



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

石油化学

工程原理

李阳初 刘雪暖 主编

「下册」



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

石油化学工程原理

(下册)

李阳初 刘雪暖 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书论述了石油加工和石油化工过程中有关单元过程的基本原理及相关设备,分上、下两册。上册内容包括流体流动、流体输送机械、非均相物系的分离、固体流态化和气力输送、传热、换热器、辐射传热与管式加热炉等章,下册内容包括传质过程概论、蒸馏、气体吸收、萃取、气体传质设备等章。本书力求联系石油加工和石油化工过程的实际,基本概念和基本原理论述由浅入深,并列有必要的例题与习题。

本书可作为高等石油院校化学工程与工艺及相关专业本科生的化工原理教材,也可供石油加工和石油化工行业工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

石油化学工程原理/李阳初,刘雪暖主编. —北京:中国石化出版社,2008
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-80229-526-1

I. 石… II. ①李…②刘… III. 石油化工-化学工程-高等学校-教材 IV. TE65

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 031124 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京密云红光制版公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 42 印张 1050 千字

2008 年 4 月第 1 版 2008 年 4 月第 1 次印刷

定价:78.00 元(上、下册)

目 录

第八章 传质过程概论	(407)
第一节 概述	(407)
一、传质过程及分离方法	(407)
二、相组成的表示方法	(409)
第二节 扩散与单相传质	(411)
一、质量传递的基本方式	(411)
二、双组分混合物中的一维稳定分子扩散	(412)
三、扩散系数	(417)
四、对流传质	(421)
第三节 质量、热量和动量传递的类比	(423)
一、动量、热量、质量传递的本质	(423)
二、动量、热量、质量传递的类比	(423)
符号说明	(426)
参考文献	(427)
习题	(427)
第九章 蒸馏	(429)
第一节 二元理想溶液的气、液相平衡	(429)
一、低压下的气、液相平衡关系	(430)
二、高压下的气、液相平衡关系	(432)
三、恒压相平衡图	(439)
四、通过相对挥发度表示的气、液平衡关系	(441)
第二节 二元非理想溶液的气、液平衡简介	(443)
第三节 精馏原理	(445)
一、汽化和冷凝	(445)
二、精馏过程原理	(451)
第四节 二元连续精馏塔的计算和分析	(454)
一、计算任务、所需基本数据和基本工具	(454)
二、全塔物料衡算	(455)
三、理论板数的计算	(456)
四、实际塔板数与精馏塔的效率	(464)
五、精馏塔的热量衡算	(469)
六、主要操作因素分析	(473)
七、二元精馏过程的几种特殊情况	(478)
八、简捷法求理论板数	(482)
第五节 其他蒸馏方式	(484)
一、水蒸气蒸馏	(484)
二、间歇精馏	(485)

三、恒沸蒸馏和萃取蒸馏简介	(488)
第六节 多元精馏	(490)
一、产品组成和量的决定——全塔物料衡算	(490)
二、多元物系的气、液相平衡关系	(496)
三、平衡汽化和冷凝计算	(497)
四、求理论板数的简捷法	(502)
第七节 原油常压蒸馏塔	(504)
一、原油常压蒸馏塔的工艺特点	(505)
二、原油常压蒸馏塔的操作原理	(507)
第八节 反应精馏和膜蒸馏简介	(508)
一、反应精馏	(508)
二、膜蒸馏	(509)
符号说明	(511)
参考文献	(512)
习题	(512)
第十章 气体吸收	(516)
第一节 概述	(516)
一、吸收过程在化学化工生产中的应用	(516)
二、吸收剂的选择	(517)
第二节 吸收过程的相平衡关系	(518)
一、气体在液体中的溶解度	(518)
二、亨利定律	(519)
三、亨利定律与拉乌尔定律的关系	(521)
第三节 吸收过程的机理及传质速率	(524)
一、吸收过程的机理	(524)
二、传质速率方程式	(525)
第四节 吸收/解吸塔的工艺计算	(531)
一、全塔物料衡算和操作线方程	(531)
二、吸收剂用量的决定	(532)
三、低浓度气体吸收过程填料层高度的计算(速率法)	(535)
四、理论板数的计算(平衡级法)	(545)
五、填料高度和理论板间关系	(547)
六、解吸	(548)
第五节 传质系数和传质理论	(550)
一、传质系数的经验公式	(550)
二、传质系数的准数关联式	(554)
三、对流传质的理论模型	(557)
第六节 其他条件下的吸收	(559)
一、非等温吸收	(559)
二、多组分吸收的计算	(562)

三、化学吸收	(565)
符号说明	(567)
参考文献	(568)
习题	(569)
第十一章 萃取	(572)
第一节 概述	(572)
一、萃取过程的基本概念	(572)
二、萃取过程的发展和主要工业应用	(573)
第二节 萃取的基本原理	(574)
一、液-液相平衡	(574)
二、萃取剂的选择	(580)
三、温度的影响	(581)
第三节 萃取过程计算	(582)
一、单级萃取过程	(582)
二、多级错流萃取过程	(584)
三、多级逆流萃取过程	(589)
第四节 萃取设备	(598)
一、萃取设备的类型	(598)
二、常用萃取设备	(598)
符号说明	(603)
参考文献	(604)
习题	(604)
第十二章 气液传质设备	(607)
第一节 概述	(607)
一、塔设备的产生和发展	(607)
二、塔设备的分类	(608)
三、塔板或填料的性能评价指标	(608)
第二节 板式塔	(608)
一、塔板的类型	(609)
二、塔板的结构及工作状况	(612)
三、塔板设计	(615)
第三节 填料塔	(638)
一、填料塔的结构及工作状况	(638)
二、填料的种类及特性	(641)
三、填料塔的水力学特性	(647)
四、填料塔设计	(647)
五、板式塔与填料塔的比较	(654)
符号说明	(654)
参考文献	(655)
习题	(655)

第八章 传质过程概论

第一节 概 述

一、传质过程及分离方法

(一) 传质过程

液体蒸发、固体溶解、云的形成、油的燃烧及均相混合物的分离等是自然界和工程实际中常见的过程。这些过程虽各有特点,但都有一个共同点:存在着物质在一相中或通过相界面在两相之间的转移过程,该过程称为质量传递过程(简称传质过程)。质量传递与动量传递、热量传递构成了化工过程中最基本的三种传递过程,简称“三传”。只在一相中进行的质量传递,称为单相传质(如烟气中 CO_2 在空气中的扩散);通过相界面在两相之间进行的传质称为相际间传质(如液体的蒸发),后者在工程实际中更为重要和普遍。质量传递的推动力是化学势差,其中包括浓度差、温度差和压力差等,本章主要介绍以浓度差为推动力的质量传递过程。在石油、化工、生物、制药、环保等工业过程中,传质过程是均相混合物分离的物理基础。因此,通常也把某些与混合物分离相关的传质过程称为分离过程。

(二) 分离方法

依据混合物分离原理的不同,传质分离过程可分为平衡分离过程和速率分离过程两大类。

1. 平衡分离过程

平衡分离过程是依据被分离混合物的各组分在平衡两相中的组成分配存在差异而实现分离的过程,属于热力学控制的过程。平衡分离过程属于相际间传质过程。图 8-1 是几种典型的相际间传质过程示意图。

(1) 气-液接触传质过程 该过程是指物质在气、液两相之间的转移,主要包括精馏、气体吸收(或解吸)、气体的增湿(或减湿)等单元操作过程。

① 精馏 不平衡的气(该气相由液相加热汽化得到)、液两相进行接触时,气相发生部分冷凝,其中较多的重组分进入液相;液相发生部分汽化,其中较多的轻组分进入气相。如此反复进行,在气、液两相之间进行质量传递,实现混合物的分离,如图 8-1(a)所示。

② 气体吸收 气体混合物与液体溶剂相接触,气相中的可溶性组分(溶质)传入液相,实现气体混合物的分离,如图 8-1(b)所示。

③ 气体的增湿(或减湿) 当不饱和的气体与温度相等或比其高的热水相接触时,水分将从液相表面汽化传入气相,实现气体的增湿;而当含水蒸气的饱和气体与温度比其低的冷水相接触时,气相中的部分水蒸气将冷凝而进入液相,实现气体的减湿,如图 8-1(c)所示。

(2) 气-固接触传质过程 该过程是指物质在气、固两相之间的转移,主要包括固体干燥、气体吸附(或脱附)等单元操作过程。

① 固体干燥 含水分(或其他可挥发性液体)的固体与比较干燥的气体接触时,液体将

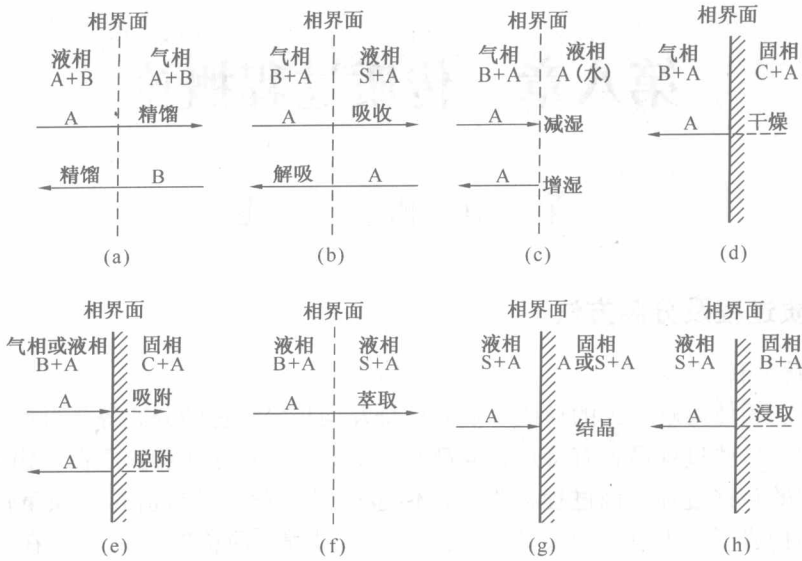


图 8-1 几种相际间传质过程示意图

汽化从固相转移到气相中，实现固体的干燥，如图 8-1(d)所示。

② 气体吸附 当多孔固体吸附剂与气体接触时，气体中的一个或几个组分向多孔固体颗粒表面选择性质量传递并积累于多孔固体颗粒微孔中的过程，其逆过程称为脱附，如图 8-1(e)所示。

(3) 液-液接触传质过程 该过程是指物质在两个不互溶的液相之间的转移，主要包括液-液萃取等单元操作过程。液-液萃取是指两个完全或部分不互溶的液相接触时，一个液相中的溶质在物理或化学作用下转移到另一液相或在两个液相中重新分配的过程，如图 8-1(f)所示。

(4) 液-固接触传质过程 该过程是指物质在液、固两相之间的转移，主要包括结晶(或溶解)、液体吸附(或脱附)、固液浸取等单元操作过程。如图 8-1(e)、(g)、(h)所示。

应当指出，上述的相际间传质过程进行的极限是达到相平衡状态，而两相平衡的建立往往需要很长的接触时间。在实际操作中，相际间的接触时间一般是有限的，某组分由一相转移到另一相的数量是由传质速率决定的。因此，在研究质量传递和解决分离工程问题时，一般都要涉及两个主要问题：一是相平衡问题，相平衡决定物质传递过程进行的极限，并为选择合适的分离方法提供依据；二是质量传递速率问题，决定在一定时间内传递的物质数量，并为传质设备的设计提供依据。

2. 速率分离过程

速率分离是依据被分离混合物中各组分在某物质中的传递速率差异而进行分离的过程，属于动力学控制的过程。这类过程的特点是所处理的物料和产品一般不发生相变化，属于同一相态，仅有组成的变化，其传递的推动力有压力差、温度差、电位差等。速率分离过程主要分为以下两类。

(1) 膜分离过程 膜分离过程是指利用混合物中各组分在选择透过性膜中的透过速率的不同，实现对混合物分离的单元操作过程。膜的相态可以是液相或固相，目前常用的膜多由

固体无机材料和有机材料制成。主要单元操作过程有超滤、微滤、反渗透、渗析、电渗析、气体膜分离、渗透汽化等。

(2) 场分离过程 场分离过程是指在外力场(如电场、磁场、声场等)的作用下,利用各组分扩散速率的不同而实现混合物分离的单元操作过程。主要单元操作过程有电泳、热扩散、电场分离、磁场分离、声场分离等。

应当指出,实现对一种均相混合物的分离,可以采用几种不同的分离方法,在选择具体的分离方法时,应综合考虑被分离物系的相态、物理及化学性质、产品质量要求、生产的经济性等几方面的因素,以选择最适宜的分离方法。另外,还要特别注意所选分离方法要满足能耗低、环境友好和可持续发展的原则。

二、相组成的表示方法

对于均相混合物,其相组成的表示方法有多种,可根据具体问题遵照应用方便的原则采用不同的表示方法,常用的有以下几种。

(一) 质量分率和摩尔分率

1. 质量分率

质量分率是混合物中某组分的质量占混合物总质量的分率,以符号 a 表示,即

$$a_i = \frac{m_i}{m} \quad (8-1)$$

式中 a_i ——混合物中 i 组分的质量分数;

m_i ——混合物中 i 组分的质量, kg;

m ——混合物的总质量, kg。

对于由 N 个组分组成的混合物,则有

$$\sum_{i=1}^N a_i = 1 \quad (8-2)$$

2. 摩尔分率

摩尔分率是混合物中某组分的摩尔数占混合物总摩尔数的分率,以符号 x 表示,即

$$x_i = \frac{n_i}{n} \quad (8-3)$$

式中 x_i ——混合物中 i 组分的摩尔分率;

n_i ——混合物中 i 组分的摩尔数, kmol;

n ——混合物的总摩尔数, kmol。

对于由 N 个组分组成的混合物,则有

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (8-4)$$

通常以 x 表示液相混合物的摩尔分率,以 y 表示气相混合物的摩尔分率。

3. 质量分率与摩尔分率的换算

可通过混合物中各组分的相对分子质量 M , 进行质量分率与摩尔分率的换算,对于 j 组分,其换算关系式为

$$x_j = \frac{a_j / M_j}{\sum_{i=1}^N (a_i / M_i)} \quad (8-5)$$

$$a_j = \frac{x_j M_j}{\sum_{i=1}^N (x_i M_i)} \quad (8-6)$$

(二) 质量比和摩尔比

在某些传质单元操作(如吸收、萃取等)的过程中,混合物总流量是变化的,此时,为计算的方便,常使用以惰性组分为基准的质量比和摩尔比表示混合物的组成。

1. 质量比

混合物中某组分质量与惰性组分质量的比值称为质量比,以符号 \bar{a} 表示。对于 A、B(B 为惰性组分)双组分物系, A 组分的质量比定义式为

$$\bar{a}_A = \frac{m_A}{m_B} \quad (8-7)$$

式中 \bar{a}_A ——A 组分的质量比;

m_A ——混合物中 A 组分的质量, kg;

m_B ——混合物中惰性组分的质量, kg。

质量比与质量分率之间的关系

$$\bar{a}_A = \frac{a_A}{1 - a_A} \quad (8-8)$$

$$a_A = \frac{\bar{a}_A}{1 + \bar{a}_A} \quad (8-9)$$

2. 摩尔比

混合物中某组分摩尔数与惰性组分摩尔数的比值称为摩尔比,以符号 X 表示。对于 A、B(B 为惰性组分)双组分物系, A 组分的摩尔比定义式为

$$X_A = \frac{n_A}{n_B} \quad (8-10)$$

式中 X_A ——A 组分的摩尔比;

n_A ——混合物中 A 组分的摩尔数, kmol;

n_B ——混合物中惰性组分的摩尔数, kmol。

摩尔比与摩尔分率之间的关系

$$X_A = \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (8-11)$$

$$x_A = \frac{X_A}{1 + X_A} \quad (8-12)$$

同样,通常以 X 表示液相混合物的摩尔比,以 Y 表示气相混合物的摩尔比。

(三) 质量浓度与摩尔浓度

1. 质量浓度

单位体积混合物中某组分的质量称为该组分的质量浓度,以符号 ρ 表示,其定义式为

$$\rho_i = \frac{m_i}{V} \quad (8-13)$$

式中 ρ_i ——混合物中 i 组分的质量浓度, kg/m³;

m_i ——混合物中 i 组分的质量, kg;

V ——混合物体积, m³。

对于 N 个组分组成的混合物, 其总质量浓度(即混合物的密度)为

$$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i \quad (8-14)$$

2. 摩尔浓度

单位体积混合物中某组分的摩尔数称为该组分的摩尔浓度, 以符号 c 表示, 其定义式为

$$c_i = \frac{n_i}{V} \quad (8-15)$$

式中 c_i ——混合物中 i 组分的摩尔浓度, kmol/m^3 ;

n_i ——混合物中 i 组分的摩尔数, kmol ;

V ——混合物体积, m^3 。

对于 N 个组分组成的混合物, 其总摩尔浓度为

$$c = \sum_{i=1}^N c_i \quad (8-16)$$

3. 质量浓度与摩尔浓度之间的换算关系

$$c_i = \frac{\rho_i}{M_i} \quad (8-17)$$

在实际计算中, 可根据上述各种相组成表示方法的定义式, 对不同的相组成进行换算。

【例 8-1】 已知在总压力为 101.3kPa 、温度为 20°C 的条件下, 100kg 水中溶解有 1kg 氨时, 液面上方气体中氨的分压为 0.8kPa 。试求以摩尔浓度表示时的气、液组成。

解: 气相中氨的摩尔浓度 c_{AG} 可按式(8-15)并结合理想气体状态方程(适合于压力不太高的情况)进行计算, 即

$$c_{AG} = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT} = \frac{0.8}{8.314 \times 293.15} = 3.28 \times 10^{-4} \text{kmol}/\text{m}^3$$

100kg 水中溶解有 1kg 氨时, 浓度很小, 可视溶液密度与纯水密度相同, 即 $\rho = 998.2\text{kg}/\text{m}^3$, 其体积为

$$V = \frac{100 + 1}{998.2} = 0.101\text{m}^3$$

则由式(8-15)可计算出液相中氨的摩尔浓度 c_{AL} , 即

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

第二节 扩散与单相传质

一、质量传递的基本方式

与热量传递中的导热、对流传热相类似, 质量传递的方式依据传质机理不同可分为分子扩散(或分子传质)和对流扩散(或涡流扩散或对流传质)两种方式。

(一) 分子扩散

1. 分子扩散

在静止的流体内部或在与层流流体流动方向垂直的方向上存在某种组分的浓度差时, 由于分子运动(布朗运动)而引起的该组分由高浓度处向低浓度处传递的现象, 称为分子扩散

(或分子传质)。这种传质只是由于微观上的分子运动引起的,与宏观上的流体流动无关。

2. 费克定律

描述分子扩散通量或速率的基本定律为费克第一定律(Fick's First Law),对于由 A、B 两组分组成的混合物,如不考虑流体主体流动时,A 组分在 z 方向上由于浓度差所引起的扩散通量为

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (8-18)$$

式中 J_A ——组分 A 在 z 方向上的分子扩散通量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

c_A ——组分 A 摩尔浓度, kmol/m^3 ;

z ——组分 A 在 z 方向上的扩散距离, m ;

D_{AB} ——组分 A 在组分 B 中的扩散系数, m^2/s 。

式中的负号表示质量传递是在 A 组分浓度降低的方向进行的。如同速度梯度和温度梯度一样,通常把 $\frac{dc_A}{dz}$ 称为 A 组分在 z 方向上的浓度梯度。可以看出,对于一定的物系,分子扩散通量与浓度梯度成正比,这与牛顿黏性定律、傅立叶定律相类似。

(二) 对流扩散

1. 对流扩散

由于流体质点或微团(由众多流体分子组成的分子团)的运动引起的流体中某组分由高浓度处向低浓度处传递的现象,称为对流扩散(或涡流扩散或对流传质)。应当指出,在实际传质工程中,通常把运动流体与固体壁面之间或不互溶的两运动流体之间发生的质量传递称为对流传质。

2. 对流扩散通量

仿照费克定律的形式,可以用下式表达对流扩散通量 J_{AE} , 即

$$J_{AE} = -D_E \frac{dc_A}{dz} \quad (8-19)$$

式中 J_{AE} ——组分 A 在 z 方向上的对流扩散通量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

D_E ——对流扩散系数(涡流扩散系数), m^2/s 。对流扩散系数 D_E 不是物性,它与流体流动的湍动程度有关,且与位置(离稳定界面的距离)等条件有关。

在湍流流体中进行对流扩散的同时,也存在分子扩散,所以总扩散通量 J_T 应为两者之和,由式(8-18)和式(8-19)得总扩散通量为

$$J_T = - (D + D_E) \frac{dc_A}{dz} \quad (8-20)$$

二、双组分混合物中的一维稳定分子扩散

(一) 等分子反向扩散

1. 等分子反向扩散

如图 8-2 所示,在两个容积很大的容器 1、2 中分别装有浓度不同由 A、B 两种气体组成的混合气体,两容器用等径直管相连接。两容器总压力 p 及温度 T 相等,且分别装有搅拌器以使各自浓度均匀。由于 A 组分的分压 $p_{A1} > p_{A2}$, B 组分的分压 $p_{B2} > p_{B1}$, A 组分将以分子扩散的方式通过导管由容器 1 向容器 2 传递(图中向右),而 B 组分以分子扩散的方式通

过导管由容器 2 向容器 1 传递(图中向左)。

由于两容器很大,连接管较细,在有限时间内通过连接管传递的物质不会影响两容器内各组分的组成,即通过连接管中某截面 $F-F'$ 的分子扩散是稳态的。根据费克定律式(8-18)有 A 组分的扩散通量为

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

B 组分的扩散通量为

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

对于气体,当总压不太高时,各组分在气相中的浓度可用分压表示,则(A)、(B)两式可变为

$$J_A = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_A}{dz} \quad (C)$$

$$J_B = -\frac{D_{BA}}{RT} \frac{dp_B}{dz} \quad (D)$$

由于 A、B 两组分的扩散通量大小相等、方向相反,则有

$$J_A = -J_B \quad (E)$$

由于总压 p 是常数,所以

$$dp_A = -dp_B \quad (F)$$

由式(C)、(D)、(E)、(F)可得到 $D_{AB} = D_{BA} = D$, 即 A 组分在 B 组分中的扩散系数与 B 组分在 A 组分中的扩散系数相等,可用略去下标的符号 D 表示。

等分子反向扩散是一种最简单的分子扩散过程,在各组分汽化潜热相等的二元精馏操作中可遇到此种情况。

2. 等分子反向扩散传质速率

传质速率(或传质通量)是指在某固定的空间位置处,单位时间内通过单位面积上所传递 A 组分的物质,摩尔传质速率用符号 N_A 表示,单位为 $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; 质量传质速率用符号 n_A 表示,单位为 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

在等分子反向扩散过程中,物质 A 的传质速率等于其分子扩散速率,即

$$N_A = J_A = -D \frac{dc_A}{dz} = -\frac{D}{RT} \frac{dp_A}{dz} \quad (8-21)$$

对于图 8-2 所示的连接管中稳定的等分子反向扩散过程,连接管内各截面处的 N_A 应相等且为常数。又因为总压 p 及温度 T 一定,扩散系数 D 为定值;由式(8-21)可知分压梯度 $\frac{dp_A}{dz}$ 亦为定值。这说明在稳态的等分子反向扩散过程中,在扩散方向上 A 组分的分压分布为一条直线,如图 8-2 的压力分布图所示。以分压差为传质推动力,对式(8-21)进行定积分可得到 A 组分的传质速率,即

$$N_A = J_A = -\frac{D}{RT} \frac{p_{A2} - p_{A1}}{z_2 - z_1}$$

令扩散距离 $\delta = (z_2 - z_1)$, 则传质速率计算式为

$$N_A = J_A = \frac{D}{RT\delta} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (8-22)$$

同理, B 组分的传质速率为

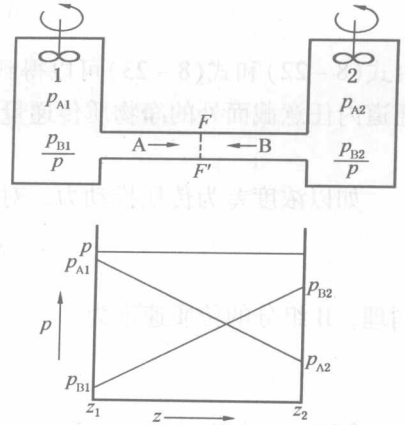


图 8-2 等分子反向扩散示意图

$$N_B = J_B = \frac{D}{RT\delta}(p_{B1} - p_{B2}) \quad (8-23)$$

由式(8-22)和式(8-23)可以得到 $N_A = -N_B$, 这表明在等分子反向扩散过程中, 通过扩散通道内任意截面处的净物质传递量为零, 即

$$N = N_A + N_B = 0$$

如以浓度差为传质推动力, 对式(8-21)进行定积分可得到 A 组分的传质速率

$$N_A = J_A = \frac{D}{\delta}(c_{A1} - c_{A2}) \quad (8-24)$$

同理, B 组分的传质速率为

$$N_B = J_B = \frac{D}{\delta}(c_{B1} - c_{B2}) \quad (8-25)$$

【例 8-2】 如图 8-2 所示, 氨气(A)与氮气(B)在长度为 0.1m 的等径连接管中相互扩散。总压 $p = 101.3\text{kPa}$, 温度 $T = 298\text{K}$, 在容器 1 中 $p_{A1} = 10.13\text{kPa}$, 容器 2 中 $p_{A2} = 5.07\text{kPa}$, 扩散系数 $D = 2.30 \times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$ 。试求稳定状态下的扩散通量 J_A 、 J_B 及传质速率 N_A 、 N_B 。

解: 对于等分子反向扩散, 有 $N_A = J_A$, $N_B = J_B$ 。应用式(8-22), 可得

$$\begin{aligned} N_A = J_A &= \frac{D}{RT\delta}(p_{A1} - p_{A2}) = \frac{2.3 \times 10^{-5}}{8.314 \times 298 \times 0.1}(10.13 - 5.07) \\ &= 4.7 \times 10^{-7}\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

同样对于等分子反向扩散, 有 $J_A = -J_B$, 并结合式(8-23), 可得

$$N_B = J_B = -J_A = -4.7 \times 10^{-7}\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

(二) 一组分通过另一停滞组分的扩散(单向扩散)

1. 一组分通过另一停滞组分的扩散

一组分通过另一停滞组分扩散的情况通常在吸收单元操作中遇到。在如图 8-3 所示的稳态吸收过程中, A 为可溶性组分(溶质), B 为不溶于液相的惰性组分, 22' 为气、液相界面。假设在相界面的气相侧有一厚度为 δ 的静止气体层, 静止气体层中各处的总压 p (或总浓度 c)及温度 T 相等。在 δ 厚度静止气体层外为气相主体(图中的 11' 截面), 在气相主体中不存在浓度差。则各组分浓度与气体总浓度存在以下关系

$$c_{B1} = c - c_{A1}, \quad c_{B2} = c - c_{A2}$$

如以压力表示, 则有以下关系

$$p_{B1} = p - p_{A1}, \quad p_{B2} = p - p_{A2}$$

由于 A 组分被液体吸收, 则 $c_{A1} > c_{A2}$, A 组分将以 J_A 的速率由气相主体向相界面扩散, 并不断被液体吸收。B 组分则被相界面阻留, 造成在相界面处 B 组分的浓度 c_{B2} 大于主体中的浓度 c_{B1} , 这使得 B 组分以 J_B 的速率由相界面向气相主体扩散。同时由于 A 组分被液体吸收, 在相界面处形成空位, 于是气体主体中的气体会自动向相界面处流动以填补空位, 这种流动称为总体流动。总体流动不同于微观上的分子扩散, 是由于微观分子扩散引起的流体的宏观流动, 该流动造成气体中的 A、B 两组分流向相界面处。实际结果是, 在相界面附近 B 组分是停滞的, A 组分通过停滞的 B 组分的扩散, 即单向扩散。

2. 一组分通过另一停滞组分的扩散速率

根据假设, 由于在静止气体层 δ 中总压力保持不变, 则 A 组分和 B 组分通过其中的任

一截面 FF' (如图 8-3 所示) 作等分子相互扩散, 即 $J_A = -J_B$; 由于 B 组分为惰性组分, 不溶于液体, 则 B 组分通过该截面的分子扩散速率 J_B 与总体流动引起 B 组分的传质速率大小相等方向相反。即通过截面 FF' 有三股物流: A 组分的分子扩散 J_A 、B 组分的分子扩散 J_B 和总体流动 N_M 。由总体流动引起的 A、

B 组分通过截面 FF' 向相界面处的传质速率分别为 $N_M \frac{c_A}{c}$ 和 $N_M \frac{c_B}{c}$ 。因此, A 组分通过截面 FF' 向相界面处的传质速率为

$$N_A = J_A + N_M \frac{c_A}{c} \quad (8-26)$$

B 组分通过截面 FF' 向相界面处的传质速率为

$$N_B = J_B + N_M \frac{c_B}{c} \quad (8-27)$$

式(8-26)、式(8-27)表明, 通过截面 FF' 处某组分的传质速率等于分子扩散速率与总体流动中引起的该组分的传质速率之和。几股物流的大小及方向可用图 8-4 表示。

在图 8-3 所示的稳定吸收过程中, 由于 B 组分是惰性组分, 所以在厚度为 δ 的静止气体层中任一截面, B 组分的净质量传递速率为零, 即 $N_B = 0$, 由式(8-27)得

$$N_M \frac{c_B}{c} = -J_B = J_A \quad (8-28)$$

由式(8-24)、式(8-25)、式(8-28)可得通过任一截面处的净物质传递速率为

$$N = N_A = N_M \quad (8-29)$$

由式(8-28)可得

$$N_M = \frac{c}{c_B} J_A \quad (8-30)$$

结合式(8-30)、式(8-26)、式(8-18)得

$$N_A = -\frac{Dc}{c - c_A} \frac{dc_A}{dz}$$

对于气体, 当压力不太高时, 上式可改写为

$$N_A = -\frac{D}{RT} \frac{p}{p - p_A} \frac{dp_A}{dz} \quad (8-31)$$

上式表明, 稳定单向扩散时, 在扩散方向上组分 A 的分压分布为一对数曲线(见图 8-3)。

在稳定状况下 $N_A = \text{常数}$, D 、 p 、 R 、 T 也均为常数, 对上式在 11' 截面到 22' 截面的边界条件下, 进行定积分可得

$$N_A = \frac{pD}{RT\delta} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \quad (8-32)$$

因为在 11' 截面和 22' 截面处的总压相等, 即 $p_{A1} + p_{B1} = p_{A2} + p_{B2} = p$, 则式(8-32)可变化为

$$N_A = \frac{D}{RT\delta} \left(\frac{p}{p_{Bm}} \right) (p_{A1} - p_{A2}) \quad (8-33)$$

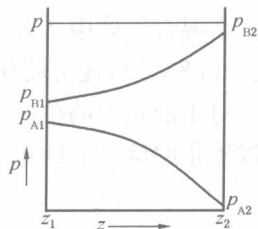
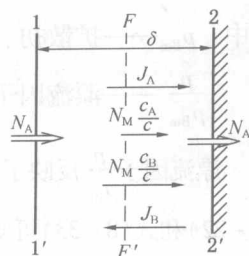


图 8-3 组分 A 通过停滞组分 B 的扩散

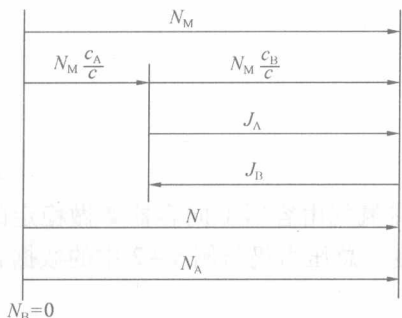


图 8-4 单向扩散速率大小及方向 ($c_A = c/3$, $c_B = 2c/3$)

$$p_{Bm} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}} \quad (8-34)$$

式中 p_{Bm} ——扩散初、终截面 11' 和 22' 处组分 B 分压的对数平均值, kPa;

$\frac{p}{p_{Bm}}$ ——漂流因子, 无因次。

漂流因子 $\frac{p}{p_{Bm}}$ 反映了总体流动对传质速率的影响。因为 $p > p_{Bm}$, 所以漂流因子 $\frac{p}{p_{Bm}} > 1$ 。比较式 (8-22) 和式 (8-33) 可知, 在单向扩散时由于存在总体流动而使 A 组分的传质速率比单纯分子扩散时的传质速率要大。式 (8-33) 适合于描述单组分吸收过程气相中的传质速率关系。

当混合气体中 A 组分的浓度很低时, $p \approx p_{Bm}$, 则总体流动对传质速率的影响可以忽略不计, 式 (8-33) 便可简化为式 (8-22)。

对于液相中的单向扩散发生在稳定吸收界面附近的液相侧传质情况, 可以看作溶质 A 通过停止的溶剂 S 的单向扩散, 当总浓度 c 可看作常数时, 同样有

$$N_{AL} = \left(\frac{D}{\delta} \right)_L \left(\frac{c}{c_{Sm}} \right) (c_{A1} - c_{A2}) \quad (8-35)$$

$$c_{Sm} = \frac{c_{S2} - c_{S1}}{\ln \frac{c_{S2}}{c_{S1}}} \quad (8-36)$$

式中 N_{AL} ——溶质 A 在液相中的传质速率, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

D ——溶质 A 在溶剂 S 中的扩散系数, m^2/s ;

c ——溶液的总浓度, kmol/m^3 ;

c_{Sm} ——扩散初、终截面 1 和 2 处溶剂 S 浓度的对数平均值, kmol/m^3 ;

δ ——截面 1 和 2 之间的距离, m;

c_{A1}, c_{A2} ——1、2 两截面处 A 组分的浓度, kmol/m^3 ;

c_{S1}, c_{S2} ——1、2 两截面处溶剂的浓度, kmol/m^3 ;

$\frac{c}{c_{Sm}}$ ——漂流因子, 无因次。

【例 8-3】 若使图 8-2 所示的连接管中氨气通过停滞氮气由容器 1 向容器 2 做稳定的单向扩散, 且维持 1、2 中的氨气分压、系统温度保持不变, 总压力仍与例 8-2 中的数据相同。试求稳定状态下氨的传质速率 N_A 。

解: 本题为单向扩散传质过程, 可应用式 (8-33) 进行计算。其中 $\delta = 0.1\text{m}$, $D = 2.30 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$, $T = 298\text{K}$, $p = 101.3\text{kPa}$, $p_{A1} = 10.13\text{kPa}$, $p_{A2} = 5.07\text{kPa}$ 。根据总压与分压的关系可得 $p_{B1} = 91.2\text{kPa}$, $p_{B2} = 96.2\text{kPa}$ 。因为 $p_{B2}/p_{B1} < 2$, 所以

$$p_{Bm} = \frac{1}{2}(91.2 + 96.2) = 93.7\text{kPa}$$

将以上数据代入式 (8-33), 可得

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{D}{RT\delta} \left(\frac{p}{p_{Bm}} \right) (p_{A1} - p_{A2}) \\ &= \frac{2.3 \times 10^{-5}}{8.314 \times 298 \times 0.1} \left(\frac{101.3}{93.7} \right) (10.13 - 5.07) \\ &= 5.08 \times 10^{-7} \text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

三、扩散系数

分子扩散系数简称扩散系数。由费克定律可知，物质的扩散系数代表单位浓度梯度下该物质的扩散通量，表示该物质在扩散介质中的传递能力大小，是物质的一种传递属性。同一种物质在不同的混合物中的扩散系数也是不一样的，而且扩散系数还随温度、压力及混合物的浓度不同而变化。对于气体中的扩散系数，浓度的影响可以忽略；对于液体中的扩散系数，浓度的影响不可忽略，而压力的影响不显著。在计算过程中，物质的扩散系数可由有关资料及手册中查取，也可以借助于经验或半经验公式计算，这些方法都是建立在实验数据基础之上的。

(一) 组分在气体中的扩散系数

根据气体分子运动理论，分子运动速度很快，如常温、常压下，分子的平均运动速度达到每秒几百米，但是大约只经过 10^{-7} m (平均分子自由程，即分子以一定的速度运动的距离) 就与其他分子相碰撞而改变方向，故扩散速率相当慢，扩散系数并不大。表 8-1 列举了若干物质在空气中的扩散系数。

表 8-1 一些气体及蒸气在空气中的扩散系数 (101.3kPa)

物质	温度/°C	扩散系数/cm ² ·s ⁻¹	物质	温度/°C	扩散系数/cm ² ·s ⁻¹
H ₂	0	0.611	SO ₂	20	0.122
N ₂	0	0.132	H ₂ O	0	0.220
O ₂	0	0.178	H ₂ O	(298K)	0.256
Cl ₂	0	0.124	HCl	(273K)	0.130
He	(317K)	0.756	CH ₃ COCH ₃	0	0.109
Hg	0	0.112	C ₆ H ₆	0	0.077
I	0	0.07	C ₇ H ₈	0	0.076
CO ₂	0	0.138	C ₇ H ₈	30	0.088
CO ₂	(298K)	0.164	CH ₃ OH	0	0.132
NH ₃	0	0.198	C ₂ H ₅ OH	0	0.102
CS ₂	0	0.089	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	0	0.0778

对于气体 A 在气体 B 中 (或气体 B 在气体 A 中) 的扩散系数，可以按福勒 (Fuller) 等人提出的半经验公式进行估算，即

$$D = \frac{1.00 \times 10^{-7} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{p \left[(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3} \right]^2} \quad (8-37)$$

式中 D ——A、B 二元气体的扩散系数，m²/s；
 p ——气体的总压，atm (1atm = 101.3kPa)；
 T ——气体的温度，K；

M_A, M_B ——组分 A、B 的相对分子质量；

$\sum v_A, \sum v_B$ ——组分 A、B 的分子扩散体积，cm³/mol，一般有机化合物按化学分子式由表 8-2 中的原子扩散体积 v 相加而得，某些简单物质的分子扩散体积在表 8-2 中直接列出。