

■ 普通高等教育“十二五”规划教材



山东省精品课程教材

化工原理

HUAGONG YUANLI

下册

王晓红 田文德 主编



化学工业出版社

普通高等教育“十二五”规划教材

山东省精品课程教材

化 工 原 理

下册

王晓红 田文德 主编



化学工业出版社

·北京·

全书共十四章，分上、下两册出版。上册以流体流动原理及应用、流体输送机械、固体颗粒流体力学基础与机械分离、传热原理及应用、蒸发及液体搅拌为重点；下册包括传质与分离过程概论、液体蒸馏、气体吸收、塔式气液传质设备、液液萃取、固体干燥、膜分离技术及其他分离单元（结晶、吸附及离子交换）。每章章末均配有阅读资料、习题及思考题。

本书力求在关注学科最新发展动态，并结合我校科研特色的基础上，对单元操作基本概念及原理进行深入浅出的论述，同时着力突出培养工程能力的方法论，可作为高等院校相关专业的教材使用，也可供有关部门从事科研、设计和生产的技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

化工原理. 下册/王晓红, 田文德主编. —北京: 化学工业出版社, 2012. 6

普通高等教育“十二五”规划教材. 山东省精品课程教材

ISBN 978-7-122-13852-1

I. 化… II. ①王…②田… 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 (2012) 第 055077 号

责任编辑: 刘俊之

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 陶燕华

装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 21 $\frac{1}{4}$ 字数 569 千字 2012 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.80 元

版权所有 违者必究

前 言

化工原理作为化学工程学科最重要的核心课程之一，是从基础理论课程过渡到工程专业课程的一个桥梁。本套教材是青岛科技大学化工原理教研室结合山东省精品课程建设编写的一套全新教材，分为上、下两册出版。根据化工类及相关专业人才培养方案、教学体系要求及不同学科发展需要，新教材的编写宗旨是力求知识结构系统完整，突出工程实践教育特色，介绍最新科技成果。

本套教材以动量、热量与质量传递理论为主线，突出工程学科的特点，系统而简明地阐述了典型过程工程单元操作的基本原理、工艺计算、主要设备的结构特点及性能、过程或设备的强化途径等。上册以流体流动原理及应用、流体输送机械、固体颗粒流体力学基础与机械分离、传热原理及应用、蒸发及液体搅拌为重点；下册包括传质与分离过程概论、液体蒸馏、气体吸收、塔式气液传质设备、液液萃取、固体干燥、膜分离技术及其他分离单元（结晶、吸附及离子交换）。

本套教材在编写过程中，注意吸收我校长期教学方面的丰富经验和体会，力争深入浅出、循序渐进、层次分明、论述严谨。同时注意引入过程工业领域不断更新的新理论、新技术、新设备等最新动态，并注意结合青岛科技大学的化工专业、橡胶专业、材料及机械等特色专业的最新科研成果，以便充分体现最新单元操作理念。

为了保证教学效果，每章章末均配有各类习题，同时提供特色阅读资料，其中包括计算机模拟技术在典型单元操作计算中的应用举例及针对典型工程实际问题的案例分析，以上内容在巩固学习基础的前提下，激发学习兴趣，让读者深切体会到“学有所用”的认同感。

本套教材可作为高等学校化工类及相关专业（化工、石油、制药、生物、环境、材料、自动化、食品、冶金等）的教材，也可供有关部门从事科研、设计和实际生产的科技人员参考。

与本套教材配套的《化工过程计算机设计基础》和《化工原理课程设计》也于2012年出版，可有效辅助化工原理课程的学习。

参加本书编写工作的是青岛科技大学化工学院化工原理教研室王晓红（绪论、流体流动原理及应用、流体输送机械、传热原理及应用、传质与分离过程概论、液体蒸馏、气体吸收、塔式气液传质设备、液液萃取）、田文德（固体颗粒流体力学基础与机械分离、蒸发、液体搅拌、固体干燥、膜分离技术、其他分离单元）。另外，该教研室的王立新、王许云、李红海、丁军委、王英龙、张俊梅及化工学院的张青瑞、段继海和杨霞老师均参与了本书的编写方案拟订和习题校核工作，对此，一并致以诚挚的谢意。

由于水平有限，书中不妥之处在所难免，恳请读者提出宝贵意见。

编 者
2012年2月

目 录

第 1 章 传质与分离过程概论	1	2.8 多组分精馏概述	58
1.1 概述	1	2.8.1 多组分精馏流程的选择	58
1.1.1 平衡分离过程	1	2.8.2 多组合物系的气液相平衡	59
1.1.2 速率分离过程	1	2.8.3 多组分精馏的关键组分概念及物 料衡算	63
1.2 质量传递原理及方式	2	2.8.4 最小回流比	67
1.2.1 分子扩散	2	2.8.5 简捷法确定理论板数	67
1.2.2 对流传质	8	2.9 特殊精馏	68
1.2.3 相际间的对流传质	8	2.9.1 恒沸精馏	68
1.3 传质设备简介	11	2.9.2 萃取精馏	69
1.3.1 传质设备的分类与性能	11	2.9.3 反应精馏	71
1.3.2 典型传质设备简介	11	2.9.4 盐效应精馏	72
习题	13	2.9.5 分子蒸馏	72
思考题	13	阅读资料	75
符号说明	13	习题	78
第 2 章 液体蒸馏	15	思考题	81
2.1 概述	15	符号说明	82
2.2 双组分溶液的气液相平衡	16	第 3 章 气体吸收	83
2.2.1 双组分理想物系的气液相平衡	16	3.1 概述	83
2.2.2 双组分非理想物系的气液相 平衡	19	3.1.1 吸收基本原理	83
2.3 单级蒸馏过程	22	3.1.2 吸收操作分类	83
2.3.1 平衡蒸馏	22	3.1.3 吸收与解吸	84
2.3.2 简单蒸馏	23	3.1.4 吸收剂的选择	84
2.4 精馏——连续多级蒸馏过程	25	3.2 气液相平衡	84
2.4.1 精馏原理	25	3.2.1 平衡溶解度	85
2.4.2 精馏操作流程	26	3.2.2 亨利定律 (Henry Law)	85
2.4.3 理论板的概念与塔板效率	26	3.2.3 气液相平衡关系在吸收过程中的 应用	88
2.4.4 物料衡算与操作线方程	28	3.3 吸收过程的速率方程	89
2.4.5 进料热状况的影响与 q 线方程	31	3.3.1 膜吸收速率方程	89
2.5 双组分连续精馏的设计型计算	35	3.3.2 总吸收速率方程	90
2.5.1 进料热状况参数 q 值的选定	35	3.4 填料塔中低浓度气体吸收过程计算	93
2.5.2 回流比的影响及选择	36	3.4.1 物料衡算与操作线方程	94
2.5.3 理论板数的计算	38	3.4.2 填料层高度的计算	95
2.5.4 几种特殊情况理论板数的计算	44	3.4.3 填料吸收塔的设计型计算	101
2.6 双组分连续精馏的操作型计算	48	3.4.4 填料吸收塔的操作型计算	106
2.6.1 精馏塔操作分析	48	3.5 吸收系数	107
2.6.2 精馏塔的温度分布和灵敏板	50	3.5.1 吸收系数的测定	107
2.6.3 连续精馏装置的热量衡算与节能 讨论	51	3.5.2 吸收系数的经验公式	108
2.7 双组分间歇精馏计算	54	3.5.3 吸收系数的特征数关联式	109
2.7.1 回流比保持恒定的间歇精馏	55	3.6 其他吸收过程	111
2.7.2 馏出液组成保持恒定的间歇精馏	56	3.6.1 高浓度气体吸收	111

3.6.2	化学吸收	113	5.5.3	双水相萃取	203
3.6.3	非等温吸收	115	阅读资料	芳烃抽提技术简介	204
阅读资料		116	习题		206
习题		119	思考题		208
思考题		122	符号说明		208
符号说明		122	第6章 固体干燥		210
第4章 塔式气液传质设备		123	6.1 概述		210
4.1 板式塔		123	6.1.1 固体去湿方法和干燥过程		210
4.1.1 塔板类型及结构特点		123	6.1.2 干燥的传质传热基本原理		211
4.1.2 板式塔的流体力学性能		128	6.1.3 干燥操作分类		212
4.1.3 板式塔的工艺结构设计及流体力学验算		130	6.2 干燥静力学		214
4.2 填料塔		148	6.2.1 湿空气性质		214
4.2.1 填料的特性参数及主要类型		148	6.2.2 湿空气的湿-焓图及应用		218
4.2.2 填料塔的流体力学特性		151	6.2.3 湿空气通过干燥器的状态变化		221
4.2.3 填料塔的工艺结构设计		154	6.2.4 湿物料性质		221
4.2.4 填料塔的附属结构		157	6.2.5 水分在气-固两相间的平衡含量表示法		222
4.3 塔的布置与管线设计		161	6.3 干燥过程的物料衡算与热量衡算		223
4.3.1 塔的布置原则		161	6.3.1 物料衡算		224
4.3.2 塔的管口方位设计原则		162	6.3.2 热量衡算		224
4.3.3 塔的管线设计原则		162	6.3.3 干燥系统的热效率		225
阅读资料 国产大型塔器技术简介		163	6.4 干燥动力学与干燥时间		228
习题		166	6.4.1 干燥动力学		228
思考题		167	6.4.2 恒定干燥条件下干燥时间的计算		233
符号说明		167	6.5 干燥器		234
第5章 液液萃取		169	6.5.1 干燥器的主要型式		234
5.1 概述		169	6.5.2 干燥器设计原则与举例		238
5.1.1 液液萃取原理		169	阅读资料 氯气干燥填料塔爆炸事故		244
5.1.2 工业萃取流程		170	习题		245
5.1.3 萃取过程的经济性		170	思考题		247
5.2 液液相平衡原理		171	符号说明		247
5.2.1 三角形相图表示法		171	第7章 膜分离技术		248
5.2.2 液液相平衡关系		171	7.1 概述		248
5.2.3 杠杆规则		174	7.1.1 膜分离技术发展简介		248
5.3 液液萃取过程计算		176	7.1.2 各种膜分离过程简介		249
5.3.1 单级萃取的计算		177	7.1.3 典型膜分离设备简介		253
5.3.2 多级错流萃取的计算		181	7.2 反渗透		258
5.3.3 多级逆流萃取的计算		185	7.2.1 反渗过程原理及操作		258
5.3.4 微分接触逆流萃取的计算		193	7.2.2 反渗透的应用		260
5.4 液液萃取设备		195	7.3 超滤和微滤		263
5.4.1 萃取设备主要类型		196	7.3.1 过程原理		263
5.4.2 液液传质设备的流体流动与传质特性		200	7.3.2 过程与操作		265
5.4.3 萃取设备的选择		202	7.3.3 应用简介		265
5.5 萃取过程的新进展		202	7.4 电渗析		267
5.5.1 超临界萃取		202	7.4.1 电渗析原理		267
5.5.2 反胶束萃取		203	7.4.2 离子交换膜及其性质		268
			7.4.3 电渗析设备与操作		269

7.4.4 电渗析的应用	271
7.5 其他膜过程	272
7.5.1 气体膜分离	272
7.5.2 渗透汽化	276
7.5.3 液膜分离技术	279
7.5.4 膜蒸馏	282
7.5.5 膜反应器	284
阅读资料 嵯山 500 吨/日反渗透海水淡化 示范工程	286
思考题	288
符号说明	289
第 8 章 其他分离单元	290
8.1 结晶	290
8.1.1 结晶的基本概念	290
8.1.2 相平衡与溶解度	291

8.1.3 结晶动力学简介	293
8.1.4 结晶过程的计算	294
8.1.5 工业结晶方法与设备	297
8.2 吸附	301
8.2.1 吸附现象及其工业应用	301
8.2.2 吸附平衡与吸附速率	305
8.2.3 工业吸附方法与设备	308
8.3 离子交换	312
8.3.1 离子交换原理与离子交换剂	312
8.3.2 离子交换平衡与交换速率	319
8.3.3 离子交换工业流程及设备	321
阅读资料	326
思考题	329
符号说明	329
参考文献	331

上册

第 1 章 流体流动原理及应用
第 2 章 流体输送机械
第 3 章 固体颗粒流体力学基础与机械分离
第 4 章 传热原理及应用
第 5 章 蒸发
第 6 章 液体搅拌

第 1 章 传质与分离过程概论

1.1 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、热量传递一起构成了过程工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，也可以在相际间进行。质量传递的起因是系统内存在化学势的差异，它可由浓度、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各个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，都离不开对均相混合物的分离。

依据分离原理的不同，传质分离过程可分为平衡分离和速率分离两类。

1.1.1 平衡分离过程

平衡分离过程是借助分离媒介（例如热能、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 1-1 所示为几种相际传质过程示意图，主要分为以下几种类型。

(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（或解吸）、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 1-1 中的 (a)、(b)、(c) 所示。其中，蒸馏操作的气相是由液体经过汽化而得的。

(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 1-1 中的 (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 1-1 中的 (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 1-1 中的 (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。

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。

1.1.2 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

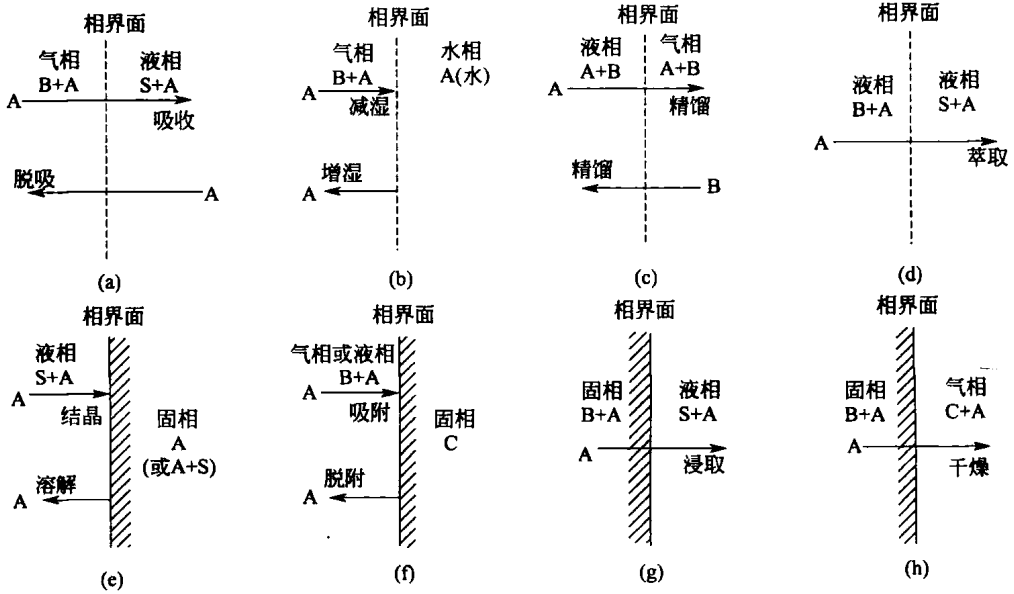


图 1-1 几种相际传质过程示意图

分扩散速度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膜分离和场分离两类。

(1) 膜分离 膜分离是指在选择性透过膜中，利用各组分扩散速度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，因此如何降低能耗受到普遍重视。膜分离和场分离是一类新型分离操作，由于其具有节能、不破坏物料及不污染环境等突出优点，在稀溶液、生化产品及其他热敏性物料分离方面，具有广阔的应用前景。

1.2 质量传递原理及方式

质量传递现象出现在诸如蒸馏、吸收、干燥及萃取等单元操作中。当物质由一相转移到另一相，或者在一个均相中，无论是气相、液相还是固相中传递，其基本机理都相同。

其中，不论气相还是液相，在单相内物质传递的原理有两种：分子扩散传质和涡流扩散传质。由于涡流扩散时也伴有分子扩散，所以这种现象称为对流传质。

1.2.1 分子扩散

1.2.1.1 分子扩散与费克定律 (Fick Law)

(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、液体及气体中均能发生。

如图 1-2 所示，用一块隔板将容器分为左、右两室，两室中分别冲入温度和压力相同，而浓度不同的 A、B 两种气体。左室中，组分 A 的浓度高于右室，而组分 B 的浓度低于右室。

当流体内部存在某一组分的浓度差或浓度梯度时，则因分子的微观运动使该组分由高浓度处向低浓度处转移，如图 1-2 中，当中间隔板抽出后，由于气体分离的无规则热运动，左室中的 A、B 分子会进入右室，同时，右室中的 A、B 分子也会进入左室。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 组分进入左室较多而返回右室较少，则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。这种现象称为分子扩散，分子扩散可以用分子运动论解释，即随机运动，道路曲折，碰撞频繁。因此，分子扩散的速度是很慢的。

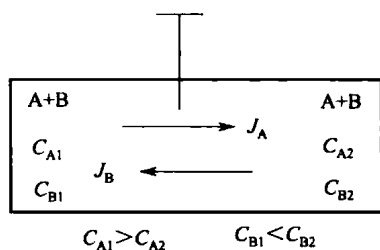


图 1-2 分子扩散现象

(2) 费克定律 分子扩散可以用费克定律作定量描述，即：

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dZ} \quad (1-1)$$

式中 J_A ——组分 A 在 Z 方向上的扩散速率（扩散通量）， $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ；

D_{AB} ——组分 A 在介质 B 中的分子扩散系数， m^2/s ；

Z——扩散方向上的距离，m；

dC_A/dZ ——组分 A 的浓度梯度， kmol/m^4 。

式中负号表示扩散是沿着物质 A 浓度降低的方向进行的。

费克定律对 B 组分同样适用，即只要浓度梯度存在，必然产生分子扩散传质。对于气体混合物，费克定律常以组分的分压表示。费克定律与描述热传导规律的傅里叶定律在形式上类似，但两者有重要的区别，主要在于：热传导传递的是能量，而分子扩散传递的是物质。对于分子扩散而言，一个分子转移后，留下了相应的空间，必由其他分子补充，即介质中的一个或多个组分是运动的，因此，扩散通量（扩散速率）存在一个相对于什么截面的问题；而在热传导中，介质通常是静止的，而只有能量以热能的方式进行传递。

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 的净扩散通量为零，即

$$J = J_A + J_B = 0 \quad (1-2)$$

(3) 分子对称面 双组分混合物在总浓度 C（对气相是总压 P）各处相等的情况下：

$$\text{因 } C = C_A + C_B = \text{常数} \quad (1-3)$$

$$\text{则 } \frac{dC_A}{dZ} = -\frac{dC_B}{dZ}$$

$$\text{又因 } D_{AB} = D_{BA} = D \quad (1-4)$$

$$\text{则 } J_A = -J_B \quad (1-5)$$

则组分 A 和组分 B 等量反方向扩散通过的截面叫分子对称面。其特征是，仅对分子扩散而言，该截面上净通量等于零，且该截面既可以是固定的截面，也可以是运动的截面。

1.2.1.2 一维稳态分子扩散

一维指物质只沿一个方向扩散，其他方向无扩散或扩散量可以忽略。稳态则指扩散速率的大小与时间无关，它只随空间位置而变化。

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

(1) 单向扩散 单向扩散的情况通常在吸收操作中遇到。例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

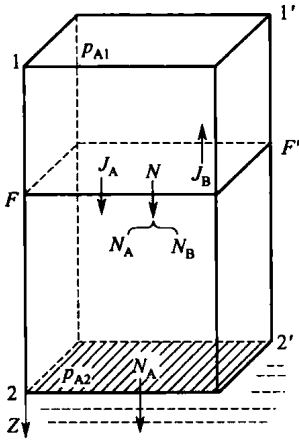


图 1-3 可溶性气体 A 通过惰性气体 B 的单向扩散 (向下)

是不溶解的, 故它并不能通过气液相界面, 而是“停滞不动”的。

现说明如下, 如图 1-3 所示, 平面 1—1' 代表气相主体, 平面 2—2' 代表两相界面, Z 表示 A 组分的扩散方向。假设只有气相溶质 A 不断由气相主体通过两相界面进入液相中, 而惰性组分 B 不溶解且吸收剂 S 不气化。当 A 进入 S 后, 在两相界面的气相一侧留出空间需要补充, 由于 S 不气化, 则只能由气相中的 A、B 同时补充。也就是说, 由于气相中的 A 不断进入液相, 气相主体与两相界面间出现了微小的压差。此压差使气相主体中的 A、B 同时向两相界面移动, 即产生了宏观上的相对运动, 这种移动叫总体流动, 总体流动也叫摩尔扩散, 摩尔扩散指分子群。

总体流动是由于分子扩散 (这里指溶质 A 穿过两相界面) 引起的, 而不是外力驱动的, 这是它的显著特点。因为总体流动与溶质的扩散方向一致, 所以有利于传质。

由于气相中的 A 不断进入液相, 使气相主体中的 A、B 与两相界面上的 A、B 分别出现浓度差, 导致组分 A 由气相主体向两相界面扩散, 组分 B 由两相界面向气相主体扩散。如图 1-3 所示, 若在气相主体与两相界面间任取一固定截面 F , 则该截面上不仅有分子扩散, 还有总体流动。

根据分子对称面的特点, 截面 F 不是分子对称面; 若将分子扩散相对应的分子对称面看成一个与总体流动速度相同的运动截面, 则一系列运动的分子对称面与固定的截面 F 重合。则截面 F 上的净物流通量 N' 为:

$$N' = N + J_A + J_B = N \quad (1-6)$$

固定截面 F 上包括运动的分子对称面, 则有: $J_A = -J_B$

N 为总体流动通量, 由两部分组成:

$$N = \frac{C_A}{C} N + \frac{C_B}{C} N \quad (1-7)$$

式中 $\frac{C_A}{C} N$ ——总体流动中携带的组分 A, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

$\frac{C_B}{C} N$ ——总体流动中携带的组分 B, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

应注意, 式(1-6)中 N' 与 N 数值相等, 但两者含义不同。

若在截面 F 与两相界面间作物料衡算:

对组分 A:

$$J_A + \frac{C_A}{C} N = N_A \quad (1-8)$$

对组分 B:

$$\frac{C_B}{C} N = -J_B \quad (1-9)$$

上两式相加得:

$$N_A = N = N' \quad (1-10)$$

式中 N_A ——组分 A 通过两相界面的通量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

注意, 上式中 N_A 、 N 和 N' 虽然数值相等, 但三者含义不同。

这里, 组分 B 由两相界面向气相主体的分子扩散与由气相主体向两相界面的总体流动

所带的组分 B 数值相等, 方向相反, 因此宏观上看, 组分 B 是不动的或停滞的。所以说, 由气相主体到两相界面, 只有组分 A 在扩散, 称为单向扩散或组分 A 通过静止组分 B 的扩散。由式(1-8) 可导出单向扩散速率计算式:

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RTZ} \times \frac{P}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (1-11)$$

其中,

$$p_{Bm} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln(p_{B2}/p_{B1})} \quad (1-12)$$

式中 p_{Bm} ——1、2 两截面上组分 B 分压 p_{B1} 和 p_{B2} 的对数平均值, kPa。

对于液体的分子运动规律远不及气体研究得充分, 因此只能仿照气相中的扩散速率方程写出液相中的响应关系式。

$$N'_A = \frac{D'_{AB}C}{Z'C_{Sm}} (C_{A1} - C_{A2}) \quad (1-13)$$

式中 N'_A ——溶质 A 在液相中的传质速率, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

D' ——溶质 A 在溶剂 S 中的扩散系数, m^2/s ;

C ——溶液的总溶质浓度, kmol/m^3 ;

C_{Sm} ——溶剂 S 的对数平均浓度, kmol/m^3 ;

C_{A1} 、 C_{A2} ——1、2 两截面上的溶质浓度, kmol/m^3 。

【例 1-1】 在某一直立的细管底部装有少量的水, 水在 315K 的恒定温度下向干空气中蒸发。干空气的总压为 101.3kPa, 温度也为 315K。水蒸气在管内的扩散距离 (由液面至顶部) 为 20cm。在 101.3kPa 和 315K 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 315K 时的饱和蒸气压为 8.26kPa。试计算稳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) 的稳态扩散问题, 可由式(1-11) 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 $p_{B1} = P - p_{A1} = 101.3 - 8.26 = 93.04\text{kPa}$

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

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

故水蒸气的传质通量为

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{D_{AB}}{RTZ} \frac{P}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}) \\ &= \frac{0.288 \times 10^{-4} \times 101.3}{8.314 \times 315 \times 0.20 \times 97.11} \times (8.26 - 0) = 4.738 \times 10^{-7} \text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

(2) 等分子反向扩散 理想精馏操作是等分子反向扩散的最好应用实例。根据分子对称面的概念, 过程当产生组分 A 的扩散流时, 必伴有方向相反的组分 B 的扩散流, 即: $J_A = -J_B$, 如图 1-4 所示。

对于等分子反向扩散, 因为无总体流动现象, 此时, 分子对称面就是一个固定的截面, 则:

$$J_A = N_A \quad (1-14)$$

$$J_B = N_B \quad (1-15)$$

由上两式可导出等分子反向扩散速率计算式:

$$N_A = \frac{D}{RTZ} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (1-16)$$

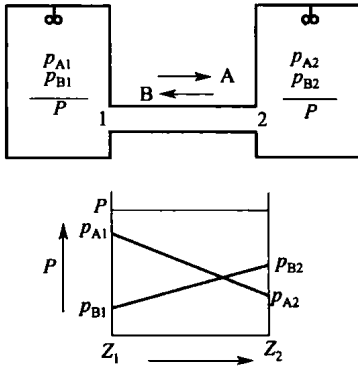


图 1-4 等分子反向扩散示意图

比较式(1-11)和式(1-16)可以看出,前者比后者多了一个因子 P/p_{Bm} 。因为组分 B 分压的对数平均值 p_{Bm} 总小于总压 P , 所以 P/p_{Bm} 恒大于 1。显然,这是总体流动的贡献,如同顺水行舟,水流增加了船速,故称 P/p_{Bm} 为“漂流因子”。因为 $P = p_A + p_B = \text{常数}$, 所以,当 p_A 增加时, p_B 和 p_{Bm} 就会下降,使 P/p_{Bm} 增大,反之亦然。当 P/p_{Bm} 趋近于 1 时,总体流动的因素可忽略,单向扩散与等分子反向扩散无差别。

而液相中发生等分子反向扩散的机会很少,而一个组分通过另一停滞组分的扩散则较物料多见。

(3) 扩散方向上的浓度分布 当发生等分子反向扩散时,组分 A 的分压 p_A-Z 的关系为直线关系;而当发生单向扩散时, p_A-Z 的关系为对数关系。

1.2.1.3 分子扩散系数 D

D 简称扩散系数,在传质计算中, D 就像导热计算中的热导率 λ 一样是不可缺少的重要物性参数。由费克定律可知, D 是表征单位浓度梯度下的扩散通量,它反映了某一组分在介质中分子扩散的快慢程度,是物质的一种传递属性。

D 是温度、压力、物质种类、浓度等因素的函数,比 λ 复杂。对于气体中的扩散,浓度的影响可以忽略;对于液体中的扩散,浓度的影响不能忽略,而压力的影响可以忽略。应用时可由以下三种方法获得,即直接查表(不全);用经验公式或半经验公式估算;实验测定。

(1) 气体中的扩散系数 估算气体中扩散系数的经验公式或半经验公式很多,如福勒(Fuller)等人提出的半经验公式为:

$$D_{AB} = \frac{1.013 \times 10^{-5} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \left[(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3} \right]^2} \quad (1-17)$$

式中 P ——总压, atm;

T ——热力学温度, K;

M_A 、 M_B ——组分 A、B 的摩尔质量, kg/kmol;

$\sum v_A$ 、 $\sum v_B$ ——组分 A、B 的摩尔扩散体积, cm^3/mol 。一般有机化合物按化学分子式查原子扩散体积相加得到。注意,芳烃环或杂环化合物的原子体积要再加上 -20.2 ,简单物质可直接查得分子扩散体积,此半经验公式误差小于 10%。

某些简单物质的分子扩散体积和某些元素的原子扩散体积列于表 1-1 及表 1-2 中。

表 1-1 简单分子的扩散体积

物质	分子扩散体积 $\sum v$ /(cm^3/mol)	物质	分子扩散体积 $\sum v$ /(cm^3/mol)
H ₂	7.07	CO	18.90
D ₂	6.70	CO ₂	26.90
He	2.88	N ₂ O	35.90
N ₂	17.90	NH ₃	14.90
O ₂	16.60	H ₂ O	12.70
空气	20.10	(CCl ₂ F ₂)	114.80
Ar	16.10	(SF ₆)	69.70

表 1-2 原子的扩散体积

元素	原子扩散体积 $\sum v$ /(cm ³ /mol)	元素	原子扩散体积 $\sum v$ /(cm ³ /mol)
C	16.50	(Cl)	19.5
H	1.98	(S)	17.0
O	5.48	芳香环	-20.2
(N)	5.69	杂环	-20.2

【例 1-2】 试用式(1-17) 估算在 110.5kPa、300K 条件下, 乙醇 (A) 在甲烷 (B) 中的扩散系数 D_{AB} 。

解: 查表 1-2, 计算出

$$\sum v_A = 16.5 \times 2 + 1.98 \times 6 + 5.48 = 50.36 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\sum v_B = 16.5 + 1.98 \times 4 = 24.42 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

由式(1-17) 得

$$D_{AB} = \frac{1.013 \times 10^{-5} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \left[(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3} \right]^2}$$

$$= \frac{1.013 \times 10^{-5} \times 300^{1.75} \times \left(\frac{1}{46} + \frac{1}{16} \right)^{1/2}}{110.5 \times (50.36^{1/3} + 24.42^{1/3})^2} = 1.323 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

(2) 液体中的扩散系数 液体中溶质的扩散系数不仅与物质的种类、温度有关, 而且随溶质的浓度而变。液体中的扩散系数可从有关资料中查得, 液体中的扩散系数, 其值一般在 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 范围内。

对于很稀的非电解质溶液, 威尔盖 (Wilke) 等人提出:

$$D_{AS} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(aM_S)^{1/2} T}{\mu_S v_A^{0.6}} \quad (1-18)$$

式中 T ——溶液的热力学温度, K;

μ_S ——溶剂 S 的黏度, mPa·s;

M_S ——溶剂 S 的摩尔质量, g/mol;

a ——溶剂 S 的缔合参数, 水为 2.6, 甲醇为 1.9, 乙醇为 1.5, 苯、乙醚等不缔合溶剂为 1.0;

v_A ——溶质 A 在正常沸点下的摩尔体积, cm³/mol。

一般来说, 液相中扩散速度远远小于气相中的扩散速度, 就数量级而论, 物质在气相中的扩散系数比在液相中的扩散系数约大 10^5 倍, 液相扩散系数的估算式不如气体的可靠。但是, 液体的密度往往比气体大得多, 因此液相中的物质浓度及浓度梯度可远远高于气相中的值。所以在一定条件下, 气液两相中可达到相同的扩散通量。

表 1-3、表 1-4 分别列举了一些物质在空气及水中的扩散系数, 供计算时参考。

表 1-3 一些物质在空气中的扩散系数 (0°C, 101.3kPa)

扩散物质	扩散系数 D_{AB} / (cm ² /s)	扩散物质	扩散系数 D_{AB} / (cm ² /s)
H ₂	0.611	H ₂ O	0.220
N ₂	0.132	C ₆ H ₆	0.077
O ₂	0.178	C ₇ H ₈	0.076
CO ₂	0.138	CH ₃ OH	0.132
HCl	0.130	C ₂ H ₅ OH	0.102
SO ₂	0.103	CS ₂	0.089
SO ₃	0.095	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	0.078
NH ₃	0.170		

表 1-4 一些物质在水中的扩散系数 (20℃, 稀溶液)

扩散物质	扩散系数 $D'_{AB} \times 10^{-9} / (\text{m}^2/\text{s})$	扩散物质	扩散系数 $D'_{AB} \times 10^{-9} / (\text{m}^2/\text{s})$
O ₂	1.80	HNO ₃	2.60
CO ₂	1.50	NaCl	1.35
N ₂ O	1.51	NaOH	1.51
NH ₃	1.76	C ₂ H ₂	1.56
Cl ₂	1.22	CH ₃ COOH	0.88
Br ₂	1.20	CH ₃ OH	1.28
H ₂	5.13	C ₂ H ₅ OH	1.00
N ₂	1.64	C ₃ H ₇ OH	0.87
HCl	2.64	C ₄ H ₉ OH	0.77
H ₂ S	1.41	C ₆ H ₅ OH	0.84
H ₂ SO ₄	1.73	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (蔗糖)	0.45

1.2.2 对流传质

1.2.2.1 涡流扩散现象

在传质设备中, 流体的流动型态多为湍流。湍流与层流的本质区别是: 层流流动时, 质点仅沿着主流方向运动; 湍流流动时, 质点除了沿着主流方向运动外, 在其他方向上还存在脉动 (或出现涡流、旋涡)。

由于涡流的存在, 使流体内部的质点强烈地混合, 其结果不仅使流体的质点产生动量、热量传递, 而且产生了质量传递。这种由于涡流产生的质量传递过程, 称为涡流扩散。

涡流扩散速率要比分子扩散速率大得多, 强化了相内的物质传递。与对流传热的同时存在热传导类似, 涡流扩散的同时也伴随着分子扩散。因为涡流扩散现象相当复杂, 所以至今没有严格的理论予以描述。

1.2.2.2 对流传质

通常把涡流扩散与分子扩散同时发生的过程称为对流传质, 指运动流体与固体壁面之间, 或两个有限互溶的运动流体之间的质量传递, 它是相际间传质的基础。

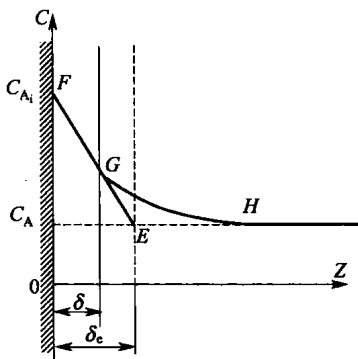


图 1-5 膜模型示意图

如图 1-5 所示, 流体沿固体壁面作湍流流动时, 在流体主体与固体壁面之间可分为三个区域, 其相应的传质情况为: 层流内层 (紧靠固体壁面的很薄流体层) 中, 流体呈层流流动, 以分子扩散方式进行传质, 物质的浓度分布是一条直线或近似直线; 过渡区中, 对涡流扩散和分子扩散都要考虑, 物质沿轴向的浓度分布是曲线; 而在湍流区中, 涡流扩散比分子扩散的速度大得多, 则后者可忽略, 所以浓度分布曲线近似为一条水平线。

将流体主体与固体壁面之间的传质阻力折合为与其阻力相当的 δ_e 厚的层流膜 (又称虚拟膜、当量膜、有效膜) 内, 这样一来, 对流传质的作用就折合成了相当于物质通过 δ_e 距离的分子扩散过程, 这种简化处理的理论称为膜模型。

1.2.3 相际间的对流传质

对于相际间的对流传质问题, 其传质机理往往很复杂。多年来, 一些学者对传质机理进行了大量的研究, 提出了多种传质模型, 其中最具代表性的是双膜理论、溶质渗透理论和表面更新理论。

1.2.3.1 双膜理论

双膜理论又称为停滞膜理论，由惠特曼于1923年提出，为最早提出的一种传质理论。该理论将两流体间的对流传质过程设想为如图1-6所示的模式，其基本论点如下：

① 相互接触的气液两相流体间存在着稳定的相界面，界面两侧各有一个很薄的有效层流膜，溶质以分子扩散的方式穿过此二层膜由气相主体进入液相主体。流体的流速越快，膜越薄。

② 相界面处气液处于相平衡状态，没有传质阻力。

③ 两相主体中由于质点间充分湍动，浓度均匀，无浓度梯度，即无阻力存在。

双膜理论把复杂的相际传质过程归结为两种流体有效层流膜内的分子扩散过程。依据此理论，在相界面处及两相主体中均无传质阻力存在。这样，整个相际间对流传质的阻力都集中在两个有效层流膜内。

双膜理论适用于有固定传质界面的传质设备，如湿壁塔的吸收操作，按膜模型推导出的传质结果与实际情况基本符合。

1.2.3.2 对流传质速率方程

应用双膜理论，可分别得到气相和液相的对流传质速率方程：

$$\text{对于气膜: } N_A = \frac{D_G}{RT\delta_G} \times \frac{P}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (1-19)$$

$$\text{对于液膜: } N_A = \frac{D_L}{\delta_L} \frac{C}{C_{Sm}} (C_{A1} - C_{A2}) \quad (1-20)$$

式中 δ_G 、 δ_L ——气膜、液膜厚度，m。

$$\text{令: } k_G = \frac{D_G}{RT\delta_G} \frac{P}{p_{Bm}} \quad (1-21)$$

$$k_L = \frac{D_L}{\delta_L} \frac{C}{C_{Sm}} \quad (1-22)$$

则对流传质速率方程可分别表示为：

$$N_A = k_G (p_{A1} - p_{A2}) \quad (1-23)$$

$$N_A = k_L (C_{A1} - C_{A2}) \quad (1-24)$$

式中 k_G 、 k_L ——气相、液相的对流传质系数。

上述处理方法避开难以测定的膜厚 δ_G 、 δ_L ，将所有影响对流传质的因素都集中于 k_G 、 k_L 中，这样便于实验测定和工程计算。

由理论分析和初步实验可知，影响对流传质系数的主要因素有：物性参数包括分子扩散系数 D 、黏度 μ 、密度 ρ ；操作参数包括流速 u 、温度 T 、压力 P ；传质设备特性参数即几何特性尺寸 d ，则：

$$k = f(D, \mu, \rho, u, d, T, P) \quad (1-25)$$

由因次分析得特征数关联式：

$$Sh = f(Re, Sc) \quad (1-26)$$

式中 $Sh = \frac{kl}{D} = \frac{l/D}{1/k}$ ——施伍德数，包括待求的未知量，它表示分子扩散阻力/对流扩散阻力（它与传热中的努塞尔特数的作用相似），式中 l 为特征尺寸，可以指填料直径或塔径等，可根据不同的关联式而定；

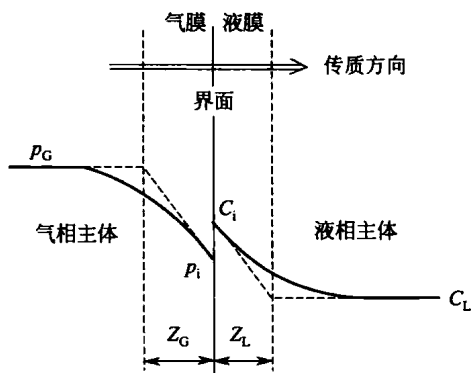


图1-6 双膜理论示意图

$Re = \frac{d u \rho}{\mu}$ ——雷诺数，反映了流动状态的影响，式中的 d 通常采用当量直径；

$Sc = \frac{\mu}{\rho D}$ ——施密特数，表征物性的影响。

再结合实验，可确定 Sh 、 Re 、 Sc 之间的具体函数关系。

1.2.3.3 溶质渗透和表面更新理论

(1) 溶质渗透理论 溶质渗透理论由希格比于 1935 年提出，该理论将两流体间的对流

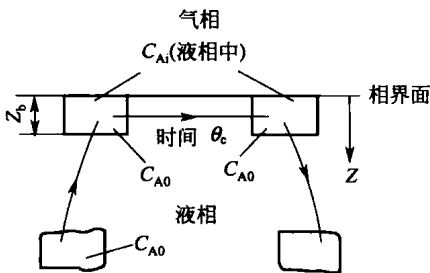


图 1-7 溶质渗透理论示意图

传质描述成如图 1-7 所示的模式，该理论认为，在很多过程工业的传质设备中，例如填料塔内的气液接触，由于接触时间短且湍动剧烈，所以，在任一个微元液体与气体的界面上，所溶解的气体中的组分向微元液体内部进行非定态分子扩散，经过一个很短的接触时间 τ 以后，这个微元液体又与液相主体混合。假设所有液体微元在界面上和气体相接触的时间都是相同的。

根据以上模型，可导出组分 A 的传质通量为

$$N_A = 2\sqrt{D_L/(\pi\tau)}(C_{Ai} - C_{A0}) \quad (1-27)$$

式中 τ ——渗透模型参数，是气、液相每次接触的时间，s。

对流传质速率方程可表示为

$$N_A = k_L(C_{Ai} - C_{A0}) \quad (1-28)$$

其中液膜传质系数的表达式为：

$$k_L = 2\sqrt{D_L/(\pi\tau)} \quad (1-29)$$

由上式可看出，对流传质系数 k_L 可通过分子扩散系数 D_L 和气、液相每次接触的时间计算，气、液相每次接触的时间 τ 即为模型参数。

渗透理论比双膜理论更符合实际，它指明了缩短 τ 可提高液膜传质系数。因此，增加液相的湍动程度，增加液相的表面积均为强化传质的有效途径。

(2) 表面更新理论 表面更新理论由丹克沃茨于 1951 年提出的，该理论对溶质渗透理论进行了修正，故又称为渗透-表面更新模型。

表面更新理论认为，渗透理论所假定的每个液体微元在表面和气体相接触的时间都保持相同是不可能的。实际的情况应是各个液体微元在相界面上的停留时间不同，而是符合随机的“寿命”分布规律，且不同寿命的表面液体微元被新鲜的液体微元替换的概率是相同的。因此，这一理论将液相分成界面和主体两个区域，在界面区里，质量传递是按照渗透模型进行的，不同的是这里的微元不是固定的，而是不断地与主体区的微元发生交换进行表面的更新；在主体区内，全部液体达到均匀一致的浓度。

由表面更新理论推导出的液相对流传质通量为

$$N_A = \sqrt{D_L S}(C_{Ai} - C_{A0}) \quad (1-30)$$

则液相对流传质系数的表达式为：

$$k_L = \sqrt{D_L S} \quad (1-31)$$

式中 k_L ——按整个液面的平均值计的液相传质系数，m/s；

S ——表面更新频率，即单位时间内液体表面被更新的百分率， s^{-1} 。