

普通高等院校化学化工类系列教材

化工原理

一下册

任永胜 于 辉 田永华 王淑杰 王焦飞 陈丽丽 主编

第2版

清华大学出版社
北 京

内 容 简 介

本书是在第一版基础上修订而成,全书分上、下两册。上册从揭示流体流动的基本规律入手,相继讲述与流体流动和传热有关的单元操作,包括流体流动基础、流体输送机械、机械分离与固体流态化、传热、蒸发;下册主要讲述各种传质单元操作,包括气体吸收、蒸馏、气液传质设备、萃取、干燥、其他传质与分离过程。本书对各种单元操作的讨论均按“过程分析—过程描述—过程计算”的思路进行,每章均设置了能力目标、学习提示、讨论题、思考题及习题。本书采用双色印刷,突出重点。

本书可作为化学工程与工艺、应用化学、制药工程及相关、相近专业“化工原理”课程的教材,也可作为化工、环境等过程工业技术和管理人员的参考书。

版权所有,侵权必究。举报:010-62782989, beiqinquan@tup.tsinghua.edu.cn。

图书在版编目(CIP)数据

化工原理.下册/任永胜等主编.—2版.—北京:清华大学出版社,2023.6

普通高等院校化学化工类系列教材

ISBN 978-7-302-63718-9

I. ①化… II. ①任… III. ①化工原理—高等学校—教材 IV. ①TQ02

中国国家版本馆 CIP 数据核字(2023)第 099614 号

责任编辑:冯 昕

封面设计:傅瑞学

责任校对:欧 洋

责任印制:沈 露

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社 总 机:010-83470000 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:三河市龙大印装有限公司

经 销:全国新华书店

开 本:185mm×260mm 印 张:18.25

字 数:444 千字

版 次:2018 年 8 月第 1 版 2023 年 6 月第 2 版

印 次:2023 年 6 月第 1 次印刷

定 价:59.80 元

产品编号:095674-01



第 2 版前言

化工原理课程是化学工程与工艺、制药工程、应用化学、食品科学与工程、环境工程、生物工程及相关专业的专业基础课。其主要任务是研究化工过程单元操作的基本原理、典型过程设备,进行过程工艺设计计算、设备设计与选型及单元过程的操作分析。通过本门课程的学习,并结合“化工原理实验”“化工原理课程设计”等课程的训练,培养学生的工程观念和工程素养,以及分析和解决复杂工程问题的能力。

本书是在清华大学出版社 2018 年出版的《化工原理》(上、下册)基础上修订的,在此对第 1 版教材的全体作者付出的辛苦工作表示深深的谢意。

第 2 版教材在保持原教材总体结构和风格的基础上,主要进行了以下修订:

- (1) 对部分内容进行充实与更新,增加难度较大、要求较高的内容,体现教材的高阶性;
- (2) 对某些内容进行了删改与调整,提高教材的科学性;
- (3) 在每章前增加了本章重点,便于读者明确各章的学习目的;在每章后增加学习提示,希望给读者一些启发,对内容进行总结归纳;
- (4) 对部分例题进行了适当调整,突出工程特色,提升读者分析、解决复杂工程问题的能力,部分例题后增加分析与讨论,扩展读者视野;
- (5) 增加课堂/课外讨论题、思考题,尤其综合性讨论题是以工程实际背景编写,适用于课堂小组讨论、翻转课堂等,提高课程挑战度;
- (6) 对习题进行了适当调整,补充填空题及综合性习题,并附有答案;
- (7) 本套教材采用双色印刷,突出重点,更加醒目。

全套教材共 12 章。上册(流体流动与传热)包括绪论、流体流动基础、流体输送机械、机械分离与固体流态化、传热、蒸发;下册(传质与分离)包括气体吸收、蒸馏、气液传质设备、萃取、干燥、其他传质与分离过程。上册由任永胜、王淑杰、田永华、王焦飞主编,其中绪论与附录、机械分离与固体流态化由任永胜编写,流体流动基础、流体输送机械由王淑杰编写,传热由田永华编写,蒸发由王焦飞编写,全书由任永胜统稿。

下册由任永胜、于辉、王淑杰、田永华、王焦飞、陈丽丽主编,其中气体吸收由王淑杰编写,蒸馏由于辉编写,气液传质设备、其他传质与分离方法由陈丽丽编写,萃取由王焦飞编写,干燥由田永华编写,附录由任永胜编写,全书由任永胜统稿。

本套教材是宁夏大学化工原理教研室教师多年的教学和科研工作的积

累,在编写过程中得到了教研室及化工系全体同事的关心和支持,在此表示衷心的感谢。

本套教材的出版得到了宁夏大学高水平教材出版项目资助,同时获得了宁夏大学化学化工学院(省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室)和清华大学出版社等单位领导给予的大力支持、关心和指导,在此致以诚挚的感谢。

由于编者水平所限,书中不妥之处甚至错误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2022 年 12 月

清华大学出版社



第 1 版前言

化工原理是化学工程与工艺、制药工程、应用化学、食品科学与工程、环境工程、生物工程及相近和相关专业的主干课程,其主要任务是研究化工过程单元操作的基本原理、典型过程设备,进行过程工艺设计计算和设备选型及单元过程的操作分析。通过本门课程的学习,并结合“化工原理实验”“化工原理课程设计”等课程的训练,培养学生的工程素养以及分析和解决化工生产实际问题的能力。

本教材以教育部高等学校化工类专业教学指导委员会对化工工程师培养的基本要求为指导,吸取国内外同类教材的长处,并结合编者在多年课程教学实践中形成的认识和经验编写而成。全书分上、下两册出版。上册除绪论与附录外,包括流体流动、流体输送机械、非均相物系的分离、传热及蒸发等单元操作;下册包括吸收、蒸馏、萃取、干燥、结晶及其他分离过程等单元操作。

本书由任永胜统稿。参加上册各章编写的有:绪论(于辉、任永胜);流体流动(王淑杰);流体输送机械(王淑杰);非均相物系的分离(王淑杰、陈丽丽);传热(田永华);蒸发(田永华);附录(陈丽丽、田永华、任永胜)。参与下册各章编写的有:吸收(王淑杰)、蒸馏(于辉)、传质设备(陈丽丽、田永华)、萃取(田永华、陈丽丽)、干燥(陈丽丽、田永华)、其他分离方法(于辉)。校稿工作由任永胜、王淑杰、陈丽丽、田永华、于辉等老师承担。在本书的编写过程中,化工系主任李平及范辉、张晓光、董梅、蔡超、方芬、詹海鹃、麻晓霞、王晓中、冯雪兰等同事给予了无私的帮助和支持,在此一并表示衷心的感谢。

本书的出版得到了宁夏高等学校一流学科建设项目(宁夏大学化学工程与技术学科,编号: NXYLXK2017A04)的资助,同时获得了省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室、化学国家基础实验教学示范中心(宁夏大学)、化学化工学院和清华大学出版社等单位的大力支持,在此致以诚挚的谢意。

由于编者水平所限,书中不妥之处甚至错误在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2017 年 12 月

清华大学出版社



目录

第 6 章 气体吸收	1
6.1 概述	1
6.1.1 吸收过程及其应用	1
6.1.2 吸收过程的分类	3
6.1.3 吸收剂的选择	3
6.1.4 吸收过程的技术经济评价	4
6.1.5 吸收过程中气液相的接触方式	5
6.2 吸收过程的气液相平衡	6
6.2.1 混合物组成的表示方法	6
6.2.2 平衡溶解度	8
6.2.3 亨利定律	11
6.2.4 相平衡与吸收过程的关系	14
6.3 扩散和单相传质	16
6.3.1 双组分混合物中的分子扩散	17
6.3.2 扩散系数	22
6.3.3 对流传质	25
6.3.4 对流传质理论	28
6.4 相际传质	30
6.4.1 吸收相际传质速率	31
6.4.2 传质速率方程的各种表达形式	33
6.4.3 相际传质速率分析	34
6.5 低浓度气体吸收	36
6.5.1 低浓度气体吸收的特点	36
6.5.2 低浓度气体吸收过程的数学描述	37
6.5.3 填料层高度的计算	39
6.5.4 吸收塔的设计型计算	48
6.5.5 吸收塔的操作型计算	55
6.5.6 吸收塔的操作和调节	55
6.6 解吸	59
6.6.1 气提解吸法	59
6.6.2 其他解吸方法	63

6.7 高浓度气体吸收	64
6.7.1 高浓度气体吸收的特点	64
6.7.2 高浓度气体吸收过程的数学描述	65
6.7.3 等温(绝热)高浓度气体吸收的计算	66
6.8 多组分气体吸收	69
6.8.1 多组分吸收的特点	69
6.8.2 多组分吸收的计算	69
6.9 化学吸收	70
6.9.1 化学吸收的特点	70
6.9.2 化学反应的数学描述	71
6.9.3 化学吸收传质高度的计算方法	72
6.10 吸收系数	73
6.10.1 吸收系数的实验测定	73
6.10.2 吸收系数的特征关联式	74
6.10.3 吸收系数的经验公式	75
习题	78
第7章 蒸馏	85
7.1 概述	85
7.2 蒸馏过程的气液相平衡	87
7.2.1 二元理想物系的气液平衡	87
7.2.2 二元非理想物系的气液平衡	91
7.3 单级蒸馏过程和精馏原理	94
7.3.1 平衡蒸馏	94
7.3.2 简单蒸馏	96
7.3.3 精馏过程原理和操作流程	98
7.4 两组分连续精馏的分析和计算	100
7.4.1 计算的基本假定	100
7.4.2 物料衡算和操作线方程	101
7.4.3 进料热状况对精馏过程的影响	103
7.4.4 理论板层数的计算	107
7.4.5 回流比的影响及选择	110
7.4.6 简捷法求理论板层数	117
7.4.7 几种特殊类型两组分精馏过程分析	120
7.4.8 塔高和塔径的计算	126
7.4.9 连续精馏装置的热量衡算	131
7.4.10 精馏过程的操作型计算	133
7.4.11 精馏操作过程操作条件的选择和优化	135
7.5 间歇精馏和特殊精馏	137

7.5.1	间歇精馏	137
7.5.2	特殊精馏过程	143
7.6	多组分精馏过程	145
7.6.1	多组分精馏分离序列的选择	145
7.6.2	全塔物料衡算	146
7.6.3	简捷法求理论塔板数	148
	习题	155
第 8 章	气液传质设备	162
8.1	概述	162
8.2	板式塔	163
8.2.1	板式塔的结构	163
8.2.2	板式塔的流体力学性能	164
8.2.3	塔板类型	168
8.2.4	板式塔工艺设计	170
8.3	填料塔	185
8.3.1	填料及填料性能	185
8.3.2	填料塔的流体力学性能	187
8.3.3	填料塔的内件	191
	习题	194
第 9 章	萃取	195
9.1	概述	195
9.1.1	萃取过程原理	195
9.1.2	萃取剂的选择	196
9.2	液液相平衡	197
9.2.1	三角形坐标图及杠杆规则	197
9.2.2	平衡曲线	198
9.3	单级萃取	202
9.4	多级萃取	205
9.4.1	多级错流萃取过程的计算	205
9.4.2	多级逆流萃取的计算	206
9.5	完全不互溶物系萃取过程的计算	209
9.5.1	单级萃取	209
9.5.2	多级错流萃取	210
9.5.3	多级逆流萃取	212
9.6	其他萃取方式简介	212
9.6.1	微分接触逆流萃取的计算	212
9.6.2	回流萃取	214

9.7 液液萃取设备	216
9.7.1 逐级接触式萃取设备	216
9.7.2 微分接触式萃取设备	217
习题	222
第10章 干燥	226
10.1 湿空气的性质及湿焐图	226
10.1.1 湿空气的性质	226
10.1.2 湿空气的湿焐图	231
10.2 物料衡算及热量衡算	236
10.2.1 湿物料中水分含量的表示方法	236
10.2.2 干燥系统的物料衡算	237
10.2.3 干燥系统的热量衡算	238
10.3 固体物料中的水分	243
10.4 干燥过程速率	245
10.4.1 干燥曲线及干燥速率曲线	245
10.4.2 干燥过程分析	246
10.5 干燥时间的计算	249
10.5.1 恒定干燥条件下的干燥时间	249
10.5.2 变动干燥时间的计算	251
10.6 干燥设备	253
习题	260
第11章 其他传质与分离过程	263
11.1 结晶	263
11.1.1 结晶的基本原理	263
11.1.2 工业结晶方法与设备	268
11.2 膜分离	271
11.2.1 概述	271
11.2.2 膜分离与分离膜	273
习题	278
参考文献	279
附录A 气体的扩散系数	280
附录B 几种气体溶于水时的亨利系数	282

第 6 章

气 体 吸 收

本章重点

1. 掌握气体在液体中溶解度的表示方法,亨利定律的三种表达方式及其相互关系和应用;
2. 掌握扩散基本原理及吸收速率表达式,双膜模型,传质速率方程表达式,气膜和液膜控制原理;
3. 掌握吸收塔物料衡算和操作线方程,最小液气比概念与吸收剂用量确定的依据和方法,操作线方程及其物理意义;
4. 掌握填料层有效高度的计算,传质单元数和传质单元高度的定义及其物理意义,传质单元数的两种算法;
5. 熟练应用数形结合的方式,分析各参数变化对吸收设计或操作的影响。

6.1 概 述

在化工生产中会遇到各种流体混合物的分离问题,如各种气态或液态混合物的净化提纯以及产品的分离精制等过程。这些过程是将某一流体混合物分离成几个浓度不同的目标产品混合物的过程,或者是将流体混合物分离成单组分产品的过程。这类过程的本质都涉及混合物中各组分在某种推动力的作用下发生“迁移”,即当物系中的某组分存在浓度梯度时,将发生该组分由高浓度区向低浓度区的迁移。正是这种组分迁移的作用,使得混合物的浓度发生变化。控制过程发生的条件,使得混合物浓度分布达到预期的要求,即可获得所需要的目标产品。该过程称之为质量传递。促使系统内组分发生迁移的推动力可以是浓度差、温度差、压力差或场力等。由于化工生产中涉及的分离过程多数是以浓度差为推动力的传质过程,因此本章主要研究的传质过程是指具有浓度差的多元混合物中,一个组分相对于混合物从一处转移到另一处的过程。

6.1.1 吸收过程及其应用

在化工生产中,经常遇到需要将气体混合物中的各个组分(一种或一种以上)加以分离的问题,而吸收操作是常用的分离方法之一。该操作过程是将需要分离的混合气体与某种溶剂接触,利用混合气体中各组分在溶剂中溶解度(或化学反应活性)的差异,使易溶组分溶解于溶剂中而与气体分离的一种化工单元操作。通常吸收操作所用的溶剂称为吸收剂,以 S 表示;混合气体中,能够显著溶解的组分称为吸收物质或溶质,以 A 表示;几乎不被溶解

(或微量吸收溶解)的组分统称为惰性组分(也称为惰气或载气),以 B 表示;吸收操作所得到的液体称为吸收液,是吸收剂吸收易溶组分后形成的溶液;吸收后排出吸收塔的气体称为尾气,主要成分为载气,但仍含有少量未被吸收的溶质 A。

气体吸收过程的实质是溶质从气相到液相的质量传递过程,通常在吸收塔内进行,图 6.1 所示为洗油脱除煤气中粗苯的吸收-解吸联合流程简图。

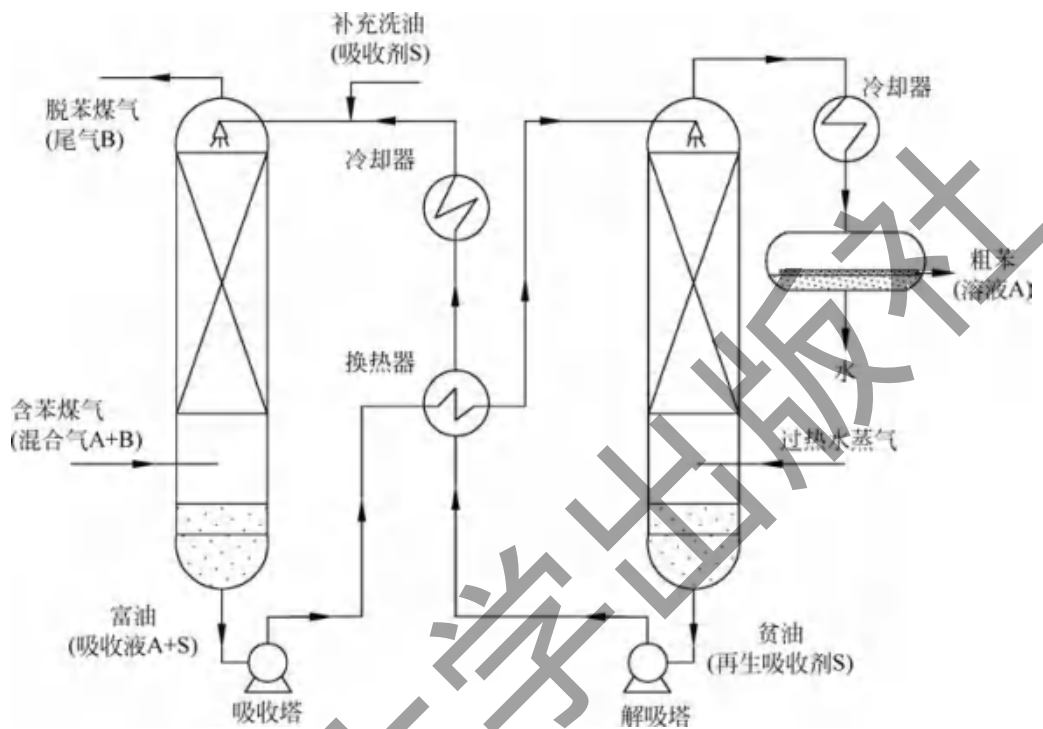


图 6.1 洗油脱除煤气中粗苯流程简图

图中左侧为吸收部分,右侧为解吸部分。含苯的常温常压煤气由吸收塔的底部进入,吸收用的吸收剂洗油从吸收塔的顶部喷淋,与煤气在塔内呈逆流流动接触。两股物流在逆流接触过程中,苯系化合物便溶解于洗油中,吸收了粗苯的洗油由吸收塔底部排出。脱除粗苯后的煤气由吸收塔塔顶排出,其苯的含量降至允许值以下,从而得到净化处理。为了使洗油能够再次使用,需要将苯系化合物与洗油分离,这一过程称之为溶剂的再生。解吸是溶剂再生的一种方法。吸收苯系化合物的洗油吸收液经过加热后送入解吸塔上部,与塔内上升的过热水蒸气接触,苯系化合物从液相解吸至气相。因此,解吸操作是一个与吸收过程相反的操作。苯系化合物被解吸后,洗油得到再生,经过冷却后再重新作为吸收剂送入吸收塔循环使用。

由此可见,采用吸收操作实现气体混合物的分离必须解决下列问题:

- (1) 选择合适的吸收剂,使其能选择性地溶解某个(或某些)被分离组分;
- (2) 提供适当的传质设备以实现气、液两相接触,使被分离组分能够自气相转移至液相(吸收)或由液相转移至气相(解吸);
- (3) 溶剂的再生,即脱除溶解于其中的被分离组分以便循环利用。

总之,一个完整的吸收分离过程通常包括吸收和溶剂的再生(解吸)两部分。

吸收单元操作是气体混合物分离常用的方法,在石油化工、无机化工、精细化工、环境保

护等领域得到广泛应用。其目的主要有以下两个。

(1) **回收或捕获气体混合物中的有用物质,以制取产品。**利用吸收过程分离出气体混合物中一个或几个组分来分离气体混合物的工业实例很多。例如在炼油生产中,用粗汽油回收富气中的 C_3 、 C_4 ,以获得液化气;在合成氨生产中,用溶剂洗涤变换气,将 CO_2 从变换气中分离出来。

(2) **净化或精制工业气体,以便进一步加工处理或除去工业放空尾气的有害物,以免污染大气,而实际的过程往往同时兼有净化与回收的双重目的。**

6.1.2 吸收过程的分类

由于实际生产中所遇到的情况比较复杂,所选用的吸收剂也多种多样,因而与之相适应的吸收和解吸过程也就不尽相同,工业上的吸收过程可以从不同角度大致分类如下。

(1) **物理吸收和化学吸收** 吸收过程按溶质是否与吸收剂发生明显化学反应,分为物理吸收和化学吸收。若吸收过程中溶质仅是溶解在吸收剂中,没有与吸收剂发生明显化学反应,称为物理吸收,如水吸收二氧化碳、乙醇胺吸收含硫气体等吸收过程都属于物理吸收;若吸收过程中,溶质与吸收剂中的活性组分发生明显化学反应,则称为化学吸收,如用碱液来吸收二氧化碳就属于化学吸收。

(2) **单组分吸收和多组分吸收** 按吸收过程中溶质的数目可分为单组分吸收和多组分吸收。若吸收过程中仅有一种溶质被吸收,称为单组分吸收;若吸收过程中有两种以上的溶质被吸收,称为多组分吸收。如用水吸收氯化氢气体来制取盐酸属于单组分吸收;而用洗油处理焦炉气时,气体中的苯、甲苯、二甲苯等几种组分在洗油中都有明显的溶解,则属于多组分吸收。

(3) **等温吸收和非等温吸收** 若吸收过程中溶解热效应不明显,吸收过程系统温度基本保持不变,称为等温吸收;反之则称为非等温吸收。

(4) **低浓度吸收和高浓度吸收** 若气体中溶质含量较低(通常指溶质组分在气液两相中的摩尔分数均不超过 0.1),则在吸收过程中所引起的气相与液相流量变化不大,因此流经吸收塔的气、液流率均可视为常数,并且由溶解热而产生的热效应也不会引起液相温度的显著变化,可视为等温吸收,称为低浓度吸收;反之当混合物组分中溶质的摩尔分数高于 0.1,且被吸收的数量又较多时,则称为高浓度吸收。

工业生产中的吸收过程主要以低浓度吸收为主,而且物理吸收中溶质与吸收剂的结合力较弱,解吸比较方便。因此,本章重点讨论单组分低浓度的等温物理吸收过程。

6.1.3 吸收剂的选择

吸收操作是气、液两相之间的接触传质,是利用溶质在吸收剂中的溶解度来实现的。吸收剂性能的优劣,往往成为决定吸收操作效果和工艺流程的关键,特别是吸收剂与气体混合物之间的相平衡关系。根据物理化学中有关相平衡的知识可知,好的吸收剂应满足以下几点要求。

(1) 吸收剂对溶质的溶解度应较大。对于一定的处理量和分离要求,若吸收剂对溶质的溶解度大,则所需吸收剂的用量少。从平衡的角度来说,吸收剂用量少,气体中溶质的极

限残余浓度亦可降低;就传质过程速率来说,溶质平衡分压低,过程的传质推动力大,可提高吸收速率,同时减小塔设备的尺寸。

(2) 吸收剂应具有较高的选择性,吸收剂对混合气体中其他组分的溶解度要小。若吸收剂的选择性不高,它将同时吸收气体混合物中的其他组分,这样的吸收操作只能实现组分间的某种程度的增浓,却不能实现较为完全的分离。同时,吸收剂的高选择性,也可以减少惰性组分的损失,提高解吸后溶质气体的纯度。

(3) 不易挥发,吸收剂的蒸气压要低,以减少吸收和解吸过程中吸收剂的挥发损失。

(4) 吸收剂应具有较好的化学稳定性,以免使用过程中发生变质。

(5) 吸收剂应具有较低的黏度。吸收剂在操作温度下的黏度越低,其在塔内的流动性越好,可以实现吸收塔内良好的气液接触和塔顶的气液分离,这有利于传质速率和传热速率的提高。

(6) 所选的吸收剂应尽可能无毒、无腐蚀性、不易燃易爆、不发泡、冰点低、价廉易得等。

实际上很难找到一个理想的吸收剂能满足上述所有要求,因此,应对可供选择的吸收剂进行全面评价,以便作出经济合理的选择。

6.1.4 吸收过程的技术经济评价

吸收过程的主要技术指标包括:

(1) 吸收率,即溶解于吸收剂的某一溶质的量与混合气中该溶质的量的比值;

(2) 产品质量,即产品浓度(以生产产品为目的)或净化后气体中某组分的浓度(以回收或净化为目的);

(3) 吸收剂单耗,即单位产品所消耗的吸收剂量;

(4) 能耗,即单位产品所消耗的电能、热能、冷剂等。

吸收过程的主要操作费用包括:

(1) 气、液两相流经吸收设备的能量消耗;

(2) 吸收剂的挥发损失和变质损失;

(3) 吸收剂的再生费用,例如解吸操作费用。

三者中再生费用所占的比例最大。

吸收过程的主要经济指标包括:

(1) 吸收过程的投资费用,包括设备、管道、仪表、土建等;

(2) 吸收过程的操作生产成本,即生产单位产品的物料消耗、能耗、设备折旧、维修费用、人工工资等。

对吸收过程的评价主要包括:

(1) 技术先进、可靠,主要反映在技术指标上,例如产品质量好、吸收率高、物料消耗与能耗低等;

(2) 经济合理,主要反映为操作费用少。

需要指出,气体吸收的操作费用主要集中在解吸操作。常用的解吸方法有升温、减压、吹气,其中升温与吹气,特别是升温与吹气同时使用最为常见。吸收剂在吸收与解吸设备之间循环,其间的加热与冷却、泄压与加压必然消耗较多的能量。如果吸收剂的溶解能力差,离开吸收设备的吸收剂中的溶质浓度低,则所需的吸收剂循环量就大,再生时的能耗也大。

同样,若吸收剂的溶解能力对温度变化不敏感,所需解吸温度较高,溶剂再生的能耗也将增大。若吸收了溶质后的溶液是吸收过程的产品,此时不再需要吸收剂的再生,这种吸收过程自然是最经济的。

因此,在经济技术评价中,要综合考虑吸收和解吸。

6.1.5 吸收过程中气液相的接触方式

吸收设备有多种形式,但以塔设备最为常用。按气、液两相接触方式的不同可将吸收设备分为级式接触与微分式接触两大类。图 6.2 为这两类设备中典型的吸收示意图。

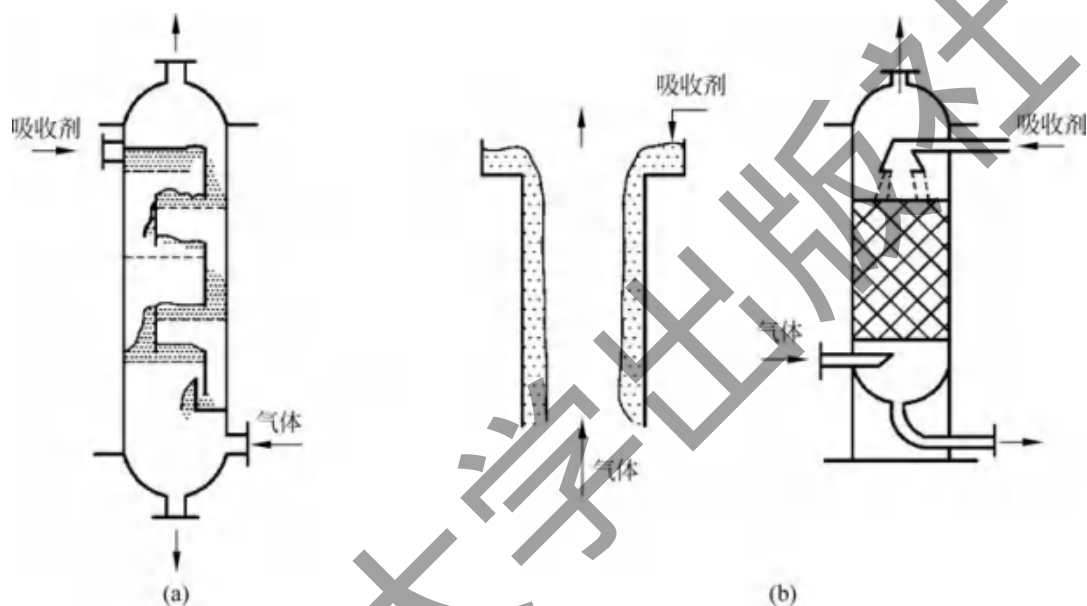


图 6.2 两类吸收设备

(a) 级式接触; (b) 微分式接触

在图 6.2(a)所示的板式吸收塔中,气体与液体为逐级逆流接触。气体自下而上通过板上小孔逐板上升,在每一板上与吸收剂接触,其中可溶组分被部分地溶解。在此类设备中,气体每上升一块塔板,可溶组分的浓度阶跃式地降低;吸收剂逐板下降,其可溶组分的浓度则阶跃式地升高。但是,在级式接触过程中所进行的吸收过程不随时间而变,为定态连续过程。

在图 6.2(b)所示的设备中,液体呈膜状顺壁流下,此为湿壁塔或降膜塔。更常见的是在塔内装上诸如瓷环之类的填料,液体自塔顶均匀喷淋并沿填料表面下流,气体通过填料间的空隙上升并与液体作连续的逆流接触。在这种设备中,气体中的可溶组分不断地被吸收,其浓度自下而上连续地降低;液体则相反,其中可溶组分的浓度由上而下连续地增高,这是微分式接触的 absorption 塔设备。

级式与微分式接触设备不仅用于气体吸收,也可以用于精馏、萃取、干燥等其他传质单元操作。两类设备可采用完全不同的计算方法。本书以气体吸收为例讲解微分式接触设备的计算方法,而以精馏和萃取为例展开级式接触设备的计算方法,并在气液传质设备一章(第 8 章)中简要说明两种方法之间的关系。

本章讨论的气体吸收限于下列较为简单的情况。

(1) 气体混合物中只有一个组分溶于吸收剂,其余组分在吸收剂中的溶解度极低,可忽略不计,因而可视为一个惰性组分。

(2) 吸收剂的蒸气压很低,其挥发性损失可以忽略,即气体中不含吸收剂蒸气。

基于上述假定,在气相中仅包括一个惰性组分和一个可溶组分;在液相中则包含可溶组分(溶质)与吸收剂。

6.2 吸收过程的气液相平衡

气体吸收过程实质上是溶质组分自气相通过界面转移到液相的过程。

将气体吸收中的传质过程与传热过程进行对照可知,吸收过程首先是溶质在气相主体向相界面扩散,然后穿过相界面,再由相界面向液相主体扩散的过程,类似于传热过程中,热量由高温流体通过间壁再传至低温流体的传热过程。但吸收过程要比传热过程复杂得多:传热过程是冷、热两流体间的热量传递,传递的是热量,传递的推动力是两流体间的温度差,过程的极限是温度相等;吸收过程是气、液两相间的物质传递,传递的是物质,但传递的推动力不是两相的浓度差,过程的极限也不是两相浓度相等,而是溶质在气、液两相间达到平衡。这是由于气、液两相之间的平衡不同于冷、热流体间的热平衡。因此,分析吸收过程首先要研究气、液两相的平衡关系。

6.2.1 混合物组成的表示方法

传质过程的外在表现是混合物中的组分在各相中浓度的变化,因此需要先分析相组成。

溶质在液相中的浓度可用物质的量分数、物质的量比、物质的量表示,也可用单位质量(体积)液体中所含溶质的质量来表示;溶质在气相中的浓度可用分压、物质的量分数、物质的量比表示。

1. 质量分数

混合物中某一组分的质量对该相的总质量之比(分量与总量之比),即

$$w_A = \frac{m_A}{m} \quad (6.1)$$

式中 w_A ——组分 A 的质量分数;

m_A ——混合物中组分 A 的质量,kg;

m ——混合物总质量,kg。

若混合物有 N 个组分,则各组分的质量分数之和为 1,即

$$\sum_{i=1}^N w_i = 1$$

2. 物质的量分数(摩尔分数)

混合物中某一组分的物质的量对该混合物总物质的量之比称为该组分的物质的量分数(摩尔分数)。通常液相用 x 表示,则组分 A 的物质的量分数定义为

$$x_A = \frac{n_A}{n} \quad (6.2)$$

式中 x_A ——组分 A 在液相中的物质的量分数；

n_A ——液相中组分 A 的物质的量, mol；

n ——液相各组分的总物质的量, mol。

气相用 y 表示, 即

$$y_A = \frac{n_A}{n} \quad (6.3)$$

式中 y_A ——组分 A 在气相中的物质的量分数；

n_A ——气相中组分 A 的物质的量, mol；

n ——气相各组分的总物质的量, mol。

若混合物有 N 个组分, 则各组分的物质的量分数之和为 1, 即

$$\sum_{i=1}^N x_i = 1, \quad \sum_{i=1}^N y_i = 1$$

3. 质量浓度

单位体积混合物中某组分的质量称为该组分的质量浓度, 以 ρ 表示。则组分 A 的质量浓度定义式为

$$\rho_A = \frac{m_A}{V} \quad (6.4)$$

式中 ρ_A ——组分 A 的质量浓度, kg/m³；

m_A ——混合物中组分 A 的质量, kg；

V ——混合物体积, m³。

若混合物有 N 个组分, 则混合物的总质量浓度为

$$\rho = \sum_{i=1}^N \rho_i \quad (6.5)$$

4. 物质的量浓度(浓度)

单位体积混合物中某组分的物质的量称为该组分的物质的量浓度(浓度), 以 c 表示。则组分 A 的浓度定义式为

$$c_A = \frac{n_A}{V} \quad (6.6)$$

式中 c_A ——组分 A 的浓度, kmol/m³；

n_A ——混合物中组分 A 的物质的量, kmol。

若混合物有 N 个组分, 则混合物的总浓度为

$$c = \sum_{i=1}^N c_i \quad (6.7)$$

组分 A 的质量浓度和浓度之间的关系为

$$c_A = \frac{\rho_A}{M_A} \quad (6.8)$$

式中 M_A ——组分 A 的摩尔质量, kg/kmol。

5. 摩尔比

混合物中某组分的物质的量与溶剂或载体(惰性组分)的物质的量的比值称为该组分的摩尔比,以 X 或 Y 表示。若混合物中除组分 A 外,其余为惰性组分,则组分 A 的摩尔比定义式为

液相:

$$X_A = \frac{n_A}{n_B} = \frac{n_A}{n - n_A} = \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (6.9)$$

气相:

$$Y_A = \frac{n_A}{n_B} = \frac{n_A}{n - n_A} = \frac{y_A}{1 - y_A} \quad (6.10)$$

式中 X_A ——组分 A 的摩尔比;

n_B ——混合物中惰性组分的物质的量, $n_B = n - n_A$, kmol。

摩尔比与摩尔分数之间的换算:

$$x = \frac{X}{1 + X} \quad (6.11)$$

$$y = \frac{Y}{1 + Y} \quad (6.12)$$

6. 质量比

混合物中某组分的质量与溶剂或载体(惰性组分)的质量的比值称为该组分的质量比,以 $\bar{X}$ 或 $\bar{Y}$ 表示。若混合物中除组分 A 外,其余为惰性组分,则

液相:

$$\bar{X}_A = \frac{m_A}{m_S} = \frac{m_A}{m - m_A} = \frac{w_A}{1 - w_A} \quad (6.13)$$

气相:

$$\bar{Y}_A = \frac{m_A}{m_B} = \frac{m_A}{m - m_A} = \frac{w_A}{1 - w_A} \quad (6.14)$$

以上为混合物中组成的表示方法,应用过程中可根据计算方便的原则确定采用哪种表示方法。

6.2.2 平衡溶解度

1. 相平衡

在一定的温度和压力下,使一定量的吸收剂和混合气体长期或充分接触后,气相中的溶质便会向液相中转移,直至液相的溶质组成达到饱和为止,即气、液两相趋于平衡。此时并

非没有溶质分子进入液相,只是在任意时刻进入液相的溶质分子与从液相逸出的溶质分子数刚好相等,是一种动态平衡,简称相平衡或平衡。

平衡状态是传质过程进行的极限。平衡状态时的气、液两相组成称为平衡组成,一般用溶质 A 的浓度表示。

2. 饱和分压

平衡状态下气相中的溶质分压称为平衡分压或饱和分压。

3. 饱和浓度(溶解度)

气体在液体中的溶解度,就是指气体在液体中的饱和组成。溶解度表明一定条件下吸收过程可能达到的极限程度,习惯上用单位质量(或体积)的液体中所含溶质的质量来表示。

4. 溶解度曲线

气体在液体中的溶解度大小表明了一定条件下吸收过程可能达到的极限程度。要确定吸收设备内任何位置上气液实际组成与其平衡组成的差距,从而计算过程进行的速率,需要知道系统的平衡关系。而任何平衡状态都是有条件的。一般而言,气体溶质在一定液体中的溶解度与整个物系的温度、压力及该溶质在气体中的组成密切相关。按相律分析,对于吸收过程,当系统气液相处于平衡态时,其自由度等于组分数,对于单组分物理吸收过程,涉及 A、B、S 三个组分,因而自由度为 3。所以,在一定的温度和总压下,气体溶质在液相中的溶解度(组成)只取决于它在气相中的组成。但在总压不是很高时,可认为气体在液体中的溶解度只取决于该气体的分压而与总压无关。

若在一定温度下,将平衡时溶质在气相中的分压 p_e 与组分 A 在液相中的溶解度相关联,即得溶解度曲线。

气体的溶解度通过实验测定。不同的气体在同一溶剂中的溶解度有很大差异。图 6.3、图 6.4、图 6.5 分别为常压下氨、二氧化硫和氧在水中的溶解度与其在气相中的分压之间的关系(以温度为参数)。

图 6.3 是常压下氨在水中的溶解度。可以看出,同一溶质在相同的气相分压下,溶解度随温度降低而加大。例如,当氨的分压为 60 kPa 时,温度从 40℃ 降至 10℃,每 1 000 g 水中溶解的氨从 220 g 增加至 490 g。

图 6.4 是二氧化硫在水中的溶解度,图 6.5 是氧在水中的溶解度。可以看出,在同一溶剂(水)中,不同气体的溶解度有很大差异。例如,当温度为 20℃、气相中溶质分压为 20 kPa 时,每 1 000 g 水中所能溶解的氨、二氧化硫和氧的质量分别为 170 g、25 g 和 0.009 g,这表明氨易溶于水,氧难溶于水,二氧化硫居中。从图 6.3 和图 6.4 也可以看出,在 20℃ 时,若分别有 100 g 的氨和 100 g 的二氧化硫各溶于 1 000 g 的水中,则氨在其液面上方的分压只有 9.3 kPa,

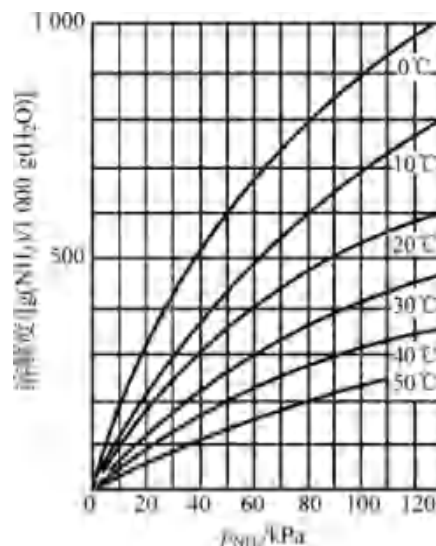


图 6.3 氨在水中的溶解度

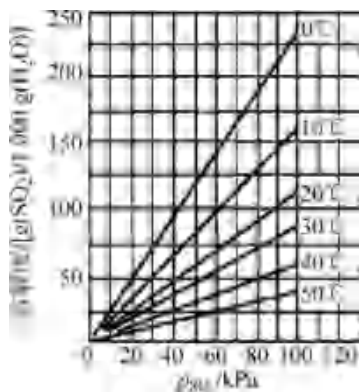


图 6.4 二氧化硫在水中的溶解度

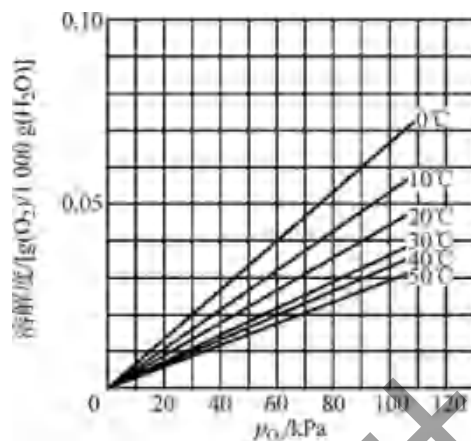


图 6.5 氧在水中的溶解度

而二氧化硫在其液面上方的分压已达到 93.0 kPa。至于氧,由于溶解度很低,分压就很高,达到 220 kPa。很显然,对于同样组成的溶液,易溶气体溶液上方的分压小,而难溶气体所需的分压较高。同时从图中可看出,每种溶质在水中的溶解度均随温度的升高而减小,随分压的升高而增大,这也反映了气体在液体中的溶解度随温度和压力变化的一般规律。

由溶解度曲线的变化规律可知,加压和降温可以提高气体的溶解度,有利于吸收;反之,升温 and 减压则有利于解吸操作。

以分压表示的溶解度曲线直接反映了相平衡的本质,可直接用来思考和分析问题;而以物质的摩尔分数 x 与 y 表示的相平衡关系,则可方便地与物料衡算等其他关系共同对整个吸收过程进行数学描述。

【例 6.1】 根据 20°C 的 $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的物系平衡数据:(1)标绘出在总压为 101.3 kPa 和 202.6 kPa 的 $y_e\text{-}x_e$ 曲线;(2)计算气相组成 $y=0.03$ 时对应两种不同总压下的平衡液相摩尔分数。(下标 e 表示平衡)

解: 20°C, $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的物系平衡数据列于附表第 1、2 列,设 100 g 水中溶解的 SO_2 量为 a ,则溶液中 SO_2 的摩尔分数为

$$\frac{\frac{a}{64}}{\frac{a}{64} + \frac{100}{18}}$$

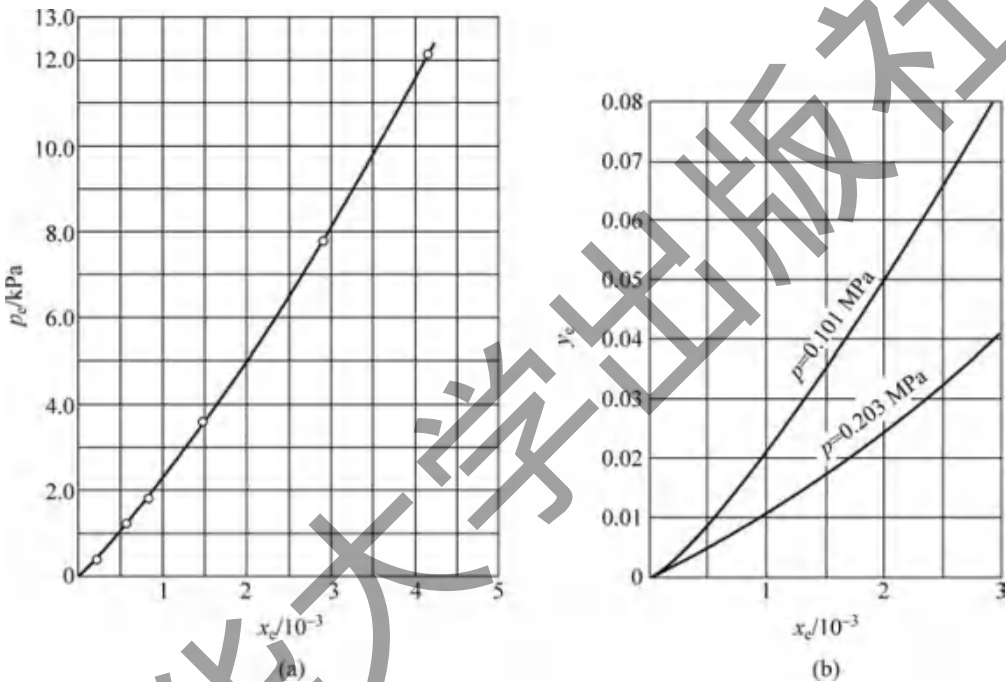
由此式算得的液相摩尔分数列于附表第 3 列,可作出 $p_e\text{-}x_e$ 曲线如本题附图(a)所示。气相摩尔分数 $y_e = p_e/x_e$,在 101.3 kPa 和 202.6 kPa 下,将附表中 p_e 换算成 y_e 列于附表第 4、5 列。根据气、液平衡组成 $y_e\text{-}x_e$ 作图,即得 20°C 的 $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的平衡曲线,如本题附图(b)所示。

例 6.1 附表 20°C, $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 的物系平衡数据

$a/[\text{g}(\text{SO}_2)/100 \text{ g}(\text{H}_2\text{O})]$	p_e/kPa	液相摩尔分数 x_e	气相摩尔分数 y_e	
			$p=101.3 \text{ kPa}$	$p=202.6 \text{ kPa}$
0.02	0.066 6	$0.056 2 \times 10^{-3}$	6.58×10^{-4}	3.29×10^{-4}
0.05	0.159 9	0.141×10^{-3}	1.58×10^{-3}	0.74×10^{-3}

续表

$a/[\text{g}(\text{SO}_2)/100\text{ g}(\text{H}_2\text{O})]$	p_e/kPa	液相摩尔分数 x_e	气相摩尔分数 y_e	
			$p=101.3\text{ kPa}$	$p=202.6\text{ kPa}$
0.10	0.426 6	0.281×10^{-3}	4.21×10^{-3}	2.10×10^{-3}
0.20	1.132 2	0.562×10^{-3}	11.2×10^{-3}	5.60×10^{-3}
0.30	1.879 8	0.843×10^{-3}	18.6×10^{-3}	9.30×10^{-3}
0.50	3.466 3	1.40×10^{-3}	34.2×10^{-3}	17.1×10^{-3}
1.00	7.865 9	2.81×10^{-3}	77.6×10^{-3}	38.8×10^{-3}
1.50	12.265 4	4.20×10^{-3}	121×10^{-3}	60.5×10^{-3}



例 6.1 附图

根据混合气中 SO_2 的摩尔分数 $y=0.03$, 可由平衡曲线图查得液相的平衡组成为

$p=101.3\text{ kPa}, \quad x_e=1.25\times 10^{-3}; \quad p=202.6\text{ kPa}, \quad x_e=2.238\times 10^{-3}$

由本例可知, 总压 p 的变化将改变 y_e-x_e 平衡曲线的位置。这是由于对指定气相组成 y , 总压增加使 SO_2 分压增大, 液相组成 x 也随之增大。

6.2.3 亨利定律

吸收操作最常用于分离低浓度的气体混合物, 因为此种情况下吸收操作较为经济。英国的亨利在 1803 年研究气体在液体中的溶解度时发现, 在一定的温度下, 低浓度气体混合物吸收时形成的液相浓度通常也较低, 即常在稀溶液范围内。稀溶液的溶解度曲线通常近似为一直线, 此时, 稀溶液上方气体溶质的平衡分压与该溶质在液相中的组成之间服从如下关系:

$p_e = E x \tag{6.15}$

式中 p_e ——溶质在气相中的平衡分压, kPa;

x ——溶质在液相中的摩尔分数;

E ——亨利系数, kPa。

式(6.15)为亨利定律。该式表明,稀溶液上方溶质分压与该溶质在液相中的摩尔分数成正比,其比例系数为亨利系数。

若溶液为理想溶液,且在压力不高和温度一定的情况下,则在全部浓度范围内上式均成立。此时亨利定律和拉乌尔定律一致,亨利系数与同温度下溶质的饱和蒸气压相同。亨利系数表示了气体溶解的难易程度。对于一定的气体溶质和溶剂,亨利系数随温度而变化。一般情况下,温度升高则 E 增大,这体现了气体溶解度随温度升高而减小的变化趋势。在同一溶剂中,亨利系数 E 值越大,则溶质越难溶解;反之,亨利系数 E 值越小,则溶质越易溶解。

需要注意:

(1) 只有溶质在气相中和液相中的分子状态相同时,亨利定律才适用。若溶质分子在溶液中有离解、缔合等情况,则式(6.15)中的 x 应是指与气相中分子状态相同的那一部分溶质的含量。

(2) 在总压不大时,若多种气体同时溶于同一个溶液中,则亨利定律可分别适用于其中的任一种气体。

(3) 一般来说,溶液越稀,亨利定律越准确。

当以其他单位表示可溶组分(溶质)在两相中的浓度时,亨利定律也可表示为如下形式。

(1) 用溶质在液相中的浓度 c_A 与其在气相中的平衡分压 p_e 表示

$$p_e = Hc_A \quad (6.16)$$

式中 p_e ——溶质在气相中的平衡分压, kPa;

c_A ——溶质 A 在液相中的浓度, kmol/m³;

H ——溶解度常数, kPa·m³/kmol。

(2) 用溶质在液相和气相中的摩尔分数 x 和 y 表示

$$y_e = mx \quad (6.17)$$

式中 y_e ——与溶液呈平衡的气相中溶质的摩尔分数;

x ——溶质在液相中的摩尔分数;

m ——相平衡常数, 无单位。

在式(6.15)~式(6.17)中,比例系数 E 、 H 、 m 为以不同单位表示的亨利系数。这些常数的值越小,表明可溶组分的溶解度越大,或者说溶剂的溶解能力越强。以上三式所用单位各不相同,但在稀溶液范围内可将溶解度曲线视为直线这一点则是共同的。

比较式(6.15)~式(6.17)可得出三个比例常数之间的关系:

① 相平衡常数 m 与亨利系数 E 的关系为

$$m = \frac{E}{p} \quad (6.18)$$

式中 p ——操作总压, kPa。

② 溶解度常数与亨利系数的关系为

$$E = Hc_M \quad (6.19)$$

式中 c_M ——混合液的总浓度, kmol/m^3 。

溶液中溶质的浓度 c 与摩尔分数 x 之间的关系为

$$c = xc_M \quad (6.20)$$

溶液的总浓度 c_M 可用 1 m^3 溶液为基准来计算, 即

$$c_M = \frac{\rho_m}{M_m} \quad (6.21)$$

式中 ρ_m ——混合液的平均密度, kg/m^3 ;

M_m ——混合液的平均摩尔质量, g/mol 。

对于稀溶液, 式(6.21)可近似为 $c_M \approx \rho_S/M_S$, 其中 ρ_S 和 M_S 分别为溶剂的密度和摩尔质量。代入式(6.19)中可得

$$H \approx \frac{EM_S}{\rho_S} \quad (6.22)$$

常见物系的气液溶解度数据、亨利系数 E (或 H) 可在相关手册中查到。需注意的是, 手册中气、液两相含量常使用不同的单位, 对应亨利系数的数值与单位也会不同。

(3) 摩尔比表示相平衡

在吸收计算时, 根据假设, 通常认为惰性组分不进入液相, 溶剂也没有显著的汽化现象, 因此在吸收塔各个横截面上, 气相中惰性组分 B 的摩尔流量和液相中溶剂 S 的流量均不变。若以 B 和 S 的物质的量为基准分别表示溶质 A 在气、液两相中的组成, 对吸收计算会带来一些方便。

将式(6.11)和式(6.12)代入式(6.17)中可得

$$\frac{Y_e}{1 + Y_e} = m \frac{X}{1 + X}$$

整理可得

$$Y_e = \frac{mX}{1 + (1 - m)X} \quad (6.23)$$

式(6.23)在 Y - X 坐标系中的图形总是曲线, 但当溶液组成很低时, $(1 - m)X \ll 1$, 则式(6.23)等号右端分母趋近于 1, 于是可简化为

$$Y_e = mX \quad (6.23a)$$

这是亨利定律的又一种表达形式, 它表明当溶液组成足够低时, 平衡关系在 Y - X 图中可近似表示为一条通过原点的直线, 其斜率为 m 。

影响相平衡关系的主要因素是系统的总压和温度。当系统的总压不是很高时 (低于 5 atm), 总压的变化对溶解度的影响通常可以忽略不计, 但温度对溶解度的影响很大。式(6.15)是亨利定律的基本形式。依相律分析, 影响亨利系数 E 的因素应该是温度和总压, 如前所述, 在总压不太高时其对气相分压与溶解度之间的影响可以忽略不计, 故对亨利系数的影响也可忽略不计。因此在压力较低时, 可认为亨利系数 E 仅受温度的影响, 当温度升高时, E 值增大, 气体溶解度下降。同理可得, H 取决于系统的温度和溶液的总浓度; 相平衡常数 m 取决于系统的温度和总压。

6.2.4 相平衡与吸收过程的关系

相平衡关系描述的是气、液两相接触传质的极限状态。根据气、液两相的实际组成与相应条件下平衡的比较,可以判断传质进行的方向,确定传质推动力的大小,并可指明传质过程所能达到的极限。

1. 判断传质过程进行的方向

若气液平衡关系为 $y_e = mx$ 或者 $x_e = y/m$, 如果气相中溶质的实际组成 y 大于与液相溶质组成相平衡的气相溶质组成 y_e , 即 $y > y_e$ (或液相的实际组成 x 小于与气相组成 y 相平衡的液相组成 x_e , 即 $x < x_e$), 说明溶液尚未达到饱和状态, 此时气相中的溶质必然要继续溶解, 传质的方向由气相到液相, 即进行吸收; 反之, 传质方向则由液相到气相, 即发生解吸(或脱吸)。

例如, 在 101.3 kPa、20℃ 下稀氨水的相平衡方程为 $y_e = 0.94x$, 使含氨摩尔分数 10% 的混合气与 $x = 0.05$ 的氨水接触, 如图 6.6(a) 所示。因实际气相摩尔分数 y 大于与实际溶液摩尔分数 x 成平衡的气相摩尔分数 $y_e = 0.94 \times 0.05 = 0.047$, 故两相接触时将有部分氨自气相转入液相, 即发生吸收过程。

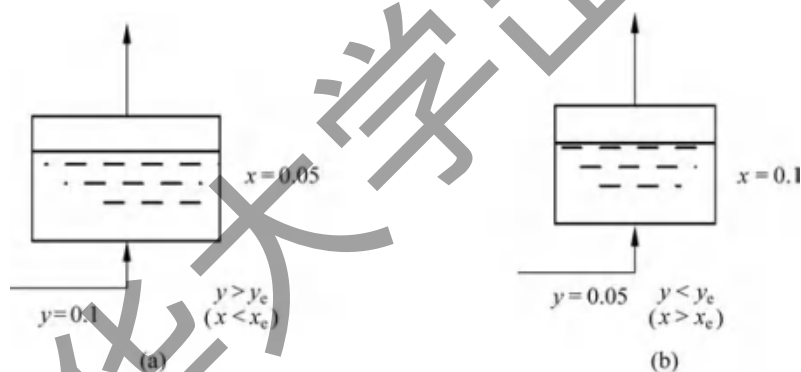


图 6.6 判别过程方向

(a) 吸收; (b) 解吸

同理, 此吸收过程也可理解为实际液相摩尔分数 x 小于与实际气相摩尔分数 y 成平衡的液相摩尔分数 $x_e = y/m = 0.1/0.94 = 0.106$, 故两相接触时将有部分氨自气相转入液相。

反之, 若用 $y = 0.05$ 的含氨混合气体与 $x = 0.1$ 的氨水接触, 如图 6.6(b) 所示, 则因 $y < y_e$, 或 $x > x_e$, 部分氨将从液相转入气相, 即发生解吸过程。

2. 指明传质过程的极限

平衡状态是传质过程进行的极限。今将溶质摩尔分数为 y_1 的混合气送入某吸收塔的底部, 溶剂自塔顶淋入作逆流吸收, 如图 6.7(a) 所示, 若减少淋下的吸收剂量, 则溶剂在塔底出口的摩尔分数 x_1 必将增高。但即使在塔很高、吸收剂量很少的情况下, x_1 也不会无限增大, 其极限是气相摩尔分数 y_1 的平衡组成 x_{1e} , 即

$$x_{1\max} \leq x_{1e} = y_1/m$$

反之,当吸收剂用量很大而气体流量较小时,即使在无限高的塔内进行逆流吸收,如图 6.7(b),出口气体的溶质含量也不会低于某一平衡含量,即

$$y_{2\min} \geq y_{2e} = mx_2$$

由此可见,相平衡关系限制了被净化气体出塔时的最低组成 $y_{2\min}$ 和吸收液离塔时的最高组成 $x_{1\max}$ 。一切平衡状态均是有条件的,通过改变平衡条件可以得到有利于传质过程所需的新的平衡关系。

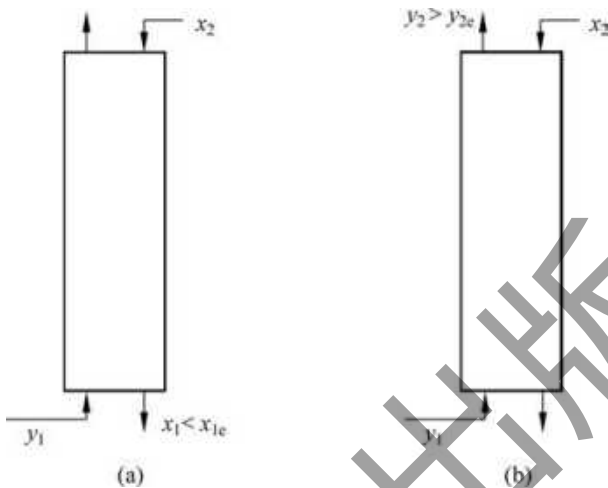


图 6.7 吸收过程的极限

3. 计算过程的推动力

平衡是过程的极限,只有不平衡的两相相互接触才会发生气体的吸收或解吸。传质过程的推动力通常用一相的实际组成与其平衡组成的偏离程度表示。实际含量偏离平衡含量越远,过程的推动力越大,过程的速率也越快。

如图 6.8 所示,在吸收塔内某一横截面 A 处气相溶质的摩尔分数为 y ,液相的摩尔分数为 x 。若操作条件下气液平衡关系为 $y_e = mx$,则在相平衡曲线图上可标出该截面上两相的实际组成。显然,由于相平衡的存在,气、液两相间的吸收推动力并非 $y - x$,而是可以用气相组成的摩尔分数差表示的推动力 $\Delta y = y - y_e$,和用液相组成摩尔分数差表示的推动力 $\Delta x = x_e - x$ 。

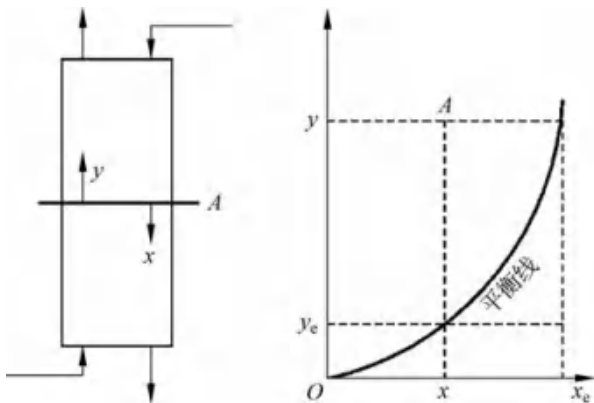


图 6.8 吸收推动力

同理,若气、液组成分别以 p 、 c 表示,且相平衡关系为 $p_e = Hc$,则以气相分压差表示的推动力为 $\Delta p = p - p_e$,以液相组成表示的推动力为 $\Delta c = c_e - c$ 。

【例 6.2】 在总压为 500 kPa、温度为 27℃ 下使含 CO_2 3.0% (体积分数) 的气体与含 CO_2 370 g/m³ 的水接触,试判断是发生吸收还是解吸,并计算以 CO_2 的分压差表示的总传质推动力。已知操作条件下,亨利系数 $E = 1.73 \times 10^5$ kPa,水溶液的密度可取 1 000 kg/m³, CO_2 的相对分子质量为 44。

解: 由题意可知, $c_A = \frac{0.37}{44} \text{ kmol/m}^3 = 8.409 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$

对稀的水溶液, $c_M = (1\,000/18) \text{ kmol/m}^3 = 55.56 \text{ kmol/m}^3$

$$x_A = \frac{c_A}{c_M} = \frac{8.409 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3}{55.56 \text{ kmol/m}^3} = 1.513 \times 10^{-4}$$

则

$$p_{Ae} = Ex_A = 1.73 \times 10^5 \text{ kPa} \times 1.513 \times 10^{-4} = 26.17 \text{ kPa}$$

而气相主体中 CO_2 的分压为

$$p_A = p \times 3.0\% = 500 \text{ kPa} \times 3.0\% = 15 \text{ kPa}$$

可见, $p_{Ae} > p_A$, 故将发生解吸现象。

以 CO_2 的分压差表示的总传质推动力

$$\Delta p = p_{Ae} - p_A = 26.17 \text{ kPa} - 15 \text{ kPa} = 11.17 \text{ kPa}$$

6.3 扩散和单相传质

在对任意化工过程进行分析时都需要解决两个基本问题: 过程的极限和过程的速率。吸收过程的极限决定于相平衡, 本节主要讨论吸收过程的速率问题。

吸收过程涉及两相间的物质传递, 它包括以下三个步骤:

- (1) 溶质由气相主体传递到两相界面, 即气相内的物质传递;
- (2) 溶质在相界面上的溶解, 由气相转入液相, 即界面上发生的溶解过程;
- (3) 溶质自界面被传递至液相主体, 即液相内的物质传递。

一般来说, 上述第二步即界面上发生的溶解过程很容易进行, 其阻力极小。因此, 通常都认为界面上气、液两相的溶质浓度满足相平衡关系, 即认为界面上总保持着两相的平衡。这样, 总过程速率将由两个单相, 也就是气相和液相内的传质速率所决定。

无论气相还是液相, 物质传递的机理都包括以下两种。

(1) **分子扩散** 分子扩散类似于传热中的热传导, 是分子微观运动的宏观统计结果。混合物中存在温度梯度、压强梯度、浓度梯度都会产生分子扩散。本章讨论吸收及常见的传质过程中因浓度梯度而造成的分子扩散速率。

(2) **对流传质** 在流动的流体中不仅有分子扩散, 流体的宏观流动也将导致物质的传递, 这种现象称为对流传质。对流传质与对流传热相类似, 通常是指流体与某一界面(气液)之间的传质。

工业上进行的吸收过程多数为稳态吸收, 因此分别讨论双组分物系的分子扩散和对流传质。

6.3.1 双组分混合物中的分子扩散

6.3.1.1 费克定律

分子扩散的实质是由于分子的无规则热运动而形成的物质传递现象。如图 6.9 所示为恒温恒压下的定态扩散,用一隔板将容器分为左右两室,分别充入 A 和 B 两种气体,但浓度不同。设在左室中 A 组分的浓度高于右室,而 B 组分的浓度低于右室。抽出隔板,由于气体分子的无规则热运动,左室中的 A、B 分子会进入右室,同时右室中的 A、B 分子也会进入左室。左、右两室交换的分子数虽然相等,但是由于左室中 A 的浓度高于右室,因而在同一时间内 A 分子进入右室多,返回左室少;同理,B 分子进入左室多而返回右室少,其结果必然是 A 物质自左向右传递,而 B 物质自右向左传递,亦即两物质各自沿着其浓度降低的方向传递。上述扩散将一直进行到整个容器中 A、B 两种物质各处的浓度均匀一致为止。此时,通过任意截面,物质 A、B 的净扩散通量为零,但扩散依旧在进行,只是左、右两个方向的扩散通量相等,即系统处于动态平衡。



图 6.9 分子扩散现象

基于以上的分析,其统计规律可用宏观的方式表达如下:

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (6.24)$$

以及

$$J_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz} \quad (6.25)$$

式中 J_A, J_B ——单位时间内 A、B 扩散通过单位面积的物质的量,称为摩尔扩散速率(或摩尔扩散通量), $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

$dc_A/dz, dc_B/dz$ ——组分 A、B 在扩散方向 z 上的浓度梯度,浓度 c 的单位是 kmol/m^3 ;

D_{AB} ——组分 A 在 A、B 双组分混合物中的扩散系数, m^2/s ;

D_{BA} ——组分 B 在 A、B 双组分混合物中的扩散系数, m^2/s 。

式(6.24)、式(6.25)称为费克定律,其形式与牛顿黏性定律、傅里叶定律相类似。费克定律表明,只要混合物中存在浓度梯度,必产生物质的扩散流。

式(6.24)、式(6.25)是以浓度为基准,若以质量浓度为基准,则可以表达成以下形式:

$$j_A = -D_{AB} \frac{d\rho_A}{dz} \quad (6.26)$$

以及

$$j_B = -D_{BA} \frac{d\rho_B}{dz} \quad (6.27)$$

式中 j_A, j_B ——单位时间内 A、B 扩散通过单位面积的质量,称为质量扩散速率(或质量扩散通量), $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$;

$d\rho_A/dz, d\rho_B/dz$ ——组分 A、B 在扩散方向 z 上的浓度梯度, 浓度 ρ 的单位是 kg/m^3 。

在双组分混合物内, 产生物质 A 的扩散流 J_A 的同时, 必伴有方向相反的物质 B 的扩散流 J_B 。对于双组分混合物, 在总浓度(对气相也可以说是总压)各处相等(即 $c_M = c_A + c_B = \text{常数}$)的前提下, 净的扩散流为零, 下式成立:

$$\frac{dc_A}{dz} = -\frac{dc_B}{dz} \quad (6.28)$$

由此可得

$$D_{AB} = D_{BA} = D \quad (6.29)$$

式(6.29)表明, 组分 A 在 B 中的扩散系数等于组分 B 在 A 中的扩散系数, 于是将式(6.28)代入式(6.25)可得

$$J_A = -J_B \quad (6.30)$$

式(6.30)表明, 组分 B 的扩散流 J_B 与组分 A 的扩散流 J_A 大小相等, 方向相反。

6.3.1.2 分子扩散与主体流动

在定态传质过程中, 设在气液界面的一侧有一厚度为 δ 的静止气膜(气层), 气膜内总压各处相等, 混合液总浓度为 c_M 。组分 A 在界面处与在相距界面 δ 处的气相主体中的浓度分别为 c_{Ai} 和 c_A , 如图 6.10 所示, 组分 B 在此两处相应的浓度为

$$c_{Bi} = c_M - c_{Ai}; \quad c_B = c_M - c_A \quad (6.31)$$

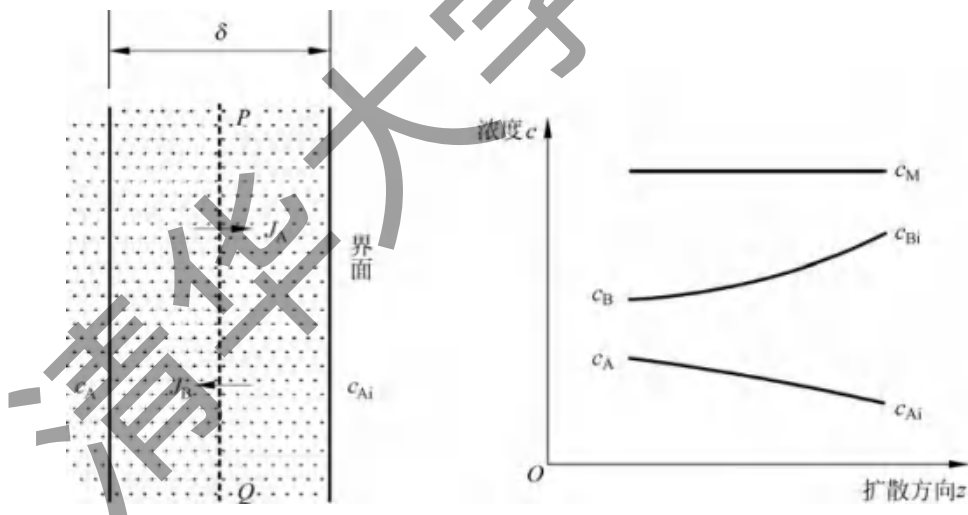


图 6.10 分子的扩散

因气相主体与界面间存在着浓度差, $c_A > c_{Ai}$, 组分 A 将以 J_A 的速率由主体向界面扩散。作为定态过程, 界面处没有物质累积, 组分 A 必在界面以同样的速率溶解并传递到液相主体中去。同时, 组分 B 以同样的速率 J_B 由界面向气相主体扩散。显然, 只有当液相能以同一速率向界面提供组分 B 时, 界面上的 c_{Bi} 才能保持定态, 即通过断面 PQ 的净物质量为零, 这种现象称为等分子反向扩散。由此可见, 等分子反向扩散的前提是界面能以相同的速度向气相提供分子 B。

实际的传质过程中很少为严格意义上的等分子反向扩散过程。例如在气体吸收中, A

为被吸收组分, B 为惰性组分, 液相不存在物质 B (纯溶剂), 就不可能向界面提供组分 B。因此吸收过程所发生的是组分 A 的单向扩散。

在上述吸收过程中, 组分 A 被液体溶剂溶解吸收, 而组分 B 不能在液体中溶解。于是组分 A 可以通过气液相界面进入液相, 组分 B 不能进入液相。由于 A 分子不断通过相界面进入液相, 在相界面处的气体一侧会留下“空穴”, 根据流体的连续性原则, 混合气会自动地向界面递补, 就发生了 A、B 两种分子并行向界面递补的运动, 这种递补运动就形成了混合物的主体流动。显然, 组分 A 通过相界面的通量应该等于分子扩散形成的组分 A 的通量与由于主体流动所形成的 A 的通量之和。但由于组分 B 不被溶解, 当组分 B 随主体运动到相界面后, 又以分子扩散的形式返回气相主体中, 如图 6.11 所示。

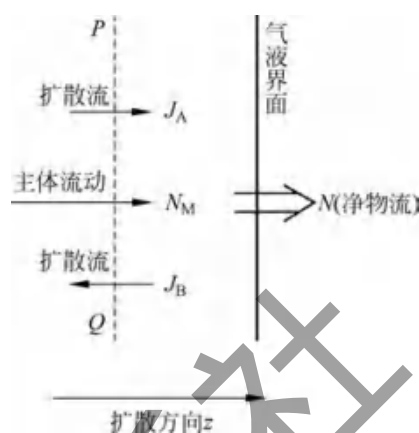


图 6.11 主体流动与扩散流

主体流动不同于扩散流。主体流动是宏观运动, 它同时携带组分 A 与 B 流向界面。在定态条件下, 主体流动所带组分 B 的量必恰好等于组分 B 的反向扩散, 以使 c_{Bi} 保持定态。

由此可见, 即使液相主体不能向界面提供组分 B, 但由于主体流动的存在, 组分 B 仍有反向扩散存在且 c_{Bi} 仍可保持恒定。因气相主体与界面间的微小压差便足以造成必要的主体流动, 因此可认为气相各处的总压基本上是相等的, 即 $J_A = -J_B$ 的前提依然存在。

以上说明了产生主体流动的原因。严格来说, 只要不满足等分子反向扩散条件, 就必然出现主体流动。

6.3.1.3 分子扩散的速率方程

组分 A 因分子扩散和主体流动而造成的传质速率 (又称为扩散通量) N_A 可由物料衡算和费克定律导出。由上述可知, 通过任一与气液界面平行的静止平面 PQ 一般存在着三个物流: 两个扩散流, 以及一个主体流动 (如图 6.11 所示)。设通过静止考察平面 PQ 的净物流速率为 N , 单位为 $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, 对平面 PQ 作总物料衡算可得

$$N = N_M + J_A + J_B \quad (6.32)$$

由式 (6.32) 可以看出, 尽管主体流动与净物流的含义不同, 但主体流动的速率必等于净物流速率。同样, 在 PQ 处对组分 A 作物料衡算可得

$$N_A = J_A + N_M \frac{c_A}{c_M} = J_A + N \frac{c_A}{c_M} \quad (6.33)$$

式 (6.33) 表明, 在扩散方向上组分 A 的传质速率 N_A 为扩散流 J_A 与主体流动在单位时间通过单位面积所携带的组分 A 的量 $N_M(c_A/c_M)$ 之和。

一般来说, 对双组分物系, 净物流速率 N 既包括组分 A 也包括组分 B, 即

$$N = N_A + N_B$$

故

$$N_A = J_A + (N_A + N_B) \frac{c_A}{c_M} \quad (6.34)$$

由于主体流动是由分子扩散而引起的一种伴生流动,包括主体流动在内的组分 A 的传质速率 N_A 仍可理解为分子扩散造成的总的宏观结果,所以式(6.34)称为组分 A 的分子扩散速率方程。

6.3.1.4 分子扩散速率积分式

在上述分子扩散速率微分式中包含 N_A 和 N_B 两个未知数,只有在知道 N_A 和 N_B 之间的关系时,才能积分求解。下面讨论两种常见的分子扩散情况:等分子反向扩散(双向扩散)和单向扩散(一组分通过另一停滞组分的扩散)。

1. 等分子反向扩散

这种扩散情况多在两组分的摩尔汽化潜热相等的精馏操作中遇到。设由 A、B 两组分组成的二元混合物中,在扩散方向 z 上相距 δ 取两个平面,组分 A、B 在两平面处的浓度分别为 c_{A1} 和 c_{A2} 以及 c_{B1} 和 c_{B2} ,如图 6.12 所示。

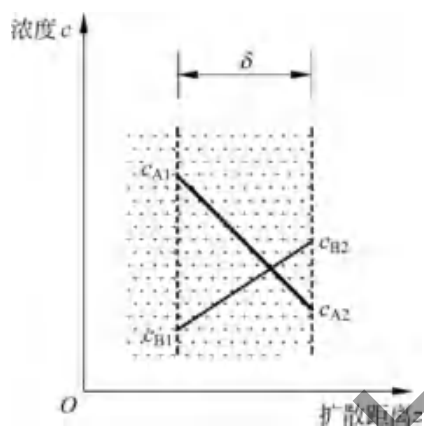


图 6.12 等分子反向扩散

在等分子反向扩散时,没有净物流, $N = 0$, 或者 $N_A = -N_B$ 。由式(6.34)可得

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

由于是稳态扩散,组分 A 通过静止流体层内任一平面的传质速率为常数,分离变量并对上式积分可得

$$N_A = \frac{D}{\delta} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (6.35)$$

式(6.35)对气相和液相均适用,它表明在扩散方向上组分 A 的浓度分布为直线。

当扩散系统处于低压时,气体可按理想气体混合物处理,则组分的浓度与分压的关系为

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT} \quad (6.36)$$

将式(6.36)代入式(6.35)得

$$N_A = \frac{D}{RT\delta} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (6.37)$$

式中 p_{A1} 和 p_{A2} 为组分 A 在上述两平面处的分压。式(6.35)和式(6.37)为 A、B 两组分作等分子反向稳态扩散时的传质速率表达式,依此式可算出组分 A 的传质速率。

2. 单向扩散(组分 A 通过停滞组分 B 的扩散)

设由 A、B 两组分组成的二元混合物中,组分 A 为扩散组分,组分 B 为不扩散组分(称为停滞组分),则组分 A 通过停滞组分 B 的扩散为单向扩散。该扩散过程多在吸收操作中遇到。在吸收过程中,组分 B 的净传质速率 $N_B = 0$,式(6.34)可写成

$$N_A = J_A + N_A \frac{c_A}{c_M}$$