

## 《化工原理》

# Principles of Chemical Engineering

任课教师: 王 水

2017-3-23



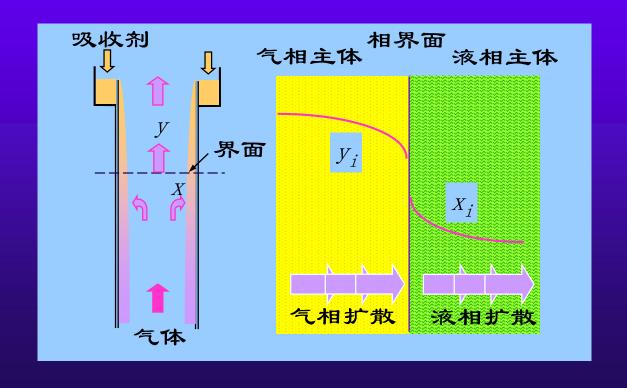
# 



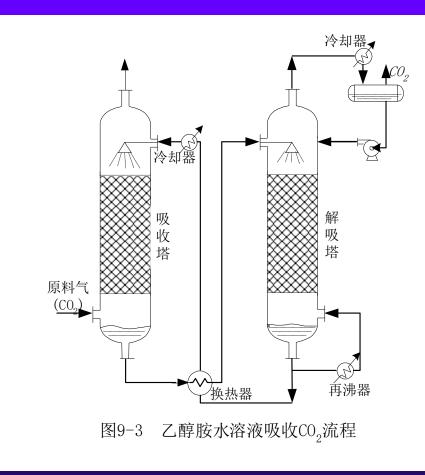
#### 吸收操作的用途:

- (1) 制取产品 用吸收剂吸收气体中某些组分而获得产品。 如硫酸吸收SO<sub>3</sub>制浓硫酸, 水吸收甲醛制福尔马林液, 碳化氨水吸收CO<sub>2</sub>制碳酸氢氨等。
- (2) **分离混合气体** 吸收剂选择性地吸收气体中某些组分以 达到分离目的。如从焦炉气或城市煤气中分离苯, 从乙 醇催化裂解气中分离丁二烯等。
- (3) 气体净化 一类是原料气的净化,即除去混合气体中的杂质,如合成氨原料气脱 $H_2S$ 、脱 $CO_2$ 等;另一类是尾气处理和废气净化以保护环境,如燃煤锅炉烟气,冶炼废气等脱除 $SO_2$ ,硝酸尾气脱除 $NO_2$ 等。

吸收分离操作:利用混合气体中各组分(component)在液体中溶解度(solubility)差异,使某些易溶组分进入液相形成溶液(solution),不溶或难溶组分仍留在气相(gas phase),从而实现混合气体的分离。



#### 吸收分离操作实例: 乙醇胺水溶液吸收二氧化碳气体





- 吸收质或溶质(solute):混合气体中的溶解组分,以A表示。
- 惰性气体(inert gas)或载体:不溶或难溶组分,以B表示。
- 吸收剂(absorbent): 吸收操作中所用的溶剂, 以S表示。
- 吸收液(strong liquor): 吸收操作后得到的溶液, 主要成分为溶剂S和溶质A。
- 吸收尾气(dilute gas): 吸收后排出的气体, 主要成分为惰性 气体B和少量的溶质A。
- 解吸或脱吸(desorption):与吸收相反的过程,即溶质从液相中分离而转移到气相的过程。
- 物理吸收(physical absorption): 吸收过程溶质与溶剂不发生显著的化学反应, 可视为单纯的气体溶解于液相的过程。如用水吸收二氧化碳、用水吸收乙醇或丙醇蒸汽、用洗油吸收芳烃等。

化学吸收(chemical absorption):溶质与溶剂有显著的化学反应发生。如用氢氧化钠或碳酸钠溶液吸收二氧化碳、用稀硫酸吸收氨等过程。化学反应能大大提高单位体积液体所能吸收的气体量并加快吸收速率。但溶液解吸再生较难。

单组分吸收:混合气体中只有单一组分被液相吸收, 其余 组分因溶解度小其吸收量可忽略不计。

<u>多组分吸收;有两个或两个以上组分被吸收。</u>

溶解热:气体溶解于液体时所释放的热量。化学吸收时,还会有反应热。

非等温吸收:体系温度发生明显变化的吸收过程。

等温吸收: 体系温度变化不显著的吸收过程。

### 气液两相的接触方式

连续接触(也称微分接触): 气、液两相的浓度呈连续变化。如填料塔。

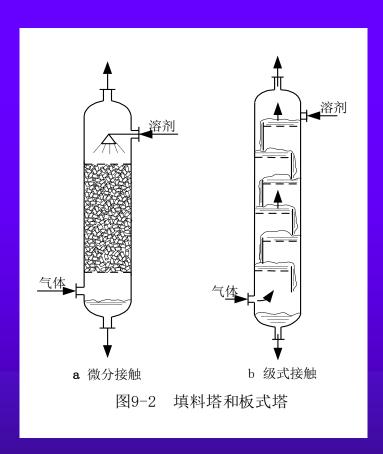


规整填料 塑料丝网波纹填料



散装填料 塑料鲍尔环填料

级式接触: 气、滚两相逐级接触传质, 两相的组成呈阶跃变化。 如板式塔。



### 吸收过程的气液相平衡关系

#### 气体在液体中的溶解度

气体吸收涉及到相际传质过程。

对单组分物理吸收:相数 = 2,组分数 = 3

相律  $F=\phi \cdot N+2 \Rightarrow$  自由度 = 3, 即在温度、压力和气、液相组成四个变量中,有三个独立变量。

在温度和压力一定的条件下,平衡时的气、液相组成具有一一一对应关系。

平衡状态下溶质在气相中的分压称为平衡分压或饱和分压,与之对应的液相浓度称为平衡浓度或气体在液体中的溶解度。

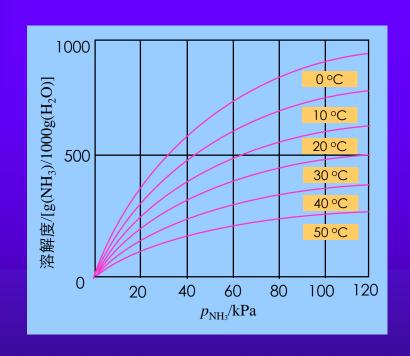
平衡问题:物质传递的方向和限度;

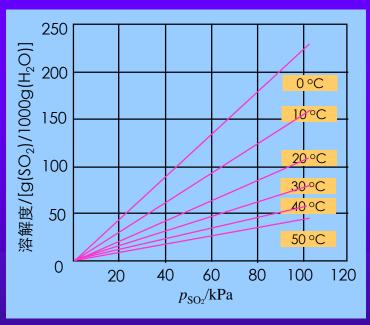
传质速率问题:传质推动力和阻力。过程快慢的问题。

相平衡:相间传质已达到动态平衡,从宏观上观察传质已不再进行。

#### 气体在液体中的溶解度

溶解度曲线: 在一定温度、压力下, 平衡时溶质在气相和液相中的浓度的关系曲线。





在相同条件下, $NH_3$  在水中的溶解度较  $SO_2$  大得多。 用水作吸收剂时,称  $NH_3$  为易溶气体, $SO_2$  为中等溶解气体,溶解度更小的气体则为难溶气体(如 $O_2$  在  $30^{\circ}$  C 和溶质的分压为 40 kPa 的条件下,1 kg 水中溶解的质量仅为 0.014 g)。

### 一、浓度

质量浓度: 
$$\rho_{\rm A} = \frac{m_{\rm A}}{V}$$

摩尔浓度: 
$$c_{A} = \frac{n_{A}}{V}$$

$$\rho = \sum \rho_i$$

$$c = \sum c_i$$

### 二、分数

质量分数: 
$$a_A = \frac{m_A}{m}$$

$$\sum a_i = 1$$

摩尔分数:

$$y_{A} = \frac{n_{A}}{n}$$

$$\sum y_i = 1$$

液 
$$x_{A} = \frac{n_{A}}{n}$$

$$\sum x_i = 1$$

$$x_{A} = \frac{n_{A}}{n} = \frac{\frac{m_{A}}{M_{A}}}{\sum \frac{m_{i}}{M_{i}}} = \frac{\frac{m_{A}}{mM_{A}}}{\sum \frac{m_{i}}{mM_{i}}} = \frac{\frac{a_{A}}{M_{A}}}{\sum \frac{m_{i}}{mM_{i}}} \qquad \rho_{A} = a_{A}\rho$$

三、比值

质量比: 混合物中某组分质量与惰性组分质量之比。

$$a_A = \frac{m_A}{m_B}$$

### 摩尔比:

气: 
$$Y_A = \frac{n_A}{n_B}$$
 液:  $X_A = \frac{n_A}{n_B}$ 

$$X_A = \frac{n_A}{n_B} = \frac{n_A/n}{n_B/n} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{x}{1-x}$$
  $x = \frac{X}{1+X}$ 

四、压力——总压和分压(用于理想气体)

$$p_A = py_A$$
  $Y_A = \frac{p_A}{p - p_A}$   $c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT}$ 

例 1在压力为常压、温度为298K的吸收塔内,用水吸收混合气中的NH<sub>3</sub>,已知混合气中含NH<sub>3</sub>体积分数为20%,其余组分可看作惰性气体,出塔气体中含NH<sub>3</sub>体积分数为0.2%,试分别用摩尔分数、摩尔比和物质量的浓度表示出塔气中NH<sub>3</sub>的组成。

解: 混合气可以视为理想气体, 以下标2表示出塔气体:

$$y_2 = 0.002$$
  $Y_2 = \frac{y_2}{1 - y_2} = \frac{0.002}{1 - 0.002} \approx 0.002$ 

$$p_{A_2} = py_2 = 101.3 \times 0.002 = 0.2026 \text{ kPa}$$

$$c_{A_2} = \frac{n_{A_2}}{V} = \frac{p_{A_2}}{RT} = \frac{0.2026}{8.314 \times 298} = 8.177 \times 10^{-5} \text{kmol/m}^3$$

### 亨利定津(Henry's law)

$$p^* = Ex$$

—— 亨利定律

式中:  $p^*$  —— 溶质在气相中的平衡分压, kPa;

 $\chi$  —— 溶质在液相中的摩尔分数;

E —— 亨利系数, kPa。

- > 亨利系数的值随物系的特性及温度而异:
- > 物系一定, E值一般随温度的上升而增大;
- ▶ E值的大小代表了气体在该溶剂中溶解的难易程度;
- $\triangleright$  在同一溶剂中,难溶气体E 值很大,易溶气体E 值很小;
- ▶ E的单位与气相分压的压强单位一致。

### 亨利定律(Henry's law)

当气、液相溶质浓度用其它组成表示法表示时,通过浓度换 算可得其它形式的亨利定律。 常用的形式有

$$y^* = mx$$

$$p^* = \frac{1}{H}c$$

——与组成为 $\chi$ 的液相呈平衡的气相中溶质的摩尔分数;

—— 溶质在液相中的摩尔浓度,kmol/m³;

——相平衡常数; m

—— 溶解度系数; kmol/(m<sup>3</sup>·kPa);

三个比例系数之间的关系:

$$m = \frac{E}{P}$$

$$H = \frac{c_m}{E}$$

$$m = \frac{E}{P} \qquad H = \frac{c_m}{E} \qquad c_m = \frac{\rho}{M_s}$$

式中 $c_m$ 为溶液的总浓度  $(\text{kmol/m}^3)$ 。

对于稀溶液,因溶质的浓度很小,因此  $c_m = \rho / M_c$ ,其中  $\rho$ 为溶液的密度, $M_{c}$ 为溶剂的摩尔质量。

### 亨利定津(Henry's law)

$$y^* = mx$$

$$y^* = \frac{E}{P}$$

$$p^* = Ex$$

$$p^* = Ex$$

$$p^* = \frac{1}{H}c$$

$$p^*_A = \frac{1}{\frac{c_m}{E}}c_A = \frac{E}{c_m}c_A = \frac{E}{\frac{\rho}{M_S}}c_A = \frac{E}{\frac{\rho}{M_S}}c_A = \frac{E}{\frac{n_A}{M_S}} = \frac{E}{\frac{n_S}{M_S}} = \frac$$

式中: c — 溶质在液相中的摩尔浓度, $kmol/m^3$ ;  $c_m$  为溶液的 总浓度( $kmol/m^3$ )。对于稀溶液,因溶质的浓度很小,因此  $c_m = \rho/M_s$ ,其中  $\rho$  为溶液的密度, $M_s$  为溶剂的摩尔质量。

### 亨利定津 (Henry's law)

在低浓度气体吸收计算中,通常采用基准不变的比摩尔 分数Y(或X)表示组成。

$$Y = \frac{\text{气相中溶质}A \text{的摩尔数}}{\text{气相中惰气}B \text{的摩尔数}} = \frac{y}{1-y}$$

比摩尔分数表示相组成的平衡关系

$$Y^* = \frac{mX}{1 + (1 - m)X}$$

X—— 溶质在液相中的比摩尔分数;

 $Y^*$ ——与X呈平衡的气相中溶质的比摩尔分数。

### 亨利定津 (Henry's law)

比摩尔分数表相组成的平衡关系推导

$$X = \frac{x}{1 - x}$$

$$x = \frac{X}{1+X}$$

$$Y = \frac{y}{1 - y}$$

$$y^* = mx$$

$$Y^* = \frac{y^*}{1 - y^*} = \frac{mx}{1 - mx} = \frac{m\frac{X}{1 + X}}{1 - m\frac{X}{1 + X}} = \frac{\frac{mX}{1 + X}}{\frac{1 + X}{1 + X}} = \frac{mX}{1 + (1 - m)X}$$

X—— 溶质在液相中的比摩尔分数;

 $Y^*$ ——与X 呈平衡的气相中溶质的比摩尔分数。

当m趋近]或当X很小时

$$Y^* = mX$$

### 亨利定律(Henry's law)

例 2 试求温度为10℃, 总压力101.3kPa下的空气, 充分接触水后, 每立方米水中溶解了多少克氧气。

解: 空气可以看作理想气体, 有分压定律, 氧气在空气中的分压为:

$$p_A^* = Py = 101.3 \times 0.21 = 21.27 \text{ kPa}$$

氧气为难溶气体,所以在水中液相组成x很低,气液相平衡关系服从亨利定律,从表5-2中查得10°C时,氧气在水中的亨利系数为 $3.31 \times 10^6$  kPa

$$H = \frac{\rho_s}{EM_s} c^* = Hp_A = \frac{\rho_s p_A}{EM_s} = \frac{1000 \times 21.27}{3.31 \times 10^6 \times 18} = 3.57 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$$

$$m_A = 3.57 \times 10^{-4} \times 32 \times 1000 = 11.42 \text{g/m}^3$$

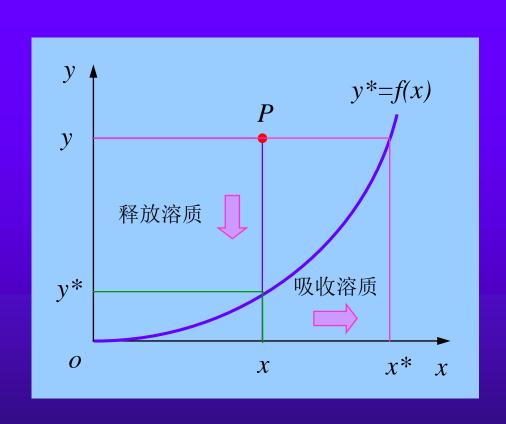
#### 气液相际传质过程的方向、阻度及推动力

#### 传质过程的方向

气、液相浓度(y,x)在平 衡线上方(P点):

相对于液相浓度 x 而言, 气相浓度为过饱和  $(y>y^*)$ ,溶质 A 由气相 向液相转移。

相对于气相浓度 y 而言, 液相浓度欠饱和 $(x < x^*)$ , 故液相有吸收溶质 A 的 能力。



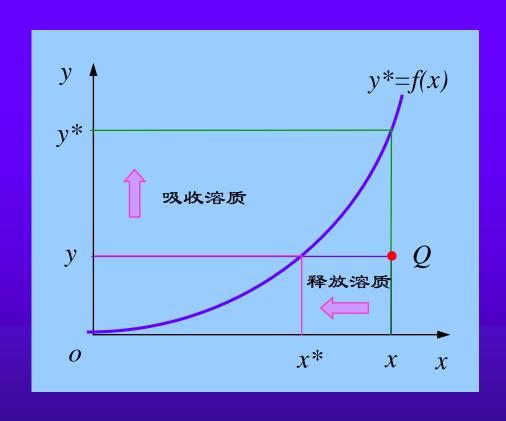
结论: 若系统气、液相浓度(y, x)在平衡线上方,则体系将发生从气相到液相的传质,即吸收过程。

#### 传质过程的方向

气、液相浓度(y,x)在平衡线下方(Q点):

相对于液相浓度 x 而言气相浓度 b 欠饱和  $(y < y^*)$ ,溶质 b 由液相向气相转移。

相对于气相浓度而言实际 液 相 浓 度 过 饱 和  $(x>x^*)$ ,故液相有释放溶质 A 的能力。



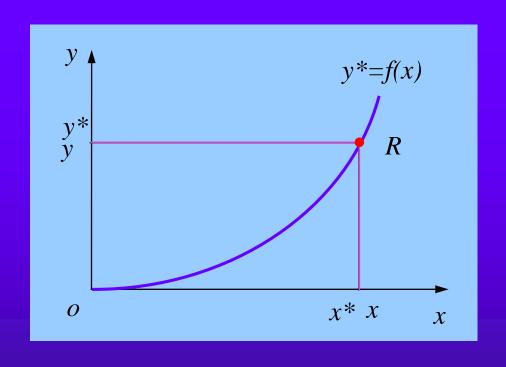
结论: 若系统气、液相浓度(y,x)在平衡线下方,则体系将发生从液相到气相的传质,即解吸过程。

#### 传质过程的方向

气、液相浓度(y,x)处于 平衡线上(R点):

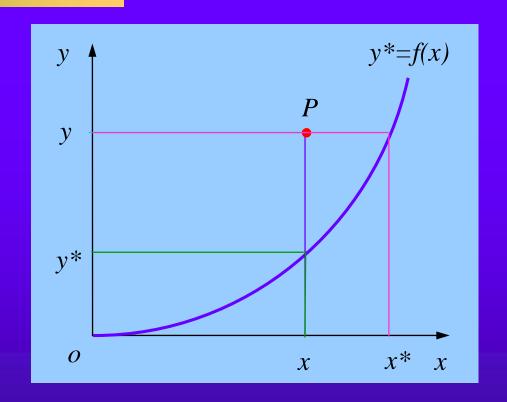
相对于液相浓度 x 而言 气相浓度为平衡浓度  $(y=y^*)$ , 溶质 A 不发生 转移。

相对于气相浓度而言液相浓度为平衡浓度 $(x=x^*)$ ,故液相不释放或吸收溶质A。



结论: 若系统气、液相浓度(y,x)处于平衡线上,则体系从宏观上讲将不会发生相际间的传质,即系统处于平衡状态。

### 传质过程的阻度

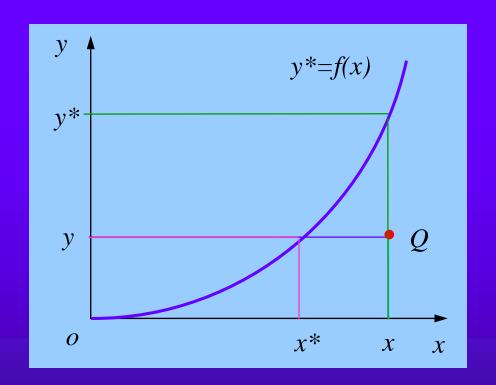


#### 对吸收而言:

若保持液相浓度 x 不变,气相浓度 y 最低只能降到与之相 平衡的浓度  $y^*$ ,即  $y_{min}=y^*$ ;

若保持气相浓度 y 不变,则液相浓度 x 最高也只能升高到与气相浓度 y 相平衡的浓度  $x^*$ ,即  $x_{max}=x^*$ 。

### 传质过程的阻度



#### 对解吸而言

若保持滚相浓度 x 不变,气相浓度 y 最高只能升到与之相平衡的浓度  $y^*$ ,即  $y_{max}=y^*$ ;

若保持气相浓度 y 不变,则液相浓度 x 最高也只能降到与气相浓度 y 相平衡的浓度  $x^*$ ,即  $x_{min}=x^*$ 。

#### 传质过程的推动力

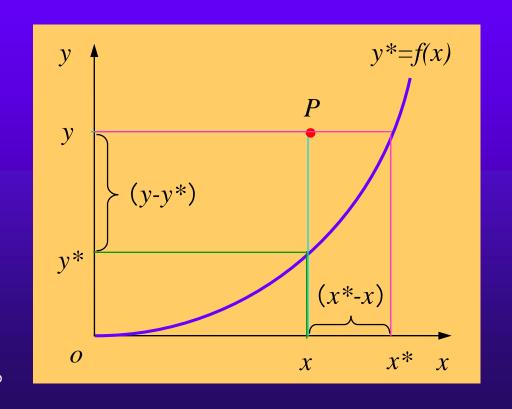
未达平衡的两相接触会发生相际间传质(吸收或解吸), 离平衡浓度越远, 过程传质推动力越大, 传质过程进行越快。 方法: 用气相或液相浓度远离平衡的程度来表征气液相际 传质过程的推动力。

#### 对吸收过程:

(y-y\*): 以气相摩尔分数 差表示的传质推动力;

(x\*-x): 以液相摩尔分数 差表示的传质推动力。

传质推动力的表示方法 可以不同,但效果一样。



#### 传质过程的推动力

在 $25^{\circ}$ C, 101.3kPa下, 用 $CO_2$ 含量为0.0001(摩尔分数)的水溶液与含  $CO_{2}10\%$  (体积分数) 的 $CO_{2}$ -空气混合气在一容器充分接触。

- (1) 判断 $CO_2$ 的传质方向,且用气相摩尔分数表示过程推动力;
- (2) 设压力增加到506.5kPa,则 $CO_2$ 的传质方向如何?用滚相分数表示过 程推动力。

解: 查得25℃、101.3kPa下, CO2-水系统的E=166Mpa, 则

$$m = \frac{E}{p} = \frac{166}{0.1013} = 1639$$
  $y^* = mx = 1639 \times 0.0001 = 0.164$ 

$$y^* = mx = 1639 \times 0.0001 = 0.164$$

因y=0.10,则y<y\*,所以 $CO_2$ 传质方向为由液相向气相, 解吸过程

$$\Delta y = y^* - y = 0.164 - 0.10 = 0.064$$

#### 传质过程的推动力

在 $25^{\circ}$ C, 101.3kPa下, 用 $CO_2$ 含量为0.0001(摩尔分数)的水溶液与含  $CO_{2}10\%$  (体积分数) 的 $CO_{2}$ -空气混合气在一容器充分接触。

- (1) 判断CO,的传质方向, 且用气相摩尔分数表示过程推动力;
- (2) 设压力增加到506.5kPa,则 $CO_2$ 的传质方向如何?用滚相分数表示过 程推动力。

解: 压力增加到506.5kPa时,

$$m = \frac{E}{p'} = \frac{166}{0.5056} = 327.7$$

$$m = \frac{E}{p'} = \frac{166}{0.5056} = 327.7$$
  $x^* = \frac{y}{m'} = \frac{0.10}{327.7} = 3.05 \times 10^{-4}$ 

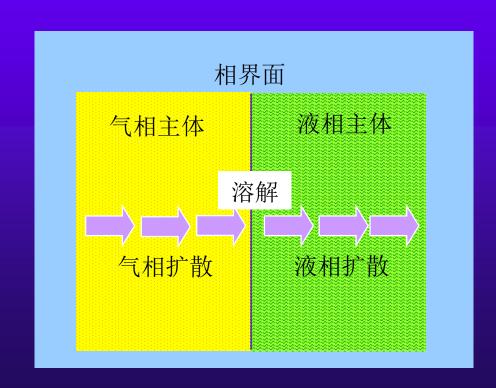
因x=0.0001,则x\*>x,所以 $CO_2$ 传质方向为由气相向液相,为吸 收过程, 吸收推动力为:

$$\Delta x = x^* - x = 3.05 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-4} = 2.05 \times 10^{-4}$$

### 災收传质理论与災收速率方程

#### 地域。 吸收过程是溶质由气相向液相转移的 相际传质过程。可分为三个步骤:

- (1) 溶质由气相主体扩散至两相界面气相侧(气相内传质);
- (2) 溶质在界面上溶解(通过界面的传质);
- (3) 溶质由相界面液相侧扩散至液相主体(液相内传质)。



### 传质过程

吸收过程步骤:

- (1) 气相主体 A 相界面 气相内传质
- (2) A在相界面上溶解

 $N \text{ kmol/(m}^2 \cdot s)$ 

分子扩散:在静止或层流流体内部,若某一组分存 在浓度差,则因分子无规则的热运动使 该组分由浓度较高处传递至浓度较低处。

扩散速率:单位时间内通过垂直于扩散方向的单位 面积扩散的物质量。

J 单位: $\frac{kmol}{m^2 \cdot s}$ 

#### 传质过程

早在1855年,菲克就提出了:在单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积的扩散物质流量(称为扩散通量Diffusion flux,用J表示)与该截面处的浓度梯度(Concentration gradient)成正比,也就是说,浓度梯度越大,扩散通量越大。这就是菲克第一定律,它的数学表达式如下

$$J = -D\frac{dC}{dx}$$

菲克第二定律是在第一定律的基础上推导出来的。菲克第二定律指出,在非稳态扩散过程中,在距离 X处,浓度随时间的变化率等于该处的扩散通量随距离变化率的负值。即

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial C}{\partial x})$$

#### 传质过程

菲克定律 (描述双组分一维定态扩散)

总
$$p$$
、 $T$ 一定:  $J_A = -D_{AB} \frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}z}$ 

 $J_{A}$ —A扩散速率(扩散通量), $kmol/(m^2 \cdot s)$ 

dc<sub>A</sub>—A在z方向上的浓度梯度, kmol/(m<sup>4</sup>) dz.

 $D_{AB}$ —A在B中的扩散系数 单位: $\frac{m^2}{s}$ 

负号:表示扩散方向与浓度梯度方向相反 扩散沿着浓度降低的方向进行

$$p = p_A + p_B$$

$$p = p_A + p_B \quad c = c_A + c_B = 常数$$

$$\frac{dc_A}{dz} = -\frac{dc_B}{dz}$$

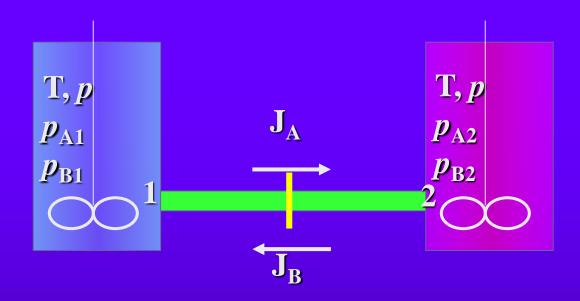
$$c_{A} = \frac{p_{A}}{RT} \implies \frac{dc_{A}}{dz} = \frac{1}{RT} \frac{dp_{A}}{dz}$$

$$J_{A} = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_{A}}{dz}$$

$$J_{A} = -D_{AB} \frac{dc_{A}}{dz}$$

### 同理:

$$J_{\rm B} = -\frac{D_{\rm BA}}{RT} \frac{\mathrm{d}p_{\rm B}}{\mathrm{d}z}$$



$$p_{A1} > p_{A2}$$

$$A: 1 \Rightarrow 2$$
 扩散

$$p_{B1} < p_{B2}$$

对任意截面定态下,如果保证P是定值则必有

$$J_{\rm A}$$
= -  $J_{\rm B}$ 

怒
$$p$$
一定:  $p = p_A + p_B \Rightarrow \frac{\mathrm{d}p_A}{\mathrm{d}z} = -\frac{\mathrm{d}p_B}{\mathrm{d}z}$ 

$$J_{A} = -\frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_{A}}{dz}$$

$$J_{B} = -\frac{D_{BA}}{RT} \frac{dp_{B}}{dz}$$

$$J_{B} = -\frac{D_{BA}}{RT} \frac{dp_{B}}{dz}$$

$$\frac{J_{A} = J_{B}}{RT} - \frac{D_{AB}}{RT} \frac{dp_{A}}{dz} = -\left(-\frac{D_{BA}}{RT} \frac{dp_{B}}{dz}\right)$$

$$-\frac{D_{AB}}{RT} \left(-\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}z}\right) = -\left(-\frac{D_{\mathrm{BA}}}{RT} \frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{B}}}{\mathrm{d}z}\right) \quad D_{AB} = D_{BA} = D$$

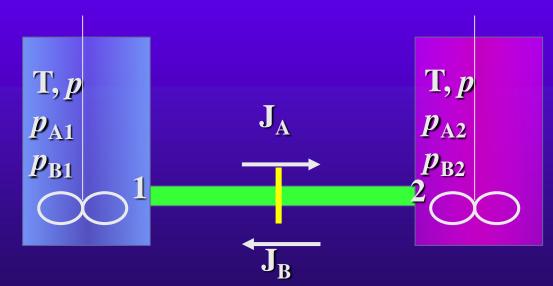
两种形式:等分子反向扩散、单向扩散

一、等分子反向扩散

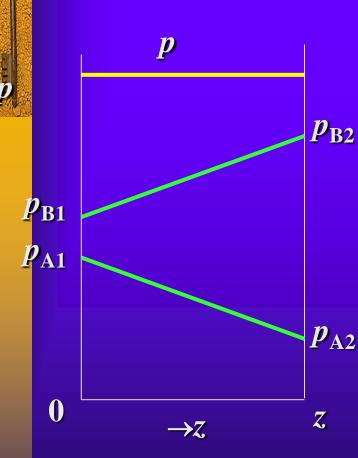
等分子反向扩散:任一截面处两个组分的扩散速率

大小相等,方向相反。  $J_{\Lambda} = -J_{\mathrm{R}}$ 

$$J_{\rm A} = -J_{\rm B}$$



## PA~Z呈直线关系?



$$N_{A} = J_{A} = -\frac{D}{RT} \frac{\mathrm{d}p_{A}}{\mathrm{d}z}$$

$$N_{A} \int_{0}^{z} dz = -\frac{D}{RT} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} dp_{A}$$

$$N_{A} = \frac{D}{RTz}(p_{A1} - p_{A2})$$

该过程为定态传质,所以 $N_{A}$ 为常数

$$N_{\rm A} = J_{\rm A} = -D_{\rm AB} \, \frac{{
m d} c_{\rm A}}{{
m d} z}$$

$$N_{\rm A} = \frac{D}{z}(c_{\rm A1} - c_{\rm A2})$$

### 讨论:

(1) 
$$N_A = J_A$$
;  $J_A = -J_B$ 

(2) 
$$N_A(J_A) \propto \frac{p_{A1} - p_{A2}}{z_A}$$

气: A. B

液: S

界面i

### 单向扩散

气体混合物由能溶解的组分A和不溶解的组分B组成,用液体吸收,组分A不断地溶解于液体,而组分B由于不溶解,可以看作静止不动,扩散量为零,因此该吸收过程为组分A通过静止组分B单向扩散。

随着组分A的溶解,组分A在气相主体与界面间产生溶度差,使得组分A不断由气相主体扩散到气液界面,在界面被液体溶解,组分B不溶解,被截留,形成组分B在界面与主体间的浓度差,气体B从相界面向主体扩散,因气体主体浓度不变,所以组分A和组分B扩散量相同,而方向相反。

### 单向扩散

(1) 总体流动:因A扩散到界面溶解但是滚相不能向界面提供B,造成界面与气相主体的微小压差,使得混合物从气主体向界面处的宏观流动,称为总体流动。

### (2) 特点

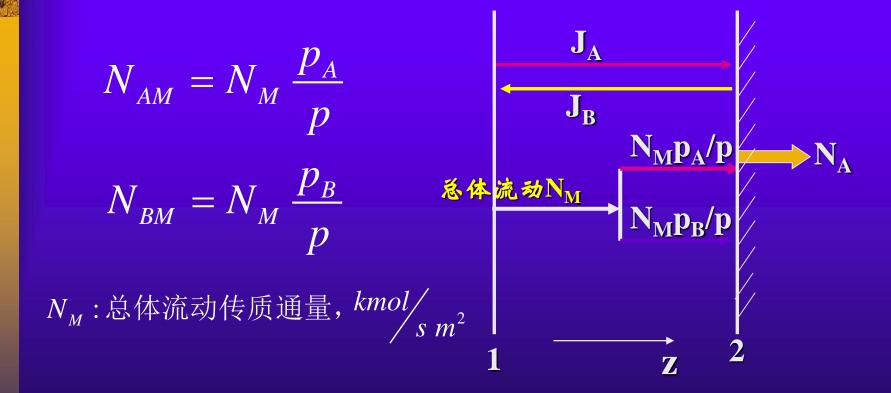
- 因分子本身扩散引起的宏观流动。
- A和B在总体流动中方向相同,流动速度正比于摩尔分数。

气: A. B

液: S

界面 i

- 单向扩散包括分子扩散和总体流动
- 总体流动有利于传质



单向传质速率方程

$$N_{\rm B} = J_{\rm B} + N_{\rm M} \frac{p_{\rm B}}{p} \xrightarrow{N_{\rm B} = 0} 0 = J_{\rm B} + N_{\rm M} \frac{p_{\rm B}}{p} \Rightarrow J_{\rm B} = -N_{\rm M} \frac{p_{\rm B}}{p}$$

$$N_A = J_A + N_M \frac{p_A}{p} + \Phi J_A = -J_B = N_M \frac{p_B}{p}$$

$$N_{A} = N_{M} \frac{p_{B}}{p} + N_{M} \frac{p_{A}}{p} = N_{M} \frac{p_{A} + p_{B}}{p} \xrightarrow{p = p_{A} + p_{B}} N_{A} = N_{M}$$

$$\begin{cases} J_{A} = -\frac{D}{RT} \frac{\mathrm{d}p_{A}}{\mathrm{d}z} \\ N_{AM} = N_{M} \frac{p_{A}}{p} = N_{A} \frac{p_{A}}{p} \end{cases} N_{A} = -\frac{D}{RT} \frac{\mathrm{d}p_{A}}{\mathrm{d}z} + N_{A} \frac{p_{A}}{p}$$

$$N_{A} = -\frac{D}{RT} \frac{\mathrm{d}p_{A}}{\mathrm{d}z} + N_{A} \frac{p_{A}}{p}$$

$$N_{\rm A} = -\frac{D}{RT} \frac{\mathrm{d}p_{\rm A}}{\mathrm{d}z} + N_{\rm A} \frac{p_{\rm A}}{p}$$

$$N_{\rm A} = -\frac{Dp}{RT(p-p_{\rm A})} \frac{\mathrm{d}p_{\rm A}}{\mathrm{d}z}$$

$$\int_{0}^{z} N_{A} dz = \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} -\frac{Dp}{RT} \frac{dp_{A}}{(p - p_{A})}$$

$$N_{A} = \frac{Dp}{RTz} \ln \frac{p - p_{A2}}{p - p_{A1}}$$

$$N_{A} = \frac{Dp}{RTz} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}$$

$$p = p_{A1} + p_{B1} = p_{A2} + p_{B2}$$

$$N_{A} = \frac{Dp}{RTz} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \times \left(\frac{p_{B2} - p_{B1}}{p_{B2} - p_{B1}}\right) = \frac{Dp}{RTz} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{p_{B2} - p_{B1}}$$

$$\frac{p_{B2} - p_{B1}}{\ln(p_{B2}/p_{B1})}$$

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

$$N_{A} = \frac{D}{RTz} \frac{p}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2}) \left| N_{A} = \frac{D}{RTz} (p_{A1} - p_{A2}) \right|$$

$$N_{\rm A} = \frac{D}{RTz}(p_{\rm A1} - p_{\rm A2})$$

液相: 
$$N_{\rm A} = \frac{D}{z} \frac{c}{c_{\rm Sm}} (c_{\rm A1} - c_{\rm A2})$$

$$c_{\rm Sm} = \frac{c_{\rm S2} - c_{\rm S1}}{\ln \frac{c_{\rm S2}}{c_{\rm S1}}}$$

讨论

1) 
$$\frac{p}{p_{\rm Rm}}$$
、 $\frac{c}{c_{\rm Com}}$  ——漂流因子,无因次

$$\frac{p}{p_{\mathrm{Bm}}}$$
 戴  $\frac{c}{c_{Sm}} > 1$ 

# $N_{A} = \frac{D}{RTz} \frac{p}{p_{Bm}} (p_{A1} - p_{A2})$

### 漂流因子意义:

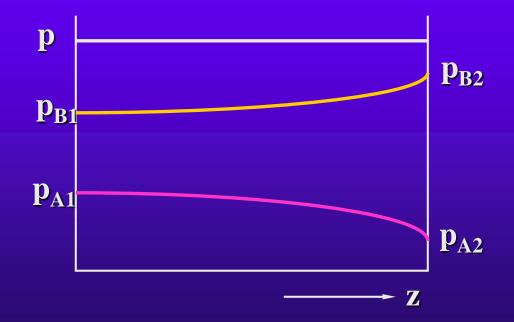
- 其大小反映了总体流动对 $N_A$ 的影响程度
- · 其值为总体流动使NA比单纯分子扩散增大的倍数

### 漂流因子的影响因素:

- 浓度高,漂流因子大,总体流动的影响大
- •低浓度时,漂流因子近似等于1,总体流动的影响小

2) 
$$N_A = J_A \frac{c}{c_{bm}} > J_A$$
;  $N_B = 0$ ;  $J_A = -J_B$ 

## 3) pA~Z呈指数关系



例 5 某容器装有高2mm的四氯化碳,在20 C的恒定温度下逐渐蒸发,通过近似不变的2mm静止空气扩散到大气中,设静止的空气层以外的大气中的四氯化碳分压为0,已知20 C 大气压为101.3kPa下,四氯化碳通过空气层的扩散系数为 $1.0\times10^{-5}$ m $^2/s$ ,求容器内四氯化碳蒸干所需要的时间为多少小时?

解:在20 °C下四氯化碳的饱和蒸汽压为32.1kPa,密度为1540kg/m $^{3}$ :摩尔质量为 $M_A$ =154kg/kmol

气液界面上的空气的分压为:

$$p_{B1} = p - p_{A1} = 101.3 - 32.1 = 69.2$$
kPa

气相主体中空气的分压为:

$$p_{B1} = p - p_{A2} = 101.3 - 0 = 101.3 \text{kPa}$$

例 5

解:四氯化碳气化速率为: 
$$\frac{\rho_A}{M_A} \frac{hS}{ au}$$
 单位面积上:  $\frac{\rho_A}{M_A} \frac{h}{ au}$ 

扩散速率为: 
$$N_A = \frac{Dp}{RTz} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}$$

定态传质时,四氯化碳气化速率等于其在空气中的扩散速率, 所以有:

$$N_A = \frac{Dp}{RTz} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} = \frac{\rho_A}{M_A} \frac{h}{\tau}$$

$$\tau = \frac{RTz\rho_A h}{M_A Dp \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}} = \frac{8.314 \times 293 \times 0.002 \times 0.002 \times 1540}{154 \times 1 \times 10^{-5} \times 101.3 \times \ln \frac{101.3}{69.2}} = 252.4 \text{ s} = 0.07 \text{ h}$$

### 扩散系数D

$$J_A = -D\frac{dc_A}{dz}$$

$$D = -\frac{J_A}{\frac{dc_A}{dz}}$$

物理意义: 单位浓度梯度下的扩散通量; 反映某组分在一定介质中的扩散能力 特性常数, m<sup>2</sup>/s。

影响因素:物质、T、P、浓度

来源: 查手册; 半经验公式; 测定

$$D = f(T, p)$$

$$D = \frac{4.3559 \times 10^{-5} T^{3/2}}{p \left(v_{bA}^{1/3} + v_{bB}^{1/3}\right)^2} \left(\frac{M_A + M_A}{M_A M_A}\right)^{1/2}$$

$$D \propto \frac{T^{1.5}}{p} \qquad \therefore T \uparrow \Rightarrow D \uparrow; \ p \uparrow \Rightarrow D \downarrow$$

D的范围: 10-5~10-4m<sup>2</sup>/s

$$D = D_0 \left(\frac{p_0}{p}\right) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$

(2) 液相 
$$D = f(T, \mu)$$

$$D = \frac{7.4 \times 10^{-8} \left(\alpha M_B\right)^{0.5} T}{\mu v_A^{0.6}}$$

$$D \propto \frac{T}{\mu} : T \uparrow \Rightarrow D \uparrow; \mu \uparrow \Rightarrow D \downarrow$$

D的范围: 10<sup>-10</sup>~10<sup>-9</sup>m<sup>2</sup>/s

$$D = D_0 \frac{\mathrm{T}}{\mathrm{T}_0} \frac{\mu_0}{\mu}$$

### 单相对流传质

### 一、涡流扩散

流体作湍流运动时,由于流体质点存在无规则的脉动,在宏观运动的情况下,脉动也加快物质扩散,组分从高浓度向低浓度方向传递,物质扩散会明显加快。

涡流扩散速率: 
$$J_{A,e} = D_e \frac{\mathrm{d}c_A}{\mathrm{d}z}$$

涡流扩散系数

### 总扩散速率

$$J_{\rm A,T} = J_{\rm A} + J_{\rm A,e} = -(D + D_e) \frac{{\rm d}c_{\rm A}}{{\rm d}z_{\rm A}}$$

注意: D。与D不同, 不是物性常数

D。与流体流动状态及所处的位置有关