



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

化工原理

第二版

冯 霄 何潮洪 主编

(下 册)



科学出版社

www.sciencep.com

内 容 简 介

本书由浙江大学、西安交通大学等6所院校的有关教师共同编写,是浙江大学等院校的专业基础课教材。本书是在《化工原理》(科学出版社,2001年)使用多年的教学实践的基础上修订再版的。本书重视基本概念,阐述力求严谨,且注重对实际应用与工程观念的培养。在内容上重点论述化学工程中单元操作的基本原理,并简明扼要地介绍了相关的传递过程基础。本书分上、下两册出版,上册包括绪论、流体力学基础、流体输送机械、机械分离与固体流态化、热量传递基础、传热过程计算与换热器、蒸发等7部分;下册包括质量传递基础、气体吸收、蒸馏、气-液传质设备、液-液萃取和固-液萃取、干燥、其他分离过程等7部分。

本书可作为高等院校化工原理课程的教材,也可供化工部门从事研究、设计与生产的工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工原理(下册)/冯霄,何潮洪主编. —2版. —北京:科学出版社,2007
(普通高等教育“十一五”国家级规划教材)
ISBN 978-7-03-019151-9

I. 化… II. ①冯… ②何… III. 化工原理-高等院校-教材 IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 132306 号

责任编辑:杨向萍 丁 里 / 责任校对:张小霞
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年9月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2007年8月第 二 版 印张:21

2007年8月第六次印刷 字数:397 000

印数:14 501—18 500

定价:28.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈路通〉)

第一版前言

本书是根据原化学工业部人事教育司面向 21 世纪化工原理教材的要求而编写的。

本书重点论述化学工程中单元操作的基本原理,并简明扼要地介绍了相关的动量、热量、质量传递过程基础。之所以这样安排,是考虑到单元操作和传递过程之间的紧密依赖关系,希望以传递机理来深化单元操作,也能使传递理论更好地联系实际。编写过程中,力求阐述清楚基本概念、基本理论和方法,同时注意引导学生从工程角度考虑问题。

本书由浙江大学何潮洪、西安交通大学冯霄主编,由浙江大学、西安交通大学、浙江工业大学、西南石油大学、杭州应用工程技术学院和华东地质学院等 6 所院校的有关教师共同编写而成。执笔分工如下:绪论(浙江大学何潮洪),第一章(浙江大学南碎飞、窦梅),第二章(西安交通大学李云),第三章(浙江大学南碎飞、窦梅),第四、五章(西安交通大学刘永忠),第六章(西安交通大学王黎),第七章(浙江大学何潮洪、吕秀阳),第八章(西南石油学院王兵),第九章(浙江大学钱栋英、施耀),第十章(填料塔:西南石油学院诸林;板式塔、塔设备的比较和选型:浙江工业大学姚克俭、俞晓梅),第十一章(浙江科技学院朱以勤、诸爱士),第十二章(浙江大学南碎飞、窦梅;浙江工业大学田军、姚克俭),第十三章(吸附:华东地质学院邹丽霞、黄国林;膜分离:浙江大学陈欢林),附录(浙江大学南碎飞、窦梅)。

本书第一~六章及附录由冯霄、何潮洪统稿,第七~十三章由何潮洪、冯霄统稿。

由于编者学识有限,书中难免有错误和不妥之处,恳请读者批评指正,尽量指出其不足,以助日后之修订。

编 者

2001 年 5 月

第二版前言

本书第一版于 2001 年出版后,经过几年的使用,广大读者给予了肯定的评价,同时也提出了不少的意见和建议,主要是部分章节数学推导过多、难度偏大、内容不够精练,并存在一些印刷错误等。加之近几年的教学情况也有所变化,因此编者对第一版教材进行了修订。修订版被列入“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”建设。

此次修订对第一版发现的错误作了更正,不够确切或严密的提法作了修改,对某些内容尤其是第一、三、五、十三章作了较大的调整。为了更好地适应不同院校的教学要求,将部分难度较大、要求较高的内容调整为选学内容(用小号字体进行编排),同时将原教材分成上、下两册出版。修订时,上册由何潮洪、冯霄主编,下册由冯霄、何潮洪主编,并由浙江大学、西安交通大学、浙江工业大学、西南石油大学、浙江科技学院和东华理工大学等 6 所院校的有关教师共同努力完成。具体修订分工如下:绪论(浙江大学何潮洪),第 1 章(浙江大学窦梅、南碎飞),第 2 章(西安交通大学李云),第 3 章(浙江大学窦梅、南碎飞),第 4 章(西安交通大学刘永忠),第 5 章(西安交通大学冯霄),第 6 章(西安交通大学王黎),附录(浙江大学窦梅、南碎飞),第 7 章(浙江大学何潮洪),第 8 章(西南石油大学王兵),第 9 章(浙江大学何潮洪、钱栋英),第 10 章(填料塔:西南石油大学诸林;板式塔、塔设备的比较和选型:浙江工业大学姚克俭、俞晓梅),第 11 章(浙江科技学院朱以勤、诸爱士),第 12 章(浙江大学窦梅、南碎飞),第 13 章(吸附:东华理工大学刘峙嵘、黄国林、邹丽霞;膜分离:浙江大学陈欢林)。

由于编者学识有限,书中难免有错误不妥之处,恳请广大读者批评指正。并在此对指出第一版教材不足的读者表示深切的谢意!

编 者

2007 年 5 月

目 录

第二版前言

第一版前言

第 7 章 质量传递基础	1
7.1 概述	1
7.1.1 化工生产中的传质过程	1
7.1.2 相组成的表示法	2
7.2 分子传质	5
7.2.1 菲克定律	5
7.2.2 扩散系数	7
7.3 一维稳定分子扩散	13
7.3.1 无化学反应的一维稳定分子扩散	13
7.3.2 伴有化学反应的稳定分子扩散	18
7.4 对流传质	20
7.4.1 对流传质系数及相关重要准数	20
7.4.2 对流传质系数的关联式	23
7.5 传质设备简介	24
7.5.1 填料塔	25
7.5.2 板式塔	25
主要符号说明	26
参考文献	27
习题	27
第 8 章 气体吸收	29
8.1 概述	29
8.1.1 气体吸收在化工中的应用	29
8.1.2 吸收过程分类	30
8.1.3 工业吸收过程	30
8.2 吸收过程相平衡基础	31
8.2.1 气-液相平衡关系	31
8.2.2 亨利定律	33
8.3 吸收过程模型及传质速率方程	34

8.3.1 双膜模型在吸收中的应用	34
8.3.2 传质速率方程	36
8.4 吸收塔计算	40
8.4.1 物料衡算和操作线方程	41
8.4.2 吸收剂用量的确定	43
8.4.3 低浓度气体吸收时的填料层高度	44
8.4.4 填料塔的设计型计算和操作型分析	53
8.4.5 高浓度气体吸收时填料层高度的计算	57
8.4.6 塔板数	60
8.4.7 脱吸	63
8.5 其他类型吸收	64
8.5.1 多组分吸收	64
8.5.2 化学吸收	67
8.5.3 非等温吸收	68
主要符号说明	69
参考文献	70
习题	70
第9章 蒸馏	74
9.1 概述	74
9.2 二元物系的气-液相平衡	75
9.2.1 理想物系的气-液平衡	75
9.2.2 挥发度和相对挥发度	78
9.2.3 非理想物系的气-液平衡	80
9.3 蒸馏方式	82
9.3.1 简单蒸馏	82
9.3.2 平衡蒸馏	84
9.3.3 精馏	85
9.4 二元连续精馏的分析和计算	87
9.4.1 全塔物料衡算	87
9.4.2 操作线方程	88
9.4.3 加料线方程	92
9.4.4 精馏塔的设计型计算	97
9.4.5 精馏塔的操作型分析和计算	111
9.4.6 二元连续精馏的其他流程	115
9.5 其他精馏方式	120

9.5.1 水蒸气蒸馏	120
9.5.2 间歇精馏	123
9.5.3 恒沸精馏和萃取精馏	128
9.5.4 反应精馏	132
9.6 多元精馏	133
9.6.1 多元精馏的特点	133
9.6.2 多元连续精馏的计算简介	135
主要符号说明	141
参考文献	143
习题	143
第 10 章 气-液传质设备	147
10.1 填料塔	147
10.1.1 填料塔与填料	147
10.1.2 填料塔的流体力学性能与传质性能	153
10.1.3 填料塔的附属结构	160
10.2 板式塔	163
10.2.1 板式塔的塔型简介	163
10.2.2 板式塔的操作原理	165
10.2.3 板式塔塔径的估算	166
10.2.4 塔板流动型式	168
10.2.5 塔板的共同结构	169
10.2.6 筛板塔的结构设计	173
10.2.7 筛板塔上流体力学计算	174
10.2.8 浮阀塔的设计	178
10.2.9 新型塔设备简介	186
10.3 塔设备的比较和选型	189
10.3.1 板式塔的比较	189
10.3.2 填料塔和板式塔的对比与选用	189
主要符号说明	190
参考文献	191
习题	191
第 11 章 液-液萃取和固-液萃取	193
11.1 液-液萃取	193
11.1.1 液-液萃取概述	193
11.1.2 三角形相图	194

11.1.3 选择性系数及萃取剂的选择	196
11.1.4 单级萃取	198
11.1.5 多级错流萃取	201
11.1.6 多级逆流萃取	204
11.1.7 连续接触逆流萃取	207
11.1.8 回流萃取	209
11.1.9 萃取设备	210
11.2 固-液萃取	213
11.2.1 固-液萃取概述	213
11.2.2 萃取理论级的图解计算	214
主要符号说明	218
参考文献	219
习题	219
第 12 章 干燥	222
12.1 概述	222
12.2 湿空气的性质及湿度图	223
12.2.1 湿空气的性质	223
12.2.2 湿空气的湿度图	230
12.2.3 湿度图的应用	233
12.3 干燥过程的物料衡算与热量衡算	235
12.3.1 湿物料中含水量的表示方法	236
12.3.2 物料衡算	237
12.3.3 热量衡算	237
12.4 干燥速率和干燥时间	246
12.4.1 物料中的水分	246
12.4.2 干燥速率和干燥时间的计算	249
12.5 干燥器	256
12.5.1 常用工业干燥器	257
12.5.2 干燥操作条件的确定	260
主要符号说明	261
参考文献	262
习题	262
第 13 章 其他分离过程	266
13.1 吸附	266
13.1.1 概述	266

13.1.2 吸附平衡	266
13.1.3 吸附设备及计算	269
13.2 膜分离	281
13.2.1 概述	281
13.2.2 分离膜与膜组件	283
13.2.3 反渗透与纳滤	287
13.2.4 超滤与微滤	290
13.2.5 渗透汽化与蒸气渗透	297
13.2.6 气体分离	301
13.2.7 膜接触器	306
13.2.8 电渗析	309
13.2.9 膜组件特性及膜污染防治	315
主要符号说明	320
参考文献	322
习题	323

第7章 质量传递基础

7.1 概 述

7.1.1 化工生产中的传质过程

质量传递(简称传质)是指物质从一处向另一处的转移,包括相内传质和相际传质两类,前者发生在同一个相内,后者则涉及不同的两相。它在化工许多领域中都广泛存在,特别是各种混合物的分离过程中,往往起着关键作用。

传质是一个速率过程,严格地讲这个过程的推动力是化学位差,其中包括浓度差、温度差、压力差等等。但常见的传质过程都是因浓度差而引起的。

化学工业中,涉及相际传质的单元操作较多,常见的有:

1. 气-液系统

吸收:混合气体中可溶组分(溶质)由气相传递到液相溶剂中的过程,溶质在溶剂中的溶解平衡是吸收过程的极限。如用水吸收空气和氨混合物中的氨。

解吸(脱吸):为吸收的逆过程。如空气与氨水接触,氨散发到空气中。

蒸馏:不同物质在汽液两相间的相互转移,气液平衡是蒸馏过程的极限。如乙醇水溶液与其蒸气相接触,易挥发组分乙醇向气相转移,难挥发组分水向液相转移。

气体的增(减)湿:湿份由液(气)相向气(液)相转移。

2. 液-液系统

萃取(即液液萃取):溶质由一液相转入另一液相。这是在液体混合物中加入另一不相溶的液相物质,使原混合物组分在两液相中重新分配的过程,液液平衡是萃取过程的极限。例如用苯溶解煤焦油液体中的苯酚,使苯酚由一个液相转移到另一个液相。萃取的逆过程仍是萃取。

3. 液-固系统

结晶:溶质由液相趋附于溶质晶体的表面,转为固相,使晶体长大。包括在溶液中加入热量,使液体溶剂汽化,溶质达到饱和而析出晶体以及采用使溶液降温析出晶体的过程。

固液萃取(简称浸沥或浸取):溶质由固相转入液相。由于固体混合物一般是多相系,故浸沥常属多相系的分离。例如从植物药中浸沥某些有效成分。

4. 气-固系统

干燥:加入热量使液体汽化,从固体的表面或内部转入气相。例如,用热风除去固体产品中多余的水分。

吸附:物质由气相趋附于固体表面(主要是多孔性固体的内表面),吸附平衡是过程进行的极限。例如用活性炭回收气体混合物中某些组分。

相际传质是一类复杂的过程。以吸收为例,溶质先以气相主体与界面间的浓度差为推动力,从气相向气液界面传质,继而穿过相界面,再以液相界面与液相主体中的浓度差为推动力,由界面向液相主体传质。这一过程与换热器中两流体通过间壁的传热类似,但更复杂,首先在于过程最终平衡状态的衡量:参与传热的两流体间,其热平衡是温度相等;但相际传质最终相平衡时一般两相的浓度不等。故为了研究两相间的传质,表达其推动力,必须了解两相间的平衡关系;其次,传热时温度的单位很单纯(K或 $^{\circ}\text{C}$);而传质时,浓度或组成的常用单位则有多种,参见7.1.2节。

7.1.2 相组成的表示法

在传质过程中,为了分析与计算的方便,需采用不同的组成表示方法,常用的有下列几种:

1. 质量分数和摩尔分数

质量分数是工业上最常用的组成表示法。均相混合物中某组分A的质量 m_A 占混合物总质量 m 的分数称为组分A的质量分数 w_A :

$$w_A = \frac{m_A}{m}$$

显然,均相混合物中所有组分(A、B、...)的质量分数之和为1,即

$$w_A + w_B + \cdots = 1$$

对于最简单的双组分物系,如一组分的质量分数为 w ,则另一组分的质量分数为 $(1-w)$,可省去下标A、B。

均相混合物中某组分A的物质的量 n_A 占混合物总物质的量 n 的分数称为组分A的摩尔分数 x_A :

$$x_A = \frac{n_A}{n}$$

同理,均相混合物中所有组分(A、B、...)的摩尔分数之和也为1,即

$$x_A + x_B + \cdots = 1$$

对于双组分物系的组成,两种物质的摩尔分数可分别用 x , $(1-x)$ 表示,并可省去下标 A、B。

习惯上,液相中的摩尔分数用 x 表示,而气相中的摩尔分数则用 y 表示。

质量分数和摩尔分数可相互换算。若以 1kg 混合物为基准,如组分 A、B、…的质量分别为 w_A 、 w_B 、…,则相应的物质的量分别为 w_A/M_A 、 w_B/M_B 、…,从而

$$x_A = \frac{w_A/M_A}{w_A/M_A + w_B/M_B + \cdots} \quad (7-1)$$

式中, M_A 、 M_B 、…分别为 A、B、…的摩尔质量。

类似地,若以 1mol 混合物为基准,可得

$$w_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B + \cdots} \quad (7-2)$$

2. 质量比和摩尔比

为了质量衡算的方便,有时也用一个组分对另一组分(参照组分)的质量比或摩尔比代表组成,这较常见于双组分物系。若以 B 为参照组分,则

质量比

$$\bar{w} = \frac{m_A}{m_B} = \frac{w_A}{w_B}$$

摩尔比

$$X = \frac{n_A}{n_B} = \frac{x_A}{x_B}$$

对双组分物系,有

$$\bar{w} = \frac{w_A}{w_B} = \frac{w}{1-w} \quad (7-3a)$$

或

$$w = \frac{\bar{w}}{1+\bar{w}} \quad (7-3b)$$

$$X = \frac{x}{1-x} \quad (7-4a)$$

或

$$x = \frac{X}{1+X} \quad (7-4b)$$

为计算方便,一般将惰性物质作为参照组分,即在传质过程中保持量不变的物质。

3. 质量浓度和物质的量浓度

浓度的定义是单位体积中的物质量。物质量可用质量或物质的量(单位为 mol 或 kmol)来表示,相应地就有质量浓度或物质的量浓度(摩尔浓度)。记 V 为均相混合物的体积,单位为 m^3 ,则

组分 A 的质量浓度 ρ_A

$$\rho_A = \frac{m_A}{V} \quad \text{kg/m}^3$$

混合物的总质量浓度 ρ (即混合物的密度)

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{kg/m}^3$$

显然

$$\rho_A = w_A \rho \quad (7-5)$$

同理,组分 A 的物质的量浓度 c_A

$$c_A = \frac{n_A}{V} \quad \text{kmol/m}^3$$

混合物的总物质的量浓度(总摩尔浓度) C

$$C = \frac{n}{V} \quad \text{kmol/m}^3$$

且

$$c_A = x_A C \quad (7-6)$$

质量浓度与物质的量浓度的关系为

$$c_A = \frac{\rho_A}{M_A} \quad (7-7)$$

现讨论理想气体混合物的组成。设混合物的总压为 P ,组分 A 的分压为 p_A 。根据理想气体状态方程,组分 A 的物质的量浓度为

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT} \quad (7-8a)$$

式中, V 、 T 分别为气体混合物的体积和热力学温度; R 为摩尔气体常量,其值请见《化工原理》(第二版)(上册)附录二。

气体混合物的总物质的量浓度为

$$C = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} \quad (7-8b)$$

因此,组分 A 的摩尔分数 y_A

$$y_A = \frac{n_A}{n} = \frac{p_A}{P} \quad (7-9)$$

又气体组分 A 的质量浓度为

$$\rho_A = \frac{m_A}{V} = \frac{M_A n_A}{V} = \frac{M_A p_A}{RT} \quad (7-10)$$

例 7-1 实验测得在总压 1.013×10^5 Pa 及温度 20°C 下, 1kg 水中含氨 0.01kg, 此时液面上氨的平衡分压为 800Pa。求氨在气、液相中的摩尔分数和物质的量浓度。

解 以下标 A、B 分别表示组分氨和水。

氨在气相中的摩尔分数

$$y_A = \frac{800}{1.013 \times 10^5} = 0.0079$$

氨在气相中的物质的量浓度 c_{AG} 为

$$c_{AG} = \frac{p_A}{RT} = \frac{800}{8314 \times 293} = 0.000328 (\text{kmol}/\text{m}^3)$$

为求氨在液相中的组成, 以 100kg 水为计算基准。摩尔分数

$$x_A = \frac{m_A/M_A}{m_A/M_A + m_B/M_B} = \frac{1/17}{1/17 + 100/18} = 0.01048$$

氨在液相中的物质的量浓度 c_{AL} 则计算如下: 由于氨水很稀, 可设其密度与水相同, $\rho = 1000 \text{kg}/\text{m}^3$, 其体积为 $(100 + 1)/1000 = 0.101 \text{m}^3$, 而氨的物质的量为 $1/17 \text{kmol}$, 故

$$c_{AL} = \frac{1/17}{0.101} = 0.582 (\text{kmol}/\text{m}^3)$$

7.2 分子传质

质量传递的方式有分子传质(分子扩散)和对流传质(对流扩散)两种。分子传质是在单一相内存在组分的化学位梯度(往往源于浓度差)时, 由分子运动而引起的质量传递; 对流传质是伴随流体质点或微团的宏观运动而产生的传质。分子传质与对流传质的差别与热量传递中导热和对流传热的差别类似。这两种传递方式可同时存在。

7.2.1 菲克定律

分子传质在气相、液相和固相中均能发生。例如, 在一开口的水槽内, 液体水蒸发到静止的空气中; 一块糖放进盛水的杯子内, 糖溶解并扩散到周围溶液中去; 木材在干燥过程中, 湿木材中的水分先由木材内部扩散到表面, 再扩散到大气中去; 在非均相催化反应过程中, 反应物要从周围介质扩散至催化剂表面, 并在表面进行反应。

分子传质源于分子的运动。例如, 在气体混合物中, 若组分 A 的浓度各处不均

匀,则由于气体分子的无规则运动,单位时间内组分 A 由高浓度区向低浓度区运动的分子数目将多于由低浓度区至高浓度区的分子数目,造成组分 A 由高浓度区向低浓度区的净分子流动,从而发生传质作用,使组分 A 在两处的浓度逐渐趋于一致。

实验表明,在二元混合物(A+B)中,组分的扩散通量与其浓度梯度成正比,这个关系称为菲克(Fick)定律。如果扩散沿 z 方向进行,则有

$$J_{A,z} = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz} \quad (7-11)$$

式中, C 为 A 和 B 组分的总浓度, kmol/m^3 ; x_A 为 A 在混合物中的摩尔分数; dx_A/dz 为组分 A 的浓度梯度, m^{-1} ; $J_{A,z}$ 为组分 A 在 z 方向上的扩散通量, $\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$,其方向与浓度梯度相反,故在式(7-11)右边加一负号; D_{AB} 为比例系数,称为组分 A 在组分 B 中的扩散系数, m^2/s 。

当 C 是常数时,式(7-11)成为

$$J_{A,z} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (7-11a)$$

菲克定律表明,在混合物中,只要存在浓度梯度,则必定有扩散通量。它不但适用于静止混合物情形,而且适用于混合物做整体宏观运动的情形。

当混合物以一定的速度运动时,由于扩散组分还存在分子扩散,因而具有相对于混合物的运动速度,此相对速度一般称为扩散速度。

根据“通量=速度×浓度”,菲克定律中的扩散通量也可写成扩散速度的形式:

$$J_A = u_{Ad} c_A$$

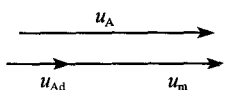


图 7-1 扩散速度与主体流动

式中, u_{Ad} 为组分 A 的扩散速度, m/s 。

现考察混合物做整体向右宏观流动时的传质情况(图 7-1)。假设整个流体相对于固定点的摩尔平均速度为 u_m 。此时,组分 A 仍向右扩散,但是,它的扩散速度 u_{Ad} 是相对于运动流体而言的,所以,对于在固定位置上的观察者来说, A 的运动速度 u_A 要比主体流体快,为扩散速度和平均速度之和

$$u_A = u_{Ad} + u_m$$

两边同乘以 c_A ,有

$$c_A u_A = c_A u_{Ad} + c_A u_m \quad (7-12)$$

式中各项均表示通量。第一项 $c_A u_A$ 是组分 A 相对于固定点的总通量,用 N_A 表示;第二项为 A 相对于运动流体的扩散通量,即 J_A ;第三项则是由于流体主体的流动所引起的相对于固定点的通量,常称为主体流动通量。这样,式(7-12)变为

$$N_A = J_A + c_A u_m \quad (7-13)$$

令 N 为混合物相对于固定点的总通量,则

$$N = C u_m = N_A + N_B \quad (7-14)$$

或

$$u_m = (N_A + N_B)/C \quad (7-15)$$

将式(7-15)代入式(7-13),得

$$N_A = J_A + \frac{c_A}{C}(N_A + N_B) = J_A + x_A(N_A + N_B) \quad (7-16)$$

结合菲克定律,有

$$N_A = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz} + x_A(N_A + N_B) \quad (7-17a)$$

A 的总通量 = A 的扩散通量 + A 的主体流动通量
(相对于静止坐标) (相对于平均速度) (相对于静止坐标)

同理,有

$$N_B = -CD_{BA} \frac{dx_B}{dz} + x_B(N_A + N_B) \quad (7-18a)$$

对气体混合物,组分的摩尔分数习惯上用 y 表示,则式(7-17a)和式(7-18a)分别变为

$$N_A = -CD_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A(N_A + N_B) \quad (7-17b)$$

$$N_B = -CD_{BA} \frac{dy_B}{dz} + y_B(N_A + N_B) \quad (7-18b)$$

N_A 或 N_B 常用于工程计算,此时选择固定在设备内的系统作为运动参照系统, J_A 或 J_B 常用于扩散的实验和研究中。

7.2.2 扩散系数

菲克定律中的扩散系数 D 代表单位浓度梯度下的扩散通量,它表达某个组分在介质中扩散的快慢,是物质的一种传递性质。扩散系数的单位与动量传递中的运动黏度 ν 、热量传递中的热扩散系数 α (即导温系数)的相同,均为 m^2/s 。但扩散系数比运动黏度和热扩散系数更为复杂,它至少要涉及两种物质,因而有多种多样的搭配方式,且随温度的变化较大,还与浓度有关。文献中扩散系数的数据往往不全,应用时常需进行估算。

1. 气体中的扩散系数

气体中的扩散系数与系统、温度和压力有关,其量级为 $10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ 。通常,对于二元气体 A、B 的相互扩散,A 在 B 中的扩散系数和 B 在 A 中的扩散系数相等,因此可略去下标而用同一符号 D 表示,即 $D_{AB} = D_{BA} = D$ 。

表 7-1 给出了某些二元气体在常压 ($1.013 \times 10^5 \text{Pa}$) 下的扩散系数。

表 7-1 某些二元气体在常压($1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$)下的扩散系数

系 统	温度/K	扩散系数/ $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$	系 统	温度/K	扩散系数/ $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
H ₂ -空气	273	6.11	甲醇-空气	273	1.32
He-空气	317	7.56	乙醇-空气	273	1.02
O ₂ -空气	273	1.78	正丁醇-空气	273	0.703
Cl ₂ -空气	273	1.24	苯-空气	298	0.962
H ₂ O-空气	273	2.20	甲苯-空气	298	0.844
	298	2.56	H ₂ -CO	273	6.51
	332	3.05	H ₂ -CO ₂	273	5.50
NH ₃ -空气	273	1.98	H ₂ -N ₂	273	6.89
CO ₂ -空气	273	1.38		294	7.63
	298	1.64	H ₂ -NH ₃	298	7.83
SO ₂ -空气	293	1.22	He-Ar	298	7.29

对于二元气体扩散系数的估算,通常用较简单的富勒(Fuller)等提出的公式:

$$D = \frac{0.0101 T^{1.75} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P \left[\left(\sum v_A \right)^{1/3} + \left(\sum v_B \right)^{1/3} \right]^2} \quad (7-19)$$

式中, D 为 A、B 二元气体的扩散系数, m^2/s ; P 为气体的总压, Pa ; T 为气体的温度, K ; M_A 、 M_B 分别为组分 A、B 的摩尔质量, kg/kmol ; $\sum v_A$ 、 $\sum v_B$ 分别为组分 A、B 的分子扩散体积, cm^3/mol 。

一般有机化合物可按分子式由表 7-2 查相应的原子扩散体积加和得到,某些简单物质则在表 7-2 中直接列出。

表 7-2 原子扩散体积和分子扩散体积

原子扩散体积 $v/\text{cm}^3/\text{mol}$		分子扩散体积 $\sum v/\text{cm}^3/\text{mol}$		原子扩散体积 $v/\text{cm}^3/\text{mol}$		分子扩散体积 $\sum v/\text{cm}^3/\text{mol}$	
C	15.9	He	2.67	S	22.9	CO	18.0
H	2.31	Ne	5.98			CO ₂	26.9
O	6.11	Ar	16.2			N ₂ O	35.9
N	4.54	Kr	24.5			NH ₃	20.7
芳香族环	-18.3	Xe	32.7			H ₂ O	13.1
杂环	-18.3	H ₂	6.12			SF ₆	71.3
F	14.7	D ₂	6.84			Cl ₂	38.4
Cl	21.0	N ₂	18.5			Br ₂	69.0
Br	21.9	O ₂	16.3			SO ₂	41.8
I	29.8	空气	19.7				

注:已列出分子扩散体积的,以分子扩散体积为准。

式(7-19)的相对误差一般小于 10%。显然,根据式(7-19),有 $D \propto T^{1.75}/P$, 所以可从某个状态 T_1 、 P_1 下的扩散系数 D_1 ,推算另一状况 T_2 、 P_2 下的 D_2 :

$$D_2 = D_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1.75} \quad (7-20)$$