

高等学校教材

化工原理

下册

(第三版)

成都科技大学《化工原理》编写组 编著

成都科技大学出版社

02

5E3

责任编辑: 李晓琴

封面设计: 孟章良

内 容 提 要

本书系根据成都科技大学化工原理教研室多年的教学实践,参考国内外有关教材及专著,并参照化学工业部教育司颁发的“化工原理”指导性教学大纲和“高等学校工科本科化工原理课程教学基本要求”编著的。本书以化学工程中单元操作原理、典型化工设备结构及工艺设计计算为基本内容,并注意理论与实践结合,以培养解决化学工程实际问题的能力。“化工原理”下册内容包括传质概论,气体吸收,蒸馏,吸收及蒸馏设备,固体干燥,液-液萃取,结晶,吸附等八章。可供有关高等院校化学工程及相关专业选作教材及教学参考书,亦可供化工、石油、轻工、食品等部门从事科学研究、设计及生产的科技人员参考。

本书由马克承主编,第一、二版曾由张洪沅审定。参加编著的人员有:第九章、第十章、第十三章马克承,第十一章、第十二章杨积义,第十四章蒋述曾,第十五章白德惠,第十六章杨桂英。参加本书习题编写人员:第九、十、十五章白德惠,第十一、十二章张桂昭,第十三章傅运清,第十四章蒋述曾,第十六章杨桂英。

化 工 原 理(第三版)

下 册

成都科技大学《化工原理》编写组编著

成都科技大学出版社出版、发行

中国科学院光电所印刷厂印刷

新华书店经销

开本: 787 mm × 1092 mm 1/16 印张: 15.75

1999年9月第3版 1999年9月第1次印刷

印数: 1~2 000册 字数: 375千字

ISBN 7-5616-0867-5/O·63

定价: 40元(上、下册)

目 录

第九章 传质概论	(1)
第一节 传质过程	(1)
第二节 相内传质	(2)
9-1 扩散现象	(2)
9-2 两种基本的扩散过程	(4)
9-3 总体流动对传质的影响	(5)
9-4 稳定分子扩散	(8)
9-5 扩散系数	(10)
9-6 相内传质速率方程式	(13)
第三节 相际传质	(16)
9-7 相平衡关系	(16)
9-8 相际传质速率方程式	(19)
习题	(24)
本章符号说明	(25)
第十章 气体吸收	(27)
10-1 概述	(27)
第一节 吸收过程的相平衡关系	(28)
10-2 影响平衡关系的主要因素	(28)
10-3 亨利定律	(29)
第二节 连续接触逆流吸收的物料衡算及塔径计算	(32)
10-4 物料衡算与吸收操作线方程式	(32)
10-5 吸收剂用量的确定	(34)
10-6 塔径的计算	(36)
第三节 低浓度气体吸收时填料层高度的计算	(36)
10-7 填料层高度的基本计算式	(37)
10-8 传质单元数与传质单元高度	(38)
10-9 传质单元数的计算	(40)
第四节 解吸及高浓度气体吸收	(47)

10-10 解吸(脱吸)	(47)
10-11 高浓度气体吸收时填料层高度的计算	(49)
第五节 传质系数	(51)
10-12 传质系数	(51)
第六节 传质理论简介	(55)
10-13 传质理论简介	(55)
第七节 吸收过程的个别问题简介	(59)
10-14 吸收过程的个别问题简介	(59)
习题	(60)
本章符号说明	(64)
第十一章 蒸馏	(66)
11-1 概述	(66)
第一节 双组分理想溶液的气液平衡	(66)
11-2 拉乌尔定律	(67)
11-3 气液相平衡图	(67)
11-4 压力对汽液平衡的影响	(70)
第二节 简单蒸馏	(70)
11-5 平衡蒸馏	(71)
11-6 简单蒸馏(微分蒸馏)	(71)
第三节 精馏	(72)
11-7 连续精馏装置图	(72)
11-8 精馏原理	(73)
第四节 双组分混合液精馏塔的计算	(75)
11-9 全塔物料衡算	(75)
11-10 理论塔板数的确定	(76)
11-11 回流比的确定	(83)
11-12 板效率和实际塔板数	(86)
11-13 精馏装置的热量衡算	(87)
11-14 其它类型精馏塔理论塔板数的确定	(89)
第五节 间歇精馏	(92)

11-15 塔顶产品组成恒定时的间歇精馏计算	(93)
第六节 恒沸精馏与萃取精馏	(95)
11-16 具有恒沸点系统的相平衡关系	(95)
11-17 恒沸精馏	(96)
11-18 萃取精馏	(97)
习题	(98)
本章符号说明	(101)
第十二章 吸收和蒸馏设备	(102)
12-1 概述	(102)
第一节 板式塔	(102)
12-2 塔板类型	(102)
12-3 浮阀塔板的气液操作状况	(106)
12-4 浮阀塔的工艺设计	(108)
第二节 填料塔	(123)
12-5 填料	(123)
12-6 气液通过填料层的流动	(125)
12-7 填料塔的工艺设计	(127)
12-8 填料塔的主要附属结构	(130)
12-9 板式塔和填料塔的应用概况	(134)
习题	(134)
本章符号说明	(135)
第十三章 固体干燥	(137)
第一节 湿气体的性质与空气-水系统湿度图	(137)
13-1 湿气体的性质	(137)
13-2 空气-水蒸气系统的湿度图	(146)
第二节 干燥过程的物料衡算与热量衡算	(150)
13-3 物料衡算	(150)
13-4 热量衡算	(151)
第三节 干燥过程的基本规律	(155)
13-5 湿分在空气和物料间的平衡关系	(155)
13-6 对流干燥的恒速段与降速段	(158)

第四节 干燥速率与干燥时间的计算	(163)
13-7 恒定干燥条件下的干燥速率与干燥时间	(163)
第五节 常用的干燥设备	(168)
13-8 概述	(168)
13-9 常用干燥器简介	(169)
习题	(177)
本章符号说明	(180)
 第十四章 液-液萃取	 (181)
第一节 萃取操作的基本概念	(181)
14-1 基本概念	(181)
第二节 三角形坐标图的应用基础	(183)
14-2 三角形坐标图	(183)
14-3 三角形坐标图所表示的平衡关系	(185)
14-4 单级萃取在三角形坐标图上的表示法	(187)
第三节 萃取分离效果及其主要影响因素	(187)
14-5 分离效果的定量表示	(187)
14-6 影响萃取分离效果的因素	(188)
第四节 萃取过程的计算	(189)
14-7 单级萃取的计算	(189)
14-8 多级错流萃取的计算	(190)
14-9 多级逆流萃取的计算	(190)
14-10 萃取剂与稀释剂互不相溶时的多级逆流萃取的计算	(195)
14-11 溶剂比及最小溶剂比	(196)
14-12 微分接触式逆流萃取	(197)
第五节 液-液萃取设备	(197)
14-13 逐级接触式萃取设备	(198)
14-14 微分接触式萃取设备	(199)
习题	(201)
本章符号说明	(203)
 第十五章 结晶	 (204)

15-1 概述	(204)
第一节 基本概念和操作原理	(204)
15-2 基本概念	(204)
15-3 溶解度与溶液的过饱和度	(206)
15-4 晶体的发生与成长	(208)
第二节 结晶的方法与设备	(211)
15-5 结晶方法的分类	(211)
15-6 移除部分溶剂的结晶器	(212)
15-7 不移除溶剂的结晶器	(215)
第三节 结晶操作的物料衡算和热量衡算	(217)
15-8 物料衡算	(217)
15-9 热量衡算	(218)
习题	(220)
本章符号说明	(220)
第十六章 吸附	(222)
第一节 概述	(222)
16-1 概述	(222)
16-2 吸附剂	(223)
16-3 吸附剂的再生	(224)
第二节 吸附基本规律	(225)
16-4 吸附平衡	(225)
16-5 吸附速率	(227)
16-6 吸附热	(228)
第三节 吸附计算	(229)
16-7 槽式吸附的计算	(229)
16-8 固定床吸附剂的计算	(231)
第四节 吸附设备	(240)
16-9 常用吸附设备	(240)
习题	(242)
本章符号说明	(243)
参考文献	(244)

第九章 传质概论

第一节 传质过程

化学工业生产过程复杂而繁多,但根据其基本原理,大体上可分为化学反应过程与分离过程两大类。化学反应是化学工业生产过程的核心。然而在反应之前,往往需要将反应物提纯,而反应后的生成物又要分离成各个不同的产品,或者要除去杂质使产品纯净。此外有些生产过程没有化学反应,分离过程就成了唯一的主要过程,如从植物中溶解有效成分以制成固体产品就属于这类过程。

分离的目的是改变混合物或溶液中各个组分的浓度、分离的方法视物系的性质和要求而定,除了对于某些非均相混合物可采用机械方法(如除尘、过滤等)外,通常要使物质由一相向另一相转移,这样的过程称为物质传递过程或传质过程。物质在一个相内部由一处向另一处转移也是传质过程,前者称为相际传质,后者称为相内传质,由于传质主要是依靠物质的扩散作用,所以又称为扩散过程。

化学工业中常见的传质过程有以下几个系统。

一、气体-液体系统

吸收——如用水吸收空气和氨混合物中的氨。组分(氨)由气相向液相转移。

解吸(脱吸)——如空气与氨的水溶液接触,氨散发到空气中。组分(氨)由液相向气相转移。

气体增湿——湿分由液相向气相转移。

气体减湿——湿分由气相向液相转移。

二、蒸气-液体系统

蒸馏——如酒精与水的混合物和混合物的蒸气相接触,酒精向气相转移,水向液相转移,即易挥发组分由液相向气相转移,难挥发组分由气相向液相转移。

三、液体-液体系统

液-液萃取或简称萃取。例如用苯溶解煤焦油液体中的苯酚,即组分(苯酚)由一个液相转移到另一个液相。

四、液体-固体系统

结晶——例如由过饱和糖溶液中产生糖的晶粒。组分(糖)由液相向固相转移。

液-固萃取或称浸取。例如从植物中浸提中药有效成分。组分由固相向液相转移。

五、气体-固体系统

干燥——例如用热风除去某些固体产品中多余的水分。组分(水分)由固相向气相转移。

吸附——例如用活性炭回收气体混合物中某些溶剂的蒸气。组分由气相转移到固相。

第二节 相内传质

物质由一相转移到另一相时,总是先在本相内把物质传到界面处,再由界面处传到另一相中。例如用水吸收混合气体中的氨,必然是氨先由气相主体传到界面处气相的一侧,通过界面达到界面处液相一侧,然后再传入液相主体中。

所以研究相际传质时,应该首先研究比其更简单更基本的问题,即单相传质或相内传质问题。

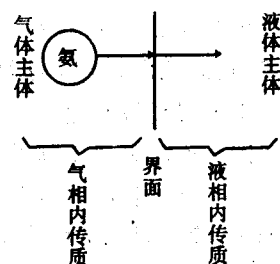


图 9-1 相际传质示意图

9-1 扩散现象

扩散现象在日常生活中是经常遇到的,如将香水洒在衣物上,在其附近很快即可闻到香气。

又如,一个容器中间装有一隔板,两边分别盛有压力相等的 N_2 和 O_2 ,如图 9-2(a)所示。将隔板打开后,如图 9-2(b),右端 N_2 的浓度逐步加大,左端 O_2 的浓度逐步加大,直到完全混合均匀,各处浓度都相等为止,如果对这个系统加以搅拌,则完全混合均匀所需的时间比不搅拌所需的时间短,搅拌越是强烈,则所需的时间越短。

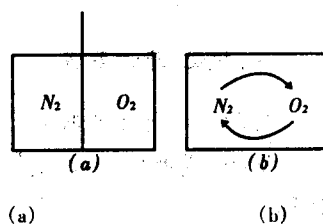


图 9-2 扩散现象

由无数类似这样的例子,可以看出下面的规律:

当一相内各处浓度不等时,物质总要从浓度高处向浓度低处转移,这种现象称为扩散。扩散过程要进行到各处浓度相等为止,此时扩散达到平衡(这类似于一个物体内部有温差时,高温部分向低温部分传热,直到各部分温度相等为止)。所以浓度差在扩散中的地位与温度差在传热中的地位相当。

如果没有流体质点宏观的不规则运动(即湍流运动),则扩散只依靠微观的分子运动来进行,这种扩散称为分子扩散。图 9-2(b)中,在没有搅拌和其它骚动时就属于这种情况。气体中进行的分子扩散和热传导都是由分子的随机运动引起的,两者之间有着类似的规律。分子扩散一般进行得很慢。

当流体有宏观运动时,依靠流体质点(比分子大得多的微团)不规则的运动即湍动来进行的扩散称为湍流扩散或涡流扩散。例如前例中在激烈搅拌下进行的扩散。湍流扩散比分子扩散快得多。

在实际传质操作中,流体是运动的,而无论其运动与否,分子运动总是存在的,所以在实际操作中分子扩散与湍流扩散同时并存。有的学者把分子扩散与湍流扩散的总和称为对流传质。流体的湍动程度越大,则相对而言分子扩散越小,流体的某一部分(例如流体主体)湍

动程度很大时,该部分的分子扩散可以忽略不计。

以上定性地讨论了扩散现象。下面简略地介绍定量的规律。

设均相混合物由 A、B 两个组分组成,由于各处浓度不等而发生分子扩散。扩散过程进行的快慢可用扩散通量来量度。由于扩散,在单位时间内通过单位面积传递的物质的量称为扩散通量。

在恒定的温度、压力下,且两组分摩尔浓度之和为常数时均相混合物中的分子扩散服从费克定律(Fick's law)。

费克定律的表达式如下:

$$J_A = - D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (9-1)$$

式中 J_A ——A 组分在 z 方向的扩散通量 $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

C_A ——A 组分在摩尔浓度 kmol/m^3 ,即单位体积混合物中所含 A 组分的千摩尔数;

z —— z 方向的距离, m ;

D_{AB} ——A 组分在 A、B 两组分混合物中扩散时的扩散系数, m^2/s

$\frac{dC_A}{dz}$ ——浓度梯度。

负号表示扩散沿着浓度降低的方向进行,即沿着浓度梯度为负值的方向进行。

同样,对于 B 组分:

$$J_B = - D_{BA} \frac{dC_B}{dz} \quad (9-1a)$$

后面将证明 $D_{AB} = D_{BA} = D$,所以用统一的符号 D 代表扩散系数。

费克定律与牛顿粘性定律及傅立叶定律在数学形式上是相同的。

扩散系数 D 对于气体混合物是一种物性常数,在给定的—对组分中, D 只与温度和压力有关。由式(9-1)可以看出,对于气体混合物,扩散通量与组分的摩尔浓度梯度成正比,对于液体溶液,扩散系数不是物性常数,它与溶液的浓度有关,只有对于稀溶液才可大致视为与浓度无关的常数。这时,对给定的—对组分,扩散系数只与温度有关。组分在液体中的扩散系数比在气体中的扩散系数小得多,在数量级上,前者约为后者的 10^5 分之一。例如 NH_3 -水系统在 25°C 时稀溶液的扩散系数为 $1.79 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$,而在 101325Pa 和 25°C 时,空气- NH_3 系统扩散系数为 $2.29 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 。二者的比值是 7.817×10^{-5} 。

前已提及,生产中常遇到分子扩散与涡流扩散同时发生的情况,对此可仿照分子扩散的公式写成:

$$J_A = - (D + D_e) \frac{dC_A}{dz} \quad (9-2)$$

式中 D_e ——涡流扩散系数, m^2/s 。

此式在形式上和费克定律类似,但涡流扩散系数与扩散系数不同,前者不是物性常数,而主要是由流体动力状况所决定的。它不仅因流体的湍动程度不同而异,而且由于流体中不同部位湍动程度不一样,因而位置不同涡流扩散系统也不同,故 D_e 比 D 要复杂得多。因为湍流运动的复杂性,如何求 D_e 的问题还远没有解决。所以不能由式(9-2)积分求解,得到可用于实际的方程式。

9-2 两种基本的扩散过程

有多种多样的扩散过程,但最常见和最重要的是等摩尔反向传质(或称等摩尔反向扩散)和通过停滞的 B 组分层的传质(或称通过停滞的 B 组分层的扩散)。

一、等摩尔反向传质

这类传质过程中,传质纯粹是直接由扩散引起的(由其他原因引起的传质将在以后讨论),所以 $N_A = J_A, N_B = J_B$ 此处 N_A 和 N_B 分别表示 A 组分和 B 组分的传质通量 $\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$,等摩尔反向传质的意思是 A, B 两组分的传质方向相反而传质通量的大小相等即

$$\begin{aligned} N_B &= -N_A \\ \text{亦即 } J_B &= -J_A \end{aligned} \quad (9-3)$$

图 9-2 中当隔板打开后 N_2 和 O_2 的扩散就属于等摩尔反向扩散,因为(1)对这两个组分,扩散的道路都是畅通的,不存在某处哪一个组分不能通过的情况,(2)总压一定,则整个相的总摩尔浓度 $C_M (C_M = C_A + C_B)$ 为常数, $\frac{dC_M}{dz} = 0$ 于是 $\frac{dC_B}{dz} = -\frac{dC_A}{dz}$,由费克定律可见 J_A 和 J_B 反向,(3)考虑隔板以右的部分, N_2 因扩散而进入该部分,而 O_2 因扩散而离开该部分,要保持总压不变,则进入和离开的摩尔数相等,所以 J_A 和 J_B 在数值上相等,考虑隔板以左的部分也得到同样的结论。

以后将介绍,某些蒸馏过程也属于等摩尔反向扩散过程。

由 $J_B = -J_A$ 对于分子扩散

$$\begin{aligned} -D_{BA} \frac{dC_B}{dz} &= -(-D_{AB} \frac{dC_A}{dz}) \\ -D_{BA} \frac{dC_B}{dz} &= D_{AB} (-\frac{dC_A}{dz}) \end{aligned}$$

所以 $D_{AB} = D_{BA} = D \quad (9-3a)$

即 A 组分在 A, B 两组分混合物中的扩散系数等于 B 组分在 A, B 两组分混合物中的扩散系数,所以可以用一个统一的符号 D 表示 D_{AB} 和 D_{BA} 。

二、通过停滞的 B 组分层的传质

另一类重要的传质过程是通过停滞的 B 组分层的传质。吸收就是这类过程中的一种,以下就以吸收为例进行讨论。

如果气体混合物由能溶解的组分 A 和完全不溶解的组分 B 所组成,则用液体吸收此气体混合物时,就属于 B 组分停滞的情况,净的结果是 A 组分由气体主体扩散至气液界面而溶解于液体中, B 组分没有净的传质。

如图 9-3 所示,随着 A 组分的溶解,出现

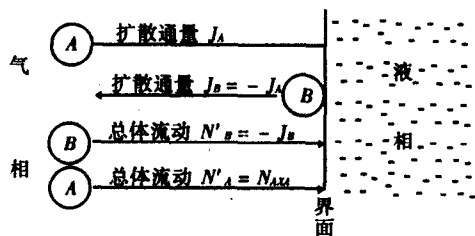


图 9-3 通过停滞的 B 组分的传质

A 组分由气体主体至界面的浓度差, A 组分由气体主体向界面扩散, A 组分扩散到界面后, 即溶解于液体之中。在 A 组分形成浓度差的同时, 形成 B 组分由界面至气相主体的浓度差, B 组分由界面向气相主体扩散, 由于 $C_M = \text{常数}$, 故 $J_B = -J_A$, 即 B 组分以 A 组分同等大小的扩散通量向反方向扩散。B 组分扩散后, 液相无法向气相补充 B 组分, 这样, 在界面附近气相变得稀薄, 造成由主体至界面的微小的总压差, 引起整个气相作为一个整体由主体至界面的宏观的流动, 这种流动称为总体流动(bulk flow 或 bulk motion)。如果整个气相总体流动通量以 N 表示, A、B 两组分的摩尔分率分别以 x_A 和 x_B 表示, 则 B 组分因总体流动而运动的通量(简称 B 组分的总体流动通量)为 $N'_B = Nx_B$, A 组分因总体流动而运动的通量(简称 A 组分的总体流动通量)为 $N'_A = Nx_A$ 。总体流动将 A 组分和 B 组分一起由主体向界面传递, 方向与 A 组分的扩散方向相同, 而与 B 组分的扩散方向相反, 因而加强了 A 组分的传递, 而阻碍了 B 组分的传递。由于 B 组分实际上不发生净的传递, 可知 B 组分的扩散与总体流动恰好相互抵消。

由于有总体流动存在, 传质通量是扩散通量和组分的总体流动流量之和。则 B 组分的传质流量

$$N_B = J_B + N'_B = J_B + Nx_B \quad (9-4)$$

由于 $N_B = 0$,

$$\text{所以} \quad N'_B = Nx_B = -J_B \quad (9-5)$$

而 A 组分的传质通量

$$N_A = J_A + N'_A = J_A + Nx_A \quad (9-6)$$

由式(9-4)和式(9-6)

$$N_A + N_B = (J_A + J_B) + N(x_A + x_B)$$

考虑到 $N_B = 0, J_B = -J_A$, (因 $\frac{dC_B}{dz} = -\frac{dC_A}{dz}$), $x_A + x_B = 1$

$$\text{所以} \quad N_A = N \quad (9-7)$$

于是由式(9-6)可得

$$N_A = J_A / (1 - x_A) \quad (9-8)$$

式(9-5)表示 B 组分的总体流动通量与扩散通量大小相等方向相反, 互相抵消。

式(9-8)表示 A 组分的传质因总体流动而得到加强, 传质通量大于扩散通量。但当 A 的摩尔分率很小时 $x_B \approx 1$, 则 $N_A \approx J_A$ 。

9-3 总体流动对传质的影响

前面已涉及到总体流动对传质的影响, 现在我们更为一般地讨论这一问题。

一、总体流动速度和扩散速度

总体流动是指整个相作为一个整体在扩散方向上的宏观的定向运动, 这种运动是由总压差引起的, 而扩散是由浓度差或分压差所引起的, 两者有本质区别。

当组分既有扩散又有总体流动时, A 组分的运动速度为 v_A , B 组分的运动速度为 v_B , 它们都以各自的速度运动着, 而并没有一个“共同的”速度。人们往往用两组分运动速度的某

种平均值来作为整个相的总体运动的速度,通常取摩尔平均值,即

$$v = v_A x_A + v_B x_B \quad (9-9)$$

此处 v 为整个相的总体运动速度。

在没有总体流动时,只要组分在各处浓度不等,则因扩散作用,组分也将发生运动。从宏观的效果上看,相当于组分每一个分子都以某种平均速度由高浓度处向低浓度处运动,此平均速度称为扩散速度(diffusion velocity),以 v_{Ad} 和 v_{Bd} 分别表示 A 组分和 B 组分的扩散速度。

显然在有扩散又有总体流动时,组分的运动速度为总体运动速度和组分的扩散速度之和。即

$$v_A = v + v_{Ad} \quad (9-10)$$

$$v_B = v + v_{Bd} \quad (9-10a)$$

二、组分的传质通量与扩散通量的关系

运动速度与通量之间有如下关系:

$$\text{传质通量} \quad N_A = C_A v_A \quad (9-11)$$

$$N_B = C_B v_B \quad (9-11a)$$

$$\text{扩散通量} \quad J_A = C_A v_{Ad} \quad (9-11b)$$

$$J_B = C_B v_{Bd} \quad (9-11c)$$

$$\text{总体流动通量} \quad N = C_M v \quad (9-11d)$$

$$N'_A = C_M v_{xA} = C_A v \quad (9-11e)$$

$$N'_B = C_M v_{xB} = C_B v \quad (9-11f)$$

则两组分扩散通量间的关系如下:

$$\begin{aligned} J_A + J_B &= C_A v_{Ad} + C_B v_{Bd} = C_M x_A v_{Ad} + C_M x_B v_{Bd} \\ &= C_M x_A (v_A - v) + C_M x_B (v_B - v) \\ &= C_M (v_A x_A - v_B x_B) - C_M v (x_A + x_B) \\ &= C_M v - C_M v = 0 \end{aligned}$$

$$\text{所以} \quad J_A + J_B = 0 \quad (9-12)$$

$$\text{或} \quad J_B = -J_A \quad (9-12a)$$

故两组分的扩散通量总是大小相等方向相反的,这一结论是普遍适用的。

同一组分传质通量与扩散通量和总体流动通量关系:

$$v_A = v + v_{Ad}$$

$$C_A v_A = C_A v + v_{Ad} C_A = C_M v x_A + v_{Ad} C_A$$

$$N_A = N x_A + J_A \quad (9-13)$$

$$N_A = N_A + J_A \quad (9-13a)$$

$$\text{同理} \quad N_B = N x_B + J_B \quad (9-14)$$

$$N_B = N_B + J_B \quad (9-14a)$$

由式(9-14a)和(9-13a)可见组分的传质通量等于扩散通量与组分的总体流动通量之和。

两组分的传质通量与整个相的总体流动通量的关系:

$$N_A + N_B = N_A + J_A + N_B + J_B$$

$$\text{由于} \quad J_B = -J_A$$

$$N_A + N_B = N_A + N_B = N x_A + N x_B$$

$$= N(x_A + x_B) = N$$

$$\text{所以 } N_A + N_B = N'_A + N'_B = N \quad (9-15)$$

上式表明整个相的总体流动通量既等于两个组分的总体流动通量的总和也等于两个组分的传质通量的总和(因为传质通量中的扩散通量部分相互抵消)

因此式(9-13)和式(9-14)可改写为

$$N_A = J_A + (N_A + N_B)x_A \quad (9-13b)$$

$$N_B = J_B + (N_A + N_B)x_B \quad (9-14b)$$

三、基本关系式对具体扩散过程的应用

1. 等摩尔反向传质

$$N_A = -N_B$$

$$\text{所以 } N = N_A + N_B = 0 \quad (9-16)$$

$$\text{由 } N_A = Nx_A + J_A$$

$$\text{所以 } N_A = J_A \quad (9-17)$$

$$\text{同理 } N_B = J_B \quad (9-17a)$$

由式(9-16)可见等摩尔反向传质时,不发生总体流动。而式(9-17)和式(9-17a)表明各组分的传质通量都等于各自的扩散通量。

2. 通过停滞的 B 组分层的传质

$$\text{因 } N_B = 0$$

$$\text{所以 } N = N_A + N_B = N_A$$

$$N = N_A \quad (9-7)$$

$$\text{由 } N_B = N'_B + J_B = 0$$

$$N'_B = -J_B \quad (9-5)$$

$$\text{由 } N_A = J_A + (N_A + N_B)x_A$$

$$= J_A + N_A x_A$$

$$\text{所以 } N_A = J_A / (1 - x_A)$$

$$N_A = J_A / x_B \quad (9-8)$$

由式(9-7)可见,此时必然发生总体流动,总体流动的通量与 A 组分的传质通量大小相等方向相同。由式(9-5)可见,总体流动所引起 B 组分的传递通量与 B 组分的扩散通量大小相等方向相反互相抵消。式(9-8)表明总体流动使 A 组分的传递得到加强,传质通量为扩散通量的 $1/x_B$ 倍。

3. 其他情况

由 $N = N_A + N_B$ 可见,只要 $N_A \neq -N_B$, 则 $N \neq 0$ 即如果传质的条件不能使得系统发生等摩尔反向传质,则传质过程本身将引起总体流动。此时考虑传质通量时一定要计及总体流动的影响。

传质通量,扩散通量与总体流动通量之间的关系小结于表 9-1 中。

表 9-1

一般情况	$N_A = J_A + Nx_A = J_A + (N_A + N_B)x_A$ $N_B = J_B + Nx_B = J_B + (N_A + N_B)x_B$ $N = N_A + N_B = N'_A + N'_B$ $J_A = -J_B$
特殊情况	当 $N = 0$: $N_A = J_A, N_B = J_B$ $N_A = -N_B$ 当 $N_B = 0$: $N_A = J_A / x_B$ $N'_B = -J_B$ $N = N_A$
扩散通量	对流扩散: $J_A = -(D + D_e) \frac{dC_A}{dz}$ 分子扩散: $J_A = -D \frac{dC_A}{dz}$

9-4 稳定分子扩散

稳定分子扩散是指各有关影响因素都不随时间变化,从而浓度分布、传质通量等也不随时间变化时的分子扩散。

一、等摩尔反向稳定分子扩散

$$N_A = J_A = -D \frac{dC_A}{dz}$$

当穿过厚度为 δ 的一层混合物时,一边的浓度为 C_{A1} ,另一边的浓度为 C_{A2}

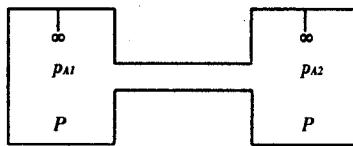
$$\frac{N_A}{D} \int_0^\delta dz = - \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} dC_A$$

$$\text{所以} \quad N_A = (D/\delta)(C_{A1} - C_{A2}) \quad (9-18)$$

对于理想气体 $C_A = p_A/RT$, p_A 为 A 组分的分压, $P, R = 8314 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa}/\text{kmol} \cdot \text{K}$

$$N_A = (D/RT\delta)(p_{A1} - p_{A2}) \quad (9-19)$$

例 9-1 如图,左右两容器中都盛有氮气和氨的混合物,两容器间有长 0.1m 的连通管,在左容器中氨的分压为 $p_{A1} = 1.013 \times 10^4 \text{ Pa}$,在右容器中氨的分压为 $p_{A2} = 0.507 \times 10^4 \text{ Pa}$,每个容器中的气体都得到充分的搅拌,可以认为在各容器中浓度是均匀的。由于连通管很小,扩散很慢,在一定的时间内可以认为 p_{A1}, p_{A2} 不随时间变化。整个系统保持恒定的总压 $P = 1.0132 \times 10^5 \text{ Pa}$ 和温度 $T = 298 \text{ K}$,扩散系数 $D = 0.23 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$,如忽略连通管中气体在管口受到的骚动,求 NH_3 和 N_2 的传质通量与扩散通量。



例 9-1 附图

解: D, p_{A1}, p_{A2}, P , 扩散距离等不随时间变化,属于稳定扩散。A、B 两组分都可自由通过连通管,在连通管的轴向上没有总体流动,属于等摩尔反向扩散。两容器内各个组分没有浓度差,故只考虑通过连通管的扩散,连通管中没有骚动,因而只存在分子扩散。

这样,本题可归结为通过连通管的等摩尔反向稳定分子扩散。

$$\text{所以} \quad N_A = (D/RT\delta)(p_{A1} - p_{A2})$$

$$N_A = \frac{(0.23 \times 10^{-4})(1.013 \times 10^4 - 0.507 \times 10^4)}{(8314)(298)0.1} = 4.70 \times 10^{-7} \text{ kmol}/\text{m}^2\text{s}$$

$$J_A = N_A = 4.70 \times 10^{-7} \text{ kmol}/\text{m}^2\text{s} \quad (\text{自左向右})$$

$$J_B = -J_A = -4.70 \times 10^{-7} \text{ kmol}/\text{m}^2\text{s} \quad (\text{自右向左})$$

二、通过停滞的 B 组分层的稳定分子扩散

由式(9-8)并考虑到 $x_B = C_B/C_M, N_A = J_A/x_B = J_A \frac{C_M}{C_B}$, 而 $J_A = -D \frac{dC_A}{dz}$

$$N_A = -D \frac{dC_A}{dz} \cdot \frac{C_M}{C_B} \quad N_A = -D \frac{d(C_M - C_B)}{dz} \cdot \frac{C_M}{C_B}$$

$$N_A = D \frac{dC_B}{dz} \cdot \frac{C_M}{C_B} \quad (9-20)$$

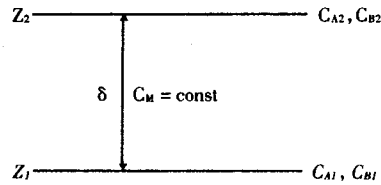


图 9-4 通过停滞层的稳定分子扩散

下面导出通过停滞的 B 组分层的厚度为 δ , 在稳定分子扩散情况下的工作方程式。

$$(N_A/DC_M) \int_{z_2}^{z_1} dz = \int_{C_{B2}}^{C_{B1}} \frac{dC_B}{C_B}$$

$$N_A = DC_M \ln(C_{B2}/C_{B1}) / (z_2 - z_1)$$

令

$$C_{Bm} = (C_{B2} - C_{B1}) / \ln(C_{B2}/C_{B1}) \quad Z_2 - Z_1 = \delta \quad \text{代入上式}$$

$$N_A = (DC_M/\delta)(C_{B2} - C_{B1})/C_{Bm}$$

以 $C_{B2} = C_M - C_{A2}$, $C_{B1} = C_M - C_{A1}$ 代入上式

$$N_A = (D/\delta)(C_{A1} - C_{A2})(C_M/C_{Bm}) \quad (9-21)$$

可见(9-21)与(9-18)两式之差异, 在于(9-21)式多了一个大于1的乘数 C_M/C_{Bm} 。此处 C_M 为混合物的总摩尔浓度, C_{Bm} 为在停滞层两面 B 组分摩尔浓度的对数平均值。

对于理想气体, 将 $C_M = \frac{P}{RT}$, $C_A = \frac{P_A}{RT}$, $C_B = \frac{P_B}{RT}$ 代入式(9-21)时

$$N_A = (D/RT\delta)(p_{A1} - p_{A2})(P/p_{Bm}) \quad (9-22)$$

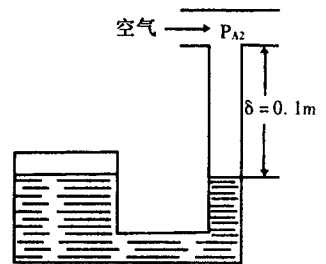
式中 P_A 为 A 组分的分压; P 为总压;

p_{Bm} 为停滞层两面 B 组分分压对数平均值。

$$p_{Bm} = (p_{B2} - p_{B1}) / \ln(p_{B2}/p_{B1}) \quad (9-23)$$

(C_M/C_{Bm}) 或 (P/p_{Bm}) 等于通过停滞的 B 组分层的传质通量与等摩尔反向扩散时的传质通量的比值。此比值表示因总体流动的存在使传质通量增大的程度, 称为漂流因子。

例 9-2 如图所示, 直立小管中盛有一些水, 小管与空气导管相联, 空气平稳地流过小管口。由于扩散很慢, 可认为空气流经小管口前后, 水蒸气分压不变, 保持 $p_{A2} = 1000 \text{ Pa}$, 且导管中蒸气分布均匀; 又由于小管在左端与一较大容器相连通, 在一定时间范围内, 可认为小管中的液面保持恒定。如水及空气均为 25°C , 这时水蒸气在空气中的扩散系数为 $0.256 \text{ cm}^2/\text{s}$, 系统总压为 $3 \times 10^4 \text{ Pa}$, 求水蒸气的传质通量。



例 9-2 附图

解: 水在水面汽化后, 以分子扩散方式通过厚度为 0.1 m 的空气层, 由于空气几乎不溶于水, 空气不能向液面移动, 故属于 A 组分(水蒸气)通过停滞的 B 组分(空气)层的分子扩散。各种条件不随时间变化, 所以过程是稳定的。

$$N_A = (D/RT\delta)(p_{A1} - p_{A2})(P/p_{Bm})$$

水面上的水蒸气分压为 25°C 时水蒸气的饱和蒸气压可由汽压表查得 $p_{A1} = 3168 \text{ Pa}$

$$p_{B1} = P - p_{A1} = 3 \times 10^4 - 3168 = 2.683 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{B2} = P - p_{A2} = 3 \times 10^4 - 1000 = 2.9 \times 10^4 \text{ Pa}$$

由于 p_{B1} 和 p_{B2} 很相近

$$p_{Bm} \approx (p_{B1} + p_{B2})/2 = (2.6830 + 2.9) \times 10^4 / 2 = 2.7916 \times 10^4$$

$$P/p_{Bm} = 3 \times 10^4 / 2.7916 \times 10^4 = 1.0747$$

扩散系数 $D = 0.256 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $R = 8314 \text{ J} \cdot \text{Pa}/\text{kmol} \cdot \text{K}$

$$N_A = \frac{0.256 \times 10^{-4}}{8314 \times 296 \times 0.1} (3168 - 1000) 1.0747 = 2.4075 \times 10^{-7} \text{ kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$$

9-5 扩散系数

扩散系数是物质的重要特性常数之一。扩散系数可由实验测得,可在手册中查得某些已有的数据,在缺乏数据时,也可以由有关的半经验公式进行估算。

一、组分在气体中的扩散系数

气体中的扩散系数与温度、压力和各个组分的本性有关。表 9-2 中列有典型的数据可供参考选用。气体扩散系数还有各种不同估算式,如

$$D = \frac{0.04363 T^{\frac{3}{2}} (1/M_A + 1/M_B)^{\frac{1}{2}}}{P(V_A^{\frac{1}{3}} + V_B^{\frac{1}{3}})} \quad (9-24)$$

此式基本参数较少,使用方便,但不太准确。

式中 D ——扩散系数 m^2/s ; P ——总压 Pa ; T ——温度 K ;

M_A, M_B ——分别为 A, B 两物质的分子量 g/mol ;

V_A, V_B ——分别为 A, B 两物质的分子体积 cm^3/mol 。

分子体积 V 是 1 mol 物质在其正常沸点下呈液态时的体积。某些物质的分子体积,列于表 9-4 中。在没有分子体积的数据时,可由表 9-3 中的原子体积进行计算。对一般的物质,可根据分子式中各原子的原子数按比例相加。例如对氨:

$$\begin{aligned} \text{分子体积 } V &= \text{氮的原子体积} + 3 \times \text{氢的原子体积} = 15.6 + 3 \times 3.7 \\ &= 26.7 \quad (\text{与表 9-4 所列数值略有差异}) \end{aligned}$$

但对某些种类的化合物,经上述加合计算后,还需进行校正(见表 9-3 的附注)。例如对苯:

$$\text{分子体积 } V = 6 \times \text{碳的原子体积} + 6 \times \text{氢的原子体积} - 15 = 6 \times 14.8 + 6 \times 3.7 - 15 = 96$$

例 9-3 求 298 K 和 101 325 Pa 下氨-空气系统的扩散系数。

$$\text{解: } D = \frac{0.04363 T^{\frac{3}{2}} (1/M_A + 1/M_B)^{\frac{1}{2}}}{P(V_A^{\frac{1}{3}} + V_B^{\frac{1}{3}})} \quad (A \text{ 代表氨}, B \text{ 代表空气})$$

$$V_A = 25.8, V_B = 29.9, M_A = 17, M_B = 28.84, T = 298, P = 101325, \text{代入上式}$$

$$\text{得} \quad D = 1.845 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

表 9-2 中, $D = 2.29 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, 相对误差 19.24%, 由式(9-24)可整理得到适用于氨-空气