

涂晋林 吴志泉 编著

化学工业中的吸收操作

——气体吸收工艺与工程

华东理工大学出版社

化学工业中的吸收操作

——气体吸收工艺与工程

涂晋林 吴志泉 编著

华东理工大学出版社

(沪)新登字 208 号

责任编辑 钱四海 徐 汛

化学工业中的吸收操作

——气体吸收工艺与工程

涂晋林 吴志泉 编著

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237

新华书店上海发行所发行经销

江苏常熟白云印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 16 字数 430 千字

1994 年 12 月第 1 版 1994 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—2000 册

ISBN 7-5628-0442-7/TQ·41 定价:20.00 元

内 容 提 要

本书系统地介绍了吸收过程的传质机理,物理吸收、化学吸收、多组分吸收及非等温吸收的理论基础,吸收过程的开发研究方法以及吸收设备的工艺与工程设计方法,并列举了大量吸收过程的工业应用实例及设计计算示例,使读者能应用于解决化学工业及环境工程中的有关吸收操作问题,了解吸收设备新的发展动向。

本书可供从事化工生产、科研及设计的工程技术人员使用,也可作为高校化工专业的本科生及研究生教材或教师的教学参考书。

前 言

吸收是重要的传质单元操作之一,在化学工业及环境工程中有着极其广泛的应用。但与其他有关的传质单元操作相比,国内外有关吸收方面的专著均较少见(较早期的有[苏]拉姆(PaMM B M)著的一本《气体吸收》),而大部分是作为传质中的一章或一部分来论述的。

我们在从事教学和科研的过程中,经长期工作的积累,深感需要有一本关于吸收工艺与工程方面的专著指导研究与开发工作,使之与当前吸收工艺与设备、尤其是新型填料塔的发展相适应。为此本书从教学、科研与工程设计出发,详细叙述了吸收过程的基本原理,基本计算方法,常用的开发研究方法,工业示例的工程设计方法,以使读者了解从实验室研究到工业化生产所需掌握的各种理论和实际问题。同时尽可能地提供有关吸收的各种基础数据,如平衡数据、传质数据等。

本书对塔填料及填料塔设计进行了详细的叙述。近年来由于规整填料的开发研究,使填料塔工业应用直径由小塔径发展到大塔径,使填料塔不仅为吸收、同时也为精馏操作展示了一个广阔的应用前景。国内外近几年在这方面的研究进展十分迅速。

在编写本书过程中,得到了有关方面的大力支持,如江西萍乡市益兴填料厂欧阳丰文厂长,湖北洪湖市石化传质设备厂张永志厂长,上海申闵五金填料厂沈妙发厂长,上海苏尔寿填料公司等。他们热情提供了本单位生产的各类塔填料的详细技术特性数据和产品样本等资料,对本书的实用性及内容的拓宽起到了积极有益的作用,在此表示衷心感谢。

由于本书篇幅的限制,有些方面不能全面展开论述,读者在使用本书时,可根据需要参考书中所列的有关文献资料。由于作者水平限制,有不当之处,敬请读者指正。

编 者

1994.6

目 录

1 绪 论	(1)
1.1 基本概念	(1)
1.1.1 物理吸收与化学吸收	(1)
1.1.2 单组分与多组分吸收	(2)
1.1.3 解吸	(3)
1.2 吸收在工业生产中的应用	(3)
1.2.1 应用	(3)
1.2.2 典型过程	(5)
1.3 过程评价	(5)
1.4 吸收操作工艺流程	(7)
1.4.1 单一吸收塔	(7)
1.4.2 多个吸收塔组成的吸收操作流程	(7)
1.4.3 吸收剂在吸收塔再循环的操作流程	(9)
1.4.4 吸收-解吸分离工程流程	(9)
1.5 吸收设备的进展	(10)
2 气液平衡	(12)
2.1 气体的溶解度	(12)
2.1.1 气体在水中的溶解度	(12)
2.1.2 气液相平衡原理	(22)
2.1.3 气体在电解质或非电解质水溶液中的溶解度	(27)
2.2 化学吸收中的气液平衡	(31)
2.2.1 相平衡与化学平衡	(31)
2.2.2 化学吸收时的气液平衡数据	(35)
3 传质理论	(42)
3.1 吸收过程模型	(42)

3.1.1	膜理论	(42)
3.1.2	渗透模型	(44)
3.1.3	表面更新模型	(46)
3.1.4	其他模型	(48)
3.2	传质速率	(48)
3.2.1	吸收速率方程式	(48)
3.2.2	高浓度时的传质速率方程式	(52)
3.3	传质系数	(53)
3.3.1	气相传质分系数	(53)
3.3.2	液相传质分系数	(57)
3.3.3	传质分系数的影响因素	(59)
3.4	有效相界面面积	(61)
3.4.1	有效相界面面积测定方法	(61)
3.4.2	相界面面积关联式	(62)
3.5	体积传质系数	(65)
3.5.1	体积传质系数数据	(66)
3.5.2	气膜控制与液膜控制	(69)
3.5.3	传质控制实例	(70)
3.6	扩散系数	(73)
3.6.1	气相中的扩散系数	(73)
3.6.2	液相中的扩散系数	(75)
4	物理吸收	(81)
4.1	概述	(81)
4.1.1	操作线方程	(81)
4.1.2	吸收剂用量	(83)
4.2	微分接触设备	(85)
4.2.1	传质单元高度与传质单元数	(85)
4.2.2	传质单元数的计算方法	(90)
4.2.3	传质单元高度	(100)
4.2.4	高浓度气体吸收的计算机求解	(110)

4.3	级式吸收设备的理论级数	(114)
4.3.1	图解法	(115)
4.3.2	解析计算—吸收因数法	(118)
4.4	多组分吸收	(120)
4.4.1	贫气吸收	(120)
4.4.2	富气吸收	(125)
4.4.3	逐板算法	(126)
4.5	解吸	(128)
4.5.1	解吸方法	(128)
4.5.2	解吸过程计算	(129)
5	化学吸收	(132)
5.1	概述	(132)
5.1.1	化学吸收过程的分类及化学吸收准数	(133)
5.1.2	化学吸收的增强因子	(135)
5.2	气液平衡关系	(138)
5.2.1	纯碳酸钾溶液	(138)
5.2.2	活化碳酸钾溶液	(140)
5.3	化学吸收的动力学基础	(141)
5.3.1	扩散反应方程	(141)
5.3.2	传质速率及增强因子	(144)
5.3.3	化学吸收的传质模型小结	(160)
5.4	伴有化学反应的解吸	(162)
5.4.1	概述	(162)
5.4.2	气提解吸	(164)
6	吸收过程中的热效应与非等温吸收	(166)
6.1	热效应	(166)
6.1.1	吸收时的热效应	(166)
6.1.2	热效应对过程的影响	(166)
6.1.3	非等温吸收与等温吸收的设计方法比较	(170)
6.2	溶解热引起的热效应	(172)

6.2.1	溶解热	(172)
6.2.2	热量平衡	(174)
6.3	热效应大的吸收	(180)
6.3.1	数学模型	(181)
6.3.2	计算框图	(183)
7	吸收过程的工业应用	(187)
7.1	气体吸收在无机化工生产中的应用	(187)
7.1.1	产品生产	(187)
7.1.2	气体净化	(191)
7.2	气体吸收在有机化工生产中的应用	(192)
7.2.1	产品生产	(192)
7.2.2	精制或回收产品	(197)
7.2.3	气体净化	(197)
7.3	二氧化碳的脱除	(198)
7.3.1	概述	(198)
7.3.2	物理吸收	(204)
7.3.3	化学吸收	(214)
7.3.4	物理化学吸收	(241)
7.3.5	各种脱 CO ₂ 工艺的比较	(245)
7.3.6	脱 CO ₂ 工艺的评价	(249)
7.4	脱硫	(254)
7.4.1	概述	(254)
7.4.2	物理吸收方法脱硫	(257)
7.4.3	化学吸收(不析硫)脱硫法	(259)
7.4.4	化学吸收(析硫)-湿式氧化法	(261)
7.4.5	化学吸收法脱硫-二元湿式氧化法	(266)
7.4.6	脱硫技术评价	(272)
7.5	烟气脱硫脱硝	(275)
7.5.1	烟气脱硫	(276)
7.5.2	烟气脱硝	(278)

8 吸收塔设备及其设计	(284)
8.1 塔填料	(286)
8.1.1 概述	(286)
8.1.2 重要的新型填料	(291)
8.1.3 塔填料的开发与进展	(302)
8.2 填料塔设计计算	(309)
8.2.1 概述	(309)
8.2.2 流体力学计算	(311)
8.2.3 传质性能	(336)
8.2.4 填料塔内件设计	(361)
8.3 填料吸收反应器	(372)
8.3.1 最小吸收剂量	(372)
8.3.2 填料塔设计	(376)
8.4 板式吸收塔	(385)
8.4.1 板式塔的类型与结构	(385)
8.4.2 板式塔的设计	(388)
8.4.3 工业实例	(401)
8.5 其他吸收设备	(403)
8.5.1 搅拌反应器设计的一般方法	(404)
8.5.2 生化工程中应用示例	(407)
9 吸收过程的开发研究方法	(416)
9.1 概述	(416)
9.2 实验室试验	(418)
9.2.1 气-液平衡数据	(418)
9.2.2 亨利系数的测定	(423)
9.2.3 传质数据	(425)
9.2.4 活化剂的筛选	(432)
9.2.5 模拟流程试验	(433)
9.3 冷模试验	(434)
9.3.1 流体力学试验	(434)

9.3.2	传质试验	(436)
9.3.3	有效相界面面积测定	(439)
9.4	中试及工业规模试验	(440)
9.4.1	中试	(440)
9.4.2	工业性规模试验	(443)
9.5	计算机模拟	(444)
10	吸收设备设计示例	(449)
10.1	概述	(449)
10.2	设计方法	(452)
10.2.1	甲醛	(452)
10.2.2	典型吸收塔设计示例	(470)
10.3	计算机辅助设计	(471)
10.3.1	一乙醇胺吸收塔的逐板计算	(471)
10.3.2	本菲尔法脱除二氧化碳	(473)
附录	(480)
附表 1	常用吸收剂的物理性质	(480)
附表 2	常用溶剂的物化数据	(282)
附表 3	酸性气体和低碳烃气体在水中的溶解度	(482)
附表 4	酸性气体在极性溶剂中的溶解度	(483)
附表 5	某些气体及酸在水中的溶解热	(484)
附表 6	国外规整填料的主要类型与规格	(486)
附表 7	苏尔寿公司波纹填料的几何结构	(487)
附表 8	上海化工研究院开发的波纹填料规格及性能	(487)
附表 9	脉冲填料的特性数据	(488)
附表 10	国外散装填料数据	(488)
附表 11	填料特性数据	(489)
附图 1	在有机溶剂中物理溶解时 H_2S/CO_2 溶解度 之比	(491)
附图 2	吸收塔顶 40℃ 时, 在醇胺和碳酸钾水溶液上	

	的平衡 CO_2 分压	(492)
附图 3	在再生塔 100°C 时,醇胺和碳酸钾水溶液上 的平衡 CO_2 分压	(493)
附图 4	在醇胺水溶液上的平衡 H_2S 分压	(494)
附图 5	50°C , 在 $3.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{DEA}$ 中 H_2S 和 CO_2 的 溶解度	(495)
附图 6	100°C , 在 $3.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{DEA}$ 中 H_2S 和 CO_2 的 溶解度	(496)
附图 7	在二异丙醇胺水溶液和环丁砜-二异丙醇胺溶液 中 H_2S 的溶解度	(497)
附图 8	在二异丙醇胺水溶液和环丁砜-二异丙醇胺溶液 中 CO_2 的溶解度	(598)

1 绪 论

1.1 基本概念

吸收是化工生产中重要的传质单元操作,广泛应用于气体混合物的分离。将气体混合物与适当的液体溶剂接触,气体中的一个组分或几个组分溶解于该液体溶剂,或与液体溶剂发生化学反应而进入液相溶液,从而达到气体混合物分离目的的操作,称为吸收。所以,吸收是气相组分由气相转向液相的传质过程,此过程涉及相际热力学平衡关系及相际的传质速率,如果伴有化学反应,还必须考虑化学动力学问题。

1.1.1 物理吸收与化学吸收

吸收操作可分为物理吸收和化学吸收。

A 物理吸收

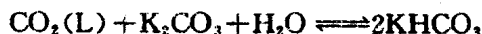
物理吸收是溶质与液体溶剂之间不发生显著的化学反应,可以当作单纯的气体溶解于液相中的物理过程,例如用洗油回收煤气中的粗苯,应用油吸收分离裂解气,水洗法脱除 CO_2 等过程。气体混合物中能够溶解于溶剂中的组分,称为溶质或吸收质,不能溶解的气体称为载体或惰性气体。所用的溶剂又称为吸收剂,吸收所得的溶液称为吸收液。吸收之后排出的气体,称为尾气,尾气中除惰性气体外,还含有残留的溶质。

物理吸收主要应考虑在操作压力与温度下,溶质在吸收剂中的溶解度,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

温时可以得到较高浓度的溶液,而在减压或升温时,溶质即从溶液中释放出来。因此,物理吸收是可逆过程,且热效应小。

B 化学吸收

化学吸收是指在吸收过程中发生明显的化学反应的那一类吸收。例如采用本菲尔法脱除合成氨原料气中的 CO_2 ,在碳酸钾水溶液中加入活化剂二乙醇胺和缓蚀剂五氧化二钒,其反应为^[3]



因此,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与化学平衡,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,化学反应速率增加,所以化学吸收可在较高压力与较高温度下操作,如热钾碱法脱除 CO_2 通常在 $90\sim 110^\circ\text{C}$ 下操作。

化学吸收伴有较大的热效应,因此有时需要及时移去反应热,以避免操作条件的恶化。

1.1.2 单组分与多组分吸收

吸收过程按被吸收组分多少又可分为单组分吸收和多组分吸收。

A 单组分吸收

在气体吸收过程中,若气相中仅有一个组分溶解于溶剂中,这类过程称为单组分吸收。例如用水洗法脱除合成氨原料气中的 CO_2 ,虽然原料气中其他组分在水中也有一定的溶解度,但与 CO_2 相比就小得多,因此这一过程可视为单组分吸收过程。

B 多组分吸收

气体吸收过程中若有几个组分同时溶解于吸收剂中,这类过程称为多组分吸收。如石油化工中用烃类油吸收分离裂解气,裂解

气中的乙烷、乙烯、丙烷、丙烯等各组分均溶解于烃类油吸收剂中，而将裂解气中甲烷和氢分离出来，这类过程属于多组分吸收。

1.1.3 解吸

解吸与吸收过程相反，将所吸收的气体溶质与吸收剂分开的操作，称为解吸。

解吸过程在工业上称为再生，往往与吸收过程相结合，目的在于获得被吸收的气体，并使吸收剂与溶质分开，使吸收剂重新循环使用。例如热钾碱法脱除 CO_2 的过程，先以热碳酸钾溶液吸收 CO_2 ，然后减压升温解吸出纯度较高的 CO_2 ，解吸所得的 CO_2 可以回收利用。热碳酸钾溶液获得再生后又作吸收剂循环使用。

解吸过程是吸收过程的逆过程，因此吸收过程的原理可以适用于解吸过程。

1.2 吸收在工业生产中的应用^[1,3,4,10]

1.2.1 应用

在化学工业中，气体吸收操作广泛应用于直接生产化工产品，分离气体混合物，原料气的精制及从废气中回收有用组分或除去有害物质等。尤其是从保护环境，防止大气污染角度出发，对废气中的 H_2S 、 SO_x 及 NO_x 等有害物质吸收除去过程的开发研究，有关这方面已提出了不少新的方法，发表了不少论著与文献。除此之外，地球化学、生物物理和生物医药工程，也要应用气体吸收的理论及其研究成果。

A 制取化工产品

常见的用气体吸收操作制取的产品有：

(1) 应用 98% 硫酸吸收 SO_3 制取 98% 硫酸，应用 20% 发烟硫酸吸收 SO_3 制取 20% 的发烟硫酸。

(2) 应用 93% 硫酸脱除气体中的水蒸气以干燥气体。

- (3) 用水吸收氯化氢制取 31% 的工业盐酸。
- (4) 用水吸收 NO_2 生产 50%~60% 的硝酸。
- (5) 用水或 37% 甲醛水溶液吸收甲醛制取福尔马林溶液。
- (6) 氨水吸收 CO_2 生产碳酸氢铵。
- (7) 纯碱生产中用氨盐水吸收 CO_2 生成 NaHCO_3 。
- (8) 用水吸收异丙醇催化脱氢生产的丙酮。

B 分离气体混合物

气体吸收常被用于混合气体的分离,例如:

- (1) 油吸收法分离裂解气。
- (2) 用水吸收乙醇氧化脱氢法制取的乙醛。
- (3) 用水吸收丙烯氨氧化法生产的丙烯腈。
- (4) 用醋酸亚铜氨液从 C_4 馏分中提取丁二烯。
- (5) 用水吸收乙烯氧化制取的环氧乙烷。

C 从气体中回收有用组分

这时着眼于从混合气体中获得某种组分,例如:

- (1) 用硫酸从煤气中回收氨生成硫酸铵。
- (2) 用洗油从煤气中回收粗苯(B. T. X)。
- (3) 从烟道气或合成氨原料气中回收高纯度 CO_2 。

D 气体净化

气体净化大致可分为两类:

(1) 原料气的净化。其主要目的是清除后续加工时所不允许存在的杂质,它们或会使催化剂中毒,或会产生副反应而生成杂质。例如,合成氨原料气的脱 CO_2 和脱 H_2S ,天然气、石油气和焦炉气的脱 H_2S 以及硫酸原料气的干燥脱水等。

(2) 尾气、废气的净化以保护环境。燃煤锅炉烟气、冶炼废气等脱 SO_2 ,硝酸尾气脱除 NO_x ,磷酸生产中除去气态氟化物(HF)以及液氯生产时弛放气中脱除氯气等。

E 生化工程

人类的生存,离不开氧在血液中的溶解。同样,海洋及河流中生物的生存,也要氧在水中有一定的溶解度。在生化技术过程中,

例如柠檬酸的生产,通常采用深层发酵法,即采用带有通气与搅拌的发酵罐中使菌体在液体内培养的发酵工艺。因为是好气性菌,所以发酵中必须给予大量的空气以维持微生物的正常吸收和代谢。在废水处理中采用曝气法以及污泥氧化法等,均要应用空气中的氧在水中的溶解(吸收)这一基本过程。

1.2.2 典型过程

化学工业中的吸收操作(详见第七章),应用于脱除 CO_2 及脱除 H_2S 等装置数目为最多,开发研究也最多。以脱碳为例,物理吸收的方法有水洗法,低温甲醇洗涤法,Selexol(聚乙醇二甲醚,DMPEG)法,碳酸丙烯酯法,N-甲基吡咯烷酮法等;化学吸收的方法有热钾碱法,如本菲尔法,G-V法(砷碱法)及G-V无毒脱碳法,复合催化法,SCC A(二乙撑三胺)法,空间位阻胺法,BV钾碱液法及氨水法,一乙醇胺法,MDEA(N-甲基二乙醇胺)法,NaOH洗涤法等;物理化学吸收法有砷-胺法,常温甲醇法等。因此在选择具体工艺过程时,应根据使用的情况及各工艺过程特点慎重选择。

1.3 过程评价

以脱除 CO_2 的吸收过程为例,改良本菲尔法是我国氮肥厂采用较多的一种方法,一般 CO_2 净化后可降至 0.1% 以下,如在 1.6MPa 下变换,1.6MPa 下脱除 CO_2 ,改良本菲尔法脱碳的主要技术数据,以每 t 氨计如下^[9]:

净化气中 CO_2	0.1%
吸收能力	$20\sim 23\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$
热耗(蒸汽)	1.6t
电耗	63 kW · h
冷却水	80t
软水	0.5t
化学药品	