



高等学校教材

化工数学

周爱月 主编

化学工业出版社

高等学校教材

化工数学

周爱月 主编

化学工业出版社
·北京·

(京)新登字039号

图书在版编目(CIP)数据

化工数学/周爱月主编. —北京: 化学工业出版社, 1993
(2000.4重印)

高等学校教材

ISBN 7-5025-1091-5

I.化… II.周… III.化学工业-应用数学 IV.TQ011

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第3113号

高等学校教材

化 工 数 学

周爱月 主编

责任编辑: 胡怀强

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

<http://www.cip.com.cn>

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本787×1092毫米1/16 印张27¹/₄ 字数680千字

1993年5月第1版 2000年4月北京第4次印刷

印 数: 6601—8600

ISBN 7-5025-1091-5/G·296

定 价: 29.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

符 号 表

下面是本书常用的物理量符号, 某些专门的符号在使用时定义。有关数学符号见各章文中定义。

a	加速度, m/s^2	L	第 j 块塔板的液相流率, mol/s
A	面积, m^2	m	质量, kg
A, B, C	安托尼方程常数	m	反应级数
c	比热, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	M	质量, kg
C	混合物的总组分数	M	分子量
C	浓度, mol/m^3	n	反应级数
c_p	定压摩尔热容, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	N	塔的总理论级数
c_v	定容摩尔热容, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$	N	扩散速率, $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$
c_t	t 时刻的浓度, mol/m^3	Nu	努塞尔准数
D	管子直径, m	N_i	组分 i 的质量通量, $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$
D	塔顶采出流率, mol/s	N_{Ai}	以气相浓度为基准的总传质单元数
D	扩散系数, m^2/s	P	系统压力, Pa
D_r	径向扩散系数, m^2/s	ΔP	压力降, Pa
E	活化能, J/mol	P	圆周长, m
f	逸度	Pe	Peclet数
f	范宁摩擦系数, $1/\text{m}^2$	P_i^0	第 i 纯组分的饱和蒸汽压, Pa
F	物流速率, mol/s	P_i	第 i 组分的分压, Pa
F	力, N	q	进料流率, kg/s 或 m^3/s
F_j	第 j 块塔板进料流率, mol/s	q	传递的热流率, J/s
G_j	第 j 块塔板汽相侧线采出, mol/s	q	热流量, $\text{J}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$
h	传热系数, $\text{J}/(\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K})$	Q	流体流量, kg/s
h	液相焓, J/mol	Q_j	第 j 块塔板的热负荷, J/s
h_j^I	第 j 块塔板进料焓, J/mol	r	半径或径向坐标, m
h_j^V	第 j 块塔板汽相焓, J/mol	$\vec{r}$	矢径向量
h_j^L	第 j 块塔板液相焓, J/mol	R	理想气体常数, $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 或 $\text{m}^3\cdot\text{atm}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
h_T	总传热系数, $\text{J}/(\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K})$	R	回流比
H	汽相焓, J/mol	$\mathcal{R}$	反应总速率, $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^3)$
H_{OG}	以气相浓度为基准的总传质单元高度, m	Re	雷诺数
k	反应速度常数	r_t	t 时刻反应速度, $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^3)$
k_L	液相传质系数, m/s	r_R	反应速度, $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^3)$
K	J/mol	r_p	催化剂颗粒半径, m
K	导热系数, $\text{J}/(\text{s}\cdot\text{m}\cdot\text{K})$	S	面积, m^2
K_{ij}	第 j 块塔板第 i 组分的相平衡常数	t	温度, $^{\circ}\text{C}$
l	填充床床层高度, m	t	时间, s
L	长度, m	T	温度, K

T 环境温度, K
 T 张力, N
 ΔT 温度差, K
 ΔT_m 平均温度差, K
 T_j^F 第 j 块塔板进料温度, K
 T_M 平均壁温, K
 U 摩尔内能, J/mol
 U 总传热系数, J/(s·m²·K)
 U_j 第 j 块塔板液相侧线采出, mol/s
 V 体积, m³
 v 流速, m/s
 v 比容或摩尔体积, m³/kg 或 m³/mol
 $\vec{V}$ 速度向量
 V_i i 方向速度分量, m/s
 V_j 第 j 块塔板汽相流量, mol/s
 W 轴功率, J/s
 w 质量流量, kg/s
 x 转化率
 x 长度, 或坐标轴, m
 x_{ij} 第 j 块塔板第 i 组分的液相摩尔分数
 y_{ij} 第 j 块塔板第 i 组分的汽相摩尔分数
 Z 轴向距离, m
 Z 压缩因子
 Z_{ij} 第 j 块塔板第 i 组分的进料组成

希腊字母

α 比例常数
 α 相对挥发度
 γ 活度系数
 δ 误差

Δ 增量
 ε 空隙率
 η 对流传热系数, J/(s·m²·K)
 θ 时间, 无量纲
 λ 反应热, (J/mol)
 λ 导热系数, J/(s·m·K)
 μ 动力粘度, Pa·s
 ν 运动粘度, m²/s
 ρ 密度, kg/m³
 σ 面积, m²
 τ 体积, m³
 τ 剪应力, Pa
 τ 动量通量, kg·m/s
 τ 反应时间, s
 ϕ 摩尔势能, J/mol
 Φ Thiele 模数
 $\vec{\omega}$ 角速度向量

下标:

i 入口, 第 i 组分
 O 出口, 初值
 S 蒸汽
 C 冷凝液
 j 夹套
 M 器壁
 W 冷却水
 m 平均
 L 液相
 V 汽相
 r 径向

内 容 提 要

本书是根据全国高校化学工程专业教学指导委员会所确定要求而编写的专业教材之一。“化工数学”课程是在高等数学、算法语言、物理化学、化工原理等课程基础上开设的一门强调与化工相结合的综合型应用数学。书中主要内容是讨论化学、化工中常用的数学方法。全书共分八章,包括数学模型方法、实验数据处理、三种常用方程(代数方程——线性方程组及非线性方程与方程组;常微分方程及方程组;偏微分方程及方程组)的求解方法、以及研究流体力学所需的数学工具——场论基础知识和线性系统分析和控制论中十分重要工具——拉普拉斯变换。每章均配有化工应用实例。关于数值方法例题还附有FOR-TRAN源程序及计算机打印结果以供参考。

全书由周爱月负责统编定稿。参加编写工作的有周爱月(第一、五、六、七章及附录),陈裕中(第四、八章),赵福龙(第二章),第三章由周爱月、陈裕中合编。书中全部计算机程序由周爱月提供,且均在Micro VAX II机器上运行通过。最后由戴于策主审。

本书为高等学校化学工程类专业用教材,同时适合于化学、石油炼制、冶金、轻工、食品、制药等专业大学教学选用,也可供有关研究、设计和生产单位科研、工程技术人员参考。

由于编者均非数学系科班出身,水平有限,书中谬误之处在所难免,敬请读者不吝赐教。

目 录

符号表	
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 数学模型方法	1
1.2.1 模型方法综述	1
1.2.2 数学模型用途	2
1.2.3 数学模型分类	2
1.2.4 模型化方法的原则步骤	3
1.3 化工系统机理模型的建立	3
1.3.1 利用基本方程建立简单模型	3
1.3.2 化工系统数学模型举例	8
第二章 数据处理	16
2.1 插值法	16
2.1.1 概述	16
2.1.2 拉格朗日插值	17
2.1.3 差商与牛顿插值公式	22
2.1.4 差分与等距节点插值公式	28
2.1.5 分段插值法	32
2.1.6 三次样条插值函数	34
2.2 数值微分	41
2.2.1 用差商近似微商	41
2.2.2 用插值函数计算微商	43
2.2.3 用三次样条函数求数值微分	46
2.3 数值积分	49
2.3.1 等距节点求积公式 (Newton-Cotes 公式)	49
2.3.2 求积公式的代数精度	51
2.3.3 复化求积公式	52
2.3.4 变步长求积方法	59
2.3.5 求积公式的误差	61
2.3.6 龙贝格(Romberg)积分法	63
2.4 最小二乘曲线拟合	66
2.4.1 引言	66
2.4.2 关联函数的选择和线性化	67
2.4.3 线性最小二乘法	69
2.4.4 非线性最小二乘法	97
第三章 代数方程(组)的数值解法	114
3.1 线性方程组的直接解法	114
3.1.1 高斯消去法	114
3.1.2 高斯主元素消去法	117
3.1.3 高斯—约当消去法及矩阵求逆	119
3.1.4 解三对角线方程组和三对角块方程组的追赶法	121
3.1.5 LU分解	130
3.1.6 平方根法	134
3.1.7 病态方程组和病态矩阵	137
3.2 线性方程组的迭代解法	142
3.2.1 雅可比迭代法	142
3.2.2 高斯—赛德尔迭代法	143
3.2.3 基本迭代法的收敛性分析	143
3.2.4 松弛迭代法(SOR迭代法)	146
3.3 非线性方程求根	147
3.3.1 二分法	150
3.3.2 迭代法	152
3.3.3 威格斯坦法(Wegstein法)	156
3.3.4 牛顿法	160
3.3.5 弦截法	164
3.3.6 抛物线法(Müller法)	168
3.4 非线性方程组数值解	172
3.4.1 引言	172
3.4.2 高斯—雅可比迭代法	172
3.4.3 高斯—赛德尔迭代法	173
3.4.4 松弛迭代法	173
3.4.5 威格斯坦法	176
3.4.6 牛顿—拉夫森法	178
习题	183
第四章 常微分方程数值解	187
4.1 引言	187
4.2 初值问题	188
4.2.1 尤拉法(Euler Methods)	188
4.2.2 龙格—库塔法(Runge-Kutta Methods)	198
4.2.3 线性多步法	205
4.2.4 方法的比较	216

4.2.5 一阶联立方程组与高阶方程	216	方程	291
4.2.6 刚性方程组	221	6.4.5 散度定理	292
4.3 边值问题	223	6.5 向量场的旋度	293
4.3.1 打靶法	224	6.5.1 向量场的环量	293
4.3.2 有限差分法	234	6.5.2 向量场的旋度	294
习题	240	6.5.3 旋度的运算性质	298
第五章 拉普拉斯变换	245	6.5.4 斯托克斯定理	298
5.1 定义和性质	245	6.6 梯度、散度、旋度在柱、球坐标系的表达式	301
5.1.1 定义	245	6.6.1 球坐标下梯度、散度、旋度及拉普拉斯算符表达式	301
5.1.2 拉氏变换的存在条件	245	6.6.2 柱坐标下梯度、散度、旋度及拉普拉斯算符表达式	303
5.1.3 性质	247	6.7 场论在化工中的应用	305
5.2 拉氏逆变换求解方法	255	6.7.1 三种常用的向量场	305
5.2.1 拉氏逆变换的复反演积分——梅林—傅里叶定理	256	6.7.2 流体运动方程	311
5.2.2 用部分分式法求拉氏逆变换	256	6.7.3 热传导方程	312
5.2.3 海维赛德 (Heaviside) 展开式	258	习题	313
5.2.4 卷积定理	261	第七章 偏微分方程与特殊函数	317
5.3 拉氏变换的应用	262	7.1 引言	317
5.3.1 求解常微分方程	262	7.2 二阶偏微分方程分类	318
5.3.2 求解线性差分方程	270	7.3 典型方程的建立	319
5.3.3 求解差分微分方程	272	7.3.1 波动方程	319
5.3.4 求解积分方程	274	7.3.2 热传导方程	322
习题	275	7.3.3 稳态方程	326
第六章 场论初步	279	7.4 定解条件和定解问题	327
6.1 数量场和向量场	279	7.4.1 初始条件	327
6.1.1 数量场	279	7.4.2 边界条件	327
6.1.2 向量场	279	7.4.3 定解问题的提法	330
6.2 向量的导数	280	7.5 线性迭加原理	331
6.2.1 向量对于一个纯量的导数	280	7.6 分离变量法	331
6.2.2 向量的求导公式	281	7.7 非齐次边界条件的处理	340
6.2.3 向量的偏导数	281	7.8 非齐次的泛定方程	344
6.3 数量场的梯度	283	7.9 特殊函数及其在分离变量法中的应用	347
6.3.1 数量场的等值面	283	7.9.1 贝塞尔方程及其解法	347
6.3.2 方向导数	283	7.9.2 贝塞尔函数	354
6.3.3 数量场的梯度	284	7.9.3 贝塞尔函数化工应用实例	361
6.3.4 梯度的运算性质	286	7.9.4 勒让德方程及其解法	367
6.4 向量场的散度	288	7.9.5 勒让德多项式	370
6.4.1 向量场的通量	288	7.9.6 勒让德函数化工应用实例	374
6.4.2 向量场的散度	289	7.10 拉普拉斯变换法	378
6.4.3 散度的运算性质	291	习题	381
6.4.4 散度的应用——流体的连续性		第八章 偏微分方程数值解	391

8.1 抛物型方程的差分解法	391	8.3.1 五点差分格式	415
8.1.1 显式格式	392	8.3.2 边界条件的处理	415
8.1.2 隐式格式	394	8.3.3 不规则边界条件	421
8.1.3 六点格式(Crank-Nicolson法)...	394	习题.....	422
8.1.4 边界条件	398	附录一 Γ 函数.....	425
8.1.5 联立方程组	401	附录二 拉普拉斯变换表.....	428
8.1.6 高阶近似	409	附录三 向量和矩阵的范数.....	430
8.2 双曲型方程差分格式	413	参考文献.....	433
8.3 椭圆型方程的差分解法	415		

第一章 绪 论

1.1 引 言

现代化学工程科技工作者无论从事化工新产品、新工艺的研究还是进行过程设计、自动控制或信息管理等工作都需要应用数学知识,而与计算机密切相关的数值方法则是其重要组成部分。当然化学工程师的兴趣不在于数学定理的严密论证,主要目的是运用现代数学计算工具解决工程研究开发中实际问题。具体地说希望解决这样几方面问题:

- (1) 建立化工系统的现实而合理的数学模型;
- (2) 选用适当的数学方法并开发相应的计算机程序求解数学模型;
- (3) 分析所求解的精确性和可靠性,解释模型解的物理意义;
- (4) 运用数学推导、演绎或过程的计算机静、动态模拟优化来指导并加速科研和过程开发进程。

由于化工领域涉及面广,过程复杂,进行数学处理需要涉及许多数学分支知识,包括各种方程的基础知识——线性、非线性代数方程,微分方程,差分方程,积分方程等;随机过程基础理论;数值分析及最优化方法等。更深入一步,近来泛函分析、拓扑学、图论等在化工系统分析中也得到了应用。即使是一般常见方程模型,往往由于维数大(变量多)、非线性强或者方程病态,给问题求解带来很大困难。近年来由于计算机更新换代,不断推出容量大、速度快各种档次机器,为解大题、难题提供了有利条件,同时随着计算技术发展,各种功能强、精度高、便于移植的通用数学包和化工计算专用软件包也得到了广泛应用。如从国外引进的化工流程模拟通用软件包 ASPEN PLUS, PROCESS等已在一些设计院得到应用。学会调用软件包可以省去编程、调试许多工作量。但是使用通用软件包也还必须具备数学方法基本原理一定的基础知识,否则可能发生偏差或谬误。有时调用通用数学包解方程时,需结合化工问题特点把软件包提供的程序打开作一些改进,譬如迭代过程中要逐次对混合物化学组成总和进行归一化处理,又如计算塔板上汽液相流率不允许出现负值要加以约束等。

本书在大学工科高等数学基础上重点介绍化学工程中最常用的若干数学方法。希望为化学工程师处理数学问题提供必要的基础知识。这里需要说明,本章以下讨论的数学模型方法只能作为入门介绍,因为建立数学模型不仅需要数学手段,更重要的是靠对过程机理和实践认识的深化水平,所以较复杂的专业数学模型研究有待专著解决。此外还需指出,本书对于各种数学方法讨论,立足于应用,简要地证明定理正确性,是为使读者在使用该理论时确信无疑,从数学论证严密性上看可能不一定完善。

1.2 数学模型方法

1.2.1 模型方法综述

化学工程的传统研究方法是以经验归纳为主,即运用实验模试手段探索系统变量间因果关系,通常采用因次分析和相似方法整理归纳数据。随着生产过程的大型化和自动化水

平不断提高,特别是涉及化学反应过程的复杂问题,因次分析和相似方法不能满足研究需要。例如研究一个多组分、多级反应精馏塔操作过程,系统包含有传热、传质、流体流动且伴有化学反应机制的复杂过程,许多变量(如塔板上温度、汽液组成、压力、汽液流率)之间呈现强非线性关系。要了解过程中浓度分布、温度分布、速度分布及其随时间变化规律,唯一有效的办法是利用计算机进行静、动态过程模拟。为此首先要将过程模型化,即把过程各变量间关系用数学语言加以描述。有了数学模型才得以进行过程的计算机模拟。因此建立实用的正确的数学模型是至关重要的。

根据建模方法不同,数学模型分为两大类,一类是由物理、化学机理推导得出的机理模型;另一类是根据观测实验数据归纳而得到的经验模型。当然也有介于两者之间的半经验半机理的混合模型。机理模型反映过程本质特性,因此适用范围较广泛。经验模型由于模型参数是在一定范围内实验数据归纳得出,因而不宜大幅度外推。在条件许可情况下,应尽可能考虑建立机理模型。不论建立哪一类模型,首先需要对复杂的实际过程,众多的影响因素进行分析,找出反映过程本质的若干变量间内在联系,也就是说对过程的物理模型进行必要的简化,才有可能运用数学语言描述过程。简化是过程模型化必不可少的重要环节。简化假设是否合理,模型求解结果是否可靠,则有待实践的检验。在满足工程精度要求前提下,模型应力求简单。

1.2.2 数学模型用途

数学模型方法对过程开发、过程设计、生产操作、优化控制及过程机理研究都有重要的实用意义。

(1) 过程开发、过程设计——在实验室小试基础上建立数学模型,进行计算机模拟计算拟合小试数据,以确认模型可靠性及必要精度。在此基础上,进一步在计算机上改变工艺条件、操作参数进行各种方案模拟比较,寻求最优设计方案、最佳操作条件等。这样不仅可以大大减少实验工作量,节省试验费用,而且可以缩短过程开发周期,并能较大幅度地提高从实验室小试到工业规模的放大倍数。

(2) 生产操作、优化控制——应用动态仿真数学模型可以模拟生产现场的开车、停车及事故处理各种工况。据此建立的模拟器可以进行操作工人培训练习。优化模拟计算还可提供技术改造方案,排除瓶颈环节扩大生产能力,降低能耗,建立优化控制方案提高经济效益。

(3) 机理研究——无论进行传热、传质、流体力学或反应动力学、热力学基础理论研究,都离不开实验数据处理或模型参数估值等工作。例如确定反应速率常数,活化能,相平衡模型参数等等。这些工作没有模型化方法是很难解决的。

1.2.3 数学模型分类

模型可以根据性质、特点从不同角度进行分类。有线性、非线性,确定性、随机性,连续性、离散性;稳态、非稳态、集中参数、分布参数等多种类型。线性、非线性之分是从模型方程结构来识别的,代数方程、微分方程、差分方程均有线性、非线性两种结构。线性方程满足迭加原理,从求解方法来看非线性各类方程均较线性方程困难得多。确定性模型中自变量与因变量具有确定的对应关系,随机模型则包含有随机变量。对于一个确定的输入,其输出(响应)不是一个确定的量值,而是一个概率分布。例如旋风分离器操作,流体粒子呈布朗运动,雷诺数 Re 很大时为湍流状态,管道内流道错综复杂,正向、返混、横向流线变化是随机性的,只能用统计规律进行描述。稳态模型不包含时间变量,非

稳态模型即考察过程随时间的动态变化规律。微分方程描述系统状态变量随自变量的连续变化,也就是连续性模型,差分方程则描述自变量在有限个节点处的函数状态,因此属于离散型模型。集中参数模型是指应变量不随空间坐标变化,如理想混合反应器只包含单一时间变量 t 的常微分方程,而分布参数模型系指包含时间、空间位置多个自变量构成的偏微分方程。

1.2.4 模型化方法的原则步骤

这里重点讨论机理模型的处理方法,经验模型在第二章数据处理中予以讨论。

(1) 理论基础——主要的理论依据是质量、能量和动量守恒定律。当然还包括反应动力学,化学平衡,相平衡等所有的物理、化学基本原理。当研究过程的动态行为时,则模型中包含有对时间的导数项。

(2) 简化假设——建模工作重要的第一步就是运用工程判断力去推断作出什么样的假设简化是合理的,必要的。所谓合理是说简化后的模型能够反映过程本质,满足应用要求;所谓必要是为了求解方便和可能。譬如说,一个包括各种因素以至微观细节非常严密的数学模型将会异常复杂,其实没有必要,并且也许不能求解。假设是对模型的人为限制,在评价模型模拟效果时要考虑简化假设的影响。

(3) 模型的数学一致性——对于多变量的复杂系统,模型方程建立之后,一定要检查一下方程的数目是否与自变量个数相等。或者说要确定那些是设计变量,那些是规定变量。总之要使系统的自由度为零。还要注意方程组中是否有相关方程。譬如建立了各组分物料衡算式后,又列出总物料衡算方程,后者就不是一个独立有效的方程,因为把各组分衡算式相加就可得出总物料平衡式。此外还需注意全部方程所有项的单位必须一致。

(4) 模型的求解——建立模型的时候,一定要考虑模型的可解性。解析求解方法虽然应用范围有限,但若有可能求得解析解,还是十分有利的,因为它给出系统变量的连续函数解,可以准确地分析变量间相互关系。由于化工问题的复杂性,更多的还是使用数值法求解,具体的在后面章节予以讨论。

(5) 模型解的验证——数学模型是对系统过程经过简化假设得到的物理模型的数学抽象,它反映过程本质特性,但毕竟是一种近似,不可避免地存在一定差异或偏离。模型的可靠性与精确度除了取决于建模假设偏离真实条件程度外,还依赖于基础理论(如各种真实气体状态方程都局限一定使用范围)和基础数据(如化工物性数据测定精度)的精度。所以模型模拟的结果必须用实验或生产现场数据来考核。假如存在一定差距,则需要修改模型或校验基础数据,以趋完善。

1.3 化工系统机理模型的建立

1.3.1 利用基本方程建立简单模型

1.3.1.1 连续性方程

总连续性方程也即总质量衡算方程

$$(\text{进入系统的质量流率}) - (\text{离开系统的质量流率}) = (\text{系统内质量积累速率}) \quad (1-1)$$

如图(1-1)示理想混合槽某混合液密度为 $\rho_0(t)$ [kg/m³],以流率 $F_0(t)$ [m³/s]输入槽内。槽内液体体积为 $V(t)$ [m³],密度为 $\rho(t)$ [kg/m³]。从槽流出速率为 $F(t)$ [m³/s]。假设槽内理想混合,故流出液密度亦为 $\rho(t)$ [kg/m³]。对整个槽列出总物料衡算式为

$$F_0(t)\rho_0(t) - F(t)\rho(t) = \frac{d}{dt}[\rho(t)V(t)] \quad (1-2)$$

假如要描述带反应的系统中第 i 组分的质量衡算, 则组分的连续性方程可写为

$$\begin{aligned} & (i \text{ 组分进入系统的质量流率}) - (i \text{ 组分离开系统的质量流率}) + \\ & (i \text{ 组分的质量生成速率}) = (i \text{ 组分在系统内的积累速率}) \end{aligned} \quad (1-3)$$

如图 (1-2) 示CSTR连续均混反应器中组分 A 发生不可逆反应, 反应速率为 $k[1/s]$, 生成物为 B

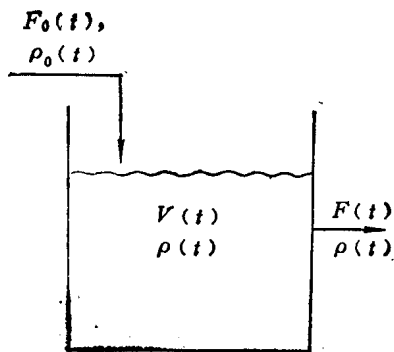
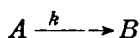


图 1-1 理想混合槽

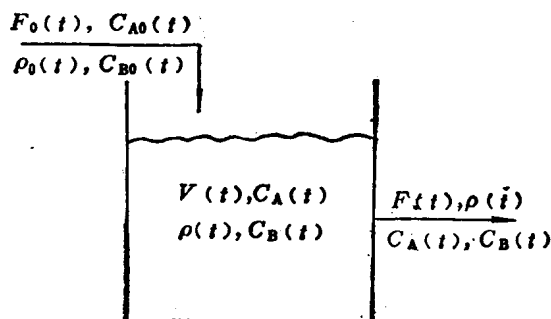


图 1-2 连续均混反应器

进料中 A 组分浓度为 $C_{A0}(t)$ $[\text{mol}/\text{m}^3]$, 反应器中 A 组分浓度为 $C_A(t)$ $[\text{mol}/\text{m}^3]$ 。假定反应是一级反应, A 组分消耗速率正比于 $C_A(t)$, 因为 A 是消耗物, 应加个负号, 即

$$A \text{ 组分生成速率} = -V(t)kC_A(t)$$

按 (1-3) 式列出组分 A 质量衡算式有

$$F_0(t)C_{A0}(t) - F(t)C_A(t) - V(t)kC_A(t) = \frac{d}{dt}[V(t)C_A(t)] \quad (1-4)$$

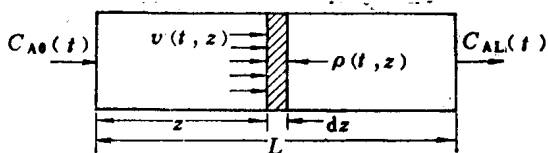


图 1-3 管式反应器

图(1-3)为一管式反应器, 管内流动为湍流, 因此可假设为活塞流状态, 即流体在圆管径向没有速度、密度和浓度梯度。管内发生与图1-2连续均混反应器中同样化学反应。流体以速度 $v(t, z)$ $[\text{m}/\text{s}]$ 沿 z 轴方向流动, 管长为 L $[\text{m}]$ 。在坐标 z 处取一长度为 dz 的微元段, 管截面积为 S $[\text{m}^2]$ 规定在 $z = 0$ 处

进料中 A 组分浓度为 $C_A(t, 0) = C_{A0}(t)$, 在出口处 ($z = L$) A 组分浓度为 $C_A(t, L) = C_{AL}(t)$ 。为了对微元段 dz 列出反应物 A 的连续性方程, 分析 (1-3) 式中每一项。这里流入项包括两部分——容积流率和扩散流率。因为轴向有浓度梯度, 所以存在轴向扩散。一般地扩散流率比起容积流率小许多, 但为了看一下扩散对模型的影响, 还是把它考虑进去。记 A 组分扩散通量为 N_A (单位时间单位面积上通过的 A 组分的摩尔数), 它由菲克定律确定

$$N_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial z} [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)] \quad (1-5)$$

式中 D_A 是扩散系数,它由分子扩散和涡流扩散确定,单位是 $[m^2/s]$ 。负号是因为扩散沿浓度梯度的反方向进行,即由高浓度向低浓度扩散。 A 组分流入界面 Z 的摩尔流率=容积流率+扩散流率

$$=v_zSC_A + SN_A$$

A 组分从界面 $(z + dz)$ 流出的摩尔流率 $=v_zSC_A + SN_A + \frac{\partial}{\partial z}(v_zSC_A + SN_A)dz$

A 组分在微元内生成速率 $= -kC_ASdz$ (一级反应)

A 组分在微元内积累速率 $= \frac{\partial}{\partial t}(SdzC_A)$

由(1-3)式列出 A 组分质量衡算式,经化简后得

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}(v_zC_A + N_A) - kC_A \quad (1-6)$$

再将(1-5)式代入(1-6)式,则得

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z}(v_zC_A) + kC_A = \frac{\partial}{\partial z}\left(D_A \frac{\partial C_A}{\partial z}\right) \quad (1-7)$$

方程中各项单位都是 $[mol/(s \cdot m^3)]$ 。从左到右各项分别表征动态项、对流项、反应项和扩散项。

1.3.1.2 能量方程

热力学第一定律提出了能量守恒原理。其普遍表达式为

$$\begin{aligned} & \left(\begin{array}{l} \text{由输送和扩散而进} \\ \text{入系统的内能、动} \\ \text{能和位能通量} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{由输送和扩散而离开} \\ \text{系统的内能、动能和} \\ \text{位能通量} \end{array} \right) + \\ & \left(\begin{array}{l} \text{由传导、辐射} \\ \text{及反应加给系} \\ \text{统的热量通量} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{系统对外} \\ \text{做功} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{系统的内能、} \\ \text{动能和位能的} \\ \text{变化} \end{array} \right) \end{aligned} \quad (1-8)$$

在大多数化工系统中,能量方程一般地简化为焓的衡算式。下面举例来说明。

在图1-2中的连续均混反应器内装上冷却蛇管,以移除反应放出的热量, $\lambda[J/mol]$ 。规定放热反应时 $\lambda < 0$,吸热反应 $\lambda > 0$,反应生成热的速率是 A 组分消耗的速率与 λ 的乘积加负号

$$Q_G = -\lambda VC_A k \quad [J/s] \quad (1-9)$$

冷却蛇管带走热量的速率为 $-Q[J/s]$ 。进料温度为 $T_0[K]$,反应器内温度为 $T[K]$,对此系统列出能量守恒通式为

$$\begin{aligned} & F_0\rho_0(U_0 + K_0 + \phi_0) - F\rho(U + K + \phi) + (Q_G + Q) - (W + FP - F_0P_0) \\ & = \frac{d}{dt}[(U + K + \phi)V\rho] \end{aligned} \quad (1-10)$$

式中 U ——内能, $[J/kg]$

K ——动能, $[J/kg]$

ϕ ——位能, $[J/kg]$

W ——系统所作轴功率, $[J/s], [N \cdot m/s]$

P ——压力, $[Pa], [N/m^2]$

实际上,此系统不存在轴功,故 $W = 0$ 。设入口流速不大,则动能项可以忽略不计。如入、

出口高度相差不多, 则位能项也很小, 可以不计。于是式 (1-10) 可简化为

$$\frac{d(\rho V U)}{dt} = F_0 \rho_0 (U_0 + P_0 v_0) - F \rho (U + P v) + Q - \lambda V C_A k \quad (1-11)$$

其中 v 是比容 [m^3/kg], 它是密度的倒数。焓 H (汽相) 或 h (液相) 定义为

$$H \text{ 或 } h = U + P v$$

代入 (1-11), 得

$$\frac{d}{dt} (\rho V U) = F_0 \rho_0 h_0 - F \rho h + Q - \lambda V C_A k \quad (1-12)$$

一般情况下, $P v$ 项比起系统内能来小得多, 可以忽略不计, 于是可以用系统焓的时间变化率来代替系统内能的时间变化率。

$$\frac{d}{dt} (\rho V h) = F_0 \rho_0 h_0 - F \rho h + Q - \lambda V k C_A \quad (1-13)$$

焓是组成、压力和温度的函数, 但主要是温度的函数, 根据热力学定义, 定压比热和定容比热为

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1-14)$$

为了说明能量方程主要受温度影响, 进一步假设液体焓可表为平均定压比热 c_p [$\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$] 与绝对温度 T [K] 的乘积, c_p 为常数。即 $h = c_p T$, 内能也应是温度、组成和压力的函数, 为了简化起见, 再设液体密度是常量, 于是 $c_p = c_v$, 而 $U = c_p T$ 。把简化假设代入 (1-13) 式, 得

$$\rho c_p \frac{d}{dt} (V T) = \rho c_p (F_0 T_0 - F T) + Q - \lambda V k C_A \quad (1-15)$$

1.3.1.3 运动方程

由物理学知道, 牛顿第二运动定律为

$$F = M a$$

式中 F ——力, [N], [$\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2$] (1-16)

M ——质量, [kg]

a ——加速度, [m/s^2]

假如系统质量是随时间变化的, 则牛顿第二定律更一般的形式为

$$\frac{d(M v_i)}{dt} = \sum_{j=1}^N F_{ij} \quad (1-17)$$

式中 v_i ——在 i 方向上的速度, [m/s]

F_{ij} ——作用在 i 方向上的第 j 个力

(1-17) 式表明在 i 方向上动量 ($M v_i$) 的变化率等于 i 方向上作用的合力 ($\sum F_{ij}$)。因此式 (1-17) 是一个动量守恒方程式。以直角坐标系为例, X 、 Y 、 Z 方向可以分别列出三个动量衡算式。所以对于一个系统来说, 完整的数学模型可以有三个运动方程, 一个总质量衡算方程, 一个能量方程和总组分数减一个组分质量衡算式。三个运动方程可以用一个向量方程表示 (在第六章将作详细讨论)。

讨论不可压缩的牛顿型液体在圆管内层流流动问题。所谓牛顿型流体, 即是说液体内的剪切力 (相邻液层间一层对另一层液体的阻力) 正比于剪切速率或速度梯度

$$\tau_{rz} = -\mu \frac{\partial v_z}{\partial r} \quad (1-18)$$

式中 τ_{rz} ——作用在 z 方向上并垂直于半径 r 的剪应力, [Pa], [N/m²]

v_z —— z 方向流速, [m/s]

$\partial v_z / \partial r$ —— v_z 在 r 方向上的速度梯度, 又称剪切速率, [1/s]

μ ——液体的粘度, [N·s/m²]

在圆管中取一微小的环形作为系统, 如图1-4示, 图中只画出半个环形。由于液体不可压缩, 因此没有径向流动, 即 $v_r = 0$ 。这个系统对 z 轴是对称的, 即在某个管截面上, 运动状态只是 r 的函数, 与转角 φ 无关。因此在柱坐标系下, 只需取两个坐标方向—— r 坐标和 z 坐标。

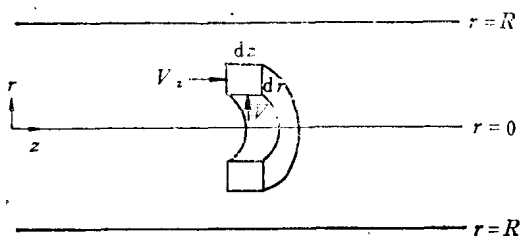


图 1-4 圆管中层流流动

在 z 方向作用于微元的诸力有

作用在 r 表面 (环内表面) 上的剪切力

$$= \tau_{rz}(2\pi r dz),$$

作用在 z 表面 (环的左端面) 上的压力 $= (2\pi r dr) P$

作用在 $r + dr$ 表面 (环外表面) 上的剪切力 $= 2\pi r dz \tau_{r,z} + \frac{\partial}{\partial r} (2\pi r dz \tau_{r,z}) dr$

作用在 $z + dz$ 表面 (环的右端面) 上的压力 $= 2\pi r dr P + \frac{\partial}{\partial z} (2\pi r dr P) dz$

动量的变化率 $= \frac{\partial}{\partial t} (2\pi r dr dz \rho v_z)$

将以上各项代入 (1-17) 式, 化简得

$$r\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rz}) + r \frac{\partial P}{\partial z} = 0 \quad (1-19)$$

如果沿管长压降是均匀的, 则 $\frac{\partial P}{\partial z}$ 可用 $\Delta P/L$ 定值代替, 并把式 (1-18) 代入 (1-19), 得

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = \frac{\mu}{\rho} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) - \frac{\Delta P}{\rho L} \quad (1-20)$$

1.3.1.4 传递方程

上述过程中用到了确定能量、质量和动量传递的大部分定律。这些传递定律都有类似结构: 一个通量 (每单位面积上的传递速率) 正比于一个推动力 (温度梯度、浓度梯度、速度梯度)。比例常数是系统的某种物理性质 (如导热系数、扩散系数或粘度)。对于分子级传递, 这些定律为熟知的傅里叶定律、菲克定律和牛顿定律。至于宏观形式的传递关系式也与其相似, 只是推动力是两部分宏观性质之差 (温差、浓差、速度差), 比例常数是总传递系数。简要地归纳一下列于表1-1。

建立化工系统数学模型时, 除用到上述四类方程外, 还常需用到状态方程、相平衡方

表 1-1 传递定律

物理量	热量	质量	动量
通量	q	N_A	τ_{rz}
〔单位〕	$[\text{J}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)]$	$[\text{mol}/\text{m}^3]$	$[\text{N}/\text{m}^2]$
分子级推动力	$\partial T/\partial z$	$\partial C_A/\partial z$	$\partial v_z/\partial r$
〔单位〕	$[\text{K}/\text{m}]$	$[\text{mol}/\text{m}^3]$	$[\text{1}/\text{s}]$
定律	傅里叶	菲克	牛顿
性质	导热系数 K_T	扩散系数 D_A	粘度 μ
〔单位〕	$[\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}]$	$[\text{m}^2/\text{s}]$	$[\text{Pa} \cdot \text{s}]$
总推动力	ΔT	ΔC_A	ΔP
〔单位〕	$[\text{K}]$	$[\text{mol}/\text{m}^3]$	$[\text{N}/\text{m}^2]$
关系式	$q = h_T \Delta T$	$N_A = h_L \Delta C_A$	$f = \frac{D \Delta P / L}{2 \rho V^2}$

注: f 为范宁摩擦系数, D 为管径(m), V 为流速(m/s), L 为管长(m)。

程以及反应动力学方程等。这里就不一一列举了, 需要用到时可查阅有关专著。

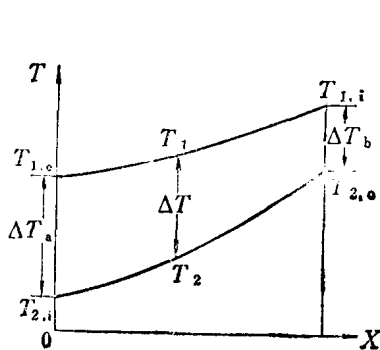
1.3.2 化工系统数学模型举例

例 1 套管换热器传热过程模型

图 1-5(a) 为一套管换热器示意图。这是一个热量传递过程模型, 根据不同的简化假设, 可以建立不同形式的数学模型。下面分三种情况加以讨论。

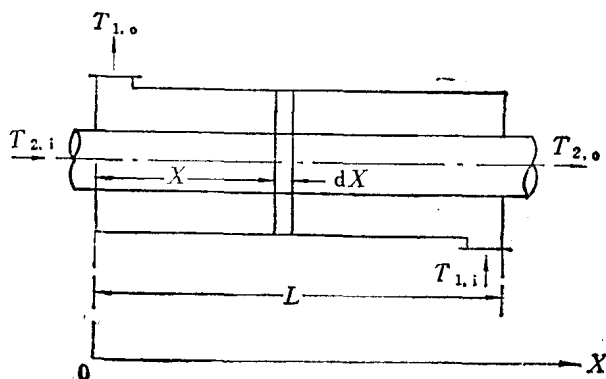
(1) 宏观代数模型

最简单的模型是假设传热为均匀的稳态过程。外管中的热流体 1 与内管的冷流体 2 通过内管管壁传热。传热的推动力是两流体间的温度差。热阻取决于间壁两侧的对流传热系数 α_1 、 α_2 , 以及管壁材料的导热系数 K 。为使问题简化, 考虑一个综合影响的总传热系数



(a)

图 1-5(a) 套管换热器



(b)

图 1-5(b) 两流体沿管长温度差分布

数 h_T , 于是管壁两侧流体间的总传热速率可表为

$$Q = h_T A_m (T_1 - T_2) \quad (1-21)$$

式中 Q ——总传热速率, $[\text{J}/\text{s}]$

$T_1 - T_2$ ——热、冷流体温度差, $[\text{K}]$

A_m ——管壁平均传热面积, $[\text{m}^2]$