



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



面向21世纪课程教材

化工原理

下册

第三版

陈敏恒 丛德滋 方图南 齐鸣斋 编



化学工业出版社
教材出版中心

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
面向 21 世纪课程教材

化 工 原 理

下 册

第 三 版

陈敏恒 丛德滋 方图南 齐鸣斋 编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

化工原理. 下册/陈敏恒等编.—3版.—北京: 化学工业出版社, 2006.5
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
面向21世纪课程教材
ISBN 7-5025-8251-7

I. 化… II. 陈… III. 化工原理-高等学校-教材
IV. TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 017852 号

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
面向21世纪课程教材

化 工 原 理 下 册 第 三 版

陈敏恒 丛德滋 方图南 齐鸣斋 编
责任编辑: 何丽 骆文敏
第二版责任编辑: 骆文敏 何丽 徐世峰
责任校对: 李林
封面设计: 潘峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心
(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)
购书咨询: (010)64982530
(010)64918013
购书传真: (010)64982630
<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订
开本 787mm×1092mm 1/16 印张 17½ 字数 454 千字
2006年5月第3版 2006年5月北京第17次印刷
ISBN 7-5025-8251-7
定 价: 32.00 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

内 容 提 要

本书以过程工程原理的共性和处理工程问题的方法论作为贯穿化工单元操作的两条主线,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。下册包括:气体吸收;液体精馏;气液传质设备;液液萃取;其他传质分离设备;热、质同时传递的过程;固体干燥七章。每章均附有例题、习题、思考题。

本书内容体系完善,概念论述清楚,突出工程性。

本书可作为理工院校化工及其相关专业的本科生规划教材,也可供从事化工及其相关专业的科研、设计和生产的技术人员参考。

化工原理多媒体课件简介

化工原理多媒体课件是由华东理工大学化工原理教研室齐鸣高等组织编写、制作、开发的,与本教材相配套的辅助教学产品。它集文字、图形、图片、实物照片、动画、视频于一体,形象、逼真地重现化工设备中的操作现象和化工机械的内部结构,使课堂教学内容既丰富又生动。

课件共有4张光盘,它含流体流动、流体输送机械、液体搅拌(第1盘);传热、蒸发(第2盘);气体吸收、液体精馏(第3盘);液液萃取、固体干燥(第4盘)等九章内容。

本课件通过视频、动画和图形、图像展示了大量的化工设备中所发生的物理变化过程;各种各样的化工机械、设备的基本结构、作用原理、气液、液液、气固、液固间的相互作用过程和各種操作状态等用语言文字难以表述的现象,带给学生很强的直观感受,增加了课堂的信息量,扩大了学生的知识面。

本产品已由化学工业出版社电子出版中心正式出版。具体内容可登录

[http://www.cip.com.cn/cbs/electronic/index,html](http://www.cip.com.cn/cbs/electronic/index.htm)

或致电010-64982590查寻。

目 录

第 8 章 气体吸收	1
8.1 概述	1
8.2 气液相平衡	4
8.2.1 平衡溶解度	4
8.2.2 相平衡与吸收过程的关系	6
8.3 扩散和单相传质	7
8.3.1 双组分混合物中的分子扩散	7
8.3.2 扩散系数	10
8.3.3 对流传质	13
8.3.4 物质传递与动量、热量传递的类比	15
8.3.5 对流传质理论	15
8.4 相际传质	17
8.4.1 相际传质速率	17
8.4.2 传质阻力的控制步骤与界面含量	19
8.5 低含量气体吸收	20
8.5.1 吸收过程的数学描述	20
8.5.2 传质单元数的计算方法	22
8.5.3 吸收塔的设计型计算	25
8.5.4 吸收塔的操作型计算	31
8.6 高含量气体吸收	34
8.6.1 高含量气体吸收的特点	34
8.6.2 高含量气体吸收过程的数学描述	35
8.6.3 高含量气体吸收过程的计算	37
8.7 化学吸收	41
习题	43
思考题	46
本章主要符号说明	47
参考文献	48
第 9 章 液体精馏	49
9.1 蒸馏概述	49
9.2 双组分溶液的气液相平衡	50
9.2.1 理想物系的气液相平衡	50
9.2.2 非理想物系的气液相平衡	53
9.3 平衡蒸馏与简单蒸馏	57
9.3.1 平衡蒸馏	57
9.3.2 简单蒸馏	58
9.4 精馏	59
9.4.1 精馏过程	59

9.4.2	精馏过程数学描述的基本方法	61
9.4.3	塔板上过程的数学描述	62
9.4.4	精馏塔的逐板计算	66
9.5	双组分精馏的设计型计算	67
9.5.1	理论板数的计算	67
9.5.2	回流比的选择	71
9.5.3	加料热状态的选择	75
9.5.4	双组分精馏过程的其他类型	76
9.5.5	平衡线为直线时理论板数的解析计算	78
9.6	双组分精馏的操作型计算	79
9.6.1	精馏过程的操作型计算	79
9.6.2	精馏塔的温度分布和灵敏板	81
9.7	间歇精馏	83
9.7.1	间歇精馏过程的特点	83
9.7.2	保持馏出液组成恒定的间歇精馏	84
9.7.3	回流比保持恒定的间歇精馏	86
9.8	恒沸精馏与萃取精馏	88
9.8.1	恒沸精馏	88
9.8.2	萃取精馏	89
9.9	多组分精馏基础	90
9.9.1	多组分精馏流程方案的选择	91
9.9.2	多组分的气液相平衡	91
9.9.3	多组分精馏的关键组分和物料衡算	94
9.9.4	多组分精馏理论板数的计算	96
	习题	98
	思考题	102
	本章主要符号说明	103
	参考文献	104
第10章	气液传质设备	105
10.1	板式塔	105
10.1.1	概述	105
10.1.2	筛板上的气液接触状态	106
10.1.3	气体通过筛板的阻力损失	107
10.1.4	筛板塔内气液两相的非理想流动	108
10.1.5	板式塔的不正常操作现象	110
10.1.6	板效率的各种表示方法及其应用	113
10.1.7	提高塔板效率的措施	118
10.1.8	塔板型式	121
10.1.9	筛板塔的设计	126
10.2	填料塔	135
10.2.1	填料塔的结构及填料特性	135
10.2.2	气液两相在填料层内的流动	137
10.2.3	填料塔的传质	143

10.2.4 填料塔的附属结构	146
10.2.5 填料塔与板式塔的比较	147
习题	148
思考题	148
本章主要符号说明	149
参考文献	151
第 11 章 液液萃取	152
11.1 概述	152
11.1.1 液液萃取过程	152
11.1.2 两相的接触方式	153
11.2 液液相平衡	154
11.2.1 三角形相图	154
11.2.2 部分互溶物系的相平衡	155
11.2.3 液液相平衡与萃取操作的关系	158
11.3 萃取过程计算	160
11.3.1 萃取级内过程的数学描述	160
11.3.2 单级萃取	161
11.3.3 多级错流萃取	162
11.3.4 多级逆流萃取	164
11.3.5 完全不互溶物系萃取过程的计算	166
11.3.6 回流萃取	168
11.3.7 微分接触式逆流萃取	169
11.4 萃取设备	170
11.4.1 萃取设备的主要类型	170
11.4.2 液液传质设备的液泛与两相极限速度	173
11.4.3 液液传质设备中的传质速率	175
11.4.4 液液传质设备的选择	177
11.5 超临界萃取和液膜萃取	178
11.5.1 超临界萃取	178
11.5.2 液膜萃取	181
习题	182
思考题	183
本章主要符号说明	183
参考文献	184
第 12 章 其他传质分离方法	185
12.1 结晶	185
12.1.1 概述	185
12.1.2 溶解度与溶液的过饱和	186
12.1.3 结晶机理与动力学	187
12.1.4 结晶过程的物料和热量衡算	189
12.1.5 结晶设备	190
12.1.6 其他结晶方法	192
12.2 吸附分离	193

12.2.1	概述	193
12.2.2	吸附相平衡	195
12.2.3	传质及吸附速率	198
12.2.4	固定床吸附过程分析	199
12.2.5	吸附分离设备	203
12.3	膜分离	204
12.3.1	概述	204
12.3.2	反渗透	206
12.3.3	超滤	208
12.3.4	电渗析	210
12.3.5	气体混合物的分离	211
12.3.6	膜分离设备	212
12.4	常规分离方法的选择	213
	习题	214
	思考题	215
	本章主要符号说明	216
	参考文献	217
第13章	热、质同时传递的过程	218
13.1	概述	218
13.2	气液直接接触时的传热和传质	219
13.2.1	过程的分析	219
13.2.2	极限温度——湿球温度与绝热饱和温度	221
13.3	过程的计算	224
13.3.1	热、质同时传递时过程的数学描述	224
13.3.2	逐段计算法	226
13.3.3	以焓差为推动力的近似计算法	228
	习题	231
	思考题	232
	本章主要符号说明	232
	参考文献	233
第14章	固体干燥	234
14.1	概述	234
14.1.1	固体去湿方法和干燥过程	234
14.1.2	对流干燥流程及经济性	234
14.2	干燥静力学	235
14.2.1	湿空气的状态参数	235
14.2.2	湿空气状态的变化过程	237
14.2.3	水分在气-固两相间的平衡	241
14.3	干燥速率与干燥过程计算	242
14.3.1	物料在定态空气条件下的干燥速率	242
14.3.2	间歇干燥过程的计算	245
14.3.3	连续干燥过程的一般特性	248
14.3.4	干燥过程的物料衡算与热量衡算	249

14.3.5 干燥过程的热效率·····	253
14.3.6 连续干燥过程设备容积的计算方法·····	255
14.4 干燥器·····	257
14.4.1 干燥器的基本要求·····	257
14.4.2 常用对流式干燥器·····	257
14.4.3 非对流式干燥器·····	262
习题·····	263
思考题·····	265
本章主要符号说明·····	265
参考文献·····	266
附录 ·····	267
一、气体的扩散系数·····	267
二、几种气体溶于水时的亨利系数·····	268
三、某些二元物系的汽-液平衡组成·····	268
四、某些三元物系的液液平衡数据·····	269
五、填料的特性·····	270

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，以便进一步加工处理；或除去工业放空尾气中的有害物，以免污染大气。

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，总是根据混合物中各组分间某种物理性质和化学性质的差异而进行的。根据不同性质上的差异，可以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达到分离的目的。

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，半水煤气中含有少量的硫化氢（ 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。

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。解吸是溶液再生的一种方法，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。

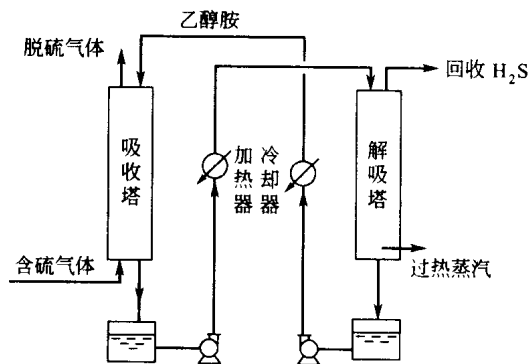


图 8-1 吸收与解吸流程

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（吸收）或相反（解吸）；

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，一个完整的吸收分离过程一般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决定于溶剂的性质，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以下几点。

(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，或者说在一定的温度与浓度下，溶质的平衡分压要低。这样，从平衡角度来说，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，这样的吸收操作只能实现组分间某种程度的增浓而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；

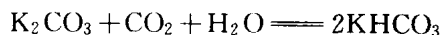
(6) 溶剂应有较低的黏度，且在吸收过程中不易产生泡沫，以实现吸收塔内良好的气液接触和塔顶的气液分离。必要时，可在溶剂中加入少量消泡剂；

(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做全面的评价，以便作出经济、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，上述煤气脱苯即为一例。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， CO_2 在水中的溶解度甚低，但若以 K_2CO_3 水溶液吸收 CO_2 时，则在液相中发生下列反应：



从而使 K_2CO_3 水溶液具有较高的吸收 CO_2 的能力。同时，化学反应本身的高度选择性必定赋予吸收操作以高度选择性。可见，利用化学反应大大扩展了吸收操作的应用范围，此种利用化学反应而实现吸收的操作称为化学吸收。

作为化学吸收可被利用的化学反应一般应满足以下条件。

(1) 可逆性 如果该反应不可逆，溶剂将难以再生和循环使用。例如，用 NaOH 吸收 CO_2 时，因生成 Na_2CO_3 而不易再生，势必消耗大量 NaOH 。因此，只有当气体中 CO_2 含量甚低，而又必须彻底加以清除时方才使用。自然，若反应产物本身即为过程的产品时又另当别论。

(2) 较高的反应速率 若所用的化学反应其速率较慢，则应研究加入适当的催化剂以加快反应速率。

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。

此三者中尤其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、泄压与加压必消耗较多的能量。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必大，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 吸收设备有多种形式，但以塔式最为常用。按气、液两相接触方式的不同可将吸收设备分为级式接触与微分接触两大类。图 8-2 为这两类设备中典型的吸收塔示意图。

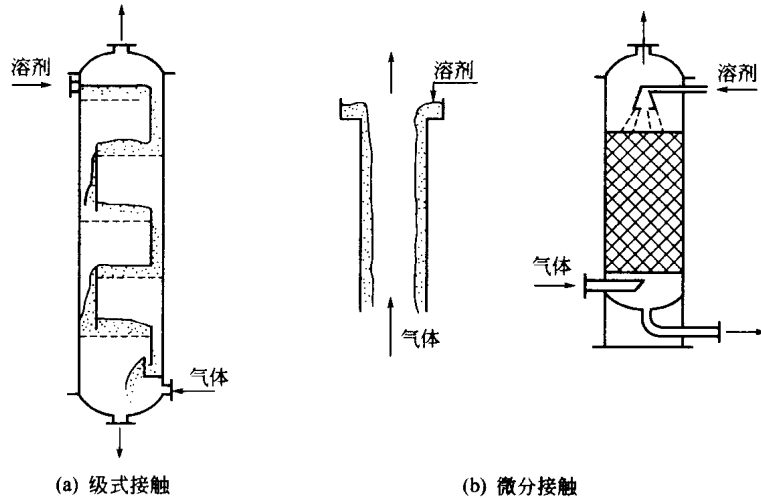


图 8-2 两类吸收设备

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诸如瓷环之类的填料，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做连续的逆流接触。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；液体则相反，其中可溶组分的浓度则由上而下连续地增高，此乃微分接触式的吸收设备。

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。本书将以气体吸收为例说明微分接触设备的计算方法，而以精馏、萃取为例叙述级式接触的计算方法，并在气液传质设备一章中扼要说明两种方法之间的关系。

定态和非定态操作 上述两种不同接触方式的传质设备中所进行的吸收或其他传质过程可以是定态的连续过程，即设备内的过程参数都不随时间而变；也可以是非定态的，即间歇操作或脉冲式的操作。以下除特别说明外，均指连续定态操作。

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，其挥发损失可以忽略，即气体中不含溶剂蒸气。

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

8.1 节中图 8-2 (b) 所示的湿壁塔吸收是吸收过程最基本的操作方式, 它与套管换热器中的传热颇相类似。若将吸收与传热两个过程做一比较, 不难看出其间的异同: 传热过程是冷、热两流体间的热量传递, 传递的是热量, 传递的推动力是两流体间的温度差, 过程的极限是温度相等; 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, 过程的极限也不是两相浓度相等。这是由于气液之间的相平衡不同于冷热流体之间的热平衡。

8.2.1 平衡溶解度

在一定温度下气液两相长期或充分接触后, 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, 溶质在液相中的含量称为溶解度, 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 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。

溶解度及溶质在气液相中的组成也可用其他单位表示。例如, 以摩尔分数 y (或 x) 表示, 以及物质的量浓度 c (简称浓度, 其单位为 kmol/m^3)。图 8-4 为 SO_2 在 101.3kPa 下的溶解度曲线, 图中气、液两相中的溶质含量分别以摩尔分数 y 、 x 表示。

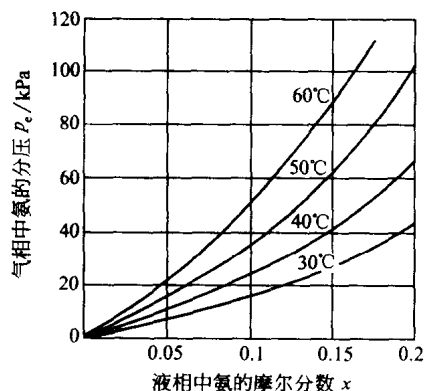


图 8-3 氨在水中的平衡溶解度

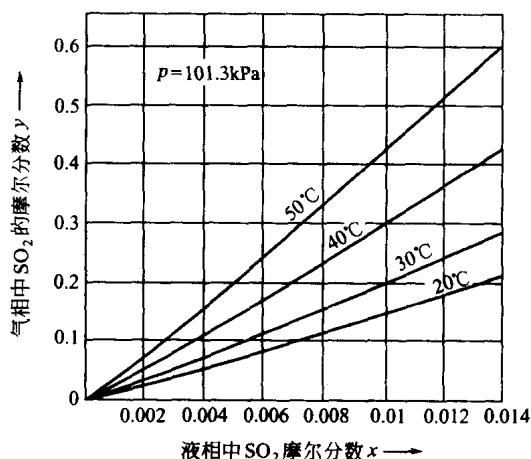


图 8-4 101.3kPa 下 SO_2 在水中的溶解度

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), 总压的变化并不改变分压与溶解度之间的对应关系。但是, 当保持气相中溶质的摩尔分数 y 为定值, 总压不同意味着溶质的分压不同。因此, 不同总压下 y - 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, 可直截了当地用以思考和分析问题; 而以摩尔分数 x 与 y 表示的相平衡关系, 则可方便地与物料衡算等其他关系式一起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, 因此时吸收操作较为经济。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曲线, 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

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

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

式(8-1)~式(8-3)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，或者说溶剂的溶解能力越大。以上三式所用单位各不相同，但在稀溶液范围内可将溶解度曲线视为直线这一点则是共同的。

比较式(8-1)~式(8-3)不难得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 ——总压；

c_M ——混合液的总浓度， kmol/m^3 。

溶液中溶质的浓度 c 与摩尔分数 x 的关系为

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

溶液的总浓度 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 ——混合液的平均密度， kg/m^3 ；

M_m ——混合液的平均摩尔质量， kg/kmol 。

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摩尔质量。将此式代入式(8-5)可得

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

常见物系的气液溶解度数据、亨利常数 E (或 H) 可在有关手册中查到^[1,2,3]。必须注意，手册中气液两相含量常使用各种不同的单位，亨利常数的数值与单位也不同。

在较宽的含量范围内，溶质在两相中含量的平衡关系可一般地写成某种函数形式。

$$y_e = f(x)$$

上式称为相平衡方程。有时在有限的含量范围内，溶解度曲线也可近似取为直线，但此直线一般未必通过原点。

例 8-1 相平衡曲线的求取

在总压为 101.3kPa 和 202.6kPa 下，根据 20°C 的 SO_2 -水的气液平衡数据绘出以摩尔分数表示的气、液相平衡曲线，并计算气相组成 $y=0.02$ 时，两种不同总压下的平衡液相组成。

解 (1) 20°C 下 SO_2 -水气液平衡数据取自数据手册^[1]，列于附表第 1、2 列。

例 8-1 附表 20°C 下 SO_2 -水气液平衡数据

$a/(\text{g}/100\text{g})$	p_e/kPa	液相摩尔分数 x	气相摩尔分数 y_e	
			$p=101.3\text{kPa}$	$p=202.6\text{kPa}$
0.02	0.0666	5.62×10^{-5}	6.58×10^{-4}	3.29×10^{-4}
0.05	0.1600	1.41×10^{-4}	1.58×10^{-3}	0.79×10^{-3}
0.10	0.4270	2.81×10^{-4}	4.21×10^{-3}	2.10×10^{-3}
0.20	1.133	5.62×10^{-4}	11.2×10^{-3}	5.60×10^{-3}
0.30	1.879	8.43×10^{-4}	18.6×10^{-3}	9.30×10^{-3}
0.50	3.466	1.40×10^{-3}	34.2×10^{-3}	17.1×10^{-3}
1.00	7.864	2.81×10^{-3}	77.6×10^{-3}	38.8×10^{-3}

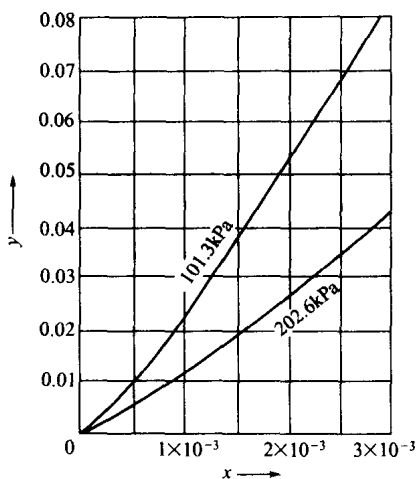


图 8-5 20°C 下 SO₂-水的相平衡曲线

设 100g 水中溶解的 SO₂ 的量为 a ，则溶液中 SO₂ 的摩尔分数 x 为

$$x = \frac{\frac{a}{64}}{\frac{a}{64} + \frac{100}{18}}$$

按此式将附表第 1 列的溶解度换算成液相摩尔分数 x ，列入附表第 3 列。气相摩尔分数

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

在 $p = 101.3 \text{ kPa}$ 及 202.6 kPa 下，将附表中 p_e 根据上式换算成 y_e 列入第 4、5 列。根据气、液平衡组成 y_e-x 作图，即得 20°C 下 SO₂-水的平衡曲线，如图 8-5 所示。

由图 8-5 平衡曲线查得液相的平衡组成为

$$\begin{aligned} p = 101.3 \text{ kPa} & \quad x_e = 0.930 \times 10^{-3} \\ p = 202.6 \text{ kPa} & \quad x_e = 1.65 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

由本例可知，总压 p 的变化将改变 $y-x$ 平衡曲线的位置。这是由于对指定气相组成 y ，总压增加使 SO₂ 分压增大，液相组成 x 也随之增大。

8.2.2 相平衡与吸收过程的关系

判别过程的方向 设在 101.3 kPa、20°C 下稀氨水的相平衡方程为 $y_e = 0.94x$ ，使含氨摩尔分数 10% 的混合气与 $x = 0.05$ 的氨水接触，见图 8-6 (a)。因实际气相摩尔分数 y 大于与实际溶液摩尔分数 x 成平衡的气相摩尔分数 $y_e = 0.047$ ，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，此吸收过程也可理解为实际液相摩尔分数 x 小于与实际气相摩尔分数 y 成平衡的液相摩尔分数 $x_e = y/m = 0.106$ ，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，见图 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。

指明过程的极限 今将溶质摩尔分数为 y_1 的混合气送入某吸收塔的底部，溶剂自塔顶淋入作逆流吸收，见图 8-7 (a)。若减少淋下的吸收溶剂量，则溶剂在塔底出口的摩尔分数 x_1 必将增高。但即使在塔很高、吸收溶剂量很少的情况下， x_1 也不会无限增大，其

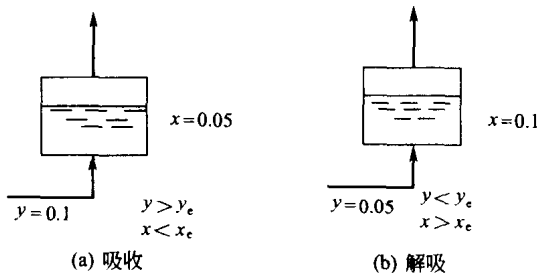


图 8-6 判别过程的方向

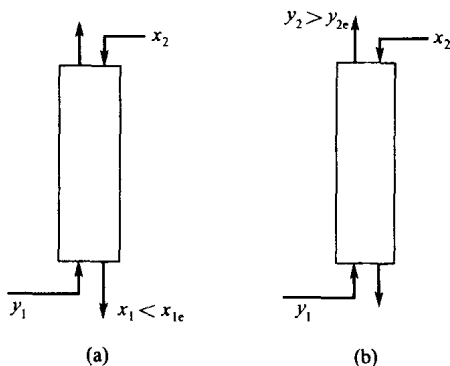


图 8-7 吸收过程的极限

极限是气相摩尔分数 y_1 的平衡组成 x_{1e} ，即

$$x_{1,\max} = x_{1e} = y_1/m$$

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，见图 8-7 (b)，出口气体的溶质含量也不会低于某一平衡含量 y_{2e} ，即

$$y_{2,\min} = y_{2e} = mx_2$$

由此可见，相平衡关系限制了吸收溶剂离塔时的最高含量和气体混合物离塔时的最低含量。

计算过程的推动力 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。实际含量偏离平衡含量越远，过程的推动力越大，过程的速率也越快。在吸收过程中，通常以实际含量与平衡含量的偏离程度来表示吸收的推动力。

图 8-8 为吸收塔的某一截面，该处气相溶质摩尔分数为 y ，液相溶质摩尔分数为 x 。在相平衡曲线图上，该截面的两相实际含量如点 A 所示。显然，由于相平衡关系的存在，气液两相间的吸收推动力并非 $(y-x)$ ，而可以分别用 $(y-y_e)$ 或 (x_e-x) 表示。 $(y-y_e)$ 称为以气相摩尔分数差表示的吸收推动力， (x_e-x) 则称为以液相摩尔分数差表示的吸收推动力。

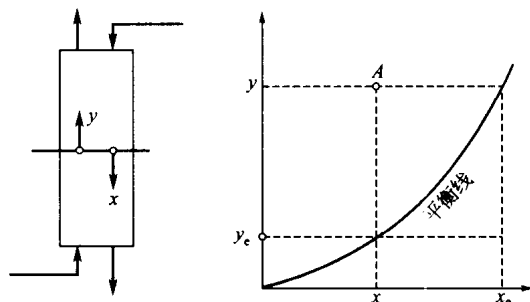


图 8-8 吸收推动力

8.3 扩散和单相传质

在分析任一化工过程时都需要解决两个基本问题：过程的极限和过程的速率。吸收过程的极限决定于吸收的相平衡关系，此已在 8.2 中作了讨论。本节将讨论吸收过程的速率。

吸收过程涉及两相间的物质传递，它包括三个步骤：

- ① 溶质由气相主体传递到两相界面，即气相内的物质传递；
- ② 溶质在相界面上的溶解，由气相转入液相，即界面上发生的溶解过程；
- ③ 溶质自界面被传递至液相主体，即液相内的物质传递。

一般来说，上述第二步即界面上发生的溶解过程很易进行，其阻力极小。因此，通常都认为界面上气、液两相的溶质浓度满足相平衡关系，即认为界面上总保持着两相的平衡。这样，总过程速率将由两个单相即气相与液相内的传质速率所决定。

无论气相或液相，物质传递的机理包括以下两种。

(1) 分子扩散 分子扩散类似于传热中的热传导，是分子微观运动的宏观统计结果。混合物中存在温度梯度、压强梯度及浓度梯度都会产生分子扩散，本章仅讨论吸收及常见传质过程中因浓度差而造成的分子扩散速率。

(2) 对流传质 在流动的流体中不仅有分子扩散，而且流体的宏观流动也将导致物质的传递，这种现象称为对流传质。对流传质与对流传热相类似，且通常是指流体与某一界面（如气液界面）之间的传质。

工业吸收过程多数是定态过程，因此以下分别讨论定态条件下双组分物系的分子扩散和对流传质。

8.3.1 双组分混合物中的分子扩散

费克定律 分子扩散的实质是分子的微观随机运动，对恒温恒压下的一维定态扩散，

其统计规律可用宏观的方式表达如下

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (8-9)$$

式中 J_A ——单位时间内组分 A 扩散通过单位面积的物质的量，称为扩散速率， $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ；

dc_A/dz ——组分在扩散方向 z 上的浓度梯度，浓度 c_A 的单位是 kmol/m^3 ；

D_{AB} ——组分 A 在 A、B 双组分混合物中的扩散系数， m^2/s 。

式 (8-9) 称为费克定律，其形式与牛顿黏性定律、傅里叶热传导定律相类似。费克定律表明，只要混合物中存在浓度梯度，必产生物质的扩散流。

对双组分混合物，在总浓度（对气相也可说总压）各处相等即 $c_M = c_A + c_B = \text{常数}$ 的前提下，下式成立

$$\frac{dc_A}{dz} = -\frac{dc_B}{dz} \quad (8-10)$$

因此，在双组分混合物内，产生物质 A 的扩散流 J_A 的同时，必伴有方向相反的物质 B 的扩散流 J_B 。由费克定律，此扩散流可表示为

$$J_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz} \quad (8-11)$$

对双组分混合物

$$D_{AB} = D_{BA} = D \quad (8-12)$$

即在同一物系中，组分 A 在 B 中的扩散系数等于组分 B 在 A 中的扩散系数。于是，将式 (8-10) 代入式 (8-11) 可得

$$J_A = -J_B \quad (8-13)$$

式 (8-13) 表明，组分 B 的扩散流 J_B 与组分 A 的扩散流 J_A 大小相等，方向相反。

分子扩散与主体流动 在定态传质过程中，设在气液界面的一侧有一厚度为 δ 的静止气层，气层内总压各处相等。组分 A 在界面及相距界面 δ 处的气相主体中的浓度分别为 c_{Ai} 和 c_A ，则如图 8-9 所示，组分 B 在此两处相应的浓度必为

$$c_{Bi} = c_M - c_{Ai}; \quad c_B = c_M - c_A$$

因气相主体与界面间存在着浓度差， $c_A > c_{Ai}$ ，组分 A 将以 J_A 的速率由主体向界面扩散。作为定态过程，界面处没有物质的积累，组分 A 必在界面上以同样的速率溶解并

传递到液相主体中去。但须注意，组分 B 以同样的速率 J_B 由界面向气相主体扩散。显然，只有当液相能以同一速率向界面供应组分 B 时，界面上 c_B 方能保持定态，即通过断面 PQ 的净物质量为零，这种现象称为等分子反向扩散。可见，等分子反向扩散的前提是界面能等速率地向气相提供组分 B。

在实际传质过程中很少为严格的等分子反向扩散过程。例如在气体吸收中，A 为被吸收组分，B 为惰性组分，液相不存在物质 B，不可能向界面提供组分 B。因此，吸收过程所发生的是组分 A 的单向扩散。

在上述吸收过程中，组分 A 被液体吸收及组分 B 的反向扩散，都将导致界面处气体总压降低，使气相主体与界面之间产生微小压差。这一压差必定促使混合气体向界面流动，此流动称为主体流动。

主体流动不同于扩散流。主体流动系宏观运动，它同时携带

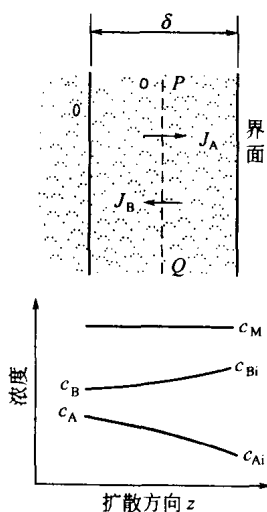


图 8-9 分子的扩散