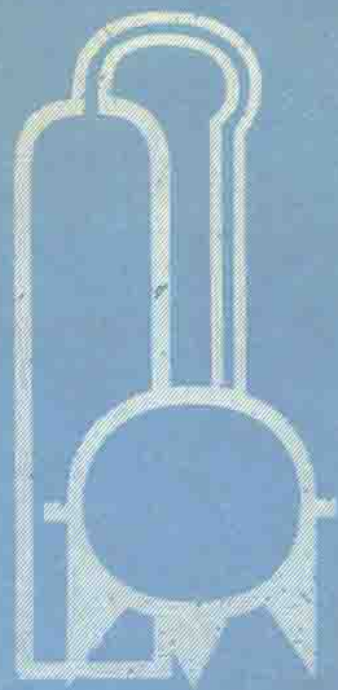


# 气体吸收



(第二版) [苏联] B.M.拉姆 著

---

化学工业出版社

---

# 气 体 吸 收

(第二版)

〔苏联〕B.M.拉姆 著

刘凤志 林肇信 于学舜 译  
席德立 王继宗

化学工业出版社

本书是补充的第二版，共分九章，其中阐述了：吸收过程中的物理化学原理；等温和不等温吸收、挥发性物料和多组分混合物的吸收、化学吸收等的计算方法；表面吸收、膜式吸收、填料吸收、鼓泡吸收、喷雾吸收等设备装置及流程，并介绍了吸收模型和应用电子计算机对某些吸收过程的分析计算，最后一章举例介绍了吸收器的具体计算方法。

参加本书的翻译人员有：刘凤志（第一、二章）、林肇信（第三章）、于学舜（第四章）、席德立（第五章）、王继宗（第六、七、八、九章）。最后由林肇信作了统一整理。

本书可供化学工业部门的广大科技人员阅读，也可供有关大专院校师生参考。

**В. М. РАММ**  
**АБСОРБЦИЯ ГАЗОВ**  
ИЗДАНИЕ ВТОРОЕ ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ  
МОСКВА ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1976

**气 体 吸 收**

（第二版）

刘凤志 林肇信 于学舜 译  
席德立 王继宗

责任编辑：谢丰毅

封面设计：季玉芳

\*

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

\*

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub>印张28字数688千字印数1—3,830

1985年11月北京第2版1985年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3731定价5.40元

## 第一版前言

自《化学工业中的吸收操作》(苏联化学科技图书出版社, 1951)一书问世以来, 气体吸收的理论和实践均有很大的发展, 吸收器的生产能力及其工作强度也有了较大地提高; 实验和运用了很多新型的吸收装置。同时也进行了有关吸收器接触表面传质分析以及流体动力学和其它某些问题的研究。由于建立了一系列规律, 可以应用这些规律去解决工程问题。

但是, 由于吸收过程的复杂性, 上述的研究还不能认为是已经完结。并且所获得的结果尚不够完善, 且常常是矛盾的, 所以在很多情况还不能推荐于实际应用。吸收器的操作分析主要是在小尺寸模型上进行的, 工业规模的研究到目前为止尚很少, 而且一般来说还不够可靠。

因此, 关于吸收器模型化的问题, 即以实验模型所获得的数据, 放大到工业设备的问题还没有得到彻底解决。同时也缺乏对解吸过程和伴有化学反应的吸收过程的研究。

近年来作者对吸收理论和实践作了大量的工作(1963年), 在本书中对此进行了较全面地阐述, 并尽可能作出必要的分析和实际推荐。因为《化学工业中的吸收操作》一书的资料已相当陈旧, 因此这次几乎完全重新编写。

## 第二版前言

第二版主要作了如下的修改和补充。

根据近年来的情况补充了: 液流的分布和返混; 各种设备中相接触面积的计算, 以及某些有发展前途的装置, 如转动填料吸收器和高速紊流喷射吸收器。比前一版更详尽地讨论了振动与脉动对传质的影响, 以及相界面上的物质传递。书中的例题数也有所增加。

为了避免由于上述补充而使本书过多地增加篇幅, 删去了有关实际系统平衡的知识和吸收装置的操作控制等章节。这些问题应当是某些专著的课题。此外, 还删除陈旧过时的材料, 增加了新的内容, 修改了发现的印刷错误, 并根据学者和读者所提出的意见作了一定地修改和补充。

# 目 录

## 第一版前言

## 第二版前言

<b>第一章 总论</b> .....	1
第一节 绪言.....	1
第二节 相组成的表示法.....	3
第三节 气-液系统的平衡.....	7
一、相平衡常数.....	7
二、相间的热力学平衡.....	8
三、物理吸收时的相间平衡.....	10
四、被溶解的气体在溶液中的变化对平衡的影响.....	14
第四节 物料和热量平衡.....	16
一、非挥发性吸收剂在吸收操作中的物料平衡.....	16
二、挥发性吸收剂在吸收操作中的物料平衡.....	20
三、吸收操作中的热量平衡.....	21
第五节 单相传质和传质方程.....	25
一、传质分系数.....	26
二、传质系数.....	28
三、平均推动力和传质单元数.....	31
第六节 传质单元数的计算方法.....	34
参考文献.....	40
<b>第二章 吸收动力学</b> .....	41
第一节 物理吸收动力学.....	41
一、气相和液相中的扩散.....	41
二、质量传递的模型机理.....	48
三、相似理论用于单相传质过程.....	52
四、传质和摩擦间的相似(流体动力相似).....	53
第二节 各种因素对传质分系数和传质系数的影响.....	55
一、气体和液体物理性质的影响.....	55
二、物理因素的影响.....	58
三、组分浓度的影响.....	59
四、传质方向的影响.....	60
五、振动和脉动的影响.....	60
六、相界面的质量传递.....	63

七、相阻力的加和性	68
第三节 伴有化学反应的吸收动力学	69
一、液相中的化学反应	69
二、气相中的化学反应	80
第四节 流体的分布和返混	82
一、流体停留时的分布	83
二、流体结构模型	84
第五节 吸收动力学的实验研究	87
一、实验室的研究方法	88
二、用传质系数的实验值确定传质分系数	94
三、液流结构特性参数的确定	97
四、相接触面积的确定	98
第六节 吸收设备模型试验	101
参考文献	103
<b>第三章 吸收过程的计算</b>	<b>109</b>
第一节 理想气液流结构模型的吸收器计算	109
一、吸收器的工作效率	109
二、连续接触吸收器的计算	111
三、梯级接触吸收器的计算	121
四、吸收剂的单位用量	127
第二节 考虑返混和液体分布的吸收器计算	131
一、气液流结构对吸收效率的影响	131
二、横向不均匀的影响	139
三、气液流结构对梯级吸收器操作的影响	140
第三节 放热吸收的计算	141
一、有热量导出的吸收	141
二、无热量导出的吸收	148
三、用计算机计算吸收过程	154
第四节 多组分混合物的吸收计算	156
一、选择性吸收	156
二、混合物的几种组分吸收	160
第五节 伴有化学反应的吸收计算	167
一、在液相中的化学反应	167
二、在气相中的化学反应	175
第六节 解吸的计算(吸收剂的再生)	178
一、解吸的物料平衡	178
二、液体减压解吸	179
三、在惰性气流中的解吸	181
四、加热解吸	182

第七节 吸收器的静力学和动力学特性	192
一、吸收器的静力学特性	192
二、吸收器的动力学特性	194
三、液体循环吸收器的特性	200
四、梯级接触吸收器的特性	202
五、考虑液流返混和分布的吸收器特性	205
参考文献	205
<b>第四章 表面吸收器</b>	<b>208</b>
第一节 表面吸收器的结构	208
一、水平液面的表面吸收器	208
二、液膜吸收器	209
三、填料吸收器	211
四、机械液膜吸收器	219
第二节 表面吸收器的流体力学	221
一、液体单相流动	221
二、气体运动和气液双相运动	223
三、持液量	227
四、流体阻力	230
五、拦液和液泛	239
六、气液流的分布和返混	243
七、雾沫夹带	250
八、润湿表面和活性表面	252
第三节 表面吸收器中的传质和传热过程	261
一、气相中的传质过程	261
二、液相中的传质过程	279
三、列管液膜吸收器中的传热	278
第四节 表面吸收器的设计	279
一、液膜吸收器的设计	279
二、填料吸收器的设计	280
参考文献	284
<b>第五章 鼓泡式吸收器</b>	<b>291</b>
第一节 鼓泡式吸收器的结构	291
一、连续鼓泡层吸收器	291
二、板式吸收器	293
三、活动填料吸收器(湍球塔)	299
四、液体机械搅拌吸收器	300
第二节 鼓泡吸收器的流体力学	301
一、鼓泡状态	301
二、鼓泡层的结构	303

三、塔板的流体阻力	307
四、各类鼓泡吸收器的流体力学	308
五、鼓泡吸收器中的混合现象	330
六、雾沫夹带	335
七、鼓泡时的两相接触表面积	338
第三节 鼓泡吸收器中的传质和传热过程	343
一、气相中的传质过程	344
二、液相中的传质过程	347
三、鼓泡层中的传热过程	353
第四节 鼓泡吸收塔的设计	355
参考文献	362
<b>第六章 喷洒式吸收器</b>	370
第一节 喷洒式吸收器的结构	370
一、空心喷洒吸收器	370
二、高气速并流式喷洒吸收器	373
三、机械喷洒吸收器	376
第二节 喷洒式吸收器的流体力学	380
一、喷洒式吸收器内液滴的运动	380
二、阻力降	383
三、雾沫夹带	388
四、两相接触表面	388
第三节 喷洒式吸收器中的传质过程	389
一、气相中的单相传质过程	390
二、液相中的单相传质过程	395
第四节 空心喷洒吸收器的设计	397
参考文献	398
<b>第七章 各种吸收设备的比较</b>	402
第一节 实现吸收过程的条件	402
第二节 吸收器类型的选择	406
参考文献	407
<b>第八章 吸收装置</b>	408
第一节 吸收装置流程	408
一、吸收剂仅使用一次的流程 (组分不解吸)	408
二、有组分解吸的流程	410
三、特殊流程	413
第二节 对工业吸收剂的要求	415
第三节 吸收设备的自动调节	416
参考文献	417
<b>第九章 吸收器计算举例</b>	418
第一节 等温吸收的计算 (水吸收 $\text{CO}_2$ )	418



第二节	连续除热吸收过程的计算 (用水吸收氨)	422
第三节	分级除热吸收过程的计算 (硫酸吸收 $\text{SO}_3$ )	427
第四节	使用挥发性吸收剂时绝热吸收过程的计算 (用水吸收 $\text{HCl}$ )	431
第五节	多组分吸收过程的计算	434
	参考文献	437
<b>符号表</b>		438

# 第一章 总 论

## 第一节 绪 言

用液体吸收剂吸收气体的过程叫做吸收。而此气体是定量地溶解于该液体吸收剂中。反之，被溶解的气体从溶液中释放出来的过程称为解吸。

参与吸收过程（吸收，解吸）有两种相，即液相和气相，并进行从气相到液相（吸收时）或相反，从液相到气相（解吸时）的物质传递。因此，吸收过程是传质过程的一种形式。

在实际吸收中，大多数不是处理单一气体而是气体混合物，其组成部分（一种或几种）能明显地被已给定的吸收剂所吸收。这些组成部分叫做被吸收组分或简称组分，而没有被吸收的组成部分则称为惰性气体。

液相是由吸收剂和已被吸收的组分所组成。在多数情况下，吸收剂是指含有能与被吸收组分进行化学反应的活性组分的溶液，同时，我们把吸收剂中能够溶解溶性组分的物质叫做溶剂。

惰性气体及吸收剂各为在气相和液相中组分的载体。在物理吸收时（见后述）惰性气体和吸收剂是不消耗的，并且不参与组分从一相到另一相的传递过程。在化学吸收时（见后述），吸收剂和吸收组分能够相互发生化学作用。

吸收过程的进行具有静力学和动力学的特性。

吸收静力学 即液相与气相间的平衡，这种平衡状态是在两相间经过极长时间的接触后才能建立。相间的平衡是由吸收组分和吸收剂的热力学性质所决定的，并与其中一相的组成、温度及压力有关。

吸收动力学 即质量交换过程的速度，它取决于过程的推动力（即系统与平衡状态的偏离程度）、吸收剂、组分和惰性气体的性质，以及两相间的接触方式（吸收设备的结构和它在工作时的流体动力学状态）。在吸收设备中，推动力通常是沿着设备的长度而变化，并取决于两相相互运动的特征（逆流，并流、错流等）。同时也可以实现连续接触和逐级接触。在连续接触吸收器中，相运动的特性沿设备的长度方向上是不变化的，而推动力的变化是连续的。逐级接触吸收器是沿着气体和液体运动方向，由几级吸收过程而组成的。而物质从一级传递到另一级时，推动力发生突跃的变化（见121页）。

吸收可分为物理吸收和化学吸收。在物理吸收时，气体的溶解不伴随有化学反应（或至少是这个反应对过程无明显的影响）。在该种情况下，溶液面上在某种程度上存在有较大的组分压力，而且吸收最后只能进行到气相中的组分压力略高于组分在溶液面上的平衡压力为止。从气相中充分提取被吸收组分时只能在逆流下把不含组分的纯吸收剂加入吸收器中。

在化学吸收时（吸收伴随有化学反应），被吸收的组分在液相中是以化合物状态结合在一起。在不可逆反应时，溶液面上的组分平衡分压极小，但也可充分吸收；在可逆反应时，溶液上方存在有明显的组分压力，但比在物理吸收时小。

工业上进行的吸收也可进行解吸或不再解吸，如果不进行解吸则吸收剂只使用一次。这时，吸收的结果是得到成品、半成品，或者吸收是为了气体的卫生净化，则废液（消毒后）就排放至污水道。

有解吸的吸收，吸收剂能够多次使用并可将被吸收的组分分离成纯组分。吸收后的溶液即送往解吸器，在解吸器中进行组分的释放，而被再生的（释放后的组分）溶液重新去吸收。在这样流程中（循环过程）如不考虑它的某些损失，吸收剂是不消耗的，总是沿着吸收器-解吸器-吸收器的系统循环。

在某些情况下（当有便宜的吸收剂时），可放弃在解吸过程中吸收剂的多次应用。同时把解吸器中被再生的吸收剂排放至污水道中，而向吸收器加入新鲜的吸收剂。

对解吸有利的条件却不利于吸收。为使解吸顺利进行，溶液面上应有明显的组分压力，以便使它易于向气相释放。在吸收伴随不可逆化学反应时，吸收剂不能用解吸方法再生，可用化学方法进行再生。

吸收过程在化学和相类似的工业部门中的应用极为广泛。现将这些部门中的一些应用介绍如下：

**1. 用液体吸收气体的方法以获得成品** 例如：在硫酸生产中 $\text{SO}_2$ 的吸收；吸收 $\text{HCl}$ 以制得盐酸；用水或用碱溶液吸收氮氧化物生产硝酸或硝酸盐，这时，吸收后就不再进行解吸了。

**2. 为分出一种或几种有用组分的气体混合物的分离** 此时所用的吸收剂对需要提取组分的吸收能力应尽可能大，而对应气体混合物中的其它组分的吸收能力则应尽可能小（也就是有选择性的吸收或选择吸收。此时在循环过程中往往把吸收和解吸结合起来。可作为例子的有：从焦炉气中吸收苯；从裂化气或天然气的高温裂解气中吸收乙炔；从乙醇催化裂解气中吸收丁二烯等等。

**3. 除去有害杂质的气体净化** 这样的净化首先是为了除去在气体继续加工时所不允许有的杂质（例如：从石油气和焦炉气中除去 $\text{H}_2\text{S}$ 的净化；用于合成氨的氮氢混合气，除去 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CO}$ 的净化；在接触法生产硫酸中二氧化硫的干燥等）。除此之外，还有释放于大气中的废气的卫生净化（例如：烟道气除 $\text{SO}_2$ 的净化；液氯冷凝后的废气除去氯气的净化；除去在生产矿物肥料时所分解出的气体氟化物的净化）等。

在上述情况下，取出的组分通常是可利用的，因此，可利用解吸方法把组分分出或将溶液再进行适当的加工。有时，如取出的组分量很少而吸收剂又不贵，则吸收后的溶液可直接排放于污水道。

**4. 从气体混合物中回收有价值的组分** 为了防止有价值组分的损失以及从卫生考虑，例如，易挥发性溶剂（醇、酮、醚等）的回收。

应当指出，对于气体混合物的分离、气体的净化和回收有价值的组分，除用吸收方法外还可采用其它方法：如吸附，深度冷冻方法等。选择哪一种方法要由技术经济观点来确定。通常当提取的组分不要求很完全时，吸收是最好的方法。

在吸收过程中，质量交换是在两相接触表面上进行的。因此，吸收设备应具有较大的气液接触表面，按吸收表面的形成方式，吸收设备可分下列几类：

(1) 表面吸收器 吸收器中两相间的接触面是静止液面（表面吸收器本身的液面）或流动的液膜表面（膜式吸收器）。属于这一类的有填料吸收器和机械膜式吸收器（见219页），在填料吸收器中，液体是沿着吸收器中不同形式的填料（圆环，块状材料等）表面向

下流动。对于表面式吸收器的接触表面而言，在一定程度上是取决于吸收器元件的几何表面（如填料），不过在多数情况下它们表面是不相等的。

（2）鼓泡吸收器 在这种吸收器中，接触表面是随气流而扩展。在液体中呈小气泡和喷射状态分布。这样的气体运动（鼓泡）是与其通过充满液体的设备（连续的鼓泡）或通过具有不同形式塔板的塔来实现。在充填填料的吸收器中，也可看到气体和液体相互作用的特征。这一类吸收器也包括以机械搅拌混合液体的鼓泡吸收器。在鼓泡吸收器中，接触表面是由流体动力状态（气体和液体的流量）所决定的。

（3）喷洒吸收器 喷洒吸收器中的接触表面是在气相介质中喷洒细小液滴的方法而形成的。接触表面取决于流体动力学状态（液体流量）。这一类的吸收器有：吸收器中液体的喷洒是用喷雾器（喷洒或空心的吸收器）；用高速气体运动流的高速并流喷洒吸收器；或用旋转机械装置的机械喷洒吸收器。

上述吸收设备的分类是有条件的，因为主要不是反映设备的结构，而是反映接触表面的性质。同一种形式的设备取决于它的工作条件，因此，它可以表现出不同的类型。例如：填料吸收器既可以工作在膜式状态也可以工作在鼓泡状态。在鼓泡塔板的吸收设备中，当进行大量的液体喷洒和有很大的接触表面的情况下，基本上可形成液滴。

在这些不同型的设备中，现在最通用的是填料及鼓泡塔板吸收器。当选择吸收器型式时，应当根据每个具体情况，根据过程进行的物理化学条件，同时还要考虑技术经济因素。

根据给定的工作条件（生产能力，要求组分的分离程度等），吸收器的主要尺寸（如直径和高度）可用计算方法来确定。计算时必须按照过程的静力学和动力学的数据。静力学数据可由参考书的表中查得，或借助于热力学参数进行计算，或由实验方法来确定。动力学的的数据主要取决于设备的型式和它的工作状态。在同样条件下引用实验结果是最可靠的。在缺乏一系列相似的数据条件下，而不得不采用计算或经验的方法。

现在还不能用计算方法或是根据实验室的实验和模拟实验的方法十分精确地确定传质系数，但对某些型的设备，用计算或比较简单的实验可以求得足够精确的传质系数。

## 第二节 相组成的表示法

气相和液相的组成，可以用摩尔或质量的比例来表示。最常用的组成表示法如下：

1. 用体积浓度表示组成即以相的每单位体积内所含组分的千摩尔数或千克数表示。体积浓度  $C$ （或  $\bar{C}$ ）的计量单位为  $[\text{kmol}/\text{m}^3$  或  $(\text{kg}/\text{m}^3)]$ 。在实验室实际应用的体积浓度用  $[\text{mol}/\text{l}]$  或  $[\text{g}/\text{l}]$ ；用  $[\text{mol}/\text{l}]$  或  $[\text{g}/\text{l}]$  表示的浓度和用  $[\text{kmol}/\text{m}^3]$  或  $[\text{kg}/\text{m}^3]$  所表示的浓度数值相等。

2. 用组分的摩尔（或质量）分数表示组成，即相中组分量与该相的总物质量之比。对气相用  $y$ （或  $\bar{y}$ ），对液相用  $x$ （或  $\bar{x}$ ）并以摩尔（或质量）分数来表示其组成。

3. 在有载体的系统中，组成可用相对浓度即以组分的千摩尔数（或千克数）与载体的千摩尔数（或千克数）之比来表示，我们在气相中用  $Y$ （或  $\bar{Y}$ ），在液相中用  $X$ （或  $\bar{X}$ ）的符号，并以摩尔（或质量）浓度来表示组成。在某些情况下，此种浓度表示法要比其它方法方便，因为在吸收过程中，载体的量是保持不变的（参见17页）。

气相组成常用分压表示。令  $P$  为气体混合物的总压；而以  $y$  为组分的摩尔分数，则该组分的分压为：

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

而惰性气体的分压（当混合物中只含一种组分时）则为：

$$p_0 = P(1 - y) \quad (1-2)$$

对于理想气体，摩尔分数就等于体积分数；组分的摩尔分数  $y$  与它的体积浓度  $C$  之间的关系可用下式表示：

$$y = \frac{CRT}{P} \quad (1-3)$$

式中  $P$ ——总压力，kPa。

表1-1和表1-2给出，气相和液相组成的各种表示方法之间的关系。其中  $M_K$ ——组分的摩尔质量； $M_r$ 和 $M_*$ ——气相和液相的平均摩尔质量； $M_{or}$ 和 $M_{o*}$ ——在气相和液相中载体的摩尔质量； $\rho_*$ ——液相密度[kg/m<sup>3</sup>]。

相的平均摩尔质量可用下式进行换算

$$\begin{aligned} M_r &= M_{or} - \frac{RT}{P} \sum (M_{or} - M_K)C \\ &= \sum M_K y + M_{or} (1 - \sum y) = \frac{1}{\sum \frac{\bar{y}}{M_K} + \frac{1 - \sum \bar{y}}{M_{or}}} \\ &= \frac{M_{or} + \sum M_K Y}{1 + \sum Y} = \frac{1 + \sum \bar{Y}}{\frac{1}{M_{or}} + \sum \frac{Y}{M_K}} \\ &= M_{or} \left[ 1 - \frac{RT}{P} \left( \sum \frac{\bar{C}}{M_K} - \frac{\sum \bar{C}}{M_{or}} \right) \right] = \frac{1}{P} \sum M_K p + M_{or} \left( 1 - \frac{\sum p}{P} \right) \quad (1-4) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} M_* &= \frac{\rho_* M_{o*}}{\rho_* + \sum (M_{o*} - M_K)C} = \sum M_K X + M_{o*} (1 - \sum X) \\ &= \frac{1}{\sum \frac{\bar{x}}{M_K} + \frac{1 - \sum \bar{x}}{M_{o*}}} = \frac{M_{o*} + \sum M_K X}{1 + \sum X} \\ &= \frac{1 + \sum \bar{X}}{\frac{1}{M_{o*}} + \sum \frac{X}{M_K}} = \frac{\rho_*}{\sum \frac{C}{M_K} + \frac{\rho_* - \sum C}{M_{o*}}} \quad (1-5) \end{aligned}$$

表1-1和表1-2中列出的关系既可用于二元系统也可用于多元系统。其中的加和符号  $\Sigma$  是表示不包括载体的组分的总和。对二元系统含有加和符号  $\Sigma$  的项 ( $\Sigma Y$ ,  $\Sigma X$ 等) 可以

省去  $\Sigma$  符号，例如  $y = \frac{Y}{1 + \Sigma Y}$  对二元系统则是  $y = \frac{Y}{1 + Y}$ 。

相对浓度所表示的数值比摩尔分数（或质量分数）表示的大。当组分的含量不大时（当  $y < 0.03$  或  $x < 0.03$  时），用  $y \approx Y$ 、 $\bar{y} \approx \bar{Y}$ 、 $x \approx X$ 、 $\bar{x} \approx \bar{X}$  进行计算已足够精确。

以下对气相组成将用摩尔分数 ( $y$ ) 或分压 ( $p$ ) 来表示，这种表示方法与体积浓度表示法相比的优点是  $y$  和  $p$  不随气体温度变化而改变。液相的组成将以摩尔分数 ( $x$ ) 或

表 1-1 气体组成各种表示方法之间的关系

	C	$\bar{C}$	y	$\bar{y}$	p	Y	$\bar{Y}$
C	—	$\frac{\bar{C}}{M_K}$	$\frac{Py}{RT}$	$\frac{P}{RT} \cdot \frac{M_r \bar{y}}{M_K}$	$\frac{p}{RT}$	$\frac{P}{RT} \cdot \frac{Y}{1+\Sigma Y}$	$\frac{P}{RT} \times$ $\times \frac{M_r Y}{M_K(1+\Sigma \bar{Y})}$
$\bar{C}$	$M_K C$	—	$\frac{PM_K y}{RT}$	$\frac{P}{RT} M_r \bar{y}$	$\frac{M_K p}{RT}$	$\frac{P}{RT} \cdot \frac{M_K Y}{1+\Sigma Y}$	$\frac{P}{RT} \cdot \frac{M_r \bar{Y}}{1+\Sigma \bar{Y}}$
y	$\frac{CRT}{P}$	$\frac{\bar{C}RT}{PM_K}$	—	$\frac{M_r \bar{y}}{M_K}$	$\frac{p}{P}$	$\frac{y}{1+\Sigma Y}$	$\frac{M_r \bar{Y}}{M_K(1+\Sigma \bar{Y})}$
$\bar{y}$	$\frac{RTM_K C}{PM_r}$	$\frac{\bar{C}RT}{PM_r}$	$\frac{M_K y}{M_r}$	—	$\frac{M_K p}{M_r P}$	$\frac{M_K Y}{M_{or} + \Sigma M_K Y}$	$\frac{\bar{Y}}{1+\Sigma \bar{Y}}$
p	CRT	$\frac{\bar{C}RT}{M_K}$	Py	$\frac{M_r P \bar{y}}{M_K}$	—	$\frac{PY}{1+\Sigma Y}$	$\frac{PM_r \bar{Y}}{M_K(1+\Sigma \bar{Y})}$
Y	$\frac{C}{\frac{P}{RT} - \Sigma C}$	$\frac{\bar{C}}{\frac{P}{RT} M_K - \Sigma \bar{C}}$	$\frac{y}{1+\Sigma y}$	$\frac{M_{or}}{M_r} \times$ $\times \frac{\bar{y}}{1-\Sigma \bar{y}}$	$\frac{p}{P-\Sigma p}$	—	$\frac{M_{or}}{M_K} \bar{Y}$
$\bar{Y}$	$\frac{C}{\frac{P}{RT} \frac{M_r}{M_K} - \Sigma C}$	$\frac{\bar{C}}{\frac{P}{RT} M_r - \Sigma \bar{C}}$	$\frac{M_K}{M_{or}} \times$ $\times \frac{y}{1-\Sigma y}$	$\frac{\bar{y}}{1-\Sigma \bar{y}}$	$\frac{M_K}{M_{or}} \times$ $\times \frac{p}{P-\Sigma p}$	$\frac{M_K}{M_{or}} Y$	—

表 1-2 液体组成各种表示方法之间的关系

	C	$\bar{C}$	x	$\bar{x}$	X	$\bar{X}$
C	—	$\frac{\bar{C}}{M_K}$	$\frac{\rho_* x}{M_*}$	$\frac{\rho_* \bar{x}}{M_K}$	$\frac{\rho_*}{M_*} \frac{X}{1+\Sigma X}$	$\frac{\rho_*}{M_*} \cdot \frac{\bar{X}}{1+\Sigma \bar{X}}$
$\bar{C}$	$M_K C$	—	$\frac{\rho_* M_K X}{M_*}$	$\rho_* \bar{x}$	$\frac{\rho_*}{M_*} \frac{M_K X}{1+\Sigma X}$	$\frac{\rho_* \bar{Y}}{1+\Sigma \bar{X}}$
x	$\frac{M_* C}{\rho_*}$	$\frac{M_* \bar{C}}{\rho_* M_K}$	—	$\frac{M_* x}{M_K}$	$\frac{X}{1+\Sigma X}$	$\frac{M_* \bar{X}}{M_K(1-\Sigma \bar{X})}$
$\bar{x}$	$\frac{M_K C}{\rho_*}$	$\frac{\bar{C}}{\rho_*}$	$\frac{M_K x}{M_*}$	—	$\frac{M_K X}{M_* (1+\Sigma X)}$	$\frac{\bar{X}}{1+\Sigma \bar{X}}$
X	$\frac{M_{or} C}{\rho_* - \Sigma M_K C}$	$\frac{M_{or} \bar{C}}{M_K (\rho_* - \Sigma \bar{C})}$	$\frac{x}{1-\Sigma x}$	$\frac{M_{or}}{M_K} \times$ $\times \frac{\bar{x}}{1-\Sigma \bar{x}}$	—	$\frac{M_{or}}{M_K} \bar{X}$
$\bar{X}$	$\frac{M_r C}{\rho_* - \Sigma M_K C}$	$\frac{\bar{C}}{\rho_* - \Sigma \bar{C}}$	$\frac{M_K}{M_{or}} \times$ $\times \frac{x}{1-\Sigma x}$	$\frac{\bar{x}}{1-\Sigma \bar{x}}$	$\frac{M_K}{M_{or}} X$	—

体积浓度 (C) 表示; 由于表示液相组成的质量分数 ( $\bar{x}$ ) 在实际上被广泛应用, 所以在某些情况下也还应用这一方法。相对浓度 (X和Y) 在做物料衡算和当组分浓度很低时才采用, 这时相对浓度和摩尔分数实际上可看作相等。

例1-1 在温度  $T=300\text{K}$ , 压力  $P=1.5 \times 10^2 \text{kPa}$  时,  $\text{NH}_3$  在空气中的体积浓度  $\bar{C}=0.12 \text{kg/m}^3$   $\text{NH}_3$  含量用其它数值表示见表1-1所示。

解 摩尔质量:  $M_K=17(\text{NH}_3)$ ;

$M_{or}=29$  (空气), 气体混合物的平均摩尔质量按 (1-4) 式确定:

$$M_r = M_{or} \left[ 1 - \frac{RT}{P} \left( \frac{C}{M_K} - \frac{C}{M_{or}} \right) \right]$$

$$= 29 \left[ 1 - \frac{8.31 \cdot 300}{1.5 \cdot 10^2} \cdot 0.12 \left( \frac{1}{17} - \frac{1}{29} \right) \right] = 27.6$$

按表1-1得

$$C = \frac{\bar{C}}{M_K} = \frac{0.12}{17} \approx 0.0071 \text{kmol/m}^3$$

$$y = \frac{\bar{C}RT}{PM_K} = \frac{0.12 \cdot 8.31 \cdot 300}{1.5 \cdot 10^2 \cdot 17} = 0.117$$

$$\bar{y} = \frac{\bar{C}RT}{PM_r} = \frac{0.12 \cdot 8.31 \cdot 300}{1.5 \cdot 10^2 \cdot 27.6} = 0.0722$$

$$p = \frac{\bar{C}RT}{M_K} = \frac{0.12 \cdot 8.31 \cdot 300}{17} = 0.176 \times 10^2 \text{kPa}$$

$$Y = \frac{\bar{C}}{\frac{P}{RT} M_K - \bar{C}} = \frac{0.12}{\frac{1.5 \times 10^2 \cdot 17}{8.31 \cdot 300} - 0.12} = 0.133$$

例1-2 吸收  $\text{H}_2\text{S}$  后的碳酸钾溶液浓度为  $\bar{C}_{\text{K}_2\text{CO}_3}=200 \text{kg/m}^3$ ;  $\bar{C}_{\text{H}_2\text{S}}=15 \text{kg/m}^3$  (不考虑组分间的反应); 溶剂是水; 溶液的密度  $\rho_{\ast}=1200 \text{kg/m}^3$ , 用摩尔分数表示溶液组成。

解 摩尔质量:  $M_{\text{K}_2\text{CO}_3}=138$ ,  $M_{\text{H}_2\text{S}}=34$ ,  $M_{\text{O}_\ast}=18$  (水), 溶液平均摩尔质量用式(1-5)得:

$$M_{\ast} = \frac{\rho_{\ast}}{\sum \frac{C}{M_{\ast}} + \frac{\rho_{\ast} - \sum C}{M_{\text{O}_\ast}}}$$

$$= \frac{1200}{\left( \frac{200}{138} + \frac{15}{34} \right) + \frac{1200 - (200 + 15)}{18}} = 21.2$$

按表1-2得:

$$x_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{M_{\ast} \bar{C}_{\text{H}_2\text{S}}}{\rho_{\ast} M_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{21.2 \cdot 15}{1200 \cdot 34} = 0.0078$$

$$x_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\ast} \bar{C}_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{\rho_{\ast} M_{\text{K}_2\text{CO}_3}} = \frac{21.2 \cdot 200}{1200 \cdot 138} = 0.0256$$

### 第三节 气-液系统的平衡

#### 一、相平衡常数

液体中含有气体的溶液在液体上方同时存在有气体。因此，在溶液中气体的含量不仅与气体和液体的种类有关，也与压力、温度和气相组成有关。在平衡状态下，在两相中气体的浓度间可建立某种比例关系，此关系以相平衡常数（分布系数） $m$ 表示。此平衡常数 $m$ 等于在气相中的气体浓度与气体在液相中的浓度之比。

常数 $m$ 与选取浓度的单位有关，它可呈现不同数值。为了标志出浓度单位我们把该常数用两种下角标来表示。其一是气相浓度的单位，其二是液相浓度单位，例如， $m_{yx}$ 值的意义是气相的浓度用摩尔分数 $y$ 表示，而液体的浓度用摩尔分数 $x$ 表示。如果，两相的浓度用 $C$ 值( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )或 $\bar{C}$  ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )来表示，则我们将可用一个下角标。即可写成 $m_c$ 或 $m_{\bar{c}}$ 。

因此，可写成： $m_c = \frac{C_g}{C_l}$ ； $m_{yx} = \frac{y^*}{x}$ ； $m_{px} = \frac{p^*}{x}$ ； $m_{pc} = \frac{p^*}{C}$ ； $m_{p\bar{c}} = \frac{p^*}{\bar{C}}$ 等等。有星号者是相应与液体平衡时的气体浓度。

如果气体和液体的浓度用同一单位来量度，则相平衡常数（如 $m_c$ ， $m_{yx}$ 及其它）是无因次的，如果，气体和液体的浓度采用不同因次的单位，则相平衡常数是有因次的。例如，常数 $m_{px}$ 的计量单位用Pa（或者是非公制单位bar、atm、mmHg）；则常数 $m_{pc}$ 是用 $\text{m}^3\text{Pa}/\text{kmol}$ ；常数 $m_{p\bar{c}}$ 用 $\text{m}^3\text{Pa}/\text{kg}$ 。有时也用平衡常数 $m_{pc}$ 和 $m_{p\bar{c}}$ 的倒数作为平衡常数，并以 $\text{kmol}/\text{m}^3\text{Pa}$ 和 $\text{kg}/\text{m}^3\text{Pa}$ 来表示。

表1-3给出了各种形式的平衡常数之间的关系（在4、5页已指出习惯用的符号），由于常数 $m_{\bar{c}}$ 的数值等于常数 $m_c$ ，因而，在表中不再给出 $m_{\bar{c}}$ 。

表 1-3 用不同方法表示相组成的相平衡常数之间的关系

数 值	$m_c$	$m_{yx}$	$m_{px}$	$m_{pc}$	$m_{p\bar{c}}$
$m_c$	—	$m_{yx} \frac{M_{*}}{\rho_{*}} \cdot \frac{P}{RT}$	$m_{px} \frac{M_{*}}{\rho_{*}RT}$	$\frac{m_{pc}C}{RT}$	$m_{p\bar{c}} \frac{M_K}{RT}$
$m_{yx}$	$m_c \frac{\rho_{*}}{M_{*}} \cdot \frac{RT}{P}$	—	$\frac{m_{px}}{P}$	$m_{pc} \frac{\rho_{*}}{PM_{*}}$	$m_{p\bar{c}} \frac{\rho_{*}M_K}{\rho M_{*}}$
$m_{px}$	$m_c \frac{\rho_{*}}{M_{*}} RT$	$m_{yx}P$	—	$m_{pc} \frac{\rho_{*}}{M_{*}}$	$m_{p\bar{c}} \frac{\rho_{*}M_K}{M_{*}}$
$m_{pc}$	$m_cRT$	$m_{yx}P \frac{M_{*}}{\rho_{*}}$	$m_{px} \frac{M_{*}}{\rho_{*}}$	—	$m_{p\bar{c}} M_K$
$m_{p\bar{c}}$	$m_c \frac{RT}{M_K}$	$m_{yx} \frac{\rho M_{*}}{\rho_{*}M_K}$	$m_{px} \frac{M_{*}}{\rho_{*}M_K}$	$\frac{m_{pc}}{M_K}$	—

对于组成和传质分系数的单位，要符合于所采用的单位制。以下主要应用相平衡常数 $m_{yx}$ 和 $m_c$ 。

在一般情况下，相平衡常数与压力 $P$ ，温度 $T$ 和液体的浓度 $x$ 有关，即：

$$m_{yx} = f(P, T, x)$$

在某些情况下，该函数可根据液体中的气体热力学性质计算，但在多数情况下是以经验方法来求得。



例1-3 试计算氨-水-空气系统, 当温度为20°C, 压力 $P=0.98 \cdot 10^2 \text{kPa}$ 以及溶液的浓度 $x=0.0957$ 时的相平衡常数 $m_{px}$ ,  $m_{yx}$ ,  $m_c$ 和 $m_{pc}$ 。若当平衡时在溶液上方 $\text{NH}_3$ 的饱和蒸汽压 $p^*=0.0928 \cdot 10^2 \text{kPa}$

解

$$m_{px} = \frac{p^*}{x} = \frac{0.0928 \cdot 10^2}{0.0957} = 0.97 \cdot 10^2 \text{kPa}$$

按表1-3可得:

$$m_{yx} = \frac{m_{px}}{P} = \frac{0.97 \times 10^2}{0.98 \cdot 10^2} = 0.99$$

$$m_c = m_{px} \frac{M_x}{\rho_x RT} = \frac{0.97 \cdot 10^2 \cdot 17.9}{960 \cdot 8.31(273 + 20)} = 0.00074$$

$$m_{pc} = m_{px} \frac{M_x}{\rho_x} = \frac{0.97 \cdot 10^2 \cdot 17.9}{960} \cdot 10^3 = 1810 \text{m}^3 \text{Pa/kmol}$$

式中  $\rho_x = 960 \text{kg/m}^3$ ;  $M_x = 17.9$  [按式(1-5)确定]。

## 二、相间的热力学平衡

正如大家所熟知的, 气液两相间热力学平衡条件是两相的温度和压力相等 ( $T' = T$  及  $P' = P$ ) 以及各组分在两相中的化学位相等。

$$\mu'_i = \mu_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1-6)$$

式中有“'”者表示气相的热力学参数。

化学位可用组分的逸度(挥发度) $f_i$ 来表示, 其方程为

$$\mu_i = RT \ln f_i + \varphi(T) \quad (1-7)$$

式中  $\varphi(T)$ ——只与温度有关的函数。

按气相和液相平衡时的 $T$ 和 $\mu_i$ 相等的条件可得

$$f'_i = f_i \quad (1-8)$$

即, 在平衡时, 每一组分的逸度在两相中应当相等。

在进行相间平衡计算是需要计算出在两相中的组分逸度。

1. 在气相中组分的逸度 纯气态组分的逸度 $f'_0$ , 可用下式计算

$$f'_0 = \gamma' P \quad (1-9)$$

式中  $\gamma'$ ——活度系数

$$\ln \gamma' = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( v' - \frac{RT}{P} \right) dP = \int_0^P (z - 1) \frac{dP}{P} \quad (1-10)$$

式中  $v'$ ——1千摩尔气体在温度 $T$ 和压力 $P$ 时所占有的体积;

$z$ ——压缩系数 ( $z = Pv'/RT$ )。

用对比温度 $\theta = \frac{T}{T_{Kp}}$ 和对比压力 $\pi = \frac{P}{P_{Kp}}$  ( $T_{Kp}$ ,  $P_{Kp}$ ——临界温度及临界压力) 的关系

图线(图1-1)可求得足够准确的活度系数。图线也可应用于气体混合物, 应用于气体混合物时, 则用假临界参数代替 $T_{Kp}$ 和 $P_{Kp}$ 。

$$T'_{Kp} = \sum (y_i T_{i, Kp}) \text{ 及 } P'_{Kp} = \sum (y_i P_{i, Kp})$$