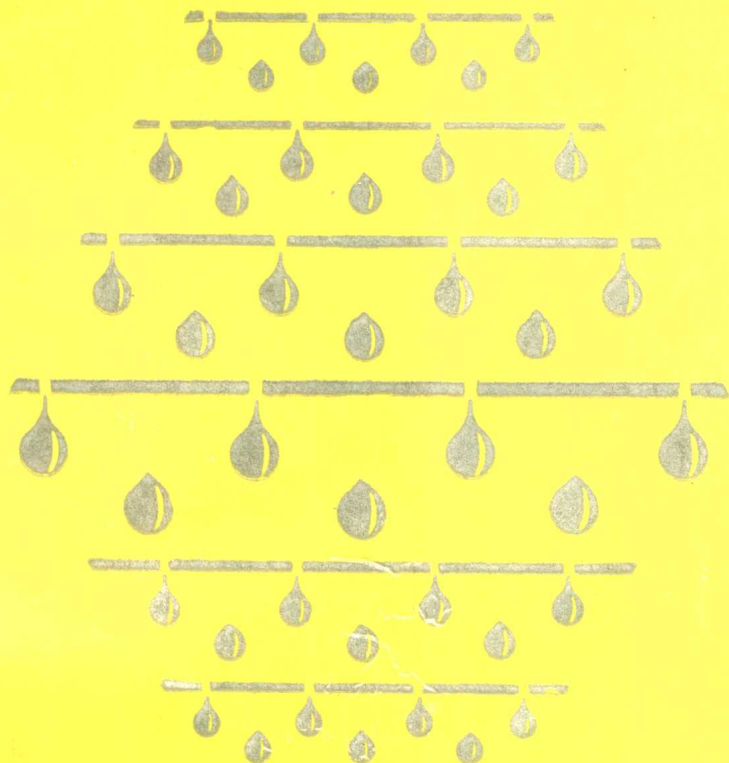


传质学

〔美〕 T.K. 修伍德 R.L. 皮克福特 C.R. 威尔基 著



化学工业出版社

传 质 学

[美]T. K. 修伍德 R. L. 皮克福特 C. R. 威尔基 著

时 钧 李盘生等 译

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书叙述质量传递的有关理论,例如关于分子扩散及其速率、涡流扩散、相际传质、简单几何形状表面的传质、热质传递、伴有化学反应的传质。对工业传质设备的工程分析则着重介绍传质设备的设计原理、固定床吸着和离子交换装置的设计、传质设备的操作性能等。

本书对初学者可以作为了解传质设备有关基础理论的入门,但在概念中又有一定的深度。各章附有阐明与有助于巩固基本原理的例题和习题。原文采用英制及cgs制作为计量单位。

本书可用作化学工程专业学生的教学用书。本书也适用于化学、化工部门从事教学、科研、设计及生产的科技人员阅读,并可供高等院校基础及工程学科的师生参考。

参加本书翻译工作的有华东化工学院李盘生、沈宝欣、蔡云升、陈同芸、张至英、陈中亮、李文珊,南京化工学院时钧、王延儒、陈鸣德等同志,全书由时钧、李盘生两教授校阅。

Thomas K. Sherwood, Robert L. Pigford, Charles R. Wilke

Mass Transfer

McGraw-Hill, U. S. A., 1975.

传 质 学

时 钧 李盘生等 译

责任编辑:陈志良

封面设计:任 辉

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $24^{1/4}$ 字数668千字

1988年8月第1版 1988年8月北京第1次印刷

印 数 1—1,850

ISBN 7-5025-0088-X/TQ·50

定价5.90元

目 录

第1章 绪论	1
参考文献	7
第2章 分子扩散	8
2.0 范围	8
2.1 主要符号	8
2.2 分子扩散	10
2.3 气体混合物中简单分子扩散模型	12
2.4 分子扩散的唯象理论	17
2.5 二元气体混合物扩散系数的估算	19
2.6 液相中的扩散	28
2.7 电解质溶液中的扩散	41
2.8 多孔物质内的扩散	46
2.9 聚合物中的扩散	50
参考文献	56
习题	59
第3章 分子扩散速率方程	62
3.0 范围	62
3.1 主要符号	62
3.2 引言	64
3.3 稳态分子扩散	65
3.4 多组分混合物中的扩散	70
3.5 非稳态扩散——引言	78
3.6 静止介质中的非稳态扩散	82
3.7 滞流中的传质	90
3.8 似稳态扩散	104
附录 求取多组分扩散STEFAN-MAXWELL方 程近似解的方法	106
参考文献	109

习题	110
第4章 湍流扩散	117
4.0 范围	117
4.1 主要符号	117
4.2 湍流	119
4.3 涡流粘度	123
4.4 光滑管中的通用速度分布	126
4.5 涡流扩散系数	129
4.6 湍流扩散	132
4.7 湍流扩散的实验研究	137
4.8 分子扩散与湍流扩散之间的交互作用	145
4.9 湍流Schmidt和Prandtl数	146
4.10 填充床中的混和与分散	148
4.11 管线中的轴向分散	158
参考文献	163
习题	167
第5章 相界上的传质	170
5.0 范围	170
5.1 主要符号	170
5.2 模型	172
5.3 质量、热量和动量传递之间的类似	183
5.4 大通量、高浓度情况下的传质	198
5.5 双膜论	206
5.6 相间界面上的传质	209
参考文献	222
习题	226
第6章 简单几何形状表面的传质速率	230
6.0 范围	230
6.1 主要符号	230
6.2 平表面	232
6.3 下降液膜	235
6.4 流体和固体球之间的传质	247
6.5 悬浮于搅拌罐内的固体颗粒	253

6.6	液滴	259
6.7	气泡	267
6.8	圆柱和圆盘	273
6.9	在填充床中的单相流动	278
	参考文献	284
	习题	289
第7章	同时进行热量和质量的传递	293
7.0	范围	293
7.1	主要符号	293
7.2	在同一表面上传质对传热速率的影响	295
7.3	湿球温度计的理论	300
7.4	部分冷凝器的设计	302
7.5	过热气体的冷凝	305
7.6	部分冷凝器中雾的形成	306
7.7	界面温度变化的影响	310
7.8	混合蒸气的冷凝	313
7.9	部分冷凝器中气相成核的机理	317
7.10	水冷塔	321
7.11	水冷塔的传质系数值	328
7.12	错流冷却塔	333
	参考文献	338
	习题	340
第8章	伴有化学反应的传质	344
8.0	范围	344
8.1	主要符号	344
8.2	引言	346
8.3	气体吸收中化学反应的影响	349
8.4	界面附近同时进行扩散和化学反应的理论	354
8.5	一级不可逆反应的膜理论	357
8.6	根据表面更新模型的一级反应理论	358
8.7	非稳态扩散进入半无穷大溶媒中的一级反应; 溶质渗透理论	359
8.8	一级反应时的膜、表面更新和渗透理论比较	367

8.9	双分子反应	369
8.10	靠近固体界面的湍流中的双分子反应	383
8.11	化学反应的可逆性对传质速率的影响	385
8.12	几种常见的化学过程中反应影响的计算	393
8.13	NO_x 与水或水溶液的反应	396
8.14	CO_2 与碱性水溶液的反应	411
8.15	亚硫酸离子与溶解氧的氧化反应	422
8.16	穿过薄膜传质过程中的载体促进作用	428
8.17	多孔性催化剂中的扩散和反应	431
	参考文献	435
	习题	438
第9章	传质设备设计原理	445
9.0	范围	445
9.1	主要符号	445
9.2	引言	449
9.3	相平衡	450
9.4	单平衡级吸收	452
9.5	多级逆流吸收	454
9.6	连续微分接触填料塔的设计	485
9.7	实际板与理论板间的关系;板效率	571
9.8	精馏	583
9.9	溶剂萃取	590
	附录 填料吸收塔和解吸塔用的数字电子计算机程序	590
	参考文献	621
	习题	623
第10章	固定床吸着和离子交换装置的设计	628
10.0	引言和范围	628
10.1	主要符号	629
10.2	流体-固体平衡	630
10.3	传递方程	634
10.4	固定床装置的局部平衡理论	635
10.5	流动相与固定相间传质阻力的影响	642
10.6	吸着漏过曲线的Thomas解法	646

10.7	线性相平衡和色层分离的漏过曲线	653
10.8	离子交换和吸着的相间传质阻力	662
10.9	反复循环使用的固定床吸附装置设计	669
	参考文献	673
	习题	675
第11章	传质设备的性能	677
11.0	范围	677
11.1	主要符号	677
11.2	传质设备	680
11.3	现有设计资料的性质	683
11.4	填料塔	683
11.5	板式塔	714
11.6	搅拌罐和鼓泡塔	739
	参考文献	750
	习题	754
索引		761

第 1 章 绪 论

传质现象遍及整个自然界，因此它在所有科学和工程部门中是重要的。“传质”这个词仅在近年来开始普遍使用，它指某些形式的势或“推动力”所引起的分子或流体微元的运动。传质不仅包括分子扩散，而且也包括对流传递，有时只是简单地混和——并非流体在管中流动的传输物料。

无论是工业反应器、生物系统或研究试验室，只要发生化学反应，就涉及到传质。有如Weisz[1]所指出的，如果要使反应进行，必须要让反应物聚集在一起；在许多情况下，如果不将反应产物移去，反应便会变慢或停止。在混和均匀的单一液相或气相的均相反应中，反应物的聚集并不困难，但当反应物必须自一相迁移到另一相而使反应得以发生时，则化学转化可能完全取决于传质速率。例如，当流体传送反应物并移去反应产物，而反应发生在与流体相接触的很活泼的催化剂表面上时，就是这种情况。在可逆反应的情况下，如果所要的产物通过传质而连续不断地转移到不发生反应的第二相，转化便得到改善。此外，当有几个相互竞争的反应存在时，各个反应物和产物的相对传质速率可能对选择性产生很大影响。

传质这一总课题可以分成四个饶有兴味而又重要的方面：静止介质中的分子扩散，滞流流体中的分子扩散，自由湍流中的涡流扩散或混合，以及两相间的传质。

第一方面已是科学家们一百多年来做了很多研究的课题。对于气体中的扩散，理论已臻完善，但对稠密流体中的扩散并非如此。第二方面是第一方面的应用，就是对在流场能被描述或计算的情况下的分子扩散，采用数学方法予以处理，尽管这样做往往是有困难的。

离开相边界的自由流股中的涡流扩散是这样一种过程，如离开烟囱的气体藉此而扩散到大气中，以及在许多情况下，如湍流射流

中，藉此而进行混合。两相间穿过界面的传递在工程上特别重要，主要因为涉及到大多数分离过程，例如从某个混合物中回收纯产品的过程。从蓄水池的蒸发，血液的充氧，雨水除去大气中的污染物，在固体催化剂表面或多孔结构物内的化学反应，³由电解或电泳引起的沉积。木材的干燥，通过吹空气或吹氧气的方法从钢中除去碳等，都是相际传质的实例。

化学工程师对传质的兴趣主要归因于他作为设计分离过程的专家这个传统角色。送入某个化学过程的物料可通过反应物的分离或浓缩来提纯，而有价值的产品必须从离开反应器的物流中分离出来。虽然分离设备对反应器来说是辅助的，但它的费用往往占工厂投资的主要部份。图1.1是甲醇氧化生产甲醛的工业过程流程图，由图可以说明这一点。小型反应器中有几层银网催化剂。工厂的其余设备包括用于原料的提纯，产品的回收和提纯以及未反应甲醇的分离和再循环等典型传质设备。反应器本身也与传质有关，因为甲醛的生产不可能超过氧气和甲醇从气流到银表面的输送速度。

从很稀的流股中分离产品通常比较昂贵。以抗菌素为例，这因为它是从很稀的发酵液中得到的，这也就说明了它价格高的原因。热力学可以部分地解释这一困难，因为要从混合物中回收纯物料所需的等温可逆功大致与所得到的或生产的该物料浓度倒数的对数成正比。图1.2表明了某种纯产品的售价与从中获得纯产品的混合物浓度之间的一般关系。

分离所需的功或自由能并不是唯一的生产费用，因此对待图1.2不必过于认真。例如，从天然矿石的化合物中分离铜的自由能就是有意地没有列入横坐标所表示的能量范围之内。从烟道气中生产硫的那一点只代表分离费用，而不是硫的售价。开采的矿物硫，售价约为每磅一分，只需很少提纯。从海水中得到金的点在图的右边很远，这说明从海水资源中得到的金不可能与矿石中得到的金相竞争；前者分离所需的自由能大大超过由矿石中分离所需的自由能。虽然售价受到很多因素的影响，但图1.2表示的粗略关系表明分离费用通常是主导因素。

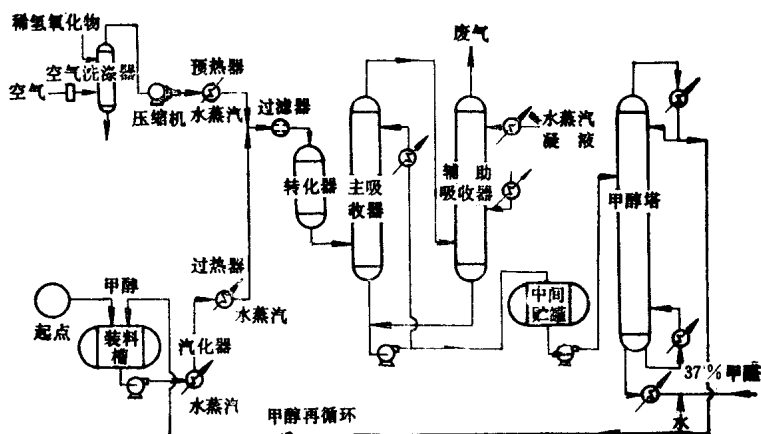


图 1.1 从甲醇制取甲醛的过程流程图

(引自 R. N. Shreve, "Chemical Process Industries", 3d ed., 1967.
McGraw-Hill Book Co., N. Y.)

大多数实际的分离方案以如下事实为依据，即相互平衡的两相的浓度通常相差十分悬殊。例如，苯和甲苯的等摩尔混合物与含有 70% 摩尔的苯的蒸气成平衡。相互接触的两相通过一相到另一相的传质而趋于平衡。然后通过机械方式使两相分离，这种分离方式通常是比较简单而且价廉的。任何一种两相接触的方法，如能导致某一组分有选择性地传递，就可成为一个分离过程的基础。选择性通常是不同物质的不同平衡关系的结果；只在极少数情况下，它可以归因于几种组分的不同传递速率。

相平衡的考察对理解和分析任何传质过程来说是必不可少的。热力学在这里是很起作用的，因为第二定律阐明平衡的条件。热力学的理论已经充分地发展了，虽然在许多实际情况下，它还不能提供活度和浓度之间的必要联系。在少数情况下，这种关系是众所周知的。另一方面，Lewis 和 Randall 的经验法则仍被认为是合适的，虽然在有些情况下，可能要求基于复杂的状态方程式或者分子理论

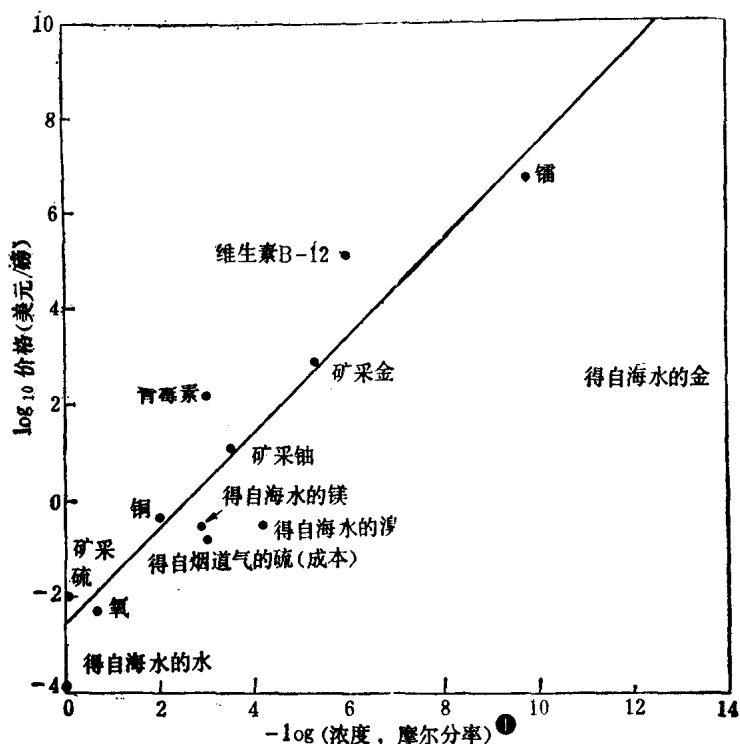


图 1.2 纯产品的价格与其在混合物（从中可以获得或制得纯产品）中浓度之间的关系

的较为严密的分析。总之，学生或工程师处理传质问题时，都必须熟悉相平衡热力学的理论和经验事实。此外，热力学第一定律还提供了必要的焓平衡计算的基础，其中包括经常伴随传质现象发生的热效应。在许多著作中，描述了热力学在平衡和焓变化方面的重要作用。本书仅在后面各章中约略提到一些。

鉴于分子扩散和热力学的内容已相对完善，许多化学工程师就特别关注着决定相际传递速率的各项因素。某种类型传质设备的尺

● mole fraction 沿用习惯译法，译成摩尔分率。——译者注

寸和费用在过程设计中起着主要作用，它和质量通量几乎成反比。尽管传质速率是至关重要的，但由于各种有重要实用价值的传递速率的资料往往缺乏，因而必须根据下面各章所讨论的原理，从零星的数据中予以估计。

由传质决定的大多数工艺过程包含着一种或几种湍流流体，而现有的湍动理论作为导出实际可用的相界面传质理论的基础是很不够的。缺乏对湍动的了解，是相间传质理论发展的主要障碍。著名的流体力学权威G. K. Batchelor写道：“现代技术需要对湍流流动进行叙述和分析方面的帮助，不能等待科学家去探明它的奥秘”〔2〕。这虽然是在1957年写的，对目前来说，显然还是正确的。因此，现有传递速率数据的关联式必然以经验为主。这些关联式在过程设备的设计中已被证明是极其有用的，虽然常常缺乏所需的数据和关联式，或者只能提供传质装置尺寸及其性能的近似估计。然而，设计工程师必须在平衡限度和经济二者的制约下，使用现有的工具。

有几种热力学势的梯度可以使传质得以实现。在电泳和电化学过程中，电动势提供动力；用于气体同位素分离的Clusius和Dickel塔中的动力是热梯度。然而，在加工工业的大部分应用中，则使用活度和浓度梯度来实现两相间的传质。已经进行了一些尚无明确结论的研究，以确定在这些情况下，传递速率是否正比于活度梯度还是浓度梯度。不论这类研究的结果如何，使用浓度具有巨大的实际好处，因为它使得过程速率与过程流股的化学计量的联系更为简单。这已被证明是成功的；在某些情况下，它具有良好的理论基础，虽然在有些方面，它是较少考虑产生传质过程的机理情况下采用的一种牵强的简化。

在有生命的组织中，扩散可能发生在负浓度梯度的方向。这种“主动运输”现象可以认为是由于给扩散所需的浓度以自由能或功使溶质扩散“爬坡”。如果能探明这个过程，它将在工业上获得应用。

以下的说明旨在为化学工程师提供有关传质现象和现有理论的解释，理论可能是现成的且有所助益。虽然本书的主要目的是为了

学生，但也希望工程师在实践中将会发现它颇有兴味而且有用。要同时满足两者的需要可能是不现实的，因为前者的兴趣通常偏于理论，而后者则着重于设计资料。有关这一内容的文献为数浩瀚，因此，不再可能仿照本书较早版本（“吸收和萃取”1937和1952）那样完整地收集和关联实验数据。

与现有许多优秀的传质教材相比，作者试图更多地强调传质的工程方面。有这样一句话：“科学家们解决那些可以解决的问题。而工程师们所面临的是必须要解决的问题”。设计工程师必须提供某种设计。他所主要依赖的必然是经验关联式和不完整的理论。在理论并不提供预计所需的绝对数字时，则发展了一种为了外推目的而采用的某种理论形式的技巧。“工程估计”常常比较粗糙，但作为选择可行设计的指导则价值很大。能够用鉴定的眼光来判断实验数据的正确性以及有把握地使用现有关联式和理论的条件是重要的。基于这种判断可以作出如下决策：在进一步进行设计方案之前，是否一定要取得实验室或昂贵的中间工厂的新数据。为了作出这种决策，深入理解基本理论往往是主要的。

仅在本书最后三章中专门论述设计。在此，读者可参考 Perry 的“化学工程师手册”及其它来源以获得设计所需的大部分数据。第2章到第8章试图对理解现有传质数据的现象、理论、基本原理及性质打下基础。倘若缺乏这种理解，则使用手册的数据可能导致各种设计错误并使过程设备的代价高昂而失败。

虽然本书强调的似乎是气体吸收中的传质，但这些现象、理论和设计原理也同样适用于蒸馏、溶剂萃取、结晶、浸沥及具有工业意义的其它传质操作。在其他各种著作中，对此都有所陈述，特别是以论述蒸馏为主的 King 的“分离过程”[3]，以及 Treybal[4] 和 Hanson[5] 有关溶剂萃取的书。

工程设计的一个重要方面是基于经济因素的最优化。提出几种可供选择的方案，根据详细分析从中择取最有希望的方案。这涉及操作和投资费用的经济衡算及利润的估算。在这些步骤中的技术和费用的资料构成了另外一整套知识，这在工业上易于得到，但

超出了本书的范围。

看来,美国将不可避免地采用所谓SI制的米制单位,即国际单位制(Système International d'Unités)。自John Quiney Adams 1921年的报告以来,一直断断续续地进行这种改变,而且,美国议会目前正在辩论各种议案,建议对如何可能使其得到贯彻进行研究。所有其它主要国家业已推行米制或正在致力于米制化。可以预料,在本书的使用期间,美国将逐渐转向SI制。

化学工程师所从事的工厂和装置方面的工作即工程领域中,几乎都使用英制。但基础科学是化学,而化学文献则全部以米制为基础。当然,化学工程师必须精通两种单位制的使用。本书有意识地使用两种单位制(有时在同一计算中)意在鼓励学生去发展这种有用的技巧。

本书还编入了有解答的例题。无论对学生还是工程师来说,作为读者,这些例题和课文内容同等重要。理解所用的单位及应用计算尺或台式计算机进行简单计算的技巧对工程师而言,是重要的。数字运算有助于对方程式的理解。一般地说,我们力图使高深数学和机器计算的使用减至最低程度。各章末没有解出的习题,大部分取自伯克利的加利福尼亚大学,特拉惠阿大学和麻省理工学院的教学笔记。这些习题的缺陷将激励指导教师们提出自己新的更好的习题供他们自己的班级使用。

我们对许多同事和朋友的意见和帮助表示感谢。我们对 Urs Von Stockar博士在编写第9章例题中的帮助表示谢意。我们尤其要感谢麻省理工学院的K.A.Smith教授和伯克利的T.Vermeulen教授、我们的秘书Myra Baker小姐以及许多与我们一起工作的教学和研究助手。

参 考 文 献

- 1 WEISZ, P. B.: *Sci.*, 179: 433 (1973).
- 2 BATCHELOR, G. K.: *J. Fluid Mech.*, 2: 204 (1957).
- 3 KING, C. I.: "Separation Processes," McGraw-Hill, New York, 1971.
- 4 TREYBAL, R. E.: "Liquid Extraction," 2d ed., McGraw-Hill, New York, 1963.
- 5 HANSON, C. (ed.): "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction," Pergamon, New York, 1971.

第2章 分子扩散

2.0 范 围

本章首先叙述扩散系数的定义。可以预计，相互扩散系数随二元气体系统的性质而变化，变化方式可参考经典动力学理论予以说明。本章还叙述了气体和液体中估算二元扩散系数的方法，并包括多孔固体中扩散的简单论述。关于静止和流动系统的各种扩散基本速率方程将在第3章中予以推导。

2.1 主要符号

- a 混合物组分的活度
- c 浓度, g moles/cm³
- c_+, c_- 阳离子、阴离子浓度, g equiv/cm³
- D 扩散系数, cm²/s
- D^* 示踪物扩散系数, cm²/s
- D_{AB} A 和 B 二元系中, 组分 A 的互扩散系数, cm²/s
- D_{AB}° 当 A 在 B 中为无限稀释时, A 在二元系中的互扩散系数, cm²/s
- D_{ABP} 二元气体在多孔介质中, 组分 A 的互扩散系数, cm²/s
- D_{Am} 组分 A 在混合物中的互扩散系数, cm²/s
- D_{ii} 自扩散系数, cm²/s
- D_{KP} 多孔介质中的Knudsen扩散系数, cm²/s
- D_P 多孔介质中的有效扩散系数, cm²/s
- D_{SP} 表面扩散系数, cm²/s
- E 电势, V
- Fa 法拉第常数, 96,488C/g equiv

- G_+, G_- 阳离子、阴离子浓度梯度, g equiv/(cm³)(cm)
- H' 溶解度系数; 亨利定律(Henry's-law)常数, g moles/(cm³)(atm);
注: 由Perry列表的亨利常数 H 的单位是[大气压/摩尔分数]
- J 相对于没有净体积传递的平面的摩尔通量密度, g moles/(s)(cm²)
- M 分子量
- n 摩尔数量密度, molecules/cm³
- n_+, n_- 阳离子和阴离子的价数
- N_{Av} 阿佛加得罗(Avogadro)数, molecules/g mole
- p 分压, atm
- P 总压, atm
- $\overline{P}$ 渗透率
- R 气体常数, 82.06(cm³)(atm)/(g mole)(°K); 8.314J/(°K)(gmole)
- r_0 球半径, cm
- S 垂直于扩散通量的横截面积, cm²
- S_x BET表面积, cm²/g
- Sc Schmidt数 = $\mu/\rho D$
- T 温度, °K^①
- T_c 临界温度, °K
- U 速度, cm/s
- $\overline{U}$ 摩尔平均速度, cm/s
- v “原子扩散体积”, (见表2.1)
- V 摩尔体积, cm³/g mole
- $\overline{V}$ 偏摩尔体积, cm³/g mole
- V_c 临界体积, cm³/g mole

① °K由于原文不用SI制, 译文仍用原文表示法。——译者注