

高等学校試用教科書

化工过程及設備

下 册

华东化工学院等編

中国工业出版社

本書分上、下二冊出版。上冊除緒論外，包括：流體力學基礎、流體輸送機械、氣溶膠分離、懸浮液分離、物料的攪拌、傳熱理論及設備、蒸發與結晶等八章。下冊包括：傳質過程導論、氣體的吸收、液體的蒸餾、溶劑萃取、吸附及離子交換、固體的干燥、固體的流態化技術、冷凍、深度冷凍與固體的粉碎、篩析及加料等共十章。下冊中離子交換與固體流態化技術，是過去教學用書中所沒有的新增部分。

本書系根據各校自編教材及張洪沅、丁緒淮、顧毓珍編著的“化工過程及設備”一書選編而成，做為高等學校的試用教材。參加選編工作的有華東化工學院、天津大學、大連工學院、浙江大學、華南化工學院、成都工學院、南京化工學院、北京化工學院、烏溪江化工學院、北京石油學院、山西化工學院及山東化工學院等十二個院校。

化 工 過 程 及 設 備

下 冊

華東化工學院等編

*

化工部圖書編輯室編輯（北京安定門外和平北路四號樓）

中國工業出版社出版（北京佟麟閣路丙10號）

（北京市書刊出版事業許可証出字第110號）

解放軍報印刷廠印刷

新華書店北京發行所發行·各地新華書店經售

*

787×1092¹/₁₆·印張20³/₈·插頁1·字數474,000

1961年8月北京第一版·1962年5月北京第三次印刷

印數24,344—36,365·定價(10-6)2.45元

*

統一書號：K 15165·971(化工-70)

第三篇 傳质(扩散)过程

第九章 傳质过程导論

在化学工业生产中,經常遇到物质从一相轉移到另一相的过程,例如用水吸收气态的氯化氢制盐酸时氯化氢由气相轉移至液相(水)中,这种过程称为物质傳遞过程,簡称傳质过程,其他如液体的蒸餾、固体的干燥、溶剂萃取等等也都是傳质过程。由于物质的傳遞过程系借扩散作用从一相轉移到另一相的过程,故通常又称为扩散过程。从本书第二篇已經明确了傳热之所以发生是由于物系中所存在的温度梯度。类似地,在两相或两相以上的物系中,傳质之所以产生,是由于某一組分或几种組分的濃度梯度,就是物系中的組分有了濃梯度之后,才会引起組分向低濃度的方向迁移,而产生物质傳遞。如同傳热,許多傳质过程是在流体中进行,因此傳质速率亦如同傳热速率一样,又必須决定于流体的物理性质和流动情况等因素。必須明确,許多傳质过程中(如蒸餾)牵涉到加热和冷却,故傳质过程的速率,又必与傳热具有重要关联。这样不仅說明了流体动力过程、傳热过程和傳质过程有相似之处,同时也說明了三者之間还有內在的联系。

上述的相际傳质过程的进行,其极限都应达到相际的平衡。但相际的平衡只在两相經過极長時間的接触后才能建立。在实际操作中,相际的接触時間一般是有限的,故由一相傳遞到另一相的物质之量,乃决定于傳质过程的速度。因此,在物质傳遞过程的处理上,一般都牵涉到两个主要的問題,即(1)相际的平衡,决定物质傳遞过程进行的极限;及(2)傳遞的速率,决定在一定的相际接触時間內所能傳遞的物质之量。前者决定于其中一相的組成,温度及压力,并与处理剂(如在气体吸收的情况为吸收剂,萃取的情况为萃取剂)及組分的性质有关。后者則系視扩散系距平衡状态的偏离程度,处理剂、組分和載体的性质,以及两相的接触方法,亦即設備的机械构造而定。为此,在处理傳质过程时,必須将相际的平衡与傳质速率两者統一起来考虑才能正确地指出强化生产的途徑。

第一节 基本概念

9-1 均相物系分离方法的分类

同一种物质,可以具有三种不同的状态:固态、液态和气态。随着外界温度和压强的变化,物质可从某一态轉变为另一态。不同的几种物质,又可組成不同的系統,均相系統和非均相系統。非均相系(例如悬浮液)的分离,是基于不同微小粒子具有不同的体积和重量的特性;而均相系的分离,是基于不同物质具有不同蒸气压、溶解度或选择性的吸着作用等特征。液体的蒸餾与固体的干燥都是利用蒸气压不同的分离操作。气体的吸收与溶剂萃取都是利用溶解度不同的分离操作。吸附和离子交换都是属于选择性吸着作用的分离过程。

均相物系的主要特征为系统中任何部分的物理性质和化学性质都相同,整个系统内部没有界面存在。均相物系可以由一种物质组成,也可以由几种物质组成。在非均相系统中包含有若干相,相与相之间有界面分开,系统中各组分的物理和化学性质并不相同。

在工业生产中,经常遇到的均相物系很多,主要的几种有如表 9-1 所列出的。

表 9-1 常见的均相物系

常见的均相物系	实际例子	分离方法举例
由两种或多种气体或蒸气所组成	如干空气,湿空气,焦炉气,天然气,蒸馏塔顶部逸出的蒸气	冷凝法中焦炉气提取氨,精馏法分离干空气中氮和氧,吸附法除去湿空气中水分,用气油吸收煤气中苯、萘
气体溶解在液体中所成的	氨或氯化氢的水溶液,正戊烷在油中的溶液	直接通入蒸汽或间接加热脱吸
由互溶解的两种或几种液体所组成的	水和酒精的混合液,苯和甲苯的混合液,煤低温干馏工厂中的污水,萃取后的萃取液以及残液等	苯和甲苯的精馏,汽油和甲苯系统的萃取蒸馏,恒沸蒸馏水和酒精混合物以制造无水酒精,用丁基醋酸酯萃取酚水,用活性炭吸附法或用阴离子交换法分离酚
固体溶解在液体中所组成的	无机盐类及水溶液	一般用蒸发和结晶的方法进行分离
气体分散在固体中所组成的 ^①	经过吸附操作后的吸附剂	用于高温度和使惰性气体吹过表面的方法进行脱吸
液体分散在固体中所组成的 ^②	潮湿的木材、粘土或其它物料,进行糖脱色操作后的活性炭等	干燥,脱吸

①,② 严格地讲,这两类物系不是均相,由于属于传质过程,故附记在本表中。

从表 9-1 所举的分离方法中,归纳起来在化学工业中普遍应用的为下列一些传质过程:

1. 气体或蒸气的吸收或吸附;
2. 气体或蒸气从液体或固体吸收剂中的解吸;
3. 溶剂萃取(包括固-液萃取和液-液萃取);
4. 液体的蒸馏和精馏;
5. 固体的干燥;
6. 气体的增湿与减湿;
7. 离子交换。

9-2 均相物系分离方法的选择

均相物系的分离为工业生产过程中的重要环节。随着生产技术和科学研究的不断进展,分离方法也在不断地革新,可在下列几方面加以讨论:

(一)应用新的分离方法和设备 表 9-1 中所提出的分离方法仅仅反映出目前在工业中所引用的,但并不意味着没有新的途径可寻了。关于设备方面,也是这样。例如,文丘里管

原来只作为流速测量计,但近年来已用作吸收器,效果很好,在工业中已发挥一定作用。

(二)原有分离方法和设备的强化 这就是要寻求原有设备的最适宜操作条件而充分发挥其潜力。苏联和我国在这方面已作出相当努力而获得一些成功。例如苏联学者И·Е·波任在研究筛板塔的最适宜操作条件时创造了泡沫塔,特别适用于易溶解的气体。与此相似,填料塔若在气体速度足够大的情况下操作,可以大大提高生产能力,这就是乳化塔。

(三)均相物系分离方法的选择 均相物系的分离方法往往不是唯一的,如何根据具体条件选择适当的分离方法是实际工作者的一项重要任务。在进行这项选择时,应考虑下面这些问题:

(1)系统和系统内部各物质的性质 这就是说首先应该了解所需分离的系统是那种均一系统,系统中各物质的溶解度、沸点、浓度以及它们和某些物质的化学亲和力如何等等。

例如,对于由惰性气体和易溶气体所组成的气相均一系统,可以采用吸收的方法;对于由浓度很低又易于吸附的气体和惰性气体所组成的气相均一系统,可以采用吸附的方法;对于沸点高而易于分解的液相均一系统,可采用水汽蒸馏的方法;对于沸点相差很小的液相均一系统,可采用萃取方法等。

(2)经济程度 所谓经济程度即指设备费用、操作费用,动力消耗等。对于所选择的设备,应该了解它的能量消耗主要在什么地方。例如蒸馏塔的能量消耗在于加热器中热能的供给和冷凝器中的热能的取出;吸收器中能量消耗在克服流体输送的阻力;萃取器中能量主要消耗在溶剂的回收上等等。掌握了这些特点,就能根据地区和工厂的具体条件进行选择。

(3)分离要求和产品质量 这就是说仅仅需要一般的分离,还是要提纯,产品中究竟允许多少杂质存在等等。根据不同要求进行选择,才能做到最经济、最合理。例如润滑油的脱色,一般要求不高,用吸附分离已经可以了,就不必用蒸馏。有时,由于某些特殊要求,而选用某一种分离方法。例如香精油的提取,如果取用精馏,往往会损失其中某些组成,而使产品质量变坏。用萃取法就能大大减少这种损失,所以常常选用萃取法。

上面所讲的一些选择原则,决不是一成不变的,应该灵活掌握和积极地创造性地运用。尤其应该注意到一些可变因素。原料成份是可变的,气温是可变的,处理物状态是可变的,吸收剂的选择是可变的,设备也是可变的。正确地运用这些可变因素,就能够有效地促进生产和技术的发展。

第二节 扩散原理

9-3 流体中的分子扩散

在静止的或对垂直于浓度梯度的方向作滞流流动的流体中,质量传递的机理为分子扩散,亦即由于分子运动的结果。在湍流流体中,则其机理除分子扩散外,主要为涡流扩散。在两者共同的作用下,合算为对流扩散。

首先讨论气相中的分子扩散。对于二元系混合气体的分子扩散机理,可作出如下的分析:

设有一容器(图9-1),中间有板隔开,两边分装两种气体A和B。当板抽掉后,A分子

便向 B 处扩散, B 分子也向 A 处扩散。可假定 A 扩散所遇之总阻力与下列因素有关:

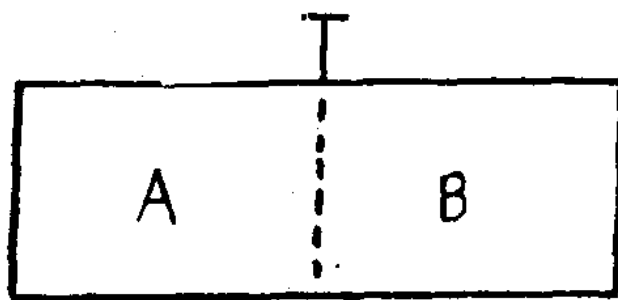


图 9-1 扩散机理图

(1) 气体 A 和 B 的分子浓度 C_A 、 C_B ;

(2) 在扩散方向上 A 和 B 的速度差 $(u_A - u_B)$;

(3) 沿扩散方向的扩散距离 dZ 。

为克服上述阻力, A 所显出的压强降若为 $-dp_A$, 则:

$$-dp_A = \alpha C_A C_B (u_A - u_B) dZ \quad (9-1)$$

式中 α 为扩散阻力系数。

令 A 和 B 的扩散速率分别为 N_A 和 N_B , 则:

$$N_A = C_A u_A, \quad N_B = C_B u_B \quad (9-2)$$

又根据 $p = CRT$ 得到:

$$C_A = \frac{p_A}{RT}, \quad C_B = \frac{p_B}{RT}$$

代入式(9-1)并整理后得到:

$$-\frac{dp_A}{dZ} = \frac{\alpha}{RT} (N_A p_B - N_B p_A)$$

由于 $p_A + p_B = P$ 或 $p_B = P - p_A$, 于是,

$$-\frac{dp_A}{dZ} = \frac{\alpha}{RT} [N_A P - (N_A + N_B) p_A]$$

整理后得:

$$N_A = (N_A + N_B) \frac{p_A}{P} - \frac{RT}{\alpha P} \frac{dp_A}{dZ} = (N_A + N_B) \frac{p_A}{P} - \frac{(RT)^2}{\alpha P} \frac{dC_A}{dZ}$$

令 $\frac{(RT)^2}{\alpha P} = D$, D 为扩散系数, 则得到扩散一般式:

$$N_A = (N_A + N_B) \frac{p_A}{P} - D \frac{dC_A}{dZ} \quad (9-3)$$

式(9-3)称为分子扩散的一般微分式。

9-4 气相中的稳定分子扩散

式(9-3)在实际应用中, 必须确定边界条件后而加以积分。在稳定分子扩散时, 可分下列两种情况讨论。

(一) 两组分作等分子相反方向扩散 例如在精馏时, 若两组分的气化潜热相近, 低沸点组成的分子和高沸点组成的分子可视为等分子相反方向扩散。是时, $N_A = -N_B$, 于是式(9-3)就可简化成:

$$N_A = -D \frac{dC_A}{dZ} = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dZ} \quad (9-4)$$

上式称为费克定律, 与传热中的傅立叶定律具有类似形式。 $-\frac{dC_A}{dZ}$ 一项可算为浓度梯度降, D 为分子扩散系数。

若边界条件为:

$$\begin{aligned} p_A &= p_{A_1} & Z &= 0 \\ p_A &= p_{A_2} & Z &= Z \end{aligned}$$

积分式(9-4), 得

$$N_A = \frac{D}{RTZ} (p_{A_1} - p_{A_2}) \quad (9-5)$$

上式称为费克定律的积分式。

(二) 一气体 A 通过另一静止气体 B 的稳定扩散 例如吸收操作。此时 $N_B = 0$, 于是扩散方程式变为:

$$N_A = N_A \frac{p_A}{P} - D \frac{dc_A}{dZ} = N_A \frac{p_A}{P} - \frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dZ}$$

于是

$$N_A \left(1 - \frac{p_A}{P}\right) = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dZ}$$

因

$$dp_B = d(P - p_A) = -dp_A$$

代入得:

$$N_A \frac{p_B}{P} = -\frac{D}{RT} \left(-\frac{dp_B}{dZ}\right) = \frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_B}{dZ}$$

即

$$\frac{dp_B}{p_B} = \frac{N_A RT}{PD} dZ$$

在

$$p_B = p_{B_1} \quad Z = 0$$

$$p_B = p_{B_2} \quad Z = Z$$

时将上式积分得:

$$\ln \frac{p_{B_2}}{p_{B_1}} = \frac{N_A RT}{PD} \cdot Z \quad \text{或} \quad N_A = \frac{PD}{RTZ} \cdot \ln \frac{p_{B_2}}{p_{B_1}}$$

令

$$p_{B_m} = \frac{p_{B_2} - p_{B_1}}{\ln \frac{p_{B_2}}{p_{B_1}}}$$

代入上式

$$N_A = \frac{PD}{RTZ} \cdot \frac{p_{B_2} - p_{B_1}}{p_{B_m}}$$

故

$$P = p_{B_1} + p_{A_1} = p_{B_2} + p_{A_2}$$

$$p_{B_2} - p_{B_1} = p_{A_1} - p_{A_2}$$

将此项关系代入, 得到式(9-6)

$$N_A = \frac{PD}{RTZ p_{B_m}} \cdot (p_{A_1} - p_{A_2}) \quad (9-6)$$

上式称为斯蒂芬定律。

9-5 液相中的稳定分子扩散

物质在液相中的扩散比在气相中缓慢得多。主要原因在于液相中扩散阻力要比气相中大, 或者说物质在液相中的扩散系数要比在气体中小。

进一步的分析指出:

$$D \approx \Lambda U$$

式中: Λ ——自由路径长度;

U ——分子运动的均方根速度。

很明显, 在气体中分子平均自由路径远较液体中为大, 因而气体中扩散系数比液体中

数系数大得多。

尽管如此,可认为物质在气相中的扩散与在液相中的扩散完全类似。所以在液相中的扩散,可以用和气相扩散相当的方程式:

$$-dC_A = \beta (C_A u_A C_B - C_A u_B C_B) dZ = \beta (N_A C_B - N_B C_A) dZ \quad (9-7)$$

上式中 β 为液相中扩散阻力系数。

在液相中进行稳定状态等分子反方向扩散时, N_A 和 N_B 为常数,则 $N_A = -N_B$, 于是

$$-dC_A = \beta N_A (C_A + C_B) dZ \quad (9-7a)$$

令液体中的扩散系数 D' 为:

$$D' = \frac{1}{\beta (C_A + C_B)}$$

假定 β 和 $C_A + C_B$ 都为常数,则式(9-7a)可积分成:

$$N_A = \frac{D'}{Z} (C_{A1} - C_{A2}) \quad (9-8)$$

对于溶质 A 通过静止溶质 B 的稳定扩散,则 $N_A = \text{常数}$, $N_B = 0$, 故式(9-7)可积分为:

$$N_A = \frac{D'}{Z} \frac{C_A + C_B}{C_{Bm}} (C_{A1} - C_{A2}) \quad (9-9)$$

式中: C_{Bm} —— B 在点 1 及 2 两处浓度的对数平均值。

9-6 扩散系数

扩散系数是物质的物理特性,表示物质的扩散能力。对于符合费克定律的扩散,扩散系数可以理解为沿扩散方向,在单位时间内,物质的浓度降为一单位时,通过单位面积的传递量。扩散系数取决于扩散物质和扩散介质的温度,而与压强和浓度的关系较小。

扩散系数的确实数值,应该由实验的方法求得。这里介绍一种求一些蒸气在空气中的扩散系数的实验法(图 9-2)。实验时将一种液体(如甲苯)放在直立的玻璃管中,玻璃管置于恒温槽内。管顶上方,让一不含该蒸气的气流迅速通过。气流速度要快到几乎使气体中蒸气分压为零。

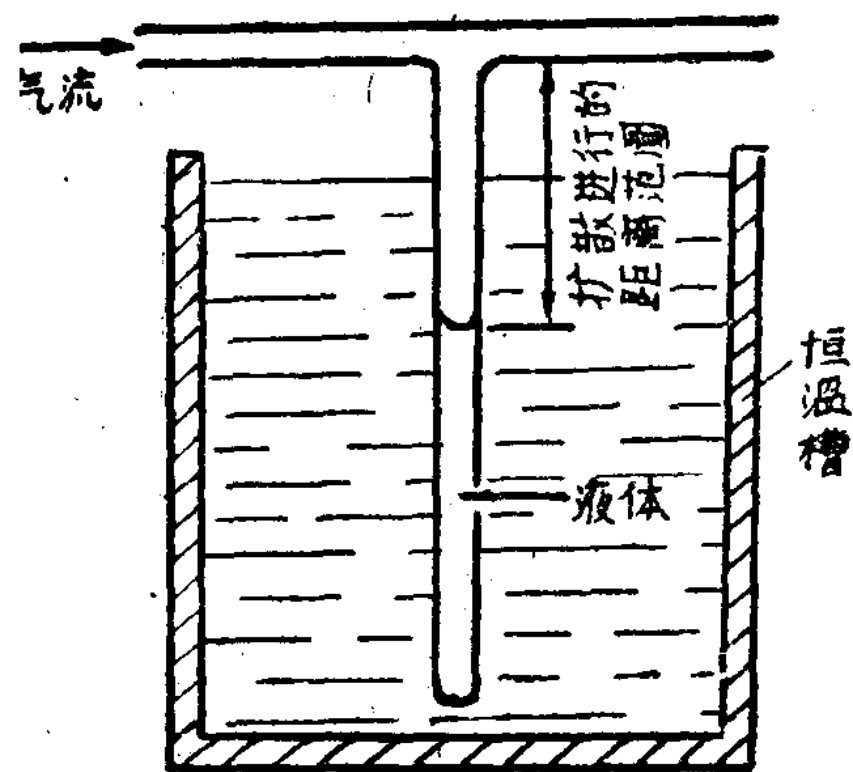


图 9-2 扩散系数的测定

设 p_{Ag} —— A 的蒸气在气流中的分压;

p_{Ai} —— A 的蒸气在气液界面上的分压。

由于立直管中不含有涡流,所以公式(9-6)可以应用,即:

$$N_A = \frac{DP}{RTzP_{Bm}} (p_{Ai} - p_{Ag})$$

但已知

$$p_{Ag} \ll p_{Ai}$$

故

$$p_{Ai} - p_{Ag} = p_{Ai}$$

由式(9-2)知:

$$N_A = C_A u_A = \frac{\gamma_A}{M_A} \cdot \frac{dz}{d\tau}$$

将上面两式联立后得到:

$$\frac{DP}{RTzP_{Bm}} p_{Ai} = \frac{\gamma_A}{M_A} \frac{dz}{d\tau}$$

在

$$\begin{cases} \tau = 0, & z = z_1 \\ \tau = \tau, & z = z_2 \end{cases}$$

积分,便得

1/2 (z2^2 - z1^2) = DP / (RTpBm) * (MA / γA) * pAi * τ

上式中除 D 以外,其他各数可从有关表中查得或从实验中测得,因而可从中求出扩散系数 D。
在无可靠实验数据时,可用一些经验公式估算,或者查表。为了计算方便,这里也介绍一些公式:
(1) 气体 A 在气体 B 中的扩散,可用吉利兰-马克斯威尔经验公式:

D = (0.00155 T^3/2) / (P (VA^1/3 + VB^1/3)^2) * sqrt(1/MA + 1/MB) (9-10)

式中: D——扩散系数, [米²/小时];
P——为气体总压, [绝对大气压];
T——绝对温度, [°K];
VA 和 VB——气体 A 和 B 的分子体积,分子体积是 1 克分子物料在它的沸点下呈液态时的体积,以 [厘米³] 计。分子体积可用柯普相加定律,将表 9-2 中原子体积相加求得。

气体 A 扩散于气体 B 中的扩散系数,与气体 B 扩散于气体 A 中的相同。事实上,扩散系数与气体的浓度无关,而由式(9-11)可见,系随温度的上升及压力的下降而加大。若已知在绝对温度 T₀ 和压力 P₀ 的扩散系数 D₀,可按下式算出它在温度 T 及压强 P 时之值:

D = D0 * (P0 / P) * (T / T0)^3/2 (9-11)

表 9-3 中列举了一些蒸气和气体在空气中的扩散系数。

表 9-2 原子 体 积

空 气	29.9	氧 双 键 的	7.4
锑	24.2	与其他两种元素相耦合的:	
砷	30.5	在醛与酮中	7.4
铋	48.0	在甲酯中	9.1
溴	27.0	在乙酯中	9.9
碳	14.0	在较高级的酯中及醚中	11.0
氯 在一端的,如在 R-Cl 中	21.6	在 酸 中	12.0
居中的,如在 R-ClHCl-R 中	26.6	与 S, P, N 相连	8.3
铬	27.4	磷	27.0
氟	8.7	碱	32.0
镉	34.5	硫	25.6
氢	3.7	锡	42.3
氮 在伯胺中	10.5	钛	35.7
在仲胺中	12.0	钒	32.0
		锌	20.4

注: 对于二节环,如在环氧乙烷中减去 6.0;
对于四节环,如在丁烷中减去 8.5;
对于五节环,如在氯杂茂中,减去 11.5;
对于六节环,如在苯、氮杂茂中,减去 15.0;
对于蒽环,减去 47.5。

表 9-3 25°C, 1 大气压下蒸气与气体在空气中的扩散系数

物 质	D , [厘米 ² /秒]	$\mu/\rho D$	物 质	D , [厘米 ² /秒]	$\mu/\rho D$
氨	0.236	0.66	戊 酸	0.067	2.31
二氧化碳	0.164	0.94	异 己 酸	0.060	2.58
氢	0.410	0.22	二 乙 胺	0.105	1.47
氧	0.206	0.75	丁 胺	0.101	1.53
水	0.256	0.60	苯 胺	0.072	2.14
二硫化碳	0.107	1.45	氯 苯	0.073	2.12
乙 醚	0.093	1.66	氯 甲 苯	0.065	2.38
甲 醇	0.159	0.97	溴 丙 烷	0.105	1.47
乙 醇	0.119	1.30	碘 丙 烷	0.096	1.61
丙 醇	0.100	1.55	苯	0.088	1.76
丁 醇	0.090	1.72	甲 苯	0.084	1.84
戊 醇	0.070	2.21	二 甲 苯	0.071	2.18
己 醇	0.059	2.60	乙 苯	0.077	2.01
蟻 酸	0.169	0.97	丙 苯	0.059	2.62
醋 酸	0.133	1.16	联 苯	0.068	2.28
丙 酸	0.099	1.56	正 辛 烷	0.060	2.58
异 丁 酸	0.081	1.91	均三甲苯	0.067	2.31

注：上表中的 $(\mu/\rho D)$ 数群大部分是由空气组成的混合物求出的。

(2) 物质在液体中的扩散系数,可用下式近似估算:

$$D' = \frac{7.7 \times 10^{-10} T}{\mu (V^{\frac{1}{3}} - V_0^{\frac{1}{3}})} \quad (9-12)$$

中: D' ——物质在液体中扩散系数, [厘米²/秒];

T ——绝对温度, [°K];

μ ——液体粘度, [泊];

V ——分子体积,意义同(9-10)式;

V_0 ——常数,用于水、甲醇、苯三者稀溶液时,分别为 8.0, 1.49, 22.88。

表 9-4 20°C 时扩散入液体中的扩散系数

溶 质	溶 剂	D [厘米 ² /秒] $\times 10^5$	$\mu/\rho \cdot D$
O ₂	水	1.80	558
CO ₂	水	1.50	670
N ₂ O	水	1.51	665
NH ₃	水	1.76	570
Cl ₂	水	1.22	824
Br ₂	水	1.24	840
H ₂	水	5.13	196
N ₂	水	1.64	613
HCl	水	2.64	381
H ₂ S	水	1.41	712
H ₂ SO ₄	水	1.73	580
HNO ₃	水	2.6	390
乙 炔	水	1.56	645
醋 酸	水	0.88	1140
甲 醇	水	1.28	785

(續表)

溶 质	溶 剂	D_r [厘米 ² /秒] × 10 ⁵	$\mu/\rho \cdot D$
乙 醇	水	1.00	1005
丙 醇	水	0.87	1150
丁 醇	水	0.77	1310
丙 烯 醇	水	0.93	1080
酚	水	0.84	1200
甘 油	水	0.72	1400
焦性沒食子酸	水	0.70	1440
苯醇二酚	水	0.77	1300
尿 素	水	1.06	946
間苯二酚	水	0.80	1260
氨基甲酸酯	水	0.92	1090
乳 糖	水	0.43	2340
麦 芽 糖	水	0.43	2340
葡 萄 糖	水	0.60	—
甘 露 醇	水	0.58	1730
棉 子 糖	水	0.37	2720
蔗 糖	水	0.45	2230
氯化鈉	水	1.35	745
氫氧化鈉	水	1.51	645
CO ₂	水	3.4	445
酚	苯	0.8	1900
三氯甲烷	乙 醇	1.23	1230
酚	乙 醇	1.54	479
三氯甲烷	苯	2.11	350
醋 酸	苯	1.92	384
1,2-二氯乙烷	苯	2.43	331

注：以水的 $\mu/\rho=0.01005$ [厘米²/秒]，苯等于 0.00737，乙醇等于 0.01511 (均在 20°C 时) 为根据，只适用于稀溶液。

9-7 对 流 扩 散

以前所討論的是分子扩散，而在化学工业生产中，对流扩散是相当重要的。有如傳热中的对流傳热，既包括分子間的热傳导，又包括对流傳热；对流扩散也同时包括有分子扩散和渦流扩散。

如在第一章所述，当流体达到湍流时，必然引起脉动現象，如图 9-3 所示。

設 w 为主方向的平均速度(时均速度)，据勃郎特的混合长概念，則垂直于主方向上脉动速度 w'_y 为

$$w'_y = \frac{dw}{dy} l$$

(9-13)

而此两平行层間运动时，由于湍流而增加的剪应力为：

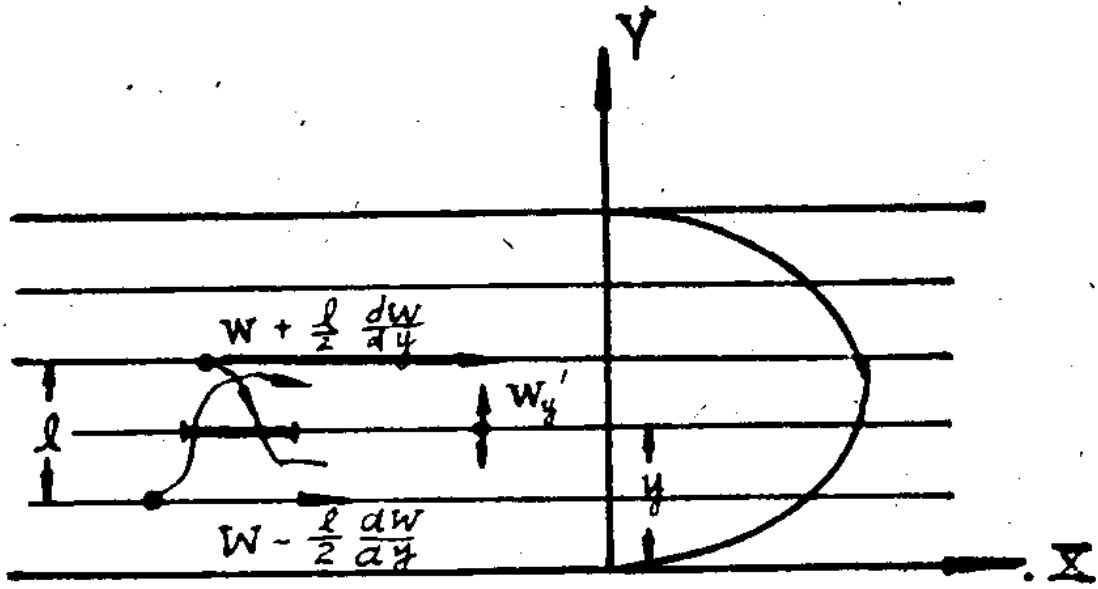


图 9-3 湍流扩散的概念

$$\tau' = l' \rho \left(\frac{dw}{dy} \right)^2 = \xi \frac{dw}{dy} \quad (9-14)$$

于是在湍流时的总剪应力为：

$$\tau = \mu \frac{dw}{dy} + \xi \frac{dw}{dy} = (\mu + \xi) \frac{dw}{dy} \quad (9-15)$$

在动量传递的同时，如果浓度不同，设一流层的浓度为 C_A ，另一层为 $C_A + dC_A$ ，则两平行层间的质量传递应为：

$$-w'_y dC_A = -\xi_D \frac{dC_A}{dy} \quad (9-16)$$

式中 ξ_D 称为涡流扩散系数，它不仅与湍流程度有关，并且随着质点的位置而变，但与流体的物性无关。 ξ_D 与式(9-14)中的涡流扩散粘度 ξ 具有类似的性质。

因此，在对流扩散时，应当包括分子扩散与由于湍流而引起的涡流扩散（或称湍流扩散）两部分，即

$$N_A = -(D + \xi_D) \frac{dC_A}{dy} \quad (9-17)$$

必须指出，在滞流层中， D 远大于 ξ_D ，即 ξ_D 可忽略不计；而在湍流层中适相反，即 D 可以忽略不计。在分子扩散时，当然 ξ_D 亦可忽略不计。如将 y 轴改为 Z 轴，则上式可以简化为式(9-4)。

在对流扩散时，由于涡流扩散系数远不如分子扩散系数的易于测定，故目前的处理方法和处理对流传热类似。兹叙述如下：

试考虑组分 A 通过静止组分 B 的扩散：气体混合物中的组分 A 从液面（界面）扩散到气相主体，如图 9-4 所示。在此图中，系假定在一定的总压下进行扩散，纵轴代表与气相相接触的液面，横轴则代表离开液面进入气相主体的距离。循纵轴的方向，从 O 点开始，指出组分 A 的分压，其在液面上的平衡分压为 p_{Ai} 。组分 A 在气相主体中的分压则较此为低，如图中的 p_A 线所示。 Z_1 为滞流内层的外缘，其厚度与湍流的程度有关；组分 A 的浓度梯度主要就存在于这一层中。在图中亦同时指出组分 B 的浓度梯度；但在此情况下 B 是静止的，其机理已如前所述。若流过液面的气体都经充分混和，则所得的浓度应为 p_{AG} ，这也就是组分 A 在气流主体中的平均浓度。如果组分 A 的流动只遵循分子扩散定律，则浓度 p_{AG} 可能在距离面某一距离 Z 处的一点（如点 H ）上达到。将式(9-6)应用于这一情况，得：

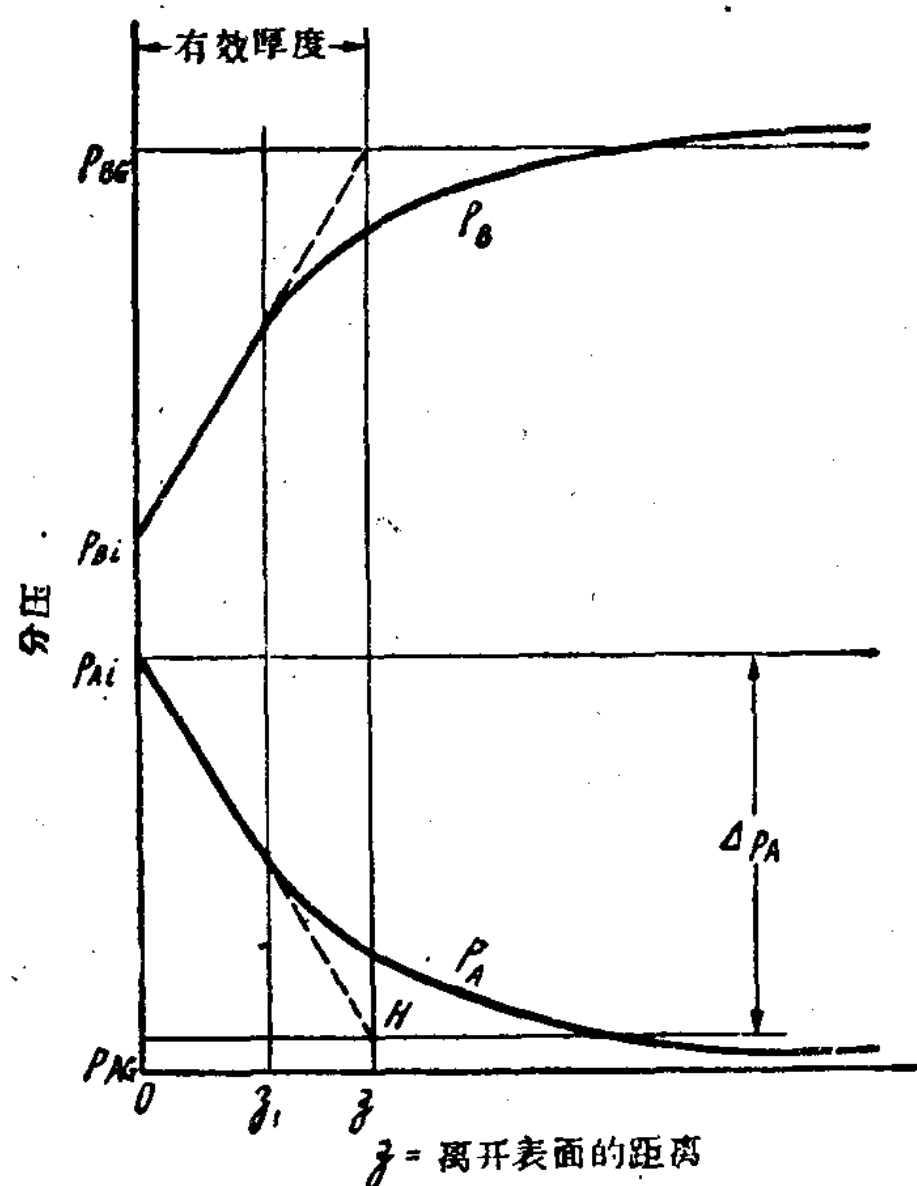


图 9-4 传质的有效滞流层厚度
z—离开表面的距离

$$N_A = \frac{DP}{RTZP_{Bm}} (p_{Ai} - p_{AG}) \quad (9-18)$$

式中： p_{Ai} ——组分 A 在液面上的平衡浓度；

p_{AG} ——組分 A 在气相中的平均濃度。

因在一定的条件下, $\frac{DP}{RTZ p_{Bm}}$ 为定值, 这些物理量可合并为一新的量 k_G , 称为气相的傳质系数, 而

$$k_G = \frac{DP}{RTZ p_{Bm}} \quad (9-19)$$

因此

$$N_A = k_G (p_{Ai} - p_{AG}) = k_G \Delta p_A \quad (9-20)$$

于是 Z 值即为一虚拟的或有效的滯流边界层(简称有效滯流层)的厚度。它对于分子扩散所发生的阻力, 就等于在湍流气体中所遭遇的由于滯流内层、过渡层和湍流核心对物质傳遞所发生的阻力的总和。

对于在液相中的扩散, 亦可写出类似的方程式。例如, 若为組分 A 通过靜止溶剂 B 的扩散, 則按式(9-9)得:

$$N_A = \frac{D'}{Z} \cdot \frac{C_A + C_B}{C_{Bm}} (C_{Ai} - C_{AL}) = k_L (C_{Ai} - C_{AL}) = k_L \Delta C_A \quad (9-21)$$

式中: $k_L = \frac{D'}{Z} \cdot \frac{C_A + C_B}{C_{Bm}}$, 称为液相的傳质系数;

C_{Ai} ——組分 A 在液面上的平衡濃度;

C_{AL} ——組分 A 在液相中的平均濃度。

一般地, 可将对流扩散的傳质方程式写成如下的形式:

$$N_A = k \Delta$$

式中: Δ ——傳质推动力。

如将 y 軸改为 Z 軸, 則式(9-17)經积分后可写为:

$$N_A = - \frac{(D + \xi_D)}{Z} \Delta C \quad (9-22)$$

如将上式与式(9-21)比較, 得知

$$k_L = \frac{D + \xi_D}{Z} \quad (9-23)$$

上式說明傳质系数 k_L 与 $(D + \xi_D)$ 成正比, 而与有效滯流层厚度成反比。当然, 在气相对流扩散中亦如此。在对統扩散中, 如果能設法增加渦流扩散系数或减少有效滯流层厚度, 当为强化傳质設備的方向之一。

9-8 扩散相似

傳质系数是与流体流动时的流体力学条件、流体的物理化学性质以及傳质表面的几何形状等因素有关。其数值一般須通过实验来确定, 并按照相似理論进行实验数据的整理而加以联系。

相似理論应用于傳质过程的结果指出: 类似傳热过程之 Nu 准数决定于 Re 和 Pr 等准数; 傳质过程中的扩散准数 Nu' 乃决定于 Re 和扩散普兰德准数 Pr' 等。此三准数間的关系为:

$$Nu' = f(Re, Pr') \quad (9-24)$$

上式中 Nu' (亦称萱卫特准数, Sh) 的定义为

$$\text{Nu}' \text{ 或 } \text{Sh} = \frac{k'_c l}{D} \quad (9-25)$$

式中: k'_c —— $k_g RT \left(\frac{p_{Bm}}{P} \right)$ ——以浓度差为推动力的传质系数, [米/秒];

l ——定性长度, [米];

D ——扩散系数, [米²/秒]。

而式(9-24)中的 Pr' , 亦称司密特准数 Sc , 其定义为

$$\text{Pr}' \text{ 或 } \text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D} = \frac{\gamma}{D} \quad (9-26)$$

由于 Nu' 中含有须测定的传质系数 k'_c , 故称为非定型(或被决定的)准数, 而 Re 或 Pr' 则称为定型(决定性的)准数。

式(9-24)中的确定实函数形式, 须视各具体的传质过程而异, 决定于实验数据。例如, 对于湿壁塔中的湍流传质过程, 根据实验数据可归纳成为下列关系:①

$$\frac{k'_c d}{D} = \frac{d}{Z} = 0.023 \text{Re}^{0.83} \text{Sc}^{0.44} \quad (9-27)$$

上式与在直管中湍流给热时的准数关系式的形式完全是同一形式, 仅是在给热时将 α 代替 k'_c 、 Pr 代替 Sc 。由此可知, 在直管中的传热与湿壁塔中的传质过程的类似性。关于其他类的具体函数形式, 将于讨论个别传质过程各章中分别讨论之。

第三节 相际物质传递

9-9 相组成的表示方法

常用的表示相组成的方法有下列几种。

(一)重量分数与分子分数 重量分数与分子分数即一相的组分重量或公斤分子数, 对该相的总重量或总公斤分子数之比。若以 G 代表一相的总重量; G_A 、 G_B 、 G_C ……分别代表该相中所含组分 A 、 B 、 C ……的重量, 则各组分的重量分数为:

$$a_A = \frac{G_A}{G}, \quad a_B = \frac{G_B}{G}, \quad a_C = \frac{G_C}{G} \quad (9-28)$$

而 $a_A + a_B + a_C + \dots = 1$

又, 若以 n 代表一相中所含的总公斤分子数, 而以 n_A 、 n_B 、 n_C ……分别代表组分 A 、 B 、 C ……的公斤分子数, 则得各组分的分子分数为:

$$x_A = \frac{n_A}{n}, \quad x_B = \frac{n_B}{n}, \quad x_C = \frac{n_C}{n} \quad (9-29)$$

因 $n_A = G \frac{a_A}{M_A}, \quad n_B = G \frac{a_B}{M_B}, \quad n_C = G \frac{a_C}{M_C}, \quad \dots$

及 $n = n_A + n_B + n_C + \dots = G \frac{a_A}{M_A} + G \frac{a_B}{M_B} + G \frac{a_C}{M_C} + \dots = \sum G \frac{a}{M}$

故由式(9-29)可得混合物的分子分数为:

① 最近湿壁塔的实验数据为 $\frac{d}{Z} = 0.024 \text{Re}^{0.8} \text{Sc}^{0.4}$, 其中 Re 数系根据相对于液面的气体流速计算的。

$$x_A = \frac{\frac{a_A}{M_A}}{\sum \frac{a}{M}}, \quad x_B = \frac{\frac{a_B}{M_B}}{\sum \frac{a}{M}}, \quad x_C = \frac{\frac{a_C}{M_C}}{\sum \frac{a}{M}}, \quad \dots \quad (9-20)$$

在以上各式中, $M_A, M_B, M_C, \dots$ 分别为各組分的分子量。

(二) 比重量和比分子分数 比重量和比分子分数即以組分的重量或公斤分子分数对載体的重量或公斤分子数表示的組成, 它們与重量分数、分子分数之間的关系如下:

(1) 比重量分数 $\bar{X}$ 与重量分数 a :

$$\bar{X} = \frac{a}{1-a} \quad \text{或} \quad a = \frac{\bar{X}}{1+\bar{X}} \quad (9-31)$$

(2) 比分子分数 X 与分子分数 x :

$$X = \frac{x}{1-x} \quad \text{或} \quad x = \frac{X}{1+X} \quad (9-32)$$

(三) 重量濃度与分子濃度 重量濃度或分子濃度即以单位体积中所含組分的重量或分子数表示的組成, 多用以表示液相的濃度, 例如:

(1) 重量濃度 C

$$C_A = \frac{G_A}{V}, \quad C_B = \frac{G_B}{V}, \quad C_C = \frac{G_C}{V}, \quad \dots \quad (9-23)$$

(2) 分子濃度 ρ'

$$\rho'_A = \frac{n_A}{V}, \quad \rho'_B = \frac{n_B}{V}, \quad \rho'_C = \frac{n_C}{V}, \quad \dots \quad (9-34)$$

式中: V ——液相的体积。

(四) 分压 分压多用于表示气相的組成, 它与濃度之間的关系可按下面熟知的方程式求算:

$$p_A = C_A RT, \quad p_B = C_B RT, \quad p_C = C_C RT, \quad \dots \quad (9-35)$$

式中: R ——气体常数;

T ——气体的温度, $[^{\circ}\text{K}]$ 。

此外, 还有其他表示方法, 此处不作詳述。

9-10 相 际 平 衡

相平衡关系是由相律来决定的, 所以相律又称为相平衡定律。相律指出, 物系中諸相达到相际平衡时, 物系的組分数目加上 2 等于相的数目与自由度之和, 即:

$$K + 2 = \phi + C \quad (9-36)$$

式中: K ——物系的組分数目;

ϕ ——相的数目;

C ——自由度的数目。

由相律可以求出自由度的数目, 自由度是物系的参变数。根据相律算出自由度的数目后, 即可知用以表示相平衡关系的参变数的数目。

对傳质过程而言, 可以举出下面的例子来说明相律的实际意义。例如苯—甲苯系統, 系統的組分数目 $K=2$ 。如相的数目亦为 2 时 (即蒸气相和液相), 則由式 (9-36) 得自由度的

数目 $C=2$ 。由此可知, 苯—甲苯系統的相平衡关系可以用两个参变数之间的关系来表示, 它們可以是下面諸参变数中任何一对: 如 $p-x$; $t-x$; $y-x$ 等。

上面这些由一对一对的参变数所表示的相平衡关系, 常常表示成为座标图的形式。例如, 用水由空气中吸收氨气, 当达到相平衡时, 在一定的系統温度条件和总压强条件下, 氨組分在两相中的濃度存在着一定的分布关系, 可用下式表示:

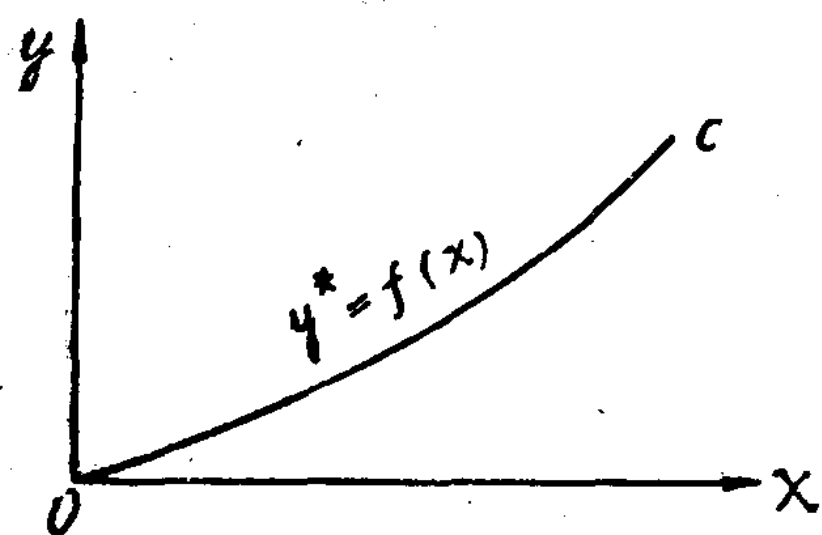
$$y^* = Ax^n \quad (9-37)$$

式中: y^* ——与液相平衡时对应之气相組成(分子分数);

A 和 n ——常数。

式(9-37)的平衡关系可以在下面的座标图中表示为曲綫的形式。

由式(9-37)或图 9-5 所示的平衡关系条件, 可以决定傳质过程进行的方向。若組分在气相中的濃度 y 高于平衡濃度, 即 $y > y^*$, 氨組分就将从气相轉入液相, 即进行吸收过程。如果 $y < y^*$, 則氨組分将由液相轉入气相, 即进行相反的“解吸”过程。



上述的这种平衡关系或平衡曲綫, 其确切的形式不仅与傳质过程中所处理的具体物系有关, 也与物系的温度和总压强有关, 一般需根据实验的方法得出。对于很

图 9-5 氨在空气和水中的平衡关系图

多物系, 可从手册或专门的书籍中查到这一类的數據。

在图 9-5 中, 当液相氨的濃度較小时, 則氨組分在气液两相中的分布規律呈直綫关系, 即可用下面的公式来表示:

$$y^* = mx \quad (9-38)$$

式中: y^* ——与液相組成 x 成平衡时的气相組成, 分子分数;

m ——分布系数或相平衡常数, 无因次, 由实验得出。

式(9-38)是亨利定律的一种表示形式。用文字來說, 即一般而論, 当液相中溶解組分的濃度較小时, 它在气相中的平衡濃度 y^* 与液相中的濃度 x 之間的变化关系成比例。

亨利定律除用式(9-38)的形式表示外, 还可以用其他种形式表示。它是根据实验所获得的一条平衡定律。

当所涉及的是兩組分理想溶液的平衡关系时, 則由于在这一类溶液中, 每一組分分子間的以及不同組分分子間的相互作用力彼此都相等。因此, 任一組分由液相轉入气相中的傾向, 和在溶液中另一組分的存在无关, 而仅由該組分在溶液中的含量来决定。对于这一类溶液其平衡关系可以应用拉烏尔定律。用文字來說, 即对理想溶液而言, 任一組分在气相中的平衡分压系与該組分在液相中的分子分数成比例, 即:

$$p^* = P_{\text{純}} \cdot x \quad (9-39)$$

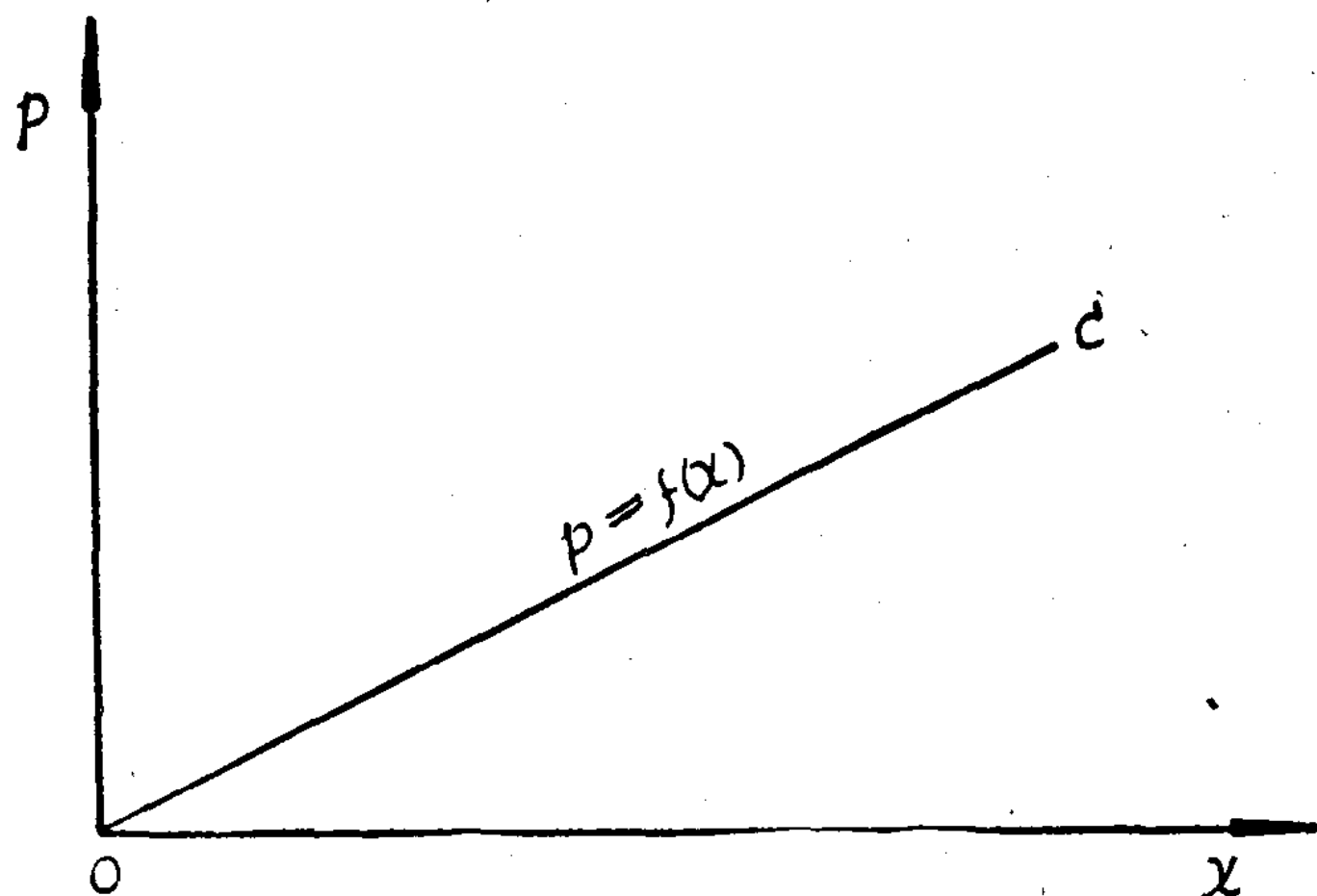
式中: p^* ——任一組分在气相中的平衡分压;

$P_{\text{純}}$ ——該組分在同一温度下純态蒸汽压;

x ——該組分在液相中的分子分数。

式(9-39)的拉烏尔定律可以在图 9-6 的座标图中表示为直綫的形式。

不管是理想溶液还是非理想溶液, 它們的 $p-x$ 平衡关系, 或 $y-x$ 平衡关系, 或平衡曲綫, 都可以根据一定的条件从手册或专门的书籍中查出。

图 9-6 理想溶液的 $p-x$ 图

在液—液萃取操作中,常常会遇到三组分系统,三组分系统的平衡关系可以很方便地表示在三角坐标图上。有关各种三组分系统的具体平衡数据或图表,也可以根据一定的条件从手册或专门的书籍中查出。

9-11 传质方程式

也和处理传热的问题一样,物质 A 从一相传递到另一相时,其传质方程式可写为:传质速率等于传质系数、传质面积(两相接触面积)和传质推动力的乘积。即:

$$\text{对于传热:} \quad q = K F \Delta t \quad (9-40)$$

$$\text{对于传质:} \quad G_A = K_{\text{质}} F_{\text{质}} \Delta t_{\text{质}} \quad (9-41)$$

所不同者,式(9-40)中各量的表示方法只有一种,如用公斤—米—小时工程单位制,则传热速率 q 总是[仟卡/小时],传热总系数 K 总是[仟卡/小时·米²·°C],而传热推动力 Δt 总是[°C]。但式(9-41)中各量的表示方法可以不止一种,例如传质速率 G 可以是[公斤/小时],也可以是[公斤分子/小时];而传质系数 $K_{\text{质}}$ 和传质推动力 $\Delta t_{\text{质}}$,则依表示方法的不同而可以具有不同的单位。具体情形在下一章(气体的吸收)中将有所阐明。

从式(9-41)也可以看出,凡是能增大两相接触面积和提高传质系数及传质推动力的许多因素,都可强化传质过程。传质系数一般须由实验测定,亦可引用相似理论或因次分析方法进行实验数据的整理而得出。此问题亦将在有关各章中分别讨论之。

本章命名

C ——浓度,[公斤分子/米³]

DD' ——气相及液相扩散系数,[米²/小时]

E ——亨利系数,[大气压/分子分数]

F ——表面积,[米²]

G ——重量,[公斤]

H_{OG}, H_{OL} ——气相总传质单元高度及液相总传质单元高度,[米]