

传质原理

上册

〔苏联〕B. B. 卡法罗夫 編著

中国工业出版社

传质原理

气—液、汽—液、液—液系統

上 册

〔苏联〕B. B. 卡法罗夫 編著

天津大学化工系化工原理教研室譯校

中国工业出版社

本书譯本分上、下两册出版。上册叙述传质过程的理論基础，下册介紹这些理論基础在传质設備主要是塔設備的設計計算和操作性能分析上的应用。

本册包括三篇十六章，分別叙述：系統的相平衡原理和各种传质操作的靜力学参数計算；传质过程的流体动力学原理，其中包括单相、双相流动的流体动力学、涡流原理；传质过程的动力学原理，其中包括分子扩散系数的实验測定方法和理論、經驗計算方法，传质过程推动力及动力学的表示方法以及各种传质学說。

本书首次系統地介紹了作者所提出的相际湍动和极度自由湍动概念，以及在这些概念的基础上对传质过程的分析。我們本着百家爭鳴的精神，翻譯介紹給讀者，供进行自由探討。

本书供高等院校化工系师生以及化学、石油炼制、焦化等工业部門工程技术人员参考。

本书由叶永昌翻譯，校者为张远謀、程斌楚和王紹亭等。

В.В. Кафаров

ОСНОВЫ МАССОПЕРЕДАЧИ

Государственное издательство «Высшая школа»

Москва, 1962

* * *

传 质 原 理

上 册

天津大学化工系化工原理教研室譯校

*

化学工业部图书編輯室編輯 (北京安定門外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟閣路丙10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $11^{7/16}$ ·字数287,000

1966年1月北京第一版·1966年1月北京第一次印刷

印数0001—2,920·定价(科五)1.60元

*

統一书号：15165·3780(化工-357)

前 言

传质过程是化学、石油、气体、炼焦化学、食品等工业以及一系列其他国民经济部门的基本过程。

由于这种过程的意义日益增大，同时也积累了大量有关传质过程理论和实践方面的资料，目前已呈现了将传质过程独立出来成为一门单独的化工过程课程的趋势。

本书打算在统一的流体动力学和动力学规律的基础上，阐述通常在气体—液体、蒸气—液体、液体—液体等双相流体中进行的传质过程（吸收、蒸馏和萃取过程）的理论和实践^①。这样，扩散现象的动力学规律便变成把表征流体的流体动力学特性的微观动力学和宏观动力学两类参数合理地结合起来的結果。

在讲述平衡关系时，系通过活度系数来对这些关系进行分析。利用活度系数，不仅能够正确地分析和计算真实系统内的平衡情况，而且还能在各类相系统的各组份的平衡分配之间，建立更加密切而更合乎逻辑的联系。

在计算蒸馏过程的静力学参数时，我们认为特别着重叙述在挥发组份很低和很高浓度范围内的分离过程的静力学参数计算，是很合理的，因为，这对于精细精制在当今所提出的要求来说，具有十分重大的意义。

为了使所采用的多组份系统的蒸馏计算方法更明了起见，我们认为通过具体例子来说明这些计算是较为妥当的，因为这样将能更好地说明过程的物理实质。

鉴于在过程的计算和控制技术中运用计算机的意义日益增

① 在本书内不讨论含有固相的系统中所进行的传质过程（干燥、吸附、溶解等），因为在这些过程中，流体动力现象和传质条件可能与本书所讨论者有原则性的不同。

IV

大，我們专辟一章介紹使用数字計算机和模拟計算机計算分离过程的問題。

由于在传质过程中，特别是在强化的操作状况下，能和物质的橫向传递特別重要，所以在闡述传质的流体动力学基础时，有必要討論液体渦流理論中的一些基本原理，因为流体中所产生的旋渦乃是物质橫向传递的泉源。如果对旋渦运动的实质知道得不够清楚，就不可能深刻地理解传质过程。在苏联，И. 格罗麦卡（Громека）和Н. 茹科夫斯基（Жуковский）的著作探討了渦流的理論。他們的研究成果可用来解决現代流体动力学中的一些重要的問題。

渦流理論在双相流体的流体动力学中，正获得愈来愈大的意义，并且正象我們所想的那样，里面藏着一把理解自由表面上所发生的传质現象的鑰匙。

本书試圖把决定双相流体的流体动力学的基本参数加以系統整理，拟定一些寻求这些基本参数定量特性的途径。

在探討传质过程的动力学时，我們認為叙述一些測定气体和液体內分子扩散系数的基本实验方法，是适宜的，因为依我們看来，通过叙述这些測定方法就能更深入地搞清楚分子传递的本质。

与此同时，还闡述了一些气体和液体內分子扩散系数的理論計算和經驗計算方法。

书中介紹了用于某些工程問題上的分子扩散方程式的解法。湍流粘度和湍流扩散系数的确定方法也加以系統化了。

我們認為，专辟一章来闡述传质过程的推动力和动力学的各种表示法是很合理的。关于这些方法的統一和相互轉換問題，具有重大的意义。

书中还作了把各种相际传递理論加以系統化的尝试，并且对它們作出了評比。

本书首次根据从旋渦理論得出的相际湍动和极度自由湍动的概念，系統地整理了有关传质过程解析的材料。按我們的观点看

来，利用相际湍动和极度自由湍动的概念，就可以扩大解决传质过程许多理论和实际问题的深度和广度。

本书把相际湍动概念作为传质设备的分类基础，从而得以将多种多样的扩散设备系统化起来。

在讨论各个扩散设备时，叙述了它们的流体动力学特性，因为这类特性是合理安排传质过程的基础。

利用在分析各种结构的设备时所列举的实际材料，就能计算工业设备，并且能使它们在最适宜的条件下进行操作。

对于各种工业设备，本书兼就它们的单项特性以及同时考虑流体动力学和传质的综合特性，给予了评比。

目 录

前 言

緒 論	1
-----------	---

第一篇 平衡关系和传质过程的 基本静力学参数

第一章 气体—液体和蒸气—液体系统中的平衡关系	5
§ 1. 基本概念和定义	5
§ 2. 理想系统	8
§ 3. 非理想系统	11
§ 4. 活度系数的确定	19
第二章 液体—液体系统中的平衡关系	23
§ 1. 基本概念与定义	23
§ 2. 分配系数的图示	26
第三章 吸收和蒸馏过程的静力学参数	31
§ 1. 物料衡算方程式. 过程的操作线	31
§ 2. 间歇式精馏塔的计算	42
§ 3. 易挥发组份浓度很低和很高范围内理论板数的确定	49
§ 4. 确定理论板数的焓—浓图法	54
§ 5. 多组份系统蒸馏的基本静力学参数的计算	57
1. 最小理论板数的确定	62
2. 最小回流比的确定	65
3. 所需理论板数的确定	74
第四章 萃取过程的静力学参数	75
§ 1. 单级接触萃取	76
§ 2. 每级加入新鲜溶剂的多级接触	79
§ 3. 逆流萃取	81
§ 4. 有回流的多级逆流萃取	83

§ 5. 双溶剂萃取静力学参数的计算	87
第五章 混合物分离过程的计算机计算	88
参考文献	110

第二篇 传质过程的流体动力学原理

第六章 单相流的流体动力学	112
§ 1. 基本概念和定义	112
§ 2. 流体连续性方程式(流量守恒方程式)	116
§ 3. 流体流动微分方程式	119
§ 4. 相似方法	123
§ 5. 因次分析的基本原理	128
§ 6. 模拟	131
§ 7. 单相流体流动时的阻力规律	134
第七章 流体涡流基本原理	137
§ 1. 流体中涡流的产生	137
§ 2. 计入质点旋转的流体流动微分方程式及涡流的基本规律	141
§ 3. H. E. 茹柯夫斯基升力定理与涡流方向	152
§ 4. 关于涡流与湍动之间的关系	157
§ 5. 自由湍动、湍动的发展	162
§ 6. 湍流粘度系数的确定	166
第八章 双相系统的流体动力学	170
§ 1. 相际张力与表面张力	170
§ 2. 双相流的基本特性	173
1. 双相流的阻力	178
2. 双相系统中的流体线速度	184
§ 3. 双相系统的并流	186
参考文献	201

第三篇 传质过程的动力学原理

第九章 物质传递机理和扩散定律	203
第十章 分子扩散系数的实验测定方法	214

§ 1. 气体內的分子扩散系数的实验测定方法	214
1. 气体扩散系数的动力学测定法	214
2. 敞开圆管稳定蒸发过程法	217
3. 多孔隔板扩散法	218
4. 密闭容器蒸发法	220
5. 多毛细孔体内的非等温传递法	221
6. “扩散桥”法	222
7. 毛细管流通法	222
8. 滞流法或“点状气源”法	224
9. 气体內分子扩散系数的各种实验测定法的比较	225
§ 2. 液体內扩散系数的实验测定方法	225
1. 似稳定扩散法	226
2. 测量末端浓度的非稳定扩散法	227
3. 連續测量或中間测量浓度的非稳定扩散法	228
第十一章 分子扩散系数的理論計算方法	229
§ 1. 气体內的分子扩散系数的理論計算方法	229
1. 弹性刚球模型	230
2. 馬克斯威尔模型	232
3. 薩瑟兰模型	232
4. 伦纳德—琼斯模型	233
5. “箱式”模型	237
6. “exp-6”模型	238
§ 2. 液体內的分子扩散系数的理論計算方法	239
1. 阿諾德运动理論	239
2. 艾林运动理論	240
3. 流体动力学方法	245
4. 以不可逆过程热力学为基础的方法	247
第十二章 分子扩散系数的經驗計算法	249
§ 1. 气体內分子扩散系数的經驗計算法	249
1. 以气体分子运动学說为基础的計算法	249
2. 以因次論和对应态理論为基础的方法	253
3. 理論方法和經驗方法的对比	257

§ 2. 液体內分子扩散系数的經驗計算法	258
1. 威尔克經驗計算法	258
2. 奥思默和撒卡尔經驗計算法	259
第十三章 用于某些工程問題时的分子扩散	
方程式的解	260
§ 1. 在靜止单相介质中的扩散	260
§ 2. 在流动介质中的稳定扩散	262
1. 在降落液膜中的扩散	262
2. 在沿圓管管壁流动的液体中的扩散	265
3. 从“点状”气源到流动介质中的扩散	267
第十四章 单相流中传质过程的相似准数	267
§ 1. 相似准数的推导	267
§ 2. 湍流扩散系数的确定	273
第十五章 传质过程的推动力和动力学的表示方法	279
§ 1. 过程推动力的浓度差表示法和过程动力学的传质系数表示法	279
§ 2. 过程推动力的传质单元数間接表示法和过程动力学的传质单元高度表示法	281
§ 3. 过程推动力的理論接触級数或理論塔板数的間接表示法和过程动力学的效率或等接触級高度表示法	289
§ 4. 多組份系統的塔板效率	303
§ 5. 塔板效率和传质单元数的热力学表达式	306
§ 6. 效率、传质系数与传质单元数之間的关系	311
§ 7. 雾沫挟帶对塔板效率的影响	313
§ 8. $K_{oy}a$ 、 h_g 和 $(BE\Pi)_{oy}$ 之間的关系	315
§ 9. 扩散势准数	317
第十六章 相际传递动力学. 传质理論	319
§ 1. 双膜传质理論	319
§ 2. 扩散边界层理論	325
§ 3. 溶质渗透理論和表面更新理論	326
§ 4. 以相际湍动概念为基础的传质过程分析	333
参考文献	352

緒 論

传质过程的特点是物质传递。这种传递通常是由一个相向另一个相进行的，因此，对于传质过程說来具有两个相是該过程的共同特征。

在某一浓度与平衡浓度之間的浓度差，乃是传质过程的推动力^①。到平衡浓度时，传质过程停止进行。因此，过程的极限状态乃是系統达到平衡。

在計算和分析传质过程时，我們常常討論传质現象的以下三个方面。

1. 存在一定数目的相所必要而充分的条件以及組份在各相內的分配規律，而这些都决定于相律和平衡定律。

2. 为进行过程所建立的必要而充分的条件，即所謂操作条件。这些条件系通过規定被加工物料的最初和最終的浓度以及数量而加以确定。所規定的数量和浓度之間的关系可以通过作物料衡算来加以建立，而其最終形式即所謂过程的操作綫。

3. 决定物质从一相轉入另一相的速度的必要而充分的条件，而这些条件又取决于平衡浓度和操作浓度之差（过程的推动力）、系統的物理性质和过程的流体动力学状况。这些因素之間的关系，可以借扩散动力学方程式来建立。

当同时考虑传质現象的上述三个方面时，就能够选定扩散設備的合理結構，并且确定設備的尺寸大小。

在进行扩散过程时所形成的流体动力学状况，反过来又是由一定型式設備的結構特点所决定的，而这些結構特点将一定的条件施加在設備决定性尺寸的几何比例关系上。因此，如果說，传质过程解析的前两个方面可以在脱离扩散設備的結構特点的情况

① 根据热力学，传质过程的推动力也可以用物系的化学势差来表示。

下加以考虑，那么传质现象的最后一个方面——动力学，就应该与进行传质过程的这个设备的具体结构直接有关。

相平衡决定于相律，而相律是：系统内的组份数目(K)加上2，等于相的数目(Φ)加上系统内可变的但不破坏系统平衡的参数的数目(N)：

$$K + 2 = \Phi + N$$

相律能借以断定，用多少参数来描述平衡。

在传质过程中，我们可以有单组份、双组份和多组份系统。组份含量可以有各种各样的表示法。

用重量百分数或重量分数表示：

组份为 A 和 B 。 a —— % (重量百分数)

b —— % (重量百分数)

用分子百分数或分子分数表示：

x_a —— % (分子百分数)

x_b —— % (分子百分数)

用分压表示：

$$p_a, p_b.$$

如以上所说，在传质过程中，我们通常有两相系统，其 $\Phi = 2$ 。因此，在具有双组份的系统 ($K = 2$) 中，如果 $\Phi = 2$ ，则参数的数目 $N = 2$ 。因此，就可以有以下这些参数的组合来决定相平衡：

$$x-p, x-t, y-x,$$

(这里应将自变量与从变量加以区别为妥——译者注)

上面的 y 是组份在一个相内的含量，而 x 是该组份在另一个相中的平衡含量。

这些平衡关系可以用图表来表示。

在过程的实际计算中，双相系统的平衡图，最常见的是用 $x-y$ 座标。

当浓度低时，组份在两相中的分配规律是一直线关系。

用图来表示三组份的平衡，较方便的是使用三角形相图 (等边三角形)。

供計算吸收、萃取过程用的平衡关系,已系統地列在“溶解度手册”(В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров. Справочник по растворимости, т. I 和 II, под ред. В. В. Кафарова, Изд. АН СССР, 1961—1962) 內, 而精餾过程用的平衡关系, 已綜合在“平衡手册”內 (В.Б. Коган, В. М. Фридман. Справочник по равновесию, под ред. В.В. Кафарова, ГХИ, 1957)。

传质过程物料衡算的原則如下:一个相內某組份数量的变化, 等于在另一相中該組份数量的变化, 即:

$$-Gdy = Ldx.$$

如果在传质过程中,被处理的物料的流量 G 和 L 都保持不变, 那么以規定的浓度为极限对上面这个式子进行积分, 就能获得一根通过两点的直綫方程式。

上述这个式子称为过程的操作綫方程式。

結合运用平衡方程式和操作綫方程式, 就能得出在規定条件下进行过程所需的理論接触級数。

理論接触級的真正数目只有在考虑到过程动力学的情況下才能求得。

传质过程的动力学能确定在規定的条件下过程进行的速度。

动力学方程式表示过程的推动力与被传递的物质数量之間的关系。

当被传递的物质数量以扩散流的形式表示, 即用单位時間內从单位面积上传递出的物质数量表示时, 可以获得动力学方程式的一般形式:

$$q_n = \frac{G_a}{F\tau} = f(\Delta x)$$

将函数形式展开, 正是动力学的任务。

扩散流与过程的推动力之間的关系通常是通过一种比例系数, 即所謂传质系数 K 来加以确立的, 即:

$$q_n = K\Delta x$$

根据过程的推动力是按照哪一相来表示的, 可以得到相应的

传质系数值 它們分別为:

$$q_A = K_{oy}(\Delta y)_{\text{平均}}$$

$$q_A = K_{ox}(\Delta x)_{\text{平均}}$$

传质过程推动力的平均值 $(\Delta x)_{\text{平均}}$ 和 $(\Delta y)_{\text{平均}}$, 可按照对数平均規律 (当平衡綫和操作綫都是直綫时), 或者通过图解积分来求取。

目前, 传质过程計算的基本任务在于求出动力学方程式中的比例系数或传质系数。

传质系数首先取决于在这种或那种設備結構內所形成的流体动力学状况以及所处理物料的物理性质, 也即取决于过程的宏观和微觀的特性。这个問題与进行传质过程的扩散設備的基本結構特点的討論, 是直接有关的。

各种扩散設備效率的比較, 应该在同时考虑到它們的扩散和流体动力学特性的基础上进行。以設備的单位体积为基准的产品产量, 可以作为进行这种比較的单位。

平衡关系和傳质过程的基本靜力学参数

第一章 气体—液体和蒸气—液体 系統中的平衡关系

§ 1. 基本概念和定义

气体—液体系統內的平衡关系，可以用可溶性气体在惰性气体和作为溶剂的液体中的平衡分配来表示。

根据相律，当具有三个組份 $K = 3$ （惰性气体、能被吸收的气体、吸收剂）和两个相 $\Phi = 2$ （气体—液体）的情况下，系統的平衡状态决定于三个参数（ $N = K + 2 - \Phi = 3 + 2 - 2 = 3$ ）的数值。一般把液体中的浓度（ x ）、液体上方的分压（ p_a ）和溫度（ t ）定为这三个参数。

被吸收的組份在两相之間的平衡分配，就决定于上述这些参数。

当被分配的組份的浓度小时，在給定溫度下参数（ p_a ）和（ x ）之間的关系，可表示成亨利定律的形式，即：

$$p_a = \varphi x \quad (1-1)$$

式中 φ ——亨利常数。

亨利常数的值取决于气体、液体的性质以及溫度。当被分配組份的浓度大时，式（1—1）的直綫性质受到破坏。欲获得式

（1—1）形式的数学分析关系，也就是說，預計任何系統的 φ 值，是不可能的，除非浓度极低（分子百分数小于 1 %）而可以使用式（1—25）（参閱第12頁）。在这种情况下，要滿足式（1—1），組份 A 的活度系数 τ_a 應該是常数。

可以在溶解度手册〔1〕內查到各种系統的亨利常数值。

双组份混合物组成的各种表示法之间的关系

表 1

	分子分数 x , 公斤分子 公斤分子混合物	重量分数 a , 公斤 公斤混合物	比分子分数 X , 公斤分子 公斤分子溶剂	比重量分数 A , 公斤 公斤溶剂	衡分子浓度 C , 公斤分子 米 ³	重量浓度 A_v , 公斤 米 ³
分子分数 x , 公斤分子 公斤分子混合物	—	$\frac{a}{M_A}$ $\frac{b}{M_A} + \frac{M_B}{M_A}$	$\frac{X}{1+X}$	$\frac{A}{M_A}$ $\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}$	$\frac{CM_B}{\gamma + C(M_B - M_A)}$	$\frac{A_v}{M_A}$ $\frac{A_v}{M_A} + \frac{\gamma - A_v}{M_B}$
重量分数 a , 公斤 公斤混合物	$\frac{M_A x_a}{M_A x_a + M_B x_b}$	—	$\frac{M_A X}{M_B + M_A X}$	$\frac{A}{1+A}$	$\frac{M_A C}{\gamma}$	$\frac{A_v}{\gamma}$
比分子分数 X , 公斤分子 公斤分子溶剂	$\frac{x_a}{1-x_a}$	$\frac{M_B a}{M_A(1-a)}$	—	$\frac{M_B A}{M_A}$	$\frac{CM_B}{\gamma - M_A C}$	$\frac{A_v M_B}{M_A(\gamma - A_v)}$
比重量分数 A , 公斤 公斤溶剂	$\frac{M_A x_a}{M_B(1-x_a)}$	$\frac{a}{1-a}$	$\frac{M_A X}{M_B}$	—	$\frac{CM_A}{\gamma - M_A C}$	$\frac{A_v}{\gamma - A_v}$
衡分子浓度 C , 公斤分子 米 ³	$\frac{\gamma \cdot x_a}{M_A x_a + M_B(1-x_a)}$	$\frac{\gamma a}{M_A}$	$\frac{\gamma \cdot X}{M_B + M_A X}$	$\frac{\gamma A}{M_A(1+A)}$	—	$\frac{A_v}{M_A}$
重量浓度 A_v , 公斤/米 ³	$\frac{\gamma \cdot M_A \cdot x_a}{M_A x_a + M_B(1-x_a)}$	γa	$\frac{\gamma M_a X}{M_B + M_A X}$	$\frac{\gamma A}{1+A}$	$M_A C$	—

被分配組份在气体和液体中的浓度，可以表示成各种因次。借助于表 1（双組份混合物組成的各种表示法之間的关系）便可以很容易地从某些因次单位换算成其他一些因次单位。

根据相律，当有双相系統（ $\phi=2$ ，即蒸气—液体）且系統內的組份数等于 K 时，决定系統状态的参数数目将等于組份的数目，即：

$$K + 2 = 2 + N; \quad N = K$$

当分析組份在各相之間的分配情况时，对于双組份系統說来，一般选择下列几个組合作为参数：浓度（ x ）—压强（ p ）；浓度（ x ）—溫度（ t ）；低沸点組份同时在蒸气和液体中的含量，即 $y-x$ ；低沸点組份在液体中的含量和恒压下的焓 I ，即 $x-I$ 。

与所选用的参数相适应，将平衡关系表示在 $x-p$ 、 $x-t$ 、 $y-x$ 、 $x-I$ 等图上。

在討論平衡关系的图示法之前，我們引入下列一些基本概念。

挥发組份 混合物中某組份在某一定溫度下与其他任一組份相比，具有最大的蒸气压，則該組份就叫做挥发組份。因此，挥发組份的沸点最小。蒸气压最小而沸点相应地最高的那个組份，就称之为难挥发組份。

相对挥发度 組份的相对挥发度取决于在同一溫度下純的挥发組份（組份 A ）的蒸气压，与純的难挥发組份（組份 B ）的蒸气压之比，即：

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (1-2)$$

式中 P_A ——純組份 A 的蒸气压，毫米汞柱；

P_B ——純組份 B 在同一溫度下的蒸气压，毫米汞柱。

对于多組份系統 $A B C D \dots\dots\dots$ （按沸点递增的次序排列），各組份的相对挥发度可分別表示如下：

$$\alpha_{AD} = \frac{P_A}{P_D}; \quad \alpha_{BD} = \frac{P_B}{P_D}; \quad \alpha_{CD} = \frac{P_C}{P_D} \quad (1-3)$$

如果使用克拉佩龙（Clapeyron）和特魯頓（Trouton）方程式，