



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



普通高等教育“十五”国家级规划教材



普通高等教育“九五”国家级重点教材

化工原理

(下册)

第四版

陈敏恒 丛德滋 方图南 齐鸣斋 潘鹤林 编



化学工业出版社



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材



普通高等教育“十五”国家级规划教材



普通高等教育“九五”国家级重点教材

化工原理

(下册)

第四版

陈敏恒 丛德滋 方图南 齐鸣斋 潘鹤林 编



化学工业出版社

精心策划 资讯及时

· 北京 ·

元 00.00 份 宝

本书以传递过程作为贯穿化工单元操作的主线，注意从典型实例的剖析中提炼若干重要的工程观点，以期提高读者处理实际工程问题的能力。

全书分上、下两册出版。下册包括气体吸收，液体精馏，气液传质设备，液液萃取，其他传质分离方法，热、质同时传递的过程，固体干燥共7章。每章均有例题、习题、思考题。

本书内容体系完整，概念论述清楚，突出工程特点，注重应用实践。

本书可作为理工院校相关专业的本科生规划教材，也可供化工及相关专业部门从事科研、设计和生产的技术人员参考。

材料点重组案团「五五」首姓等高等普

工原

图书在版编目 (CIP) 数据

化工原理. 下册/陈敏恒, 丛德滋, 方图南, 齐鸣斋, 潘鹤林编. —4 版. —北京: 化学工业出版社, 2015. 6

“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材 普通高等教育“十五”国家级规划教材

ISBN 978-7-122-23354-7

I. ①化… II. ①陈…②丛…③方…④齐…⑤潘… III. ①化工原理-高等学校-教材 IV. ①TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 053745 号

责任编辑: 何丽 徐雅妮

文字编辑: 丁建华

责任校对: 王素芹

装帧设计: 关飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印装: 三河市延风印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 17¼ 字数 444 千字 2015 年 8 月北京第 4 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

前 言

随着社会和经济的发展, 社会对化工类专业毕业生的需求发生了变化, 毕业生就业面扩大, 就业大致可分为“研究型”“应用型”“经济管理型”三类。从化工原理课程教学内容的改革而言, 如何适应这种变化, 是我们需要考虑的问题。在前 3 版教材中, 比较注重学生研究能力的培养和经济上参数优化的问题。本版化工原理教材力求在内容编写上加强学生应用能力方面的培养, 适当增强实际工程应用方面知识, 如常用的经验数据、常见的工程问题和解决措施, 培养学生综合应用能力。本教材以“一条主线、三个面向”作框架, 即“以传递过程为主线, 面向科学研究, 面向工业应用, 面向技术经济”, 结合多年来发展的新技术、新设备, 组织化工原理课程的教学内容。

本书将化工单元操作按传递过程共性归类, 以动量传递为基础叙述流体输送、流体通过颗粒层的流动、绕流及相关的单元操作; 以热量传递为基础阐述换热及蒸发操作; 以质量传递的原理说明吸收、精馏、萃取、吸附、结晶、膜分离等传质单元操作, 最后阐述了具有热质同时传递特点的干燥操作。

本书还结合典型单元操作的定量分析和数学描述对现代化工技术常用的方法作了较详细的说明, 如数学模型方法、参数归并方法和过程分解方法等。单元操作的发展在过程和设备方面积累了丰富的材料, 本书在取舍和组织这些材料时, 注意培养读者的工程观点。例如, 机械能衡算的观点、控制步骤与过程强化的观点等。以使读者在获取知识的同时对重要的工程观点有较深的印象, 便于日后分析较复杂的工程问题。在数学描述结果应用中, 本书从设计、操作和综合三方面着手讨论, 便于读者理论联系实际。

各章都带有习题及答案、思考题, 以便于自学。

作者十分感谢华东理工大学化工原理教研组的同事在编写工作中给予的帮助和支持。

作 者

2015 年 3 月

第二版前言

本书将化工单元操作按过程共性归类，即以动量传递为基础，叙述了流体输送、搅拌、流体通过颗粒层的流动、绕流及其相关的单元操作；以热量传递为基础，阐述了换热及蒸发操作；以质量传递的原理说明了吸收、精馏、萃取、吸附、结晶和膜分离等传质单元操作，最后阐述了热量、质量同时传递过程的特点及增减湿和干燥操作。

现代化工技术包含了数学模型、参数归并和过程分解等重要的工程问题处理方法，本书结合典型单元操作的定量分析和数学描述对这些方法作了较详细的说明。

单元操作的发展在过程和设备方面积累了丰富的材料，本书将以工程观点来取舍和组织这些材料。例如，以建立循环流动说明蒸发设备的沿革，以机械能平衡和动量平衡的观点观察管内流动和均布现象，结合吸收和传质设备分析引入返混的观点等，以期读者在获取知识的同时对重要的工程观点有较深的印象，便于日后更敏捷地分析较复杂的工程问题。

在过程定量分析之后，本书从设计和操作两方面将数学描述的结果付诸应用，便于读者联系实际思考问题。

自本书一版问世以来，受到了许多读者和同行的支持和鼓励。由于近十多年来化工技术的发展，此次再版时删去了工程上已少用的内容和计算方法，上册中补充了非牛顿流体基础，加快过滤速率的方法，用两相流解释蒸发管内的给热系数等；下册中补充了多元精馏、吸附、结晶和膜分离等单元操作的基本知识，各章都补充了思考题和习题以便于自学。

作者十分感谢袁渭康院士和谭天恩教授为本书再版审稿并提出了许多宝贵意见，感谢华东理工大学化工原理教研组的同事在修订工作中所给予的帮助。

作者

1998年8月

第三版前言

随着科学的进步和化工技术的发展，人们已在化工计算机模拟计算方面取得了长足的进步，流程模拟软件也取得了较大成功。然而，在化工过程的技术开发中，人们仍然离不开基本原理的指导，而且，在过程计算变得方便的条件下，更需要人们对过程和方法进行正确的选择。

本书将化工单元操作按传递过程共性归类：以动量传递为基础叙述流体输送、搅拌、流体通过颗粒层的流动、绕流及相关的单元操作；以热量传递为基础阐述换热及蒸发操作；以质量传递的原理说明吸收、精馏、萃取、吸附、结晶、膜分离等传质单元操作，最后阐述了热量、质量同时传递过程的特点及增湿、减湿和干燥操作。在相关的单元操作之后，阐述了常规分离方法的选择，为读者日后的工业实践打下一定的基础。

本书还结合典型单元操作的定量分析和数学描述对现代化工技术常用的方法作了较详细的说明，如数学模型、参数归并和过程分解等。单元操作的发展在过程和设备方面积累了丰富的材料，本书将以工程观点来取舍和组织这些材料。例如，以机械能平衡和动量平衡的观点观察管内流动和均布现象，结合吸收和传质设备分析引入返混的观点等，以期读者在获取知识的同时对重要的工程观点有较深的印象，便于日后分析较复杂的工程问题。在数学描述结果应用中，本书从设计和操作两方面着手讨论，便于读者理论联系实际。

自本书第二版出版以来，得到了许多读者和同行的支持和建设性意见。此次第三版删去了部分较专业的内容和计算方法，上册中补充了力学分离过程的选择等内容；下册中补充了传质分离过程的选择等内容，各章都补充了习题答案，以便于自学。

与教材配套的“化工原理多媒体课件”的新版（第二版）预计在2007年10月出版。

作者十分感谢华东理工大学化工原理教研组的同事在本书修订工作中给予的帮助和支持。

作者

2005年12月

目 录

第 8 章 气体吸收 / 1

8.1 概述	1	8.5 低浓度气体吸收	19
8.2 气液相平衡	4	8.5.1 吸收过程的数学描述	19
8.2.1 平衡溶解度	4	8.5.2 传质单元数的计算方法	21
8.2.2 相平衡与吸收过程的关系	6	8.5.3 吸收塔的设计型计算	23
8.3 扩散和单相传质	7	8.5.4 吸收塔的操作型计算	30
8.3.1 双组分混合物中的分子扩散	8	8.5.5 理论板数的计算	34
8.3.2 扩散系数	11	8.6 高浓度气体吸收和化学吸收	35
8.3.3 对流传质	14	8.6.1 高浓度气体吸收	35
8.3.4 对流传质理论	15	8.6.2 化学吸收	38
8.4 相际传质	16	习题	41
8.4.1 相际传质速率	16	思考题	44
8.4.2 传质阻力的控制步骤与界面 浓度	18	符号说明	44
		参考文献	45

第 9 章 液体精馏 / 46

9.1 蒸馏概述	46	9.5.1 理论板数的计算	64
9.2 双组分溶液的汽液平衡	47	9.5.2 回流比的选择	68
9.2.1 理想物系的汽液平衡	47	9.5.3 加料热状态的选择	72
9.2.2 非理想物系的汽液平衡	50	9.5.4 双组分精馏过程的其他类型	73
9.3 平衡蒸馏与简单蒸馏	55	9.5.5 平衡线为直线时理论板数的 解析计算	76
9.3.1 平衡蒸馏	55	9.6 双组分精馏的操作型计算	76
9.3.2 简单蒸馏	56	9.6.1 精馏过程的操作型计算	76
9.4 精馏	57	9.6.2 精馏塔的温度分布和灵敏板	78
9.4.1 精馏过程	57	9.7 间歇精馏	81
9.4.2 精馏过程数学描述的基本方法	58	9.7.1 间歇精馏过程的特点	81
9.4.3 塔板上过程的数学描述	59	9.7.2 保持馏出液组成恒定的间歇 精馏	81
9.4.4 塔段的数学描述	63		
9.5 双组分精馏的设计型计算	64		

9.7.3 回流比保持恒定的间歇精馏	84	9.9.3 多组分精馏的关键组分和物料 衡算	91
9.8 恒沸精馏与萃取精馏	85	9.9.4 多组分精馏理论板数的计算	94
9.8.1 恒沸精馏	85	习题	96
9.8.2 萃取精馏	86	思考题	100
9.9 多组分精馏基础	88	符号说明	101
9.9.1 多组分精馏流程方案的选择	88	参考文献	101
9.9.2 多组分的汽液平衡	88		

第 10 章 气液传质设备 / 102

10.1 板式塔	102	10.1.9 筛板塔的设计	123
10.1.1 概述	102	10.2 填料塔	131
10.1.2 筛板上的气液接触状态	103	10.2.1 填料塔的结构及填料特性	131
10.1.3 气体通过筛板的阻力损失	104	10.2.2 气液两相在填料层内的流动	134
10.1.4 筛板塔内气液两相的非理想 流动	105	10.2.3 填料塔的传质	139
10.1.5 板式塔的不正常操作现象	107	10.2.4 填料塔的附属结构	142
10.1.6 板效率的各种表示方法及其 应用	110	10.2.5 填料塔与板式塔的比较	143
10.1.7 提高塔板效率的措施	115	习题	144
10.1.8 塔板型式	117	思考题	144
		符号说明	145
		参考文献	146

第 11 章 液液萃取 / 147

11.1 概述	147	11.3.6 回流萃取	164
11.1.1 液液萃取过程	147	11.3.7 微分接触式逆流萃取	164
11.1.2 两相的接触方式	148	11.4 萃取设备	165
11.2 液液相平衡	149	11.4.1 萃取设备的主要类型	165
11.2.1 三角形相图	149	11.4.2 逐级接触式萃取设备	166
11.2.2 部分互溶物系的相平衡	150	11.4.3 微分接触式萃取设备	167
11.2.3 液液相平衡与萃取操作的 关系	153	11.4.4 液液传质设备的选择	169
11.3 萃取过程的计算	155	11.5 超临界流体萃取和液膜萃取	170
11.3.1 萃取级的数学描述	155	11.5.1 超临界流体萃取	170
11.3.2 单级萃取	156	11.5.2 液膜萃取	172
11.3.3 多级错流萃取	158	习题	173
11.3.4 多级逆流萃取	160	思考题	175
11.3.5 完全不互溶物系萃取过程的 计算	161	符号说明	175
		参考文献	176

第 12 章 其他传质分离方法 / 177

12.1 溶液结晶	177	12.3 膜分离	197
12.1.1 概述	177	12.3.1 概述	197
12.1.2 溶解度与溶液的过饱和	178	12.3.2 反渗透	199
12.1.3 结晶机理与动力学	180	12.3.3 超滤	202
12.1.4 结晶过程的物料和热量衡算	181	12.3.4 电渗析	203
12.1.5 结晶设备	183	12.3.5 气体混合物的分离	205
12.1.6 其他结晶方法	185	12.3.6 膜分离设备	206
12.2 吸附分离	186	12.4 常规分离方法的选择	207
12.2.1 概述	186	习题	208
12.2.2 吸附相平衡	188	思考题	209
12.2.3 传质及吸附速率	191	符号说明	210
12.2.4 固定床吸附过程分析	192	参考文献	210
12.2.5 吸附分离设备	196		

第 13 章 热、质同时传递的过程 / 212

13.1 概述	212	13.3.2 逐段计算法	219
13.2 气液直接接触时的传热和传质	214	13.3.3 以焓差为推动力的近似计 算法	222
13.2.1 过程的分析	214	习题	225
13.2.2 湿球温度与绝热饱和温度的 关系	217	思考题	226
13.3 过程的计算	218	符号说明	226
13.3.1 热、质同时传递时过程的数 学描述	218	参考文献	226

第 14 章 固体干燥 / 227

14.1 概述	227	14.3.2 间歇干燥过程的计算	237
14.1.1 固体去湿方法	227	14.3.3 连续干燥过程一般特性	241
14.1.2 对流干燥流程及经济性	227	14.3.4 干燥过程的物料衡算与热量 衡算	242
14.2 干燥静力学	228	14.3.5 干燥过程的热效率	245
14.2.1 湿空气的状态参数	228	14.3.6 连续干燥过程设备容积的计算 方法	247
14.2.2 湿空气状态的变化过程	231	14.4 干燥器	249
14.2.3 水分在气-固两相间的平衡	233	14.4.1 干燥器的基本要求	249
14.3 干燥速率与干燥过程计算	235	14.4.2 常用对流式干燥器	250
14.3.1 物料在定态空气条件下的 干燥速率	235		

第8章

气体吸收

8.1 概述 >>>

在化学工业中，经常需将气体混合物中的各个组分加以分离，其目的是：

- ① 回收或捕获气体混合物中的有用物质，以制取产品；
- ② 除去工艺气体中的有害成分，使气体净化。

实际过程往往同时兼有净化与回收双重目的。

气体混合物的分离，是根据混合物中各组分间某种物理和化学性质的差异而进行的。根据不同性质上的差异，可开发出不同的分离方法。吸收操作仅为其中之一，它根据混合物各组分在某种溶剂中溶解度的不同而实现分离。

工业吸收过程 现以气体脱硫为例，说明吸收操作的流程。在合成氨生产的造气过程中，半水煤气内含有少量的硫化氢 H_2S 气体，应予以脱除，并分离回收。吸收操作的流程如图 8-1 所示，所用的吸收溶剂为乙醇胺，工业上称此方法为乙醇胺法脱硫。

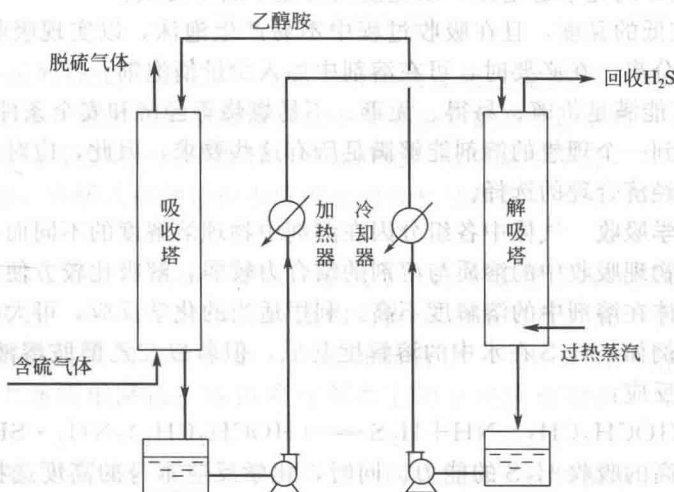


图 8-1 吸收与解吸流程

脱硫的流程包括吸收和解吸两大部分。含硫气体在 $25\sim 40^\circ C$ 下进入吸收塔底部，乙醇胺溶液从塔顶淋下，塔内装有填料以扩大气液接触面积。在气体与液体接触的过程中，气体中的硫化氢溶解于溶液，使离开吸收塔顶的气体硫化氢含量降低至允许值，而溶有较多硫化

氢的液体由吸收塔底排出。为了使乙醇胺溶液能够再次使用,需要将硫化氢与乙醇胺溶液分离,这一过程称为溶剂的再生。解吸是溶剂再生的一种方法,乙醇胺溶液经过加热后送入解吸塔,与上升的过热蒸汽接触,硫化氢从液相解吸至气相。因此,解吸操作是一个与吸收过程相反的操作。硫化氢被解吸后,乙醇胺溶液得到再生,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 选择合适的溶剂,使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的接触,使被分离组分得以自气相转移至液相;
- ③ 溶剂的再生,即脱除溶解于其中的被分离组分以便循环使用。

总之,一个吸收分离过程常常包括吸收和溶剂再生(如解吸)两个组成部分。

溶剂的选择 吸收操作是气液两相之间的接触传质过程,吸收操作的成功与否在很大程度上取决于溶剂的性质,特别是溶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,评价溶剂优劣的主要依据应包括:

① 溶剂应对混合气中被分离组分(下称溶质)有较大的溶解度,或者说溶质的平衡分压要低。这样,处理一定量混合气体所需的溶剂量较少,气体中溶质的极限残余浓度亦可降低;就过程速率而言,溶质平衡分压低,过程推动力大,传质速率快,所需设备的尺寸小。

② 溶剂对混合气体中其他组分的溶解度要小,即溶剂应具有较高的选择性。如果溶剂的选择性不高,它将同时吸收气体混合物中的其他组分,不能实现较为完全的分离。

③ 溶质在溶剂中的溶解度应对温度的变化比较敏感,即不仅在低温下溶解度要大,平衡分压要小,而且随温度升高,溶解度应迅速下降,平衡分压应迅速上升。这样,被吸收的气体容易解吸,溶剂再生方便。

④ 溶剂的蒸气压要低,以减少吸收和再生过程中溶剂的挥发损失。

除上述诸点以外,溶剂还应满足:

⑤ 溶剂应有较好的化学稳定性,以免使用过程中发生变质。

⑥ 溶剂应有较低的黏度,且在吸收过程中不易产生泡沫,以实现吸收塔内良好的气液接触和塔顶的气液分离。在必要时,可在溶剂中加入少量消泡剂。

⑦ 溶剂应尽可能满足价廉、易得、无毒、不易燃烧等经济和安全条件。

实际上很难找到一个理想的溶剂能够满足所有这些要求,因此,应对可供选用的溶剂作全面的评价以作出经济合理的选择。

物理吸收和化学吸收 气体中各组分因在溶剂中物理溶解度的不同而被分离的吸收操作称为物理吸收。在物理吸收中的溶质与溶剂的结合力较弱,解吸比较方便。

但是,一般气体在溶剂中的溶解度不高。利用适当的化学反应,可大幅度地提高溶剂对气体的吸收能力。例如, H_2S 在水中的溶解度甚低,但若以二乙醇胺溶液吸收 H_2S 时,则在液相中发生下列反应:



从而使溶液具有较高的吸收 H_2S 的能力。同时,化学反应本身的高度选择性使吸收操作具有很高的选择性。可见,化学反应使吸收操作的应用范围得以扩展,此种利用化学反应而实现吸收的操作称为化学吸收。

吸收操作的经济性 吸收的操作费用主要包括:

- ① 气、液两相流经吸收设备的能量消耗;
- ② 溶剂的挥发损失和变质损失;

③ 溶剂的再生费用，如解吸操作费。

此三者中尤以再生费用所占的比例最大。

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。溶剂在吸收与解吸设备之间循环，其间的加热与冷却、泄压与加压须消耗较多的能量。如果溶剂的溶解能力差，离开吸收设备的溶剂中溶质浓度低，则所需的溶剂循环量大，再生时的能量消耗也大。同样，若溶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。

若吸收了溶质以后的溶液是过程的产品，此时不再需要溶剂的再生，这种吸收过程自然是最经济的。

吸收过程中气、液两相的接触方式 吸收设备种类很多，但以塔设备最为常见。按气、液两相接触方式可分为级式接触与微分接触两大类。图 8-2 所示为这两类设备中典型的吸收塔示意图。

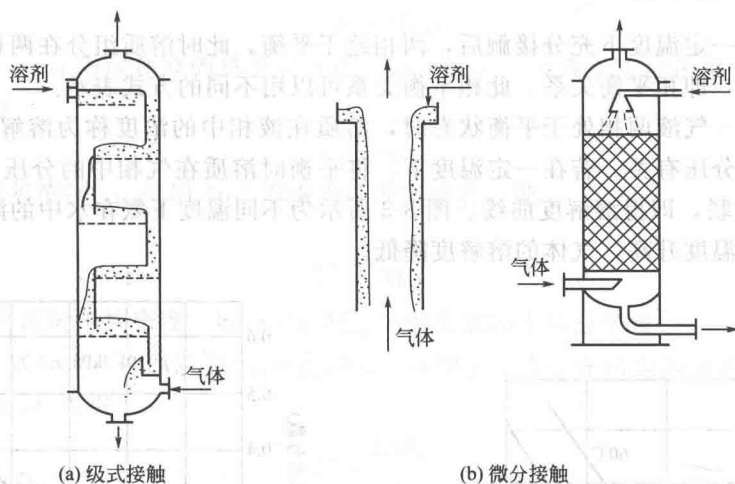


图 8-2 两类吸收设备

在图 8-2(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，在每一板上与溶剂接触，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，其可溶组分的浓度阶跃式地降低；溶剂逐板下降，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仍可不随时间而变，为定态连续过程。

在图 8-2(b) 所示设备中，液体呈膜状沿壁流下，此为湿壁塔或降膜塔。更常见的是在塔内充以填料（参见图 10-50），液体自塔顶均匀淋下并沿填料表面下流，气体通过填料间的空隙上升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；液体浓度则由上而下连续地增高，此既是微分接触吸收设备。

级式与微分接触两类设备不仅用于气体吸收，同样也用于液体精馏、萃取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。

本章所作的基本假定 为便于说明问题，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溶剂，其余组分在溶剂中的溶解度极低而可忽略不计，因而可视为一个惰性组分。

② 溶剂的蒸气压很低, 即不计气体中的溶剂蒸气。

③ 操作在连续、定态的条件下进行。

这样, 在气相中仅包括一个惰性组分和一个可溶组分; 在液相中则包含着可溶组分(溶质)与溶剂。

8.2 气液相平衡 >>>

若将吸收过程与传热过程作比较, 传热过程传递的是热量, 传递的推动力是两流体间的温度差, 过程极限是冷、热流体间温度相等; 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, 过程的极限也不是气液两相浓度相等。

8.2.1 平衡溶解度

气液两相在一定温度下充分接触后, 两相趋于平衡。此时溶质组分在两相中的浓度服从某种确定的关系, 即相平衡关系。此相平衡关系可以用不同的方式表示。

溶解度曲线 气液两相处于平衡状态时, 溶质在液相中的浓度称为溶解度, 它与温度、溶质在气相中的分压有关。若在一定温度下, 将平衡时溶质在气相中的分压 p_e 与液相中的摩尔分数 x 相关联, 即得溶解度曲线。图 8-3 所示为不同温度下氨在水中的溶解度曲线。从此图可以看出, 温度升高, 气体的溶解度降低。

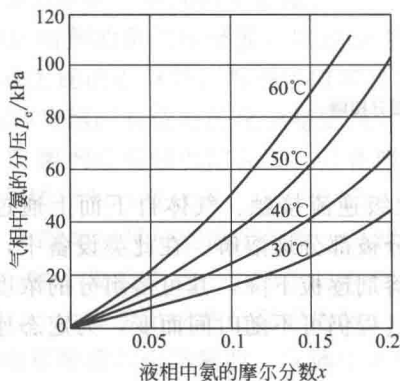


图 8-3 不同温度下氨在水中的平衡溶解度曲线

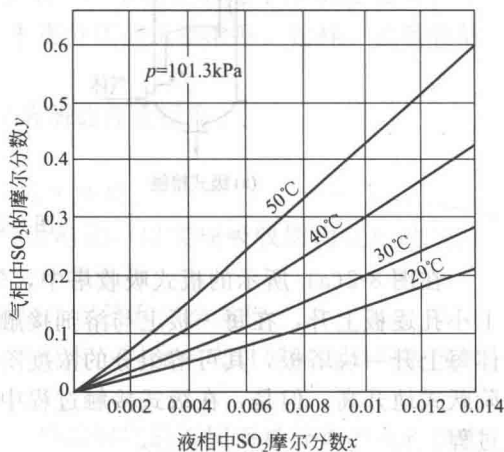


图 8-4 101.3kPa 下 SO_2 在水中的溶解度曲线

溶解度及溶质在气相中的组成也可用其他单位表示。例如, 气相以摩尔分数 y 表示, 液相用摩尔浓度 c (kmol 溶质/ m^3 溶液) 表示。图 8-4 所示为 101.3kPa 下 SO_2 在水中的溶解度曲线, 图中气、液两相中的溶质浓度分别以 y 、 x (摩尔分数) 表示。

在一定温度下, 分压是直接决定溶解度的参数。当总压不太高时 (一般约小于 0.5MPa, 视物系而异), 总压的变化对分压与溶解度之间的关系无影响。但是, 当保持气相中溶质的摩尔分数 y 为定值, 分压正比于总压。因此, 不同总压下 $y \sim x$ 溶解度曲线的位置不同。

以分压表示的溶解度曲线直接反映了相平衡的本质, 便于思考和分析问题; 而以摩尔分数 x 与 y 表示的相平衡关系, 则便于物料衡算及对整个吸收过程进行数学描述。

亨利定律 吸收操作最常用于分离低浓度的气体混合物，因对此吸收操作较为经济。低浓度气体混合物吸收时液相的浓度通常也较低，即常在稀溶液范围内。稀溶液的溶解度曲线通常近似地为一直线，此时溶解度与气相的平衡分压 p_e 之间服从亨利定律，即

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

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

$$p_e = Hc \quad (8-2)$$

$$y_e = mx \quad (8-3)$$

以上三式中，比例系数 E 、 H 、 m 为以不同单位表示的亨利常数， m 又称为相平衡常数。这些常数的数值越小，表明可溶组分的溶解度越大。

比较式(8-1)~式(8-3) 不难看出三个比例常数之间的关系为：

$$m = \frac{E}{p} \quad (8-4)$$

$$E = Hc_M \quad (8-5)$$

式中， p 为总压； c_M 为混合液的总摩尔浓度， kmol/m^3 。溶液中溶质的摩尔浓度 c 与摩尔分数 x 的关系为

$$c = c_M x \quad (8-6)$$

溶液的总摩尔浓度 c_M 可用 1m^3 溶液为基准来计算，即

$$c_M = \frac{\rho_m}{M_m} \quad (8-7)$$

式中， ρ_m 为混合液的平均密度， kg/m^3 ； M_m 为混合液的平均分子量。

对稀溶液，式(8-7) 可近似为 $c_M \approx \rho_s/M_s$ ，其中 ρ_s 、 M_s 分别为溶剂的密度和分子量。将此式代入式(8-5) 可得

$$H \approx \frac{EM_s}{\rho_s} \quad (8-8)$$

常见物系的气液溶解度数据、亨利常数 E 可在有关手册中查到。必须注意，手册中气液两相浓度常使用各种不同的单位，亨利常数的数值与单位也不同。

在较宽的浓度范围内，溶质在两相中浓度的平衡关系可一般地写成某种函数形式

$$y_e = f(x)$$

此式称为相平衡方程。有时在有限的浓度范围内，溶解度曲线也可近似取为直线，但此直线不一定通过原点，与亨利定律有区别。

【例 8-1】 相平衡曲线的求取

在总压为 101.3kPa 和 202.6kPa 下，根据 25°C 的 NH_3 -水的气液数据绘出以摩尔分数表示气、液浓度的相平衡曲线，并计算气相组成 $y=0.01$ （摩尔分数）时，两种不同总压下的平衡液相浓度。

解：（1） 25°C 下 NH_3 -水的气液相平衡数据取自数据手册（见参考文献 [1]），列于附表第 1、第 2 列。 a 为 100g 水中溶解的 NH_3 质量（g），溶液中 NH_3 的摩尔分数 x 为

$$x = \frac{\frac{a}{17}}{\frac{a}{17} + \frac{100}{18}}$$

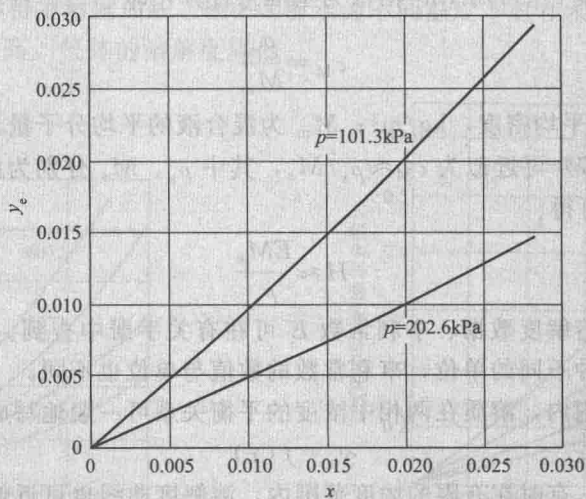
例 8-1 附表 25°C NH₃-水平衡数据

a /(g NH ₃ /100gH ₂ O)	p_e /kPa	液相浓度 x	气相浓度 y_e	
			$p=101.3\text{kPa}$	$p=202.6\text{kPa}$
0.105	0.105	0.00111	0.00104	0.000520
0.244	0.243	0.00258	0.00241	0.00120
0.380	0.385	0.00401	0.00380	0.00190
0.576	0.588	0.00606	0.00580	0.00290
1.02	1.061	0.01068	0.01047	0.00524
1.53	1.587	0.01594	0.01567	0.00784
1.98	2.099	0.02053	0.02072	0.01036
2.75	2.983	0.02829	0.02945	0.01472

按此式将附表第 1 列的溶液浓度换算成摩尔分数 x 列入附表第 3 列。气相浓度

$$y_e = \frac{p_e}{p}$$

在 $p=101.3\text{kPa}$ 及 $p=202.6\text{kPa}$ 下将附表第 2 列 NH₃ 分压 p_e 换算成 y_e 列入第 4、第 5 列。根据气、液平衡浓度 $y_e \sim x$ 作图, 即得 25°C 下 NH₃-水的相平衡曲线, 如图 8-5 所示。

图 8-5 25°C 下 NH₃-水的相平衡曲线

(2) 当混合气中 NH₃ 浓度 $y=0.01$ 时, 可由图 8-5 的相平衡曲线查得液相的平衡浓度为

$$p=101.3\text{kPa} \quad x_e=0.0102$$

$$p=202.6\text{kPa} \quad x_e=0.0203$$

由本例可知, 总压 p 的变化将改变 $y \sim x$ 平衡曲线的位置。对指定气相组成 y , 总压增加使 NH₃ 分压增大, 溶解度 x 也随之增大。

8.2.2 相平衡与吸收过程的关系

过程的方向 设在 101.3kPa、20°C 下稀氨水的相平衡方程为 $y_e=0.94x$, 今使含氨 0.10 (摩尔分数) 的混合气和 $x=0.05$ 的氨水接触 [图 8-6(a)]。因实际气相浓度 y 大于与

实际溶液浓度 x 成平衡的气相浓度 $y_e = 0.047$ ，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。

同样，也可理解为实际液相浓度 x 小于与实际气相浓度 y 成平衡的液相浓度 $x_e = y/m = 0.106$ ，故两相接触时部分氨自气相转入液相。

反之，若以 $y = 0.05$ 的含氨混合气与 $x = 0.1$ 的氨水接触 [图 8-6(b)]，则因 $y < y_e$ 或 $x > x_e$ ，部分氨将由液相转入气相，即发生解吸过程。

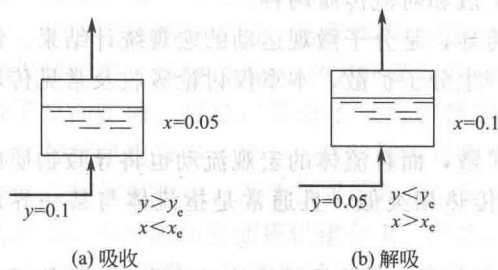


图 8-6 判别过程的方向

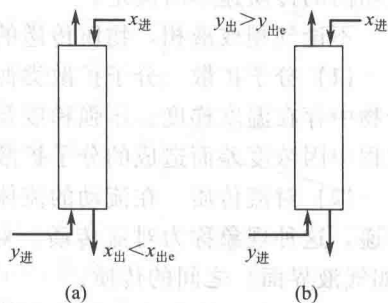


图 8-7 吸收过程的极限

过程的极限 浓度为 $y_{进}$ 的混合气送入某吸收塔的底部，溶剂自塔顶加入作逆流吸收 [图 8-7(a)]。若减少吸收溶剂量，则溶剂在塔底出口的浓度 $x_{出}$ 将增高。但即使在塔很高、吸收溶剂量很少的情况下， $x_{出}$ 也不会无限增大，其极限是气相浓度 $y_{进}$ 的平衡浓度 $x_{出e}$ ，即

$$x_{出max} = x_{出e} = y_{进} / m$$

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 [图 8-7(b)]，出口气体的溶质浓度也不会低于吸收剂入口浓度 $x_{进}$ 的平衡浓度 $y_{出e}$ ，即

$$y_{出min} = y_{出e} = m x_{进}$$

由此可见，相平衡关系限制了吸收溶剂离塔时的最高浓度和气体混合物离塔时的最低浓度。

过程的推动力 平衡是过程的极限，只有不平衡的两相互相接触才会发生气体的吸收或解吸。实际浓度偏离平衡浓度越远，过程的推动力越大，过程的速率也越快。在吸收过程中，通常以实际浓度与平衡浓度的差值来表示吸收的推动力。

图 8-8 所示为吸收塔的某一截面，该处气相溶质浓度为 y ，液相溶质浓度为 x 。在 $y \sim x$ 表示的相平衡图上，该截面的两相实际浓度可用 A 点表示。显然，因相平衡关系的存在，气液两相间的吸收推动力不是 $(y - x)$ ，而是 $(y - y_e)$ 或 $(x_e - x)$ 。 $(y - y_e)$ 称为以气相浓度差表示的吸收推动力， $(x_e - x)$ 则称为以液相浓度差表示的吸收推动力。

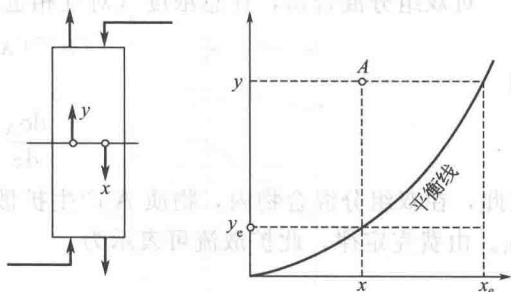


图 8-8 吸收推动力

8.3 扩散和单相传质 >>>

分析化工传递过程时需要解决过程的速率问题。本节将讨论吸收过程的速率。