

第 11 篇 传 质

主稿、编写人 时 钧 中国科学院 院士
南京化工学院 教授
编写人 肖人卓 南京化工学院 教授

1 概 论	11-2	2.8.1 符合 Fick 定律的微孔扩散	11-19
1.1 传质与扩散	11-2	2.8.2 Knudsen 扩散	11-19
1.2 传质过程的分类	11-2	2.8.3 过渡型扩散	11-19
1.2.1 互不相溶的两相直接接触	11-2	2.8.4 表面扩散	11-20
1.2.2 膜过程	11-3	2.9 高分子膜中的扩散	11-20
1.2.3 互溶两相的间接接触	11-3	参考文献	11-21
1.2.4 利用表面张力的变化而产生的传质分离	11-4	3 对流传质系数	11-22
1.3 传质过程的操作方法	11-4	3.1 对流传质的机理	11-22
1.3.1 稳态操作	11-4	3.1.1 层流中的扩散	11-22
1.3.2 非稳态操作	11-4	3.1.2 湍流中的传质	11-22
1.3.3 级式操作	11-4	3.2 传质系数及其定义	11-22
1.3.4 连续接触操作	11-4	3.3 传质系数的不同表示方法	11-23
1.3.5 流动方向	11-4	3.4 流体界面上的传质理论模型	11-24
参考文献	11-5	3.4.1 膜理论	11-24
2 分子扩散	11-5	3.4.2 渗透理论	11-25
2.1 浓度、速度和通量	11-5	3.4.3 表面更新模型	11-26
2.2 Fick 扩散定律	11-6	3.5 对流传质分析中的无因次数群	11-26
2.3 微分质量衡算方程	11-7	3.6 质量、热量和动量传递的类比	11-27
2.4 扩散方程	11-7	3.6.1 混合长理论	11-27
2.5 稳态分子扩散	11-8	3.6.2 质量、热量和动量传递的相似性	11-27
2.5.1 一无限大静止介质的稳态传质	11-8	3.6.3 Reynolds 类比	11-28
2.5.2 具有化学反应的一维扩散	11-9	3.6.4 Prandtl 类比	11-28
2.6 非稳态扩散	11-12	3.6.5 von Karman 类比	11-29
2.6.1 半无限大静止介质中的一维非稳态扩散	11-12	3.6.6 Chilton-Colburn j 因子类比	11-29
2.6.2 大平板内的一维非稳态扩散	11-12	3.7 对流传质关系式	11-30
2.6.3 一些简单形体的浓度-时间图	11-12	3.7.1 平板	11-30
2.7 分子扩散系数	11-14	3.7.2 圆球	11-31
2.7.1 气体扩散系数	11-14	3.7.3 圆柱体	11-31
2.7.2 液体扩散系数	11-16	3.7.4 圆管内的传质	11-31
2.8 多孔固体中的扩散	11-19	3.7.5 湿壁塔	11-32
		3.7.6 对于小颗粒悬浮体的传质	11-33
		3.7.7 填充床和流化床内的传质系数	11-33

参考文献	11-34
4 相间传质	11-35
4.1 相平衡	11-35
4.2 界面状态	11-36
4.3 相间扩散传质	11-36
4.3.1 双阻理论	11-36
4.3.2 总传质系数	11-37
4.4 工业装置中的传质	11-41

4.4.1 有效相间传质面积和容量传质系数	11-41
4.4.2 等摩尔相对扩散的传质装置计算	11-41
4.4.3 扩散通过静止膜的传质装置的计算	11-41
4.4.4 传质单元数的计算	11-42
4.4.5 总传质单元高度和单相传质单元高度 度的关系	11-43
参考文献	11-44

1 概 论

1.1 传质与扩散

当组成不同的两相接触时,可能有某个组分自一相传入另一相中,这种现象称为相间质量传递,简称传质。在传质过程中,组分是从高浓度区传至低浓度区。当两相接触的时间足够长时,组分在两相间的传递将达到平衡,此时两相的组成将维持恒定,但并不相同。在多数传质操作中,互相接触的两相往往只能部分互溶。当达到平衡以后,两相的组成和接触之前相比会有改变。把两相分开以后,组分就可获得一定的分离效果。如果将两相的接触与分离适当地组织起来使之反复进行,则有可能使组分之间几乎完全分离。这就是传质分离过程的物理基础。

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,但最常见的传质过程都是因浓度差而引起的。传质的阻力则须视具体情况而定。在实际计算中,常把传质阻力看成是传质系数的倒数,即

$$\text{传质速率} = (\text{传质系数}) \times (\text{浓度差})$$

这样,确定传质速率的关键问题就在于如何求取不同条件下的传质系数。

质量传递的方式有分子扩散和对流扩散两种。分子扩散是在单一相内存在组分的化学位梯度时,由分子运动而引起的质量传递;对流扩散是伴随流体质点或微团的宏观运动而产生的传质。这两种传递方式可以同时存在。在文献中,传质与扩散常被不加区别地作为同义词使用。不过在习惯上,扩散是指在分子尺度上所发生的传递现象;传质则是泛指在各种不同机理作用下所发生的传递现象。它可以在一个相内进行,更多地是在两个相或更多的相之间进行。

在化学工程的每一个领域内都存在着扩散和传质的问题。在应用反应动力学中,一个化学反应的速率可能受到反应物扩散通过一层“膜”或者催化剂颗粒内部微

孔的控制;在混合及搅拌中,产品的均匀度取决于分子扩散和湍流扩散的程度;在金属腐蚀过程中,氧的扩散可能成为一个控制因素;特别是在各种分离过程中,扩散及相间传质起着关键作用。这些过程的设计都是根据实验数据、经验法则、操作程序以及生产经验等进行。对于各种基本传递过程的研究必将有助于对过程的深入理解和设计方法的改进。

此外,在环境保护、生物化工、食品工业、材料工业以及冶金工业等制造工艺中,都广泛存在着传质过程。

1.2 传质过程的分类

质量传递过程因接触的两相相态的不同,可以有不同名称。

1.2.1 互不相溶的两相直接接触

这是各种传质过程中最主要的也是应用最广的一类。除了气体之间可完全互溶以及两个固相接触因扩散速度太慢,对传质过程无实用意义外,两相之间只有四种接触类型是实际可能的,即气-液、气-固、液-液、液-固接触。这些传质过程的详细分类见表 1-1。

表 1-1 互不相溶两相直接接触的主要传质过程分类

一 相	二 相	全部组分 均存在于 两相之中	非全部组分存在于两相之中		
			一相为 纯物质	二相为 纯物质	组分分配 于两相中
气(汽)	液	蒸馏(分馏) 分凝 部分升华		增湿 减湿	吸收 脱吸
气	固				吸附 脱附
液	液	液液萃取 分馏萃取			干燥 液液萃取
液	固	分馏结晶		溶解	吸附 浸取

在上述各种传质过程中,总有一相是流体相。主要的传质过程都是发生在流体相内。传质的机理可以是分子扩散或者涡流扩散。为了提高传质速率,还可以通过

第 11 篇 传 质

主稿、编写人 时 钧 中国科学院 院士
南京化工学院 教授
编写人 肖人卓 南京化工学院 教授

1 概 论	11-2	2.8.1 符合 Fick 定律的微孔扩散	11-19
1.1 传质与扩散	11-2	2.8.2 Knudsen 扩散	11-19
1.2 传质过程的分类	11-2	2.8.3 过渡型扩散	11-19
1.2.1 互不相溶的两相直接接触	11-2	2.8.4 表面扩散	11-20
1.2.2 膜过程	11-3	2.9 高分子膜中的扩散	11-20
1.2.3 互溶两相的间接接触	11-3	参考文献	11-21
1.2.4 利用表面张力的变化而产生的传质分离	11-4	3 对流传质系数	11-22
1.3 传质过程的操作方法	11-4	3.1 对流传质的机理	11-22
1.3.1 稳态操作	11-4	3.1.1 层流中的扩散	11-22
1.3.2 非稳态操作	11-4	3.1.2 湍流中的传质	11-22
1.3.3 级式操作	11-4	3.2 传质系数及其定义	11-22
1.3.4 连续接触操作	11-4	3.3 传质系数的不同表示方法	11-23
1.3.5 流动方向	11-4	3.4 流体界面上的传质理论模型	11-24
参考文献	11-5	3.4.1 膜理论	11-24
2 分子扩散	11-5	3.4.2 渗透理论	11-25
2.1 浓度、速度和通量	11-5	3.4.3 表面更新模型	11-26
2.2 Fick 扩散定律	11-6	3.5 对流传质分析中的无因次数群	11-26
2.3 微分质量衡算方程	11-7	3.6 质量、热量和动量传递的类比	11-27
2.4 扩散方程	11-7	3.6.1 混合长理论	11-27
2.5 稳态分子扩散	11-8	3.6.2 质量、热量和动量传递的相似性	11-27
2.5.1 一维无化学反应的稳态传质	11-8	3.6.3 Reynolds 类比	11-28
2.5.2 具有化学反应的一维扩散	11-9	3.6.4 Prandtl 类比	11-28
2.6 非稳态扩散	11-12	3.6.5 von Karman 类比	11-29
2.6.1 半无限大静止介质中的一维非稳态扩散	11-12	3.6.6 Chilton-Colburn j 因子类比	11-29
2.6.2 大平板内的一维非稳态扩散	11-12	3.7 对流传质关系式	11-30
2.6.3 一些简单形体的浓度-时间图	11-12	3.7.1 平板	11-30
2.7 分子扩散系数	11-14	3.7.2 圆球	11-31
2.7.1 气体扩散系数	11-14	3.7.3 圆柱体	11-31
2.7.2 液体扩散系数	11-16	3.7.4 圆管内的传质	11-31
2.8 多孔固体中的扩散	11-19	3.7.5 湿壁塔	11-32
		3.7.6 对于小颗粒悬浮体的传质	11-33
		3.7.7 填充床和流化床内的传质系数	11-33

参考文献	11-34
4 相间传质	11-35
4.1 相平衡	11-35
4.2 界面状态	11-36
4.3 相同扩散传质	11-36
4.3.1 双阻理论	11-36
4.3.2 总传质系数	11-37
4.4 工业装置中的传质	11-41

4.4.1 有效相间传质面积和容量传质系数	11-41
4.4.2 等摩尔相对扩散的传质装置计算	11-41
4.4.3 扩散通过静止膜的传质装置的计算	11-41
4.4.4 传质单元数的计算	11-42
4.4.5 总传质单元高度和单相传质单元高度 度的关系	11-43
参考文献	11-44

1 概 论

1.1 传质与扩散

当组成不同的两相接触时,可能有某个组分自一相传入另一相中,这种现象称为相间质量传递,简称传质。在传质过程中,组分是从高浓度区传至低浓度区。当两相接触的时间足够长时,组分在两相间的传递将达到平衡,此时两相的组成将维持恒定,但并不相同。在多数传质操作中,互相接触的两相往往只能部分互溶。当达到平衡以后,两相的组成和接触之前相比会有改变。把两相分开以后,组分就可获得一定的分离效果。如果将两相的接触与分离适当地组织起来使之反复进行,则有可能使组分之间几乎完全分离。这就是传质分离过程的物理基础。

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,但最常见的传质过程都是因浓度差而引起的。传质的阻力则须视具体情况而定。在实际计算中,常把传质阻力看成是传质系数的倒数,即

$$\text{传质速率} = (\text{传质系数}) \times (\text{浓度差})$$

这样,确定传质速率的关键问题就在于如何求取不同条件下的传质系数。

质量传递的方式有分子扩散和对流扩散两种。分子扩散是在单一相内存在组分的化学位梯度时,由分子运动而引起的质量传递;对流扩散是伴随流体质点或微团的宏观运动而产生的传质。这两种传递方式可以同时存在。在文献中,传质与扩散常被不加区别地作为同义词使用。不过在习惯上,扩散是指在分子尺度上所发生的传递现象;传质则是泛指在各种不同机理作用下所发生的传递现象。它可以在一个相内进行,更多地是在两个相或更多的相之间进行。

在化学工程的每一个领域内都存在着扩散和传质的问题。在应用反应动力学中,一个化学反应的速率可能受到反应物扩散通过一层“膜”或者催化剂颗粒内部微

孔的控制;在混合及搅拌中,产品的均匀度取决于分子扩散和湍流扩散的程度;在金属腐蚀过程中,氧的扩散可能成为一个控制因素;特别是在各种分离过程中,扩散及相间传质起着关键作用。这些过程的设计都是根据实验数据、经验法则、操作程序以及生产经验等进行。对于各种基本传递过程的研究必将有助于对过程的深入理解和设计方法的改进。

此外,在环境保护、生物化工、食品工业、材料工业以及冶金工业等制造工艺中,都广泛存在着传质过程。

1.2 传质过程的分类

质量传递过程因接触的两相相态的不同,可以有不同名称。

1.2.1 互不相溶的两相直接接触

这是各种传质过程中最主要的也是应用最广的一类。除了气体之间可完全互溶以及两个固相接触因扩散速度太慢,对传质过程无实用意义外,两相之间只有四种接触类型是实际可能的,即气-液、气-固、液-液、液-固接触。这些传质过程的详细分类见表 1-1。

表 1-1 互不相溶两相直接接触的主要传质过程分类

一 相	二 相	全部组分 均存在于 两相之中	非全部组分存在于两相之中		
			一相为 纯物质	二相为 纯物质	组分分配 于两相中
气(汽)	液	蒸馏(分馏) 分凝 部分升华		增湿 减湿	吸收 脱吸 吸附 脱附 干燥 液液萃取
	固				
液	液	液液萃取 分馏萃取			
液	固	分馏结晶		溶解	吸附 浸取

在上述各种传质过程中,总有一相是流体相。主要的传质过程都是发生在流体相内。传质的机理可以是分子扩散或者涡流扩散。为了提高传质速率,还可以通过

改变物理结构,使两相接触的界面面积增加,例如把流体相分散成为气泡或液滴。各种工业传质设备中都是充分利用了这些结构原则,例如鼓泡塔、喷雾塔、筛板塔、转盘塔、流化床等。

1.2.2 膜过程

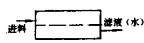
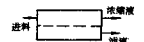
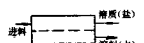
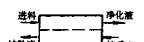
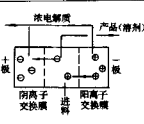
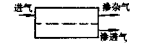
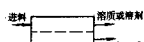
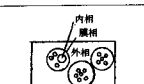
在膜分离过程中,两个流体相被一层薄膜隔开,利用各组分在膜内的扩散速率的差别实现组分的分离。膜

分离过程是速率控制过程,它不受平衡关系的限制。分离的机理,对于具有微孔的膜,是由于过滤的作用。对于无孔膜而言,一般可解释为溶解-扩散的作用。现将已经开发的几种主要的膜过程列于表 1-2 中。

1.2.3 互溶两相的直接接触

这是一类在特殊场合下采用的分离过程,例如同位素分离。热扩散是指在一个均匀的液相或气相中附加一

表 1-2 几种主要的膜分离过程

过 程	简 图	推动力	传递机理	透过物	截留物	膜类型
1. 微孔过滤 (0.02~10 μ m)		压力差 ~100kPa	颗粒大小、形状	水、溶剂溶解物	悬浮物 颗粒、纤维	多孔膜
2. 超滤 (0.001~0.02 μ m)		压力差 100~1000 kPa	分子特性、大小、形状	水、溶剂	胶体大分子 (不同分子量)	非对称性膜
3. 反渗透 (0.0001~0.001 μ m)		压力差 1000~10000 kPa	溶质的扩散传递	水、溶剂	溶质、盐 (悬浮物大分子、离子)	非对称性膜 或复合膜
4. 渗析		浓度差	溶质的扩散传递	低分子量 离子	溶剂分子量 >1000	非对称性膜 离子交换膜
5. 电渗析		电化学势	电解质离子的选择传递	电解质离子	非电解质 大分子物质	离子交换膜
6. 气体分离		压力差 1000~10000 kPa 浓度差 (分压差)	气体和蒸汽的扩散渗透	渗透性的 气体或蒸汽	难渗透性的 气体或蒸汽	均匀膜、复合膜、非对称性膜
7. 渗透汽化		分压差	选择传递 (物性差异)	溶剂或溶剂 (易渗组分的蒸汽)	溶质或溶质 (难渗组分的液体)	均匀膜、复合膜、非对称性膜
8. 液膜 (促进传递)		化学反应和 浓度差	反应促进和 扩散传递	杂质 (电解质离子)	溶剂 非电解质	液膜

个温度梯度,则溶液中的重分子和轻分子会分别向冷端和热端移动,从而建立浓度差。利用此原理有可能分离溶液中的各个组分,例如 ^3H 和 ^2H 就是采用此法分离的。如果把一个气体混合物置于高速离心机中,较重的分子会更多地集中在离心机的边缘。这是压力扩散的一个例子。

1.2.4 利用表面张力的变化而产生的传质分离

例如泡沫分离、鼓泡分离、离子浮选、分子浮选及吸附胶体浮选等^[1]。

此外,King在他的专著中^[2],对分离过程的分类有详细的说明。

1.3 传质过程的操作方法

传质过程按操作方式不同,分为稳态操作和非稳态操作;按两相之间接触的方式不同,分为分级接触和连续接触;按两相的流动方向不同,分为并流和逆流,有时还有错流。

1.3.1 稳态操作

稳态操作的特点是体系任一点的浓度都是定值,不随时间而变。稳态操作要求在设备的进口及出口处各个相的流动是稳定连续的,在设备内部流动的状态不变,同时进料的浓度以及温度和压力都保持不变。

1.3.2 非稳态操作

非稳态操作的特点是体系中各处的浓度是随时间而变化的,间歇式操作是典型的非稳态操作。在真正的间歇操作中,没有物料的进入和排出。如果在操作中一个相是静止的,另一相是连续地通过设备进入和排出,这种非稳态操作称为半连续操作。

1.3.3 级式操作

将互不相溶的两个相保持密切混合接触,此时各种不同的组分将在两相之间扩散进行分配。然后用机械的或物理的方法将两相分离,这样一个混合及分离过程连同所用的设备组成一个级(Stage)。例如在萃取中的一组混合澄清器,或在精馏中的一块塔板。如果经过混合接触的两个相在分离时达到平衡,这就是一个平衡级或理论级。实际操作中,一个级所能够接近于平衡级的程度用级效率表示。为了实现浓度变化很大的分离,往往需要把许多级串联起来组成级联(Cascade)。常用的板式塔就是级联的典型例子。

1.3.4 连续接触操作

在这类操作中,两个相分别以连续方式进入设备,在其中保持密切接触,并不断地进行相间传质和两相分离。

然而在设备内部任何一处,两个相都不可能达到平衡,因为只有经过无穷多的级数以后,在一点处接触的两相之间才能达到平衡,这当然在实际上是不可实现的。

级式操作与连续操作的主要区别可归纳如下:在级式操作中,两相接触进行传质,使浓度差减少,直到两相达到平衡为止。在某个特定的条件下,扩散速率和接触时间也就决定了实际上所能获得的级效率。而在连续接触过程中,在各处保持着一定的离开平衡状态的距离,使两相之间的传质可以不断进行下去。一个传质过程应该采取何种接触方式,应根据实际上可能达到的级效率、分离操作的规模和允许的压力降等许多因素确定。

1.3.5 流动方向

在传质设备中不互溶的两相的流动,可以是并流或是逆流。并流操作时,离开设备的两相在极限情况下可以达到平衡,即并流接触的效果最多只相当于一个平衡级。逆流操作时,传质速率可大为提高,然而单位设备截面积上的流量却有限制。当一个相的流量超过某一限值时,可能引起液泛,破坏逆流操作,使设备效率反而下降。

本篇的主要内容是介绍各种不同传质过程所用的扩散及传质原理,传质系数和相间传质过程计算。对于各种传质过程的专用设备的结构和操作方法,详细的工艺设计计算等,则概不涉及,读者可参考本手册的其它有关篇章。欲对扩散及传质的理论和应用进一步了解的读者,可以参考下列书籍:

①T·K·修伍德, R·L·皮克福特, C·R·威尔基著,时钧、李鑫生等译,《传质学》,化学工业出版社,1988。

这是在国际上享有盛名的权威著作,材料丰富,论述精辟,为国内外所推崇。

②E. L. Cussler, Diffusion, mass transfer in fluid systems, Cambridge University Press, Cambridge, 1984。

本书的特点是用生动的语言阐明各种物理概念,用大量的例题来阐述解题的思路,尽量少用高深的数学。

③A. L. Hines and R. N. Maddox, Mass Transfer, Prentice-Hall, N. J., 1985。

该书前半部是扩散及传质的基础理论,后半部为相平衡和几种典型的传质过程(吸收、精馏、萃取和吸附),还有传质设备的计算。

④R. E. Treybal, Mass Transfer Operations, 3rd Edition, McGraw-Hill, N. Y., 1980。

该书分四部分:扩散及传质,气液操作,液液操作,固体-流体操作。这本书叙述简明扼要,颇具特色。

⑤A. H. P. Skelland, Diffusional Mass Transfer, John Wiley, N. Y., 1974。

这是一本讨论扩散传质和对流传质的专著,注重数

学的推导及证明。对于各种传质设备的设计计算也有简要的叙述。

⑥D. J. Kirwan, Mass Transfer Principles, in "Handbook of Separation Process Technology" Ed. by R. W. Rousseau, John Wiley, N. Y., 1987.

这是分离过程工艺手册的第二章, 内容包括分子扩散和对流传质的基础, 扩散系数的测量和各种情况下传质系数的计算。

⑦J. A. Wesselingh and R. Krishna, Mass Transfer, Ellis Horwood, N. Y., 1990.

该书采用统一的推动力和阻力(势梯度和摩擦)观点讨论化工过程中的各种传质问题, 涉及面广, 内容着重于基本概念的阐述。

此外, 在一些讨论化工传递过程的书中, 也有质量传递的内容, 例如:

①R. B. Bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, Transport Phenomena, John Wiley, N. Y., 1960.

这是第一本将动量、热量和质量传递归纳在一起, 用统一的方法进行论述的教材。它理论阐述透彻, 推理严谨, 是传递过程的经典著作(中译本:《传递现象》, 化学工业出版社, 1991)。

②C. J. Geankoplis, Transport Processes and Unit Operation, 2nd Edition, Allyn and Bacon, 1983.

这是一本简明的教材, 内容范围较广, 其中包含一些新材料, 如生物化工过程中的传质问题(本书1978年第一版有中译本:《传递过程与单元操作》, 清华大学出版社, 1985)。

③J. R. Welty, C. E. Wicks and R. F. Wilson, Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer, 3rd Edition, John Wiley, N. Y., 1984.

该书叙述清楚, 材料全面(1976年第二版有中译本:《动量、热量、质量传递原理》, 国防工业出版社, 1984)。

在下列文章中汇集了许多传质系数方面的资料, 可以參考。

④J.-C. Charpentier, Mass Transfer Rate in Gas-Liquid Absorbers and Reactors, in "Advances in Chemical Engineering" Vol. 11, pp. 1-133. Academic Press, N. Y., (1981).

这是一篇关于气体吸收中传质速率的综述, 其中列举了各种类型吸收器的传质系数和相接触面积的资料。

⑤Y. T. Shah, Design Parameters of Mechanically Agitated Reactors, in "Advances in Chemical Engineering" Vol. 17, pp. 1-206. Academic Press, N. Y., (1992).

这是一篇关于搅拌式多相反应器的流体动力学、传热和传质的综述, 其中包括近年来文献发表的传质系数关联式。

参考文献

- [1] Karger, B. L., et al. Separation Science 2, 401, (1967).
[2] King, C. J., Separation Processes (2nd Edition), p. 17. McGraw Hill, N. Y. (1980) (C. 贾德森, 金编著, 大连工学院化工原理教研室等译, 分离过程, 第二版, 化学工业出版社, 1987).

2 分子扩散

2.1 浓度、速度和通量

在传质计算中, 对于一个混合物, 常用的浓度表示方法有质量浓度和摩尔浓度两种, 它们的定义式和相互关系列在表 2-1 中。

表 2-1 混合物的浓度关系

质量 浓度	$\rho_i = \frac{m_i}{V}$ i 组分质量浓度	(2-1)
	$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i$ 混合物质量浓度	(2-2)
	$w_i = \frac{\rho_i}{\rho} = \rho_i / \sum_{i=1}^n \rho_i$ i 组分质量分数	(2-3)
	$\sum_{i=1}^n w_i = \sum_{i=1}^n \frac{\rho_i}{\rho} = 1$	(2-4)
摩尔 浓度	$c_i = \frac{n_i}{V}$ i 组分摩尔浓度	(2-5)
	$c = \sum_{i=1}^n c_i$ 混合物摩尔浓度	(2-6)
	$x_i = \frac{c_i}{c} = c_i / \sum_{i=1}^n c_i$ i 组分摩尔分数	(2-7)
	$\sum_{i=1}^n x_i = \sum_{i=1}^n \frac{c_i}{c} = 1$	(2-8)
相 互 关 系	$\rho = c_i M_i$	(2-9)
	$m_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{i=1}^n x_i M_i} = \frac{x_i M_i}{M}$	(2-10)
	$x_i = \frac{m_i / M_i}{\sum_{i=1}^n m_i / M_i} = M \frac{m_i}{M_i}$	(2-11)
	$M = \sum_{i=1}^n x_i M_i = 1 / \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{M_i} = \frac{\rho}{c}$ 混合物平均分子量	(2-12)
注	V —— 混合物体积 m_i —— i 组分质量 M_i —— i 组分分子量	

在一个混合物中,因浓度分布不均而引起某个组分(i)的分子扩散,它是朝着这个组分浓度降低的方向进行的。在静止坐标系内,这个扩散组分即具有相应的宏观速度 u_i 。对于一个多组分的扩散体系,可以根据各个组分的运动速度来定义混合物的平均速度。和浓度表示方法相对应,常用的混合物平均速度有质量平均速度(v)和摩尔平均速度(v^M)两种,其中质量平均速度可以用皮托管直接测量。

$$v = \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i u_i}{\rho} = \sum_{i=1}^n w_i u_i \quad (2-13)$$

$$v^M = \frac{\sum_{i=1}^n c_i u_i}{C} = \sum_{i=1}^n x_i u_i \quad (2-14)$$

当混合物以一定的速度在运动时,则扩散组分还因分子扩散而具有相对于混合物的运动速度,此相对速度即称为扩散速度。可以定义两种扩散速度:

$u_i - v = v_i$: 组分相对于混合物质量平均速度的扩散速度

$u_i - v^M = v_i^M$: 组分相对于混合物摩尔平均速度的扩散速度

式中 u_i 为 i 组分相对于静止坐标系的运动速度。

混合物中,某个组分在单位时间内通过单位面积的数量称为通量。通量是矢量。扩散通量常用质量通量或摩尔通量表示,它们都是浓度与速度的乘积,组分的质量通量($\text{kg/s} \cdot \text{m}^2$)有以下几种表示方法:

相对于静止坐标 $n_i = \rho_i u_i$ (2-15)

相对于质量平均速度 $i_i = \rho_i (u_i - v)$ (2-16)

相对于摩尔平均速度 $j_i = \rho_i (u_i - v^M)$ (2-17)

同样,组分的摩尔通量($\text{kmol/s} \cdot \text{m}^2$)有:

相对于静止坐标 $N_i = c_i u_i$ (2-18)

相对于质量平均速度 $I_i = c_i (u_i - v)$ (2-19)

相对于摩尔平均速度 $J_i = c_i (u_i - v^M)$ (2-20)

在以上各种定义式中, N_i 和 n_i 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。 i_i 和 J_i 常用于扩散的实验和研究中。

以上各种不同的定义式可用来表示不同通量间的关系。例如

$$i_i = \rho_i u_i - \rho v = n_i - \rho \frac{\sum_{i=1}^n \rho_i u_i}{\rho} = n_i - w_i \sum_{i=1}^n n_i \quad (2-21)$$

对于A和B所形成的二元混合物

$$i_A = \rho_A u_A - \rho v = \rho_A (u_A + u_B) \quad (2-22)$$

将式(2-21)对所有组分求和后可得

$$\sum_{i=1}^n i_i = 0 \quad (2-23)$$

对于二元混合物

$$i_A + i_B = 0 \quad (2-24)$$

即混合物中各组分相对于质量平均速度扩散的质量通量之和等于零。

二元体系的质量通量和摩尔通量及相互关系见表2-2。

表 2-2 二元体系的质量通量及摩尔通量

物 理 量	相对于静止坐标	相对于质量平均速度	相对于摩尔平均速度
A 组分的速度 (m/s)	u_A	v_A	v_A^M
A 组分的质量通量 (kg/s · m ²)	$n_A = \rho_A u_A$	$i_A = \rho_A v_A$	$j_A = \rho_A v_A^M$
A 组分的摩尔通量 (kmol/s · m ²)	$N_A = c_A u_A$	$I_A = c_A v_A$	$J_A = c_A v_A^M$
$i_A + i_B = 0$ $J_A + J_B = 0$ $n_A + n_B = \rho v$ $N_A + N_B = N = c v^M$		$n_A = w_A (n_A + n_B) + i_A$ $N_A = x_A (N_A + N_B) + J_A$	

2.2 Fick 扩散定律

实验表明,在二元混合物中,组分的扩散通量与其浓度梯度成正比。这个关系称为 Fick 定律。如果扩散沿 Z 方向进行, Fick 定律具有以下形式

$$i_{A,z} = -\rho D_{AB} \frac{dw_A}{dz} \quad (2-25)$$

若混合物的密度 ρ 是定值,又可写成

$$i_{A,z} = -D_{AB} \frac{d\rho_A}{dz} \quad (2-26)$$

式中 $i_{A,z}$ ——A 组分在 Z 方向的扩散通量, $\text{kg/s} \cdot \text{m}^2$;

$\frac{dw_A}{dz}$, $\frac{d\rho_A}{dz}$ ——分别是 A 组分沿 Z 方向的质量分数梯度 ($1/\text{m}$) 和质量浓度梯度 (kg/m^4);

D_{AB} ——比例系数,它表明 A 在 B 中的扩散率,或称扩散系数, m^2/s 。

式中的负号表示扩散方向和浓度梯度方向相反。

Fick 定律也可以采用摩尔单位而写成

$$J_{A,z} = -CD_{AB} \frac{dx_A}{dz} \quad (2-27)$$

若混合物总摩尔浓度为定值,则

$$J_{A,z} = D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (2-28)$$

应该指出,如果混合物中A的浓度很小,即对于稀溶液, ρ 和 C 基本上都是常数。在计算时一般可以使用较简单的(2-26)、(2-28)式。

在以上四个表达式中,A组分的扩散通量(i_A , J_A)是相对于随混合物平均速度运动的坐标系而言的。根据表2-2,可以得到组分A在静止坐标内的传质通量式

$$n_{A,z} = w_A(n_{A,z} + n_{B,z}) - \rho D_{AB} \frac{dw_A}{dz} \quad (2-29)$$

$$N_{A,z} = x_A(N_{A,z} + N_{B,z}) - CD_A \frac{dx_A}{dz} \quad (2-30)$$

以上两式可认为是Fick定律的另一种表示形式。可以看出,组分相对于静止坐标系的传质通量由两部分组成;等式右方第二项是因浓度梯度引起的扩散通量,第一项是随混合物整体运动被携带的对流通量。对于稀溶液,第一项的影响很小,通常可以忽略。

由(2-24)式

$$-\rho D_{AB} \frac{dw_A}{dz} - \rho D_{BA} \frac{dw_B}{dz} = 0$$

$$\text{因 } w_A + w_B = 1, \quad \frac{dw_A}{dz} = -\frac{dw_B}{dz}$$

$$\text{故 } D_{AB} \approx D_{BA} \quad (2-31)$$

还可以证明,扩散系数 D_{AB} 对于Fick定律的各种表述式都是相同的。

2.3 微分质量衡算方程

对混合物的每一个组分都可以建立质量衡算式。在混合物内部,划出一个对于静止坐标固定的体积 $\Delta x \Delta y \Delta z$,作为衡算的控制体(图2-1),建立A的质量衡算。为通用起见,应考虑微元体内存在有化学反应的情况。

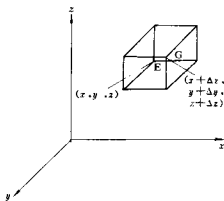


图 2-1 质量衡算控制体

以质量为基准,进入具有公共点E的三个微元面的A组分质量流率为 $[(n_{A,x})_E \Delta y \Delta z + (n_{A,y})_E \Delta x \Delta z +$

$(n_{A,z})_E \Delta x \Delta y]$,其中 $n_{A,x}$ 表示x方向的质量通量, $(n_{A,x})_E$ 表示在x处的 $n_{A,x}$ 值。流出具有公共点G的三个微元面的质量流率为 $[(n_{A,x})_{E+\Delta x} \Delta y \Delta z + (n_{A,y})_{E+\Delta y} \Delta x \Delta z + (n_{A,z})_{E+\Delta z} \Delta x \Delta y]$ 。微元体内组分A的质量积累速率为 $(\Delta x \Delta y \Delta z) \frac{\partial \rho_A}{\partial t}$ 。此外,若反应生成A的速率是 $r_A [\text{kg/s} \cdot \text{m}^3]$,则A在微元体内的产生速率是 $(\Delta x \Delta y \Delta z) r_A [\text{kg/s}]$

根据质量守恒原理

$$\begin{aligned} & [(n_{A,x})_{E+\Delta x} - (n_{A,x})_E] \Delta y \Delta z + [(n_{A,y})_{E+\Delta y} - (n_{A,y})_E] \Delta x \Delta z \\ & + [(n_{A,z})_{E+\Delta z} - (n_{A,z})_E] \Delta x \Delta y + (\Delta x \Delta y \Delta z) r_A \\ & = (\Delta x \Delta y \Delta z) \frac{\partial \rho_A}{\partial t} \end{aligned}$$

用 $(\Delta x \Delta y \Delta z)$ 统除两边,并取每个方向距离的极限为零,可得

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = - \left(\frac{\partial n_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial n_{A,y}}{\partial y} + \frac{\partial n_{A,z}}{\partial z} \right) + r_A \quad (2-32)$$

同理,对于B组分

$$\frac{\partial \rho_B}{\partial t} = - \left(\frac{\partial n_{B,x}}{\partial x} + \frac{\partial n_{B,y}}{\partial y} + \frac{\partial n_{B,z}}{\partial z} \right) + r_B \quad (2-33)$$

以上两式即为以质量为基准用通量表示的组分质量守恒方程。将两式相加并考虑到 $r_A = -r_B$,则

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} + \frac{\partial n_z}{\partial z} \right) \quad (2-34)$$

将 $n = \rho v$ 代入上式

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \rho \left(v_x \frac{\partial}{\partial x} + v_y \frac{\partial}{\partial y} + v_z \frac{\partial}{\partial z} \right) - \left(v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) \quad (2-35)$$

以上两式是混合物的总质量衡算方程。若混合物的密度 ρ 是定值,则(2-35)式可化简为

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0 \quad (2-36)$$

式中的 v_x, v_y, v_z 是质量平均速度的三个分量,此式就是流体力学中的不可压缩流体的连续性方程。

同理,也可用摩尔单位建立组分A的质量衡算方程

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = - \left(\frac{\partial N_{A,x}}{\partial x} + \frac{\partial N_{A,y}}{\partial y} + \frac{\partial N_{A,z}}{\partial z} \right) + R_A \quad (2-32a)$$

2.4 扩散方程

把质量衡算方程与Fick定律结合起来,可以得到扩散方程。

将 $n_A = \rho_A v + i_A$ 代入式(2-32),并假定混合物密度 ρ 和二元扩散系数 D_{AB} 是定值,经过化简后可得

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \rho_A}{\partial t} + \left(v_x \frac{\partial \rho_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho_A}{\partial z} \right) \\ & \quad (\text{积累}) \quad (\text{通过表面的对流传质}) \\ & = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 \rho_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho_A}{\partial z^2} \right) + r_A \quad (2-37) \end{aligned}$$

(通过表面的分子扩散) (反应生成)

如果用 A 的分子量 M_A 同时除上式两边, 则

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left\{ v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \right\} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad (2-38)$$

以上两式分别是用 ρ_A 和 C_A 表示的适用于二元混合物的对流扩散方程, 它们可用于描述在流动和具有化学反应的体系内组分 A 的浓度分布。两个方程之中, 因为摩尔浓度可直接与反应速度和相平衡关系相联系, 故在实际问题中, 以使用式 (2-38) 比较方便。

在特定的条件下, (2-38) 式可以简化, 例如:

(1) 流体是静止的, 并且无化学反应, 则

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) \quad (2-39)$$

上式称为扩散方程, 也被称为 Fick 第二定律。它主要用于固相内的扩散, 也可以用于静止的流体。

(2) 如果是前述条件下的稳态扩散过程, $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$, 则

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = 0 \quad (2-40)$$

上式称为 Laplace 方程, 可用于描述静止介质内的稳态浓度分布。

(3) 流体是静止的, 组分 A 只沿一个方向 (x 方向) 扩散, 可得

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + R_A \quad (2-41)$$

此种形式的一维非稳态扩散方程常在分析伴有反应的吸收过程时使用。

一个单相内的传质过程, 可以通过求解上述的扩散方程来描述。如果混合物不是静止的, 简单的情况是在流体的物理性质 (总密度、粘度) 恒定的前提下, 求解流体运动方程, 得到速度分布。然后, 再将已知的速度代入对流扩散方程, 从而求出组分的浓度分布。最后, 再利用 Fick 定律, 计算扩散通量。

解扩散方程时, 要应用必需的初始条件和边界条件, 以确定积分常数。传质过程的初始条件就是在扩散过程开始时时刻组分的浓度分布。比较简单的初始条件是组分的初始浓度是已知的常数, 例如

$$\text{当 } t=0 \text{ 时, } C_A = C_{A0} \quad (2-42)$$

常用的边界条件有以下几种:

(1) 给定表面处 ($z=0$) 组分的浓度, 如

$$C_A = C_{AS} \quad (2-43)$$

(2) 给定表面处的扩散通量, 如 $J_A = J_{AS}$ 。在工程计算中两种情况有实际意义:

(a) 表面处的扩散通量为定值

$$J_{AS} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \bigg|_{z=0} = \text{const} \quad (2-44)$$

(b) 表面对组分不可渗透

$$J_{AS} = 0, \quad \text{或} \quad \frac{\partial C_A}{\partial z} \bigg|_{z=0} = 0 \quad (2-45)$$

(3) 当流体和表面之间有浓度差, 存在对流传质时, 若已知对流传质系数 k_c 及组分在流体主体中的浓度 $C_{A\infty}$, 对于稀溶液, 边界上的传质通量为

$$N_{AS} = k_c (C_{AS} - C_{A\infty}) = J_{AS} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \bigg|_{z=0} \quad (2-46)$$

(4) 给定化学反应速率, 例如, 若组分 A 经一级化学反应在边界上消失, 则

$$N_{AS} = k_1 C_{AS} \quad (2-47)$$

式中 k_1 是一级反应速率常数。

2.5 稳态分子扩散

在化工生产过程中, 广泛存在着稳态的传质过程。利用前述的组分质量衡算方程或扩散方程, 可以计算不同条件下的传质通量。

2.5.1 一维无化学反应的稳态传质

对于一维稳态传质, 利用组分质量衡算方程计算传质通量比较方便。此时 $\frac{\partial C_A}{\partial t} = 0$, $R_A = 0$, 若传质只沿 z 方向进行, 则式 (2-32a) 简化为

$$\frac{dN_A}{dz} = 0 \quad (2-48)$$

式中对于一维扩散 $N_A = N_{A,z}$, 故下标 z 可以略去 (以下相同)。上式表明, A 组分的摩尔通量为定值, 而与距离 z 无关。

同理, 对于 B 组分

$$\frac{dN_B}{dz} = 0 \quad (2-49)$$

N_A 也是常数。至于 N_A 和 N_B 的关系如何, 要看扩散过程的实际情况而定。

由表 2-2

$$N_A = x_A (N_A + N_B) + J_A \quad (2-50)$$

上式可改写成

$$N_A = (N_A + N_B) \frac{C_A}{C} - D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$$

设 D_{AB} 为定值, 则

$$\int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{-dC_A}{N_A C_A (N_A + N_B) C_A} = \frac{1}{CD_{AB}} \int_0^z dz \quad (2-51)$$

经过整理可得^①

$$N_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \cdot \frac{CD_{AB}}{z} \ln \frac{N_A/(N_A + N_B) - C_{A2}/C}{N_A/(N_A + N_B) - C_{A1}/C} \quad (2-52)$$

当理想气体定律可以应用时

$$C = \frac{P}{RT} \quad (2-53)$$

$$\frac{C_A}{C} = \frac{P_A}{P} \quad (2-54)$$

式中 P ——气体的总压；

P_A ——A 组分的分压；

C ——气体混合物总摩尔浓度；

T ——绝对温度；

R ——通用气体常数。

将式(2-53)及(2-54)代入(2-52)式

$$N_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \cdot \frac{PD_{AB}}{RTz} \ln \frac{[N_A/(N_A + N_B)] \frac{P - P_{A2}}{P - P_{A1}}}{[N_A/(N_A + N_B)] \frac{P - P_{A2}}{P - P_{A1}}} \quad (2-55)$$

式(2-52)和(2-55)都是一般积分式，在特定的条件下可以简化。

(1) 稳态下气体的等摩尔对向扩散 这种情况接近于二元混合物的精馏过程。此时 $N_A = -N_B$ ，即 $N_A + N_B = 0$ ，故相对于静止坐标的总摩尔通量等于零。

将此条件代入式(2-51)，积分后可得

$$N_A = \frac{D_{AB}}{z} (C_{A1} - C_{A2}) \quad (2-56)$$

或

$$N_A = \frac{D_{AB}}{RTz} (P_{A1} - P_{A2}) \quad (2-57)$$

由以上两式可以看出，在稳态等摩尔对向扩散时，组分的浓度或分压沿扩散方向直线变化，浓度梯度保持不变。

(2) 稳态下单组分气体(A)通过另一静止气体(B)的扩散 此时 $N_A \neq 0$ ， $N_B = 0$ ，这类情况相当于单组分的气体吸收。此外，在液体萃取、增湿以及吸附等过程中，也存在类似的单组分扩散的情况。

将 $\frac{N_A}{N_A + N_B} = 1$ 代入式(2-55)，可得

$$N_A = \frac{PD_{AB}}{RTz} \ln \frac{P_{B1}}{P_{B2}} \quad (2-58)$$

上式可以写成

$$N_A = \frac{PD_{AB}}{RTz} \left(\frac{P_{B1} - P_{B2}}{P_{B1}} \right) = \frac{D_{AB}}{RTz} \left(\frac{P}{P_{B1}} \right) (P_{A1} - P_{A2}) \quad (2-59)$$

$$\text{式中 } P_{B1} = \frac{P_{B1} - P_{A1}}{\ln(P_{B1}/P_{A1})} \quad (2-60)$$

比较(2-57)和(2-59)两式可以看出，由于 $\frac{P}{P_{B1}} > 1$ ，即在A的扩散方向有混合物的总体流动，故在相同的分压差下，按式(2-59)计算的 N_A 值一定大于式(2-57)中的 N_A 值。不过对于稀溶液 $\frac{P}{P_{B1}}$ 接近于1，按两式计算的 N_A 差别很小。式(2-58)还表明，在组分A单方向扩散情况下，组分的分压沿扩散方向呈非线性变化，组分B也相对于平均摩尔速度扩散，但其通量和总体流动伴随的B的对流通量数值相等，方向相反，这是相对于静止坐标 $N_B = 0$ 的原因。

(3) 组分从圆球表面扩散进入周围气体中 许多实例，如液滴的汽化，樟脑球的升华，以及营养剂向圆球形的微生物扩散等，都接近于这种情况。对于通过球形体的径向扩散，截面积将随半径面改变，因此 N_A 也是随半径变化的。但是对于稳态扩散， $(N_A)_r = 4\pi r^2 N_A$ 却保持为定值，其中 $(N_A)_r$ 是单位时间内经过球形表面A的总扩散量， kmol/s 。

对于单组分通过静止介质的扩散，当理想气体定律适用时，式(2-50)变成

$$N_A = \frac{P}{P} N_A = \frac{D_{AB}}{RT} \frac{dP_A}{dz}$$

或者

$$N_A = \frac{(N_A)_r}{4\pi r^2} = \frac{D_{AB}}{RT} \cdot \frac{1}{(1 - P_A/P)} \frac{dP_A}{dr}$$

分离变量后在 r_1 至 r_2 间积分，可得

$$\frac{(N_A)_r}{4\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) = \frac{D_{AB}P}{RT} \ln \frac{P - P_{A2}}{P - P_{A1}} \quad (2-61)$$

因 r_2 可以远大于 r_1 ，即 $r_2 \gg r_1$ ， $\frac{1}{r_2} \approx 0$ ，在上式中引入 P_{B1} 后

$$\frac{(N_A)_r}{4\pi r_1^2} = N_{A1} = \frac{D_{AB}P}{RTV_1} \cdot \frac{P_{A1} - P_{A2}}{P_{B1}} \quad (2-62)$$

2.5.2 具有化学反应的一维扩散

这是化学反应和扩散同时存在的情况。如果扩散速率远大于反应速率，则只有化学因素影响反应速率。如果扩散速率和反应速率相近，则扩散与化学反应相互影响，从而产生截然不同的结果。化学吸收和化学萃取就是利用扩散与化学反应的相互作用，取得使所需设备的尺寸缩小几十甚至上百倍的效果。当一个过程包括着几个步骤，其中扩散速率远小于反应速率时，则反应速率将受扩散过程的制约，这就是所谓的“扩散控制的反应过程”。

(1) 均相反应和非均相反应 均相反应是在整个给定相内各处均匀发生的。非均相反应是局限在一个特定的区域内，它可以是在相的内部，也可以是在相的边界上。

在实际问题中,有时这种区别并不十分明显。例如一个圆球形的煤粒子在流化床内燃烧。开始时,一切反应都仅发生在颗粒表面,这个起始反应最好是作为非均相反应模型来考虑。但是,当燃烧继续进行,颗粒就变成多孔的,化学反应不仅在表面上进行,而且还在整个颗粒所有的微孔的壁面上进行。在很多情况下,微孔壁面面积远远大于颗粒的外表面积。这时,燃烧就发生在整个颗粒的里里外外,反应就可看成是均相反应。由此可见,碳粒的燃烧可以看成是非均相的,也可以是均相的,这主要依据燃烧的方式而定。

均相反应中组分 A 的生成率,在扩散方程中是以生成项 R_A 的形式表示的。对于非均相反应,由于反应通常不是在流体内部发生的,所以在扩散方程中不应该存在组分 A 的生成项,即取 $R_A = 0$,而把化学反应速率作为边界条件处理。

(2) 伴有非均相化学反应的一维扩散 设有一气固催化反应 $A \rightarrow 2B$, 组分 A 扩散通过气膜到达催化剂表面并发生反应,生成的组分 B 扩散经过气膜离开催化剂表面(见图 2-2)。

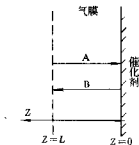


图 2-2 非均相反应示意图

此时 $N_A = -2N_B$

$$\frac{N_A}{N_A + N_B} = -1$$

自式 (2-52)

$$N_A = \frac{CD_{AB}}{L} \ln \frac{1+x_{A0}}{1+x_{AL}} \quad (2-63)$$

上式中 A 组分在催化剂表面处的浓度仍是未知量,故解的最终形式与边界上的化学反应速率有关。

(a) 瞬间反应

此时 $x_{AL} = 0$

$$N_A = -\frac{CD_{AB}}{L} \ln(1+x_{A0}) \quad (2-64)$$

式中负号表示 A 的扩散方向与 z 轴相反。

(b) 非瞬间反应

若反应为一级反应,在稳态条件下

$$N_A = -R_A = -k_1 C x_{A0}$$

式中 R_A 是组分 A 在边界上的反应消失率, $\text{kmol/s} \cdot \text{m}^2$, 故有一负号。

由此
$$x_{A0} = -\frac{N_A}{k_1 C} \quad (2-65)$$

将式 (2-63) 中的对数项展开成泰勒级数。由于边界上存在化学反应, x_{AL} 的数值较小, 可得近似式

$$\ln(1+x_{A0}) = x_{A0} - \frac{x_{A0}^2}{2} + \dots \approx x_{A0} \quad (2-66)$$

将 (2-65) 及 (2-66) 两式代入式 (2-63), 整理后可得

$$N_A = -\frac{Ck_1 \ln(1+x_{A0})}{\frac{L}{D_{AB}} + \frac{1}{k_1}} \quad (2-67)$$

上式分母有两项, 它们分别反映扩散阻力和反应阻力的大小。如果是瞬间反应, $k_1 \rightarrow \infty$, 则式 (2-67) 的结果同式 (2-64); 如果反应速率很小, 则 $\frac{L}{D_{AB}} \ll \frac{1}{k_1}$, 可以忽略扩散的阻力, 此时 $N_A = -Ck_1 \ln(1+x_{A0})$, 即 A 的通量受“反应动力学控制”。

例 2-1 一个粉状的圆球形煤粒在 1090°C 温度下燃烧。假设在颗粒表面, 反应 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ 发生得非常快, 试估算碳粒完全燃烧所需的时间。碳粒初始半径为 0.25mm。假设煤粒为纯种的碳, 密度为 1280 kg/m^3 , 氧在混合气体中的扩散系数为 0.56 m^2/h 。

解: 按题意氧扩散穿过一个滞流层到达碳粒表面, CO_2 则从碳粒表面向外扩散。按化学计量关系

$$N_{O_2} = -N_{CO_2}$$

氧是静止组分, 即 $N_{O_2} = 0$ 。

设 r_1 为圆球形粒子的初始半径, 现以煤粒中心为原点选取半径各为 r ($r > r_1$) 和 $r + \Delta r$ 的两个球形表面。对于气相内氧的准稳态扩散可以写出

$$4\pi(r^2 N_{O_2})_r - 4\pi(r^2 N_{O_2})_{r+\Delta r} = 0$$

用体积 $4\pi r^2 \Delta r$ 去除上式, 并令 Δr 趋于零, 进而取极限, 于是得出下面的微分方程

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 N_{O_2,r}) = 0$$

上式表示 $r^2 N_{O_2,r}$ 在整个扩散途径上为一定值, 即

$$r^2 N_{O_2,r/r_1} = r^2 N_{O_2,r/r_2} = r^2 N_{O_2,r/r} = r^2 N_{O_2,r}$$

同理, 对于 CO_2 扩散也可以写出

$$\frac{d}{dr} (r^2 N_{CO_2,r}) = 0$$

在 r 方向的通量可用下面的 Fick 方程计算

$$N_{O_2} = -CD_{O_2-A} \frac{dx_{O_2}}{dr} + x_{O_2}(N_{O_2} + N_{CO_2} + N_{N_2})$$

$$= -CD_{O_2-A} \frac{dx_{O_2}}{dr}$$

根据题意, 边界条件是:

①在 $r=r_1$ 处, $x_{O_2}=0$ (即瞬间燃烧)

②在 $r \rightarrow \infty$ 处, $x_{O_2}=0.21$

在对上式进行积分之前, 先求出单位时间内氧的总传质量 (N_{O_2}), kmol/s

$$(N_{O_2})_1 = 4\pi r_1^2 N_{O_2,r_1} = 4\pi r_1^2 \left(-CD_{O_2-A} \frac{dx_{O_2}}{dr} \right)$$

$$(N_{O_2})_1 \frac{dr}{r^2} = -4\pi CD_{O_2-A} dx_{O_2}$$

积分

$$(N_{O_2})_1 \int_{r_1}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = -4\pi CD_{O_2-A} \int_0^{0.21} dx_{O_2}$$

$$(N_{O_2})_1 = 4\pi CD_{O_2-A} r_1 (0.21)$$

知道了 $(N_{O_2})_1$ 之后, 不难算出煤燃烧所需的时间

因

$$-(N_C)_1 = (N_{O_2})_1$$

而

$$(N_C)_1 = \left(\frac{\rho}{M} \right)_A \frac{dV}{dt} = \frac{\rho_C}{M_C} 4\pi r^2 \frac{dr}{dt}$$

式中 r —— 碳粒的半径。

当 $t=0$ 时, $r=r_1$,

当 $t=t$ 时, $r=0$ 。

在这两个极限条件下将下式积分

$$4\pi CD_{O_2-A} r_1 (0.21) = -\frac{\rho_C}{M_C} 4\pi r^2 \frac{dr}{dt}$$

$$(0.21) CD_{O_2-A} M_C \int_0^t dt = -\frac{\rho_C}{M_C} \int_{r_1}^0 \frac{dr}{r^2}$$

由此烧完碳粒所需的时间

$$t = \frac{\rho_C r_1^2}{3(0.21) M_C \cdot C \cdot D_{O_2-A}}$$

假设理想气体定律可以适用, $C = P/RT$, 代入

$$t = \frac{\rho_C (RT) r_1^2}{3(0.21) M_C \cdot P \cdot D_{O_2-A}}$$

将已知数值代入, 可得

$$t_{\text{总}} = \frac{(1280 \text{ kg/m}^3)(8314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{mol} \cdot \text{K})}{(0.63)(12 \text{ kg/kg} \cdot \text{mol})} \cdot \frac{(1363 \text{ K})(0.00025 \text{ m})^2}{(1.0132 \times 10^5 \text{ Pa})(0.56/3600 \text{ m}^2/\text{s})}$$

$$t_{\text{总}} = 7.6 \text{ s}$$

(3) 伴有均相一级化学反应的扩散 设有一个扩散-反应体系如图 2-3 所示。气体 A 溶于 B, 然后通过液膜扩散进入液相主体。在扩散过程中, A 和 B 发生不可逆

反应, $-R_A = k'_1 C_A$, 其中 k'_1 为拟一级反应速率常数。

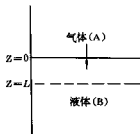


图 2-3 伴有均相化学反应的扩散

在稳态条件下, 由扩散方程 (2-41) 式可得

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{k'_1}{D_{AB}} C_A = 0$$

此方程的通解为 $C_A = A_1 e^{mz} + A_2 e^{-mz}$, 式中 $m =$

$$\sqrt{(k'_1/D_{AB})}$$

代入边界条件

$$z=0, C_A = C_{A0}$$

$$z=L, C_A = C_{AL}$$

求出常数后整理得浓度分布

$$C_A = \frac{C_{AL} \sinh(mz) + C_{A0} \sinh[m(L-z)]}{\sinh(mL)} \quad (2-68)$$

对于特殊情况, 若因液膜内的化学反应使液膜下端组分 A 的浓度降低到零, 即 $C_{AL}=0$, 则浓度分布为

$$C_A = \frac{\sinh[m(L-z)]}{\sinh(mL)} C_{A0} \quad (2-69)$$

此时气液界面处 A 的传质通量

$$N_A|_{z=0} = -D_{AB} \left(\frac{dC_A}{dz} \right)_{z=0} = \frac{m D_{AB} C_{A0} \cosh(mL)}{\sinh(mL)} \quad (2-70)$$

如果是物理吸收, 则 $k'_1=0$, 即 $m=0$, 上式可简化为

$$N_A|_{z=0} = \frac{D_{AB}}{L} C_{A0}$$

后两式相比

$$\frac{N_A}{N_A|_{z=0}} = \frac{mL}{\tanh(mL)} \quad (2-71)$$

此比值代表化学反应对传质的影响, 其中 $mL = L \sqrt{\frac{k'_1}{D_{AB}}}$, 它是无因次量, 称为 Hatta 数 (八田数), 以 "Ha" 表示。Ha 值愈大, $mL/\tanh(mL)$ 值愈大, 化学反应对传质的促进作用也愈大, 从而使吸收效果大为改善。如果 $Ha=0$, 即 $k'_1=0$, 此过程就是物理吸收, 这时 $mL/\tanh(mL) = 1$ 。

2.6 非稳态扩散

与稳态扩散不同,在非稳态扩散时,任何地点的浓度 C_A 因而还有扩散通量都随时间而变,例如如散操作中的浓度分布自始至终都是随时间改变的。此外,在非稳态操作过程的初期,也存在一个非稳态的阶段。

求解非稳态扩散问题,一般应从扩散方程出发,结合具体的初始条件及边界条件,求出浓度随时间和位置的分布。然后利用 Fick 定律,计算扩散通量。非稳态扩散和非稳态导热有类似之处,因此求解非稳态导热方程的一些方法,如分析法、图解法、类比法和数值法等,都可以套用。文献 [2] 对扩散问题的分析解法有全面的论述,必要时可以参考。

2.6.1 半无限大静止介质中的一维非稳态扩散

符合这种情况的实际例子,如气体被吸收入一个很大的液体层,用盘式干燥器干燥放在盘中的胶体物料等。一般在这些情况下,介质的厚度都远小于其它两个方向的尺寸,传质只沿一个方向发生,并且扩散进行的时间不长,所以这时都可以按半无限大的介质处理。

当扩散系数为定值时,描述一维非稳态扩散的方程具有以下形式

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (2-72)$$

如果介质中溶质的初始浓度 C_{A0} 是均匀的,而在扩散过程开始时刻,在介质一侧的边界上溶质浓度突然升高到 C_A^* , 并且以后保持不变,则

$$\text{初始条件: 当 } t=0, \text{ 在所有 } z \text{ 处, } C_A = C_{A0} \quad (2-73)$$

$$\text{边界条件: 当 } t>0, \text{ 在 } z=0 \text{ 处, } C_A = C_A^* \quad (2-74)$$

$$\text{当 } t>0, \text{ 在 } z=\infty \text{ 处, } C_A = C_{A0} \quad (2-75)$$

此时解具有以下形式^[2]

$$\frac{C_A - C_{A0}}{C_A^* - C_{A0}} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right) \quad (2-76)$$

式中 $\operatorname{erf}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_{AB}t}}\right)$ 称为误差函数,其数值可从误差函数表中查到。

在任意时刻 t , 进入介质的溶质通量为

$$N_A = -D_{AB} \left(\frac{\partial C_A}{\partial z} \right)_{z=0} = (C_A^* - C_{A0}) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} \quad (2-77)$$

在时间从 0 到 t 期间,进入介质的溶质平均通量为

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{1}{t} \int_0^t N_A dt = \frac{1}{t} \int_0^t (C_A^* - C_{A0}) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} dt \\ &= 2(C_A^* - C_{A0}) \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t}} \end{aligned} \quad (2-78)$$

从以上结果可见,在非稳态扩散过程中,组分的浓度和传质通量都是时间和位置的函数。

2.6.2 大平板内的一维非稳态扩散

此时,扩散方程的形式和式 (2-72) 相同。设平板厚度为 $2a$, 将平板中心面置于 $z=0$ 处。

初始条件: $t=0$ 时, 对于 $-a < z < a$, $C_A = C_{A0}$

边界条件: $t>0$ 时, 对于 $z=a$, $C_A = C_A^*$

$$t>0 \text{ 时, 对于 } z=0, \frac{\partial C_A}{\partial z} = 0$$

求解所得结果如下^[2]

$$\begin{aligned} \frac{C_A - C_A^*}{C_{A0} - C_A^*} &= \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos\left[\frac{(2n+1)\pi z}{2a}\right] \\ &\quad \exp\left[-\frac{D_{AB}}{4a^2} \frac{(2n+1)^2 \pi^2 t}{1}\right] \end{aligned} \quad (2-79)$$

如欲求取经过扩散时间 t 之后平板内的平均浓度 $\bar{C}_A$, 可用下式计算

$$\frac{\bar{C}_A - C_A^*}{C_{A0} - C_A^*} = \frac{8}{\pi^2} \left[e^{-\beta^2} + \frac{1}{9} e^{-9\beta^2} + \frac{1}{25} e^{-25\beta^2} + \dots \right] = E_A \quad (2-80)$$

式中 $\beta = \frac{\pi^2 D_{AB} t}{4a^2}$, 当 $\beta > 1.2$ 时, 上式可近似地写成

$$\frac{\bar{C}_A - C_A^*}{C_{A0} - C_A^*} = \frac{8}{\pi^2} e^{-\beta^2} \quad (2-81)$$

可以看出, 无因次浓度 $\frac{C_A - C_A^*}{C_{A0} - C_A^*}$ 是无因次时间 (相对时间) $\frac{D_{AB} t}{a^2}$ 的函数。

2.6.3 一些简单形体的浓度-时间图

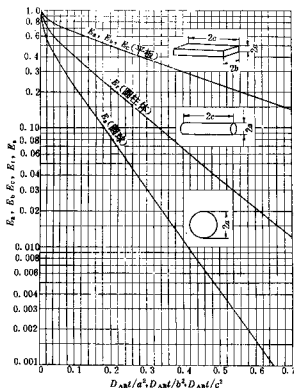
对于像圆球和圆柱体内的一维非稳态扩散问题, 也可以得到分析解^[2], 不过这类解的形式都比较复杂。在实际工作中可以根据利用分析解制成的浓度-时间图进行计算。图 2-4 是三种简单几何形体的非稳态扩散曲线图, 纵坐标为无因次浓度 $E = \frac{\bar{C}_A - C_A^*}{C_{A0} - C_A^*}$, 横坐标为无因次时间

$\frac{D_{AB} t}{a^2}$ 。对于不同的形体, 在一定的相对时间内物体内组分的平均浓度即可用此图求解。例如在具有一定规则形状的物体干燥时, 由初始的水分干燥到某一平均水分的问题, 即可查图算出。

图 2-4 也可用于除了所示的三种形体以外的若干规则形体, 其用法如下:

(a) 对于两端密封的矩形棒, 厚度为 $2a$, 宽度为 $2b$, 则

$$E = f\left(\frac{D_{AB} t}{a^2}\right) \cdot f\left(\frac{D_{AB} t}{b^2}\right) = E_a \cdot E_b \quad (2-82)$$

图 2-4 三种规则形体的非稳态扩散^[1]

(b) 对于长方体, 尺寸为 $2a \times 2b \times 2c$, 六面都能扩散, 则

$$E = f\left(\frac{D_{As}t}{a^2}\right) \cdot f\left(\frac{D_{As}t}{b^2}\right) \cdot f\left(\frac{D_{As}t}{c^2}\right) = E_a \cdot E_b \cdot E_c \quad (2-83)$$

(c) 对于包括两端在内的圆柱体, 半径为 a , 长度为 $2c$, 则

$$E = f\left(\frac{D_{As}t}{a^2}\right) \cdot f\left(\frac{D_{As}t}{c^2}\right) = E_r \cdot E_c \quad (2-84)$$

例 2-2 在一种琼脂冻胶中含有均匀一致的尿素, 其浓度为 $5g/100cm^3$, 被模制成每边 $3cm$ 的立方体。这个立方体的一个面与新鲜水接触, 尿素将溶于其中, 其余五个面均由模板保护着, 不能进行扩散。温度为 $5^\circ C$, 在经过 68 小时以后, 冻胶中的尿素平均浓度降低到 $3g/100cm^3$ 。可以假设扩散阻力全部在冻胶中。

(a) 计算尿素在冻胶中的扩散系数。

(b) 如果要求将尿素含量降到 $1g/100cm^3$, 需要多少时间?

(c) 重复(b)的计算, 如果立方体有两个相对的面可以同时扩散。

(d) 重复(b)的计算, 如果立方体的六个面均可以进行扩散。

(e) 如果冻胶模制成直径为 $3cm$, 高度为 $5cm$ 的圆柱体, 所有表面均可以扩散, 经过 68 小时以后, 冻胶中原尿素的平均浓度为多少?

解: (a) 此问题相当于厚度为 $2 \times 3cm = 6cm$ 的大平板内的 维非稳态扩散。

$$\text{已知 } C_{A0} = 5g/100cm^3$$

$$\bar{C}_A = 3g/100cm^3$$

$$C_A^* = 0 (\text{纯水})$$

$$\text{故 } E_s = \frac{\bar{C}_A - C_A^*}{C_{A0} - C_A^*} = \frac{3}{5} = 0.6$$

对于平板, 自图 2-4 可以读出, 当 $E_s = 0.6$ 时曲线的横坐标 $\frac{D_{As}t}{a^2} = 0.13$

$$\text{此处 } 2a = 6cm, a = 3cm$$

$$\text{所以 } D_{As} = \frac{0.13a^2}{t} = \frac{0.13(3)^2}{68(3600)} = 4.78 \times 10^{-6} cm^2/s$$

$$(b) \text{ 当 } \bar{C}_A = 1g/100cm^3$$

$$E_s = \frac{\bar{C}_A - C_A^*}{C_{A0} - C_A^*} = \frac{1}{5} = 0.2$$

自图 2-4 可以读出 $\frac{D_{As}t}{a^2} = 0.562$

$$\text{所以 } t = \frac{0.562a^2}{D_{As}} = \frac{0.562(3)^2}{4.78 \times 10^{-6}} = 105800s = 29.4h$$

(c) 当立方体的两个相对的表面都能扩散时, $2a = 3cm, a = 1.5cm$ 。

$$E_s = \frac{\bar{C}_A - C_A^*}{C_{A0} - C_A^*} = \frac{1}{5} = 0.2$$

查图 2-4 可得 $\frac{D_{As}t}{a^2} = 0.562$

$$\text{所以 } t = \frac{0.562a^2}{D_{As}} = \frac{0.562(1.5)^2}{4.78 \times 10^{-6}} = 264540s = 73.5h$$

(d) 应用式(2-83), 此时 $2a = 2b = 2c = 3cm, a = b = c = 1.5cm$ 。

$$E_s = \frac{\bar{C}_A - C_A^*}{C_{A0} - C_A^*} = \frac{1}{5} = 0.2$$

$$E = E_s \cdot E_b \cdot E_c = (E_s)^3 = 0.2$$

$$\therefore E_s = (0.2)^{1/3} = 0.585$$

查图 2-4 可得 $\frac{D_{As}t}{a^2} = 0.14$

$$\text{所以 } t = \frac{0.14a^2}{D_{As}} = \frac{0.14(1.5)^2}{4.78 \times 10^{-6}} = 65900s = 18.3h$$

(e) 此圆柱体可看作是直径 $3cm$ 的长圆柱和厚度为 $5cm$ 的大平板垂直相交面成。

已知: 圆柱体半径 $a = \frac{3}{2} = 1.5cm$, 长度 $2c = 5cm, c = 2.5cm$ 。

$$\text{对长圆柱 } \frac{D_{As}t}{a^2} = \frac{4.78 \times 10^{-6}(68)(3600)}{(1.5)^2} = 0.52,$$

自图 2-4 查得 $E_r = 0.033$

$$\text{对大平板 } \frac{D_{As}t}{c^2} = \frac{4.78 \times 10^{-6}(68)(3600)}{(2.5)^2} = 0.187,$$

自图 2-4 查得 $E_s = 0.51$

$$\text{自式(2-84) } E = E_r \cdot E_s = 0.033(0.187) = 0.00617$$

$$B = \frac{\bar{C}_A - \bar{C}_A^*}{\bar{C}_{A0} - \bar{C}_A^*} = \frac{\bar{C}_A}{5} = 0.00817$$

$$\text{所以 } \bar{C}_A = 0.0318/100\text{cm}^3$$

2.7 分子扩散系数

按 Fick 定律计算扩散通量, 应已知扩散系数。扩散系数的来源一是实验数据, 在许多专著或手册中都汇集和总结了若干体系的扩散系数的实测数据。扩散系数的另一来源是估算, 它可以弥补缺少实验数据的不足。以下分别对气体、液体和多孔固体的分子扩散系数的估算方法作简要介绍。

2.7.1 气体扩散系数

(1) 低压下的气体扩散系数 对于由非极性的互相不作用的分子所构成的二元气体混合物, 根据分子运动学说可得^[1]

$$D_{AB} = \frac{1.8583 \times 10^{-7} T^{3/2}}{P(\sigma_{AB})^2 \Omega_D} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (2-85)$$

式中 D_{AB} —— A 组分在二元体系中的质量扩散系数, m^2/s ;

T —— 绝对温度, K;

M_A, M_B —— A 和 B 的分子量;

P —— 绝对压力, atm;

Ω_D —— 碰撞积分, 它是温度和 AB 分子之间势场的无因次函数, 当使用 Lennard-Jones 势函数时, Ω_D 是 $\frac{K_B T}{\epsilon_{AB}}$ 的函数 (见表 2-3);

σ_{AB} —— 碰撞直径, Å;

K_B —— Boltzmann 常数, $1.38 \times 10^{-6} \text{erg/K}$;

ϵ_{AB} —— 二元体系 AB 分子之间相互作用能量, erg。

除查表 2-3 外, Ω_D 的值还可以用以下近似关系计算^[2]

$$\Omega_D = 0.703 \left(1 + 1.05 \frac{\epsilon_{AB}}{K_B T} \right) \quad (2-86)$$

ϵ_{AB} 和 σ_{AB} 可使用下列经验规则, 根据相应的纯物质值得

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} (\sigma_A + \sigma_B) \quad (2-87)$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \cdot \epsilon_B} \quad (2-88)$$

某些纯物质的 σ 及 ϵ 值见表 2-4, 当缺少实验数据时, 也可利用下列经验公式计算

$$\sigma = 0.84 V^{1/3} \quad (2-89)$$

$$\text{或 } \sigma = 1.18 V^{1/3} \quad (2-90)$$

$$\epsilon_A/K_B = 0.75 T_b \quad (2-91)$$

$$\text{或 } \epsilon_A/K_B = 1.15 T_b \quad (2-92)$$

式中 V_c —— 临界体积, cm^3/mol ;

V_b —— 标准沸点下的分子体积, cm^3/mol ;

T_b —— 临界温度, K;

T_b —— 标准沸点, K。

表 2.3 根据 Lennard-Jones 势函数计算而得的

碰撞积分 Ω_D 之值

KJ/e	Ω_D	KJ/e	Ω_D	KJ/e	Ω_D
0.30	2.662	1.65	1.153	4.0	0.8836
0.35	2.476	1.70	1.140	4.1	0.8788
0.40	2.318	1.75	1.128	4.2	0.8740
0.45	2.184	1.80	1.116	4.3	0.8694
0.50	2.066	1.85	1.105	4.4	0.8652
0.55	1.966	1.90	1.094	4.5	0.8610
0.60	1.877	1.95	1.084	4.6	0.8568
0.65	1.798	2.00	1.075	4.7	0.8530
0.70	1.729	2.1	1.057	4.8	0.8492
0.75	1.667	2.2	1.041	4.9	0.8456
0.80	1.612	2.3	1.026	5.0	0.8422
0.85	1.562	2.4	1.012	6	0.8124
0.90	1.517	2.5	0.9996	7	0.7896
0.95	1.476	2.6	0.9878	8	0.7712
1.00	1.439	2.7	0.9770	9	0.7556
1.05	1.406	2.8	0.9672	10	0.7424
1.10	1.375	2.9	0.9576	20	0.6640
1.15	1.346	3.0	0.9490	30	0.6232
1.20	1.320	3.1	0.9406	40	0.5960
1.25	1.296	3.2	0.9328	50	0.5756
1.30	1.273	3.3	0.9256	60	0.5596
1.35	1.253	3.4	0.9188	70	0.5464
1.40	1.233	3.5	0.9120	80	0.5352
1.45	1.215	3.6	0.9058	90	0.5256
1.50	1.198	3.7	0.8998	100	0.5130
1.55	1.182	3.8	0.8942	200	0.4644
1.60	1.167	3.9	0.8888	400	0.4170

利用式 (2-85) 计算扩散系数, 受到两方面的限制, 一是对很多气体缺少势参数数据, 二是此式仅适用于非极性气体。还应该注意, 计算时必须使用同一来源的 ϵ 和 σ 值, 否则结果会产生较大的误差。为了适应工程计算的需要, 先后已提出了许多半经验公式, 其中比较简单适用而且准确程度较好的是 Fuller 等人的经验式^[1]。

$$D_{AB} = \frac{1 \times 10^{-7} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \left[(\Sigma V_A)^{1/3} + (\Sigma V_B)^{1/3} \right]^2} \quad (2-93)$$

式中 ΣV 是每分子所有元素原子体积之和, 见表 2-5。

表 2-4 Lennard-Jones 方程中的碰撞直径和能量参数

分子式	化合物名称	$\sigma \times 10^{10}$ (m)	ϵ/K (K)
Ar	氩	3.542	93.3
He	氦	2.551	10.22
Kr	氪	3.655	178.9
Ne	氖	2.820	32.8
Xe	氙	4.047	1.0
Air	空气	3.711	78.6
AsH ₃	砷化氢	4.145	259.8
BCl ₃	氯化硼	5.127	337.7
BF ₃	氯化硼	4.198	186.3
B(OCH ₃) ₃	硼酸甲酯	5.503	396.7
Br ₂	溴	4.296	507.9
CCl ₄	四氯化碳	5.947	322.7
CF ₄	四氯化碳	4.662	134.0
CHCl ₃	氯仿	5.389	340.2
CH ₂ Cl ₂	亚甲基氯	4.898	356.3
CH ₃ Br	溴甲烷	4.118	449.2
CH ₃ Cl	氯甲烷	4.182	350
CH ₃ OH	甲醇	3.626	481.8
CH ₄	甲烷	3.758	148.6
CO	一氧化碳	3.690	91.7
COS	羰基硫	4.130	336.0
CO ₂	二氧化碳	3.941	195.2
CS ₂	二硫化碳	4.483	467
C ₂ H ₂	乙炔	4.033	231.8
C ₂ H ₄	乙烯	4.163	224.7
C ₂ H ₆	乙烷	4.443	215.7
C ₂ H ₅ Cl	氯乙烷	4.898	309
C ₂ H ₅ OH	乙醇	4.530	362.6
C ₂ N ₂	氮	4.361	348.5
CH ₃ OCH ₃	甲醚	4.307	395.0
CH ₃ CH ₂ Cl	氯乙烷	4.678	298.9
CH ₃ CCH ₃	甲基乙炔	4.761	251.8
C ₃ H ₈	环丙烷	4.807	248.9
C ₃ H ₆	丙烷	5.118	237.1
n-C ₄ H ₁₀	丁烷	4.549	576.7
CH ₃ COCH ₃	丙酮	4.600	560.2
CH ₃ COOCH ₃	乙酸甲酯	4.936	469.8
n-C ₄ H ₁₀	丁烷	4.687	531.4
i-C ₄ H ₁₀	异丁烷	5.278	330.1
C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	乙醚	5.678	313.8
CH ₃ COOC ₂ H ₅	乙酸乙酯	5.205	521.3
n-C ₅ H ₁₂	戊烷	5.784	341.1
C(CH ₃) ₄	2,2-二甲基丙烷	6.464	193.4
C ₆ H ₆	苯	5.349	412.3
C ₆ H ₁₂	环己烷	6.182	297.1
n-C ₆ H ₁₄	己烷	5.949	399.3
Cl ₂	氯	4.217	316.0
F ₂	氟	3.357	112.6

续表

分子式	化合物名称	$\sigma \times 10^{10}$ (m)	ϵ/K (K)
HBr	溴化氢	3.353	449
HCN	氰化氢	3.639	569.1
HCl	氯化氢	3.339	344.7
HF	氟化氢	3.148	330
I ₂	碘化氢	4.211	288.7
H ₂	氢	2.827	59.7
H ₂ O	水	2.641	809.1
H ₂ O ₂	过氧化氢	4.196	289.3
H ₂ S	硫化氢	3.623	301.1
Hg	汞	2.969	750
HgBr ₂	溴化汞	5.080	686.2
HgCl ₂	氯化汞	4.550	750
HgI ₂	碘化汞	5.625	695.6
I ₂	碘	5.160	474.2
NH ₃	氨	2.900	558.3
NO	氧化氮	3.492	116.7
NOCl	亚硝酸氯	4.112	395.3
N ₂	氮	3.798	71.4
N ₂ O	氧化亚氮	3.828	232.4
O ₂	氧	3.467	105.7
PH ₃	磷化氢	3.981	251.5
SF ₆	六氟化硫	5.128	222.1
SO ₂	二氧化硫	4.112	335.4
SiF ₄	四氟化硅	4.880	171.9
SiH ₄	氯化硅	4.084	207.6
SnBr ₄	溴化锡	6.388	563.7
UF ₆	六氟化铀	5.967	236.8

数据来源: 转摘自 Hines-Maddox, Mass Transfer, p. 21-22.

表 2-5 Fuller 关联式中的原子和分子扩散体积

原子与结构扩散体积增量, $v_i, \text{cm}^3/\text{mol}$							
C	16.5	O	5.48	Cl	19.5	苯环	-20.2
H	1.98	N	5.69	S	17.0	杂环	-20.2

简单分子的扩散体积, $\Sigma v_i, \text{cm}^3/\text{mol}$

H ₂	7.07	空气	20.1	CO	18.9	CCl ₂ F ₂	114.8
D ₂	6.70	Ar	16.1	CO ₂	26.9	SF ₆	69.7
He	2.88	Kr	22.8	N ₂ O	35.9	Cl ₂	37.7
N ₂	17.9	Xe	37.9	NH ₃	14.9	Br ₂	67.2
O ₂	16.6	Ne	5.59	H ₂ O	12.7	SO ₂	41.1

根据对于 114 个扩散系数实验数据的检验, 式 (2-85) 计算结果的平均绝对误差为 7.5%, 式 (2-93) 为 6.9%^[7]。所以在缺少实验数据时, 对于压力低于 10~20atm 的二元体系, 可以用以上各式估算扩散系数。

例 2-3 分别用式 (2-85) 和式 (2-93) 估算氨在氮