

化工操作原理与设备

(下 册)

丁 绪 淮 张 洪 沅 编 著
张 震 旦 顾 毓 珍

上海科学技术出版社

81.17

103(2)

2:1

化工操作原理与設備

下 册

丁緒淮 張洪沅 張震旦 顧毓珍 編著

(第 二 版)

34030/65

上海科學技術出版社

內 容 提 要

本书旨在闡明化学工业中的基本操作原理与設備,全书分为上、下两册。下册叙述扩散原理、气体的吸收、蒸餾、干燥、空气的增湿和减湿、液-液萃取、冷冻、固体的粉碎和固体流态化等的操作方法与机械設備。每章均有例題,說明基本原理的实际应用,并附有习题,供自学时之用。

化 工 操 作 原 理 与 設 备

下册(第二版)

丁緒淮 張洪沅 張震旦 顾毓珍 編著

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印張 13 16/32 插頁 1 排版字数 356,000

(原科技版印 5,535 册 1956 年 5 月第 1 版)

1958 年 12 月新 1 版印 3 次共印 7,100 册

1966 年 4 月第 2 版 1966 年 4 月第 1 次印刷

印数 1—3,200

統一书号 15119.128 定价(科六) 1.90 元

目 录

第九章 扩散原理 1

I. 扩散概說 1

9-1 涉及扩散过程的化工操作 1

9-2 影响扩散过程的因素 3

9-3 相界面的情况 6

II. 扩散速率 6

9-4 扩散的基本方程式 6

9-5 在气体中的稳定扩散 10

9-6 在液体中的稳定扩散 11

9-7 扩散系数 13

第十章 气体的吸收 19

10-1 概說 19

I. 吸收理論 20

10-2 气液平衡 20

10-3 吸收的机理和吸收方程式 26

10-4 溶质渗透和表面更新理論 31

II. 吸收設備 37

10-5 吸收设备应具有的条件 37

10-6 工业用的吸收設備 37

III. 填充塔 41

10-7 总說 41

10-8 塔的填料 43

10-9 填充塔中的液体分布 45

10-10 填充塔中的气体压强降 47

10-11 填充塔操作的最大气流速度 49

10-12 填充塔中的傳质系数 51

IV. 填充塔操作容量的計算 ... 57

10-13 操作容量方程式 57

10-14 图解积分法 61

10-15 对数平均推动力法 64

10-16 傳质单元高度 (H.T.U.) 法 65

10-17 填充塔各計算法的补充討論 73

V. 伴有化学反应的吸收 78

10-18 化学吸收的机理 78

10-19 伴有不可逆化学反应的吸收速度 79

第十一章 蒸餾 88

11-1 有关溶液蒸汽压的定律 88

11-2 揮发度及相对揮发度 90

11-3 部分互溶的二元系 91

11-4 二元系的沸点-組成图 91

11-5 恒沸混合物 94

11-6 $y-x$ 平衡曲綫 95

I. 簡單蒸餾 97

11-7 蒸餾方法 97

11-8 平衡蒸餾 98

11-9 微分蒸餾 99

II. 精餾 103

11-10 精餾的原理 103

11-11 精餾塔的构造 105

11-12 精餾塔的加热及凝縮設備 108

11-13 精餾操作.....	109	11-38 蒸汽蒸餾的計算.....	146
III. 二元系連續精餾的計算.....	110	11-39 料液含非揮發性物質較 多時的計算方法.....	150
11-14 理想塔的定义.....	111	第十二章 干燥	156
11-15 精餾塔的物料及热量衡 算.....	112	12-1 引言.....	156
11-16 理想板数的决定.....	114	I. 物料的特性	156
11-17 回流比及最小回流比.....	117	12-2 水分結合的方式.....	156
11-18 操作条件对于板数的影 响.....	120	12-3 吸附平衡綫.....	157
11-19 理想板数的計算程序.....	123	12-4 結合水和非結合水.....	159
11-20 多元物系的精餾.....	126	II. 湿空气的性质和湿度图 ...	160
11-21 填充式精餾塔高度的計 算.....	127	12-5 湿空气的性质.....	160
11-22 乳化式填充塔.....	128	12-6 $I-x$ 图基本数据的繪制 ...	163
IV. 泡罩式精餾塔的設計計 算.....	129	12-7 总压强变化对 $I-x$ 图制 作的影响.....	166
11-23 塔的直徑.....	129	12-8 $I-x$ 图中湿空气状况的 改变.....	167
11-24 塔頂蒸气出口导管的大 小.....	131	12-9 两种状况的湿空气的湿 和.....	170
11-25 板間距离.....	131	III. 水分汽化时的傳热和傳 质	172
11-26 泡罩及溢流管的尺寸.....	132	12-10. 汽化过程的傳热和傳质 方程式.....	172
11-27 泡罩塔的压强降.....	132	12-11 傳热和傳质的相似.....	174
11-28 填充塔的容許蒸气速度 及压强降.....	133	IV. 湿球温度	176
11-29 泡罩塔板的布置与設計...	133	12-12 湿球温度.....	176
V. 板效率	134	12-13 輻射的影响.....	179
11-30 板效率的定义.....	134	12-14 空气流速的影响.....	180
11-31 影响泡罩塔板效率的因 素.....	137	12-15 吸水性物料与非吸水性 物料的区别.....	181
11-32 篩板塔的板效率.....	140	V. 絕热飽和温度	181
11-33 提高板效率的經濟观点...	140	12-16 絕热飽和温度.....	181
VI. 二元系間歇精餾的計算...	140	12-17 湿球温度与絕热飽和綫 的吻合.....	184
11-34 一般討論.....	140	VI. 干燥机理和恒干燥情况 下的干燥速率.....	186
11-35 回流比不变的間歇精餾...	141	12-18 干燥速率.....	186
11-36 餾出液組成不变的間歇 精餾.....	142		
VII. 蒸汽蒸餾	145		
11-37 蒸汽蒸餾的原理及操作...	145		

12-19 干燥曲线和干燥速率曲线.....186	质传递.....244
12-20 恒干燥情况下的干燥时间.....191	13-2 增湿和减湿过程的机理...247
12-21 空气流过物料表面时的恒率阶段干燥方程式...193	13-3 温度变化的极限.....249
12-22 影响恒率阶段干燥速率的因素.....196	II. 增湿和减湿设备251
12-23 临界水分.....197	13-4 增湿器.....251
12-24 物料内部水分移动的机理.....197	13-5 减湿器.....252
12-25 不饱和表面干燥.....200	13-6 凉水塔与喷水池.....253
12-26 扩散控制降率阶段速率时的方程式.....201	III. 凉水塔高度的计算.....254
12-27 空气穿过物料层时的恒率干燥方程式.....204	13-7 基本方程式.....254
VII. 变动干燥情况下的干燥速率, 连续干燥208	13-8 以焓差为推动力的近似算法.....256
12-28 物料衡算和热量衡算.....208	13-9 传热及传质系数的数据...262
12-29 直接加热连续干燥的干燥速率.....211	第十四章 液-液萃取266
12-30 连续干燥器中废气余热的利用.....216	I. 基本原理267
VIII. 干燥设备.....219	14-1 相平衡.....267
12-31 干燥设备的分类.....219	14-2 萃取操作原理.....274
12-32 盘架式干燥器.....220	14-3 影响萃取操作的因素.....275
12-33 旋转筒式干燥器.....222	14-4 萃取速率.....278
12-34 旋转筒干燥器中的留料率.....225	II. 萃取操作流程和设备279
12-35 滚筒式干燥器.....229	14-5 萃取操作流程.....279
12-36 带式干燥器.....231	14-6 萃取设备.....283
12-37 涡轮式干燥器.....232	III. 萃取设备的计算.....292
12-38 喷雾式干燥.....232	14-7 单级接触设备的计算.....293
12-39 红外线干燥器.....234	14-8 多级错流接触设备的计算.....294
12-40 真空冷冻干燥.....235	14-9 多级逆流接触设备的计算.....296
第十三章 空气的增湿和减湿...244	14-10 连续逆流接触设备的计算.....302
I. 增湿和减湿的理论244	14-11 具有回流设备的计算.....303
13-1 增湿和减湿过程中的物	14-12 溶剂完全不互溶时设备的计算.....309
	第十五章 冷冻.....319
	I. 基本概念319
	15-1 冷冻操作的物理基础.....319
	15-2 冷冻系数和冷冻能力.....321
	15-3 冷冻操作所需功率.....323

15-4 冷冻盐水	324
II. 冷冻机与冷冻剂	325
15-5 冷冻机的分类	325
15-6 冷冻剂	329
III. 压缩蒸气冷冻机	331
15-7 理想压缩蒸气冷冻机	331
15-8 实际压缩蒸气冷冻机	333
15-9 温熵图与压热含图	336
15-10 双级或多级压缩冷冻机	340
15-11 压缩冷冻机的组成部分	342
IV. 固体二氧化碳	348
15-12 二氧化碳的冷冻性质	349
15-13 固体二氧化碳的制造过程	349
V. 气体液化与获致低温的冷冻技术	352
15-14 气体的液化	352
15-15 获致低温的冷冻技术——林德循环	354
15-16 用冷冻机加热	363
第十六章 固体的粉碎	367
16-1 粉碎目的与操作分类	367
I. 粉碎方法与原理	368
16-2 粉碎方法	368
16-3 粉碎原理	370
II. 筛析与过筛效率	374
16-4 筛制与筛析	374
16-5 颗粒的总平均直径	378
16-6 过筛效率	379
III. 粉碎设备	381
16-7 粉碎原则与对粉碎设备的一般要求	381
16-8 粉碎机的分类	381
16-9 颚式破碎机	382
16-10 锥形轧碎机	384

16-11 滚碎机(双滚轧碎机)	386
16-12 锤击式粉碎机	388
16-13 盘击式粉碎机	389
16-14 球磨与棒磨	390
16-15 环滚研磨机	393
16-16 单程粉碎与循环粉碎	394

第十七章 固体流态化 397

I. 基本概念 397

17-1 固体流态化的应用	397
17-2 固体流态化的基本概念	398
17-3 流态化中的流动类型	399

II. 固体流态化的流体力学 400

17-4 固定床内流体的流动	400
17-5 流态化床的流体阻力	401
17-6 平均颗粒直径与颗粒形状系数	402
17-7 流态化床的空隙度和其流速的关系	404
17-8 颗粒的带出速度	406
17-9 流态化床的均匀性与床内固体颗粒的运动	406

III. 流态化床中的传热 408

17-10 流态化床传热的特点	408
17-11 流体与颗粒间的传热	408
17-12 流态化床与壁面间的传热	410

IV. 流态化床中的传质 413

17-13 流态化床中传质的类似	413
17-14 传质因素 j_D 的计算	415
17-15 传质准数方程式与推动力	416

V. 流态化设备 418

17-16 流态化床的主要结构	418
17-17 多层逆流流态化床	419
17-18 流态化的催化裂化设备	420

第九章 扩散原理

I. 扩散概說

9-1 涉及扩散过程的化工操作 在化工操作中，經常接触到气液固三相中的两相或三相共存，并借扩散作用将物质从一相轉移到另一相的問題。流体混合物的分离，往往就是牵涉到这种机理的一种类型。互溶液体混合物的蒸餾，涉及气相和液相的质量互递，即高沸点組分从气相到液相、低沸点組分从液相轉入气相的相互傳遞，就是一个例子。气体混合物亦可应用同样的方法进行分离。例如由空气中分离氧气及氮气，可先用压缩法結合冷冻法以使全部混合气体液化，然后应用分餾法来完成各組分的分离步骤。只要一种組分气体的凝縮温度比其他的組分气体高，我們就有办法将它完全凝縮下来，或用压缩及冷却法，或用冷冻法，或者同时应用此两种方法。其他涉及扩散过程的化工操作，主要的有气体的吸收、固体的干燥、空气的增湿、提餾或脫吸等等。

这些操作在处理的細节上虽然很不一致，但由于它們所依据的是同样的原理，而且应用这些原理的一般方法亦都相同，所以我們就有可能、亦有必要先来总的討論一下有关这些操作的共同原理，以为深入研究和了解各个別操作的导論。

在各种操作中所处理的，总不外乎是固体、液体或气体的混合物；茲就本书涉及的一部分有关操作先来简单地討論一下：

(一) 固体的干燥 在工业操作中，往往需将固体物料中的水分或其他揮发性液体除去。方法是将經過預热的气体通过物料的表面，以使液体汽化而行除去。例如，在木材或磚坯的干燥中，就是将热空气通过固体而除去水分的。如果是有价值的液体，則可用封閉式的設備，将出口气体中所含該項液体的蒸气凝縮，然后再

将气体加热而重新应用。如果是可燃性的液体，则可用含氧浓度很低的气体，以消灭爆炸的危险。

在干燥的操作中，水分须先以液态或气态扩散透过固体而达固体表面，然后气态的水再扩散通过存在于固体表面的空气膜而达空气主体。此项操作的特点，在于透过固体的扩散阻力极大，因此气膜阻力的影响可以不计。但如为多孔性的固体，水分易于从固体内部到达表面，则其主要阻力仅在于透过空气膜的水汽扩散。此时的过程就大体上和空气的增湿相同。

(二) 气体的吸收、利用液体溶剂的选择吸收作用，是分离气体或蒸气混合物中各组分的最好方法之一。例如，煤气在水中的溶解度虽然很小，但氨在水中的溶解度却很大。因此，倘用比较少量的水来处理煤气，就可能使原含于煤气中的氨几乎全部溶解于水中，而从煤气中分离开来。同样，可用水回收冶炼气中的二氧化硫；用纯碱水溶液来回收烟道气中的二氧化碳，以及可用浓硫酸来除去空气中所含的水分等等。最后一例的目的，在于使空气中不含水分而不在于回收水分，但在多数情况下，主要在于回收所溶解的组分。这种表现在目的上的歧异，虽然并不影响吸收操作本身的特质，但一般说来，它却会影响吸收剂在重新回入吸收系统前的处理方法。

在吸收操作中所进行的是一连串的扩散过程，即被吸收的气体先须扩散通过一主要由不被吸收的气体（通称惰性气体）所组成的气膜，然后再须通过一液膜。但在实际的过程中，由于一种扩散阻力往往要比另一种的大得很多，故可作适当的简化，即可略去另一膜阻力的影响。

(三) 蒸汽蒸馏或脱吸 在从冶炼气中回收二氧化硫的操作中，所得到的二氧化硫水溶液，可在空气流中进行脱吸，即使二氧化硫与水重新分开。在原理上，它和分离不挥发性液体中之一挥发性组分的蒸汽蒸馏完全相同。如果使气体和液体，如空气和水直接接触，则空气的湿度可因而增大或减小，同时水的温度亦随之而降低或升高。

在这一类操作中,进行着恰与吸收操作相反的扩散过程,即已溶解的气体或要分离的易挥发组分,须先由液相主体扩散通过一主要由溶剂或不挥发性液体所组成的液膜,然后再扩散通过一气膜而达气相主体。在实际操作中,亦往往可视两膜阻力的相对重要性而作适当的简化。

(四)液体的精馏 在上述的各操作中有一共同的特点,这就是它们都牵涉到一种或多种组分循一定的方向,透过一层或数层薄膜的扩散。此类薄膜的组成,主要为惰性物质。但在精馏操作中所经历的扩散过程,则与其他的操作不同,其中有一种或多种的物质在循着不同的方向扩散,而且并无所谓惰性物质的存在。例如,设想一最简单的二元系,如苯和甲苯系的精馏,所涉及的是一组分(甲苯)从气相到液相的扩散,和另一组分(苯)从液相到气相的扩散。此时固然亦存在着两种薄膜,但这些薄膜既不是静止的,亦不是由惰性物质所组成,而是由两种参与其事的组分所组成。因为两种组分是循着相对的方向进行扩散的,所以甲组分(例如苯)的扩散速率,必然要受到乙组分(例如甲苯)的扩散速率的影响。

9-2 影响扩散过程的因素 以上各种操作都牵涉到物质透过液膜和气膜的扩散。因此,这些操作亦都同样地受若干因素的影响。其中最主要的是平衡和速率两项,次如流体的流向、热效应以及处理用剂的选择等等,亦都在不同程度上决定着操作的性质和效率。关于这些方面的细节,应在各有关的个别操作中来作讨论,现在仅就这些方面作一些概念性的初步论列。

(一)平衡 一种物质自行分布于两种物质(或相)之间时,总有建立分布平衡的趋势。例如,倘将 SO_2 气体,不论是否混有惰性气体,在 20°C 时与水接触, SO_2 必将不断地溶入水中,直至它在水中的浓度为在气相中的六十倍为止。此一情况就称为平衡。除非改变这种平衡,就不能希望有更多的 SO_2 溶入水中。反过来说,如果使 SO_2 的水溶液和含 SO_2 的气体相接触,但气体中的 SO_2 含量却还不到单位容积水溶液中所含的 $1/60$, SO_2 就将从水中逸

入气体中,直至在两相中的浓度比例达到上述的平衡值乃止。

如果我们想用水来把气体混合物中的 SO_2 完全除去, 此项平衡显然就规定了所需水量的绝对下限值。所以在控制吸收操作上, 平衡是一非常重要的因素。上例的平衡, 在性质上非常简单, 一般的平衡关系虽然往往非常复杂, 但在实际应用的条件下, 还是可以通过必要的假定而适当地加以简化的。

(二) 扩散速率 物质的由一相传递到另一相, 显然是需要时间的。假定其他的条件完全相同, 则传递速率乃与相际的接触表面(即两相的界面)成比例, 因此, 要使扩散作用能够很快地进行, 就非将接触面尽量加大不可。质量传递的主要机理有二, 即由于流体的真正主体运动的对流扩散, 和由浓度梯度所引起的分子扩散。在多数的扩散过程中, 都牵涉到一大体静止的薄膜(介于流体主体和另一相之间, 对此二者起了隔离的作用), 和一在湍流中的流体主体。就流体整体而言, 此二机理固然是同时进行的, 但实际上, 在湍动程度殆可不计的真实薄膜中, 主要是由于分子扩散的传递, 而在流体主体中的传递, 则多半由于迅速湍动所引起的对流扩散。因此, 要传递的物质, 就必须连续地通过此二者, 即先为湍动流所带动而通过流体主体, 再由真正的分子扩散通过了薄膜而抵达两相的界面。在热传递中, 通过流体膜的热传导是一非常重要的情况, 分子扩散的问题亦颇相仿佛。在扩散中, 是质量由分子运动所传递, 而在热传导中则为能量由分子运动所传递。一物质的热传导率决定于它的“导热系数”, 同样, 一物质通过另一物质的扩散率, 则系由一称为“扩散系数”的物理量所决定。此二量是类似的。正象热流密度(即每单位面积的传热率)之为导热系数和温度梯度的乘积; 扩散密度(即每单位面积的扩散率)亦为扩散系数和扩散物质的浓度梯度的乘积。因此, 偏离平衡的情况愈远, 扩散速率亦就愈大。某些能够减薄表面薄膜的厚度以及加大湍动程度的因素, 例如搅拌, 能够提高扩散的速率; 同样, 某些能够加大扩散系数的因素, 例如升高液体的温度, 对于扩散速率的提高亦有帮助。但须指出后述的因素往往会把平衡引到相反的方向, 其程度每非

所提高的扩散速率所能补偿。总之,扩散速率对于操作,其重要性殊不亚于平衡本身。

(三)逆流操作 因一种溶质从一相到另一相的传递,不可能逾越平衡的限度,且因在一般情况下,如果溶质在一相中的浓度不高,也就相当于它在另一相中的平衡浓度不高,所以若将原料只经过一次的处理,则除非应用比较大量的处理剂,或者除非处理剂对于所要吸收的物质具有很大的亲合力,就不能除去任何大量的要传递的物质。应用过量的处理剂,显然是没有好处的;纵使它对溶质的亲合力很大,事后要将它除去的困难,亦会是非常严重的。因此,一般认为单次处理是往往不切实际而且效果很差。但若用曾经用过的溶剂来处理原料,因为它已为溶质所部分饱和,就可能由于原料中含有较高浓度的溶质,而将溶剂中的溶质浓度提高到至少接近平衡的程度。同时,在经过许多次的中间处理步骤后,再用几乎不含有溶质的新鲜处理剂来作最后一次的处理,就可能将原料中的溶质减低到极小的程度。此种使两种物质有系统地逐步相互作用,称为逐步逆流处理法。逆流操作的应用甚为广泛,在扩散过程中尤多需要。

(四)温度调节 伴同物质的传递,每有很显著的温度效应。例如,在用液体吸收气体中的蒸气时,蒸气释出了凝缩潜热,此项热量就升高了液体和气体二者的温度。因为一般说来,温度升高,气体或蒸气在液体中的溶解度就会降低,所以平衡和吸收速率都将因此而逆转。如果要传递的物质的浓度不大,其他伴同存在的物质的热容往往很大,温度的上升就不很严重;但若浓度很高,则温度上升的因素就可能非常重要。此点切勿忽视,必要时还须配备适当的装置以行温度的调节。

(五)处理剂的回收 处理剂用过之后,往往需要清除所吸收的物质而重新使用。所以处理剂的选择,不仅须由原始吸收的有效与否着眼,亦须考虑到事后分离及回收的难易。再者,为了使原始处理尽可能完全,这就需要将处理剂中的溶质完全除去,然后再用。显然,处理剂的用量愈大,此项净制的费用也就愈大。因此,

从这些方面考虑,处理剂的用量应少,其中所吸收物质的浓度则应大。要满足这样的要求,就非应用刚才提到的有效的逆流操作不可。

9-3 相界面的情况 除扩散问题外,必须再讨论一下在两相的接触面(即相界面)上的情况。所谓界面情况,即在两相的接触面上的两相组成(浓度或分压)间的关系。关于此种界面组成,现在还没有直接测定的方法,不过综合多数的研究结果,可以得出结论,认为在相界面上两相是成平衡的。换句话说,即如在界面上的液相组成已经确定,则在界面上的气相组成,就象两相已经接触过无限长时间后的情形一样。因此可以推定:扩散物质或组分一经通过了一层薄膜,就可无阻力地通过界面本身而达另一层薄膜。所谓没有阻力,亦就是没有推动力。因此,虽然在界面的每一边的薄膜内都存在着扩散梯度,但在界面上两相总是成平衡的。

上述关于界面情况的假定虽然可能真实,但无法通过直接实验获得事实上的证明。一种假定,如想在运用时不犯错误,都应该有实验结果的证明。但要直接实验此一假定的真实性却非常困难。在此种情况下,一般是采用间接的方法,即从实验中校核基于此项假定所得的结果。在涉及气液两相的实例中,现在已有充分的间接事实足以证明此项界面平衡的假说是能合理地成立的^①。

II. 扩散速率

9-4 扩散的基本方程式 在节(9-2)中曾经指出,物质的扩散率可用类似热传导的方程式表示之,此即对于含有 A、B 两组分的气体混合物,组分 A 由于分子扩散的传递速率为:

$$N_A = -D \frac{dC_A}{dz} \quad (9-1)$$

① 关于界面平衡假说的例外,已经发现的仅为晶体的成长。在此过程中,曾经证明溶质在扩散透过液膜后,尚须克服相当的另一阻力。此一阻力或与分子的定向排列成为一定的晶体格子有关。关于这点,可参阅本书上册第八章。

式中 N_A = 组分 A 的扩散速率, 以每单位时间内通过每单位面积的公斤分子数计;

D = 比例常数, 称为扩散系数;

dC_A/dz = 浓度梯度, 是扩散的推动力, 表示组分 A 的浓度沿单位扩散距离 z 的变化率;

C_A = 组分 A 的分子浓度, 可视扩散情况以各种不同的单位, 如分压、衡分子分数等等表示之。

式右端的负号, 则表示组分 A 的扩散系按浓度降低的方向进行。

式(9-1)为物质扩散率基本方程式的微分式, 可适用于气体或液体的扩散。对于气体, 如能引用气体定律, 则其浓度与分压间具有 $p = CRT$ 的关系, 故式(9-1)可以改写为下列的形式:

$$N_A = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dz} \quad (9-2)$$

亦即可用分压梯度 dp_A/dz 以代替浓度梯度。

同样, 对于组分 B, 其对应的扩散速率为:

$$N_B = -D \frac{dC_B}{dz},$$

式中 C_B = 组分 B 的分子浓度。

但严格地说, 式(9-1)和(9-2)都仅适用于混合物并无显著的主体运动(即总的说来是静止的)时, 两组分互作等衡分子的相反扩散(即 $N_A = -N_B$)的情况。比方说, 在绝热精馏操作中, 低沸点组分和高沸点组分大致是以等衡分子作相反方向的扩散的, 就可以应用上面的式子。又如盐类溶解于水时, 一般是溶质朝一个方向扩散, 同时有同容积的溶剂按相反的方向扩散, 结果是就某一截面而言, 所通过的全部物质的容积的代数和为零。因此, 对于在液体中的扩散, 一般亦可应用式(9-1)。

然在多数的化工操作上所涉及的情况却并不如此。例如在干燥、吸收等操作中, 都只进行着一种组分的扩散(在干燥中是挥发性组分从液相向气相的扩散, 在吸收中则为可溶组分从气相向液

相的扩散), 并无相反方向的扩散(即 $-N_B=0$)。又如在不均系間所发生的反应(如由于固体触媒的气体反应), 反应系和生成系固然亦互作相反方向的扩散, 但此时的衡分子数却又不一定是相等的(即 $N_A \neq -N_B$)。对于这些情况, 式(9-1)都須經過修正后始能适用。

对于气体的扩散, 通过許多学者长时期的研究, 知在一般情况下, 适用于两种气体相互扩散的基本方程式应具有如下的形式:

$$N_A = (N_A + N_B) \frac{p_A}{P} - D \frac{dC_A}{dz} \quad (9-3)$$

式中 p_A = 组分 A 在气体混合物中的分压;

P = 气体混合物的总压;

$(N_A + N_B)$ = 气体混合物沿 z 的方向的主体扩散速率。

換句話說, 即在一般情况下, 混合物系以主体扩散速率 $(N_A + N_B)$ 沿濃度降低的方向运动, 此时组分 A 的淨扩散率, 除了原来的由于分子扩散的速率外, 尚应增加由于主体(即对流)流动的扩散量。

由式(9-3), 可以很簡單地把前面所提出的两种主要扩散情况区别开来:

(一) 两组分互作等衡分子的相反扩散 此时 $N_A = -N_B$, 因此, 式(9-3)就成为:

$$N_A = -D \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dz}。$$

这就是式(9-1)及(9-2)。

(二) 一組分通过另一静止組分的扩散 此时 $N_B=0$, 同时代入 $P=p_A+p_B$ 的关系, 由式(9-3)可得:

$$N_A = -D \cdot \frac{P}{p_B} \cdot \frac{dC_A}{dz} = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{P}{p_B} \cdot \frac{dp_A}{dz}。 \quad (9-4)$$

比較式(9-4)和(9-1)或(9-2), 可以看出它們的区别在于式(9-4)中多含 P/p_B 一項。意即在第二种扩散情况下, 气体 A 的扩散速率不仅和它本身在某一点上的濃度梯度成比例, 且受静止气体 B 的分压的影响。但对于稀薄的气体混合物, 如在多数实际情

况所碰到的, 气体 B 的浓度要比 A 的浓度大得多, 此时 P/p_B 的值就接近于 1, 亦即式 (9-4) 和 (9-1) 或 (9-2) 趋于一致。所以也只有在这样的条件下, 式 (9-1) 或 (9-2) 才同时适用于上述的两种主要的扩散情况。否则, 它们都只能应用于平衡分子扩散的情况, 而必须应用式 (9-3) 来处理一般的情况。此点甚易混淆, 故在此反复指出以引起注意。

扩散基本方程式的推演, 源于馬克斯威尔及斯蒂芬二氏, 其后历经多数学者的修正而成现在形式。我国学者張克忠氏 [Trans. A. I. Ch. E., **21**, 127 (1928)] 并曾根据斯蒂芬所提出的分子运动学说, 推得应用于各种不同扩散情况的此式的积分式。推演的基本假定是: 对于由两种气体 A 及 B 所组成的混合物, 气体 A 扩散通过气体 B 所遭遇的阻力系与: (1) 气体 A 及 B 的分子浓度 C_A 及 C_B ; (2) 循扩散方向的气体 A 的扩散速度 u_A 和循相反方向进行扩散的气体 B 的速度 u_B 间之差, 即 $(u_A - u_B)$ 及 (3) 循扩散方向的扩散距离 dz 等三者的积成比例。为了使扩散得以进行, 扩散气体 A 必须循扩散的方向具有适当的浓度差或压强降, 以克服上述对于组分 A 的扩散阻力。如果不考虑外力和气体 A 的分子加速度, 则此项基本概念可用数学式表示如次:

$$-dp_A = \alpha C_A C_B (u_A - u_B) dz. \quad (a)$$

式中 dp_A = 气体 A 循扩散方向、在扩散距离 dz 间的分压降;

α = 气体 A 通过气体 B 的扩散的比例常数。

兹若以 N_A 及 N_B 为气体 A 及 B 在单位时间内通过单位面积的扩散衡分子数, 即气体 A 及 B 的扩散密度, 则

$$N_A = u_A C_A \quad \text{及} \quad N_B = u_B C_B, \quad (b)$$

代入式 (a), 得:

$$-\frac{dp_A}{dz} = \alpha (N_A C_B - N_B C_A). \quad (c)$$

假定可适用气体定律, 即

$$C_A = \frac{p_A}{RT} \quad \text{及} \quad C_B = \frac{p_B}{RT}. \quad (d)$$

式中 T = 绝对温度;

R = 气体常数;

p_A 及 p_B = 分别为气体 A 及 B 的分压。

同时,若在扩散的方向气体并无显著的主体运动,则在此方向的任何一点上,气体的总压力 P 必皆相同,且等于

$$P = p_A + p_B, \quad (e)$$

将式(d)(e)代入式(c),得:

$$\begin{aligned} -\frac{dp_A}{dz} &= \frac{\alpha}{RT} (p_B N_A - p_A N_B) \\ &= \frac{\alpha}{RT} (P N_A - p_A N_A - p_A N_B). \end{aligned} \quad (f)$$

令

$$D = \frac{R^2 T^2}{\alpha P}, \quad (g)$$

得:

$$-\frac{dp_A}{dz} = \frac{RT}{DP} (P N_A - p_A N_A - p_A N_B).$$

由此移项及整理后即得式(9-3):

$$N_A = (N_A + N_B) \frac{p_A}{P} - D \frac{dC_A}{dz}.$$

9-5 在气体中的稳定扩散 扩散的基本方程式(9-1)或(9-3)都只适用于单一点的情况,在实际应用上须用其积分式。一般的工业操作所涉及的多为稳定状态的扩散,这就是扩散系各部分的组成不随时间而变化的状态,亦就是此时的 N_A 及 N_B 均为定值。同时若将扩散过程的概念加以简化,即假定全部浓度梯度(对于气体扩散是分压梯度)位于紧接两相界面的一假想薄膜,通过这假想厚度的薄膜的扩散阻力相当于真实薄膜和湍流中心的总阻力,则组分 A 的扩散即可看做是通过这层假想薄膜的分子扩散。假定薄膜厚度为 z ,则若将式(9-3)在 $z=0, p_A=p_{A_1}$ 及 $z=z, p_A=p_{A_2}$ 两极限间积分之,可得气体相互扩散的一般积分式($N_A \neq -N_B$)为:

$$\frac{DP}{RTz} \ln \frac{1 - \left(1 + \frac{N_B}{N_A}\right) \frac{p_{A_2}}{P}}{1 - \left(1 + \frac{N_B}{N_A}\right) \frac{p_{A_1}}{P}} = N_A + N_B. \quad (9-5)$$

如为并流扩散, N_A 和 N_B 的符号相同;如为逆流扩散, N_A 和 N_B 的符号就相反。式(9-5)可应用于除 $N_A = -N_B$ 外的各种扩散情