

● 朱世勇 主编



环境 与 工业气体净化技术

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心



环境与工业气体净化技术

朱世勇 主编

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心
·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环境与工业气体净化技术/朱世勇主编. —北京: 化学工业出版社, 2001.5

ISBN 7-5025-3168-8

I. 环 ... II. 朱 ... III. 废气-净化 IV. X701

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 13031 号

环境与工业气体净化技术

朱世勇 主编

责任编辑: 孙绥中

责任校对: 蒋 宇

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 34 字数 853 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3168-8/X·78

定 价: 75.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

京工商广临字 2001055 号

序

随着工业化的不断推进，资源的枯竭与环境的污染日益困扰着世界经济的进一步发展，甚至威胁着人们的健康与生存。因此，持续发展不但是我国建设社会主义现代化事业的一项基本国策，也是二十一世纪人类社会共同面临的重要课题。

制造过程中常常伴随着产生出多种有毒有害气体杂质，它们不仅腐蚀设备装置，毒害催化剂，堵塞通道等，致使过程无法有效运行，且潜伏着安全生产的隐患，所以必须彻底脱除、净化；但是，这些杂质同时又是有用的资源，如不加以回收利用，一方面将造成环境的污染，另一方面又浪费了资源，因此工业气体的净化与回收技术，已成为当今制造业带有共性的关键技术。

我的挚友，昔日的同事，国家级有突出贡献专家朱世勇和刘敏健等十位同志数十年从事气体净化的科学研究，技术开发以及生产实践，积累了大量信息、知识、数据及实践经验，今编撰成书——《环境与工业气体净化技术》，我已先睹为快，本书不仅汇集国内外有关科技与生产知识之大全，同时也是他们躬亲实践的经验总结。全书内容丰富，资料翔实，理论结合实际，且涵盖面广，几乎涉及了制造业中所有重要的工业气体净化过程技术与方法，且叙述有深度，技术有创新，是一部不可多得的专著。相信出版后不仅能为专业技术人员和大专院校师生作为极有价值的参考书籍，也能为有关制造过程的管理和决策领导提供有用的资料，为我国制造业的技术进步作出应有贡献。

吴锡军
2001年春

前 言

气体中存在的多种杂质会对工业生产产生种种有害的影响，并造成大气污染、影响环境，因此必须加以脱除，以得到符合规定质量标准或环保要求的气体，并将除去的杂质加以回收利用，使物尽其用。所以气体净化是很多工业部门和环保领域中一门重要的应用技术。

本书内容包括化工合成原料气、城市煤气、天然气、石油炼厂气、烟道气以及磷肥、硫酸、硝酸、有机物合成等生产过程中硫化氢、有机硫、二氧化碳、一氧化碳、二氧化硫、氟化物、氧化氮、挥发性有机物等气体的净化过程，并结合环保对气体净化的要求来编写，内容比较全面和丰富，是反映当代气体净化技术的专著。

作者长期从事气体净化技术的开发研究工作，有长期工作的积累，并结合国内外有关资料编著本书。书中详细论述了各种气体净化方法的基本原理、基本数据、工艺流程、设备装置、工业装置的操作数据、工业装置的设计、环保与安全等，既介绍国外先进技术，又详细介绍了国内的开发研究成果与生产实际，并结合国情，全面阐述了如何合理地、科学地选用各种净化方法。

本书可供从事合成氨、石油化工、基本有机合成、城市煤气、焦化、冶金、食品、轻工、发电、磷肥、硫酸、硝酸生产以及环保部门的科研、设计、生产的工程技术人员和管理人员使用，也可供大专院校有关专业师生教学参考。

对书中存在的问题及缺点，敬请广大读者批评指正。

朱世勇

内 容 提 要

书中介绍了合成氨原料气、城市煤气、天然气、石油炼厂气、磷肥、硫酸、硝酸、有机合成等生产过程中的硫化氢、有机硫、二氧化碳、一氧化碳、氟化物、氮氧化物、有机挥发物等废气，通过吸收、吸附、膜分离以及化学转化和浓缩等净化技术，使产生的废气达到排放标准，或用于生产其他产品，不仅保护了环境，而且充分利用了资源。

书中介绍的各种净化技术先进，方法实用，可操作性强。并对各种净化方法的原理、工艺流程、设备结构与材质，工艺操作条件，工艺计算和控制指标，分别做了介绍。是迄今为止一本全面系统综合介绍净化技术的专著，书中主要作者系国内一流净化技术专家。

本书可供从事合成气、城市煤气、燃煤发电、冶金工业、无机和有机工业、磷肥工业等领域的科研、设计、生产技术人员，环保系统的管理干部和工程技术人员及相关专业大专院校师生阅读和参考。

作者名单

主 编 朱世勇

编写人员

第一章	朱世勇	
第二章	朱世勇	
第三章	刘敏健	
第四章	朱世勇	
第五章	朱世勇	李继英 (第五节)
第六章	孔渝华	
第七章	朱世勇	
第八章	吕待清	张建宇 顾仁兴
第九章	朱世勇	李继英 (第二节)
第十章	王海凡	
第十一章	郭 懋	
第十二章	金立琼	
第十三章	朱世勇	
附 录	朱世勇	

目 录

第一章 绪论	1	第六节 氨水液相催化法 (Perox)	36
第一节 基本概念	1	第七节 配合铁法	37
第二节 基本原理	2	一、FD 法	38
一、吸收原理.....	2	二、LO-CAT 法	39
二、吸收过程模型.....	2	三、HEDP-NTA 配合铁法.....	42
三、传质速率.....	5	四、Sulfint 法.....	43
第三节 吸收设备	6	五、Sulferox 法	43
一、填料塔	7	第八节 其他氧化-还原法脱硫	45
二、板式塔	10	一、砷碱法 (Thylox 法)	45
三、喷洒塔	13	二、改良砷碱法 (G-V 法)	45
参考文献	13	三、KCA 法	46
第二章 湿式氧化法脱除硫化氢	15	四、MSQ 法	46
第一节 硫化氢与硫化物性质	16	五、苦味酸法 (Furnaks 法)	47
一、硫化氢 (H_2S)	16	六、Sulfolin 法	47
二、羰基硫 (COS)	17	第九节 主要设备与计算	48
三、二硫化碳 (CS_2)	17	一、吸收塔	48
四、硫醇 (RSH)	18	二、氧化槽	50
五、硫醚 (RSR')	18	三、硫泡沫槽	51
六、噻吩 (C_4H_4S)	18	四、过滤器	51
第二节 蒽醌二磺酸钠法 (ADA 法)	19	五、熔硫釜	52
一、基本原理	19	六、湿式氧化法脱硫计算	52
二、副反应	21	第十节 各种氧化法脱硫的比较	59
三、影响操作的因素	22	一、脱硫效率与传质系数 K_G	59
四、工艺流程	24	二、硫容量	59
五、废液处理	25	三、副反应与原料消耗	60
六、工厂操作数据	26	四、腐蚀性	61
第三节 蒽醌法 (Takahax)	27	五、环保	61
第四节 栲胶法脱硫 (TV 法)	28	参考文献	61
一、反应机理	29	第三章 碱性溶液脱除气体中二氧化碳 和硫化氢	63
二、工艺流程	29	第一节 二氧化碳的性质、来源与环保	63
三、主要操作条件	29	一、 CO_2 的来源	64
四、工厂应用	30	二、 CO_2 对环境的影响与要求	64
五、工艺特点	31	第二节 热钾碱法脱除气体中二氧化碳	65
第五节 PDS 法	31	一、基本原理	65
一、反应机理	31	二、吸收平衡	66
二、工艺操作条件	32	三、热钾碱法脱碳工艺流程和操作条件	68
三、工业应用	33	68
四、工艺特点	35		

第三节 活化热钾碱法脱除二氧化碳和硫化氢	70	第五节 混合胺溶液法	171
一、苯菲尔 (Benfield) 法	71	第六节 空间位阻胺法	172
二、改良 G-V 法 (氨基乙酸无毒脱碳法)	81	参考文献	174
三、复合催化 (双活化剂) 热钾碱法	86	第五章 物理吸收法脱除二氧化碳和硫化物	175
四、空间位阻胺脱碳法	90	第一节 加压水洗	176
五、SCC-A 法 (二乙烯三胺-碳酸钾)	97	第二节 碳酸丙烯酯法	178
六、BV 热钾碱法	101	一、基本数据	178
七、活化热钾碱系统的腐蚀和缓蚀	104	二、工业应用	182
八、活化热钾碱溶液的起泡和消泡	106	三、主要操作条件	184
九、活化热钾碱的节能流程	107	四、技术的改进	185
十、活化热钾碱脱碳主要设备	116	第三节 聚乙二醇二甲醚法 (NHD)	187
十一、填料	121	一、基本数据	187
十二、活化剂的改进	123	二、工业应用	190
十三、活化热钾碱工艺过程计算	124	三、工艺流程的改进	195
第四节 氨水脱除气体中二氧化碳 (碳化法)	135	四、工艺操作条件	197
一、碳化法基本原理	135	第四节 N-甲基吡咯烷酮法 (Purisol)	198
二、工艺流程和操作条件	137	第五节 低温甲醇洗 (Rectisol)	200
三、碳化主要设备	139	一、基础数据	201
第五节 苛性钠溶液脱除气体中微量二氧化碳	140	二、工艺特点	228
一、吸收原理	141	三、工艺流程	230
二、影响吸收速率的因素	141	四、主要设备	239
三、NaOH 碱液的再生	142	五、工厂操作数据	240
四、苛性钠碱洗 CO ₂ 工艺流程	142	六、工艺计算	241
参考文献	142	第六节 常温甲醇洗 (Amisol)	244
第四章 烷基醇胺法脱除硫化物和二氧化碳	145	第七节 环丁砜法 (Sulfinol)	246
第一节 一乙醇胺法 (MEA)	145	第八节 物理吸收过程的工艺计算	247
一、基本数据	145	一、吸收过程的工艺计算	247
二、基本反应	150	二、解吸过程的工艺计算	253
三、工艺操作条件	151	第九节 脱除二氧化碳方法的比较和选择	254
四、工厂操作数据	152	一、各种脱除二氧化碳方法的比较	254
五、工艺流程与设备	154	二、脱除二氧化碳方法的选择	258
第二节 二乙醇胺法 (DEA)	156	参考文献	260
第三节 二异丙醇胺法 (ADIP)	159	第六章 干法脱硫	262
第四节 甲基二乙醇胺法 (MDEA)	161	第一节 氧化锌精脱硫剂	262
一、基本数据	161	一、基本原理	262
二、基本原理	165	二、主要化学组成与物化性质	263
三、工艺流程	165	三、正常使用条件与注意事项	263
四、操作条件	167	第二节 活性炭脱硫剂	264
五、工厂应用	168	一、基本原理	264
		二、活性炭脱硫剂的物化性能与技术指标	264
		三、活性炭脱硫剂的新进展	265

四、正常使用条件与注意事项	267	第一节 一氧化碳变换工艺及分析	299
第三节 氧化铁脱硫剂	268	一、以煤为原料、间歇制气的变换工艺	299
一、基本原理	268	二、以煤、油、天然气为原料，加压连续 气化制气的变换工艺	307
二、普通氧化铁脱硫剂的物化性能与技术 指标	268	第二节 一氧化碳变换催化剂	308
三、氧化铁脱硫剂的新进展	269	一、铁-铬中温变换催化剂	309
四、EF-2 氧化铁精脱硫剂的正常使用 条件与注意事项	270	二、铜-锌系低温变换催化剂	311
第四节 加氢转化催化剂	270	三、钴钼系耐硫变换催化剂	314
一、基本原理	270	第三节 变换反应动力学及反应器设计优化	324
二、主要物化性能与正常使用条件	271	一、导言	324
三、使用时注意事项	271	二、变换反应的化学平衡	325
第五节 硫氧化碳（羰基硫）水解催 化剂	272	三、钴-钼系变换催化剂的动力学研究	327
一、基本原理	272	四、动力学研究实例	328
二、T504 常温 COS 水解催化剂	272	五、变换反应器工艺设计及优化	333
三、EH-2 抗硫酸盐化水解催化剂	273	参考文献	338
第六节 铁锰精脱硫剂	274	第九章 一氧化碳的脱除	340
一、基本原理	274	第一节 一氧化碳的基本性质	340
二、主要化学组成、物化性质与技术 指标	274	一、一氧化碳的主要物理化学数据	340
三、正常使用条件与注意事项	274	二、一氧化碳的化学性质	340
第七节 精脱硫工艺	275	三、工业气体对脱除一氧化碳的要求	341
一、精脱硫及其重要性	275	四、安全环保要求	341
二、高温精脱硫工艺	276	第二节 醋酸铜氨液脱除一氧化碳	341
三、常温精脱硫新技术	277	一、醋酸铜氨液的组成和性质	342
四、常温精脱硫新技术的工业应用	279	二、基本化学反应	343
第八节 干法脱硫的主要设备与设计计算 要点	283	三、醋酸铜氨液吸收一氧化碳的平衡 和吸收速率	344
一、主要设备	283	四、工艺流程和主要设备	345
二、脱硫塔设计要点	284	五、操作条件	348
参考文献	284	第三节 COSORB 法（铜铝络合溶剂）	350
第七章 变压吸附法和膜分离法	286	第四节 液氮洗脱除一氧化碳	352
第一节 变压吸附法（PSA）	286	一、基本原理	352
一、基本原理	286	二、工艺流程	354
二、工业应用	288	三、主要设备	355
第二节 气体膜分离	290	四、操作条件	356
一、基本原理	290	第五节 甲烷化法	357
二、工艺流程	291	一、基本原理	357
三、气体分离膜的材料与结构	292	二、反应平衡	358
四、工业应用	294	三、甲烷化反应的热效应	360
五、膜分离法和变压吸附的比较	296	四、甲烷化反应机理和速率	360
参考文献	297	五、甲烷化催化剂	362
第八章 一氧化碳的变换	299	六、甲烷化催化剂充填量的计算	363
		七、工艺流程	364

八、适宜的操作条件	365	一、过程原理	411
第六节 甲醇化	366	二、加热再生法	412
一、基本反应	366	三、水洗再生法	412
二、工艺流程	367	四、含碘活性炭(中国碘炭)法	414
三、甲醇化工艺主要的控制指标	367	第十节 电子束法	415
参考文献	368	一、反应机理	415
第十章 二氧化硫的脱除	369	二、工艺过程及设备	415
第一节 环境保护对二氧化硫的排放要求 和二氧化硫的脱除方法	369	第十一节 烟气循环流化床法	418
一、环境保护对二氧化硫的排放要求	369	一、反应机理	418
二、二氧化硫的脱除方法	370	二、工艺	419
第二节 二氧化硫的性质	371	第十二节 喷雾干燥法	422
一、物理性质	372	一、基本原理	422
二、化学性质	372	二、工艺及设备	422
第三节 石灰-石灰石法	372	第十三节 炉内喷钙炉后增湿活化(LIFAC) 法	426
一、化学原理	373	一、基本原理	426
二、石灰-石灰石-硫酸钙(石膏)法	374	二、工艺	427
三、石灰-亚硫酸钙法	378	第十四节 托普索 WSA 工艺	428
四、设备及材料	379	一、WSA 工艺	428
第四节 氨法	380	二、设备及材料	429
一、化学原理	380	参考文献	430
二、氨-(硫)酸法	382	第十一章 氮氧化物的脱除	432
三、氨-(磷)酸法	384	第一节 氮氧化物的物化性质和工业废气 中氮氧化物的排放标准	432
四、氨-亚硫酸铵法	385	一、氮氧化物的物化性质	432
五、氨-硫铵法	386	二、工业废气中氮氧化物的排放标准	433
六、氨-石膏法	389	三、NO 氧化反应平衡和反应速度	433
七、设备与材料	389	第二节 化学吸收法脱除氮氧化物	435
第五节 钠碱法	389	一、用碳酸钠或氢氧化钠水溶液吸收 尾气中的氮氧化物	435
一、物理化学原理	390	二、用氢氧化钙水溶液吸收氮氧化物	443
二、亚硫酸钠法	392	三、其他化学吸收剂吸收气体中 NO _x 的概述	447
三、威尔曼-洛德(亚硫酸钠循环)法	394	第三节 催化还原法脱除稀硝酸废气中 的氮氧化物	448
四、钠-石膏法	396	一、非选择性催化还原法脱除氮氧化 物	448
第六节 氧化镁法	399	二、选择性催化还原法脱除氮氧化物	453
一、化学原理	399	参考文献	456
二、工艺过程及设备	401	第十二章 含氟气体的净化及回收 利用	457
第七节 碱性硫酸铝-石膏法	404	第一节 概述	457
一、物理化学原理	404	第二节 氟气的来源	457
二、工艺过程及设备	405	一、磷肥生产过程中的含氟气体	458
第八节 海水法	407		
一、化学原理	407		
二、海水脱硫的可行性	408		
三、F-H 海水脱硫工艺	408		
四、Bechtel 海水工艺	409		
第九节 吸附法	411		

二、铝电解过程中的含氟气体	458	二、工艺流程	508
三、其他工业的含氟气体	459	三、设计要点	509
第三节 净化方法分类及排放标准	459	四、工厂操作数据	510
一、净化方法分类	459	第四节 膜分离法	514
二、排放标准	459	第五节 生物(生化)过滤器	515
第四节 湿法净化	461	参考文献	516
一、四氟化硅的吸收原理	461	附录	517
二、氟化氢的吸收原理	463	附录1 各种单位换算	517
三、湿法净化流程	465	附录2 20℃、40℃、60℃时不同碳化度的氨水溶液上方气体分压的测定值	518
四、氟吸收主要设备	471	附录3 有关气体在水中的溶解度	520
五、氟吸收系统计算方法举例	480	附录4 常用净化剂的物理性质	522
第五节 干法净化	484	附录5 常用溶剂物性数据	524
一、干法净化原理	485	附录6 填料特性数据	524
二、铝电解烟气中氟化氢的吸附	486	附录7 波纹填料规格及性能	525
三、干法净化流程	487	附录8 常用净化剂(化学品)的性质和规格	526
四、原子能动力工业尾气的氟吸收	488	附录(8-1) 葱醌二磺酸钠(ADA)	526
第六节 氟硅酸溶液的综合利用	489	附录(8-2) 栲胶	526
一、氟硅酸的性质	489	附录(8-3) 对苯二酚(C ₆ H ₆ O ₂)	526
二、制取氟硅酸盐	491	附录(8-4) 五氧化二钒(V ₂ O ₅)	527
三、制取氟化物	494	附录(8-5) 酒石酸钾钠(KNaC ₄ H ₄ O ₆)	527
第七节 氢氟酸溶液的综合利用	499	附录(8-6) 碳酸钠	527
一、氢氟酸的性质	499	附录(8-7) 碳酸钾	527
二、制取氟化盐	500	附录(8-8) 一乙醇胺(MEA)	528
三、石灰中和法回收氟化钙	501	附录(8-9) 二乙醇胺(DEA)	528
参考文献	501	附录(8-10) 氨基乙酸(NH ₂ CH ₂ COOH)	528
第十三章 挥发性有机物(VOC)的脱除和回收	502	附录(8-11) 甲基二乙醇胺(MDEA)	529
第一节 燃烧法	503	附录(8-12) 哌嗪	529
一、直接氧化燃烧法	503	附录(8-13) 碳酸丙烯酯(PC)	529
二、催化氧化燃烧法	505	附录(8-14) 聚乙二醇二甲醚(NHD)	530
第二节 冷凝法	506	附录(8-15) 甲醇(CH ₃ OH)	530
第三节 活性炭吸附法	507		
一、基本原理	507		

第一章 绪 论

第一节 基本概念

气体净化是从气体混合物中除去杂质，其目的之一是清除后续加工时不允许存在的杂质。这些杂质会使催化剂中毒，或会产生副反应影响最终产品的质量。例如合成氨原料气的硫化物和二氧化碳的脱除，天然气、石油气和焦炉气中硫化物的脱除。气体净化的另一目的是保护环境，例如燃烧锅炉烟气、冶炼废气脱除二氧化硫，工业气体中硫化氢与有机硫的脱除、硝酸尾气脱除氧化氮，磷肥生产尾气中氯化物的脱除等。此外，在气体净化时除去的杂质，往往可回收加工为有用的化工产品，如硫化氢和二氧化硫可加工生产硫酸或硫磺、氟化物可加工生产氟硅酸钠或冰晶石等产品。

气体净化操作一般可分为五大类。

(1) 吸收 吸收无疑是气体净化中最重要的操作过程、是气相的组分向液相传质过程。而解吸是溶解于液相的组分向气相的传质过程。

(2) 吸附 是气体中一个或几个组分在多孔固体表面的选择性浓缩，被吸附的组分称作吸附介质，多孔固体称为吸附剂。吸附剂与吸附介质的连结力是化学键，而吸附介质的解吸靠升高温度或降低该组分在气相中的分压。另一种情况是吸附组分与固体吸附剂起化学反应时，称为化学吸附，化学吸附一般情况下不能再生。

(3) 膜渗透 在气体净化领域方面是相对较新的技术，在此过程中聚合物膜分离气体是基于一个或多个气体组分从膜的一边选择性渗透到另一边。该组分溶解于聚合物膜的表面，并沿着膜传递形成一浓度差，保持此浓度差是靠膜一边该组分的分压高于膜另一边该组分的分压。虽然膜渗透技术在气体净化操作上应用的还不多，但其发展是很迅速的。

(4) 化学转化 是很多化工过程中最基本的操作单元，也用于气体净化的操作中。化学转化包括催化与非催化气相反应，以及气相与固相的反应。这种过程一般需要一个反应器，在反应器内装填催化剂。

(5) 凝缩 主要用于从废气中除去有机挥发物 (VOC)，这过程主要是将气体冷却至一定温度，在此温度下该有机化合物的蒸气压很低，有机化合物的蒸气就冷凝。

气体净化需脱除的气体杂质基本上有如下这些： H_2S 、 CO_2 、 CO 、 SO_2 、 NO_x 、 HF 、 SiF_4 、 HCN 、有机硫 (COS ， CS_2 ， RSH 等)。以上这些气体也是对环境造成污染的有害气体。

以上这些杂质中对 H_2S 和 CO_2 的脱除方法最多，开发研究也最多，这些方法可分为七类，列于表 (1-1)。

从表 (1-1) 可见，各类方法有其一定的适用范围，其选择原则如下^{[1][2]}：

(1) 碱性溶液吸收与物理吸收适用于处理气体量大的工厂，而物理吸收又适合于酸性气体分压高的条件下 (高于 $0.4 \sim 0.7MPa$)。

(2) 膜渗透法适用于高压气体中脱除 CO_2 ，此装置是用膜单元组件组合而成，规模大时使用的膜单元组件就很多，难于同上述吸收法竞争。在高浓度 CO_2 气体脱除时可用组合法，即先用膜渗透法除去大量 CO_2 ，后再用吸收法作最终净化。

表(1-1) H₂S 和 CO₂ 脱除方法分类

方法类型	酸 气		工厂规模 ^①	气体分压 ^②	硫产量 ^③
	H ₂ S	CO ₂			
碱性溶液吸收	✓	✓	大	低	高
物理吸收	✓	✓	大	高	高
吸收/氧气	✓	—	大	低	低
干法吸附/反应	✓	—	小	低	低
膜渗透	✓	✓	小	高	低
吸 附	✓	✓	小	低	低
甲烷化	—	✓	小	低	—

① 工厂规模大小以气体处理量23000m³(标)/h为界。

② 气体分压高低以0.7MPa为界。

③ 硫产量高低以10t/d为界。

(3) 碱性溶液吸收 CO₂ 和 H₂S, 再生为吸收的逆向反应, 放出 CO₂ 和 H₂S。如果再生气含硫量大于 10t/d, 可用克劳斯法使 H₂S 转化为硫磺回收。如果再生气中 H₂S 浓度低或数量少, 用直接氧化法脱硫较合适, 直接氧化法是将 H₂S 吸收后在液相氧化为元素硫。

(4) 固体吸附法适用于气体中少量或微量硫的脱除, 并可在高温下处理气体, 而一般液体吸收过程就无法在高温条件下操作。

第二节 基本原理

吸收是气体净化过程中使用最多的单元操作, 吸收可分为物理吸收、化学吸收和物理-化学吸收三大类。

一、吸收原理

1. 物理吸收 是溶质与液体溶剂之间不发生化学反应, 是气体溶解于液相的物理过程, 例如用水在加压下除去 CO₂、H₂S 等杂质。物理吸收应考虑在操作压力和温度条件下, 溶质在溶剂中的溶解度, 吸收速率主要决定于气相或液相与界面上溶质的浓度差, 以及溶质从气相向液相传递的扩散速率。通常随着压力增大或温度降低, 溶质的溶解度增大, 反之则溶解度降低, 所以加压或降温有利于吸收操作, 而在减压或升温时, 溶质从溶液中释放出来, 因此物理吸收是可逆过程, 而且热效应小, 能耗低。

2. 化学吸收 是指在吸收过程中发生明显的化学反应, 而发生的化学反应有可逆和不可逆反应两种, 不可逆的化学反应如直接氧化法脱硫、石灰乳法脱除 SO₂ 等。可逆的化学反应如活化热碳酸钾溶液法脱除 CO₂、醋酸铜氨液脱除 CO 等。

化学吸收操作主要取决于操作温度与压力下吸收反应的气液平衡和化学平衡, 吸收速率则决定于溶质的扩散速率及化学反应速率, 所以在选择操作压力与温度时要有利于气体组分在吸收剂中的溶解并与吸收剂中的活性组分发生化学反应, 由于温度提高、吸收反应速率增加, 所以化学吸收可以在较广的压力与温度范围内操作。但化学吸收的反应热较大, 因此再生时需消耗较多的热量。

3. 物理-化学吸收 是使用物理吸收溶剂与化学吸收溶液组成混合溶剂, 使吸收操作兼有物理吸收和化学吸收的性质, 如环丁砜法 (Sulfinol) 脱硫和脱 CO₂。

二、吸收过程模型

吸收过程是溶质从气相转向液相的物质传递过程。有关气液两相间的物质传递理论有双膜理论, 溶质渗透理论、表面更新理论等, 这几种理论以双膜理论最为简明。

(一) 双膜理论

该理论由惠特曼 (Whitman) 提出^[3]、假定:

1. 物料在两相主体中的传递是靠对流来进行的, 除了两相界面邻近以外其他区域的浓度差可忽略。

2. 在界面两侧各有一层流体薄膜存在, 穿过薄膜的物质传递主要是靠分子扩散。

3. 膜的厚度段滞流内层稍大, 因此膜所造成的阻力相当于整个边界层的阻力, 如图 (1-1) 所示。

非稳态单向传质方程式可写为

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_A}{\partial Y^2} \quad (1-1)$$

在没有化学反应时, 溶质在膜中的浓度分布是线性的, 因此传质扩散方程式可简化为

$$D \frac{d^2 C_A}{dY^2} = 0 \quad (1-2)$$

在边界条件 $Y=0, C_A = C_{Ai}$; $Y = \delta_L, C_A = C_{AL}$, 式 (1-2) 的解为

$$C_A = C_{Ai} + \frac{Y}{\delta_L} (C_{AL} - C_{Ai}) \quad (1-3)$$

因此, 传质通量

$$N_A = D \frac{C_{Ai} - C_{AL}}{\delta_L} = k_L^0 (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (1-4)$$

$$k_L^0 = D / \delta_L \quad (1-5)$$

同理可得

$$k_G^0 = D / \delta_g RT \quad (1-6)$$

在组分 A 通过静止膜进行单分子扩散时, 式 (1-5) 和式 (1-6) 应乘上一修正系数, 即

$$k_L = \frac{D_L C_M}{\delta_L C_{Bm}} \quad (1-7)$$

$$k_G = \frac{D_G}{RT \delta_g} \frac{P}{p_{Bm}} \quad (1-8)$$

式中 C_{AL} 、 C_{Ai} ——分别为液相主体及界面上 A 的浓度, kmol/m^3 ;

δ_L 、 δ_g ——分别为液膜及气膜的厚度, m;

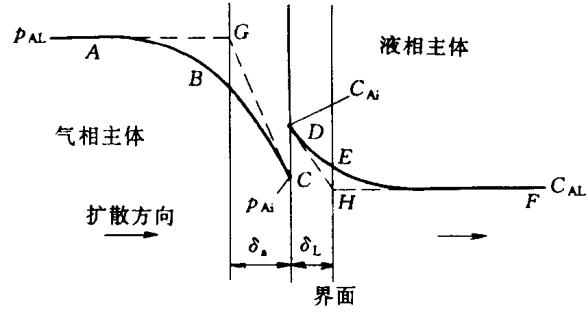
C_M ——液相态浓度, kmol/m^3 ;

P ——气相总压, kPa;

C_{Bm} ——液相惰性组分在主流与界面间浓度的对数平均值, kmol/m^3 ;

p_{Bm} ——气相惰性组分在主体与界面间分压的对数平均值, kPa。

由于双膜理论比较简单, 膜模型指出的双重阻力概念, 在一定程度上能用于指导生产, 进行吸收塔的设计, 因此得到了广泛的应用。尤其是用于湿壁塔、低气速填料塔等具有固定传质面积的吸收设备和吸收过程的研究, 有一定的实用价值。但双膜理论有很大的局限性,



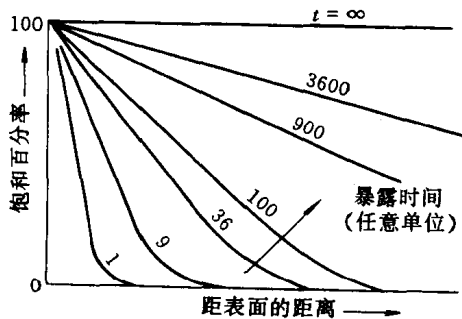
图(1-1) 双膜理论

对动态的传质不能充分描述，膜厚 δ 不能实际测定，式 (1-5) 中的 k_L^0 与扩散系数 D 成正比，但事实上 k_L^0 是与扩散系数 $D^{0.5}$ 成正比的，因此不能正确预测传质系数与扩散系数之间的关系。

(二) 渗透理论

Higbie 提出的渗透理论^[4]假定：

1. 液体微元连续从液相主体到达界面，并停留 t^* 时间后，被带回液相主体并得到混合。



图(1-2) 渗透模型

2. 微元停留在界面上这一时间内发生一个不稳定的分子扩散过程的物质传递，并在界面层达到平衡，如图 (1-2) 所示。 $t = 0$ ，只有界面层含有溶质，浓度梯度最大； $t = \infty$ 时，全部溶液为溶质所饱和，浓度梯度为零。

3. 在所研究的气体 (CO_2) 吸收过程中，界面无阻力。

对于非稳态的扩散过程，可用下式表示

$$D \frac{\partial^2 C_A}{\partial Y^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t}$$

式中 t 为微元到界面上所经历的停留时间。边界条件

$$t = 0 \quad 0 < Y < \infty, \quad C_A = C_{AL}$$

$$t > 0 \quad Y = 0, \quad C_A = C_{Ai}$$

$$t > 0 \quad Y = \infty, \quad C_A = C_{AL}$$

进入表面微元的瞬时传质速率 $N(t)$ 与时间有关

$$N(t) = -D \left(\frac{\partial C_A}{\partial Y} \right)_{Y=0} = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (1-9)$$

从时间 0 到 t^* 时间的平均传质速率

$$N = \frac{1}{t^*} \int_0^{t^*} N(t) dt = 2\sqrt{\frac{D_L}{\pi t^*}} (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (1-10)$$

式 (1-10) 为 Higbie 渗透理论吸收速率方程式。式中 t^* 为各液体微元在界面上具有相同的停留时间 (或寿命)。

与吸收速率方程式比较，可得

$$k_L^0 = 2\sqrt{\frac{D}{\pi t^*}} \quad (1-11)$$

式 (1-11) 正确预示了 k_L^0 与扩散系数 D_L 平方根成正比关系，这表明渗透模型比膜模型更加符合实际。但式 (1-11) 也不能计算 k_L^0 ，因为 t^* 是未知的。

(三) 表面更新模型

Danckwerts 提出^[5]：

1. 在界面上每个液体微元暴露的时间不应相同，而有一随机的年龄分布存在。

2. 表面微元的分布可用一分布函数 $\varphi(t)$ 表示，即 $\varphi(t)dt$ 代表年龄 t 和 $(t + dt)$ 之间微元所组成的表面积分率。

分布函数必须满足

$$\int_0^{\infty} \varphi(t) dt = 1 \quad (1-12)$$

因为年龄为 t 的微元瞬间传质可用式 (1-9) 表示, 在整个界面上的平均传质速率为

$$N = \int_0^{\infty} N(t) \varphi(t) dt = \sqrt{\frac{D}{\pi}} (C_{Ai} - C_{AL}) \int_0^{\infty} \frac{\varphi(t)}{\sqrt{t}} dt \quad (1-13)$$

如果假定每一离开界面的表面微元的几率完全与它的寿命无关, 这样可导出如下分布函数

$$\varphi(t) = s e^{-st} \quad (1-14)$$

其中 s 为表面更新频率, 将式 (1-14) 代入式 (1-13), 可求得

$$k_L^0 = \sqrt{Ds} \quad (1-15)$$

为了方便起见, 引入扩散时间的概念, 其定义为

$$k_L^0 = \sqrt{\frac{D}{t_D}} \quad (1-16)$$

扩散时间 t_D 和经验参数 δ 、 t^* 和 s 之间关系为

$$t_D = \frac{1}{s} = \frac{\pi t^*}{4} = \frac{\delta^2}{D} \quad (1-17)$$

扩散时间 t_D 值, 在工业装置中既可直接从液相的流体动力学状态直接检测, 也可从式 (1-16) 与传质系数 k_L^0 的关联式估算, 后者更为常用一些。

三、传质速率^[6]

根据双膜理论, 在稳态吸收过程中, 穿过气膜的物质传递速率应与穿过液膜的相等。故传质方程式可表示为

$$N_A = k_G(p_G - p_{Ai}) = k_L(C_{Ai} - C_{AL}) \quad (1-18)$$

式中 N_A ——吸收速率, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

p_G ——气相主体的平均分压, kPa ;

p_{Ai} ——气液两相界面处组分 A 的平衡浓度, kPa ;

C_{AL} ——液相主体平均浓度, kmol/m^3 ;

C_{Ai} ——气液两相界面处组分 A 的平衡浓度, kmol/m^3 ;

k_G ——气相传质分系数或气膜传质系数, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kPa})$;

k_L ——液相传质分系数或液膜传质系数, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{kmol} \cdot \text{m}^{-3})$ 。

根据上式, 要知道界面上的浓度, 才能求得 k_G 与 k_L 值, 而界面浓度是很难得到的, 因此通常传质方程式用下式表示较合适:

$$N_A = K_G(p_G - p_A) = K_L(C_A - C_{AL}) \quad (1-19)$$

式中 K_G 、 K_L ——分别为气相与液相的传质总系数, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;

p_A ——与液相 C_{AL} 相平衡的气相分压, kPa ;

C_A ——与气相 p_G 相平衡的液相浓度, kmol/m^3 。

假定溶质在气液两相中的平衡关系符合亨利定律, 膜系数与总系数的关系为

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H'}{k_L} \quad (1-20)$$