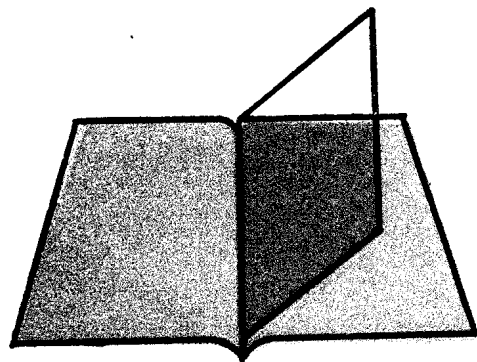


职工高等工业专科学校试用教材



化 工 原 理

下 册

陈 敏 吴惠芳 蔡伯钦 陈玉英

化 学 工 业 出 版 社

职工高等工业专科学校试用教材

化 工 原 理

下 册

陈 敏 吴惠芳 蔡伯钦 陈玉英

责任编辑：徐世峰

封面设计：任 辉

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

北京宏伟胶印厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本 787×1092 $\frac{1}{16}$ 印张 $14 \frac{3}{4}$ 字数356千字

1988年9月第1版 1988年9月北京第1次印刷

印 数 1—8,900

ISBN 7-5025-0202-5/TQ·164

定 价 4.50元

内 容 提 要

本书以化工各主要单元操作为基本内容,着重叙述单元操作的基本原理及其典型设备的性能和基本计算方法,叙述力求深入浅出、通俗易懂,并适当注重应用。全书分上、下两册,上册包括绪论、流体流动、流体输送机械、过滤、沉降和流态化、传热、蒸发及附录,下册包括气体吸收、液体蒸馏、板式塔、液-液萃取、固体干燥、吸附和离子交换等。每册书末附有习题参考答案。

本书适合成人高等工业专科学校化工工艺、化学工程、化工机械、化工自动化、石油化工、轻化工等专业作为教材使用,并适于在职青年自学之用,亦可供化工技术人员参考。

本书由化工部上海化工研究院职工大学陈敏主编,绪论、第一、二、八、十一章由陈敏编写,第三、六章由苏州市化工局职工大学吴惠芳编写,第五、九章由广州业余大学蔡伯钦编写,第四章由吴惠芳和蔡伯钦合编,第七、十章由大连化学工业公司职工大学陈玉英编写。

本书由华东化工学院陈敏恒教授主审,由华东化工学院方图南、南京化工学院赵汝溥、上海印染工业公司职工大学陈荣圻等老师审阅,最后还聘请了华东化工学院丛德滋和关浚生两位老师一起参加了评审和修改。

目 录

第六章 气体吸收	(1)
6-1 概述	(1)
第一节 气、液相平衡关系.....	(3)
6-2 气、液相平衡关系	(3)
第二节 吸收速率.....	(13)
6-3 单相中物质的传递	(14)
6-4 相际传质	(18)
第三节 吸收塔计算.....	(23)
6-5 物料衡算与操作线方程	(24)
6-6 吸收剂用量	(25)
6-7 填料吸收塔填料层高度的确定	(28)
第四节 填料塔.....	(39)
6-8 填料塔的性能及类型	(39)
6-9 填料塔的流体力学性能	(41)
6-10 塔径的决定	(45)
6-11 喷淋密度和润湿率	(45)
6-12 填料塔的附件	(47)
6-13 传质系数	(50)
第五节 其他类型吸收设备.....	(54)
6-14 其他类型吸收设备	(54)
第六节 解吸及吸收装置流程.....	(55)
6-15 解吸	(55)
6-16 吸收装置流程	(56)
思考题.....	(57)
习题.....	(58)
本章符号说明.....	(59)
第七章 液体蒸馏	(61)
第一节 概述.....	(61)
7-1 概述	(61)
第二节 双组分溶液的汽液相平衡.....	(61)
7-2 理想溶液的汽液相平衡	(61)
7-3 非理想溶液的汽液相平衡	(65)
第三节 蒸馏方式.....	(67)
7-4 简单蒸馏	(67)

7-5 精馏	(67)
第四节 双组分连续精馏塔的计算	(68)
7-6 理论板的概念及恒摩尔流假设	(68)
7-7 物料衡算和操作线方程	(69)
7-8 进料热状况的影响	(72)
7-9 理论塔板数的确定	(74)
7-10 回流比的影响及其选择	(83)
7-11 理论板数的简捷算法	(89)
7-12 板效率和实际塔板数	(91)
7-13 填料层高度的计算	(92)
7-14 连续精馏装置的热量衡算	(92)
7-15 精馏塔的温度分布和灵敏板	(95)
第五节 间歇精馏	(96)
7-16 间歇精馏	(96)
思考题	(97)
习题	(97)
本章符号说明	(99)
第八章 板式塔	(101)
第一节 概述	(101)
8-1 概述	(101)
第二节 有降液管板式塔工艺尺寸计算	(112)
8-2 塔径和板间距初选	(112)
8-3 塔板结构	(115)
第三节 板式塔负荷性能图	(121)
8-4 板式塔负荷性能图	(121)
第四节 筛板塔结构设计	(122)
8-5 筛板塔结构设计和流体力学计算	(122)
8-6 筛板塔设计程序和举例	(125)
第五节 浮阀塔结构设计	(131)
8-7 浮阀塔结构设计和流体力学计算	(131)
8-8 浮阀塔设计程序和举例	(136)
第六节 塔设备的比较与选用	(140)
8-9 板式塔与填料塔的比较	(140)
8-10 塔设备的选用	(141)
思考题	(142)
习题	(142)
本章符号说明	(142)
第九章 液-液萃取	(144)
第一节 概述	(144)

9-1	概述	(144)
第二节	萃取过程的相平衡	(144)
9-2	溶液组成在三角形相图中的表示	(145)
9-3	三角形相图的性质	(145)
9-4	萃取操作在相图上的表达	(149)
第三节	萃取剂的选择	(151)
9-5	萃取剂的选择原则	(151)
第四节	萃取操作流程与设备	(152)
9-6	萃取操作流程	(152)
9-7	萃取设备介绍	(154)
第五节	萃取过程计算	(158)
9-8	单级萃取计算	(158)
9-9	多级逆流萃取的计算	(161)
9-10	微分接触式逆流萃取塔的计算	(166)
	习题	(169)
	本章符号说明	(170)
第十章	固体干燥	(171)
第一节	概述	(171)
10-1	概述	(171)
第二节	湿空气性质和湿度图	(172)
10-2	湿空气的性质	(172)
10-3	湿空气的H-I图	(177)
第三节	干燥过程的物料衡算和热量衡算	(181)
10-4	干燥过程的物料衡算	(181)
10-5	干燥过程的热量衡算	(184)
10-6	空气通过干燥器时的状态变化	(185)
10-7	干燥过程的图解法	(186)
10-8	干燥器的热效率	(189)
第四节	干燥速率和干燥时间	(191)
10-9	物料中所含水分的性质	(191)
10-10	干燥速率及其影响因素	(193)
10-11	恒定干燥条件下干燥时间的计算	(195)
第五节	干燥器	(199)
10-12	干燥器的主要型式	(199)
	思考题	(204)
	习题	(204)
	本章符号说明	(205)
第十一章	吸附和离子交换	(207)
I	吸附	(207)

第一节 概述.....	(207)
11-1 吸附的概念及应用	(207)
11-2 吸附剂的种类和用途	(207)
11-3 吸附设备及流程	(208)
11-4 吸附剂的再生	(210)
第二节 吸附基本原理.....	(210)
11-5 相平衡关系	(210)
11-6 吸附速率.....	(211)
第三节 固定填充床吸附器近似计算.....	(212)
11-7 吸附负荷曲线与透过曲线	(212)
11-8 固定床吸附器近似计算.....	(214)
II 离子交换.....	(215)
第四节 概述.....	(215)
11-9 离子交换的原理及应用	(215)
11-10 离子交换树脂的再生	(217)
11-11 离子交换设备及其流程	(217)
第五节 离子交换理论.....	(220)
11-12 离子交换相平衡关系	(220)
11-13 离子交换速率	(224)
习题.....	(225)
本章符号说明.....	(225)
下册习题参考答案.....	(226)
本书主要参考资料.....	(227)

第六章 气 体 吸 收

6 - 1 概 述

气体吸收是一种或几种气体溶解于液体的过程，是化学工业中用于分离气体混合物的一种操作。它是利用混合气体中各组分在液体中溶解度的差异，使混合气体与某液体接触，选择性地将一个（或几个）组分溶解下来，而其余组分则不溶或微溶；这样，原混合气体便被分离成两部份。操作中所用的溶剂称为吸收剂，混合气体中被溶解的组分称为溶质或吸收质，不溶解的组分称为惰气或载体。

吸收作为一种重要的分离方法，它在化工生产中的应用，大致可以分为下列三种：

一、用液体吸收气体以获得产品。如用水吸收氯化氢气体以制取盐酸，用硫酸吸收三氧化硫制取发烟硫酸。

二、回收气体混合物中一个或几个组分。如用洗油吸收焦炉煤气中的芳烃蒸气，又如乙烯直接氧化反应生成物中环氧乙烷的被水吸收。

三、除去气体混合物中的有害组分。如在合成氨生产中，用铜氨溶液除去原料气中的一氧化碳，以防催化剂中毒；在二氯乙烷生产中，用水洗去废气中所含的氯化氢，以免放空时污染大气。

在吸收过程中，若溶质与溶剂不发生显著的化学反应，可以当作是气体溶解于液体的物理过程，称为物理吸收，如上述例子中的用洗油吸收芳烃；若溶质与溶剂中的活性组分发生化学反应，称为化学吸收，如用铜氨溶液吸收一氧化碳。

吸收的逆过程称为解吸，就是用吹气、减压、升温等办法使被吸收的组分从溶液中分离出来，同时使吸收剂再生。一般地，只有物理吸收及可逆的化学吸收才能与解吸联合操作。

在吸收操作中，若混合气体中只有一个组分被吸收，称为单组分吸收；若同时有两个或更多的组分被吸收，称为多组分吸收，如洗油可以同时吸收焦炉煤气中的苯、甲苯、二甲苯蒸气。实际上，严格的单组分吸收是没有的，因为其他组分，包括惰气，或多或少地也都会被溶剂溶解一些，只是由于与溶质相比，数量极少，可以忽略。

气体溶解于液体时，常要放出溶解热，对于化学吸收，还有反应热。因此，在吸收过程中，液体和气体的温度都要升高。这样的吸收称为不等温吸收。若热效应很小，或者气相中溶质的浓度很低，吸收剂的用量又很大，温度的变化不显著，便可认为是等温吸收过程。此外，若吸收设备中装有散热器，虽过程中有一定的热效应，但热量能及时引出，使液体的温度大体上保持不变，则该过程也可以按等温吸收来处理。

本章只讨论等温情况下低浓度的单组分物理吸收。

工业生产中，用吸收方法分离气体混合物时，要解决两个基本问题：

一、选择合适的吸收剂。吸收剂性能的优劣，往往是决定操作过程的成败或经济效益的重要因素。选择时应考虑下列几个方面：

(一) 选择性好。能把所要求的组分吸收下来，而对混合气中其他组分不溶解或基本上不溶解。

(二) 对溶质的溶解度要大。这样可以减少吸收剂用量、节省原材料及能量消耗

(三) 吸收剂在操作温度下的蒸汽压要低。以减少因挥发而造成的损失。

(四) 吸收剂在操作条件下的粘度要低，且不易起泡。以改善液体在吸收设备中的流动情况及气液分离情况。

(五) 容易实现解吸。

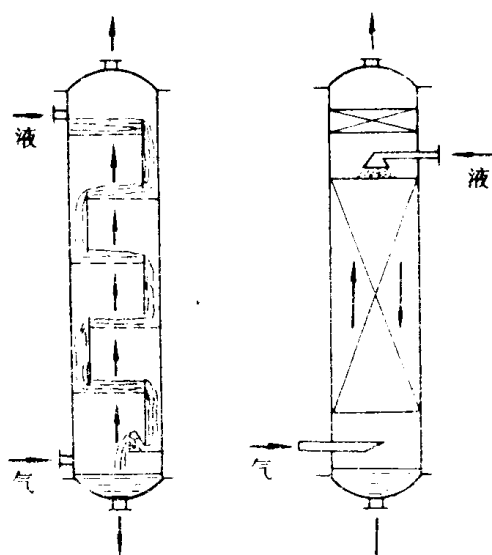
(六) 化学性质稳定，尽可能无毒、不易燃，来源充足，价格低廉。

对于从混合气体中吸收某组分以获得指定的产品，如硫酸生产中用浓硫酸吸收三氧化硫，那么，吸收剂已经决定，同时也不必考虑解吸的问题。

二、提供一个使气、液两相能充分接触，以进行相际传质的设备。

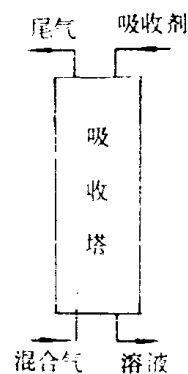
气体吸收一般在塔设备中进行。塔设备大致可以分为两大类，一类是气、液级式接触设备，另一类是气、液微分接触式设备；前者以板式塔为代表，后者以填料塔为代表。其简单结构如图 6-1 所示。

板式塔是一立式圆筒，内部装有许多水平放置的塔板，塔板上开有筛孔或装有泡罩、浮阀等构件。以筛板塔为例，操作时，液体由塔顶向下顺次在各塔板上横向流过，并通过溢流管降到下一塔板；气体则自塔底向上通过各塔板上的筛孔，并鼓泡穿过液层上升。气、液两相在各塔板上呈错流接触传质，它们的浓度均沿塔高呈级式变化。



(a) 板式塔 (b) 填料塔
图 6-1 吸收设备

图 6-2 吸收操作示意图



填料塔也是一个立式圆筒，内装填料。液体从塔顶引入，并沿着填料表面向下流动，气体则自下而上或自上而下地穿过填料间的空隙。沿填料表面流动的液体的表面就是气、液两相的接触传质面。气、液两相在塔内连续地接触，它们的浓度都是沿塔高连续变化的。

工业生产中，气体的吸收采用填料塔较多，气、液两相也以逆流接触为主。本章将以填料塔作为吸收操作的重点设备来讨论。最简单的吸收操作流程见图 6-2。

与传热过程不同,吸收或解吸属于气、液两相间的物质传递过程。对这类过程来说,过程的方向与极限决定于溶质在气、液两相间的平衡关系,而过程推动力的大小更需应用相平衡关系才能求出。

第一节 气、液相平衡关系

6.2 气、液相平衡关系

一、气相和液相组成的表示方法

吸收操作中的气、液相平衡关系,实际上就是气、液两相达到平衡时,气相中溶质的浓度和液相中溶质的浓度之间的依赖关系。为此,我们必须先了解气相和液相组成的表示方法。由于工业生产、工程设计及理论研究的不同需要,气相和液相组成的表示方法是很多的。

溶质在气相中的浓度可以用分压(p)、质量分率(a)、摩尔分率(y)表示。溶质在液相中的浓度可用质量浓度(c , kg/m^3 溶液)、摩尔浓度(c , kmol/m^3 溶液)、质量分率(c)、摩尔分率(x)表示。除此之外,由于在吸收过程中,气体总量及液体总量都是沿塔高变化的;但因我们可以假定惰气不被溶解、溶剂也不挥发,所以惰气和溶剂在整个吸收过程中,只分别起到了溶质在气相和液相中的载体作用,其量都是始终不变的。因此溶质的浓度若以这二个不变的量为基准,将给工程计算带来一定的方便;这就是质量比及摩尔比。

(一) 质量比 质量比就是混合物中某两组分质量之比,用 $\bar{a}$ 表示。对于单组分吸收过程来说,因为气相中只有一个组分A被吸收,其余的都可总括为惰气B,所以溶质A对惰气B的质量比为:

$$\bar{a}_A = \frac{G_A}{G - G_A} = \frac{G_A}{G_B} \quad (6-1)$$

式中: G_A ——混合气体中溶质A的质量, kg;

G ——混合气体的总质量, kg;

G_B ——混合气体中惰气的质量, kg。

对于液相来说,溶液中除溶质外只有溶剂,所以溶质A对溶剂S的质量比为

$$\bar{a}_A = \frac{G_A}{G - G_A} = \frac{G_A}{G_S} \quad (6-2)$$

式中: G_A ——溶液中溶质A的质量, kg;

G ——溶液的总质量, kg;

G_S ——溶液中溶剂的质量, kg。

(二) 摩尔比 摩尔比是混合物中某两组分的摩尔数之比,若为气体用 Y 表示,若为液体用 X 表示。对于单组分吸收过程来说,气相中溶质A对惰气B的摩尔比为

$$Y_A = \frac{n_A}{n - n_A} = \frac{n_A}{n_B} \quad (6-3)$$

式中: n_A ——混合气体中溶质的kmol数;

n ——混合气体的总kmol数;

n_B ——混合气体中惰气的kmol数。

液相中溶质A对溶剂S的摩尔比为

$$X_A = \frac{n_A}{n - n_A} = \frac{n_A}{n_S} \quad (6-4)$$

式中: n_A ——溶液中溶质的kmol数;

n ——溶液的总kmol数;

n_S ——溶液中溶剂的kmol数。

(三) 质量比和质量分率以及摩尔比和摩尔分率的换算

设双组分混合物的总量为 G kg, 其中组分A的质量分率为 a_A , 摩尔分率为 y_A , 则

$$\bar{a}_A = \frac{G_A}{G - G_A} = \frac{G \cdot a_A}{G(1 - a_A)} = \frac{a_A}{1 - a_A} \quad (6-5)$$

$$Y_A = \frac{n_A}{n - n_A} = \frac{n \cdot y_A}{n(1 - y_A)} = \frac{y_A}{1 - y_A} \quad (6-6)$$

$$X_A = \frac{n_A}{n - n_A} = \frac{n \cdot x_A}{n(1 - x_A)} = \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (6-7)$$

同理, 得

略去下标, 得

$$\bar{a} = \frac{a}{1 - a}$$

$$Y = \frac{y}{1 - y}$$

$$X = \frac{x}{1 - x}$$

或

$$a = \frac{\bar{a}}{1 + \bar{a}} \quad (6-5a)$$

$$y = \frac{Y}{1 + Y} \quad (6-6a)$$

$$x = \frac{X}{1 + X} \quad (6-7a)$$

【例6-1】 今有一总压为760mm汞柱的氨和空气的混合物, 已知其中氨的分压为200mm汞柱, 求氨的摩尔分率和摩尔比。

解: 气体的摩尔分率等于分压分率, 所以

$$y_{\text{NH}_3} = \frac{200}{760} = 0.263$$

$$Y_{\text{NH}_3} = \frac{y_{\text{NH}_3}}{1 - y_{\text{NH}_3}} = \frac{0.263}{1 - 0.263} = 0.357$$

【例6-2】 某乙醇水溶液中乙醇的质量分率为0.10, 该溶液的密度为970kg/m³, 求:

(1) 乙醇对水的质量比;

(2) 乙醇的摩尔分率 x 及摩尔比 X ;

(3) 乙醇的摩尔浓度 c 。

解: (1) $a = 0.10$, 则

$$\bar{a} = \frac{a}{1-a} = \frac{0.10}{1-0.10} = 0.111$$

$$(2) \quad x = \frac{n_A}{n} = \frac{\frac{a}{M_A}}{\frac{a}{M_A} + \frac{1-a}{M_B}} = \frac{\frac{0.10}{46}}{\frac{0.10}{46} + \frac{0.90}{18}} = 0.0417$$

$$\lambda = \frac{x}{1-x} = \frac{0.0417}{1-0.0417} = 0.0435$$

(3) 设溶液的体积 $V = 1 \text{ m}^3$, 则

$$c = \frac{n_A}{V} = \frac{\frac{970 \times 0.10}{46}}{1} = 2.11 \text{ kmol/m}^3 \text{ 溶液}$$

二、气体在液体中的溶解度

在一定的温度、压力下, 使混合气体与液体吸收剂互相接触, 气体溶质便向液相转移, 液相中溶质的浓度便不断增加。经过足够长的时间后, 溶质在气相和液相中的浓度不再改变; 单位时间、单位相际接触面上从气相进入液相的溶质分子数与从液相逸出的溶质分子数相等; 这种状态称为相际动态平衡或相平衡。在气、液相平衡时, 气相中溶质的分压称为平衡分压, 液相中溶质的浓度称为平衡溶解度或溶解度。平衡分压和溶解度是相互依赖的一对数据, 一般用实验方法测定。把不同条件下测得的数据绘在坐标图上, 便称为溶解度曲线, 如图 6-3、图 6-4、图 6-5 所示。

从图 6-3 可以看出, 当用水作溶剂时, 各种气体的溶解度差异很大, 故一般可将气体归纳为三种类型, 即易溶气体, 如氨、氯化氢; 难溶气体, 如氢、氧、一氧化碳; 及中等溶解的气体, 如二氧化硫、硫化氢。

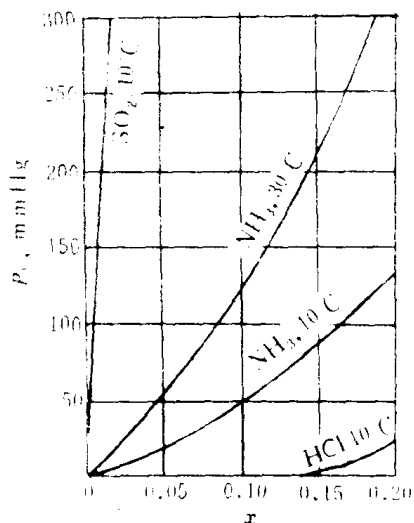


图 6-3 各种气体在水中溶解度

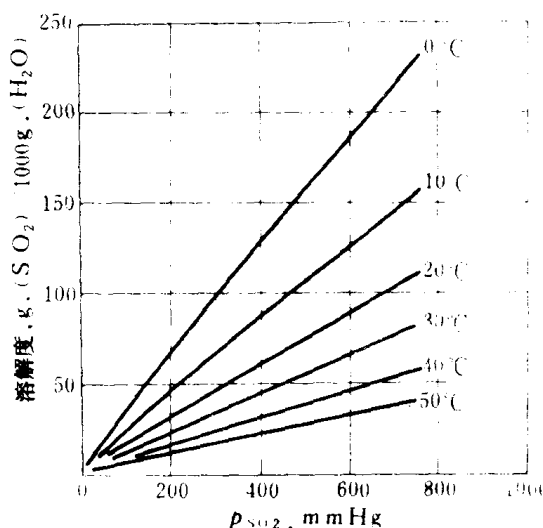


图 6-4 SO_2 在水中的溶解度

互成平衡的气、液两相组成不但是互相依赖的, 而且还与所处的温度、压力有关。因为单组分的物理吸收是由三个组分构成的气、液两相物系, 根据相律可知其自由度数为三: 即在温度、总压和气、液组成共四个变量中, 有三个是自变量, 另一个是它们的函数。当

整个物系的温度、压力一定时，溶质的溶解度与它在气相中的分压有关，或者说溶质在气相中的分压与它在液相中的浓度有关。如以 P 表示总压， p 表示溶质分压， x 表示溶质在液相中的浓度，则平衡关系可表示为：

$$x_e = f(t, P, p)$$

或

$$p_e = f(t, P, x)$$

当系统的总压不太高，在几个大气压范围内时，总压对上述平衡关系的影响较小，可以忽略，于是溶解度便只与温度及气相中溶质的分压有关。若系统的温度一定，溶解度就只决定于溶质在气相中的分压了。即

$$x_e = f(p)$$

或

$$p_e = f(x)$$

从图 6-4、图 6-5 可以看出，对于同一物系来说，若温度升高，溶解度便降低；若分压增高，则溶解度增大。因此对吸收操作来说，适当降低操作温度及提高溶质的气相分压是有利的；而对解吸操作来说，则相反。

三、亨利定律

在一定温度下，当气相总压不太高时（一般认为不超过 5 atm），稀溶液上方的气体溶质的平衡分压与溶质在液相中的浓度有如下关系：

$$p_e = E x \quad (6-8)$$

式中： p_e ——溶质在气相中的平衡分压， kN/m^2 或 atm；

x ——溶质在液相中的摩尔分率；

E ——比例系数，称为亨利系数，其单位与分压一致。

上式称为亨利（Henry）定律。此式表明，当温度一定且气、液相平衡时，稀溶液上方气相中溶质分压与该溶质在液相中的摩尔分率成正比。

在一定温度下，如果气体溶质和液体溶剂形成的是理想溶液，那么 p_e 与 x 的关系在整个浓度范围内都符合亨利定律。但是，只有溶质分子与溶剂分子的大小、结构、化学性质都很相近时，所形成的溶液才接近于理想溶液。对于工业上所遇到的大多数吸收操作来说，生成的溶液都属于非理想溶液，因此只有当溶液浓度很低时，气、液相平衡关系才遵循亨利定律。

亨利定律表明了气、液相达到平衡时，气体溶质在气相和液相中的分配情况。对于不同的物系，亨利系数是不同的。亨利系数越大，则 p_e-x 曲线的斜率就越大，说明即使溶液中溶质的浓度 x 很小，其平衡分压 p_e 也很大；该气体溶质就属于难溶气体。反之，若亨利系数很小，则溶质属于易溶气体。亨利系数一般均用实验方法测定。对于同一物系来说，其值随温度的升高而增大。常见物系的亨利系数见表 6-1。

由于互成平衡的气、液两相的组成各可采用不同的表示方法，因而亨利定律还有如下形式：

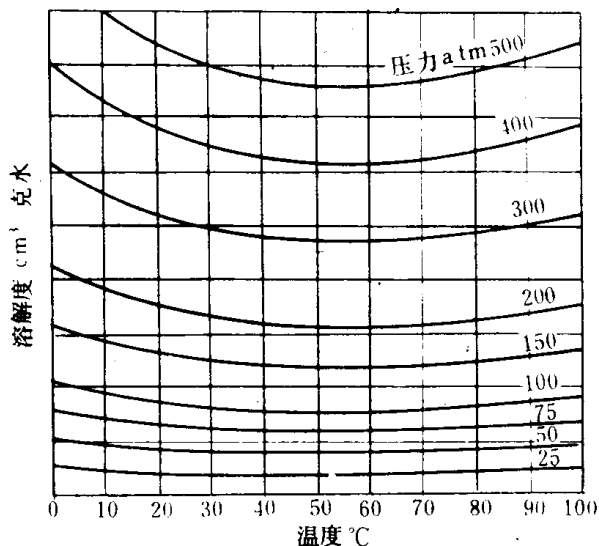


图 6-5 氢在水中溶解度

$$p_e = \frac{c}{H} \quad (6-9)$$

$$y_e = mx \quad (6-10)$$

式中： c ——溶液中溶质的摩尔浓度， $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ ；

H ——溶解度系数， $\text{kmol} \cdot (\text{m}^3 \cdot \frac{\text{kN}}{\text{m}^2})$ 或 $\text{kmol} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{atm})$ ；

x ——溶液中溶质的摩尔分率；

y_e ——气相中溶质的平衡浓度，以摩尔分率表示；

m ——相平衡常数，无因次。

式 (6-9)、(6-10) 表明，在 $p-c$ 及 $y-x$ 直角坐标图中，亨利定律是通过原点的一条直线，其斜率分别为 $\frac{1}{H}$ 及 m 。

溶解度系数 H 和亨利系数 E 的关系可推导如下：

设溶液的密度为 ρ ，溶质的分子量为 M_A ，溶剂的分子量为 M_S ，则在一立方米浓度为 c 的溶液中的溶剂质量为 $\frac{\rho - c \cdot M_A}{M_S} \text{ kmol}$ ，于是溶质在溶液中的摩尔分率为

$$x = \frac{c}{c + \left(\frac{\rho - c M_A}{M_S} \right)} = \frac{c M_S}{\rho + c (M_S - M_A)} \quad (6-11)$$

将式 (6-11) 代入式 (6-8)，得：

$$p_e = E \cdot \frac{c M_S}{\rho + c (M_S - M_A)}$$

将上式与式 (6-9) 比较，可得

$$\frac{1}{H} = \frac{E M_S}{\rho + c (M_S - M_A)} \quad (6-12)$$

对于稀溶液来说，由于 c 很小，上式右端分母中 $c (M_S - M_A)$ 与 ρ 相比，可以忽略不计，于是上式可简化为

$$H = \frac{\rho}{E \cdot M_S} \quad (6-13)$$

对于同一物系，溶解度系数 H 也是温度的函数。当温度升高时，对同样的 x 来说， p_e 增大，所以 H 值变小。此外，易溶气体的 H 值很大，而难溶气体的 H 值很小。

相平衡常数 m 与亨利系数 E 的关系可由下述推导得出。

根据道尔顿分压定律，若系统总压为 P ，气体溶质的平衡分压为 p_e ，则溶质在气相中的摩尔分率为

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

即

$$p_e = P \cdot y_e$$

将上式代入式 (6-8)，得

$$P \cdot y_e = E \cdot x$$

$$y = \frac{E}{P}x$$

将此式与式(6-10)相比较, 便得

$$m = \frac{E}{P} \quad (6-14)$$

相平衡常数 m 也由实验测定。若 m 值越大, 则对于同样的 x 来说, y 就越大, 说明该气体的溶解度很小; 反之, m 值越小, 溶解度便越大。对于同一物系, m 值与 E 值一样随温度的升高而增大。此外, m 值还与系统总压有关, 当气相中溶质的摩尔分率 y 一定时, 总压增加, m 值减小, 于是在 $y-x$ 坐标图上, 相平衡线的位置就下移, 见图 6-6。

对于不同的物系, 亨利定律适用的浓度范围也是不同的。在单组分物理吸收操作中, 一般地讲, 当溶质在气相中的分压超过 1 atm 时, 亨利定律不再适用; 只有难溶气体如氧、氢、氮、一氧化碳等, 当分压到达 5 atm 时, 平衡关系仍粗略地服从亨利定律。有时在有限的浓度范围内, 溶解度曲线也可近似地用直线来代替, 但此直线既不通过原点, 斜率也不是亨利系数。

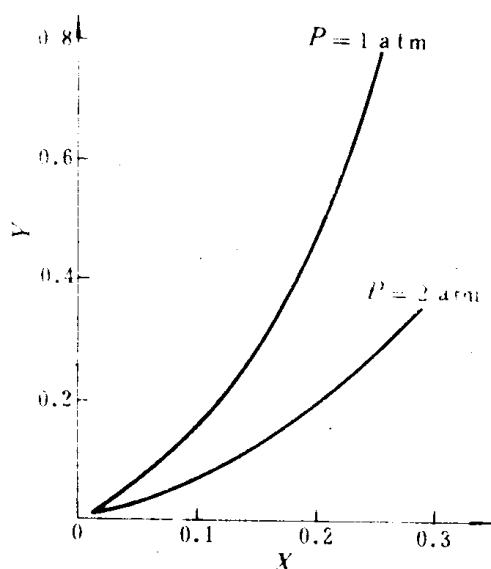


图 6-6 30°C 时氨-水的相平衡关系

如前已述及, 在吸收过程中, 惰气和纯溶剂的量是始终不变的; 当我们采用摩尔比来表示溶质在气、液相中的浓度, 把式(6-6)、(6-7)代入式(6-10)中, 可得

$$Y_e = \frac{mX}{1 + (1-m)X} \quad (6-15)$$

上式在 $Y-X$ 直角坐标图中, 是一条通过原点的曲线, 但是当溶液的浓度很小时, 若 $(1-m)X$ 很小, 与 1 相比可以忽略, 式(6-15)便成为

$$Y_e = mX \quad (6-15a)$$

这表明, 当溶液浓度很低时, 平衡关系在 $Y-X$ 坐标图上也可近似地表示为通过原点的一条直线, 其斜率为 m , 如图 6-7 所示。

式(6-15)、(6-15a)也是亨利定律的一种表达式。亨利定律的各种表达式都是说明互成平衡的气、液两相组成间的定量关系, 它们既可用来根据液相组成求算平衡时的气相组成, 也可以用来根据气相组成求算平衡时的液相组成。因此, 亨利定律的几种表达式可归纳为:

$$p_e = Ex \quad \text{或} \quad x_e = \frac{p}{E}$$

$$p_e = \frac{c}{H} \quad \text{或} \quad c_e = H \cdot p$$

$$y_e = mx \quad \text{或} \quad x_e = \frac{y}{m}$$

$$Y_e = mX \quad \text{或} \quad X_e = \frac{Y}{m}$$

对于很多物系来说, 由于亨利系数可从有关资料及手册中查得, 有了亨利系数便可以求出该物系的以不同形式表示气、液相浓度的相平衡关系; 利用相平衡关系便可判断过程方向、推测过程的极限以及计算过程的推动力。

【例 6-3】已测得 0℃ 时氨在水中的平衡溶解度数据如下:

液相中氨的浓度 kg NH ₃ / 100kg 水	10	30	50	70	90
气相中氨的平衡分压 mm Hg	25.1	119	275	500	785

将上述平衡关系换算成 $x-p_e$ 关系, 绘成图线, 并判断是否服从亨利定律。

$$\text{解: } x_1 = \frac{\frac{G_A}{M_A}}{\frac{G_A}{M_A} + \frac{G_S}{M_S}} = \frac{\frac{10}{17}}{\frac{10}{17} + \frac{100}{18}} = 0.0957,$$

$$p_{e1} = 25.1 \text{ mmHg};$$

$$x_2 = 0.241,$$

$$p_{e2} = 119 \text{ mmHg};$$

$$x_3 = 0.346,$$

$$p_{e3} = 275 \text{ mmHg};$$

$$x_4 = 0.426,$$

$$p_{e4} = 500 \text{ mmHg};$$

$$x_5 = 0.488,$$

$$p_{e5} = 785 \text{ mmHg}.$$

将上述数据绘成图线, 为一曲线, 所以在上述数据范围内该系统不符合亨利定律。

【例 6-4】已知 CO₂ 及其水溶液的平衡关系符合亨利定律, 求气相总压为 760 mmHg, 温度为 25℃ 时的平衡线方程, 分别以 p_e-x 、 y_e-x 及 $Y-X$ 表示, 设其水溶液密度近似于纯水的密度。

解: 查表 6-1 得知 25℃ 时 CO₂ 的亨利系数为 $E = 1.64 \times 10^3 \text{ atm}$ 。

又查得 25℃ 时水的密度为 997 kg/m^3 。

因

$$p_e = Ex$$

所以

$$p_e = 1.64 \times 10^3 x$$

又因

$$H = \frac{P}{EM_S} = \frac{997}{1.64 \times 10^3 \times 18} = \frac{1}{29.6}$$

所以

$$p_e = 29.6c$$

因

$$m = \frac{E}{P} = 1.64 \times 10^3$$

所以

$$y_e = 1.64 \times 10^3 x$$

$$Y_e = \frac{1.64 \times 10^3 X}{1 + (1.64 \times 10^3) X}$$

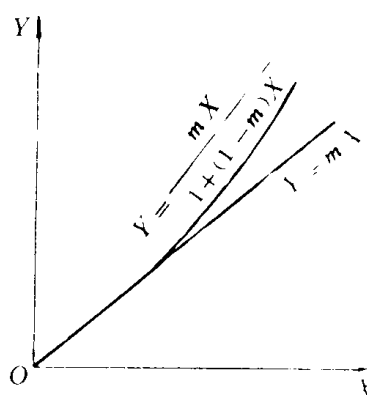
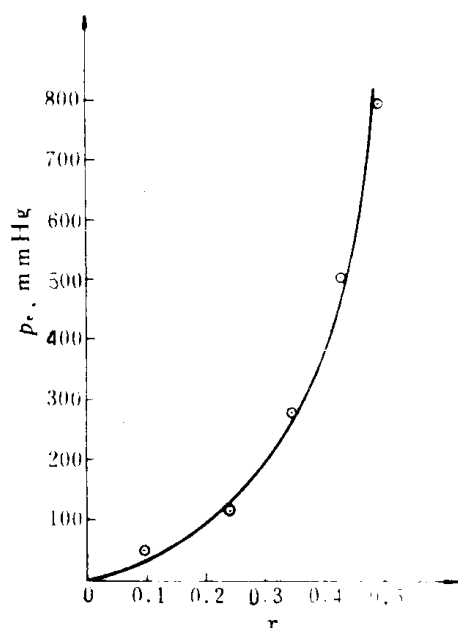


图 6-7 在 X-Y 坐标上的相平衡线



例 6-3 附图

四、吸收推动力

平衡是吸收的极限。实际上，只有互不平衡的气体和液体相接触时，才会发生溶质的吸收或解吸。正象在传热过程中，只有当两流体的温度并不相等时才能进行热交换一样。传热过程的推动力为两流体的温度差。但是，对于传质过程，由于相平衡关系的存在，以及气、液两相的组成和浓度单位也都不一样，所以传质的推动力是一相实际浓度与平衡浓度之差。因为两相的浓度有各种表示方法，所以过程推动力也有各种表示方法。设有一逆流操作的吸收塔，在其某一横截面上相互接触的气、液相浓度分别为 Y 及 X ，则以气相浓度表示的吸收推动力为

$$\Delta Y = Y - Y_e \quad (6-16)$$

式中： ΔY ——以气相浓度表示的吸收推动力；

Y —— 气相实际浓度，摩尔比；

Y_e ——与液相实际浓度 X 成平衡的气相浓度，摩尔比。

该塔截面上的吸收推动力也可以用液相浓度表示，即

$$\Delta X = X_e - X \quad (6-17)$$

式中： ΔX ——以液相浓度表示的吸收推动力；

X —— 液相实际浓度，摩尔比；

X_e ——与气相实际浓度 Y 成平衡的液相浓度，摩尔比。

吸收推动力可以在气、液相平衡图上表示出来，见图6-8 (a)，图中 OH 为相平衡线， a 点表示吸收塔任一截面上气、液两相的实际状态。若为解吸过程，则 a 点位于相平衡线下方，见图6-8 (b)，此时以气相浓度表示的解吸推动力为

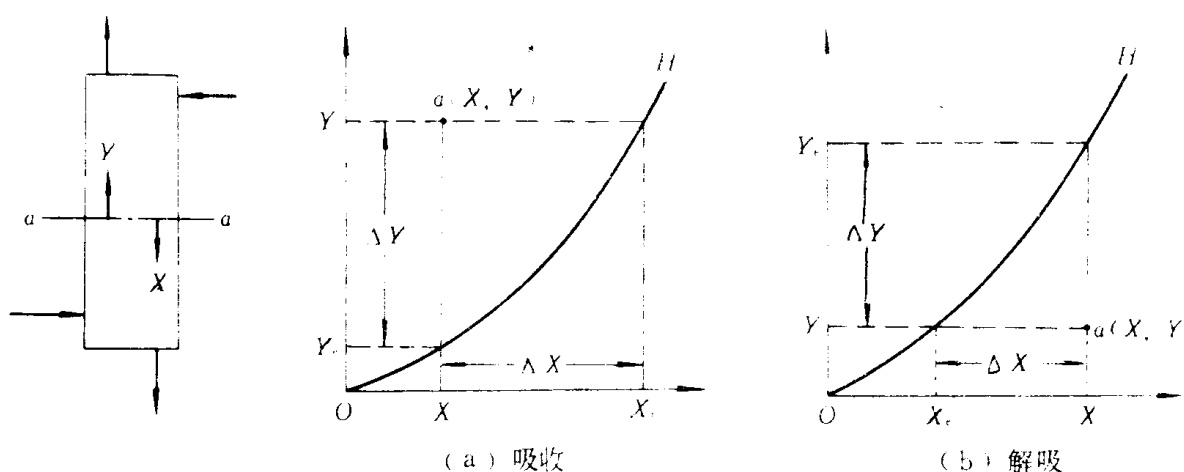


图6-8 传质推动力

$$\Delta Y = Y_e - Y \quad (6-18)$$

式中： Y_e ——与液相实际浓度 X 成平衡的气相浓度，摩尔比；

Y —— 气相实际浓度，摩尔比。

以液相浓度表示的解吸推动力为

$$\Delta X = X - X_e \quad (6-19)$$

式中： X_e ——与气相实际浓度 Y 成平衡的液相浓度，摩尔比；

X —— 液相实际浓度，摩尔比。