

922003

物质传递 及 新型塔设备

邹德正 编著

WUZHI CHUANDI JI XINXINGTA SHEBEI

重庆大学出版社

物质传递及新型塔设备

邹德正 编著

重庆大学出版社

内 容 提 要

本书从化工生产实际出发系统地阐述了物质传递原理,介绍了作者多年开发研究用于生产并取得显著经济效益的新型高效填料塔设备。

全书共分四章:主要介绍双组分及多组分系统的相平衡关系,物质传递机理及扩散定律,物质传递机理模型及气(汽)液传质设备。书末附有习题,列出主要参考文献及图表。

本书可作为高等工科院校化工类专业高年级,本科生和化学工程、精细化工、无机化工研究生选修课教材或参考书,也可供化工厂工程技术人员阅读参考。

物质传递及新型塔设备

邹德正 编著

责任编辑 陈晓阳

*

重庆大学出版社 出版发行

新华书店 经销

中国人民解放军重庆通信学院印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 5 字数: 112 千

1991 年 1 月第 1 版 1991 年 1 月第 1 次印刷

印数: 1—3000

标准书号: ISBN 7-5624-0322-8 定价: 1.04元
TQ·6

前 言

本书是在作者负责的研究组织自1978年进行高效规整填料开发研究的长期实践和生产应用并取得显著经济效益的条件下，对教学、科研、生产三结合所取得成果的一次总结。

全书共分四章：第一章双组分及多组分系统的相平衡关系；第二章物质传递机理及扩散定律；第三章物质传递机理模型；第四章气（汽）液传质设备，主要是介绍金属网波填料的流体力学、传质性能的生产和设计问题。作者认为，在多年生产实践中处理传质工程问题，无论是操作型还是设计型，一般都可归结为四个问题，故分列为四章。这些内容通常分列在热力学、传递工程、塔设备的教材、手册和专著中，国内综合专著甚少。因此，从教学必须改革的观点出发，作者力图把科研成果引入教学，充实和丰富教学内容，为提高教学质量创造条件。

作者希望通过阐述模型化概念，使学生能用数学模型来合理简化工程实际问题，以最有效的实验方法和数据来解决复杂的工程问题，努力提高学生综合思维能力。

应该指出，由于国内外化工生产的迅速发展，对分离工程的要求越来越高，综合程度也随之提高；由于产品品种和工艺对象的变化，四章中的各部份内容均应有新的发展。例如，在开发利用广西天然香料、香精技术中，对于高压、低温的热力学相平衡问题；对于真空间歇精馏在处理多组分物料中的数学模拟和最优化问题等以及超临界萃取技术，今后在再版时进一步充实。

本书初稿完成于1983年，曾连续四届作为广西大学化工系高年级学生选修课教材，作为化学工程、精细化工硕士研究生在讲授物质传递机理模型时的参考书。书中第一章习题及各章习题补正、所有插图均由广西大学杨艺华负责。本书曾由上海科技大学王守恒教授审阅并提出宝贵意见，谨致谢意。

作者对广西大学教务处教材科对本书出版的支持、关怀深表感谢。作者对科研合作者李飘英副教授致谢。

由于水平所限，书中难免存在各种缺点、错误，热诚欢迎读者批评、指正。

作 者

1989.4.

目 录

第一章 双组分和多组分系统的平衡关系	(1)
第二章 物质传递机理和扩散定律	(30)
§ 2-1 基本概念和定义.....	(30)
§ 2-2 在流动介质中定常扩散.....	(43)
§ 2-3 在单相流动中物质传递.....	(49)
§ 2-4 在多元系统中传质.....	(55)
第三章 物质传递机理模型	(65)
§ 3-1 发展概况.....	(66)
§ 3-2 溶质渗透模型.....	(67)
§ 3-3 表面更新模型.....	(74)
§ 3-4 薄膜-渗透模型.....	(78)
§ 3-5 以两相间湍动性为基础的传质过程模型.....	(83)
参考文献.....	(89)
第四章 气 (汽) 液传质设备	(91)
参考文献.....	(137)
附: 高斯误差函数表	(139)
习题和例题	(140)
符号表	(148)

第一章 双组分和多组分系统的平衡关系

一、基本概念和定义

在气液系统中的平衡关系实质上就是表示可溶气体在惰性气体和溶剂间的分配关系，按相律的规定：在三组分系统内，组分数为3，即 $C = 3$ （可溶气体、惰性气体和溶剂）；两个相， $P = 2$ （气相和液相）则系统的平衡关系由三个自由度（ $N = C + 2 - P$ ）确定。而这三个自由度，一般是指液相中的真实浓度 x ，在液体上方的可溶气体分压 P 和温度 T 。在气液两相间的平衡关系就由这些参数确定。当可溶气体浓度低于 10^{-2} 摩尔分率时，在给定温度条件下， P 和 x 的关系可由亨利定律决定：

$$P = mx \quad (1-1)$$

式中 m ——亨利常数。

该常数取决于温度和气、液体的性质。当可溶气体的浓度超过 10^{-2} 摩尔分率时，式(1-1)的线性关系就不存在。为此，对任何系统而言，式(1-1)的 m 值为常数只适用于溶质气体的浓度较低时的情况。气-液间的可溶气体组分浓度可用各种不同因次和单位表示。为便于进行相互换算，表1列出换算因数以便于进行各种不同单位间换算。

根据相律，在两个相（气体或蒸气-液体）和多组分时，确定平衡的自由度数在数值上就等于组分数：

$$C + 2 = N + P = N + 2$$

表1 双组分混合物组成表示的

	x , 摩尔浓度 $\frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}$ 混合物	a , 质量组分 $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ 混合物
x , 摩尔浓度 $\frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}$ 混合物	—	$\frac{\frac{a}{M_A}}{\frac{a}{M_A} + \frac{b}{M_B}}$
a , 质量组分 $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ 混合物	$\frac{M_A x_A}{M_A x_A + M_B x_B}$	—
X , 比摩尔组分 $\frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}$ 溶剂	$\frac{x_A}{1 - x_A}$	$\frac{M_B a}{M_A (1 - a)}$
G , 比质量组分 $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ 溶剂	$\frac{M_A x_A}{M_B (1 - x_A)}$	$\frac{a}{1 - a}$
C , 摩尔浓度 $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$	$\frac{\rho M_A x_A}{M_A x_A + M_B (1 - x_A)}$	$\frac{\rho a}{M_A}$
AV , 质量浓度 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$	$\frac{\rho M_A x_A}{M_A x_A + M_B (1 - x_A)}$	$\rho \cdot a$

不同方法间的关系

x , 比摩尔组分 $\frac{\text{kmol}}{\text{kmol}}$ 溶剂	G , 比质量组分 $\frac{\text{kg}}{\text{kg}}$ 溶剂	C , 摩尔浓度 $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3}$	A_v , 质量浓度 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
$\frac{x}{1+x}$	$\frac{\frac{G}{M_A}}{\frac{G}{M_A} + \frac{1}{M_B}}$	$\frac{CM_B}{\rho + C(M_A + M_B)}$	$\frac{\frac{A_v}{M_A}}{\frac{A_v}{M_A} + \frac{\rho - A_v}{M_B}}$
$\frac{M_A x}{M_B + M_A x}$	$\frac{G}{1+G}$	$\frac{M_A C}{\rho}$	$\frac{A_v}{\rho}$
—	$\frac{M_B G}{M_A}$	$\frac{CM_B}{\rho - M_A C}$	$\frac{A_v M_B}{M_A(\rho - A_v)}$
$\frac{M_A x}{M_B}$	—	$\frac{CM_A}{\rho - M_A C}$	$\frac{A_v}{\rho - A_v}$
$\frac{\rho x}{M_B + M_A x}$	$\frac{\rho G}{M_A(1+G)}$	—	$\frac{A_v}{M_A}$
$\frac{\rho M_A x}{M_B + M_A x}$	$\frac{\rho G}{1+G}$	$M_A C$	—

$$\therefore N = C$$

故对于双组分系统，其自由度数亦等于两个。通常采用：组分 x -压力 P ；组分 x -温度 T ；低沸点组分或可溶气体组分在气、液相中组分的摩尔分数 y 和 x 。和此相适应的平衡关系就以 x - P ； x - T 和 y - x 图来表示。

通常，把混合物中在同样温度下具有最大蒸气压的组分称为挥发组分或易挥发组分，此组分就具有最低的沸点（在同样压力下）。而在同样温度下，具有最低蒸气压的组分称为难挥发组分，则此组分在同样压力下就具有最高沸点。

相对挥发度 各组分的相对挥发度是由同温度下，易挥发组分(A 组分)的蒸气压对难挥发组分(B 组分)的蒸气压之比确定；

$$\alpha = p_A / p_B \quad (1-2)$$

式中 p_A ——纯组分 A 的蒸气压， N/m^2 (P_a)；

p_B ——纯组分 B 的蒸气压， N/m^2 (P_a)。

对于多组分系统，若按沸点逐步升高的序列排列则 $A-B-C-D\cdots$ ，各组分间的相对挥发度为

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{AD} &= p_A / p_D \\ \alpha_{BD} &= p_B / p_D \\ \alpha_{CD} &= p_C / p_D \end{aligned} \right\} \quad (1-3)$$

相对挥发度 α 值亦可按克拉贝龙 (Clapeyron) 和特鲁东 (Trouton) 方程式，按各组分的沸点温度相当准确地计算出来。

按克拉贝龙方程式：

$$\ln \frac{p_A}{p_B} \approx \frac{(r_B - r_A)}{RT} \quad (1-4)$$

式中 r_A 、 r_B —— A 、 B 组分的蒸发潜热；

R ——摩尔气体常数,

T ——绝对温度, K。

按特鲁东方程式:

对于常压条件下,

$$r_B - r_A \approx 20.5 (T_B - T_A) \quad (1-5)$$

式中 T_A 和 T_B —— A、B 组分的沸点, K。

使式(1-4)和(1-5)联解, 得:

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_A}{p_B} &\approx \frac{r_B - r_A}{RT} \approx \frac{20.5(T_B - T_A)}{RT} \\ &\approx \frac{20.5(T_B - T_A)}{R \frac{(T_A + T_B)}{2}} \approx 20.5 \frac{T_B - T_A}{T_B + T_A} \end{aligned}$$

由于相对挥发度 $\alpha = p_A/p_B$, 则

$$\ln \frac{p_A}{p_B} = \ln \alpha = 2.3 \lg \alpha$$

$$\therefore \lg \alpha = \frac{1}{2.3} \ln \alpha \approx \frac{20.5(T_B - T_A)}{2.3(T_B + T_A)}$$

$$\therefore \lg \alpha \approx 9 \frac{T_B - T_A}{T_B + T_A} \quad (1-6)$$

在按式(1-6)计算相对挥发度值, 若组分的沸点比较接近, 该(1-6)式的计算值和实验值较为吻合。当某系统中有关组分的温度和蒸气压间缺乏关系式或数据时, 可按式(1-6)估算相对挥发度 α 值。

二、理想系统

系统中每个组分在全部浓度范围内都遵循拉乌尔(Raoult)定律的系统称为理想系统。该定律规定在和蒸气处于平衡状态的液体中挥发组分的含量和混合物上方蒸气压间呈直线关系:

$$p_A = p_A^\circ x_A \quad (1-7)$$

式中 p_A ——在混合物上方组分A的蒸气压, $\text{N/m}^2 (\text{Pa})$;

x_A ——在液相中易挥发组分的摩尔分率;

p_A° ——纯组分A的蒸气压, $\text{N/m}^2 (\text{Pa})$ 。

假如在混合物上方总压为 P , 则处于平衡状态的挥发组分A在蒸气中摩尔分率为 y_A , 按道尔顿(Dalton)定律, 就有:

$$y_A = p_A / P \quad (1-8)$$

按式(1-7)和(1-8)建立起易挥发组分在气液中关系,

得:

$$y_A = x_A p_A^\circ / P \quad (1-9)$$

对于双组分系统, 总压 P 等于各组分的分压 p_A 和 p_B 之和:

$$P = p_A + p_B \quad (1-10)$$

或写成

$$P = p_A + p_B = x_A p_A^\circ + (1 - x_A) p_B^\circ \quad (1-11)$$

因为, $x_B = 1 - x_A$, 所得 P 值代入式(1-9)后, 得:

$$y_A = \frac{x_A p_A^\circ}{x_A p_A^\circ + (1 - x_A) p_B^\circ} \quad (1-12)$$

若用相对挥发度 α 代入式(1-9), 得:

$$y_A = \frac{\alpha x_A}{\alpha x_A + (1 - x_A)} \quad (1-13)$$

把式(1-13)加以简单变换后得:

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \alpha \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (1-14)$$

在式(1-14)中, 比值 $y_A / (1 - y_A)$ 表示在蒸气中易挥发组分量对难挥发组分量的比值; 而 $x_A / (1 - x_A)$ 代表在液相中易挥发组分量与难挥发组分量的比值。从式(1-14)可知易挥发组分在蒸气中相对含量大于在液相中相对含量的 α 倍。混

合物的相对挥发度 α 值越大，蒸气和液相中易挥发组分差别就越大。

对于具有 N 组分的理想系统，在蒸气和液相中各组分有关方程式如下：

$$y_A + y_B + y_C + \cdots + y_N = 1 \quad (1-15)$$

$$x_A + x_B + x_C + \cdots + x_N = 1 \quad (1-16)$$

$$p_A + p_B + p_C + \cdots + p_N = P \quad (1-17)$$

$$y_A P + y_B P + y_C P + \cdots + y_N P = P \quad (1-18)$$

$$x_A P + x_B P + x_C P + \cdots + x_N P = P \quad (1-19)$$

$$y_A = \frac{x_A p_A^\circ}{x_A p_A^\circ + x_B p_B^\circ + x_C p_C^\circ + \cdots + x_N p_N^\circ} = \frac{p_A}{P} \quad (1-20)$$

$$y_B = \frac{x_B p_B^\circ}{x_A p_A^\circ + x_B p_B^\circ + x_C p_C^\circ + \cdots + x_N p_N^\circ} = \frac{p_B}{P} \quad (1-21)$$

$$x_A = \frac{y_A / p_A}{y_A / p_A + y_B / p_B + y_C / p_C + \cdots + y_N / p_N} \quad (1-22)$$

$$x_B = \frac{y_B / p_B}{y_A / p_A + y_B / p_B + y_C / p_C + \cdots + y_N / p_N} \quad (1-23)$$

$$y_A = \frac{\alpha_{AN} x_A}{\alpha_{AN} x_A + \alpha_{BN} x_B + \alpha_{CN} x_C + \cdots + \alpha_{NN} x_N} \quad (1-24)$$

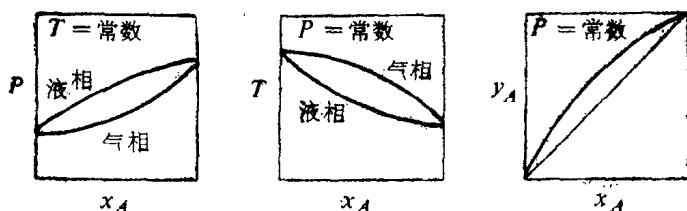


图 1-1 双组分混合物，理想系统平衡图

图1-1分别表示压力和液相摩尔组成关系(温度为常数)、

温度和液相摩尔组成关系(压力为常数)、气相摩尔组成和液相摩尔组成的关系。理想系统在精馏计算中一般使用 $y-x$

图, 该图可用式(1-14)表示。

在总压为常数时, 三组分系统的平衡关系可用等边三角形表示(或直角等腰三角形表示、或直角坐标表示), 见图1-2。

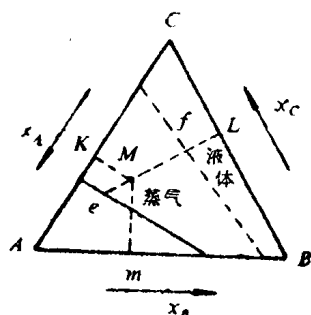


图 1-2 P 和 T 为常数时, 三组分理想系统等温平衡组成图

图 1-2 中, 三角形每个顶点分别代表 A 、 B 、 C 各组分。

在 $\overline{AB}$ 线上任一点表示 A 、 B 双组分混合物组成。同理, $\overline{BC}$ 线上任一点表示 B 、 C 双组分混合物之组成, $\overline{CA}$ 线上任一点表示 C 、 A 双组分混合物之组成。

而三角形内任一点 M 表示为三组分混合物组成, 从 M 点出发作 $\overline{BC}$ 边垂线 $\overline{ML}$, 作 $\overline{AC}$ 边垂线 $\overline{MK}$, 作 $\overline{AB}$ 垂直线 $\overline{Mm}$, 其长度分别代表组成 A 、 B 和 C 的组成。组分 A 在液体中含量为 $\overline{fL}$, 在蒸气中含量为 $\overline{eL}$ 。

三、非理想系统

在非理想系统中液相非理想则偏离拉乌尔定律, 而气相非理想则不遵循理想气体定律。有的产生混合热或液体的体积发生变化等。如相对挥发度等于 1, 则为恒沸混合物。在工业生产中用精馏方法分离液体混合物中有相当部分是非理想溶液。通常在低压(如真空)操作, 气相可当作理想气体, 如气-液平衡实质就是计算活度系数 r 。

对于非理想溶液的精馏计算, 应计算活度系数 r 值。该

值标示分子在溶液中的活度及其相互作用。当 $r > 1$ ，表示该溶液对拉乌尔定律具有正偏差；反之，当 $r < 1$ ，表示对拉乌尔定律具有负偏差。对于组分 A 的活度系数 r_A ，可用下式计算：

$$r_A = p_A / x_A p_A^\circ \quad \text{对于组分 } A, \quad (1-25)$$

$$r_B = p_B / x_B p_B^\circ \quad (1-26)$$

式中， p_A° ， p_B° 为纯组分 A 、 B 的饱和蒸气压， N/m^2 (Pa)。

对于理想系统，按拉乌尔定律 $p_A = x_A p_A^\circ$ ， $p_B = x_B p_B^\circ$ ，此时， $r_A = 1$ ， $r_B = 1$ 。

按非理想溶液中分子间引力的大小，活度系数值可以大于或小于1。活度系数是溶液中所有组分及其浓度的函数。例如，对于双组分混合物中组分 A ， $r_A = 1$ ，则 $x_A = 1$ 。因此，纯液体可作为理想溶液。而 x_A 减低， r_A 增大，当 $x_A = 0$ 时， r_A 达到最大值(无限稀释时的活度系数)，对于别的组分也适用。引入活度系数这一概念可以写出组分在蒸气和液体间数量关系如下：

$$r_A = \frac{p_A}{x_A p_A^\circ} = \frac{y_A P}{x_A p_A^\circ} \quad (1-27)$$

$$r_B = \frac{p_B}{x_B p_B^\circ} = \frac{y_B P}{x_B p_B^\circ} \quad (1-28)$$

$$\frac{x_A p_A^\circ r_A}{y_A} = \frac{x_B p_B^\circ r_B}{y_B} = \frac{x_C p_C^\circ r_C}{y_C} = \dots = \frac{x_N p_N^\circ r_N}{y_N} \quad (1-29)$$

$$\frac{x_A p_A^\circ r_A}{P} + \frac{x_B p_B^\circ r_B}{P} + \frac{x_C p_C^\circ r_C}{P} + \dots + \frac{x_N p_N^\circ r_N}{P} = 1 \quad (1-30)$$

$$\frac{y_A P}{r_A p_A^\circ} + \frac{y_B P}{r_B p_B^\circ} + \frac{y_C P}{r_C p_C^\circ} + \dots + \frac{y_N P}{r_N p_N^\circ} = 1 \quad (1-31)$$

若用相对挥发度表示，得下式：

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{AB} &= \frac{r_A \hat{p}_A^\circ}{r_B \hat{p}_B^\circ} \\ \alpha_{AC} &= \frac{r_A \hat{p}_A^\circ}{r_C \hat{p}_C^\circ} \\ \alpha_{AN} &= \frac{r_A \hat{p}_A^\circ}{r_N \hat{p}_N^\circ} \end{aligned} \right\} \quad (1-32)$$

对于恒沸系统各组分平衡分配的典型图例示于图 1-3 和图 1-4。

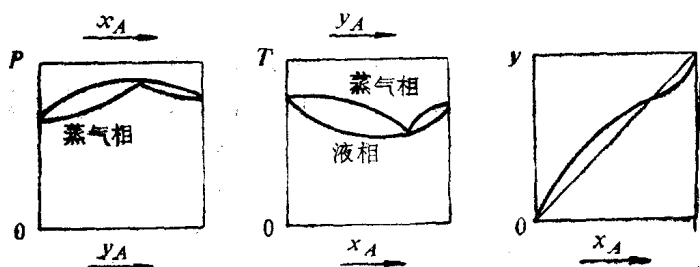


图 1-3 具有最高压力（最低沸点）

双组分恒沸系统平衡图

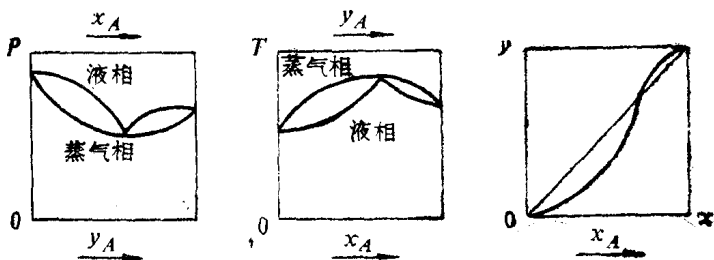


图 1-4 具有最低压力（最高沸点）

双组分恒沸系统平衡图

对非理想系统，如组分的活度系数值已知而无实验的平衡数据时，可按式(1-25)~(1-32)计算。各组分的活度系数与其浓度有关。应指出涉及多组分系统的活度系数和挥发度系数的计算是相当困难的。

为了判定气(汽)液平衡，吉布斯提出化学位概念。处于热力学平衡状态的系统，如各相温度相同，则存在于蒸气(汽)和液相中同一组分的化学位相等。较为满意的相当于化学位的参数是逸度，具有单值关系。从物理观点看，逸度可解释为热压力。对于理想系统，逸度等于组分的蒸气压。

这样，当引入逸度(f)概念时，两相平衡系统可表示为：

$$f_i^G = f_i^L \quad (1-33)$$

但式(1-33)不适于计算。引入相对挥发度 α 和活度系数 r_i ，对于 α 值：

$$\alpha_i = f_i^G / y_i P \quad (1-34)$$

对于 r 值：

$$r_i = f_i^L / x_i f_i^{\circ L} \quad (1-35)$$

式中 f_i^G , f_i^L ——分别为组分 i 在气相与液相的逸度；

$f_i^{\circ L}$ ——组分 i 在液相标准态逸度。

将式(1-34)和(1-35)代入式(1-33)后得：

$$\alpha_i y_i P = r_i x_i f_i^{\circ L} \quad (1-36)$$

式(1-36)准确地表示了多组分的相平衡关系。实际上，在计算多组分气(汽)液平衡关系时主要关心的是液相活度系数值的确定。在距离临界状态较远的条件下，蒸气密度和液相密度相比较时小得多，分子间作用力又微弱，则系统的非理想性常假定为液相的非理想性，这就大大简化了汽相参