

高等学校教学用书



化学工业过程及设备

(增订本)

下 册

张洪沅 丁緒淮 顾毓珍 編著

中国工业出版社

高等学校教学用书



化学工业过程及设备

(增订本)

下 册



丁緒淮 顾毓珍 編著

中国工业出版社

本书原由高等教育出版社出版，現改由中国工业出版社印行。本版全面地修訂了第十五章“萃取”；增加了第十九章“固体流态化”；其余各章及附录与旧版相同，未作修訂。

原高等教育出版社第一版扉頁說明

本书系由高等教育部組織張洪沅、丁緒淮、顧毓珍三位教授編写而成，作为高等工业学校的試用教材。本书的内容和順序，概以高等教育部所頒布的統一教学大綱为依据。作为一門基础技术課的教材，本书除論述了基本理論和典型設備外，还在教学大綱規定的地位和範圍內，对本学科的最近成就和进展作了适当的介紹。

本书分为上下两册出版。上册包括流体动力过程和热过程两篇，共計十章。在流体动力过程篇中有：流体力学的基本原理，液体的輸送，气体的压縮与輸送，气相非均一系的分离，液相非均一系的分离和物料的攪拌等六章。在热过程篇中有：传热、加热、冷却与冷凝，蒸发和結晶等四章。下册包括扩散过程、冷冻操作和机械操作等三篇，共計八章。在扩散过程篇中有：物质传递原理，干燥，液体的蒸餾，吸收与吸附和萃取等五章。在冷冻操作篇中有冷冻和深度冷冻两章。在机械操作篇中有固体的粉碎与篩析一章。

在編写本书上册时原拟于下册中列入过程的控制一篇，現因此項内容今后将不在本課程中讲授，故已將該篇取消；又原定在下册冷冻操作篇中只列冷冻一章，現又加入深度冷冻一章，以使本书能进一步滿足某些专业（如化学生产机器及設備专业）的需要。在編写本书下册时，由高等教育部增請华东化工学院張震旦教授参加工作，下册中第十一章和第十四章即系由張震旦教授執筆。

本书适用于无机物工学，燃料化学工学，合成橡胶工学，塑料工学，人造纖維工学，植物纖維造紙工学，有机染料及中間体工学，皮革、毛皮及鞣皮剂工学以及化学生产机器及設備等专业；也可作为化学工业过程及設備方面的一般性参考书。

化学工业过程及設備

(增訂本)

下 册

張洪沅 丁緒淮 顧毓珍 編著

*

化学工业部图书編輯室編輯（北京安定門外和平北路四号楼）

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 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ ·印张 $16 \frac{3}{4}$ ·插頁2·字数382,000

1965年1月北京第一版·1965年1月北京第一次印刷

印数0001—10,140·定价(科五)2.00元

*

統一书号：K15165·3205(化工-287)

目 录

第三篇 扩散过程

第十一章 物质传递原理

第一节 一般概念..... 1	11—5. 在气相中的稳定扩散 5
11—1. 总說 1	11—6. 在液相中的稳定扩散 6
第二节 相平衡 2	11—7. 扩散系数 7
11—2. 两相間的平衡关系 2	第四节 对流扩散与扩散相似 8
11—3. 相組成的表示法 3	11—8. 对流扩散 8
第三节 扩散的基本定律 4	11—9. 扩散相似 12
11—4. 在流体中的分子扩散 4	

第十二章 干燥

第一节 概論 14	12—15. 影响干燥速度的因素 29
12—1. 去湿方法和干燥方式 14	12—16. 干燥曲綫和干燥速度曲綫 30
12—2. 干燥过程的静力学和动力学 14	12—17. 干燥介质湿含量不变时干燥速度 的計算 33
第二节 干燥静力学 15	12—18. 干燥介质湿含量变动时干燥速度 的計算 37
(甲) 蒸气和气体的混合物 15	第四节 干燥器的构造 41
12—3. 蒸气和气体混合物的性质 15	12—19. 干燥器的分类 41
12—4. 空气湿含量或湿度的測定 17	12—20. 厢式干燥器 42
12—5. 湿空气的 $I-X$ 图 17	12—21. 間歇式减压干燥器 43
(乙) 空气干燥器的物料衡算与热量衡算 19	12—22. 洞道式干燥器 44
12—6. 空气干燥器的操作原理 19	12—23. 多带式干燥器 45
12—7. 空气干燥器的物料衡算 20	12—24. 迴轉式干燥器 48
12—8. 空气干燥器的热量衡算 21	12—25. 常压滚筒式干燥器 50
12—9. 理論干燥器与实际干燥器 23	12—26. 圓筒式干燥器 51
12—10. 理論干燥器与实际干燥器的图解法 24	12—27. 气流式干燥器 52
第三节 干燥动力学 26	12—28. 噴雾式干燥器 52
12—11. 物料中所含水分的性质 26	12—29. 紅外綫干燥器与高頻率干燥器 54
12—12. 結合水分与非結合水分 27	12—30. 干燥器的比較与选择 54
12—13. 固体物料干燥的机理 27	
12—14. 干燥速度 28	

第十三章 液体的蒸餾

第一节 基本概念 57	第六节 确定分离双組分混合液的連續精餾塔 塔板数的图解法 78
13—1. 液体混合物的相平衡 57	13—12. 理論塔板数、塔板效率与实际塔板数 78
13—2. 揮发度与相对揮发度 62	13—13. 回流比、塔板数与加热蒸汽消耗量之 間的关系 81
第二节 简单蒸餾 63	第七节 連續精餾装置的热量衡算 83
13—3. 简单蒸餾的原理及其計算 63	13—14. 連續精餾塔的热量衡算 83
第三节 蒸汽蒸餾 66	第八节 間歇精餾的計算 85
13—4. 蒸汽蒸餾的原理及其計算 66	13—15. 餾出液組成不变时的計算 85
第四节 精餾 69	13—16. 回流比不变时的計算 87
13—5. 精餾原理 69	第九节 蒸餾与精餾的設備及其計算 87
13—6. 間歇精餾与連續精餾的流程 71	13—17. 蒸餾釜 87
第五节 双組分混合液精餾塔操作的分析 72	13—18. 泡罩塔 88
13—7. 基本假設 72	13—19. 篩板塔 94
13—8. 精餾段操作綫方程式 73	13—20. 填料塔 95
13—9. 提餾段操作綫方程式 74	13—21. 泡罩塔与填料塔的比較 100
13—10. 进料情况对于操作綫的影响 74	
13—11. 操作綫的作法与应用 75	

第十四章 吸收与吸附

I. 气体的吸收 101	第一节 吸收理論 102
--------------------	--------------------

14-1. 气体在液体中的平衡溶解度	102
14-2. 吸收过程的机理	104
14-3. 吸收方程式	106
14-4. 吸收系数的数值	110
第二节 吸收塔的计算	112
14-5. 物料衡算	113
14-6. 吸收剂的单位耗用量	113
14-7. 填料塔主要尺寸的计算	115
14-8. 泡罩塔塔板数的决定	122
14-9. 非等温的吸收	123
14-10. 脱吸(提馏)	123
第三节 吸收器的构造与吸收设备流程	124
14-11. 表面吸收器	124
14-12. 填料塔	126
14-13. 鼓泡式吸收器	127
14-14. 喷洒式吸收器	128
14-15. 各式吸收器的比较	129
14-16. 吸收设备流程	129
Ⅱ. 吸附	131

第四节 吸附的基本概念	131
14-17. 总说	131
第五节 吸附理论	132
14-18. 两相间的平衡关系	132
14-19. 吸附速率	133
14-20. 吸附剂的脱吸	134
第六节 吸附设备及流程	134
14-21. 接触式吸附器	135
14-22. 固定填充床吸附器	135
14-23. 流动填充床吸附器	136
Ⅲ. 气体的增湿与减湿	137
第七节 增湿与减湿的理论	137
14-24. 增湿与减湿过程中的物质传递	137
14-25. 增湿与减湿过程的机理	138
第八节 增湿器与减湿器	139
14-26. 增湿器	139
14-27. 减湿器	140
14-28. 凉水塔	140

第十五章 萃取

第一节 萃取操作的物理基础	144
15-1. 物质分配定律	144
15-2. 萃取速率	146
第二节 萃取的操作流程	147
15-3. 萃取流程简述	147
第三节 固体的萃取	149
15-4. 萃取装置与操作	149
15-5. 萃取器的构造	150

15-6. 萃取设备的计算	151
15-7. 萃取器数目的代数算法	151
15-8. 萃取器数目的图解算法	154
第四节 液体的萃取	158
15-9. 萃取装置与操作	158
15-10. 多效接触式萃取器数目的计算	159
15-11. 逆流塔式萃取器的计算	167

第四篇 冷冻操作

第十六章 冷冻

第一节 基本概念	172
16-1. 冷冻操作的物理基础	172
16-2. 冷冻系数	173
第二节 冷冻机与冷冻剂	174
16-3. 冷冻机的分类	174
16-4. 冷冻能力	177
16-5. 冷冻剂	177
16-6. 载冷体	178
第三节 压缩蒸气冷冻机	179

16-7. 理想压缩蒸气冷冻机	179
16-8. 实际压缩蒸气冷冻机	180
16-9. 温焓图和压焓图	182
16-10. 冷冻操作所需功率	183
16-11. 双级或多级压缩冷冻机	185
16-12. 压缩冷冻机的组成部分	185
第四节 利用冷冻方法的气体液化及其他	187
16-13. 气体的液化	187
16-14. 用冷冻机加热	188

第十七章 深度冷冻

第一节 深度冷冻的物理基础	190
17-1. 获得深度冷冻的方法	190
17-2. 节流膨胀	192
17-3. 转化温度	194
17-4. 积分节流效应	195
17-5. 作外功的绝热膨胀	196
17-6. 热力学图表	197
17-7. 循环的冷冻能力	198
17-8. 气体液化的最小功和实际功	199
第二节 深度冷冻循环	200
17-9. 简单林德循环	200
17-10. 中压林德循环	203

17-11. 氮预冷的林德循环	205
17-12. 克劳德循环	208
17-13. 海兰德循环	210
17-14. 卡皮查循环	210
17-15. 各种深度冷冻循环的比较	211
第三节 气体混合物的分离方法	211
17-16. 部分冷凝	212
17-17. 精馏	213
第四节 深度冷冻装置的组成部分	214
17-18. 压缩机和膨胀机	214
17-19. 热交换器和蓄热器	215

第五篇 机械操作

第十八章 固体的粉碎与筛析

第一节 粉碎的原理与方法.....217	18—9. 离心锤击式粉碎机.....227
18—1. 基本概念.....217	18—10. 盘磨.....228
18—2. 粉碎的方法.....217	18—11. 球磨与棒磨.....228
18—3. 动能消耗量.....218	18—12. 环滚研磨机.....232
18—4. 粉碎规程.....221	18—13. 胶体磨.....233
第二节 粉碎设备.....222	18—14. 粉碎流程.....233
18—5. 粉碎机的分类.....222	第三节 筛析.....235
18—6. 颚式破碎机.....222	18—15. 筛与筛析.....235
18—7. 锥形轧碎机.....224	18—16. 筛析后平均颗粒大小的计算.....237
18—8. 滚碎机.....225	18—17. 筛的构造.....238

第十九章 固体流态化

第一节 基本概念.....241	19—10. 流化床层与器壁间的给热.....250
19—1. 固定床与流化床的区别.....241	19—11. 流体与固体颗粒间的给热.....251
19—2. 固体流态化发展简史.....241	第四节 流化床中的传质.....252
19—3. 流速变化时床层的三个阶段.....242	19—12. 流化床中的传质问题.....252
19—4. 散式流态化、聚式流态化与不均匀现象.....243	19—13. 传热与传质中 j 因素和摩擦系数的关系.....254
第二节 流化床的流体力学.....245	第五节 流化床的应用及结构.....256
19—5. 流化床的流体阻力.....245	19—14. 流态化技术的应用.....256
19—6. 临界流速的确定.....246	19—15. 流化床干燥与喷动床干燥.....256
19—7. 颗粒被流体带出时的速度.....247	19—16. 流化床的主要结构.....257
19—8. 床内颗粒与流体的运动情况.....248	19—17. 固体流态化技术的优缺点.....258
第三节 流化床中的传热.....248	
19—9. 流化床中传热的特征.....248	

参考书目.....260

附录.....261

附录 8. 各种气体水溶液的亨利系数值.....261
附录 9. 冷冻剂的物理性质.....261
附录 10. 冷冻盐水氯化钙和氯化钠 的物理性质.....262

附录 11. 氨冷冻剂的温熵图..... 插页
附录 12. 范德华方程式中常数 a 和 b 之值.....262

第三篇 擴散過程

在化學工業生產過程中，經常接觸到物質借擴散作用從一相轉移到另一相的過程，此種過程通稱為擴散過程，亦稱為物質傳遞（簡稱傳質）過程，其重要性不亞於熱能的輸入與輸出。利用液體溶劑的選擇作用以吸收氣體或蒸氣混合物中的一種組分，或萃取固體或液體混合物中的一種組分，以及利用蒸餾的方法以分離液體混合物中的易揮發組分等，都是擴散過程的例子。

本篇的內容為討論物質傳遞的基本原理以及基於這些原理而發展的各种化工過程，包括（1）物質傳遞原理，（2）乾燥，（3）液體的蒸餾，（4）吸收與吸附及（5）萃取等五章。

第十一章 物質傳遞原理

第一節 一般概念

11-1. 總說 擴散過程為研究物質傳遞的過程，在化學工業中和熱過程具有同等重要的地位，而其所依據的原理亦和傳熱的類似。例如，熱傳遞的發生係由於物系中所存在的溫度梯度，同樣地，在含有二種或二種以上組分的物系中，若有濃度梯度的存在，就會引起組分朝減小濃度梯度的方向流動，即發生物質的傳遞。多数的傳質過程系發生於流體中。在流體中的傳質速率乃決定於流體的物理性質，流動情況及傳質的推動力（濃度差），亦與傳熱情況頗相彷彿。

在靜止的或對垂直於濃度梯度的方向作滯流流動的流體中，質量傳遞的機理為分子擴散，亦即出於分子運動的結果。在湍流流體中，則其機理除分子擴散外，尚涉及對流擴散，即由於湍流的傳遞。在熱傳遞中，與前一機理相當的為熱傳導，而後一機理則相當於對流傳熱。研究傳熱問題，主要在於求取適應各具體情況下的傳熱系數，同樣地，研究傳質問題則主要在於求取在各具體情況下的傳質系數。

但在另一方面，傳質過程遠較傳熱過程為複雜。因為物質傳遞可以在一種流體的內部，或在二種流體間同時進行；而在工業過程中，則以後一類情況為更重要。例如，在固體乾燥過程中，液體（如水分）汽化到靜止的或流動的氣體（如空氣）中，蒸氣係由濃度梯度從固體表面傳遞到氣相主體。在氣體吸收的過程中，可溶氣體系先從氣相主體傳達液面，然後進入液相主體中。此時不溶性氣體（通稱惰性氣體）及溶劑按物質傳遞的方向均無淨的移動。在另一方面，如在蒸餾操作中，則為難揮發的組分從氣相擴散到液相，而易揮發

的組分則以約略相等的分子速率按相反的方向進行擴散，即從液相擴散到氣相。

上述的相際傳質過程的進行，其極限都應為達到相際的平衡。但相際的平衡只在兩相經過極長時間的接觸後才能建立。在實際操作中，相際的接觸時間一般是有限的，故由一相傳遞到另一相的物質之量，乃決定於傳質過程的速度。因此，在物質傳遞過程的處理上，一般都牽涉到兩個主要的問題，即（1）相際的平衡，決定物質傳遞過程進行的極限；及（2）傳遞的速率，決定在一定的相際接觸時間內所能傳遞的物質之量。前者決定於其中一相的組成，溫度及壓力，並與處理劑（如在氣體吸收的情況為吸收劑，萃取的情況為萃取劑）及組分的性質有關。後者則系視擴散系距平衡狀態的偏離程度，處理劑、組分和載體的性質，以及兩相的接觸方法，亦即設備的機械構造而定。

第二節 相 平 衡

11-2. 兩相間的平衡關係 在傳熱過程中，熱傳遞系發生於傳熱系兩載熱體間具有溫度差，即兩者並未達到熱平衡的情況下。同樣，只有在兩相間具有濃度差且未达到平衡的情況下，才發生物質的傳遞。

茲有兩相 V 及 L ，假定在兩相未開始接觸前，僅 V 相中含有要分離的組分，其濃度為 y 。兩相一經接觸，組分就開始從 V 相向 L 相移動。與此同時，進入並分布於 L 相中的組分亦開始向 V 相作相反方向的傳遞，這種逆向傳遞的速度系隨進入 L 相的組分濃度的增高而加大，在經過一定的時間後，由 V 相進入 L 相的物質傳遞速度將恰與從 L 相進入 V 相的物質傳遞速度相等。此時就達到了兩相間的平衡狀態，表面上看不出物質從一相到另一相的傳遞。

在平衡時，組分在兩相中的濃度存在著一定的分布關係，因此，組分在 L 相中的任一濃度，必相當於它在 V 相中的平衡濃度 y^* ，即具有如下的函數關係：

$$y^* = f(x) \quad (11-1)$$

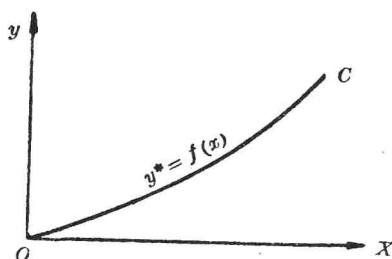
或
$$y^* = Ax^n \quad (11-1a)$$

由式（11-1）或（11-1a）所示的平衡條件可決定傳質過程的方向。若組分在 V 相中的濃度 y 高於平衡濃度，即 $y > y^*$ ，物質就將從 V 相轉入 L 相。反過來說，如果 $y < y^*$ ，則物質將從 L 相傳遞到 V 相。

兩相間的平衡可用 $y-x$ 圖（圖11-1）表示之。圖系以組分在 L 相中的濃度 x 為橫軸，而以在 V 相中的平衡濃度 y^* 為縱軸。曲綫 OC 代表 y^* 對 x 的關係，稱為平衡綫，其確實形狀與各傳質過程所處理的具體物系的性質有關，一般須由實驗的方法得出。對於很多的液體系，可從手冊或專書中查到這一類的數據。

若為涉及氣液兩相的理想溶液，則因在這一類的溶液中，溶液每一組分的分子間的、以及不同組分的分子間的相互作用力，彼此都屬相等，因此任一組分由液相（ L 相）轉入氣相（ V 相）的傾向，就都和存在於溶液中的其他組分無關，而僅由該組分在溶液中的含量所決定。對於這一類溶液，可應用拉烏爾定律，即任一組分在溶液面上的氣相中的分壓系與該組分在液相中的分子分數成比例。

$$p^* = P_{\text{純}} x, \quad (11-2)$$

图 11-1 平衡线 ($y-x$) 图

式中 p^* ——任一组分在溶液面上的气相中的分压；

$P_{\text{纯}}$ ——该组分在同一温度下的纯态蒸气压；

x ——该组分在液相中的分子分数。

式 (11-2) 适用于一切遵循理想气体定律的气体混合物与理想溶液成平衡的情况。对于非理想溶液，应用式 (11-2) 可能引起很大的误差，此时若为稀溶液，则可改用亨利定律式：

$$p^* = Ex, \quad (11-3)$$

式中 x ——气体在溶液中的分子分数；

p^* ——气体在溶液面上的分压；

E ——亨利系数。

按上式所表示的亨利定律，知溶解的理想气体的分压，系与其在溶液中的分子分数成比例。若气相的组成亦以分子分数表示，则式 (11-3) 可以写成：

$$y^* = mx, \quad (11-4)$$

式中 $m = \frac{E}{P}$ ——分布系数或相平衡常数，无因次；

y^* ——与液相组成 x 成平衡的气相组成，[分子分数]。

由式 (11-4) 可见，对于理想气体，气体混合物中所含组分在气相中和在液相中的含量具有直线的平衡关系；这一直线通过原点，其斜率为 m 。

11-3. 相组成的表示法 在工业中常用的表示相组成的方法，有下列各种：

(一) 重量或分子分数，即一相的组分重量或千克分子数对该相的总重量或总千克分子数之比。若以 G 代表一相的总重量， G_A 、 G_B 、 G_C ... 分别代表该相中所含组分 A 、 B 、 C ... 的重量，则各组分的重量分数为

$$a_A = \frac{G_A}{G}, \quad a_B = \frac{G_B}{G}, \quad a_C = \frac{G_C}{G} \dots \quad (11-5)$$

而 $a_A + a_B + a_C + \dots = 1$ 。

又，若以 n 代表一相中所含的总千克分子数，而以 n_A 、 n_B 、 n_C ... 分别代表组分 A 、 B 、 C ... 的千克分子数，则得各组分的分子分数为

$$x_A = \frac{n_A}{n}, \quad x_B = \frac{n_B}{n}, \quad x_C = \frac{n_C}{n} \dots \quad (11-6)$$

因

$$n_A = \frac{a_A}{M_A}, \quad n_B = \frac{a_B}{M_B}, \quad n_C = \frac{a_C}{M_C} \dots$$

及

$$n = n_A + n_B + n_C + \dots = \frac{a_A}{M_A} + \frac{a_B}{M_B} + \frac{a_C}{M_C} + \dots = \sum \frac{a}{M},$$

故由式 (11-6) 可得混合物的分子分数为:

$$x_A = \frac{\frac{a_A}{M_A}}{\sum \frac{a}{M}}, \quad x_B = \frac{\frac{a_B}{M_B}}{\sum \frac{a}{M}}, \quad x_C = \frac{\frac{a_C}{M_C}}{\sum \frac{a}{M}} \dots$$

在以上各式中, M_A 、 M_B 、 M_C ... 分别为各組分的分子量。

(二) 比重量或比分子分数, 即以組分的重量或千克分子数对載体的重量或千克分子数表示的組成。其与重量或分子分数間的关系如次:

(1) 比重量分数 $\bar{X}$ 与重量分数 a :

$$\bar{X} = \frac{a}{1-a} \text{ 或 } a = \frac{\bar{X}}{1+\bar{X}}. \quad (11-7)$$

(2) 比分子分数 X 与分子分数 x :

$$X = \frac{x}{1-x} \text{ 或 } x = \frac{X}{1+X}. \quad (11-8)$$

第三节 擴散的基本定律

11-4. **在流体中的分子擴散** 前曾指出, 在靜止或滯流流体中, 物质传递的机理为分子擴散, 相当于传热中的热传导, 因此, 物质由于分子擴散的传递速率亦可用类似热传导的方程式表示之。此即对于含有 A 、 B 两組分的气体混合物, 組分 A 由于分子擴散的传递速率为

$$N_A = -D \frac{dC_A}{dz}, \quad (11-9)$$

式中的 N_A 为組分 A 的擴散速率, 以每单位時間內通过每单位面积的千克分子数計; D 是一比例常数, 称为在气相中的擴散系数; $\frac{dC_A}{dz}$ 称为浓度梯度, 是擴散的推动力, 表示組分 A 的浓度沿单位擴散距离 z 的变化率; C_A 为組分 A 的分子浓度, 可視擴散情况以各种不同的单位, 如分压、分子分数等等表示之。式右端的負号, 则表示組分 A 的擴散系按浓度降低的方向进行。

同样, 对于組分 B , 其对应的擴散速率为

$$N_B = -D \frac{dC_B}{dz}, \quad (11-10)$$

式中 C_B 为组分 B 的分子浓度。

式 (11-9) 通称为費克定律。严格地说, 式 (11-9) 仅适用于混合物中两组分互作等分子的相反扩散 (即 $N_A = -N_B$) 的情况。比方说, 在絕热精餾操作中, 低沸点组分和高沸点组分大致是以等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, 結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 (11-9)。

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, 总的说来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 $-N_B = 0$)。又如在不均一系間所发生的反应 (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 (11-9) 都須经过修正后始能适用。

11-5. 在气相中的稳定扩散 扩散的基本方程式 (11-9) 只适用于单一点的情况, 在实际应用上須用其积分式。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組成不随時間而变化的状态, 亦就是此时的 N_A 及 N_B 均为定值。

若为一气体 (A) 通过另一静止气体 (B) 的稳定扩散, 此时 $N_B = 0$, 可得:

$$N_A = \frac{DP}{RTz p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}). \quad (11-11)$$

式中 p_{Bm} ——静止气体 B 的分压的对数平均值:

$$p_{Bm} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}}. \quad (11-12)$$

式 (11-11) 所示的关系最常用于在气相中的扩散, 如在工业吸收中所常见的情况。

式 (11-11) 可推导如次:

在由 A 和 B 所组成的气体混合物中, 组分 A 的扩散速率, 由式 (11-9), 为:

$$N_A = -D \frac{dC_A}{dz}.$$

若组分 A 在混合物中的分压为 p_A , 并可引用气体定律, 则

$$p_A = C_A RT \quad \left(\frac{p_A}{C_A} = RT \right)$$

因此

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

同样, 由式 (11-10), 对于组分 B

$$N_B = -D \frac{dC_B}{dz} = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_B}{dz}. \quad (b)$$

假定气体混合物的总压保持一定, 即 $P = p_A + p_B = \text{定值}$, 则

$$N_B = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{d(P - p_A)}{dz} = \frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dz}. \quad (c)$$

茲若于擴散過程中，引入一能吸收 A 但不吸收 B 的表面（圖 11—2），組分 A 就將依其本身的分壓梯度向表面的方向擴散，而 B 則循相反的方向（即離開表面）擴散。設想這一過程持續地進行了一個很短的時間。

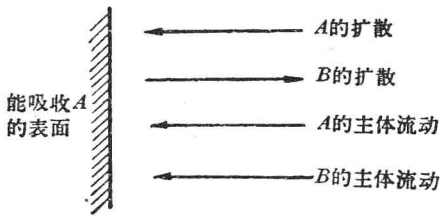


圖 11—2 通過靜止氣體的擴散

由於 A 之為表面所吸收和 B 的擴散離開表面，必將引起一總壓梯度，使與組分 A 向表面進行分子擴散的同时，還發生 A 和 B 向表面的主体流動。因為總的說來 B 是靜止的，即 B 並無淨的擴散 ($N_B = 0$)，所以 B 的主体流動必定恰好為其擴散傳遞所抵銷。此即

$$B \text{ 的主体流动} = -N_B = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{dp_A}{dz}.$$

而伴同 B 的主体流動所發生的 A 的主体流動則應為

$$N_B \frac{p_A}{p_B} = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{p_A}{P-p_A} \cdot \frac{dp_A}{dz}. \quad (d)$$

因為 A 的主体流動的方向是和它的分子擴散相同的，所以 A 的總擴散速率應為式 (d) 和 (a) 所示的兩項速率之和，即

$$N_A = -\frac{D}{RT} \left(1 + \frac{p_A}{P-p_A} \right) \frac{dp_A}{dz} = -\frac{D}{RT} \cdot \frac{P}{P-p_A} \cdot \frac{dp_A}{dz}. \quad (e)$$

假定 D 為定值，將式 (e) 在 $z=0$ 、 $p_A=p_{A1}$ 、及 $z=z$ 、 $p_A=p_{A2}$ 兩極限間積分，得

$$z = \int_0^z dz = -\frac{DP}{RTN_A} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{P-p_A} = \frac{DP}{RTN_A} \ln \frac{P-p_{A2}}{P-p_{A1}}.$$

$$N_A = \frac{DP}{RTz} \ln \frac{P-p_{A2}}{P-p_{A1}}.$$

因

$$P-p_{A2}=p_{B2}, \quad P-p_{A1}=p_{B1}, \quad p_{B2}-p_{B1}=p_{A1}-p_{A2}.$$

∴

$$N_A = \frac{DP}{RTz} \cdot \frac{(p_{A1}-p_{A2})}{(p_{B2}-p_{B1})} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}.$$

令

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

故得

$$N_A = \frac{DP}{RTz p_{Bm}} (p_{A1}-p_{A2}). \quad (11-11)$$

11—6. 在液相中的穩定擴散 物質在液相中的擴散遠較在氣相中的為緩，但如前述，可應用和氣相擴散相同的基本方程式，即

$$N_A = -D' \frac{dC_A}{dz}. \quad (11-9a)$$

式中 D' 為在液相中的擴散系數。

對於溶質 A 通過靜止溶劑 B 的穩定擴散，亦可由式 (11—9a) 導出與氣相擴散相似的積分式，即

$$N_A = \frac{D'}{z} \cdot \frac{(C_A+C_B)}{C_{Bm}} \cdot (C_{A1}-C_{A2}), \quad (11-13)$$

式中 C_{A1} 及 C_{A2} ——組分 A 在 1、2 兩點的分子濃度；

z ——擴散距離；

C_{Bm} ——组分 B 在 1、2 两点的分子浓度的对数均值。

11-7. 扩散系数 式 (11-9) 及 (11-9a) 中的 D 及 D' 是一比例常数, 分别称为在气相及在液相中的扩散系数。若物质的扩散率 N_A 系以 [千克 (或千克分子)/米²·小时] 计, 扩散距离 z 以 [米] 计, 及浓度 C 以 [千克/米³] 或 [千克分子/米³] 计, 则可得扩散系数的因次 (工程单位) 为

$$\left[\frac{\text{千克(或千克分子)}}{\text{米}^2 \cdot \frac{\text{千克(或千克分子)}}{\text{米}^3} \cdot \frac{1}{\text{米}} \cdot \text{小时}} \right] = \left[\frac{\text{米}^2}{\text{小时}} \right].$$

扩散系数表示物质在介质中的扩散能力, 亦为物质的物理特性之一。其值主要系随扩散物质及介质的种类及温度, 并在一定的程度内随压强及浓度而异。按照分子运动学说, 理想气体的扩散系数乃与粘度及 $T^{3/2}$ 成正比, 并与分子量的平方根成反比。对于实际气体, 则并不确切地具有这样的关系, 其扩散系数之值大抵位于 0.1—1 [厘米²/秒] 之间。溶液的扩散系数, 则较气体的要小 10^4 — 10^5 倍, 约为 1 [厘米²/24 小时] 左右, 且与溶剂的粘度成反比。

扩散系数的确值须由实验的方法求得; 如无可靠的实验数据, 则亦可由计算的方法决定之。

(一) 对于气体 A 在气体 B 中 (或 B 在 A 中) 的扩散, 可用下面的半经验式:

$$D = \frac{0.00155 T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad [\text{米}^2/\text{小时}]. \quad (11-14)$$

表 11-1 原子体积

空气.....	29.9	氧, 在甲醚及复合醚中	9.1
溴.....	27	在高级醚中.....	11
碳.....	14.8	在氧化物中.....	12
氯.....	24.6	在其他化合物中...	7.4
氢.....	3.7	硫.....	25.6
氮, 在伯胺类中.....	10.5	苯环 (从计算值减去)	15
在叔胺类中.....	12.0	萘环 (从计算值减去)	30

式中 T ——绝对温度, [°K];

P ——气体的总压, [绝对大气压] 或 [千克/厘米²];

V_A 及 V_B ——气体 A 及 B 的分子体积;

M_A 及 M_B ——气体 A 及 B 的分子量。

上式中的分子体积可视为组成气体各元素的原子体积之和。

由上式可见, 扩散系数系随温度的上升或压强的减小而加大, 故若已知在绝对温度 T_0 和压强 P_0 的扩散系数 D_0 , 则可按下式算出它在温度 T 及压强 P 时之值:

$$D = D_0 \frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2}. \quad (11-15)$$

(二) 对于气体在液体中的扩散, 可用下式以近似地估计扩散系数值:

$$D' = \frac{0.00278}{AB\sqrt{\mu} (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad [\text{米}^2/\text{小时}]. \quad (11-16)$$

式中 μ ——溶剂的粘度, [厘泊];

A 、 B ——对溶质及对溶剂的校正系数。对于气体及不聚物质, $A=1$; 对于水、酸、醇类及若干其他物质, $A>1$; B 的数值, 则对于水为 4.7, 乙醇为 2, 甲醇为 2, 丙酮为 1.15。

由式(11-16)可算出在20°C时的扩散系数值;温度升高, D' 亦随之而加大, 略如直

表 11-2 气体的扩散系数值

气 体	扩散系数, [米 ² /小时]	
	0°C时在空气中	20°C时在水中
H ₂	0.22	1.9×10^{-6}
O ₂	0.064	7.5×10^{-6}
N ₂	0.0475	6.9×10^{-6}
CO ₂	0.0497	6.4×10^{-6}
SO ₂	0.037	—
H ₂ O	0.079	—
HCl	0.0467	8.3×10^{-6} (12°C)
NH ₃	0.0612	6.6×10^{-6}
SO ₃	0.034	—

若干气体的扩散系数值, 见表11-2。

例题 11-1 试求在0°C及1[大气压]下, 乙醇在空气中的扩散系数。

[解] 乙醇 C₂H₅OH 的分子量 $M_A = 46$; 分子体积(由表11-1) $V_A = 14.8 \times 2 + 3.7 \times 6 + 7.4 = 59.2$ 。

空气的分子量 $M_B = 29$, 分子体积(由表11-1) $V_B = 29.9$ 。于是按式(11-14),

$$D = 0.00155 \times \frac{273^{1.5}}{1[(59.2)^{1/3} + (29.9)^{1/3}]^2} \sqrt{\frac{1}{46} + \frac{1}{29}} = 0.0335 [\text{米}^2/\text{小时}].$$

例题 11-2 二氧化碳在20°C及1[大气压]下, 以一定的速率从空气及 CO₂ 的混合物中扩散透过厚1[毫米]的静止空气层到 Na₂CO₃ 溶液中。混合气体中 CO₂ 的浓度为50%, 在 Na₂CO₃ 溶液面上, CO₂ 被迅速吸收, 故在两相界面另一边的 CO₂ 浓度极小, 可略而不计。问 CO₂ 的扩散速率为何? CO₂ 在空气中20°C时的扩散系数由文献中查出为0.18[厘米²/秒]。

[解] 本题属于组分通过另一静止组分的扩散情况, 故可应用式(11-11)。此处

$$D = 0.18 [\text{厘米}^2/\text{秒}] = 0.18 \times 3600 / 10000 = 0.0648 [\text{米}^2/\text{小时}],$$

$$z = 0.001 [\text{米}],$$

$$p_{A1} = 0.5 [\text{大气压}],$$

$$p_{A2} = 0,$$

$$p_{B1} = 0.5 [\text{大气压}],$$

$$p_{B2} = 1.0 [\text{大气压}],$$

$$p_{Bm} = \frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln \left(\frac{p_{B2}}{p_{B1}} \right)} = \frac{1 - 0.5}{\ln 2} = 0.72 [\text{大气压}].$$

代入式(11-11), 得

$$N_A = \frac{DP(p_{A1} - p_{A2})}{RTz p_{Bm}} = \frac{0.0648 \times 1 \times 0.5}{0.082 \times (273 + 20) \times 0.001 \times 0.72} = 1.88 [\text{千克分子}/\text{米}^2 \cdot \text{小时}].$$

第四节 对流扩散与扩散相似

11-8. 对流扩散 在静止或滞流流体中进行的分子扩散, 速度非常缓慢。故更具有实际意义的则是在湍流流体中的扩散, 或称**对流扩散**。在这种情况下, 物质之由一相转移

綫法則所示:

$$D'_t = D'_{20} [1 + b(t - 20)], \quad (11-17)$$

式中 b ——温度系数, 与溶剂的性质有关, 可按下面的經驗式計算之:

$$b = \frac{0.2 \sqrt{\mu}}{\sqrt[3]{r}}. \quad (11-18)$$

其中 μ ——溶剂在20°C时的粘度, [厘泊];

r ——溶剂的重度, [千克/米³];

t ——温度, [°C]。

到另一相，不单由于分子运动，且亦出于两相作相互运动时的传递。

关于由于湍流流动的对流扩散的机理，现在还不十分明了。但在对流传热中曾经指出，给热过程可视为一包括边界层外的对流传热和通过边界层的热传导的复杂过程，故在传质过程中，自亦可试图作类似的处理。

试考虑组分 A 通过静止组分 B 的扩散：气体混合物中的组分 A 从液面（介面）扩散到气相主体，如图 11-3 所示。在此图中，系假定在一定的总压下进行扩散。纵轴代表与气相相接触的液面，横轴则代表离开液面进入气相主体的距离。循纵轴的方向，从 O 点开始，指出组分 A 的分压，其在液面上的平衡分压为 p_{Ai} 。组分 A 在气相主体中的分压则较此为低，如图中的 p_A 线所示。 z_1 为滞流内层的外缘，其厚度与湍流的程度有关；组分 A 的浓度梯度主要就存在于这一层中。〔在图中虽亦同时指出组分 B 的浓度梯度，但在此情况下 B 是静止的，其机理已见前述（参阅 11-5 项）。〕若流过液面的气体都经充分混合，则所得的浓度应为 p_{AG} ，这也就是组分 A 在气流主体中的平均浓度。如果组分 A 的流动只遵循分子扩散定律，则浓度 p_{AG} 可能在距液面某一距离 z 处的一点（如 H ）上达到。将式（11-11）应用于这一情况，得：

$$N_A = \frac{DP}{RTz p_{Bm}} (p_{Ai} - p_{AG}), \quad (11-19)$$

式中 p_{Ai} ——组分 A 在液面上的平衡浓度；

p_{AG} ——组分 A 在气相中的平均浓度。

因在一定的条件下， $\frac{DP}{RTz p_{Bm}}$ 为定值，这些物理量可合并为一新的量 k_G ，称为气相的传质系数，而

$$k_G = \frac{DP}{RTz p_{Bm}}. \quad (11-20)$$

$$N_A = k_G (p_{Ai} - p_{AG}) = k_G \Delta p_A. \quad (11-21)$$

于是量 z 即为一虚拟的或有效的滞流边界层（简称有效滞流层）的厚度，它对于分子扩散所发生的阻力，就等于在湍流流体中所遭遇的由于滞流内层、过渡层和湍流核心对物质传递所发生的阻力的总和^①。

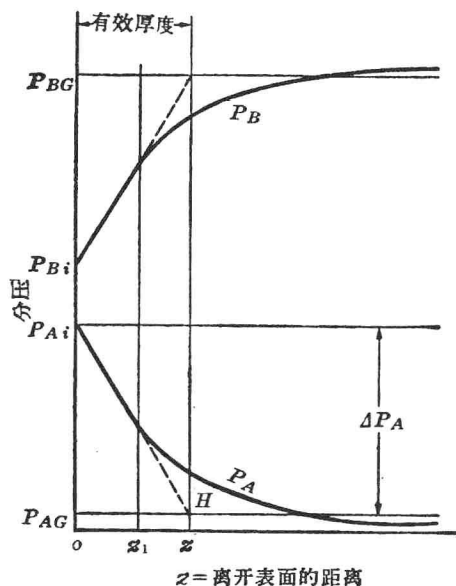


图 11-3 传质的有效滞流层厚度

① 这种滞流边界层的概念，虽然缺乏充分的理论根据，但应用它来处理很复杂的对流扩散过程，仍具有很重大的教学上和工程上的意义。因为通过它，不仅使一项很复杂的概念得以简单化，同时亦使传质系数的实验数据的收集和整理工作大为简化。由此所引出的传质系数的概念，在传质过程上所起的作用，正像给热系数之于传热过程。

對於在液相中的擴散，亦可寫出類似的方程式。例如，若為組分 A 通過靜止溶劑 B 的擴散，則按式(11-13)，得

$$N_A = \frac{D'}{z} \cdot \frac{C_A + C_B}{C_{Bm}} (C_{Ai} - C_{AL}) = k_L (C_{Ai} - C_{AL}) = k_L \Delta C_A, \quad (11-22)$$

式中 $k_L = \frac{D'}{z} \cdot \frac{C_A + C_B}{C_{Bm}}$ ，稱為液相的傳質系數；

C_{Ai} ——組分 A 在液面上的平衡濃度；

C_{AL} ——組分 A 在液相中的平均濃度。

一般地，可將對流擴散的傳質方程式寫成如下的形式：

$$N_A = k \Delta, \quad (11-23)$$

式中的 Δ 為傳質的推動力，如在式(11-21)及(11-22)中所曾指出，在氣相可為分壓差，在液相則可為濃度差。 k 為傳質系數，其單位視 Δ 及 N_A 所取的單位而定。

式(11-23)相當於對流傳熱方程式(7-22)， Δ 相當於 Δt ，傳質系數 k 則相當於給熱系數 α ，亦如在 α 中考慮了由於熱傳導及對流傳熱的雙重機理， k 所考慮的則為由於分子擴散及對流擴散的傳質雙重機理。

類似對流傳熱，對流擴散的現象亦可由在流動流体中的傳質微分方程式表示之，即：

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = w_x \frac{\partial C}{\partial x} + w_y \frac{\partial C}{\partial y} + w_z \frac{\partial C}{\partial z}, \quad (11-24)$$

式中 w_x, w_y, w_z ——流体沿 x, y, z 坐標的分速度；

C ——擴散組分的濃度；

D ——擴散系數。

式(11-24)說明在流動介质中組分濃度的分布情況，在結構上與導熱微分方程式(7-23)完全相似，其中濃度 C 相當於溫度 t ，擴散系數 D 則相當於導溫系數 a 。此外，式中除濃度外，介质的流速亦為變數，故亦應與流体流動微分方程式及流体連續性方程式聯系探討，在目前還沒有一般的解法，只有一些適應於個別情況的特解①。

式(11-24)為研究擴散過程的一般方程式，例如可由此導出分子擴散的方程式。即在靜止介质中，式(11-24)變為 $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$ （因 D 不能為零）；又如僅考慮濃度沿一個方向（例如 z 軸）的變化，則 $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$ ，由此得 $\frac{dC}{dz} = \text{const}$ ，即此時的濃度梯度為一常量；此一情況相當於上節所討論的分子擴散，得以式(11-9)表示之。

式(11-24)的推导：

設某組分由氣體混合物中向液体中擴散，茲於其所進行擴散的介质中，取一六面體，其各邊長度為 dx, dy, dz （圖11-4）。在時間 $d\tau$ 內，沿 x 軸以擴散方式通過 $dy \cdot dz$ 面的組分量，按費克定律，為：

$$G_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \cdot dy dz d\tau, \quad (a)$$

在同時間內，通過濃度為 $\left(C + \frac{\partial C}{\partial x} dx \right)$ 的相對面的組分量為：

① 參閱B.M.拉默著張震旦譯“化學工業中的吸收操作”（高等教育出版社出版），53—57頁。

$$G_{x+dx} = -D \frac{\partial}{\partial x} \left(C + \frac{\partial C}{\partial x} dx \right) dy dz d\tau. \quad (b)$$

从式 (a) 减去式 (b), 得沿 x 轴所增加的组分为:

$$dG_x = G_x - G_{x+dx} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} dx dy dz d\tau. \quad (c)$$

同理, 可推得沿 y 轴及沿 z 轴的组分增加量分别为:

$$dG_y = D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} dx dy dz d\tau. \quad (d)$$

及

$$dG_z = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} dx dy dz d\tau. \quad (e)$$

因此, 在整个六面体中的全部组分增量为:

$$dG = dG_x + dG_y + dG_z = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) dx dy dz d\tau. \quad (f)$$

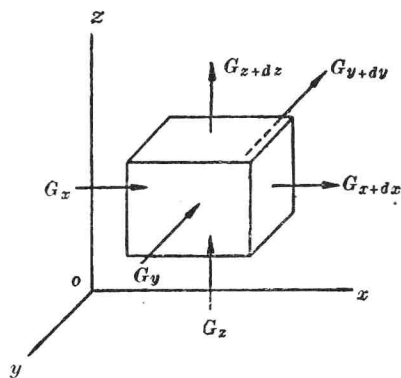


图 11-4 传质微分方程的推导

在稳定流动的状态下, 上述六面体中的组分增加量应即等于穿过六面体各分界面时, 随气体混合物出入六面体的组分之差。设混合物的流动速度为 w , 混合物中被吸收组分的浓度为 C , 则在时间 d 内 τ , 随混合物沿 x 轴进入六面体的组分为:

$$G_x = w_x C dy dz d\tau \quad (g)$$

在同时内, 通过六面体的相对面而流出的组分为:

$$G_{x+dx} = \left[w_x C + \frac{\partial (w_x C)}{\partial x} dx \right] dy dz d\tau. \quad (h)$$

故得沿 x 轴的分界面上的组分增加量为:

$$dG_x = \frac{\partial (w_x C)}{\partial x} dx dy dz d\tau. \quad (i)$$

同理, 可推出沿 y 及 z 轴的分界面上的组分增量为:

$$dG_y = \frac{\partial (w_y C)}{\partial y} dx dy dz d\tau. \quad (j)$$

$$dG_z = \frac{\partial (w_z C)}{\partial z} dx dy dz d\tau. \quad (k)$$

$$\text{对整个六面体而言,} \quad dG = \left[\frac{\partial (w_x C)}{\partial x} + \frac{\partial (w_y C)}{\partial y} + \frac{\partial (w_z C)}{\partial z} \right] dx dy dz d\tau. \quad (l)$$

$$\text{由此得:} \quad dG = \left[C \frac{\partial w_x}{\partial x} + C \frac{\partial w_y}{\partial y} + C \frac{\partial w_z}{\partial z} \right] dx dy dz d\tau + \left[w_x \frac{\partial C}{\partial x} + w_y \frac{\partial C}{\partial y} + w_z \frac{\partial C}{\partial z} \right] dx dy dz d\tau. \quad (m)$$

依照稳定过程中流体的连续性方程式①:

$$\frac{\partial w_x}{\partial x} + \frac{\partial w_y}{\partial y} + \frac{\partial w_z}{\partial z} = 0. \quad (n)$$

因而该组分的增加量为

$$dG = \left(w_x \frac{\partial C}{\partial x} + w_y \frac{\partial C}{\partial y} + w_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) dx dy dz d\tau. \quad (p)$$

使式 (f) 与 (p) 的右边相等, 即得

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = w_x \frac{\partial C}{\partial x} + w_y \frac{\partial C}{\partial y} + w_z \frac{\partial C}{\partial z}. \quad (11-24)$$

① 参阅卡萨特金: 化工过程及设备 (第五版中译本), 上册, 27页。