

2
高等學校教學用書

化學工業中的吸收操作

B. M. P A M M 著
張 震 旦 譯

高等教育出版社

高等學校教學用書



化學工業中的吸收操作

B. M. 拉 默 著
張 震 旦 譯
蘇 元 復 校

高等教育出版社

本書係根據蘇聯國立化學書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 1951年出版的拉默(B. М. Рамм)著“化學工業中的吸收操作”(Абсорбционные процессы в химической промышленности)一書譯出。

本書主要內容,爲討論各種重要吸收操作的物理化學基礎、理論及計算方法,敘述吸收設備及考慮吸收在各種化學工業中的應用。本書堪供化工和有關的生產部門的工程技術人員及科學研究者的參考,亦可作爲化工學院或化工系的教學參考書。

部分譯稿並經華東化工學院化工原理教研室王承明、蔣慰孫二同志校對。

化學工業中的吸收操作

書號196(譯187)

拉	默	著
張	震	旦
高	等	教
教	育	出
版	社	出
北	京	玻
璃	廠	一
七	〇	號
[北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號]		
新	華	書
店	總	經
商	務	印
書	館	印
刷	廠	印
上 海 天 通 海 路 一 九 〇 號		

開本850×1079 1/28	印張 13	字數 311,000
一九五五年一月上海第一版		印數 1—3,500
一九五五年一月上海第一次印刷		定價 羊 21,000

序

廣泛應用於化學工業中的吸收理論，直到近年還未經充分發展，故於吸收裝備的構造上，大抵仍以實際數據為依歸。

近十五至二十年來，在個別的吸收問題上，曾積累了大量的實驗數據及理論研究，就有可能根據科學觀點來考慮吸收的過程，並規劃如何提高吸收裝備的操作強度。但須指出，還有很多問題未獲徹底的解決，有待於深入的研究。

蘇聯的科學研究機關和個別的學者們，在吸收操作的研究上，曾起重大的作用。特別值得提起的，是 M. B. 基爾庇契夫院士及其學派的研究，創導了相似及模型理論在傳熱、擴散及流體力學操作中的應用。

但在 1937 年出版的休涅德 (Шервуд) 的著書中 [243]，却未涉及蘇聯學者的工作，而且內容亦已頗嫌陳舊。因此，刊布一本有系統地全面討論吸收操作的專書，似亦不無用處。

作者深願本書能多少彌補一些存在於這方面的缺陷。

B. M. 拉默

目 錄

序

緒論	1
第一章 吸收理論	5
1. 液相與氣相的組成的表示法	5
2. 氣液兩相間的平衡	6
3. 氣相與液相中的擴散	21
4. 相際的物質傳遞	32
5. 傳質係數	44
第二章 吸收器的計算	65
1. 簡單吸收的計算	65
2. 吸收器操作的分析	87
3. 非等溫的吸收操作	103
4. 伴有化學反應的吸收	123
5. 多元系的吸收	145
6. 脫吸	151
第三章 吸收設備	159
1. 表面及膜式吸收器	159
2. 填充塔	168
3. 鼓泡式吸收器	197
4. 噴洒及機械吸收器	219
第四章 吸收在化學工業中的應用	228
1. 水汽及三氧化硫的吸收	228
2. 二氧化硫的吸收	235
3. 硫化氫的吸收	249
4. 二氧化矽的吸收	264
5. 一氧化碳的吸收	284
6. 氨的吸收	290

7. 氧化氮的吸收	298
8. 氯化氢的吸收	312
9. 碳氢化合物的吸收	317
参考書刊	328
索引	341

化學工業中的吸收操作

緒 論

吸收是應用液體吸收劑以吸收氣體的操作，故氣體須能或多或少地溶解於吸收劑中。因此，在吸收過程中牽涉到兩種相，即液相與氣相，並進行着從氣相到液相的物質傳遞。在實際吸收中所處理的，大抵非單一的氣體，而是氣體混合物，其組成部分（一種或幾種）可被一定的吸收劑吸收任何顯著之量。氣體混合物的組成部分，其能為一定的吸收劑所吸收者，稱為可吸收組分或簡稱組分；其不被吸收的組成部分，則稱為惰性氣體。惰性氣體及吸收劑各為組分在氣相及液相中的載體。

與吸收操作相反，即將溶解氣體自溶液中驅出的操作，謂之脫吸（десорбция）或解吸（эксорбция）。在此過程中所進行的，則為從液相到氣相的物質傳遞。

數相共存的條件，決定於相與相間所存在的某種平衡關係，此種平衡關係係受著名的相律所支配：

$$P + F = C + 2$$

式中 P —相的數目；

F —自由度數；

C —組分數。

若氣體混合物中的可吸收組分祇有一種，則 $C=3$ （可吸收組分，吸收劑及惰性氣體），而對於均一的吸收劑，相數 $P=2$ ，故自由度數應為

$$F = 3 + 2 - 2 = 3$$

此三自由度即為其中一相的組成，壓力及溫度。故在一定的溫度和壓力下，一相的組成若經規定，也就完全確定了第二相的組成。若氣相中的組分含量高於平衡之量，它會從氣相轉入液相；反之，若其含量在氣相中低於平衡之量，它就會從液相轉入氣相。

相際的平衡，祇有在兩相間經過極長時間的接觸後始能確立。在吸收時，相際接觸的時間大抵是有限的，故由一相轉入另一相的物質之量，乃決定於物質傳遞過程（亦稱質量交換過程）的速度。因此，在吸收的過程中，由於新料的給入及早經接觸的部分的排出，平衡亦在不絕地演變中。

吸收操作的討論，必須兼及其靜力學及動力學。

吸收靜力學，即液相與氣相間的平衡，如曾指出，乃決定於其中一相的組成、溫度及壓力，並與吸收劑及組分的性質有關。

吸收動力學，即質量交換過程的速度，則係視吸收系距平衡狀態的偏離程度，吸收劑、組分和惰性氣體的性質，以及兩相接觸的方法，換言之，即吸收器的構造而定。

主要的吸收情況有二：

1. 吸收時並不發生化學反應。此時在溶液面上的組分壓力頗大，且與液相的濃度有關。此一情況，即稱之為簡單吸收。在簡單吸收時，組分的吸收不能完全，祇能進行到氣相中的組分分壓，略高於組分在溶液面上的平衡壓力為止。

2. 吸收時發生化學反應（如以亞硫酸吸收氮）。故若被吸收組分在反應物面上的蒸氣壓微不足道，則按理論，組分的吸收是可能完全的。但在多數情況下，反應所生成的化合物不夠穩定，故於平衡時，被吸收組分在溶液面上仍有顯著的分壓。

吸收操作在化學工業中的應用極為廣泛，尤以在下述各方面的應用為最：

1. 用液體來吸收氣體以獲得成品。例如，硫酸製造中 SO_3 的吸

收，鹽酸製造中 HCl 的吸收，硝酸製造中氧化氮的吸收（水吸收法）或硝酸鹽的吸收（碱吸收法），等等。

2. 吸收混合物中的一種或幾種組分，以分離氣體混合物。此時所用吸收劑的吸收能力，須對於要吸收的組分儘可能地大，而對於氣體混合物中的其他組成部分，則應儘可能地小（亦即具有選擇吸收的能力）。爲要從溶液中分出組分並取得其純態，往往把吸收和脫吸結合起來；經脫吸後的吸收劑，則重複應用於吸收。例如合成橡膠工業中丁二烯的吸收，煉焦工業中之苯的吸收，製造 100% 亞硫酸酐時的 SO_2 的吸收，等等。但須指出，除吸收外，尚可採用其他的方法（如深度冷凍，吸附等^①），以分離氣體混合物。

3. 用適當的吸收劑以吸收混雜於氣體中的有害組分，而行氣體的淨製。此一情況與上節所述者的區別，僅在於氣相中的組分含量不高，且若吸收劑並不值錢，所得的溶液可逕排棄於水溝中。但若吸收劑很貴，或所吸收的組分尚有利用的價值，則亦如上節的情況，往往把吸收和脫吸結合起來。例如除去 H_2S 的氣體（煉焦爐氣、發生爐氣等等）淨製，除去 SO_2 的煙道氣淨製，合成氨用的氮氫混合物之除去 CO_2 及 CO 的淨製，等等。

4. 收回氣體混合物中的貴重組分，以減免其損失（此項回收有時亦係從衛生的觀點着眼）。此一情況與上述者類似；例如揮發性溶劑（丙酮、酒精之類）的回收。

在吸收的過程中，質量交換係在兩相的接觸面上進行。故吸收器須具有極爲龐大的氣液接觸表面，此可由各式各樣的方法以達成之。按此觀點，可分吸收器爲下列各類：

1. 膜式吸收器。液體係於其中成厚度不一的薄膜下降，而即於其表面進行兩相的接觸。此類吸收器之最廣用者乃填充吸收塔，是一種內實各式填料（如填圈、塊料、木柵等等）的塔。在填充塔中，噴淋的液體

① 氣體混合物分離法評論見 [177]。

係沿填料的表面下降，氣液兩相即在其濕面進行接觸。

2. 噴洒或空心(無填料)吸收器，亦多建成塔的形式。此類吸收器的操作原理，是將液體噴成細滴，分散於氣流中，並就在這些液滴的表面進行氣液的接觸。同屬於此類的，尚有所謂機械吸收器，係利用特種的旋轉機件以行液體的噴洒。

3. 鼓泡吸收器。其操作原理是分散氣體於液流中。在此情況下，氣液的接觸係發生於吹過液層的氣泡的表面。

4. 表面吸收器。氣體係於其中掠過靜止的或徐徐流動的自由液面。

於選擇吸收器的類型時，在每一具體情況下，不僅須掌握實現吸收過程的物理化學條件，且須計及問題的經濟方面——設備費及運轉費。

在設備費中，除吸收器本身外，尚須包括基地、廠房及附屬設備——如泵、風扇、冷却器、換熱器、管路等等的費用。

運轉支出，則包括運送氣體及液體通過吸收器所需的動力費，用於脫吸的蒸汽費，冷却用水費，以及維持、修繕之類的費用。在運轉費中，尚須計及由於設備的缺陷而引起的組分及吸收劑的損失。

凡此種種，均為選擇吸收器時所必知。

第一章 吸收理論

1. 液相與氣相的組成的表示法

液相與氣相的組成，可用衡分子或重量的關係表示之。常用的組成表示法，大抵如次：

1. 可用一相的組分對該相中的總物量之比，即衡分子(或重量)分率表示之。衡分子(或重量)分率，乘上 100，顯然就得到以百分率計的衡分子(或重量)組成。用分率表示的組成，以後就稱之為衡分子(或重量)組成，並以 x (或 $\bar{x}$) 代表液相的衡分子(或重量)組成，而以 y (或 $\bar{y}$) 代表氣相的。

氣相的組成，亦可用分壓來表示。設令 P 為氣體混合物的總壓，而以 y 為組分的容積(即衡分子)分率，則該組分的分壓為

$$p = Py \quad (1-1)$$

惰性氣體的分壓則為

$$p^0 = P(1 - y) \quad (1-2)$$

在氣相中，衡分子分率的數字值，就等於組分在混合物中的容積分率。這一點很重要，應該注意。

2. 可用組分的衡分子數(或重量)，對載體的衡分子數(或重量)之比表示之。用這種方法表示的組成，稱為比衡分子(或比重量)組成，並以 X (或 $\bar{X}$) 代表液相的此種組成，而以 Y (或 $\bar{Y}$) 代表氣相的。在若干情況下，此種組成表示法要比其他的方法方便些，因為在吸收的過程中，載體之量是保持不變的(參見頁 65)。

3. 可用組分的衡分子(或重量)濃度，亦即以每單位相容積中所含組分的衡分子數(或重量)表示之。此後將以 C (或 $\bar{C}$) 代表濃度；其因次為[仟克分子/米³](或[仟克/米³])。在實驗室工作中，則多用[克分子/升](或[克/升])以示濃度。按[克分子/升](或[克/升])計算的濃

度，與按[仟克分子/米³](或[仟克/米³])計算的濃度，其值相等。

對於二組分系，亦即每相中僅含一種可吸收組分的吸收系，各種組分表示法間的關係，具見表1。在所列各式中， M 是組分的分子量， M^0 是載體的分子量， γ 是各相的重度，以[仟克/米³]計。

表1中所載各式均適用於液相；但若以 y 代 x ， $\bar{y}$ 代 $\bar{x}$ ， Y 代 X 及以 $\bar{Y}$ 代 $\bar{X}$ ，則該表亦得適用於氣相。與此類似而適用於多元系的關係式表，具載於後(參見頁146)。

從表示比衡分子與比重量組成的關係式(見表1: $X = \frac{x}{1-x}$ ， $\bar{X} = \frac{\bar{x}}{1-\bar{x}}$)中，可以看出：比衡分子(或比重量)組成所示之值，較衡分子(或重量)分率為大；但對於稀溶液和氣體混合物，這些關係式的分母都趨近於一，而可選以(誤差不大)：

$$x = X = \frac{M^0 \bar{x}}{M} \quad (1-3)$$

$$\bar{x} = \bar{X} = \frac{Mx}{M^0} \quad (1-4)$$

$$C = \frac{\gamma x}{M^0} \quad (1-5)$$

$$\bar{C} = \frac{\gamma Mx}{M^0} \quad (1-6)$$

因此，稀溶液的組成，可任以衡分子(或重量)分率或比組成表示之，其間並無區別。上列各簡化式，在 $x < 0.03$ 時充分準確(誤差不逾3%)，但有時亦應用於更高的濃度。

2. 氣液兩相間的平衡

氣體在液體中的溶解度，不僅與氣體及液體的種類有關，且於很大的範圍內視氣相的壓力、溫度及組成而變化。在一定的壓力和溫度下，氣液兩相的組成間具有如下的關係：

$$y = f(x)$$

表 1: 二元混合物的各種組成表示法間的關係

衡分子組成 [x 克分子/克 分子, 混合物]	衡分子組成 [x 克分子/克 分子, 混合物]	重量組成 [x 克/克, 混 合物]	比衡分子組成 [x 克分子/克 分子, 吸收劑]	比重量組成 [x 克/克, 吸 收劑]	衡分子濃度 [x 克分子/米 ³]
—	—	$\frac{\bar{x}}{M} \frac{1+x}{M^0}$	$\frac{X}{1+X}$	$\frac{\frac{X}{M}}{\frac{X}{M} + \frac{1}{M^0}}$	$\frac{\bar{C}}{M} \frac{\gamma - \bar{C}}{M^0}$
重量組成 [x 克/克, 混 合物]	$\frac{Mx}{Mx + M^0(1-x)}$	—	$\frac{MX}{M^0 + MX}$	$\frac{\bar{X}}{1 + \bar{X}}$	$\frac{\bar{C}}{\gamma}$
比衡分子組成 [x 克分子/克 分子, 吸收劑]	$\frac{x}{1-x}$	$\frac{M\bar{x}}{M(1-x)}$	—	$\frac{M^0\bar{X}}{M}$	$\frac{\bar{C}M^0}{M(\gamma - \bar{C})}$
比重量組成 [x 克/克, 吸 收劑]	$\frac{Mx}{M^0(1-x)}$	$\frac{\bar{x}}{1-x}$	$\frac{MX}{M^0}$	—	$\frac{\bar{C}}{\gamma - \bar{C}}$
衡分子濃度 [x 克分子/米 ³]	$\frac{\gamma x}{Mx + M^0(1-x)}$	$\frac{\gamma \bar{x}}{M}$	$\frac{\gamma X}{M^0 + MX}$	$\frac{\gamma \bar{X}}{M(1 - \bar{X})}$	$\frac{\bar{C}}{M}$
重量濃度 [x 克/米 ³]	$\frac{\gamma Mx}{Mx + M^0(1-x)}$	$\gamma \bar{x}$	$\frac{\gamma MX}{M^0 + MX}$	$\frac{\gamma \bar{X}}{1 + \bar{X}}$	—

這一關係適應於兩相達到平衡，亦即液相為溶解於其中的氣體所飽和時的條件。

從熱力學的觀點來看，在定溫 (T) 及定壓 (P) 下，平衡的條件是熱力位 F 之值為最小，即 $dF=0$ 。

多元系的熱力位，如所熟知，可以寫成如下的形式：

$$F = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C + \dots \quad (a)$$

式中 $n_A, n_B, n_C \dots$ ——混合物中組分 A, B, C... 的[仟克分子]數；

$\mu_A, \mu_B, \mu_C \dots$ ——各組分的化學位(分熱力位)。

各組分的化學位，是物系的熱力位對各該組分的衡分子數的偏導數，亦即

$$\mu_A = \frac{\partial F}{\partial n_A}; \quad \mu_B = \frac{\partial F}{\partial n_B}; \quad \mu_C = \frac{\partial F}{\partial n_C} \dots$$

在平衡時，兩相中任一組分的化學位之值都相等。否則，就會從化學位值較高的相，向其值較低的相進行組分的傳遞。

倘將式(a)積分，同時考慮到全導數的性質，

$$dF = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \dots$$

得：

$$n_A d\mu_A + n_B d\mu_B + n_C d\mu_C + \dots = 0$$

或以總[仟克分子]數除之，得：

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B + x_C d\mu_C + \dots = 0 \quad (b)$$

式中 $x_A, x_B, x_C \dots$ ——組分 A, B, C... 在溶液中的衡分子分率。

若係二組分溶液，則式(b)可寫成

$$x d\mu + (1-x) d\mu^0 = 0 \quad (B)$$

式中 x ——溶質組分的衡分子分率；

μ ——溶質組分的化學位；

μ^0 ——溶劑的化學位。

設與溶液成平衡的氣相遵循理想氣體定律，則在氣相中的溶質組分與溶劑蒸氣的化學位(如曾指出，在平衡時應等於其在溶液中的化學位)，可以組分的分壓 (p) 及溶劑的分壓 (p^0) 表示之：

$$\mu = RT \ln p + c$$

$$\mu^0 = RT \ln p^0 + c^0$$

式中 c 及 c^0 ——常數。

於是式(B)可以寫成

$$x d \ln p + (1-x) d \ln p^0 = 0 \quad (r)$$

由此式可決定平衡的熱力學條件，但不能得到平衡各相的組成間的量的關係。在實際計

算中，還須具有關於氣相和液相的平衡組成的準確數據。這一類數據可以從實驗獲得，而就以就所謂理想溶液所得者最為簡單。

理想溶液中的平衡

在理想溶液中，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。在此情況下，任一組分由液相逸入氣相的傾向，就都與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，可適用拉烏爾定律：組分在溶液面上的分壓，係與其在液相中的衡分子率成比例，即：

$$p = P_{\text{純}} x \quad (1-7)$$

式中 $P_{\text{純}}$ —純物質的蒸氣壓。

凡氣體的臨界溫度高於溶液的溫度，因而能在溶液的溫度下凝縮者，其溶液皆得適用上式。但若在已知的情況下，氣體的溫度竟高於臨界溫度，則上述的式(1-7)應代之以亨利定律式：

$$p = Ex \quad (1-8)$$

式中 E —比例係數(亨利係數)。

按亨利定律，知溶解氣體的分壓，係與其在溶液中的衡分子率成比例。

由式(r)(見頁8)可以證明：倘若溶質氣體順從亨利定律，則在此同一溶液中的溶劑必遵循拉烏爾定律。反之亦然。

因為 x 是一無因次的量，故係數 E 具有壓力的因次；它可視為溫度高於臨界值時的某種虛擬蒸氣壓。實驗指出：在若干情況(例如，對於 N_2 , H_2 , CH_4)下，係數 E 之值，與從 $\lg P_{\text{純}}$ 對 $\frac{1}{T}$ 的標繪外推而得的飽和蒸氣壓之值，甚相一致[32]。

係數 E 大抵隨溫度的升高而加大(亦即氣體的溶解度減小)；其與絕對溫度 T 的關係，則可用下式近似地表示之：

$$\ln E = -\frac{\Phi}{RT} + c \quad (1-9)$$

式中 ϕ —氣體的微分溶解熱, [仟卡/仟克分子] (參見頁 105);

R —氣體常數 ($=1.99$ [仟卡/(仟克分子) $\times$ (度)]);

c —常數, 其值由實驗定之。

式 (1-9) 的形式, 類似通常的蒸氣壓方程式, 所異者在於參預蒸氣壓式的是汽化潛熱, 而非微分溶解熱而已。

關於若干氣體在水中的溶解度係數 E 與溫度的關係, 具見表 2。

由式 (1-8), 知亦可用其他表示相組成的方法以示相際的平衡。例如, 倘用衡分子或重量濃度以示液相的組成, 則由表 1 中所列的關係式, 可得

$$C = Hp \quad (1-10)$$

$$\bar{C} = \bar{H}p \quad (1-10a)$$

在上二式中,

$$H = \frac{\gamma}{M^0 E - p(M^0 - M)} \quad (1-11)$$

$$\bar{H} = MH \quad (1-11a)$$

係數 H 的因次為 [仟克分子/(米³) $\times$ (大氣壓)], 係數 $\bar{H}$ 的則為 [仟克/(米³) $\times$ (大氣壓)]。二者皆與分壓有關, 亦即與溶液的濃度有關。

若濃度不高, 則可略去式 (1-11) 分母中的第二項; 於是 H 和 $\bar{H}$ 就都與濃度無涉, 而 H 得以簡單的關係式示之如次:

$$H = \frac{\gamma}{M^0 E} \quad (1-12)$$

因 H 和 $\bar{H}$ 都與 E 成反比, 所以都隨溫度的升高而減小。

對於氣相, 若其組成係以衡分子分率計, 則式 (1-8) 可寫成

$$y = \frac{E}{P} x \quad \text{或} \quad y = mx \quad (1-13)$$

式中 P —總壓。

量 $m = \frac{E}{P}$ 稱為相平衡常數或分佈係數 (коэффициент распределения); 是一個無因次量, 並與溶液的組成無關。

如果兩相的組成都用比衡分子的關係來表示, 則平衡條件式(1-8), 可按表 1 中所載的換算式, 改寫如下:

$$\frac{Y}{1+Y} = \frac{mX}{1+X}$$

由此得

$$Y = \frac{mX}{1+X(1-m)} \quad (1-14)$$

在以後的計算中, 即將以此式的應用為主。在 $Y-X$ 坐標系上, 代表它的是一曲線, 稱為平衡線。不難證明: 若 $m=1$, 平衡線與對角線相合; 若 $m<1$, 平衡線位於對角線之下, 凸面向上; 而若 $m>1$, 它就位於對角線之上, 凸面向下。因此, 在一切情形下, 於 $X=0$ 處所作切線的傾斜角的正切都等於 m 。

在低濃度時, 可適用式(1-3), 因而式(1-13 及 1-14)就趨於一致, 亦即式(1-14)變成了

$$Y = mX \quad (1-15)$$

同時平衡線亦變成了直線, 其斜率為 m 。

應該指出: 亨利定律以用式(1-8, 1-13 及 1-14)表示最為準確。式(1-10)的準確程度就比較差, 因為嚴格地說, H 並不是常數。

氣體的溶解度, 有時亦用所謂溶解度係數 (即溶解於 1 容積溶劑中的氣體容積), 或吸收係數 (即溶解於 1 容積溶劑中, 經換算至標準情況的氣體容積) 表示之。

倘若組分遵循理想氣體定律, 則溶解度係數 δ , 吸收係數 η 及比衡分子組成 X 間的關係, 可以下列各式表示之:

$$X = \frac{\delta p M^0}{RT \gamma^0} \quad (a)$$

$$X = \frac{\eta M^0}{22.4 \gamma^0} \quad (6)$$

式中 p —氣體的分壓, [大氣壓];

R —氣體常數, 等於 0.082 [(米³) × (大氣壓) / (仟克分子) × (度)];