

The book cover features a light blue background with a fine, vertical-line texture. Scattered across the cover are several hand-drawn atomic symbols in a darker blue ink. Each symbol consists of a central circle with three elliptical orbits around it. There are approximately 10 such symbols distributed across the page, including one near the top left, one near the top center, one near the top right, one near the middle left, one near the middle center, one near the middle right, one near the bottom left, one near the bottom center, and one near the bottom right.

高等教育试用教材

湿法冶金分离工程

姜志新 主编

谢志铨 主审

原子能出版社

高等教育试用教材

湿法冶金分离工程

姜志新 主编

谌竟清 宋正孝 编

谢志铨 主审

完守庆 审校

原子能出版社

(京)新登字 077 号

内 容 简 介

本书介绍了湿法冶金分离工程的基本内容。对湿法冶金操作中固-液、液-液非均相流动体系的传质分离过程及相应设备进行了深入讨论。

全书共七章,除分别讨论了浸出、固液分离、溶剂萃取与离子交换等主要操作单元外,对动力学、流动系统特性、颗粒群行为与反应器等的基本概念与原理也作了介绍。

本书可作为高等院校化工、冶金专业本科生教材,也可供研究生、其它专业师生及有关科技人员参考。

☆

☆

☆

本书经核工业教材委员会、放射化学与核化工教材委员会于 1990 年 4 月由许贺卿主持召开的审稿会审定作为高等教育试用教材。

©

高等教育试用教材

湿法冶金分离工程

姜志新 主编

谢志铨 主审

责任编辑 赵文慧

出版发行 原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号)

通讯处 北京市 2108 信箱,100037(邮编)

印 刷 北京昌平兴华印刷厂

经 销 新华书店总店科技发行所发行

新华书店经销

开本 787×1092mm 1/16 印张 21.25 字数 527 千字

1993 年 12 月北京第 1 版 1993 年 12 月北京第 1 次印刷

印数 1—1500

ISBN 7-5022-0902-8/TL·563(课)

定价:7.80 元

前 言

本书是根据中国核工业总公司核工业教材委员会审定的编写大纲,在天津大学化工系历届“铀工厂装备”、“铀湿法冶金分离工程”讲义的基础上编写而成的。此书可作为高等学校化工、冶金专业的试用教材。

全书共七章。第一章绪论,第二、三章介绍动力学基础、流动系统特性与反应器等的基本原理,第四、五、六、七章分别讨论湿法冶金分离过程中的主要操作单元,即浸出、固液分离、离子交换与溶剂萃取。本书第二、三章由宋正孝撰写,第四、五章由湛竞清撰写,第一、六、七章由姜志新撰写。

该书承核工业第四研究设计院谢志铨高级工程师主审、完守庆高级工程师审校,最后经许贺卿教授主持召开的核化工分教材委员会审稿会审定。

编者感谢宋月杰高级工程师为本书提供有关资料。感谢汪忠明、赵文蕙二位编审在成书过程中付出的辛劳。

限于编者学识与水平,书中谬误与失当在所难免。敬请读者不吝指正。

编者

1992. 1.

64049/11

目 录

第一章 绪论	1
第一节 湿法冶金的内容、组成与发展	1
第二节 湿法冶金分离工程的概念、特点与意义	2
第三节 本书的内容与范围.....	2
第四节 关于设备放大的基本概念.....	3
第二章 湿法冶金动力学基础	5
第一节 均相反应动力学.....	5
一、化学反应速率的表示方法	5
二、化学反应的速率方程	6
三、测定化学反应速率方程参数的一般方法	8
四、应用电子计算机求化学反应速率方程参数	9
五、几种典型的复杂反应分析	13
六、温度对化学反应速率的影响	16
第二节 流-固相单颗粒反应动力学.....	18
一、流-固相单颗粒反应模型	19
二、固体颗粒大小不变时的反应速率	19
三、固体颗粒缩小时的反应速率	24
四、控制步骤的判断	28
第三节 流-固相多颗粒反应体系的过程速率.....	30
一、颗粒集合体的性质分布特性	30
二、颗粒集合体和流体介质的流动.....	35
三、流体介质对多颗粒反应的影响.....	36
四、无量纲设计曲线	36
五、总体平衡模型.....	40
符号表	44
参考文献	47
第三章 湿法冶金设备设计基础	48
第一节 间歇反应设备与理想流动反应设备	48
一、设备反应体积计算的基本原理.....	48
二、间歇反应设备.....	49
三、平推流反应设备	51
四、全混流反应设备	53
五、多级全混流反应设备	54
六、理想流动设备反应体积的比较.....	59
第二节 非理想流动反应设备设计基础	61

一、返混现象与停留时间分布	62
二、流动模型	68
三、流体的混合状态及对反应过程的影响	84
符号表	87
参考文献	89
第四章 固液分离	90
第一节 概述	90
一、固液分离应用范围与分类	90
二、固液分离设备的选择	90
第二节 悬浮颗粒特性与固液分离效率	91
一、研究颗粒特性的意义	91
二、粒度与粒度分布	92
三、固液分离的总效率与级效率	94
四、根据粒度分布确定效率	96
第三节 凝聚和絮凝	101
一、引言	101
二、凝聚与絮凝理论及其应用	101
三、凝聚与絮凝技术的工业应用	103
第四节 重力浓密与浓密机	105
一、沉降概念与沉降速度	105
二、浓密机及其设计	107
第五节 水力旋流器	114
一、水力旋流器内物料的运动	114
二、水力旋流器的设计	116
第六节 过滤	121
一、概述	121
二、过滤方程	121
三、滤饼的脱水与洗涤	127
四、过滤机设计计算	131
符号表	135
参考文献	139
第五章 浸出过程与设备	140
第一节 概述	140
第二节 浸出过程中的传质	140
一、液-固界面传质理论	140
二、液-固界面传质过程分析	143
三、固体内扩散传质	144
第三节 浸出方法和设备选择	149
一、渗滤浸出	149

二、搅拌浸出	151
三、流态化浸洗	154
第四节 浸出过程的计算	156
一、化学反应浸出	156
二、物理浸出过程图解法	162
三、矿浆洗涤过程计算	165
第五节 机械搅拌浸出槽	170
一、槽体高径比	170
二、搅拌器的选择设计	170
三、搅拌功率	173
第六节 空气搅拌浸出槽	177
一、结构设计	177
二、矿浆循环量和空气功耗	185
三、巴秋卡槽的临界操作条件	188
第七节 流态化洗涤塔	189
一、基本概念	190
二、均匀颗粒流态化洗涤	191
三、流态化洗涤的工程设计	196
四、流态化洗涤塔设计中的一些其它问题	203
符号表	205
参考文献	212
第六章 离子交换过程与设备	213
第一节 概述	213
一、离子交换过程的特点	213
二、离子交换系统	213
三、有关离子交换树脂的基本知识	214
第二节 离子交换平衡	216
一、基本概念	216
二、平衡关系表达式	218
第三节 离子交换动力学	220
一、离子交换过程的动力学特点	220
二、机理的判断	221
三、动力学表达式	222
第四节 柱操作过程的行为及分析	229
一、流出曲线与柱容量	229
二、交换区的概念及其计算	230
三、固定床离子交换过程与设备的计算	237
四、连续逆流交换过程与设备的计算	245
第五节 离子交换设备	249

一、概述	249
二、固定床离子交换设备	250
三、移动床离子交换设备	251
四、流化床离子交换设备	253
符号表	263
参考文献	265
第七章 溶剂萃取过程与设备	266
第一节 概述	266
一、萃取技术的特点及在湿法冶金中的应用	266
二、萃取设备与系统	266
第二节 级式萃取过程与静态计算	267
一、单级萃取过程	267
二、多级错流萃取过程	269
三、多级逆流萃取过程	271
四、分部萃取过程	277
第三节 微分逆流萃取过程及计算	285
一、 NTU 与 HTU 的概念	285
二、 NTU 的计算	286
三、图解积分法求 NTU	288
四、影响 HTU 的因素	289
第四节 萃取设备概述	292
一、萃取设备分类	292
二、萃取设备的选择	294
第五节 塔型萃取设备	296
一、概述	296
二、结构	296
三、操作特性	299
四、生产能力——液泛速度	300
五、传质性能	304
六、轴向返混	306
七、其它塔型萃取设备	310
第六节 混合澄清槽	316
一、概述	316
二、各类混合澄清槽的介绍	316
三、混合室中的传质	319
四、澄清室内的分相过程	324
五、混合澄清槽的槽体结构设计	325
符号表	329
参考文献	331

第一章 绪 论

第一节 湿法冶金的内容、组成与发展

湿法冶金也称水法冶金,是一种在水溶液介质中通过化学或物理化学作用进行的化学冶金过程。通常包括浸出、沉淀、结晶、过滤、萃取、离子交换、电解等单元过程。

湿法冶金适合于品位低、成分复杂,火法冶金难于奏效的有色金属、稀有金属、贵金属及放射性金属的分离、提取、浓缩与纯化。具有综合回收率高、作业条件好等特点。

在湿法冶金生产过程中,由于处理的矿石原料不同(成分与品位),加工目的与分离要求不同(制备工业浓缩物或获得精制产品),技术路线与操作步骤不同,以及工业基础与经济条件不同,因此各湿法冶金生产厂工艺过程的配置往往大相径庭,繁简有别,彼此迥然各异。尽管同类型的两个湿法冶金厂在工艺、设备与操作上几乎没有完全雷同的,但是主要的工艺环节、基本的单元过程却往往是共同的,都是先将一定粒度的矿石经过浸出,使欲提取的金属组分由矿石充分地转入水溶液,而后再从水溶液中完全地分离出来。如图 1-1 所示。

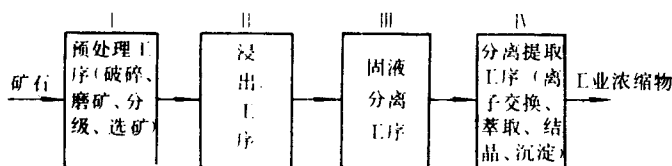


图 1-1 湿法冶金过程的基本工艺环节

图中, I 是进行湿法冶金作业所必需的预处理工序,即通过破碎、磨矿与分级等机械过程,使矿石达到浸出操作所要求的粒度。为了改善或提高分离效果,有时还需配置某种选矿作业。湿法冶金的主要内容是 II、III、IV 工序。其中 IV 可有各种组合。

随着工业技术的发展与进步,要求大规模、经济有效地处理各种复合矿石与低品位矿石,已是冶金工业面临的迫切任务。选择性浸出、高效固液分离、连续离子交换、矿浆离子交换、整合萃取、矿浆萃取等新技术的成功应用,使湿法冶金技术发展到一个新的历史阶段。

新型连续浓密机与带式过滤机的开发与应用,表明湿法冶金工业中固液分离技术的进步。固液分离是湿法冶金工艺中不可或缺的重要操作环节。传统的固液分离系统,设备庞大占地多,操作繁冗费用高。因此,改进与强化固液分离,对优化生产工艺、提高经济效益具有重要意义。

空气搅拌巴秋卡型浸出设备是与机械搅拌不同的另一类浸出设备。各种型式的巴秋卡槽在近代湿法冶金工艺中发挥了积极作用。流态化技术引入浸出与洗涤作业中,使湿法冶金首端操作工序得到了极大的强化。

萃取技术在铜冶金中卓有成效的应用,显示了湿法冶金分离技术发展的新水平。原来曾认为,萃取法不可能应用于比镍更廉价的金属生产中。然而,70 年代问世的新型羟肟类铜萃取

剂,可以说是湿法冶金分离技术的重大突破。目前铜的湿法冶金在整个铜的冶金中已占相当比例。铜萃取设备的级数由标准的4级萃取、3级反萃取,发展为只需2级萃取、1级反萃取。设备生产强度提高数倍。

离子交换与流态化技术相结合出现的流化床连续离子交换设备,是离子交换技术发展史上的丰碑。塔式与槽式多级连续逆流离子交换设备直接处理体积庞大、成分复杂、金属浓度很低的稀矿浆,是湿法冶金技术进步的重要内容之一。

生产规模与设备大型化,是近代工业技术进步的重要标志之一。在湿法冶金中,浸出设备的规模目前已发展到直径6~10m,容积400~600m³,甚至出现了槽径12m、浆叶直径3.6m、容积千吨级的特大型设备。萃取设备直径已达4~5m甚至6~8m,单台处理能力达10³m³/h。连续离子交换设备直径达4~6m,日处理能力达10⁴m³。

近二三十年来,由于各种新型分离、提取技术的兴起与发展,使湿法冶金的生产面貌发生了显著变化。今天,湿法冶金分离工程的研究与进展,是湿法冶金分离技术发展的必然结果,表明具有深厚基础与广阔前景。

第二节 湿法冶金分离工程的概念、特点与意义

湿法冶金分离工程是以化学工程的原理与方法处理湿法冶金单元过程中的工程问题。通常一个具体的湿法冶金过程,即用选定的技术路线与方法处理一定类型、组成与品位的矿石,总是在一定工艺参数的条件下,于一定结构型的设备中进行的。湿法冶金分离中经常面临的任务是处理体积庞大、成分复杂、杂质含量很高有时含有大量悬浮固体、而待分离、待提取的金属浓度往往很低的水溶液,且分离过程中却又常常要求很高的回收率与选择性。除选用适宜的分选工艺体系外,结构合理、操作简便、运行可靠、处理能力大、分离效果好的设备结构型式,对卓有成效地完成湿法冶金分离任务是至关重要的。

因此,针对湿法冶金分离过程中进行转化、反应与传递的特点,湿法冶金分离工程研究的内容是在有关金属组分分离过程化学反应基础上,主要就分离过程中工程问题(包括化学反应工程与传递工程)展开讨论。特别是讨论与湿法冶金分离系统流动场中固-液、液-液非均相随机性流动行为有关的速度分布、浓度分布、停留时间分布等工程问题。既讨论设备结构与设计,又研究过程分析与优化。这就涉及许多不同尺度的工程因素,即在微观尺度的化学反应与传递规律基础上,着重研究实际设备中宏观尺度的流体流动与传递等工程行为。

湿法冶金分离工程研究各种分离系统的传递行为与操作规律,进行过程分析,为设计计算、设备放大、过程强化、系统优化及新型结构开发提供依据。

第三节 本书的内容与范围

本书主要讨论湿法冶金分离作业中有关固-液、液-液非均相体系的单元过程、原理与设备,即讨论浸出、固液分离、离子交换与溶剂萃取等基本过程与设备。

一定结构型的设备,是实现一定工艺过程的基础;而一定的工艺条件则是确定设备结构与尺寸的依据。因此,湿法冶金的基本原理与工艺知识,是学习本书内容的基础。

为了加强对湿法冶金分离过程基本概念与基础理论的理解,本书以化学反应工程、化工分

离工程、传递工程的原理为基础,阐述湿法冶金分离过程的基本规律。

为了内容的系统性与学科的完整性,本书对湿法冶金系统中有关的动力学基础、流体流动、颗粒及颗粒群行为、反应器原理与设计基础等问题,进行了讨论。

为了更深刻更本质地揭示与描绘湿法冶金分离过程的行为与规律,本书讨论了不同分离系统中数学模型的应用。这是本书的特点之一。

本书对湿法冶金系统中分离设备的讨论,主要是介绍其结构、操作、能力与效率。至于材料、强度、能耗、投资、腐蚀、磨损等具体问题、根据不同情况只能略作介绍。本书对同一种设备将根据情况,介绍若干种类型,以使读者了解其特点、性能、现状与发展,为设备选型与设计提供借鉴与依据。

限于篇幅,有关膜过程、电化学过程、结晶与沉淀等过程,本书也不涉及。

本书所讨论的一些分离技术,不仅是湿法冶金分离操作的基本手段,也是化工、生物化工、污染控制等领域行之有效的重要分离手段。广泛应用于上述技术领域有关提取、回收、富集、浓缩与精制等操作中。

第四节 关于设备放大的基本概念

将实验室规模的研究成果应用于工业生产时,必不可免地要面临一个“放大”问题。

放大,是一个解决设备设计的重要工程课题。限于本书的性质、内容与篇幅,这里不拟全面、深入讨论这一棘手却又引人入胜的课题。然而,围绕设备放大问题,结合具体的分离过程,阐述基本思路,展开一些基础的、初步的讨论,以期对湿法冶金分离过程中设备的放大规律有较深刻理解,却并非无必要。

为便于后续章节的讨论,这里简要介绍设备放大的基本概念与基础知识。以后各章中不再单列放大的机制、方法与步骤,而迳直进行有关问题(如返混问题、模型问题)的分析,不再就生产设备中实际流型与理想流型(平推流与全混流)的差异展开讨论。

工程设计中的放大,是根据一定原则按照一定规律进行的。应用中有逐级放大与数学模型放大两种方法。

一、逐级放大法

逐级放大法是一种经验放大方法,实质上是一种外推方法。我们知道,简单外推往往是不可靠的,特别是较大幅度外推时,尤其蕴有一定风险。因为在一定范围内,过程行为的变化规律可以是渐变,符合线性关系,超出这一范围,其变化规律未必遵守线性关系,可能是剧变,甚至可能是突变。也就是说,在设备放大过程中,往往会出现一些预想不到的问题。例如设备处理能力下降,特别是分离效率降低。放大过程中出现的这种难以预计的问题,称为“放大效应”或“尺寸效应”。

影响放大效应的因素很复杂,包括许多未知因素与随机因素。在湿法冶金过程中的两相流动系统中,就可能既涉及到分散相尺度上的微观行为问题,如矿石与树脂单颗粒、萃取剂单液滴的内部与表面上进行的化学反应、物理化学作用及扩散传质过程等,也涉及到设备尺度上的宏观行为问题,如物流流动的随机性、速度分布、浓度分布、停留时间分布的不均匀性等问题。这里既有工艺体系本身物性与物性变化的问题,又有操作条件与设备结构的适应性问题。例如,在溶剂萃取过程中影响设备放大的诸因素中可能有:萃取体系中两相的物性,(粘度、密度、

表面张力)及其变化,两相总通量及相比,传质方向(是水相向油相还是相反),哪一相作分散相,结构材料的润湿性,搅拌的类型与强度,液滴的大小与分布,液滴的聚结与再分散速率,壁效应,端效应,轴向混合等等。

因为分离过程的传质行为很大程度上受到操作系统流体力学特性的控制,因此放大时,在保持设备结构几何相似的条件下,还应同时保持流动场中流体力学条件相似。但是,保持完全的流体力学条件相似很困难,因为在两种不同规模的设备情况下,尽管同一体系物性相同,而控制两相传质速率的雷诺数(Re)与控制分散相液滴大小及其分布的韦伯数(We)却很难保持相同。这就是说,对于不同规模的设备,不可能既保持物理条件相似同时又保持化学条件相似。

所谓逐级放大,并非只按几何比例简单增大设备尺寸,而是在保证过程效果相似的条件下,按照几何比例进行放大。因此,逐级放大法是一种有限外推的经验放大方法。本书第五、六、七章中有这种简单外推放大法的应用。

二、数学模型放大法

数学模型法与逐级放大法不同,它是建立在对分离过程基本规律深刻理解的基础上,经过合理简化,作出定量分析,表诸数学方程,即以简明物理模型为依据,建立定量描述物理量间数值关系的数学模型。须强调的是,这种以数学模型(数学方程)描绘的物理模型,毕竟不是该分离过程的原型,它只不过是某个方面与原型等效,而在其它方面则未必等效。数学模型法就是根据这种特征等效性,对复杂的具体问题在合理简化、科学概括的基础上进行定量描述与处理。例如,在浸出、萃取、离子交换等连续流动的多相系统中,由于设备结构、几何比例、操作条件等因素的差异,流动场中可能发生不同尺度、不同时刻的涡流,即不断地发生不同程度的分流与汇合。这种液流随机性的分流与汇合,将导致流动系统的“轴向混合”(即返混)。这种轴向混合往往是造成设备效率降低的主要原因,是产生放大效应的症结。对连续流动系统中这种轴向混合现象进行定量的数学表达并求解,常常是很困难的。这是由流动场的随机性行为及其复杂的几何边界条件决定的。但是,我们根据对流动系统基本规律的理解,可以作出一种简化,将流动场中随机性的分流与汇合看作是一个“当量”的轴向扩散过程,令它等效于传统的 Fick 扩散。也就是说,在流动系统理想平推流活塞运动的基础上,叠加一个轴向分散(虚拟扩散流)。这样就出现了一个新系数,即有效扩散系数,它不象常规分子扩散系数那样具有明确、单一的物理含义并反映物流分子的扩散行为,而是综合反映了流动物系中场行为对扩散传质规律的影响。因此,该有效扩散系数便称返混系数。这一简化了的模型便是轴向分散平推流模型,简称轴向扩散模型。体现流动物系综合行为的返混系数是该模型的基本参数。

轴向扩散模型是目前描述连续流动系统操作行为的众多模型之一。它适合于描绘返混程度不太大的流动系统,如固定床设备与塔型设备。本书在离子交换与萃取两单元过程中,通过这种简单模型的建立与推导,介绍数学模型法应用的基本思路与方法。

本书以放大效应中的返混问题为着眼点,分析连续流动系统中影响分离效率的因素。期望通过数学模型完全解决设备放大这一工程课题,限于目前发展水平,虽非本书力所能及,但却可以获得有关因素的作用规律及其关系的有用信息,为过程强化与开发提供有益启迪,从而对湿法冶金分离过程获得较深刻的理解与掌握。

第二章 湿法冶金动力学基础

湿法冶金涉及到的反应过程,绝大多数是多相反应,如矿石焙烧、浸出、离子交换提取、沉淀、萃取等。因此,需要比均相反应体系多考虑两个因素:

1. 速率方程的复杂性:由于反应是在多相体系中进行,所以相间或相内的质量传递速率必须与化学反应速率相关联,组成所谓宏观反应动力学方程。对不同类型的多相体系,由于这些传质项目的类型和数目亦不相同,因此使过程的速率方程变得复杂。

2. 各相的流动形态:在多相体系反应过程中,各相可以有多种流动形态,如平推流(理想置换流动)、全混流(理想混合流动)等。同时,在一个反应过程里各相的流动可以相同也可以不相同,因此会构成多种组合的流型。特别当一相为不连续的集合体,如固体颗粒或液滴,它的宏观流动特性对反应过程的影响更不容忽视。

本章在简要说明均相反应动力学一般规律的基础上,进而讨论包括其他传质关系在内的单颗粒和多颗粒反应体系的宏观动力学。有关流体的流动问题将在下一章讨论。

第一节 均相反应动力学

均相反应是指在均一的液相或气相中进行的反应。因此,均相反应动力学研究的是化学反应本身的速率规律,即研究反应的机理和反应物料的浓度、温度等条件对化学反应速率的影响。可见,均相反应动力学无论对均相或非均相的实际湿法冶金反应过程,都是重要的理论基础。

一、化学反应速率的表示方法

化学反应速率是化学反应进行快慢的一种数学表达。根据不同的反应对象和需要可采用不同的表达方式。通常的化学反应速率是以单位时间内,单位体积反应混合物中反应物的消耗量或生成物的生成量表示。其数学表达式为

$$r_A = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} \quad (2-1-1)$$

式中, r_A —— 组分 A 的反应速率 [$\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$];

V —— 反应混合物体积 (m^3);

n_A —— 在时间 t 时,组分 A 的瞬时量 (mol);

t —— 反应时间 (s 或 h)。

为保证反应速率恒为正值,如所取组分 A 为反应物,则 $\frac{dn_A}{dt}$ 为负值,因此使用(2-1-1)式时应取负号。反之, A 若为反应产物,则取正值。

若物料体积在反应过程中不发生变化或变化很小。此时, V 为常数。由浓度的定义

$$C_A = \frac{n_A}{V} \quad (2-1-2)$$

代入(2-1-1)式,可得到

$$r_A = \pm \frac{dc_A}{dt} \quad (2-1-3)$$

此式常用于表达液相反应的反应速率。

对于反应



式中, a, b, l, m 分别为组分 A、B、L、及 M 的化学计量系数。

各组分的反应速率由化学方程式的化学计量关系可知:

$$r_A : r_B : r_L : r_M = a : b : l : m \quad (2-1-5)$$

可见对同一反应的不同反应组分,应用(2-1-1)式表示反应速率时,其数值可能是不一样的,但它们表示的是同一客观现象。其相互间的转换关系为

$$r_A = \frac{a}{b} r_B = \frac{a}{l} r_L = \frac{a}{m} r_M \quad (2-1-6)$$

在多相反应体系中,反应物要从一个相传递到另一个相或者是在相的反应界面上进行反应。这样,多相反应的反应速率就与相的界面有关,因此,可采用下式表达反应速率

$$r_A = \pm \frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} \quad (2-1-7)$$

式中, S —— 相界面或反应表面积 (m^2)。

对于连续流动系统的反应速率,可表示为单位反应体积中(或单位反应表面积上,或单位质量固体上)某组分摩尔流量的变化,即

$$r_i = \pm \frac{dF_i}{dV_R} \quad (2-1-8)$$

$$r_i = \pm \frac{dF_i}{dS} \quad (2-1-9)$$

式中, F_i —— 组分 i 的摩尔流量 (mol/s);

V_R —— 反应器的有效容积 (m^3)。

二、化学反应的速率方程

影响化学反应速率的因素主要有:反应物系的性质和组成、反应的温度和压力等。因此,化学反应的速率方程通常表示为

$$r_i = f(p, T, C) \quad (2-1-10)$$

其中 p 和 T 为反应物系的压力和温度, C 是用浓度表示的反应物系的组成。方程右边函数 $f(p, T, C)$ 的形式主要有两种,一种是幂函数型,另一种是双曲型。下面着重介绍应用较多的幂函数型动力学方程式。若反应(2-1-4)



是均相不可逆反应,其速率方程用幂函数表达如下

$$r_A = k C_A^a C_B^b \quad (2-1-11)$$

式中, k 为化学反应速率常数,它表示当各反应组分的浓度为1时该反应的反应速率。反应速率常数数值的大小决定了反应速率的高低和反应进行的难易程度。不同的反应有不同的速率常数,对于同一个反应,速率常数 k 随温度、溶剂和催化剂等条件的变化而变化。

式中幂指数 α, β 分别称为组分 A、B 的反应级数, 其值可以是正或负的整数、分数或零。组分反应级数的大小反映了该物料浓度对反应速率影响的程度, 级数愈高, 则该物料浓度的变化对反应速率的影响愈显著。如果级数等于零, 说明该物料浓度的变化对反应速率没有影响; 如果级数是负值, 说明该物料浓度的增加反而阻抑了反应, 使反应速率下降。各组分反应级数之和即为该反应的反应级数 n , 这里 $n = \alpha + \beta$ 。

反应速率方程表示为幂函数形式有其理论含义。如果化学反应方程式能代表反应的真正过程, 反应确实是 a 个 A 分子和 b 个 B 分子同时碰撞发生, 由于碰撞数正比于混合物中反应物的浓度, 那么根据质量作用定律, 反应速率应当是

$$r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (2-1-12)$$

亦即 $a = \alpha, b = \beta$, 反应级数等于反应的化学计量系数。这种化学反应方程式与实际反应过程相一致的反应称为基元反应。基元反应的速率方程可以从质量作用定律直接写出。但是, 实际的反应过程往往要复杂得多, 即使一个看来很简单的反应, 也是由若干基元反应组成的。而化学反应方程式表达的是这些基元反应的总结果。对一般化学反应而言, 反应级数与化学计量系数并不相等, 且两者表征的物理意义也不相同。化学计量系数是说明参加化学反应各组分间的数量关系, 它可根据质量衡算求出; 反应级数则表明浓度因素对反应速率的影响程度, 它只能通过具体的实验求得。只有在特定的情况下, 两者在数值上才相等。

在实际应用中, 为计算方便常将速率方程微分式化成积分式。若反应组分 A、B、D 的原始浓度分别为 C_{A0}, C_{B0} 和 C_{D0} , 则对等温、恒容不可逆反应的各级反应速率方程式如表 2-1 所示。

表 2-1 等温恒容不可逆反应的动力学方程式

反应	动力学方程式	动力学方程的积分式
零级 $A \rightarrow \text{产物}$	$-\frac{dC_A}{dt} = k$	$kt = C_{A0} - C_A$
一级 $A \rightarrow \text{产物}$	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A$	$kt = \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = \ln\left(\frac{1}{1-X_A}\right)$
二级 $2A \rightarrow \text{产物}$ $A+B \rightarrow \text{产物}$ $C_{A0} = C_{B0}$	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$	$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}}\left(\frac{X_A}{1-X_A}\right)$
$A+B \rightarrow \text{产物}$ $C_{A0} \neq C_{B0}$	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$	$kt = \frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} \ln \frac{C_B C_{A0}}{C_A C_{B0}} = \frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} \ln\left(\frac{1-X_B}{1-X_A}\right)$
三级 $2A+B \rightarrow \text{产物}$ $A+B+D \rightarrow \text{产物}$ $C_{A0} \neq C_{B0} \neq C_{D0}$	$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 C_B$ $-\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_D$	$kt = \frac{2}{C_{A0} - 2C_{B0}}\left(\frac{1}{C_{A0}} - \frac{1}{C_A}\right) + \frac{2}{(C_{A0} - 2C_{B0})^2} \ln \frac{C_{B0} C_A}{C_{A0} C_B}$ $kt = \frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})(C_{A0} - C_{D0})} \ln \frac{C_{A0}}{C_A} + \frac{1}{(C_{B0} - C_{D0})(C_{B0} - C_{A0})} \ln \frac{C_{B0}}{C_B} + \frac{1}{(C_{D0} - C_{A0})(C_{D0} - C_{B0})} \ln \frac{C_{D0}}{C_D}$

表 2-1 中的 X_A 和 X_B 分别为组分 A 和 B 的转化率。

$$\text{转化率 } X_A = \frac{\text{反应了的物料 A 的量}}{\text{反应开始时物料 A 的量}} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \quad (2-1-13)$$

三、测定化学反应速率方程参数的一般方法

1. 积分法

积分法求反应速率方程,实际上是个试差过程,一般只适用于反应级数是整数的简单反应。它先要通过实验测出对应于一系列反应时间的反应物浓度,然后将得到的 $t-C_A$ 关系分别代入表2-1中的各积分公式里求 k 值。如由其中某积分公式求出的 k 值为常数,则此式便是所求的反应速率方程。也可将实验数据代入表中所列的各种 $f(C_A)$ 中并对时间 t 作图,如为直线,则对应此直线的方程即为所求。

例如二级反应的速率方程式为 $kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$, 如将实验数据以 $\frac{1}{C_A}$ 对 t 作图得到如图2-1所示的一条直线,则表明该反应为二级反应。

2. 微分法

微分法是将实验数据直接代入选定的微分方程式中进行标绘,检验实验数据是否与此速率方程相拟合。它的一般程序是:

- (1) 先假定一个反应机理,并列出它的速率方程式

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kt(C_A) \quad (2-1-14)$$

- (2) 将实验所得的浓度一时间数据加以标绘,得到光滑曲线,如图2-2(a)中 LM 线。对不同浓度值求取曲线的斜率,此斜率 $\frac{dC_A}{dt}$ 就代表该组成下的反应速率,如图中所示

C_{A1} 为 $r_{A1} = -\frac{dC_{A1}}{dt}$; C_{A2} 为 $r_{A2} = -\frac{dC_{A2}}{dt}$ 等。

- (3) 将所得到的 $-\frac{dC_A}{dt}$ 对 $f(C_A)$ 作图,若得到一条通过原点的直线,如图2-2(b)所示,说明所假设的机理与实验数据相符合。否则,需重新假定一个速率方程再加以检验。

微分法的应用范围比积分法广,程序也不复杂。不足之处是: r_A 值不易测准,因为在标绘曲线时的微小误差,就会在估计斜率时带来较大的偏差;当反应时间较长时,易有副反应发生,影响测量值的准确性。

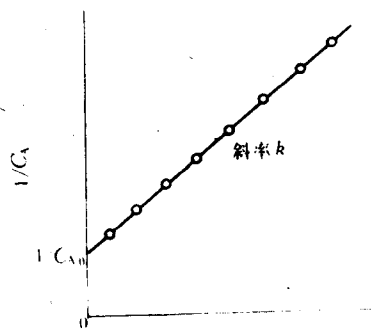


图2-1 二级不可逆反应的 $C-t$ 关系

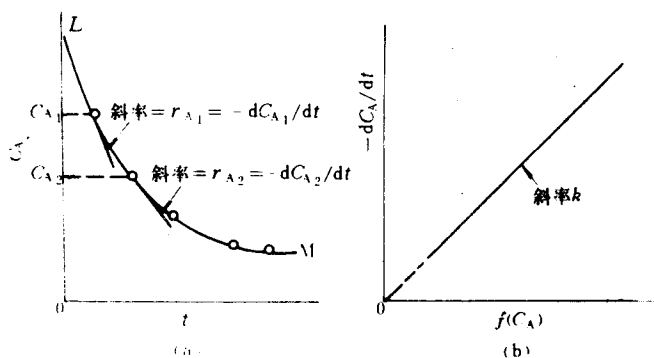


图2-2 用微分法检验速率方程的图解程序

3. 孤立法

设反应速率为

$$r = kC_A^\alpha C_B^\beta \quad (2-1-15)$$

反应级数

$$n = \alpha + \beta \quad (2-1-16)$$

- (1) 先使组分 B 过量,使反应过程中 $C_B = \text{常数}$, 则(2-1-15)式变为

$$r = k C_B^\alpha C_A^\alpha = k' C_A^\alpha \quad (2-1-17)$$

k' 为新的常数,此时反应为假 α 级反应。可由微分法求出 k' 及 α 。

(2) 同理,使 A 过量得到

$$r = k'' C_B^\beta \quad (2-1-18)$$

并求出 k'' 及 β 。

(3) 由(2-1-16)式求出反应级数 n , 将实验数据及 α, β 值代入(2-1-15)式即可求出 k 值。

四、应用电子计算机求化学反应速率方程参数

由于绝大多数的化学反应都是复杂的非基元反应,因此,确定速率方程的工作实际上是繁复的试差计算过程,而电子计算机可以迅速、精确地进行这种运算。为叙述方便,下面结合具体实例说明它的运算程序。设进行



化学反应,其中 M 为催化剂。当反应时间较短时,反应远离平衡,逆反应可以忽略,其速率方程可表示为

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dC_B}{dt} = k C_A^\alpha C_B^\beta C_M^\gamma \quad (2-1-20)$$

式中, C_M — 催化剂浓度,反应进行时不发生变化。下面安排了四组实验以确定 α, β, γ 及 k 。

表2-2和表2-3列出了上述反应的实验数据。

表2-2 反应 $A + 2B + M \rightarrow P + M$ 的初始浓度(mol/l)

组分	实验溶液编号			
	1	2	3	4
A	0.100	0.100	0.100	0.200
B	0.200	0.100	0.200	0.200
M	0.100	0.100	0.200	0.100

表2-3 反应物 A 浓度的实验数据

时间(s)	实验溶液编号			
	组分 A 的浓度(mol/l)			
	1	2	3	4
0	0.100	0.100	0.100	0.200
2000	0.070	0.080	0.061	0.141
4000	0.052	0.070	0.046	0.118
6000	0.043	0.064	0.034	0.109
8000	0.038	0.057	0.029	0.103

为了获得反应级数,可先用比较法得到其近似值。例如由表2-2的1号和2号溶液可知,两种溶液中 A 和 M 的初始浓度相同,只有组分 B 的初始浓度不同,当反应开始不久,例如由 $t = 0$ 到 $t = 2000s$ 时在这段期间第1号溶液的平均反应速率为

$$\begin{aligned} -\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_1 &= -\left(\frac{\Delta C_A}{\Delta t}\right)_1 = -\left[\frac{(C_A - C_{A0})}{(t_2 - t_1)}\right]_1 = -\frac{0.070 - 0.100}{2000 - 0} \\ &= 1.5 \times 10^{-5} [\text{mol}/(\text{l} \cdot \text{s})] \end{aligned} \quad (2-1-21)$$

2号溶液的平均反应速率为