

GAODENGXUEXIAOJIAOCAI

高等学校教材



化工原理

(第二版) 下册

谭天恩 麦本熙 丁惠华 编著

化学工业出版社

高 等 学 校 教 材

化 工 原 理

(第 二 版)

下 册

谭天恩 麦本熙 丁惠华 编著

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

化工原理 下册/谭天恩等编著. -2 版. -北京:化学工业出版社,1998
高等学校教材
ISBN 7-5025-2035-X

I. 化… II. 谭… III. 化工原理-高等学校-教材 IV. T
Q02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 21477 号

高等学校教材
化 工 原 理
(第二版)
下 册

谭天恩 麦本熙 丁惠华 编著
责任编辑:何 丽
责任校对:陈 静
封面设计:宫 历

*

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)
新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市东柳装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 17 字数 423 千字
1998 年 3 月第 2 版 1998 年 3 月北京第 1 次印刷
印 数:1-10100
ISBN 7-5025-2035-X/G · 597
定 价:19.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

下册目录

第八章 传质过程导论

第一节 概述	1
8-1 化工生产中的传质过程	1
8-2 相组成的表示法	2
第二节 扩散原理	5
8-3 基本概念和费克定律	5
8-4 一维稳态分子扩散	6
8-5 扩散系数	9
8-6 湍流流体中的扩散	12
第三节 质量、热量、动量传递之间的联系	14
8-7 三种传递间的类比	14
第四节 传质设备简介	16
8-8 填料塔和板式塔	17
重要符号表	18
主要参考读物	19
习题	19

第九章 吸 收

第一节 概述	20
9-1 工业生产中的吸收过程	20
9-2 吸收的流程和溶剂	21
第二节 有关吸收的基本理论	23
9-3 气体在液体中的溶解度	23
9-4 传质速率方程	26
第三节 吸收(或脱吸)塔的计算	31
9-5 物料衡算	32
9-6 填料层高度, (一)对低浓气体的计算	35
9-7 传质单元	43
9-8 吸收塔的操作型问题	46
9-9 填料层高度, (二)对高浓气体的计算	49
9-10 塔板数	52
9-11 脱吸(解吸)	54
第四节 其他类型吸收	57
9-12 多组分吸收	57
9-13 化学吸收	58
9-14 非等温吸收	59
第五节 传质系数和传质理论	62

9-15 传质系数关联式	62
9-16 传质理论概况	67
重要符号表	69
主要参考读物	71
习题	71
附录一 若干气体在水中的亨利系数 E	74
附录二 氨在水中的溶解度	74

第十章 蒸 馏

10-1 概述	75
第一节 二元物系的汽液平衡	75
10-2 理想溶液	75
10-3 挥发度和相对挥发度	78
10-4 非理想溶液	80
第二节 蒸馏方式	82
10-5 简单蒸馏	82
10-6 平衡蒸馏	84
10-7 平衡级蒸馏和精馏原理	86
第三节 二元连续精馏的分析和计算	88
10-8 全塔物料衡算	88
10-9 精馏段的分析及其图解法	89
10-10 提馏段的分析和进料状况的影响	91
10-11 理论塔板数	95
10-12 实际塔板数、塔板效率	99
10-13 填料精馏塔的填料层高度	100
10-14 精馏装置的热量衡算	101
10-15 回流比的影响及其选择	103
10-16 理论板数的捷算法	105
10-17 精馏塔的操作型问题	108
第四节 其他蒸馏方式	111
10-18 水蒸气蒸馏	111
10-19 间歇蒸馏	114
10-20 恒沸蒸馏和萃取蒸馏	117
第五节 多元蒸馏	120
10-21 基本概念	120
10-22 多元物系的汽液平衡	121
10-23 多元蒸馏的物料衡算	124
10-24 捷算法求理论塔板数	126
重要符号表	128
主要参考读物	129
参考文献	129
习题	129

第十一章 气液传质设备

第一节 板式塔	133
---------	-----

11-1 板式塔的主要类型结构与特点	133
11-2 板式塔的水力学性能	136
11-3 设计要领	145
11-4 板效率	153
第二节 填料塔	156
11-5 填料塔与塔填料	156
11-6 填料塔的水力学性能与传质性能	160
11-7 气液传质设备的比较与选用	167
重要符号表	168
主要参考读物	170
参考文献	170
习题	170

第十二章 萃 取

12-1 概述	172
第一节 萃取的基本概念	172
12-2 三角形相图	173
12-3 三角形相图在单级萃取中的应用	177
12-4 萃取剂的选择	179
第二节 萃取操作的流程和计算	180
12-5 单级萃取	180
12-6 多级错流萃取	181
12-7 多级逆流萃取	184
12-8 连续接触逆流萃取	188
12-9 回流萃取,双溶质的萃取	190
第三节 萃取设备	191
12-10 混合-澄清槽	191
12-11 重力流动的萃取塔	192
12-12 输入机械能量的萃取塔	193
12-13 离心萃取机	196
12-14 萃取设备的选用	197
重要符号表	198
主要参考读物	199
参考文献	199
习题	199

第十三章 干燥(附:气体的增湿和减湿)

13-1 概述	201
第一节 湿空气的性质及湿度图	201
13-2 湿空气的性质	201
13-3 空气湿度图	207
13-4 湿度图的用法	209
第二节 干燥器的物料衡算及热量衡算	210

13-5	空气干燥器的操作原理	210
13-6	空气干燥器的物料衡算	210
13-7	空气干燥器的热量衡算	211
13-8	干燥过程的计算及图示	214
第三节	干燥速度和干燥时间	217
13-9	水分在空气与物料间的平衡关系	217
13-10	恒定干燥条件下的干燥速度	219
13-11	恒定干燥条件下恒速阶段干燥时间的计算	224
13-12	恒定干燥条件下,降速阶段干燥时间的计算	226
13-13	不同干燥条件下的干燥速度	228
第四节	干燥器	231
13-14	干燥器的分类	231
13-15	盘架式干燥器	232
13-16	间歇式减压干燥器	235
13-17	洞道式干燥器	236
13-18	回转式干燥器	236
13-19	气流干燥器	237
13-20	沸腾床干燥器	238
13-21	喷雾干燥器	240
13-22	滚筒式干燥器	241
13-23	减压滚筒式干燥器	242
第五节	气体的增湿与减湿	242
13-24	增湿和减湿过程的机理	242
13-25	增湿器和减湿器	243
13-26	凉水塔高度的计算	245
重要符号表		248
主要参考读物		249
习题		249

第十四章 固体流态化

14-1	固体流态化现象	252
14-2	流化床的水力学特性	255
14-3	流化床中的传热与传质	261
重要符号表		263
主要参考读物		264
习题		264

第八章 传质过程导论

第一节 概 述

8-1 化工生产中的传质过程

在第三章中已介绍了多相物系的分离法,现在进一步讨论均相物系的分离(包括提纯、回收等)。这类单元操作通常基于物质由一个相到另一个相的转移。例如,在分离气体混合物时,可以用选定的溶剂进行吸收(如分离氨和空气,用水吸收),使溶质气体(氨)由气相转移到液相,使其与不溶气体(空气)分离;又如生活中在煎中药时,可溶性药理成分由固体中转移到液相等。物质在相际的转移属于物质传递过程(简称传质过程),这类以相际传质为特征的单元操作在化工生产中应用甚广,现将常见的几种简单介绍如下。

1. 吸收——物质由气相转入液相,图8-1(a)示出两相界面附近的传质情况,其中以A代表在相间传递的物质即溶质(上述例中的氨),B代表惰性气体(空气),S代表溶剂(水),加号“+”表示这一个相是哪些物质的混合物。吸收的逆过程是脱吸,也在图8-1(a)中示意。

2. 气体的减湿——当饱和水蒸气与冷水接触时,水蒸气将从气相转入液相(发生冷凝)。由于液相是水,传质只在气相进行,如图8-1(b)所示。减湿可以看成是吸收的一种特殊情况,其逆过程是增湿。

3. 液-液萃取(亦简称萃取)——溶质由一液相转入另一液相,如图8-1(c)所示,其逆过程仍然是萃取。

4. 固-液萃取(简称浸渍或浸取)——溶质由固相转入液相,如图8-1(d)所示(虚线表示溶质可能从固相的表面或内部转入液相)。由于固体混合物一般是多相系,故浸渍常属多相系的分离。

5. 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,如图8-1(e)所

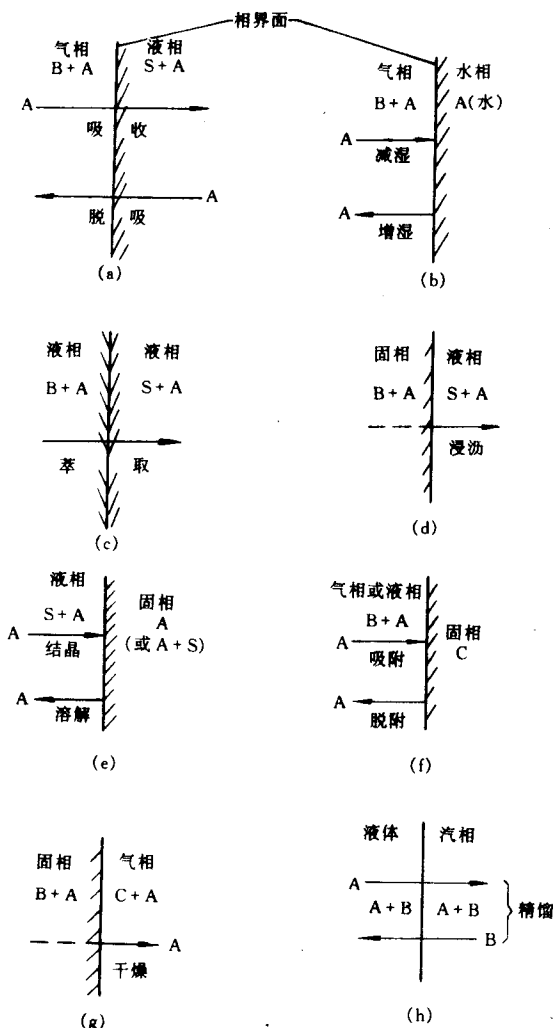


图8-1 几种相际传质过程的示意图

示。其逆过程为溶解(溶解与漫沥的差别是后一过程中溶质与很多不溶性杂质混在一起)。

6. 吸附——物质由气相或液相趋附于固体表面(主要是多孔性固体的内表面),如图 8-1(f)所示。其逆过程为脱附。

7. 干燥——液体(通常是水)经过汽化,从固体的表面或内部转入气相,如图 8-1(g)所示。

8. 精馏——不同物质在汽液两相间的相互转移,二元精馏时易挥发组分 A 由液相转入汽相,同时难挥发组分 B 由汽相转入液相,如图 8-1(h)所示。

上述单元操作中也有少数其目的不是为了分离,而是一种混合,如增湿、溶解。

相际传质是一类复杂的过程。以吸收为例,溶质首先在气相中朝向气液相界面扩散(传质推动力是气相主体与界面间的浓度差),继而穿过相界面,再由界面向液相主体扩散(推动力是液相界面与主体中的浓度差)。这一过程与换热器中两流体通过间壁的传热(5-7 项)颇为类似,但比传热更为复杂,首先在于过程最终的平衡状态。参与传热的两流体间,最终的热平衡是各处温度皆相等;但相际传质最终达到的相平衡,在每一相内虽然浓度相等,但在两相之间浓度却一般不等。例如,含氨气体与水达成相平衡时,氨在液相中的浓度通常比气相中大得多(参看例 8-1)。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,传热时温度的单位颇为单纯(K 或 $^{\circ}\text{C}$);而传质时,浓度或组成的常用单位则有多种,这一问题将叙述如下。

8-2 相组成的表示法

对于混合物,一个相的组成可以用多种方法表示,常用的有下列几种。

1. 质量分率和摩尔分率

工业上最常用的组成表示法是某组分的质量占总质量的分率或百分率,对含组分 A、B、C、……的均相混合物有:

$$w_A = \frac{m_A}{m}, w_B = \frac{m_B}{m}, w_C = \frac{m_C}{m}, \dots$$

式中 w_A, w_B, w_C ——组分 A、B、C 的质量分率;

m_A, m_B, m_C ——组分 A、B、C 的质量;

m ——总质量。

$$m = m_A + m_B + m_C + \dots$$

将上式两边除以 m , 得:

$$1 = w_A + w_B + w_C + \dots$$

即各组分的质量分率之和等于 1。对最简单的双组分物系,任一组分的质量分率为 w , 另一组分的即为 $(1-w)$, 可省去下标 A、B。

传质机理与各组分的分子相对数目(摩尔数或千摩数)关系密切,故常需用到摩尔分率:

$$x_A = \frac{n_A}{n}, x_B = \frac{n_B}{n}, x_C = \frac{n_C}{n}, \dots$$

式中 x_A, x_B, x_C ——组分 A、B、C 的摩尔分率;

n_A, n_B, n_C ——组分 A、B、C 的摩尔数。

$$n = n_A + n_B + n_C + \dots$$

同理,各摩尔分率之和亦为 1

$$x_A + x_B + x_C + \dots = 1$$

对于双组分物系,可用两摩尔分率之一表示而省去下标,记为 x ,另一为 $(1-x)$ 。

另一相中的摩尔分率可用 $y_A, y_B, y_C, \dots$ 代表。当物系中有气(汽)相时,习惯上用 y 表示气相的摩尔分率。

质量分率和摩尔分率可相互换算如下:

因

$$n_A = \frac{m_A}{M_{tA}} = \frac{w_A m}{M_{tA}}, n_B = \frac{w_B m}{M_{tB}}, \dots$$

$$n = \frac{w_A m}{M_{tA}} + \frac{w_B m}{M_{tB}} + \dots = m \sum_i \frac{w_i}{M_{ti}} \quad (i = A, B, C, \dots)$$

故

$$x_A = \frac{n_A}{n} = \frac{w_A m}{M_{tA}} / m \sum_i \frac{w_i}{M_{ti}} = \frac{w_A}{M_{tA}} / \sum_i \frac{w_i}{M_{ti}} \quad (8-1)$$

式中 $M_{tA}, M_{tB}, \dots$ ——组分 A、B、……的相对分子质量。

又

$$m_A = n_A M_{tA} = x_A n M_{tA}, m_B = x_B n M_{tB}, \dots$$

故

$$w_A = x_A n M_{tA} / \sum_i x_i n M_{ti} = x_A M_{tA} / \sum_i x_i M_{ti} \quad (8-2)$$

2. 质量比和摩尔比

有时也用一个组分对另一组分的质量比或摩尔比代表组成,较常见于双组分物系。

质量比:

$$\bar{w} = m_A / m_B$$

摩尔比:

$$X = n_A / n_B$$

它们与上述两种组成表示法的关系如下(对双组分物系):

$$\bar{w} = \frac{m_A}{m} / \frac{m_B}{m} = w_A / w_B = w / (1-w) \quad (8-3)$$

$$w = \bar{w} / (1 + \bar{w}) \quad (8-3a)$$

$$X = x / (1-x) \quad (8-4)$$

$$x = X / (1+X) \quad (8-4a)$$

3. 浓度

以上各组成表示法也广义地称为浓度,但严格说来,浓度的定义是单位体积中的物质量,物质量可用质量或摩尔(千摩)数来表示。

质量浓度:

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

摩尔浓度:

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

式中 V ——均相混合物的体积, m^3 。

现讨论浓度与其他组成表示法的换算。由于均相混合物的密度 ρ 即为各组分质量浓度(体积与混合物相等)的总和:

$$\rho = C_A + C_B + \dots = \sum_i C_i \quad (i = A, B, \dots)$$

故质量浓度:

$$C_A = \frac{m_A}{V} = \frac{a_A m}{V} = w_A \rho \quad (8-5a)$$

同理,摩尔浓度:

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{x_A n}{V} = x_A C \quad (8-5)$$

式中 $c = \frac{n}{V}$ ——混合物的总摩尔浓度, kmol/m^3 。

对于气体混合物来说,若某一组分 A 的分压为 p_A (单位 Pa),在总压 p 不太高(如 1MPa 以内)时,可由理想气体定律计算其摩尔浓度:

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT} \quad (8-6)$$

式中 V, T ——气体混合物的体积(m^3)和温度(K);

R ——通用气体常数, $R=8314 \text{ J}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ 。

又其质量浓度为:

$$c_A = \frac{m_A}{V} = \frac{M_{rA} n_A}{V} = \frac{M_{rA} p_A}{RT} \quad (8-6a)$$

故实际也常用分压来表示气相的组成。

气体混合物的总摩尔浓度为:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

与式(8-6)相除,可知摩尔分率与分压分率相等(即分压定律):

$$y_A = \frac{n_A}{n} = \frac{p_A}{p} \quad (8-7)$$

气体混合物的摩尔比可用分压比表达如下:

$$Y = \frac{n_A}{n_B} = \frac{p_A}{p_B} \quad (8-8)$$

而质量比可表达为:

$$\bar{w} = \frac{m_A}{m_B} = \frac{n_A M_{rA}}{n_B M_{rB}} = \frac{p_A M_{rA}}{p_B M_{rB}} \quad (8-8a)$$

我国已规定统一实行基于 SI 单位的法定计量单位,但在阅读文献时会遇到其他单位。现将气体常数 R 的某些单位和对应值列入表 8-1,恰当地选用,可减少单位换算的工作量。

表 8-1 应用不同单位时的通用气体常数 R

压 力	体 积	物 质 量	通用气体常数 R	
Pa(N/m^2)	m^3	kmol	8314	$\text{J}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
kPa	m^3	kmol	8314	$\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
kgf/m^2	m^3	kmol	848	$\text{kgf} \cdot \text{m}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
kgf/cm^2	m^3	kmol	0.0848	$\text{kgf} \cdot \text{m}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
atm	m^3	kmol	0.08206	$\text{atm} \cdot \text{m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
mmHg	m^3	kmol	62.36	$\text{mmHg} \cdot \text{m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
atm	L	mol	0.08206	$\text{atm} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$
kPa	m^3	kg	$8.314/M_r$	$\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$

注: M_r 代表气体的相对分子质量。

例 8-1 实验测得在总压 101.3 kPa 及温度 20°C 下, 100 g 水中含氨 1 g 时, 液面上氨的平衡分压为 800 kPa。求气、液两相的组成皆以摩尔浓度表示时的相平衡关系。

解: 氨在气相的摩尔浓度 c_{AG} 按式 8-6 计算, 其中分压单位为 Pa, 得

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

氨在液相的摩尔浓度 c_{AL} 计算如下: 100 g 水含氨 1 g, 共 101 g 稀氨水; 由于氨水很稀, 可设其密度与水相同, 即: $\rho = 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$; 其体积为 $101/1000 = 0.101 \text{ m}^3$; 而其中氨的千摩尔数为 $1/17$,

故

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

结果表明, 以上物系的相平衡关系中, 液相的摩尔浓度要比气相大一千倍以上。

第二节 扩散原理

8-3 基本概念和费克定律

图 8-1 示出的相际传质概念, 表明其基础是均相流体中的传质(流体主体到相界面或相反)。当流体为静止或作平行于相界面(垂直于传质方向)的层流流动时, 传质只能靠分子运动所引起的扩散——分子扩散, 现以双组分气体为例作说明。按分子运动论, 气体中各组分的分子都处于不停的运动状态, 分子在运动中相互碰撞, 同时改变其速度的方向和大小。如图 8-2 所示, 由于这种杂乱的分子运动, 组分 A 的某个分子将通过另一组分 B(也称为“介质”)的分子群, 由(I)处移动到(II)处; 同理, (II)处的 A 分子也会移动到(I)处。若各处 A 的浓度均等, 上述两扩散量将相等, 没有净的传质。若 A 在(I)处的浓度较(II)处为高, 则由(I)处移到(II)处的 A 分子较(II)处移到(I)处的为多, 造成组分 A 由(I)处至(II)处的净传质, 直到浓度均匀(达均相平衡)时为止。

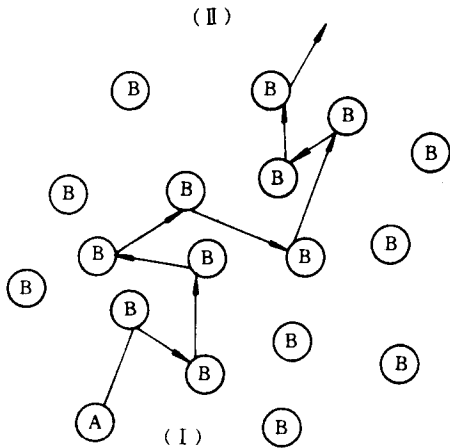


图 8-2 分子扩散示意图

传质中的分子扩散类似于传热中的热传导, 扩散速率的规律也类似于导热, 即与浓度梯度成正比。对于双组分物系在稳态下可表达为:

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (8-9)$$

式中 c_A ——组分 A 的浓度, kmol/m^3 ;

$\frac{dc_A}{dz}$ ——组分 A 的浓度梯度(沿浓度增大方向为正向), kmol/m^4 ;

J_A ——组分 A 的扩散通量, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 其方向与浓度梯度相反, 故在式右边加一负号;

D_{AB} ——比例系数, 称为组分 A 在介质 B 中的扩散系数, m^2/s 。

这一规律是 1855 年由菲克(Fick)在实验的基础上提出的, 称为菲克定律。对于气体, 也常用分压梯度的形式表示, 将式(8-6) ($c_A = p_A/RT$) 代入式(8-9), 若沿 z 向无温度变化, 可得:

$$J_A = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_A}{dz} \quad (8-10)$$

应注意的是分子扩散与导热也有重要的区别, 前者较复杂之处在于: 当一个个分子沿扩散方向移去后, 留下相应的空位, 需由其他分子填补, 而后者则没有这种问题。在式(8-9)或(8-10)中对 J_A 的定义是通过“分子对称”的截面, 既有一个 A 分子通过这种截面, 就有一个 B 分子反方向通过同一截面, 填补原 A 分子的空位。为满足“分子对称”的条件, 这种截面在空间可能是固定的(见 8-4 项), 也可能是移动的(见 8-5 项), 显然前者较为简单, 现作如下说明。

设如图 8-3 所示, 气体 A、B 的混合物分盛在容器 I、II 中, 其间以接管相连, 各处的总压 p 和温度 T 皆相等。容器 I 中 A 的分压 p_{A1} 较容器 II 中的 p_{A2} 为大, 故 A 将通过接管向右扩散,

同时 B 亦在接管内向左扩散,而且相对于管的任一截面 F (位置固定), 两扩散通量的大小相

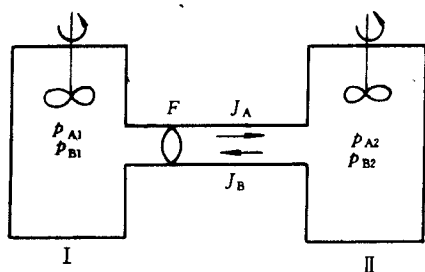


图 8-3 等摩尔相互扩散

等,即 F 为分子对称面,否则就不能保持 p 不变。两容器中都置有搅拌器,使容器中的浓度保持均匀(但扩散管内不受搅拌混合的影响),且容器的容量与一段时间内的扩散量相比要大很多,使两容器中的气体浓度在较长时间内可看作不变,管内 A、B 的相互(逆向)扩散是稳定的。对任一截面 F 来说, A 的扩散通量按式(8-10)为:

$$J_A = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_A}{dz}$$

同理, B 的扩散通量为:

$$J_B = -\frac{D_{BA}}{RT} \frac{dp_B}{dz} \quad (8-11)$$

前已述及,这两个通量的方向相反,大小相等,即

$$J_A = -J_B \quad (8-12)$$

由于总压 $p = p_A + p_B$ 为一常数,而有:

$$0 = dp_A + dp_B \text{ 或 } dp_B = -dp_A$$

代入式(8-11),并应用式(8-12),得到:

$$J_A = -J_B = -\frac{D_{BA}}{RT} \frac{dp_A}{dz}$$

与式(8-10)比较,可知 $D_{AB} = D_{BA}$,即对于二元气体 A、B 的相互扩散, A 在 B 中的扩散系数和 B 在 A 中的扩散系数两者相等。以后可略去下标而用同一符号 D 表示;即

$$D_{AB} = D_{BA} = D$$

8-4 一维稳定分子扩散

有两种简单而又常见的分子扩散现象,图 8-3 所示是一种 A、B 双组分一维稳定的等摩尔相互扩散,在精馏中可遇到这种情况(参看图 8-1(h));另外,如吸收中要遇到一组分通过另一停滞组分的一维稳定单方向扩散(简称“单向扩散”)。现以 8-3 项为基础作进一步的讨论,重点是后一种情况。

一、等摩尔相互扩散

上述图 8-3 的情况即为等摩尔相互扩散,现对式(8-10)进行积分以便用于计算。

$$J_A dz = -\frac{D}{RT} dp_A$$

初终截面处的积分限为 $z = z_1, p_A = p_{A1}; z = z_2, p_A = p_{A2}$;其余为常数,积分后得到:

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

将扩散距离 $(z_2 - z_1)$ 改写为 z , 可得:

$$J_A = \frac{D}{RTz} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (8-13)$$

通常,传质过程中所需计算的传质速率(物质通量)是相对于空间的固定截面(而不是定义式(8-9)或(8-10)中的分子对称面),对此,以符号 N_A 代表,其定义是单位时间内通过单位固

定截面的物质质量。前已述及,对于目前等摩尔相互扩散的情况,两个性质不同的平面是一致的,因此:

$$N_A = J_A = \frac{D}{RTz}(p_{A1} - p_{A2}) \quad (8-14)$$

同理,组分 B 的物质通量为:

$$N_B = \frac{D}{RTz}(p_{B1} - p_{B2}) \quad (8-15)$$

且

$$N_B = -N_A (\text{与式 8-12 相当})。$$

对于液相中的相互扩散,总浓度 $c = c_A + c_B$ 可认为是常数,直接对式(8-9)积分而得到物质通量:

$$N_A = J_A = \frac{D}{z}(c_{A1} - c_{A2}) \quad (8-14a)$$

同理

$$N_B = J_B = \frac{D}{z}(c_{B1} - c_{B2}) \quad (8-15a)$$

式中各参数都系对液相而言。

例 8-2 氨(A)与氮(B)在图 8-3 的接管中相互扩散,管长 100 mm,总压 $p = 101.3 \text{ kPa}$,温度 $T = 298 \text{ K}$,扩散系数 $D = 0.248 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 。氨在两容器中的分压分别为 $p_{A1} = 10.13 \text{ kPa}$ 、 $p_{A2} = 5.07 \text{ kPa}$,求扩散通量 J_A 及 J_B 。

解: 本题可直接按式(8-14)求解,现 $z = 0.1 \text{ m}$ 。 $R = 8.314 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$

$$\begin{aligned} J_A &= \frac{D}{RTz}(p_{A1} - p_{A2}) = \frac{0.248 \times 10^{-4}(10.13 - 5.07)}{8.314 \times 298 \times 0.1} \\ &= 5.06 \times 10^{-7} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

显然,若 p_A 的单位用 Pa, R 的单位用 $\text{J}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$,所得 J_A 的结果相同。而 J_B 可按式(8-15),或简单地由下式求得:

$$J_B = -J_A = -5.06 \times 10^{-7} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

二、单向扩散

在吸收时,可简化地认为气液相界面只容许气相中的溶质 A 通过而不让惰性气体 B 通过,也不让溶剂 S 逆向通过(汽化)。如图 8-4 所示,平面 2-2' 为气液界面,当 A 被吸收时,A 分子向下扩散后所留下的空位,只能由其上方的混合气来填补,因而产生趋向于相界面的“总体流动”。注意:这一流动是由于分子扩散本身所引起,而不是由于外力(如压力差)的驱动;这种流动与 A 分子的扩散方向一致,有助于传质,亦称为“摩尔扩散”(摩尔在这里指分子群)。

单向扩散与上述等摩尔相互扩散的区别,在于现分子对称面将随着总体流动向界面推移,而不再是空间的固定面,故通过任一划出的固定截面 FF' 的传质速率应同时考虑分子扩散和摩尔扩散的总效应。令通过 FF' 截面的各个通量如下:因 A 的浓度梯度产生的分子扩散为 J_A ;总体流动为 N_b ,其中 A、B 的总体流动通量(加下

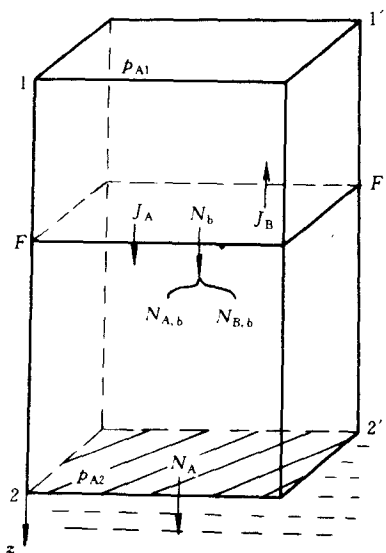


图 8-4 可溶性气体 A 通过惰性气体 B 的单向扩散(向下)

标 b 表示)分别为:

$$N_{A,b} = \frac{c_A}{c} N_b, N_{B,b} = \frac{c_B}{c} N_b$$

式中 $c = c_A + c_B$ ——混合气的总浓度, $c = p/RT$ 。

还由于总压 p 为常数,与 A 的分压梯度相对应,有一 B 的逆向分压梯度,使 B 亦产生分子扩散,其通量以 J_B 代表,与前述式(8-12)同理,仍有 J_B 与 J_A 的方向相反,大小相等。此外,通过相界面 2-2', 只有 A 溶于液体的物质通量,以 N_A 代表。对两截面 $F-F'$ 及 2-2' 之间的体积作物料衡算:

$$\text{组分 A} \quad N_A = J_A + \frac{c_A}{c} N_b \quad (8-16)$$

$$\text{组分 B} \quad 0 = J_B + \frac{c_B}{c} N_b \quad (8-17)$$

以上两式中,等号左边为通过界面 2-2' 流出的通量,而右边为通过截面 $F-F'$ 分别由于浓度梯度及总体流动流入的流量。两式相加得:

$$N_A = (J_A + J_B) + N_b \quad (8-18)$$

此式中 $J_A + J_B = 0$ [适合式(8-12)],故总体流动通量 N_b 与 A 穿过界面 2-2' 的传质通量 N_A 相等。而式(8-17)表明,组分 B 通过界面 2-2' 的扩散速率为零,故任一截面处 B 的分子扩散与总体流动方向相反,大小相等,正好抵消,没有净的传质,所以说 B 是停滞的。

为求出 N_A ,可从式(8-17)解出 N_b ,代入式(8-16),再积分。由式(8-17)及(8-12),得:

$$N_b = -\frac{c}{c_B} J_B = \frac{c}{c_B} J_A$$

代入式(8-16),并应用式(8-8)、(8-10):

$$\begin{aligned} N_A &= J_A + \frac{c_A}{c_B} J_A = \left(1 + \frac{p_A}{p_B}\right) \cdot J_A = \left(\frac{p_B + p_A}{p_B}\right) J_A \\ N_A &= -\left(\frac{p}{p - p_A}\right) \left(\frac{D}{RT} \frac{dp_A}{dz}\right) \end{aligned} \quad (8-16a)$$

分离变量,在气相中的扩散初、终截面 ($z = z_1, p_A = p_{A1}; z = z_2, p_A = p_{A2}$) 之间积分:

$$\begin{aligned} N_A \int_{z_1}^{z_2} dz &= -\frac{pD}{RT} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{p - p_A} \\ N_A &= \frac{pD}{RT(z_2 - z_1)} \ln \frac{p - p_{A2}}{p - p_{A1}} = \frac{pD}{RTz} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \end{aligned} \quad (8-19)$$

式中用到 $z_2 - z_1 = z$ 及 $p = p_{A1} + p_{B1} = p_{A2} + p_{B2}$,再令 p_{Bm} 代表初、终截面处 p_B 的对数平均值:

$$p_{Bm} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln(p_{B2}/p_{B1})}$$

则

$$\ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{p_{Bm}} = \frac{p_{A1} - p_{A2}}{p_{Bm}}$$

代入式(8-19),最后得到:

$$N_A = \frac{D}{RTz} \cdot \frac{p}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (8-20)$$

将此式与式(8-14)比较,可知单向扩散时的传质速率比等摩尔相互扩散时多了一个因子 (p/p_{Bm}) ,显然,其值大于 1,原因就是由于总体流动。如同顺水行舟,水流使船速加大,故称 (p/p_{Bm}) 为漂流因子或漂流因数。当混合气中 A 的分压 p_A 愈高, p/p_{Bm} 就愈大;反之,当 p_A 甚低时, p/p_{Bm} 很近于 1,总体流动的因素可以忽略,单向扩散与等摩尔相互扩散就无甚差别了。

液相中的单向扩散在总浓度 c 能作为常数时,同理可得出:

$$N_{AL} = \left(\frac{D}{z} \right)_L \left(\frac{c}{c_{sm}} \right) (c_{A1} - c_{A2})_L \quad (8-20a)$$

式中以下标 L 表示液相, c_{sm} 为液相扩散初、终截面 1、2 处溶剂 S 的对数平均浓度。与相互扩散的式(8-14a)比较,式(8-20a)多了一个大于 1 的因子 c/c_{sm} 。当溶液很稀时, c/c_{sm} 甚近于 1, 就可以从式中略去, 结果与式(8-14a)相同。

显然, 对于传质方向相反, 即 A 由液相单方向通过界面扩散至气相的情况, 如脱吸、蒸发等, 式(8-20)或(8-20a)仍然适用。

从式(8-14)及式(8-19)的导出中可知: 相互扩散时, 分压 p_A 、 p_B 沿扩散路程 z 的变化为直线函数; 而在单向扩散时则为指数函数, 分别如图 8-5a、b 所示。

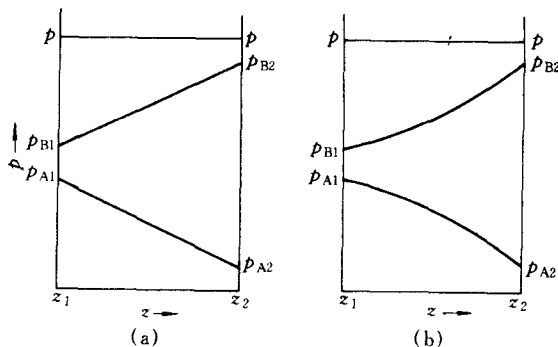


图 8-5 组分分压(及气相总压)随扩散距离 z 的变化情况
(a) A、B 的等摩尔相互扩散; (b) A 在 B 中的单向扩散

例 8-3 在温度 25℃、总压 100 kPa 下, 用水吸收空气中的氨。气相主体含氨 20%, 由于水中氨的浓度很低, 其平衡分压可取为零。若氨在气相中的扩散阻力相当于 2 mm 厚的停滞气层, 扩散系数 $D = 0.232 \text{ cm}^2/\text{s}$, 求吸收的传质速率 N_A 。又若气相主体中含氨为 2.0% (均为摩尔百分率), 试重新求解。

解: 本题属于单向扩散, 可直接应用式 8-20。其中 $z = 0.002 \text{ m}$, $D = 0.232 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, $T = 298 \text{ K}$, $p = 100 \text{ kPa}$, $p_{A1} = 20 \text{ kPa}$, $p_{A2} = 0$; 又 $p_{B1} = 100 - 20 = 80 \text{ kPa}$, $p_{B2} = 100 \text{ kPa}$, 因为 p_{Bm} 可用算术平均值 $(80 + 100)/2 = 90 \text{ kPa}$ 。仍选用 $R = 8.314 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ 。代入式(8-20), 得

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{0.232 \times 10^{-4}}{8.314 \times 298 \times 0.002} \left(\frac{100}{90} \right) (20 - 0) = 4.68 \times 10^{-6} \times (1.111) \times (20) \\ &= 1.04 \times 10^{-4} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \end{aligned}$$

若空气中原含氨为 2.0%, 则 $p_{A1} = 2.0 \text{ kPa}$, $p_{B1} = 98 \text{ kPa}$, $p_{Bm} = (98 + 100)/2 = 99 \text{ kPa}$, 其余同上, 故得

$$N'_A = (4.68 \times 10^{-6}) (100/99) (2.0 - 0) = 9.45 \times 10^{-6} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

本例说明: 在气相氨浓度高时 ($p_{A1}/p = 0.2$), 漂流因子 p/p_{Bm} 应予考虑; 而在浓度甚低时, p/p_{Bm} 很近于 1, 其影响可忽略, 即单向扩散与等摩尔相互扩散的差别可忽略。

8-5 扩散系数

菲克定律中的扩散系数 D 代表单位浓度梯度 (kmol/m^4) 下的扩散通量 ($\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$), 表达某个组分在介质中扩散的快慢, 是物质的一种传递属性, 类似于传热中的导热系数。但比导热系数更为复杂: 它至少要涉及两种物质, 因而有多种多样的配合方式; 同时随温度的变化较大, 还与总压(气体)或浓度(液体)有关; 文献中扩散系数的数据难以齐全, 应用时常需进行估算。

一、气体中的扩散系数

由图 8-2 的示意, 可知气体中 A 分子的扩散速率与 A 分子的速度成比例, 而 B 分子愈密

集则扩散愈难,或扩散阻力愈大。根据气体分子运动论,分子的运动很快,但路径却极为曲折。如常温常压下,分子的平均速度有几百米/秒,但大约只经过 10^{-7}m (平均自由程)就与其他分子碰撞而改变方向,故扩散速率仍相当慢,扩散系数并不大。表 8-2 示出总压 $p=101.3\text{ kPa}$ 下某些气体或蒸气在空气中的实测扩散系数值。由表可见,气体扩散系数的范围约为 $10^{-5}\sim 10^{-4}\text{ m}^2/\text{s}$ ($10^{-1}\sim 1\text{ cm}^2/\text{s}$)。

表 8-2 101.3kPa 下气体及蒸气在空气中的扩散系数

物 质	T, K	$D/(\text{cm}^2/\text{s})$	物 质	T, K	$D/(\text{cm}^2/\text{s})$
H ₂	273	0.611	CO ₂	273	0.138
He	317	0.756	CO ₂	298	0.164
O ₂	273	0.178	SO ₂	293	0.122
Cl ₂	273	0.124	甲醇	273	0.132
H ₂ O	273	0.220	乙醇	273	0.102
H ₂ O	298	0.256	正丁醇	273	0.0703
H ₂ O	332	0.305	苯	298	0.0962
NH ₃	273	0.198	甲苯	298	0.0844

注:由于测定的方法、条件不同,不同原始文献的数据常有差别。

有关气体扩散系数的估算,系从由分子运动论导出方程的基本形式出发,再根据实验数据确定其中参数的算法及常数。这样的半经验式已有多个,以下介绍较简单、准确的一个公式,它是由福勒(Fuller)等人提出的[1]:

$$D = \frac{1.013 \times 10^{-5} T^{1.75} (1/M_{rA} + 1/M_{rB})^{1/2}}{p [(\sum V_A)^{1/3} + (\sum V_B)^{1/3}]^2} \quad (8-21)$$

式中 D ——A、B 二元气体的扩散系数, m^2/s ;

p ——气体的总压, kPa ;

T ——气体的温度, K ;

M_{rA} 、 M_{rB} ——组分 A、B 的相对分子质量, g/mol ;

$\sum V_A$ 、 $\sum V_B$ ——组分 A、B 的分子扩散体积, cm^3/mol 。一般有机化合物是按化学分子式由表 8-3 中查原子扩散体积相加得到,某些简单物质则在表 8-3 中直接列出。

表 8-3 原子扩散体积和分子扩散体积

1. 原子扩散体积 V (已列出分子扩

2. 分子扩散体积 $\sum V$

散体积的,以后者为准)

		(Cl) 19.5	H ₂ 7.07	Ar 16.1	H ₂ O 12.7
C 16.5		(S) 17.0	He 2.88	Kr 22.8	NH ₃ 14.9
H 1.98		每个芳烃环或杂环	O ₂ 16.6	CO 18.9	(Cl ₂) 37.7
O 5.48		-20.2	N ₂ 17.9	CO ₂ 26.9	(Br ₂) 67.2
(N) 5.69			空气 20.1	N ₂ O 35.9	(SO ₂) 41.1

注:空气是一固定组成的混合物,现作为单一的物质考虑;带有()的,其数值仅由少量数据得出。

式(8-21)的误差一般不超过 10%。又此式表明 D 与 $T^{1.75}/p$ 成正比。若已知某气体物系在 T_1 、 p_1 下的扩散系数 D_1 ,就可推得另一状况 T_2 、 p_2 下的 D_2 如下: