

吸附的基础与设计

〔日〕北川 浩 著
铃木谦一郎

化学工业出版社

吸附的基础与设计

〔日〕 北川 浩 著
 铃木 谦一郎

鹿政理 译
张竞干 校

化学工业出版社

本书把有关吸附的基础理论和吸附装置的设计有机地结合在一起,全书分两篇。第一篇系统地介绍了各种吸附平衡理论及吸附特性参数的实验测定技术;从理论上详细地论述了工业上应用的各种吸附流程和吸附装置。

第二篇根据实验资料和基础理论对于吸附、解吸、再生等过程和设备提出了代表性的设计理论和设计程序,并列举了设计方案。对于最重要的设计参数——传质系数的求取方法作了系统论述。详细地介绍了新型吸附流程——变压吸附及其应用。本书附有大量图表数据及参考文献。

本书对化学化工、医药、轻工、环境保护、冶金等行业内从事吸附工艺及装置的研究、设计和教学的工程技术人员、教师和学生是一本比较全面的参考书。

北川浩、铃木谦一郎 著

吸着の基礎と设计

横書店 東京 昭和52年3月20日

吸附的基础与设计

鹿政理 译 张竞干 校

*

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 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $9^{1/4}$ 字数200千字印数1—6,710

1983年4月北京第1版1983年4月北京第1次印刷

统一书号15063·3488定价0.96元

译 序

吸附分离技术作为化工单元操作，最近十年来国内外正在迅速发展成为一门独立的学科，称为吸附工程。它在石油化工、化学工业、冶金工业、电子、国防、医药、轻工、农业以及环境保护与治理等部门，得到了越来越广泛的应用。实践证明它是一种十分有效的分离浓缩手段。特别是近年来，由于一些新的吸附工艺理论和各种新型高效吸附剂的研制成功，进一步推动了这一学科的发展。

但是，在工业实际应用当中，经常碰到一些具体的应用设计问题，由于在这些方面缺乏系统的设计理论和设计方法，致使很多工程技术人员在设计和应用时深感不便。

为了进一步协助日益增多的从事这方面工作的同志系统了解有关各种吸附理论和设计程序，推动这一技术的发展，特将日本北川浩和铃木谦一郎合著的《吸着の基础と设计》一书全文译出，供参考。

本书在翻译过程中曾得到傅正光、孙玉芬同志的指导。

在此期间曾蒙胡绳远、张勇、王振基同志的关怀和支持。在此致以深切的谢意！

由于时间仓促，水平所限，不当之处在所难免，请批评指正。

译 者

一九八〇年二月

序 言

吸附技术最近取得的进展是相当惊人的。在我们日常工作中，要求把此项技术应用到有关防止公害装置及系统中的热情是很高的。另一方面，有关公害治理的知识和使用吸附技术除去微量组分的应用范围正在普及，随之而来的是技术水平也有所提高。已有必要将吸附剂的特性参数、测定结果用通俗易懂的方式表达出来。

吸附工程作为一门学科是从化学工程的单元操作中发展起来的。现在它的主要任务是阐明吸附剂颗粒内部吸附组分的扩散情况和物质传质的机理。对于一般的设计工作者来说，当前的状况是：由于一些研究论文中常常把有关基础知识的内容略去，因此有时候即使阅读这些论文，困难于理解，也就不容易做到有效、灵活的运用。可是，这些有关的动态特性参数，在实际设计中，如果能够有效地加以利用，将会扩大研究人员和设计人员之间的共同基础。可以认为，这对于促进吸附装置的发展将是十分有益的。

本书就是论述了在吸附装置的设计过程中，利用动态特性参数（颗粒内扩散速度）的方法，借此给研究人员和设计人员提供一个共同的基础。

以前虽然出版了不少关于吸附方面的书籍，但是据我们的经验，认为其不足之处在于：多数书籍中，只是介绍物理吸附现象和有关的吸附装置，而对于实际设计当中的很有用的数据，也就是对于现场设计人员很想了解的以动态吸附特

性为主的有关性质的解释和说明，却往往没有提到。本书，首先将在研究室里获得的有关静态吸附特性，尽量用实例加以介绍，以加深对普通的吸附过程的理解。与此同时，对动态特性参数的求法也利用其实际测定数据加以详细说明。并且还介绍了在实际装置的设计中，运用这些特性参数的计算方法和根据我们的经验而总结出的基础设计法。一方面引用具体的实例，另一方面力争做到论述通俗易懂。

读者若通过本书，对于在实际设计当中，利用的动态特性参数是哪些，以及用什么作为设计的标准才能设计出合理的吸附装置等一系列问题，能够理解的话，那将是我们的荣幸。

著 者

1976年9月

目 录

第一篇 吸附的基础理论

第一章 绪论	1
1-1 吸附的定义	2
1-2 吸附热力学	2
1-3 吸附剂的种类及用途	5
1-3-1 活性白土	5
1-3-2 活性氧化铝	5
1-3-3 骨炭	5
1-3-4 活性炭	6
1-3-5 硅胶	6
1-3-6 合成沸石	7
1-3-7 合成树脂	7
1-4 吸附剂的物理性质	7
第二章 吸附的测定	11
2-1 吸附平衡的测定	11
2-1-1 气相吸附	11
2-1-2 液相吸附	14
2-2 吸附热的测定	16
2-3 吸附速度的测定	17
2-3-1 气相吸附速度的测定	17
2-3-2 液相吸附速度的测定	18
2-4 固定床吸附穿透曲线的测定	21
第三章 吸附平衡	24

3-1	气相单组分吸附平衡	24
3-2	液相单组分吸附平衡	28
3-3	等温吸附公式	31
3-3-1	亨利公式	31
3-3-2	朗格谬尔公式	31
3-3-3	弗里德里胥公式	32
3-3-4	弗鲁姆金-焦姆金公式	33
3-3-5	B、E、T公式	33
3-3-6	哈金斯-尤拉公式	34
3-3-7	巴兰尼吸附位能理论	35
3-3-8	杜比宁-扎维丽娜-塞尔宾斯基公式	39
3-4	混合吸附平衡	40
3-4-1	气相双组分吸附体系	40
3-4-2	液相双组分吸附体系	44
第四章	吸附速度	48
4-1	吸附速度公式	48
4-1-1	班厄姆公式	48
4-1-2	朗格谬尔公式	49
4-1-3	鲛岛公式	49
4-1-4	饭岛公式	50
4-1-5	伊洛维奇公式	50
4-1-6	伯格顿公式	50
4-2	吸附速度的控制步骤	51
4-3	流体界膜中物质的传质	51
4-4	颗粒内部的扩散	53
4-5	物质总传质系数	55
4-6	气相有效扩散系数	57
4-7	液相有效扩散系数	58
第五章	吸附装置	72

5-1 接触过滤式吸附装置	72
5-1-1 单程吸附	72
5-1-2 多段吸附	73
5-2 固定床吸附装置	76
5-2-1 装置和操作	76
5-2-2 穿透曲线的计算方法	77
5-2-3 包哈特-阿达姆斯公式	85
5-3 移动床吸附装置	87
5-4 流化床吸附装置	88
5-5 模拟放大	89
参考文献	92

第二篇 吸附装置的设计

第一章 吸附工程	97
1-1 前言	97
1-2 等温系统气相吸附理论	97
1-3 直线平衡体系的穿透曲线	101
1-4 静态吸附容量 q_0 和动态吸附容量 $f(c)$	110
1-5 多孔物质内部的传质现象	114
1-5-1 流体的轴向混合	115
1-5-2 外表面的界膜阻抗	115
1-5-3 细孔内扩散系数 D_i	116
1-5-4 表面扩散系数 D_s	117
1-5-5 细孔扩散和表面扩散同时共存	117
1-6 细孔的构造和物质传质系数	122
1-7 物质总传质系数的计算值和实测值	126
第二章 非等温体系(绝热)吸附工程	138
2-1 前言	138
2-2 吸附热对吸附量的影响	141

2-3	气相吸附性能的预测	150
2-4	各种吸附剂能达到的干燥度	156
2-5	吸附塔的实际干燥度	159
第三章	解吸工程设计	162
3-1	吸附塔的再生理论	162
3-2	解吸量的计算理论	168
3-3	吸附剂的劣化现象	175
3-4	平衡吸附量	182
3-5	残留吸附量 Q_R	182
第四章	吸附在实际工程上的应用	185
4-1	前言	185
4-2	压缩空气的净化干燥	191
4-3	空气中除 CO_2	194
4-4	化工原料气的精制	195
4-5	液化天然气 (LNG) 的脱水和脱硫	198
4-6	在防止公害设备上的应用	198
4-7	烃类脱水设备用的蒸发再生法	202
4-8	使用置换解吸的液相分离浓缩法	205
4-9	变温吸附分离法	211
第五章	烃类溶液的脱水	213
5-1	前言	213
5-2	流速及粒度对穿透容量的影响	215
5-3	饱和溶解度	216
5-4	液相中的平衡水分吸附量(q_0)	220
5-5	液相物质传质系数 K_{ra_v}	229
5-6	出口精制度和再生条件	235
5-7	实际解吸再生过程	238
第六章	非加热再生法	242
6-1	前言	242

6-2 变压吸附法242

6-3 不使用真空的变压吸附法245

6-4 用变压吸附（PSA）法精制氢气258

6-5 使用真空设备的变压吸附装置265

6-6 结语271

参考文献271

附录273

人名译音对照281

第一篇 吸附的基础理论

第一章 绪 论

自从1773年席勒 (C. W. Scheele) 发现“木炭-气体”体系中的吸附现象以来, 吸附操作在化学、食品等工业部门, 对气体和液体的精制、分离等方面得到广泛的应用。最近, 尤其是使用活性炭为吸附剂的吸附操作, 在空气净化或下水道废水及工业废水的深度处理等有关防止公害污染的部门中, 亦得到了广泛应用, 从而引起了人们的注意。

吸附现象除了具有分离作用以外, 在其它方面也有很重要的作用。例如: 润滑油之所以有润滑作用和防锈作用等, 就是因为润滑油中的表面活性物质吸附在固体表面上的缘故; 洗涤剂的洗净作用, 也是表面活性物质吸附到固体 (指污物) 表面上而起作用的。

再如, 布和纤维的染色, 就是在染缸里 (染料水溶液) 纤维吸附了染料分子而着色的。

此外, 在涂料工业中, 悬浮物在溶液中应该处于稳定的分散状态, 而为了得到较高的分散度, 就必须使悬浮物的表面吸附上对溶液有亲合性的物质。

这些吸附现象, 在各种工业过程中起着很重要的作用。本书虽然主要是论述用活性炭、硅胶等多孔物质, 从气相或液相中吸附微量组分的, 但是有关吸附的基础理论, 对其他

体系也是适用的。

1-1 吸附的定义

当两相组成一个体系时,其组成在两相界面 (interface) 与相内部是不同的,处在两相界面处的成分产生了积蓄 (浓缩)。这种现象称为吸附 (adsorption)。因而,本书中除了论述“气体-固体”、“液体-固体”这类不均匀界面的吸附之外,还包括了象“液体-液体”、“气体-液体”这类均匀界面的吸附。已被吸附的原子或分子,返回到液相或气相中,称之为解吸或脱附 (desorption)。

另外,原子或分子从一个相大体均匀地进入另一个相的内部 (扩散),称为吸收 (absorption)。它与吸附是不同的。而当吸附与吸收同时进行,称为吸着 (sorption)。

在两相界面处,被吸附的物质称为被吸附物 (adsorbate),也称为吸附物;而吸附相称为吸附剂 (adsorbent)。

由于被吸附物与吸附剂之间吸附力的不同,吸附又可分为物理吸附 (physical adsorption) 和化学吸附 (chemisorption) 两类。物理吸附也称为范德华吸附,它是由于分子间的弥散作用及静电作用等引起的;而化学吸附则是由于化学键作用所引起的。

1-2 吸附热力学

设在定压下进行吸附的自由能变化为 ΔG ,焓变为 ΔH ,熵变为 ΔS ,则下式是成立的。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-1)$$

从吸附开始到吸附达到平衡状态,意味着系统的自由能减少,而表示系统杂乱程度的熵也减少。所以(1-1)式中 ΔH

常为负值。这说明吸附常常是一个放热过程。

从以上可以看出：当物理吸附时，根据吕·查德里原理，温度越低，吸附量越大。但是，当在溶液中吸附，且被吸附物质在溶剂中的溶解度的温度系数是负值时，随着温度的升高，吸附量也增加。另一方面，在化学吸附中，吸附量与温度的关系，经常呈现极大值和极小值。

由于热力学适用于气体的物理吸附，所以就可以推导出和吸附热、熵变等有关公式。

对于同一吸附量 q ，按其蒸气压 P 和温度 T 的关系，使用克劳修斯 (Clausius)-克莱贝龙 (Clapeyron) 公式，便可计算出等量微分吸附热 $q_{i.s.}$ ：

$$q_{i.s.} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q = -R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial (1/T)} \right) \quad (1-2)$$

因而，当温度分别为 T_1 和 T_2 ，且同一吸附量 q 相应的平衡蒸气压为 p_1 和 p_2 时，则下式成立：

$$q_{i.s.} = 2.303RT_1T_2 \left(\frac{\lg p_1 - \lg p_2}{T_1 - T_2} \right) \quad (1-3)$$

微分吸附热 q_d 就可下式表示：

$$q_d = q_{i.s.} - RT \quad (1-4)$$

一般来说，物理吸附的微分吸附热和被吸附物质的冷凝热大小相当；而化学吸附，则和化学反应热相当；与物理吸附热相比，化学吸附热是相当大的。微分吸附热随吸附量的变化而变化，温度不同时也有所不同。

根据一定温度下吸附量与蒸气压的关系，通过下式可以计算出吸附相的克分子熵 S_s (卡/克分子·°C)。

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q = \frac{S_g - S_s}{RT} \quad (1-5)$$

$$\phi = RT \int_n^p \Gamma d \ln p \quad (T \text{ 一定}) \quad (1-6)$$

式中, S_G 是气体的克分子熵; Γ 为单位表面积所吸附的气体克分子数。

微分熵 $\overline{S}_s$ 由下式求出:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q = \frac{S_G - \overline{S}_s}{RT} \quad (1-7)$$

因而从 (1-2)、(1-7) 式, 可以得出下面的公式:

$$q_{iso} = T(S_G - \overline{S}_s) \quad (1-8)$$

以煤为原料制的两种活性炭用来吸附苯的时候, 其微分吸附热和微分熵如图 1-1 所示^[1]。

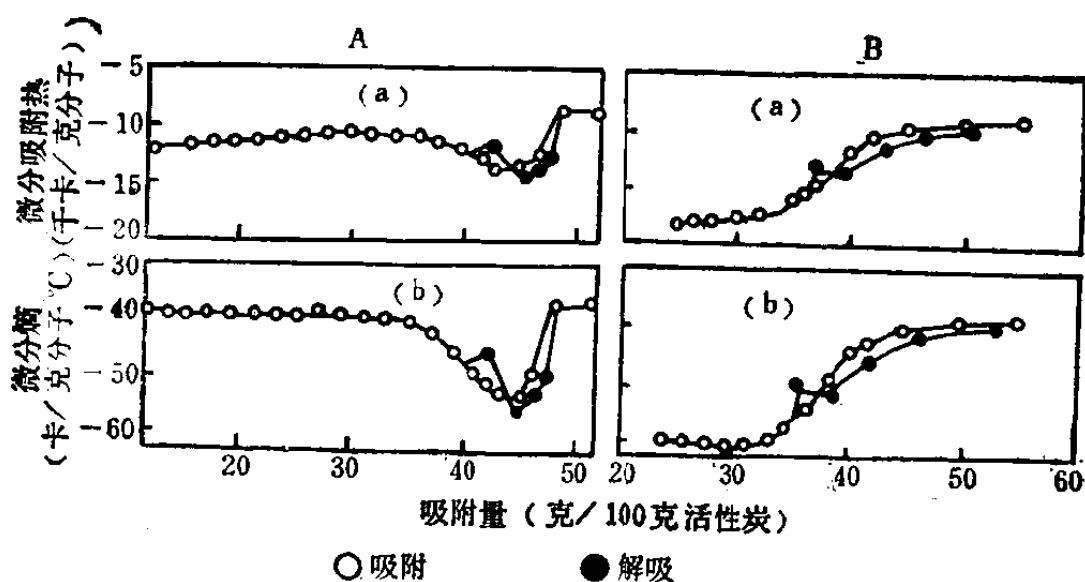


图 1-1 吸附苯时的微分吸附热及微分熵

如以 γ 表示界面的表面张力, 则有以下式:

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a} \right)_T \quad (1-9)$$

式中, a 是活度。此式称为吉布斯吸附方程式。

1-3 吸附剂的种类及用途

本节将就各种工业用的吸附剂作一简单的介绍。而有关的详细论述，可参看有关书刊^[2~6]。

1-3-1 活性白土

粘土经酸（常用硫酸）处理后，就称为酸性白土或者漂白土。它的主要成分是硅藻土。用硫酸处理时，工艺条件是：硫酸浓度为20~40%；温度为80°~110℃；时间为4~12小时。使用美国佛罗里达州和佐治亚州产的硅藻土，它的天然产物本身就已有活性。活性白土的化学组成为： SiO_2 50~70%； Al_2O_3 10~16%； Fe_2O_3 2~4%； MgO 1~6%；其余为 $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{FeO}$ 。活性白土的化学组成，随所用原料粘土和活化条件不同而有很大的差异，但一般认为其吸附能力和化学组成无关。

市售的活性白土有粉末状的和颗粒状的。主要用于润滑油及油脂类的脱色精制、石油馏份的脱色或脱水及溶剂的精制等等。

1-3-2 活性氧化铝

一般指氧化铝的水合物（以三水合物为主）加热脱水而得到的氧化铝。其活化的最适温度随氧化铝水合物的种类不同而不同，一般为250°~500℃。另外还有铝土矿，因为价格便宜，所以通常经350°~400℃的热处理后，即可作为吸附剂来使用（称为活性铝土矿）。

活性氧化铝对于水分有很强的吸附能力，故主要用于气体和液体的干燥。

1-3-3 骨炭

骨炭是把经干燥、破碎后的牛骨，于600°~850℃下经

隔绝空气干馏而制得的。这时骨炭的收率为60~65%。骨炭的主要成分是磷酸钙，此外还有约9%的碳酸钙及约10%的炭。

骨炭主要用于砂糖脱水、精制。使用过的骨炭，在含氧为2~3%的条件下，经450℃焙烧，使其吸附能力再生，就可以重新使用。

1-3-4 活性炭

把木炭、椰子壳、煤等含炭原料经炭化和活化以后，便得到活性炭。由于活化方法不同，可分为两大类，即药剂活化法和气体活化法。药剂活化法就是原料里加入氯化锌、磷酸、硫化钾等化学药品，在非活性气氛里加热，进行炭化-活化的方法。气体活化法是把活性炭原料在非活性气体气氛中加热，通常在700℃以下除掉挥发组分以后，通入水蒸汽、二氧化碳、烟道气、空气等，于700~1200℃进行反应，而使其活化。

活性炭按其形状可以分为粉末活性炭和颗粒状活性炭。而颗粒状活性炭又分为加工成型的活性炭和无定型粒状活性炭。

因为活性炭有很多的毛细管构造，所以具有优异的吸附能力。因而它的用途遍及上下水处理、制糖、气体吸附等各个方面。

另外，近来新出现了有均匀细孔的5 Å分子筛型活性炭，可用它来改善发酵饮料的气味^[7]。

1-3-5 硅胶

用硫酸处理硅酸钠的水溶液，便生成凝胶。将其用水洗，除去硫酸钠后经干燥，便得到玻璃状的硅胶。

工业上用的硅胶有球型的、无定型的、加工成型的以及