

中国轻工业出版社

化工原理60讲

· 张言文 编著 ·

· 下册 ·

H U A G O N G Y U A N L I

402283

化工原理 60 讲

(下册)

张言文 编著



中国轻工业出版社

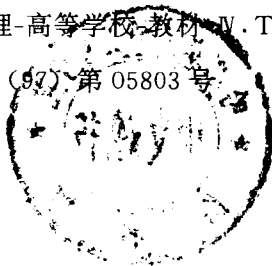
图书在版编目 (CIP) 数据

化工原理 60 讲 下册/张言文编著. —北京: 中国轻工业出版社, 1997. 9

ISBN 7-5019-2088-5

I. 化… II. 张… 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 (97) 第 05803 号



中国轻工业出版社出版发行

(100740 北京市东长安街 6 号)

责任编辑: 沈力匀

中国人民警官大学印刷厂印刷 新华书店经销

1997 年 9 月第 1 版 1997 年 9 月第 1 次印刷

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 13.75

字数: 318 千字 印数: 1—2200 册

定价: 23.00 元

目 录

质量传递篇——传质原理

第三十一讲 传质概述 分子扩散	1
31.1 概述	1
31.2 分子扩散	2
【本讲要点】	8
【思考题】	9
【练习题】	9
第三十二讲 对流扩散与相间传质	10
32.1 对流扩散	10
32.2 相间传质	12
【本讲要点】	15
【思考题】	15
【练习题】	15
第三十三讲 单元演习九	17
【基本要求】	17
33.1 自学内容与示范题	17
33.2 讨论题目	20

质量传递篇——气体吸收

第三十四讲 概述 气-液相平衡原理	21
34.1 概述	21
34.2 气-液相平衡原理	23
【本讲要点】	27
【思考题】	28
【练习题】	28
第三十五讲 低浓度气体吸收过程的数学描述	30

35.1 过程数学描述的一般介绍	30
35.2 吸收速率方程	30
35.3 物料衡算与操作线方程	31
35.4 填料层高度基本方程式的建立与过程的分解	33
35.5 传质单元数的计算方法	35
【本讲要点】	37
【思考题】	37
【练习题】	37
第三十六讲 单元演习十	39
【基本要求】	39
36.1 示范例题	39
36.2 讨论题目	44
第三十七讲 吸收塔的设计计算	46
37.1 问题的提法	46
37.2 设计参数的选择	46
37.3 理论级与理论级数	47
37.4 解吸塔的设计计算	49
37.5 吸收系数	51
【本讲要点】	51
【思考题】	51
【练习题】	52
第三十八讲 吸收塔的操作型计算 高浓度气体吸收 的计算	54
38.1 吸收塔的操作型计算	54
38.2 高浓度气体吸收的计算	55
【本讲要点】	58
【思考题】	58
【练习题】	58
第三十九讲 吸收操作的特殊问题	60
39.1 非等温吸收	60
39.2 化学吸收	61
39.3 吸收剂蒸汽压的影响	63
【本讲要点】	63
第四十讲 单元演习十一	64
【基本要求】	64
40.1 示范题目	64
40.2 讨论题目	69
40.3 自检题目	70

质量传递篇——液体蒸馏

第四十一讲 概述 汽-液相平衡原理	71
41.1 概述	71
41.2 汽-液相平衡原理	73
【本讲要点】	76
【思考题】	77
【练习题】	77
第四十二讲 简单蒸馏方式与精馏原理	78
42.1 简单蒸馏方式	78
42.2 精馏原理	81
【本讲要点】	83
【思考题】	83
【练习题】	84
第四十三讲 二元精馏过程的数学描述	85
43.1 精馏过程的简化模型	85
43.2 精馏过程的数学描述	86
【本讲要点】	90
【思考题】	90
【练习题】	90
第四十四讲 二元精馏塔的设计型计算	92
44.1 设计型计算的提法	92
44.2 理论塔板数的计算方法	92
44.3 设计参数的选择	94
44.4 实际塔板数与总板效率	98
【本讲要点】	98
【思考题】	98
【练习题】	99
第四十五讲 单元演习十二	101
【基本要求】	101
45.1 示范题目	101
45.2 讨论题目	107
第四十六讲 其他设计计算问题 二元精馏塔的操作型 计算	108
46.1 精馏操作的其他设计计算问题	108
46.2 二元精馏塔的操作型计算	110
【本讲要点】	112
【练习题】	112
第四十七讲 其他精馏方式	114
47.1 间歇精馏	114

47.2 特殊精馏	117
【本讲要点】	119
【思考题】	119
【练习题】	119
第四十八讲 单元演习十三	121
【基本要求】	121
48.1 示范题目	121
48.2 讨论题目	125
48.3 自检题目	126

质量传递篇——气液传质塔设备

第四十九讲 概述 填料塔	127
49.1 概述	127
49.2 填料塔	128
【本讲要点】	131
【练习题】	132
第五十讲 板式塔	133
50.1 塔板类型及其特点	133
50.2 筛板塔的设计计算	134
50.3 总板效率 E_T	140
【思考题】	141
【练习题】	141
第五十一讲 单元演习十四	142
【基本要求】	142
51.1 示范题目	142
51.2 讨论题目	146
51.3 自检题目	147

质量传递篇——液-液萃取

第五十二讲 概述 液-液相平衡原理	148
52.1 概述	148
52.2 液-液相平衡原理	149
【本讲要点】	153
【思考题】	153
【练习题】	154
第五十三讲 部分互溶物系萃取过程计算	156
53.1 单级萃取	156
53.2 多级错流萃取	157
53.3 多级逆流萃取	157
53.4 逆流微分接触式萃取的设计计算	160

【本讲要点】	161
【思考题】	161
【练习题】	161
第五十四讲 完全不互溶体系萃取过程的计算 萃取设备	163
54.1 完全不互溶体系萃取过程的计算	163
54.2 萃取设备及其计算	165
【本讲要点】	167
【思考题】	168
【练习题】	168
第五十五讲 单元演习十五	169
【基本要求】	169
55.1 示范题目	169
55.2 讨论题目	172
质量传递篇——固体干燥	
第五十六讲 概述 干燥介质性质	174
56.1 概述	174
56.2 干燥介质——湿空气的性质	175
【本讲要点】	182
【思考题】	182
【练习题】	183
第五十七讲 干燥相平衡关系与干燥过程速率	184
57.1 干燥相平衡关系	184
57.2 干燥速率	185
【本讲要点】	188
【思考题】	188
【练习题】	189
第五十八讲 干燥过程计算	190
58.1 干燥过程的物料衡算	190
58.2 干燥过程的热量衡算	190
58.3 湿空气在干燥过程中的状态变化	192
58.4 恒定干燥条件下干燥时间的计算	193
【本讲要点】	195
【思考题】	196
【练习题】	196
第五十九讲 干燥器及其设计计算	198
59.1 干燥器的分类与选型	198
59.2 干燥器的设计计算	199
【本讲要点】	203
【练习题】	203

第六十讲 单元演习十六	204
【基本要求】	204
60.1 示范题目	204
60.2 讨论题目	210
60.3 自检题目	210
主要参考书目	211

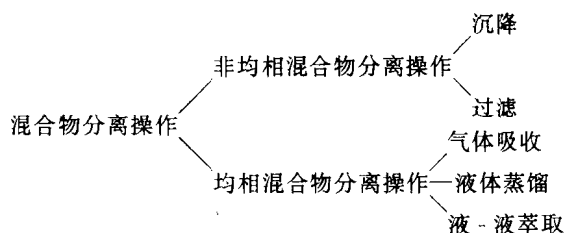
质量传递篇——传质原理

第三十一讲 传质概述 分子扩散

31.1 概述

31.1.1 传质单元操作与传质过程

化工原理主要研究化工过程中共有的物理加工过程，这些物理加工过程被称作单元操作。典型单元操作有几十种，其中很大的一部分是混合物的分离操作。工业中最常见的分离操作如下：



从热力学原理知道，混合物分离为组分的过程为降熵过程 ($\Delta S < 0$)，即为非自发过程。为使分离过程进行，外界必须进行干预——加入分离介质，如加入能量（热或功）。在非均相混合物分离中，如沉降与过滤等，是对物系做功，利用混合物密度、尺寸等物性差异将其分离。而在均相混合物分离中，像酒厂发酵液（酒精-水混合物）的分离、工业废气中有害气体（ SO_2 、 NO 、 NO_2 等）的去除等，除可向系统加入能量（热量）以外，也可以加入某种物质（往往称溶剂），使均相物系成为两相共存，然后利用由于混合物组分在两相中性质上的差异（如溶解度、挥发度等）所造成的某种“势”，使组分在相间转移，而将其分离，所进行的过程为质量传递过程或简称“传质过程”。值得指出的是，某些物系加入另一物质（溶剂）后，使过程得以进行，但并未将原混合物分离为组分，只是产生一新的混合物及一个较纯组分，新混合物的分离往往仍需要消耗能量。

可见，均相混合物分离的本质通常是物质在两相间的传递问题，即为质量传递问题。而分离介质的加入是一工程手段，非此过程不能进行。

据上面所述，图示几种典型的用于均相混合物分离的传质单元操作。

参见图 31-1，蒸馏操作是对混合物加热汽化造成两相，利用两组分挥发性不同，将混合液分离为组分，而吸收和萃取操作是加入溶剂相，利用两组分在溶剂中的溶解度不同，最终生成一新的混合物及一组分，这些新的混合物还要用其他分离方法进行分离。

不难想象，上面几种传质单元操作中所进行的传质过程是按下面步骤进行的：

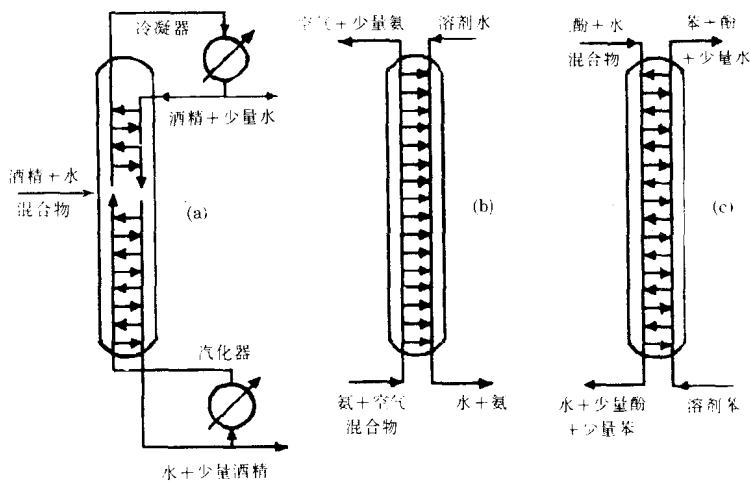


图 31-1 典型传质单元操作示意图

(a) 精馏 (b) 吸收 (c) 萃取

物质从 A 相主体 $\xrightarrow{\quad}$ 物质由 A 相界面 $\xrightarrow{\quad}$ 物质由 B 相界面
 传递到两相界面 $\xrightarrow{\quad}$ 传递到 B 相界面 $\xrightarrow{\quad}$ 传递到 B 相主体

由此可见，①传质过程进行的方向、极限及其推动力（与相平衡，即热力学内容有关）以及②传质过程进行的速率（与过程机理模型有关），便成了传质过程要研究的主要课题之一。在此基础上，可进而讨论各传质单元操作设备的计算及过程的操作分析问题。

31.1.2 传质原理的教学思路

目前，虽然分子扩散和热力学理论已比较完善，但上述工业传质过程中大多数都包含一个或两个湍流流体，相界面极不稳定，行为复杂。而现有湍流理论作为推出实用的相界面传质理论的基础很不够，即缺乏对湍流规律的了解，是相间传质理论发展的主要障碍。这使得传质速率的关联必然以经验为主。因此，本教科书关于传质原理内容的讨论，只简要介绍几种传质现象、模型以及传质速率的基本概念，作为学习传质单元操作的基础。更深入更广泛的传质理论课题，可参阅“传递过程”或“传质学”的有关内容。

“传质原理”的教学，按由浅入深作如下安排：

- ① 单相传质原理
 - 静止流体内部的分子扩散原理
 - 流动流体内部的对流扩散(或对流传质)原理
- ② 相间传质的模型理论与传质速率方程式

值得指出的是，在传质原理的学习中，如能与传热原理的有关内容进行对照比较，将是有趣且是有益的。

31.2 分子扩散

31.2.1 分子扩散与 Fick 定律

分子扩散现象的本质是分子作微观随机运动，其宏观定向运动的原因可以由温差引起的热运动，也可以是浓度不匀引起的运动，运动的趋势是系统的均一化——温度相

等或浓度均一。本教科书只讨论由浓度差引起的双组分混合物中的分子扩散。

在恒温恒压下，一维稳态分子扩散运动的过程特征可以由 Fick 定律描述：任一点处的分子扩散通量与该处的浓度梯度成正比，即有：

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (31-1)$$

其中 J_A ——物质 A 在 z 方向的分子扩散通量， $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

dc_A/dz ——组分 A 在 z 方向的浓度梯度， kmol/m^4

D_{AB} ——组分 A 在 B 中的扩散系数， m^2/s ，是物质的传递属性

式 (31-1) 中的负号表示扩散沿降度的方向，即浓度降低的方向进行。

作为扩散现象的特征规律，Fick 定律与牛顿粘性定律以及 Fourier 定律的形式相似，表明三种传递现象的类似性。但是传质中的物质要占据一定的空间，这是传质现象与其它传递现象的主要区别，也是传质比传热与动量传递更为复杂的原因之一。

当双组分混合物总浓度各处均匀时， $c_A + c_B = C = \text{常数}$ ，有：

$$\frac{dc_A}{dz} = -\frac{dc_B}{dz} \quad (31-2)$$

对组分 B，Fick 定律可写为：

$$J_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz} \quad (31-3)$$

当扩散为气相或是两组分性质相似的液相时， $D_{AB} = D_{BA}$ 。从式 (31-2) 和 (31-3) 可得知：

$$J_A = -J_B \quad (31-4)$$

这说明，当双组分混合物的总摩尔浓度为常数时，组分 A 的扩散必然同时伴有大小相等、方向相反的 B 组分扩散。

31.2.2 分子扩散速率的数学描述

31.2.2.1 通用扩散速率方程

Fick 定律〔式 (31-1)〕描述的是由于浓度梯度造成的分子扩散通量关系。如果扩散的同时还伴有混合物的总体流动时，则传质通量中除扩散通量外，还要考虑各组分的相对速度不同而引起的总体流动通量问题。

在双组分混合物中，如令 u_A 、 u_B 分别为组分 A、B 通过静止平面的运动速度， m/s ，A、B 组分的摩尔浓度分别为 c_A 、 c_B ， kmol/m^3 ，又设混合物以 u_M ， m/s 通过同一静止平面，混合物总浓度为 C ， kmol/m^3 。则通过该静止平面的总摩尔通量为 Cu_M ，且有：

$$Cu_M = c_A u_A + c_B u_B \quad \text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \quad (31-5)$$

或者

$$u_M = \frac{1}{C}(c_A u_A + c_B u_B) \quad \text{m}/\text{s} \quad (31-6)$$

其中 u_M 称为双组分混合物的摩尔平均速度。

可见，式 (31-1) 中的 J_A 表示在 $C = \text{常数}$ 的双组分混合物中，组分 A 以速度 $(u_A - u_M)$ 进行分子扩散的摩尔通量， $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。如果 u_M 为恒定值，则摩尔扩散通量可以表示为：

$$J_A = c_A(u_A - u_M) \quad (31-7)$$

由式 (31-1) 和 (31-7) 可得：

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} = c_A(u_A - u_M)$$

或

$$c_A u_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} + c_A u_M$$

将式 (31-6) 代入上式, 得:

$$c_A u_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} + \frac{c_A}{C}(c_A u_A + c_B u_B) \quad (31-8)$$

在工程应用中, 往往用相对于静止坐标的通量, 由于 u_A 、 u_B 为相对于静止坐标的速度, 如以 N_A 、 N_B 表示相对于静止坐标的摩尔通量, 则有:

$$N_A = c_A u_A \quad N_B = c_B u_B \quad (31-9)$$

故相对于静止坐标的总摩尔通量 N 为:

$$N = N_A + N_B = c_A u_A + c_B u_B \quad (31-10)$$

将上面定义式 (31-9) 代入式 (31-8) 可得:

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} + \frac{c_A}{C}(N_A + N_B) \quad (31-11)$$

此式即为稳态一维分子扩散的通用扩散速率方程(微分方程), 它表明, 组分 A 通过静止坐标的通量由两项组成, 一项是浓度梯度引起的摩尔扩散通量 J_A ——浓度梯度通量, 另一项是由于流体主体流动所造成的摩尔通量 $(c_A/C)N$ ——主体流动通量。

下面以式 (31-11) 为基础, 讨论两种典型情况下的分子扩散问题。

31.2.2.2 等分子反向稳态扩散

图 31-2 表示用管道连通的两个大容器, 内有 A、B 两组分气体混合物, 并保持浓度均匀。组分浓度 $c_{A1} > c_{A2}$, $c_{B1} < c_{B2}$ (或用分压表示)。由于总浓度 C (或总压力 p_t) 为常数, 在连通管静止截面上必有数值相等, 方向相反的 A、B 扩散流。

此时有:

$$N_A = -N_B = \text{常数}$$

将此关系代入式 (31-11), 则有:

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz}$$

即等分子反向扩散时, 无主体流动存在。分离变量并积分上式:

$$\int_{z_1}^{z_2} dz = -\frac{D_{AB}}{N_A} \int_{c_{A1}}^{c_{A2}} dc_A$$

得:

$$N_A = \frac{D_{AB}}{\Delta z} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (31-12)$$

此式便是 A、B 两组分作等分子反方向稳态扩散时的扩散速率方程式。

如扩散物系为低压气体时, 气相可按理想气体处理, 有:

$$c_A = p_A/RT \quad (31-13)$$

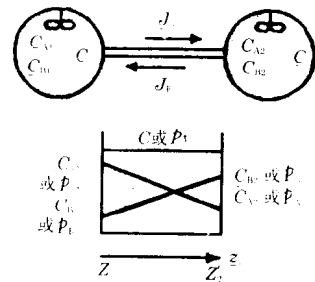


图 31-2 等分子反向扩散

则式 (31-12) 可变为:

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RT\Delta z}(p_{A1} - p_{A2}) \quad (31-14)$$

由式 (31-12) 或 (31-14) 可见, 等分子反向扩散的浓度 (或分压) 分布为直线, 见图 31-2 所示。

31.2.2.3 A 组分单方向稳态扩散

如图 31-3 所示, 一股由溶质 A 和惰性组分 B 组成的混和气流, 温度为 T 、压力为 p , 流过一敞口大容器上部, 容器内盛有不挥发性溶剂, 混合气中的溶质 A 不断经厚度为 δ 的气膜溶解于溶剂中。

上述情况可视为组分 A 的单向扩散问题。此时没有 B 组分从溶剂相返回气相, 故有 $N_B = 0$, 则式 (31-11) 可写为:

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} + \frac{c_A}{C} N_A$$

可见, 单方向扩散时, 有主体流动产生, 这可作如下

解释, 在气液相界面上, 组分 A 能溶解而 B 不能, 则气相中便会产生一分压梯度, 使组分 A 向界面扩散, 而 B 背离界面扩散。设想一个短期间内, 组分 A 被界面溶解, 而 B 则从界面扩散回气体, 这样便会产生一总压梯度, 在其推动下, 造成了 A 和 B 向界面的主体流动。由于无 B 组分的净流动, 则其扩散通量必为主体流动中的 B 组分所抵消。这种主体流动是单方向扩散所造成的伴生宏观流动。

上式经整理写作:

$$N_A = \frac{-CD_{AB}}{C - c_A} \frac{dc_A}{dz} \quad (31-15)$$

分离变量, 在图 31-3 所示的 1、2 点间积分之:

$$\int_1^2 dz = \frac{-CD_{AB}}{N_A} \int_{c_{A1}}^{c_{A2}} \frac{dc_A}{C - c_A}$$

可得:

$$N_A = \frac{CD_{AB}}{\delta} \ln \frac{C - c_{A2}}{C - c_{A1}} = \frac{CD_{AB}}{\delta} \ln \frac{c_{B2}}{c_{B1}} \quad (31-16)$$

此式为单方向稳态扩散时的扩散速率方程式。为便于与等分子反向扩散作比较, 可对式 (31-16) 作如下变换:

$$N_A = \frac{CD_{AB}}{\delta} \frac{c_{A1} - c_{A2}}{\frac{(C - c_{A2}) - (C - c_{A1})}{\ln \frac{C - c_{A2}}{C - c_{A1}}}}$$

可写作:

$$N_A = \frac{D_{AB}}{\delta} \frac{C}{c_{BM}} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (31-17)$$

式中:

$$c_{BM} = \frac{(C - c_{A2}) - (C - c_{A1})}{\ln \frac{C - c_{A2}}{C - c_{A1}}} = \frac{c_{B2} - c_{B1}}{\ln \frac{c_{B2}}{c_{B1}}}$$

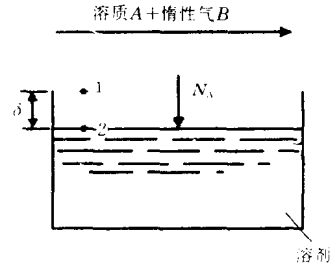


图 31-3 单方向扩散

为静止气层内 B 组分浓度的对数平均值。

同样, 对低压气体, 上式可写作:

$$N_A = \frac{D_{AB}}{\delta RT} \frac{p_t}{p_{BM}} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (31-18)$$

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

上面式中的项 C/c_{BM} 或 p_t/p_{BM} 反映了主体流动对传质速率的影响, 称漂流因数, 因为 $C > c_{BM}$ 或 $p_t > p_{BM}$, 所以 $(C/c_{BM}) > 1$ 或 $(p_t/p_{BM}) > 1$ 。当气体混合物中的溶质组分 A 的浓度很低时, 有 $C \approx c_{BM}$ 或 $p_t \approx p_{BM}$, 即 $(C/c_{BM}) \approx 1$ 或 $(p_t/p_{BM}) \approx 1$ 。这时, 单向扩散速率方程变为等分子反向扩散速率方程。

从式 (31-17) 或 (31-18) 可见, 单方向扩散的浓度 (或分压) 分布为对数曲线。

31.2.2.4 液相中的稳态分子扩散速率方程

在双组分液体中, 由于液体中分子密度要比气体大得多, 扩散物质 A 与邻近组分 B 的分子碰撞频繁, 使得液体中扩散组分的分子扩散速度比气体中的小得多。一般气体中的扩散系数在数量级上要比液体中的扩散系数大 10^5 倍左右。但是由于液体的摩尔浓度要比气体大得多, 所以使得二者扩散通量的差别并不如此悬殊, 一般气体的扩散通量比液体高出 100 倍数量级。

液体中传质影响因素较复杂, 加之目前液体中的扩散理论尚不成熟, 因此对于双组分液体中的稳态扩散问题, 仍沿用上述气体中的扩散速率方程的表达形式。即式 (31-12)、(31-17) 可用于描述液相中的扩散问题。

31.2.3 分子扩散系数

作为物质的传递性质, 扩散系数值受温度、压强及混合物浓度的影响。扩散系数可以从以下途径获得:

- (1) 实验测定;
- (2) 从物性手册及有关文献中直接查取;
- (3) 半经验关联式估算。

关于用实验装置测定气体扩散系数的方法, 在演习九中以示范题给出。下面只简要介绍重要关联式及典型物质的实验数据。

31.2.3.1 气体中的扩散系数

(1) 经验关联式

从有关文献中可以查得若干经验关联式, 其中值得推荐的是 Fuller, Schettler 与 Giddings 所得到的关联式:

$$D_{AB} = \frac{1.00 \times 10^{-7} T^{1.75} [(1/M_A) + (1/M_B)]^{1/2}}{p_t [(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3}]^2} \quad \text{m}^2/\text{s} \quad (31-19)$$

式中 T —— 绝对温度, K

M_A 、 M_B —— 组分 A、B 的相对分子质量

p_t —— 总压, Pa (绝压)

$\sum v_A$ 、 $\sum v_B$ —— A、B 组分的分子扩散体积, 见表 31-1

该关联式的实验依据是低压下接近室温的数据。由式 (31-19) 可知, $D_{AB} \propto T^{1.75} p_t^{-1}$ 。如果已知 T_0 、 p_{t0} 下的 D_{AB} 实验值, 而需要 T 、 p_t 条件的 D_{AB} 值, 则可用此比例关系加以

校正而获得。

表 31-1 使用式 (31-19) 的原子扩散体积

原子扩散体积, v			
C	16.5	H	1.98
O	5.48	N	5.69
(Cl)	19.5	(S)	17.0
芳环	-20.2	杂环	-20.2
简单分子扩散体积, Σv			
H ₂	7.07	He	2.88
N ₂	17.9	O ₂	16.6
空气	20.1	CO	18.9
CO ₂	26.9	NH ₃	14.9
H ₂ O	12.7	(Cl ₂)	37.7
(SO ₂)	41.1		

注：圆括号表明只依据少数几个数据点。

(2) 实验数据

表 31-2 中给出几种气体对的分子扩散系数实验数值。

表 31-2 1.013 × 10⁵ Pa 下气体扩散系数

物 系	温度 T/K	$D_{AB}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	物 系	温度 T/K	$D_{AB}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
空气-H ₂ O	313	0.288	H ₂ -NH ₃	298	0.783
空气-NH ₃	273	0.198	H ₂ -NH ₃	298	0.784
空气-CO ₂	276	0.142	H ₂ -O ₂	273	0.697
空气-C ₂ H ₅ OH	298	0.135	N ₂ -O ₂	273	0.181
空气-C ₆ H ₆	298	0.0962	O ₂ -NH ₃	293	0.253
空气-SO ₂	273	0.122	H ₂ O-CO ₂	307.3	0.202

31.2.3.2 液体中的扩散系数

(1) 经验关联式

由于液相中扩散理论的不成熟，实验不如气体那样完善，使得液体扩散系数关联式不如气体关联式那样可靠。一般对于非电解质的溶质 A 在溶剂 B 中的稀溶液扩散时，可以采用 Wilke-zhang 等提出的关联式：

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-12} (\phi M_B)^{1/2} \frac{T}{\mu_B V_A^{0.6}} \text{ m}^2/\text{s} \quad (31-20)$$

式中 M_B —— 溶剂 B 的分子量

μ_B —— 溶剂 B 的粘度，cP

V_A —— 正常沸点下溶质 A 的分子体积，可由表 31-3 查得

ϕ —— 溶剂的缔合参数，某些溶剂的 ϕ 值如下：

水 $\phi=2.6$ ， 甲醇 $\phi=1.9$ ，

乙醇 $\phi=1.5$ ， 苯等非缔合溶剂 $\phi=1.0$ ，

用式 (31-20) 计算水溶液中的扩散系数, 其平均偏差为 10%~15%, 对非水溶液为 25% 左右, 建议在 278~313K 内使用, 且 $V_A < 500, \text{cm}^3/\text{mol}$ 。

由式 (31-20) 可知, 液体分子扩散系数 $D_{AB} \propto T \mu^{-1}$ 。

表 31-3 正常沸点下的原子及分子体积

元 素	原子体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	物 质	分子体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
C	14.8	空气	29.9
H	3.7	O ₂	25.6
O	7.4	N ₂	31.2
S	25.6	CO ₂	48.4
		NH ₃	25.8
		SO ₂	44.8

(2) 实验数据

表 31-4 给出几种稀溶液的扩散系数, 供参考。

表 31-4 稀溶液中的扩散系数

溶 质	溶 剂	温 度 T/K	扩散系数/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^9$
NH ₃	H ₂ O	285	1.64
O ₂	H ₂ O	291	1.98
CO ₂	H ₂ O	298	2.00
C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	283	0.84
		298	1.24
H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	298	1.13

【本讲要点】

▲均相混合物分离的本质通常是混合物组分在两相间的传递, 即为传质问题, 为使过程进行, 必须采取加入分离介质 (如能量或某一物质) 这一工程手段。

▲传质原理内容包括如下几个课题:

①静止流体内部的分子传递问题; ②流动流体内部的对流分子传递问题; ③两相间的传质模型与传质速率问题。

▲Fick 定律式 (31-1) 描述了由浓度梯度引起的扩散速率关系式; 而通用扩散速率方程式 (31-11) 则描述了存在主体流动时的分子扩散速率关系式, 此主体流动是由于分子单向扩散使界面压力低于主体压力, 而造成主体向界面的流动。

▲等分子反向扩散速率方程式 (31-12) 实为 Fick 定律的直接积分结果, 而单向分子扩散中, 由于伴生主体流动, 使分子扩散速率比等分子反向扩散速率增大了一个倍数, 此倍数称为漂流系数。

▲分子扩散系数是物质的传递性质, 其数值可从三种途径获得。在用经验关联式估算物性数值时, 明确关联式的适用范围, 了解物性的影响因素及校正关系是重要的。