.2.9 其他膜过程	355
11.3.2 湿分在气-固相之间的相平衡	290	12.3 吸附	357
11.4 干燥过程速率	293	12.3.1 固体表面上的吸附作用	357
11.4.1 影响干燥过程速率的因素	293	12.3.2 吸附分离过程的分类	358
11.4.2 干燥曲线及干燥速率曲线	293	12.3.3 吸附剂	359
11.4.3 湿分在物料内的传递机理	297	12.3.4 吸附分离的应用	360
11.5 干燥过程计算	298	本章符号说明	361
11.5.1 干燥过程的物料衡算	298	参考文献	362
11.5.2 干燥过程的热量衡算	300	附录	363
11.5.3 干燥时间计算	304	附录 A 部分体系的气液平衡数据	363
11.6 干燥设备	313	附录 B 气体的扩散系数	364
11.6.1 工业上常用的对流干燥器	314	附录 C 部分气体稀水溶液的 Henry	
11.6.2 其他类型的干燥技术及干燥器	321	系数	366
11.6.3 干燥器的选择	328	附录 D 部分气体在水中的溶解度	367
11.6.4 干燥器设计简介	328	附录 E 某些三元物系的液液平衡	
本章符号说明	334	数据	369
习题	336	附录 F 部分物质的 Antoine 常数	369

式中 u_i —— i 组分的扩散速率, m/s 。通常由浓度梯度引起, 通常由内扩散引起。

(2) 传质通量 组分的传质通量是指混合物系中某组分在单位时间内通过空间某一平面单位面积上的质量。通常由浓度梯度引起, 通常由内扩散引起。

第 6 章

$$N_i = c_i u_i = c_i (u_i + u)$$

(6.2.4)

左六市基的页引 1.3.0

质量传递过程基础

质量传递过程基础

6.1 概述

在化工生产中经常遇到各种流体混合物的分离问题, 如各种气态或液态混合物的净化提纯以及产品的分离精制等过程。这些过程或者是将某一流体混合物分离成几个浓度不同的目标产品混合物的过程或者是分离成单组分产品的过程。对这类工程问题进行分析, 可以看出这类过程的本质都涉及混合物中的各组分在某种推动力的作用下发生“迁移”。由于这种组分迁移的作用, 使得混合物的浓度分布发生了变化。控制过程发生的条件, 使得混合物的浓度分布达到预期的浓度分布要求, 即可获得需要的目标产品。在化学工程中将这种过程称为质量传递过程, 简称为“传质”过程。促使系统内组分发生迁移的推动力可以是浓度差、温度差、压力差或电磁场力等, 一般说来, 只要系统内部存在化学势差, 系统内部的组分就存在发生质量传递的推动力, 即系统内部存在的化学势差是系统发生质量传递的推动力。由于化工生产过程中涉及的分离过程多数是以浓度差为推动力的传质过程, 所以本章所研究的传质过程是指在具有局部浓度差的多元混合物中, 一个或几个组分相对于混合物从一处转移到另一处的过程。

传质过程既可以在单相混合物内发生, 也可以在多相混合物的相际间发生。例如, 在一定的温度和压力下, 将含有一定浓度氨的空气与水接触, 空气中的氨将溶解到水中。如图 6.1.1 所示, 过程开始时, 在气液相界面处气相中的氨分子溶解到液相水中, 使得相界面处液相水中的氨浓度大于液相水主体中氨的浓度, 在液相中产生了氨的浓度差, 即液相中产生了组分氨的传质推动力。在该推动力的作用下, 氨将从气液相界面处向液相主体传递。该过程是氨在液相水中的传递过程, 属于组分在单相内的质量传递过程。同样, 由于气液相界面处的氨溶于水, 造成了气相主体中的氨浓度大于气液相界面处氨的浓度, 使气相中产生了氨的浓度差, 在该浓度差的作用下, 氨从气相主体向气液相界面处传递, 该过程是氨在气相内的传递, 亦属于单相内的质量传递过程。若从过程的总体传质过程分析, 该过程的宏观结果是氨从气相主体传递到液相主体, 是相际间的传质过程。随着该过程的进行, 气相中的氨浓度将不断降低, 而液相中的氨浓度将不断升高, 过程最终将达到一个稳定状态, 此后无论经过多长时间, 氨在气相和液相中的浓度不再改变, 这一状态即是在该温度压力条件下气液两相的平衡状态。可以看出以

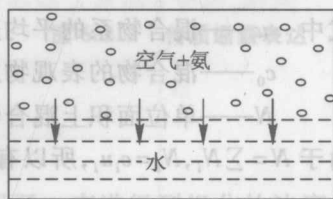


图 6.1.1 质量传递过程

图 6.1.1 质量传递过程

上的传质过程既涉及单相内的传质,又涉及相间间的传质。

6.2 均相混合物内的质量传递

6.2.1 传质的基本方式

均相混合物内的质量传递主要以两种方式进行,一种是分子扩散,另一种是涡流扩散。所谓分子扩散是指混合物系中某一组分存在浓度差时,由于流体分子的热运动,使得该组分由浓度高处向浓度低处传递,所以分子扩散是分子热运动的宏观结果。分子扩散只能在固体、静止的流体和作层流流动的流体内部单独存在。而作湍流流动的流体中存在强烈的质点脉动和大量的漩涡,当流场内存在浓度差时,也必然造成组分沿浓度降低的方向传递,这种由于大量质点脉动和漩涡的扰动所造成的质量传递过程称为涡流扩散。所以对于作湍流流动的流体内部,除存在分子扩散外,还存在涡流扩散,一般情况下,涡流扩散的作用要比分子扩散的作用强,所以作湍流流动的流体内部的质量传递以涡流扩散为主,分子扩散的影响常可以忽略。

6.2.2 组分运动速度与传质通量

发生质量传递的混合物系中,各组分具有不同的运动速度,在传质方向上混合物系的整体也可能发生宏观流动,在研究系统的质量传递规律时,对这些速度加以区分是必要的。

(1) 组分运动速度

① 绝对速度 某组分运动的绝对速度 u_i 是以一静止坐标为参照系的运动速度,即是组分通过空间某一静止平面的速度。

② 物系平均速度 在描述混合物系的平均运动速度时,可以用通过一静止平面的单位面积上混合物摩尔流量除以混合物的表观物质的量浓度表示,即

$$u = \frac{N}{c_0} \quad (6.2.1)$$

式中 u ——混合物系的平均速度, m/s ;

c_0 ——混合物的表观物质的量浓度, kmol/m^3 ;

N ——单位面积上混合物系的总摩尔流量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

由于 $N = \sum N_i$, $N_i = c_i u_i$, 所以有

$$u = \frac{1}{c_0} \sum_{i=1}^n c_i u_i \quad (6.2.2)$$

式中 N_i ——单位面积上 i 组分的摩尔流量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

u_i ——混合物中 i 组分的绝对运动速度, m/s ;

c_i ——混合物中 i 组分的物质的量浓度, kmol/m^3 。

③ 扩散速率 组分的扩散是指由系统中组分自身的浓度差引起的质量传递,组分的扩散速度是组分相对于混合物系的平均速度而言的速度,因而,组分扩散速度是指以混合物系的平均速度移动的流动坐标为参照系的运动速度(见图 6.2.1),即

$$u_{ki} = u_i - u \quad (6.2.3)$$

式中 u_{ki} —— i 组分的扩散速率, m/s 。

(2) 传质通量 组分的传质通量是指混合物系中某组分在单位时间内, 通过空间某一平面单位面积上的质量或物质的量。依照所用的组分运动速度不同, 有不同的通量表达式, 若以组分的绝对速度表示传质通量, 则有

$$N_i = c_i u_i = c_i (u_{ki} + u) \quad (6.2.4)$$

根据组分绝对速度的定义可知, 依照式(6.2.4)所定义的传质通量显然是组分通过空间某一静止平面的传质通量。而欲表达组分的扩散通量, 则应以组分的扩散速度表示, 即

$$J_i = c_i u_{ki} = c_i (u_i - u) \quad (6.2.5)$$

式中 J_i ——以物质的量表示的扩散通量, $kmol/(m^2 \cdot s)$ 。

从式(6.2.5)可以看出, 扩散通量是组分通过以混合物系平均速度移动的平面的传质通量。工程上一般以组分通过空间某固定平面计算传质通量, 即以组分运动绝对速度计算传质通量。据此, 结合式(6.2.4)和式(6.2.5)得到组分传质通量表达式为

$$N_i = c_i (u_{ki} + u) = J_i + c_i u \quad (6.2.6)$$

式中 N_i ——以物质的量表示 i 组分通过某固定平面的传递通量, $kmol/(m^2 \cdot s)$ 。式(6.2.6)中的 $c_i u$ 项可表达为 $c_i u = y_i c_0 u$, 则按式(6.2.2)可得

$$c_i u = y_i \sum c_i u_i = y_i \sum N_i = \frac{c_i}{c_0} N \quad (6.2.7)$$

式中 y_i ——组分 i 的摩尔分数。

将该结果代入式(6.2.6)则可以得到

$$N_i = J_i + N \frac{c_i}{c_0} \quad (6.2.8)$$

式(6.2.8)表明 i 组分通过空间某一固定平面的传质通量由两部分构成, 一部分是由扩散造成的传质通量, 而另一部分则是由系统在组分传递方向上的整体流动造成的 i 组分传递通量(见图 6.2.2)。

6.2.3 分子扩散

分子扩散是微观分子热运动的宏观结果, 由此产生的传质过程可一直进行到组分的浓度差消失, 这时宏观的传质通量为零, 但是扩散过程仍在进行, 只是组分的扩散和反向扩散的速率相当, 系统处于动态平衡状态。

(1) 费克定律 由于分子扩散与流体在层流条件下流动时的动量传递以及导热造成的热量传递过程均是分子微观热运动的宏观结果, 因而也具有与后两者相类似的传递性质。实验表明, 在恒定温度和压力条件下, 均相混合物中的分子扩散通量可用费克定律描述。对于双组分(A, B)混合物系的一维稳态分子扩散, 其扩散通量可表达为

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (6.2.9)$$



图 6.2.1 组分运动速度描述

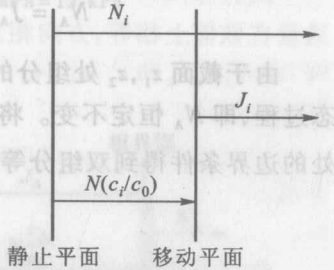


图 6.2.2 传质通量表达

式中 J_A ——组分 A 的分子扩散通量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;
 dc_A/dz ——组分 A 的浓度梯度, $(\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3})/\text{m}$;
 D_{AB} ——组分 A 在 A, B 双组分混合物系中的扩散系数, m^2/s 。
 该式称为费克定律, 表明组分的分子扩散通量正比于浓度梯度, 并沿浓度降低的方向传递。
 比较式(6.2.5)和式(6.2.9)得

$$J_A = c_A u_{kA} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (6.2.10)$$

分子(2)双组分等分子反向扩散 现考察一双组分(A, B)混合单相物系, 如图 6.2.3 所示。假设系统内各处总浓度相等(对于气相, 系统处于等温等压条件), 流体处于静止状态。截面 z_1 处 A 组分的浓度为 c_{A1} , B 组分的浓度为 c_{B1} , 截面 z_2 处 A 组分的浓度为 c_{A2} , B 组分的浓度为 c_{B2} , 且保持不变。若 $c_{A1} > c_{A2}$, 则 A 组分将从 z_1 截面向 z_2 截面扩散。由于该系统各处的总浓度恒定不变, 则必有 $c_{B2} > c_{B1}$, B 组分将由 z_2 截面向 z_1 截面扩散。同样是因为系统的总浓度恒定, 则在 A 组分的传递方向上, 没有流体的总体宏观流动, 即 $N = 0$, 所以质量传递仅以分子扩散的方式进行。依据式(6.2.8)和式(6.2.9), 得 A 组分通过任意垂直于 z 轴的静止平面的传质通量为

$$N_A = J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (6.2.11)$$

由于截面 z_1, z_2 处组分的浓度恒定不变, 故该过程为一稳态过程, 即 N_A 恒定不变。将上式分离变量积分, 并代入 z_1, z_2 处的边界条件得到双组分等分子反向扩散的传质速率方程为

$$N_A = \frac{D_{AB}}{\Delta z} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (6.2.12)$$

同理, 组分 B 将从 z_2 截面向 z_1 截面扩散, 其扩散通量和扩散速率的微分方程和积分方程分别为

$$N_B = J_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz} \quad (6.2.13)$$

$$N_B = \frac{D_{BA}}{\Delta z} (c_{B1} - c_{B2}) \quad (6.2.14)$$

若所研究的为气相物系, 则其组成常用分压表示为

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

$$c_B = \frac{p_B}{RT}$$

于是式(6.2.12)和式(6.2.14)可分别表示如下:

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RT\Delta z} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (6.2.15)$$

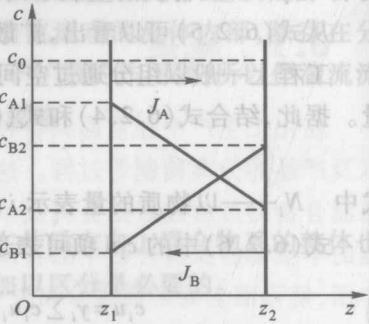


图 6.2.3 等分子反向扩散

$$N_B = \frac{D_{BA}}{RT\Delta z} (p_{B1} - p_{B2}) \quad (6.2.16)$$

对于该系统, $N = N_A + N_B = 0$, 所以有

$$N_A = -N_B \quad (6.2.17)$$

$$J_A = -J_B \quad (6.2.18)$$

因为系统的总浓度恒定不变, 即 $c_A + c_B = \text{常数}$, 故有 $dc_A/dz = -dc_B/dz$, 于是依费克定律可知 A, B 两组分的扩散系数相等, 即有 $D_{AB} = D_{BA}$, 两者可不加区分, 并略去下标均用符号 D 表示。

例 6.2.1 如图 6.2.4 所示, 系统内是 NH_3 与 N_2 的气体混合物, 系统的温度为 298 K, 总压为 101.3 kPa, 其中左侧容器内 NH_3 的分压为 $p_{\text{NH}_3} = 25$ kPa, 右侧容器内 NH_3 的分压为 $p_{2\text{NH}_3} = 5$ kPa, 两容器之间的连通管长度为 0.2 m, 扩散系数 $D_{\text{NH}_3-\text{N}_2} = 2.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 。试求:

(1) NH_3 通过连通管的通量 N_{NH_3} ;

(2) 连通管中距左侧容器 0.1 m 处 NH_3 的分压。

解: (1) 依据式 (6.2.15) 得

$$N_{\text{NH}_3} = \left(2.30 \times 10^{-5} \times \frac{25-5}{8.314 \times 298 \times 0.20} \right) \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) = 9.28 \times 10^{-7} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

(2) 对于稳态传质过程, N_{NH_3} 为常量不变, 将式 (6.2.15) 整理, 得到距左侧容器 0.1 m 处 NH_3 的分压为

$$p'_{\text{NH}_3} = p_{1\text{NH}_3} - \frac{N_{\text{NH}_3} \times RT\Delta z}{D_{\text{NH}_3-\text{N}_2}} \\ = \left(25 - \frac{9.28 \times 10^{-7} \times 8.314 \times 298 \times 0.10}{2.30 \times 10^{-5}} \right) \text{ kPa} = 15 \text{ kPa}$$

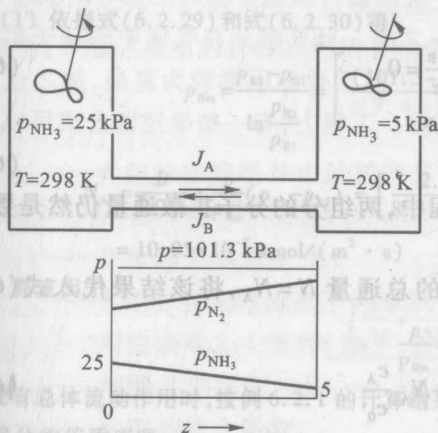


图 6.2.4 例 6.2.1 附图

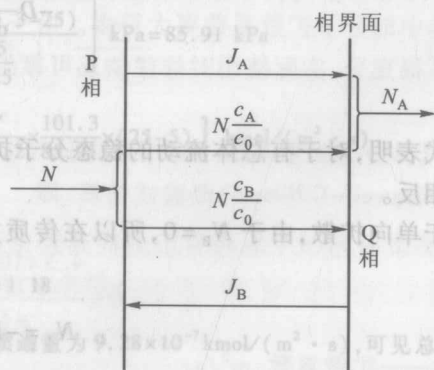


图 6.2.5 单向扩散示意图

(3) 单向扩散 现有 P, Q 两相混合物组成的体系, 如图 6.2.5 所示, P 相由 A, B 两组分组成, 其中 A 组分能够穿越相界面由 P 相进入 Q 相, B 组分完全不能穿越相界面进入 Q 相, 且假设 Q 相中没有组分向 P 相中传递。由于 A 组分能穿越相界面进入 Q 相, 使得相界面处 A 组分的浓度下降, 导致 P 相主体与相界面之间出现了 A 组分的浓度差。同时, 由于 A 组分进入 Q 相, 使得相界面附近 P 相中 B 组分浓度相对升高, P 相主体与相界面之间出现了 B 组分的浓度差。依费克定律, P 相中的 A 组分将发生沿 z 轴方向的分子扩散, 而 B 组分发生沿 z 轴反方向的分子扩

散。但与等分子反向扩散不同,由于 P 相中的 A 组分进入 Q 相,而 Q 相中无其他组分扩散到 P 相中,使得相界面处的压强下降,造成了 P 相主体与相界面之间出现了微小的压强差(或总浓度差),在该压强差的作用下,P 相混合物整体向相界面移动,这种混合物沿组分传递方向的整体移动称为总体流动。

(81) 对于这样的过程,其传质通量可用式(6.2.8)表示。按式(6.2.8)并结合费克定律,A 组分在 z 轴方向上总传质通量为

$$N_A = J_A + N \frac{c_A}{c_0} = -D \frac{dc_A}{dz} + N \frac{c_A}{c_0} \quad (6.2.19)$$

式(6.2.19)右端的第一项是由于分子扩散所造成的质量传递,第二项是由物系的总体流动造成的传质通量。两者之和是以垂直于传递方向的固定平面为参考平面的 A 组分的传质通量。

同理,对于 B 组分有同样的计算式。但由于 B 组分不能进入 Q 相,以空间静止平面为参考平面时,组分 B 传质净通量等于零,即

$$N_B = -D \frac{dc_B}{dz} + N \frac{c_B}{c_0} = 0 \quad (6.2.20)$$

所以

$$D \frac{dc_B}{dz} = N \frac{c_B}{c_0} \quad (6.2.21)$$

即

$$J_B = -N \frac{c_B}{c_0} \quad (6.2.21)$$

式(6.2.21)表明, B 组分在单向扩散中由分子扩散造成的传质通量和总体流动造成的传质通量在数值上相等,方向相反,其传质净通量等于零。将式(6.2.19)和式(6.2.20)相加,并注意到 $N = N_A + N_B$ 和 $c_A + c_B = c_0$, 得

$$-D \frac{dc_A}{dz} - D \frac{dc_B}{dz} = 0 \quad (6.2.22)$$

即有

$$J_A = -J_B \quad (6.2.23)$$

该式表明,对于有总体流动的稳态分子扩散过程中,两组分的分子扩散通量仍然是数值相等而方向相反。

对于单向扩散,由于 $N_B = 0$,所以在传质方向上的总通量 $N = N_A$,将该结果代入式(6.2.19)得

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} + N_A \frac{c_A}{c_0} \quad (6.2.24)$$

整理上式得

$$N_A = -D \left(\frac{c_0}{c_0 - c_A} \right) \frac{dc_A}{dz} \quad (6.2.25)$$

对于稳态过程, N_A 是常量,故可将上式分离变量并代入边界条件积分得

$$N_A = \frac{D}{\Delta z} c_0 \ln \frac{c_0 - c_{A2}}{c_0 - c_{A1}} = \frac{D}{\Delta z} c_0 \ln \frac{c_{B2}}{c_{B1}} = \frac{D}{\Delta z} c_0 \frac{c_{A1} - c_{A2}}{[(c_0 - c_{A2}) - (c_0 - c_{A1})] / \ln \frac{c_{B2}}{c_{B1}}} \quad (6.2.26)$$

因为 $c_0 - c_{A1} = c_{B1}$, $c_0 - c_{A2} = c_{B2}$, 若令

$$c_{Bm} = \frac{c_{B2} - c_{B1}}{\ln \frac{c_{B2}}{c_{B1}}} \quad (6.2.27)$$

则有
$$N_A = \frac{Dc_0}{\Delta z c_{Bm}} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (6.2.28)$$

对于气相物系, 在常温常压下可视为理想气体, 式(6.2.28)可以改写为

$$N_A = \frac{D}{RT\Delta z} \cdot \frac{p}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (6.2.29)$$

其中

$$p_{Bm} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}} \quad (6.2.30)$$

式(6.2.28)中的 c_0/c_{Bm} 及式(6.2.29)中的 p/p_{Bm} 称为漂流因子, 其值恒大于1。与等分子反向扩散相的扩散通量式(6.2.12)和式(6.2.15)相比, 可以看出, 漂流因子反映了总体流动对传质通量的影响, 其值越大, 说明总体流动作用越强。当A组分浓度很低时 $c_0 \approx c_{Bm}$, $p \approx p_{Bm}$, 则漂流因子接近于1, 总体流动的影响可忽略不计。

例 6.2.2 如图 6.2.6 所示, 在一设备中通入浓度恒定的氨和氮气混合物, 在该设备下部设有一个连通管, 连通管中装有半透膜。该半透膜可以透过氨而不能透过氮气, 其他条件如图所示, 试求:

(1) 氨通过连通管的传质通量(扩散系数为 $D_{\text{NH}_3-\text{N}_2} = 2.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$);

(2) 漂流因子。

解: (1) 依据式(6.2.29)和式(6.2.30)得

$$p_{Bm} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}} = \left[\frac{(101.3 - 5) - (101.3 - 25)}{\ln \frac{101.3 - 5}{101.3 - 25}} \right] \text{ kPa} = 85.91 \text{ kPa}$$

$$N_A = \frac{D}{RT\Delta z} \cdot \frac{p}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}) = \left[\frac{2.30 \times 10^{-5}}{8.314 \times 298 \times 0.2} \times \frac{101.3}{85.91} \times (25 - 5) \right] \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

$$= 10.95 \times 10^{-7} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

(2) 漂流因子为

$$\frac{p}{p_{Bm}} = \frac{101.3}{85.91} = 1.18$$

在没有总体流动作用时, 按例 6.2.1 的计算结果, 其传质通量为 $9.28 \times 10^{-7} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 可见总体流动加快了 A 组分的传质速度。

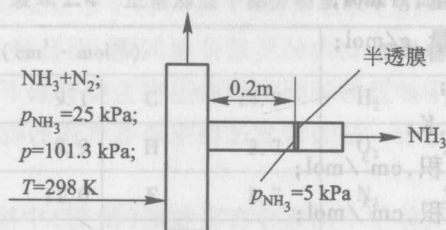


图 6.2.6 例 6.2.2 附图

(4) 分子扩散系数 分子扩散系数是物质传递性质的度量参数,表达某组分在混合体系中扩散快慢程度。在数值上等于单位浓度梯度下的扩散通量,其大小取决于系统的温度和压力以及物系的组成,一般由实验确定。表 6.2.1 和表 6.2.2 分别列出了某些条件下的分子扩散系数。

表 6.2.1 某些气体在空气中的扩散系数

组 分	扩散系数/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	组 分	扩散系数/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	备 注
H ₂	0.611	CO ₂	0.138	表中为 101.325 kPa、 273 K 的数据
O ₂	0.178	甲醇	0.132	
NH ₃	0.198	乙醇	0.102	
H ₂ O	0.22	正丁醇	0.070 3	

表 6.2.2 某些物质在水中的扩散系数

组 分	扩散系数/($10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	组 分	扩散系数/($10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	备 注
H ₂	4.5	CO ₂	1.92	表中为 298 K 的数据
O ₂	2.10	乙烯	1.87	
Cl ₂	1.25	丙烯	1.1	
氮	6.28	乙二醇	1.16	

由表中的数据可以看出,气体在空气中的分子扩散系数一般在 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ 之间,而液体的分子扩散系数一般在 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ 之间。可见组分在气体中的分子扩散系数比在液体中的分子扩散系数要大得多。由于影响分子扩散系数的因素较为复杂,加之这方面的工作还不很充分,实际使用时往往缺乏可靠的实验数据。工程上,有一些半经验公式可以参考使用。

① 气体分子扩散系数 对于双组分气体混合物(A,B),组分的扩散系数可以用麦克斯韦-吉利兰(Maxwell-Gilliland)经验式估算,即

$$D = \frac{4.3 \times 10^{-5} T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{p (V_{m,A}^{1/3} + V_{m,B}^{1/3})^2} \quad (6.2.31)$$

式中 D ——扩散系数, m^2/s ;

M_A ——A 组分的摩尔质量, g/mol ;

M_B ——B 组分的摩尔质量, g/mol ;

p ——系统总压力, kPa ;

T ——系统热力学温度, K ;

$V_{m,A}$ ——组分 A 的摩尔体积, cm^3/mol ;

$V_{m,B}$ ——组分 B 的摩尔体积, cm^3/mol ;

其中摩尔体积是指 1 mol 物质在正常沸点下呈液态时的体积。对于一些结构简单的气体,其摩尔体积可以直接由组成该物质元素的摩尔体积加和计算,常见元素及气体的摩尔体积见表

6.2.3. 麦克斯韦-吉利兰经验式的偏差可达 20% ,使用时应予以注意。

表 6.2.3 一些元素和常见气体的摩尔体积

摩尔体积/(cm ³ ·mol ⁻¹)		摩尔体积/(cm ³ ·mol ⁻¹)	
H	3.7	P	27
C	14.8	H ₂	14.3
F	8.7	O ₂	25.6
Cl	21.6	N ₂	31.2
	(最后的,如 R-Cl)	空气	29.9
	(中间的,如 R-CHCl-R')	CO	30.7
Br	27	CO ₂	34
I	37	SO ₂	44.8
N	15.6	NO	23.6
	(在伯胺中)	N ₂ O	36.4
	(在仲胺中)	NH ₃	25.8
O	7.4	H ₂ O	18.9
	(在甲酯中)	H ₂ S	32.9
	(在乙酯及甲、乙醚中)	Cl ₂	48.4
	(在高级酯及醚中)	Br ₂	53.2
	(在酸中)	I ₂	71.5
	(与 N,S,P 结合)		
S	25.6		

② 液体中的分子扩散系数 目前尚没有较为准确的计算组分在液相中分子扩散系数的公式,威尔克(Wilke)提出的计算式可用于小分子溶质在非电解质稀溶液中的扩散系数的估算:

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-12} (\alpha M_B)^{1/2} \frac{T}{\eta_B V_{m,A}^{0.6}} \quad (6.2.32)$$

式中 D_{AB} ——A 组分在溶剂 B 中的扩散系数, m²/s;

M_B ——溶剂 B 的摩尔质量, g/mol;

T ——系统热力学温度, K;

$V_{m,A}$ ——A 组分在正常沸点下的摩尔体积,可由纯液体在正常沸点下的液体密度计算,也可由表 6.2.4 所列(原子)摩尔体积相加求得;

η_B ——溶剂 B 的黏度, mPa·s;

α ——溶剂的缔合系数。

表 6.2.4 正常沸点下部分物质的摩尔体积

原子摩尔体积/(cm ³ ·mol ⁻¹)		简单物质的摩尔体积/(cm ³ ·mol ⁻¹)						
O	甲酯中	9.1	C	14.8	H ₂	14.3	COS	51.5
	甲醚、乙酯、乙醚中	9.9	H	3.7	O ₂	25.6	NO	23.6
	多碳酯、醚中	11.0	F	8.7	N ₂	31.2	N ₂ O	36.4
	酸类(—OH)中	12.0	Cl	24.6	空气	29.9	Cl ₂	48.4
	与 S,P,N 相连	8.3	Br	27	NH ₃	25.8	Br ₂	53.2