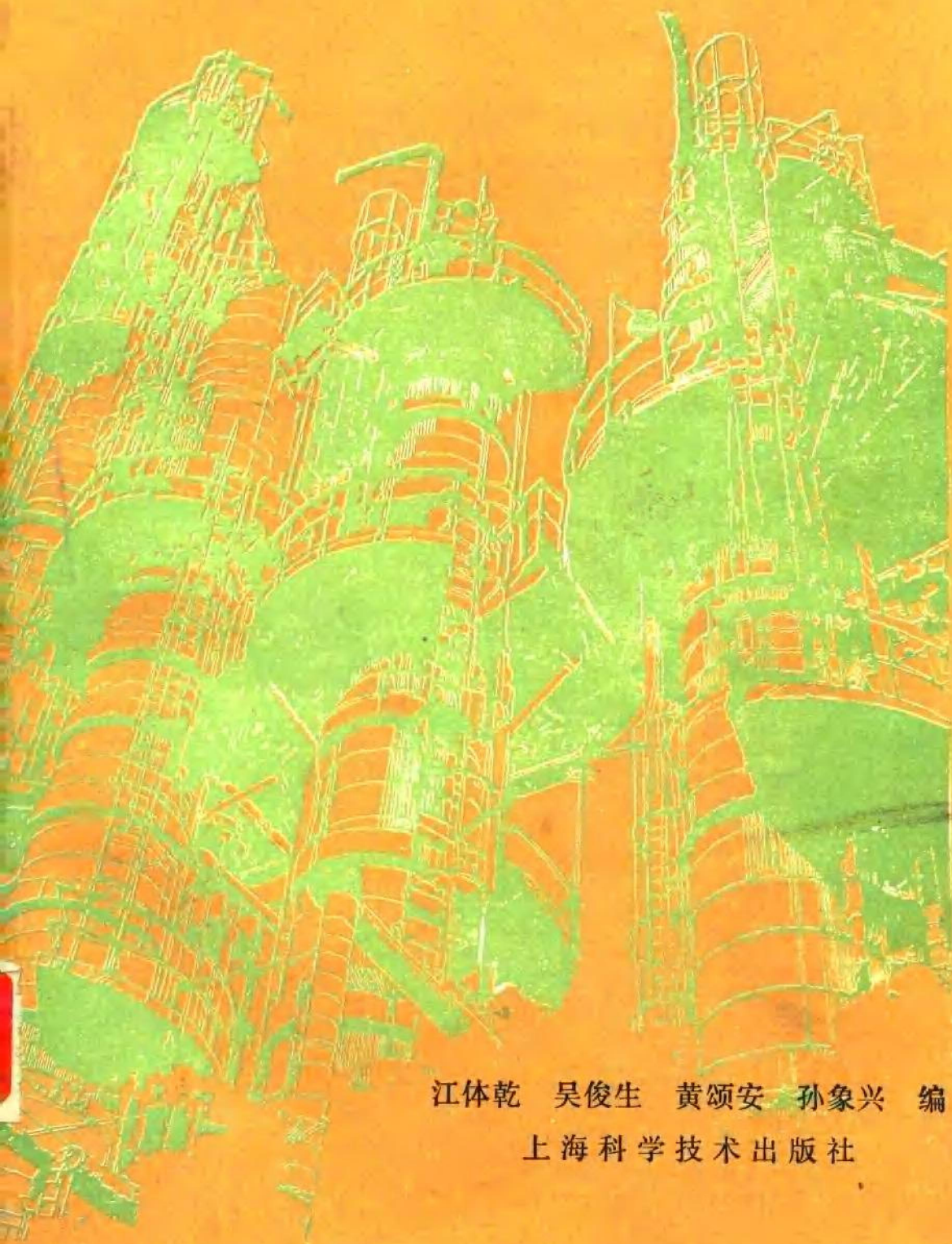


基础化学工程

修订版

(下册)



江体乾 吴俊生 黄颂安 孙象兴 编

上海科学技术出版社

基础化学工程

(下册)

(修订版)

江体乾 吴俊生 黄颂安 孙象兴 编

上海科学技术出版社

目 录

第八章 气体吸收.....	1
第一节 概述.....	1
一、气体吸收在化工中的应用	1
二、填料吸收塔及吸收过程中的基本问题	3
第二节 吸收操作的原理.....	4
一、相平衡——吸收的限度	4
二、吸收剂的用量	12
三、吸收机理	15
第三节 填料塔的设计计算.....	23
一、塔填料的选择	24
二、塔的泛点与塔径计算	28
三、填料层的压强降	31
四、填料层高度的计算	33
第四节 附属设备.....	44
一、填料塔的附属设备	44
二、流程布置	50
第五节 解吸(提馏).....	51
第六节 其他类型吸收设备.....	52
一、工业用吸收罐	52
二、喷洒式吸收器	52
三、鼓泡式吸收器和板式塔	53
第七节 几个问题的讨论.....	53
一、分子扩散系数	53
二、传质系数的求取	55
三、非等温吸收	60
四、高浓度气体吸收的计算	63
第八节 化学吸收.....	66
一、化学吸收机理	66
二、伴有不可逆化学反应的吸收速率	67
三、化学吸收的设备计算	70
第九节 设计参考资料——多组分吸收计算.....	72

一、理论板数的计算	72
二、板效率 η'	76
本章符号说明	77
习题	79
参考文献	82
第九章 液体精馏	83
第一节 引言	83
第二节 双组分溶液的汽液相平衡	85
一、双组分溶液的汽液相平衡	85
二、相对挥发度	91
第三节 蒸馏和精馏	93
一、平衡蒸馏(闪蒸)	93
二、简单蒸馏(微分蒸馏)	95
三、水蒸汽蒸馏	96
四、精馏原理	98
第四节 双组分连续精馏塔的计算	100
一、求取理论板数的途径	100
二、物料衡算、操作线方程	101
三、图解法计算理论板数	105
四、回流比	113
五、理论板数的捷算法	118
六、精馏的操作型计算	119
七、总板效率 E_0	121
八、精馏装置的热量衡算	123
九、填料精馏塔	126
第五节 两元连续精馏塔的操作分析	127
一、塔中温度分布和灵敏板温度	127
二、操作分析	127
第六节 分批精馏(间歇精馏)	129
一、回流比维持恒定的操作	130
二、馏出液组成维持恒定的操作	133
第七节 多组分精馏	138
一、多组分精馏流程方案的选择	138
二、多组分系统的汽液平衡	140
三、关键组分及组分的分布	150
四、最小回流比(R_m)	155
五、捷算法估算理论板数	157
六、刘易士-麦提逊逐板计算法	158
第八节 特殊蒸馏	164
一、恒沸蒸馏	165
二、萃取蒸馏	168

三、恒沸蒸馏与萃取蒸馏的比较	170
第九节 精馏的计算机计算	171
一、泡露点和闪蒸的计算	171
二、常规精馏塔的数学模型	174
三、三对角矩阵法	175
四、三对角矩阵法计算实例	179
本章符号说明	180
习题	182
参考文献	186

第十章 塔设备

187

第一节 概述

187

- 一、塔设备的一般要求
- 二、塔设备的分类

第二节 板式塔

188

- 一、塔板上的气液两相接触状况
- 二、泡罩塔
- 三、浮阀塔
- 四、筛板塔
- 五、舌形和浮舌塔
- 六、网孔板塔
- 七、穿流板塔
- 八、板式塔的比较与改进

第三节 浮阀塔的设计计算

200

- 一、浮阀塔的操作性能图
- 二、塔径(D)
- 三、塔板间距(H_T)
- 四、液流程数
- 五、溢流装置
- 六、塔板上浮阀数和开孔率
- 七、塔板布置
- 八、塔板压降和淹塔情况校核
- 九、雾沫夹带
- 十、浮阀塔板设计基本程序与计算举例

第四节 填料塔

222

- 一、普通填料塔的放大问题
- 二、波纹填料塔
- 三、高效填料与多管填料塔
- 四、乳化(填料)塔
- 五、板式塔与填料塔的比较

第五节 塔设备的选型

230

本章符号说明	231
习题	232
参考文献	233
第十一章 液-液萃取	234
第一节 基本原理	234
一、引言	234
二、液-液相平衡	235
三、萃取操作流程	239
四、溶剂的选择	241
五、影响萃取操作的主要操作因素	243
第二节 液-液萃取设备	245
一、萃取设备概述	245
二、混合-沉降器	247
三、筛板萃取塔	248
四、填料萃取塔	249
五、转盘萃取塔	250
六、往复筛板萃取塔	251
七、脉冲萃取塔	251
八、离心萃取机	252
九、萃取设备的选择	252
第三节 萃取设备的计算	253
一、萃取设备计算概述	253
二、逆流萃取平衡级数的图解法	255
三、逆流萃取平衡级数的实验测定	258
四、效率	259
五、微分萃取塔塔高的计算	260
六、筛板萃取塔的化工设计	262
本章符号说明	267
习题	269
参考文献	270
第十二章 吸附过程	272
第一节 概述	272
一、概述	272
二、吸附剂	273
第二节 吸附平衡	274
一、气相吸附平衡	275
二、液相吸附平衡	277
第三节 吸附速率	278
第四节 吸附设备的操作与计算	278

一、固定床吸附器	278
二、移动床吸附器	280
三、模拟移动床	280
四、固定床吸附器的计算	281
本章符号说明	288
习题	289
参考文献	289
第十三章 膜分离技术	290
第一节 反渗透	291
一、反渗透的基本原理	291
二、反渗透操作的流程与装置	292
三、影响膜性能的若干因素	297
四、反渗透膜的传递理论	298
五、反渗透过程中的传质和浓差极化	303
第二节 超过滤	306
一、超滤过程	307
二、浓差极化与传质	308
三、超滤装置	311
第三节 电渗析	313
一、电渗析的基本原理	313
二、离子交换膜的透过性机理	314
三、膜的电阻	318
四、膜的电位	320
五、浓差极化与极限电流密度	321
六、电渗析装置与流程	323
七、电渗析器的工艺计算	325
八、计算举例	329
第四节 液膜分离技术	330
一、液膜的分类及其特点	331
二、乳液制备	331
三、液膜分离的机理	333
四、传质模型简介	335
五、影响液膜分离的主要因素	339
六、破乳	341
本章符号说明	341
习题	342
参考文献	342
第十四章 固体干燥	344
第一节 概述	344
一、概述	344

二、对流干燥流程	347
第二节 湿空气的性质及湿度图	348
一、湿空气的性质	348
二、湿空气的湿度图及其应用	354
第三节 干燥器的物料和热量衡算	358
一、物料衡算	358
二、热量衡算	361
三、干燥器出口空气状态的确定	362
四、干燥器的热效率和干燥效率	363
第四节 干燥速率和干燥时间	366
一、物料中所含水分的性质	366
二、干燥速率及其影响因素	368
三、恒定干燥情况下干燥时间的计算	372
第五节 干燥器及其计算	374
一、气流干燥器	375
二、气流干燥器的计算	377
三、流化床干燥器	382
四、卧式多室流化床干燥器的计算	388
五、喷雾干燥器	392
六、转筒干燥器	395
七、转筒干燥器的计算	397
八、盘架式干燥器	402
九、耙式真空干燥器	403
十、滚筒干燥器	404
十一、冷冻干燥器	405
十二、干燥器的选型	405
本章符号说明	406
习题	408
参考文献	410

第八章 气 体 吸 收

第一节 概 述

一、气体吸收在化工中的应用

气体吸收是用适当的液体吸收剂处理气体混合物以除去其中的一种或多种组分的操作,在合成氨、三酸、石油化工,以及环保中废气处理等部门获得广泛的应用。

图 8-1 所示为某焦化厂中粗苯生产的流程。炼焦时含有芳香烃(苯、甲苯等)的煤气由塔 1 底部进入,塔顶用泵打入精馏煤焦油的产品焦油洗油。洗油即是吸收剂,用以洗涤并回收煤气中的芳香烃。在整个回收装置及各个洗涤塔中,煤气和吸收剂是按逆流方式输送的。从最后一个塔排出的洗油中含有较浓的芳香烃,送去脱吸再生,循环使用。

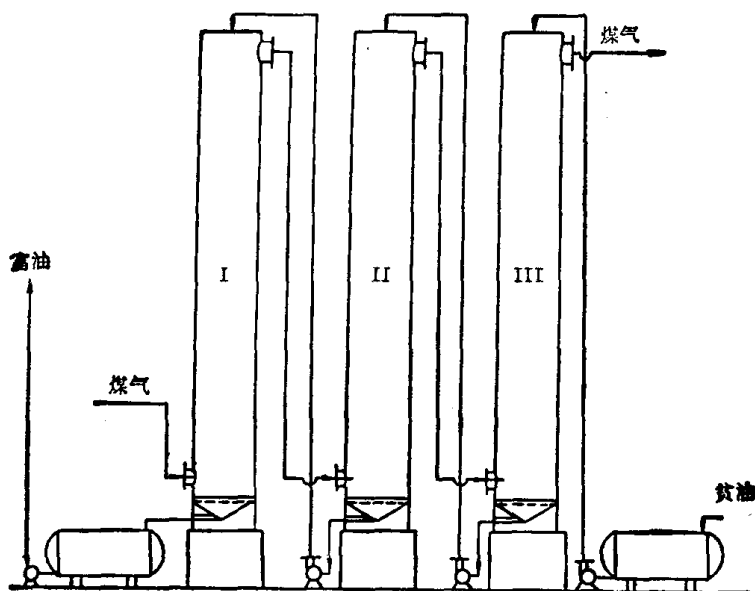


图 8-1 粗苯回收流程

吸收的好坏用吸收率(或回收率)来表示。如进塔 1 的煤气中芳香烃的最初含量约 30~35 g/标准 m³, 用 C_1 表示, 在正常操作时, 回收后的煤气中芳香烃含量应不超过 2 g/标准 m³, 用 C_2 表示, 则回收率:

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100\% \quad (8-1)$$

代入数据,洗油吸收煤气中芳香烃的吸收率约为:

$$\eta = \frac{30-2}{30} \times 100\% = 93\%$$

从粗苯回收可知,气体吸收的基本原理是利用气体混合物中各组分在某一液体吸收剂中的溶解度不同,从而将其中溶解度最大的组分分离出来。如芳香烃在洗油中有较大的溶解度,煤气则不溶解而得分离。因此,吸收操作的特点是在这个过程中在两相间有物质传递现象发生,即组分(如苯)由气相不断转入液相(洗油)之中,所以也称它为传质操作。同时,从洗油吸收芳香烃的吸收率来看,这个吸收过程是不完全的,在出塔气中尚含有不超过2 g/标准 m³ 的芳香烃。因此,生产上提出了一些需要解决的问题,即吸收究竟能进行到什么程度?吸收的完全与否同哪些因素有关?如何提高回收率?根据洗油吸收芳香烃的生产中发现,芳香烃的回收率与喷入吸收塔的洗油量有很大关系,当洗油量不足时,出塔气带走的芳香烃增大,回收率降低;但洗油量太多时,回收率虽提高,洗油中芳香烃的浓度却要降低,致使从洗油中蒸出芳香烃时的蒸汽消耗量增大。这就又提出一个吸收剂的用量问题,即为完成一定的吸收任务,究竟怎样确定一个恰当的吸收剂用量。

以上粗苯回收仅是吸收操作的一个典型实例,目前工业生产中吸收操作的应用远不限于此,经常遇到的为下列几个方面:

(1) 用适当的液体吸收气体以获得成品。例如用93%的硫酸吸收SO₃气体制取98%的硫酸,用水吸收HCl气制盐酸,用水吸收NO₂制取硝酸,以及用水吸收甲醇氧化反应气中的甲醛制取福尔马林等等。

(2) 吸收气体混合物中一个或几个组分,以分离混合气体。例如合成橡胶工业中用酒精吸收反应气,以分离丁二烯及烃类气体;石油化工中裂解原料气用油吸收精制;用水吸收丙烯氨氧化法反应气中的丙烯腈;以及上述炼焦副产物回收工业中用洗油吸收苯等等。

(3) 用适当的液体吸收剂吸收混合气体中的有害组分,以达到气体的净制。这种场合所要吸收的组分含量虽低,但对以后的工艺或环境危害很大,因而必须除去。例如合成氨原料气中的CO₂用碱液或高压水,CO用醋酸铜氨液吸收以除去;聚氯乙烯原料气中H₂S等杂质用次氯酸钠溶液吸收去除,以及用碱液或水吸收氯乙烯气体中的HCl加以排除等。

(4) 回收气体混合物中的有用组分,以达综合利用目的。例如用吸收方法从烟道气中回收CO₂或SO₂以制取其他产品,这样不但可以物尽其用,还可以消除“三废”,改善环境卫生。

从上述化工生产吸收实例中可以看到,在吸收过程中,有的并不伴有明显的化学反应,可以当作单纯的物理溶解过程,如用液态烃吸收气态烃、用水吸收CO₂等;有的则在吸收过程中伴有明显化学反应,如用水吸收NO₂制硝酸,用碱液吸收CO₂等。因此,通常按照吸收过程是否伴有化学反应将吸收区分为化学吸收和物理吸收两大类,而且前者远比后者复杂。本章是以物理吸收(又称简单吸收)为主要讨论对象。

在下面的讨论中,把吸收操作中所用的液体称为吸收剂,被吸收的气体为可溶气体、溶质或组分,其余不被吸收的气体称为惰性气体或载体。

选择吸收剂是吸收操作的重要环节。能不能选取一种性能优良的吸收剂,往往是吸收操作良好与否的关键。选择吸收剂通常从下列各个方面考虑。

(1) 为了提高吸收速度,增大溶质吸收率,减少吸收剂用量,要求对可溶气体的溶解度尽可能大,对其余组分则尽可能小。

(2) 为了减少设备费用,尽量不采用腐蚀性介质。

(3) 为了减少吸收剂的损失,要求它的蒸气压要尽可能低。

(4) 粘度要低,比热容不大,发泡性差。

(5) 尽可能无毒、难燃,且化学性能稳定,以及冰点较低。

(6) 来源充沛、价格低廉、最好能就地或本厂取材,又易再生。

在上面讨论过的吸苯实例中,选用的吸收剂洗油基本上符合这些要求,尤其是取自本厂,用于本厂,十分方便。如果对 CO_2 或 H_2S 选取吸收剂时,一般可以从碱土金属盐的水溶液中结合考虑上述因素而选定。

应注意到,在现代化学工业中,吸收某一组分气体往往既可以采用物理吸收,也可以采用化学吸收,这就与吸收剂的选择密切相关。例如, CO_2 可以用水吸收,也可以用 NaOH 溶液吸收。在同一类吸收方法中,也有不同的吸收剂可选,例如,可以用水洗 CO_2 ,也可以用甲醇洗 CO_2 。对同一种吸收剂又可选用不同的操作条件,例如,可采用常压水洗 CO_2 或高压水洗 CO_2 。这些都要和化学工艺条件,以及当时当地的具体情况结合考虑后才能作出正确的判断,以便得到技术上的可能性和经济上的合理性相统一的结果。

吸收操作又可分为单组分吸收和多组分吸收。前者指混合气体中只有一个组分能溶解于液体,比较简单;后者指能溶解的组分不止一个,比较复杂。当然,严格地说,吸收操作中所谓不溶解的惰性气体或载体,多少也会被溶解一点,并难免对其后的过程产生一些影响,只是其溶解的量很少,在吸收计算中可以忽略而已。

由于目前工业生产上化学吸收多于物理吸收,所以本章准备在着重介绍单组分物理吸收的基础上,再简单介绍化学吸收等内容。

二、填料吸收塔及吸收过程中的基本问题

从上节的讨论已经知道,要使吸收操作能够进行,必须选用一定的液体溶剂,使混合气体和液体溶剂相互充分接触,利用各组分在液体中的溶解度不同,达到分离的目的。吸收设备使混合气体和液体吸收剂有机会充分接触。

通常,气体吸收常用的典型设备是塔设备,其中有板式塔和填料塔两类。从整个化学工业中的吸收来看,填料塔又比较典型。因此,本章重点介绍填料吸收塔。

填料吸收塔的简单构造如图 8-2 所示。它的外观是一个圆筒形设备,外壳由钢板焊成,中间填充着各种类型的填料。塔底有支承栅板,用以支承填料。塔顶液体入口处装有液体喷洒装置、图示为莲蓬头,以保证液体能均匀地喷淋到整个塔截面上。操作时气体由塔底引入,自下而上地在填料的间隙中通过,从塔顶引出;液体吸收剂经喷洒装置自上而下沿填料层表面向下流动,由塔底引出。气液两相互成逆流在填料表面上进行接触,因此整个填料表面上应被液体润湿,从而使气液两相能够有效的接触。填料塔较高时,通常使填料在塔内分层安装,层与层间装设一液体再分布器,以便将沿壁流下的液体重新再分配到截

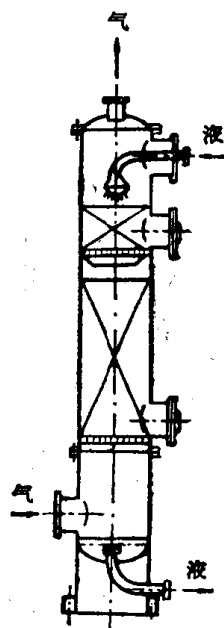


图 8-2 填料塔示意图

面中心,以保证整个填料表面都能得到很好的润湿。因此,填料塔包括有外壳、填料、液体喷淋装置,液体再分配装置和气液进出口。其中填料是提供气液两相传质表面的部分,生产中要求完成的吸收任务,必须由一定的传质面积来保证,而此传质面积取决于一定容积中的填料数目,所以必须确定塔的容积,即塔径和塔高,通常称之为填料塔的主要尺寸。由于不同形式的填料其单位容积的表面积不同,所以在确定塔径和塔高之前需要选定填料的型式。此外,对于现有的设备来说,存在着提高生产能力,增大吸收速率的问题。

综上所述,吸收过程中需要解决的基本问题可以归纳为:

- (1) 吸收进行的限度及其影响因素。
- (2) 确定吸收剂的用量。
- (3) 选择填料,确定塔的直径和高度。
- (4) 提高吸收塔的生产能力的措施。

本章将以物理吸收为重点,填料吸收塔为典型,围绕上述四个方面的问题,进行分析讨论。

第二节 吸收操作的原理

本节将介绍气液相平衡、物料衡算、吸收过程的机理,以及吸收速率式等内容,借以回答上节所提出的前两个问题,并为解决后两个问题打下基础。

一、相平衡——吸收的限度

1. 气相和液相组成的表示法

由上述内容已知,气体吸收的根本依据是气体在液体中的溶解度。在讨论溶解度之前,必须对组成的表示方法有所了解。

由于气相和液相组成浓度在生产中需要加以分析控制,工程计算上又要作为依据,从使用时方便出发,于是就出现了很多种表示方法。例如,在化工厂中任何一个吸收操作岗位记录上常常可以看到如下的数据:

×塔进口气中含××	3.5%
×塔出口气中含××	50 ppm, 或×g/标准 m ³
×液 中 含××	0.75 mol/L
×液 中 含××	200 g/L

等等。它们各自的含义,相互间的关系,下面分别予以介绍:

(1) 质量分数和摩尔分数:这是一相的组分质量或 kmol 数对该相的总质量或总 kmol 数之比。如用 G 表示总质量,因 G_A 、 G_B 、 G_C 、……分别表示该相所含组分 A、B、C、……的质量,那么各组分的质量分数是:

$$a_A = \frac{G_A}{G}, a_B = \frac{G_B}{G}, a_C = \frac{G_C}{G} \dots\dots \quad (8-2)$$

式中, a_A 、 a_B 、 a_C 、……—分别表示组分 A、B、C、……的质量分数。且有

$$a_A + a_B + a_C + \dots\dots = 1$$

同理,如果用 n 表示一相含有 kmol 总数, $n_A, n_B, n_C, \dots$ 分别表示该相所含组分 A、B、C……的 kmol 数,那么就有:

$$x_A = \frac{n_A}{n}, x_B = \frac{n_B}{n}, x_C = \frac{n_C}{n}, \dots \quad (8-3)$$

式中: $x_A, x_B, x_C, \dots$ 分别表示 A、B、C、……组分的 mol 分数,且有

$$x_A + x_B + x_C + \dots = 1$$

如取 1 kg 总质量为计算基准,因为各组分的 mol 数为:

$$n_A = \frac{a_A}{M_A}, n_B = \frac{a_B}{M_B}, n_C = \frac{a_C}{M_C}, \dots$$

以及
$$n = n_A + n_B + n_C + \dots = \frac{a_A}{M_A} + \frac{a_B}{M_B} + \frac{a_C}{M_C} + \dots = \Sigma \frac{a}{M},$$

将其代入式(8-3)便得:

$$x_A = \frac{\frac{a_A}{M_A}}{\Sigma \frac{a}{M}}, x_B = \frac{\frac{a_B}{M_B}}{\Sigma \frac{a}{M}}, x_C = \frac{\frac{a_C}{M_C}}{\Sigma \frac{a}{M}}, \dots \quad (8-4)$$

式中: $M_A, M_B, M_C, \dots$ ——分别表示组分 A、B、C、……的分子量。

习惯上,液相的摩尔分数用 x 表示,气相摩尔分数用 y 表示。对理想气体而言,气相中组分的摩尔分数的数值就等于它的体积分数值。而 ppm 仅是百万分之一体积分数的缩写。对液相来说,每 1 ppm = 1 mg/L, 在组分含量较低时这也是常用的一种液相浓度表示法。

气相的组分浓度有时又可用组分的分压来表示。道尔顿分压定律为:

$$p_i = P \cdot y_i \quad (8-5)$$

式中: P ——总压, kPa;

p_i ——某组分 i 的分压, kPa;

y_i ——某组分 i 的摩尔分数。

当总压一定时,分压与摩尔分数意义相当。

所以对于气体来说,它的组分浓度的体积分数就等于摩尔分数,等于分压分数,即:

$$v_A \% = y_A \% = p_A \%$$

(2) 摩尔浓度和质量浓度:是指某单位体积中所含组分的 kmol 数或组分的质量。那么有:

$$C_A = \frac{n_A}{V}, C_B = \frac{n_B}{V}, C_C = \frac{n_C}{V}, \dots \quad (8-6)$$

以及
$$\bar{C}_A = \frac{G_A}{V}, \bar{C}_B = \frac{G_B}{V}, \bar{C}_C = \frac{G_C}{V}, \dots \quad (8-7)$$

式中: $C_A, C_B, C_C, \dots$ ——分别表示组分 A、B、C、……的摩尔浓度;

$\bar{C}_A, \bar{C}_B, \bar{C}_C, \dots$ ——分别表示组分 A、B、C、……的质量浓度。

液相的组成浓度常以这些方式表示。当然气相中组成浓度也可以用这些方式表示,如煤气中含苯 g/标准 m^3 即是。

关于液相组成还可能碰到用当量浓度(N)和滴度(tt)来表示。所谓当量浓度(N)系指液相单位体积中所含组分的当量数。顺便提一提, $\frac{1}{20}$ 当量浓度工业上称之为滴度(tt)。

(3) 比质量分数和比摩尔分数：是指组分的质量或 kmol 数对载体之质量或 kmol 数之比，于是：

$$\bar{a}_A = \frac{G_A}{G - G_A - G_B - G_C - \dots}, \quad \bar{a}_B = \frac{G_B}{G - G_A - G_B - G_C - \dots},$$

$$\bar{a}_C = \frac{G_C}{G - G_A - G_B - G_C - \dots} \quad (8-8)$$

$$X_A = \frac{n_A}{n - n_A - n_B - n_C - \dots}, \quad X_B = \frac{n_B}{n - n_A - n_B - n_C - \dots},$$

$$X_C = \frac{n_C}{n - n_A - n_B - n_C - \dots} \quad (8-9)$$

式中： $\bar{a}_A, \bar{a}_B, \bar{a}_C, \dots$ ——分别表示溶质 A、B、C、…的比质量分数；

$X_A, X_B, X_C, \dots$ ——分别表示溶质 A、B、C、…的比摩尔分数。

当单组分吸收时，它们和质量分数或摩尔分数间有如下换算关系：

$$\bar{a} = \frac{a}{1-a} \quad \text{或} \quad a = \frac{\bar{a}}{1+\bar{a}} \quad (8-10)$$

以及

$$X = \frac{x}{1-x} \quad \text{或} \quad x = \frac{X}{1+X} \quad (8-11)$$

由于在吸收中，组分以外的气体可以认为都不溶解，也就是载体的量保持不变，所以运用这种浓度法进行计算时，显得较为方便。因此，在以后的设备设计中多用到它。这就要求我们能将不同浓度表示法换算为比摩尔分数。

例 8-1 在合成氨生产中，已知进铜洗塔各组分的气量如下表所列。

表 8-1 进铜洗塔各组分气量

组分 i	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄ +Ar	O ₂	NH ₃	总 V
气量 V _i	2160.6	720.2	93.6	6.0	35.2	3.0	2.0	3020.6

试求其中 CO 的(1)摩尔分数；(2)比摩尔分数。

解 (1) CO 的摩尔分数；

$$y = \frac{93.6}{3020.6} \times 100\% = 3.1\%$$

(2) 考虑到铜液吸收 CO 时，CO₂、O₂、NH₃ 都能被溶解，所以其比摩尔分数应为：

$$Y_{\text{CO}} = \frac{93.6}{3020.6 - (93.6 + 6.0 + 3.0 + 2.0)} = 0.0321$$

例 8-2 已知，20°C 时氨在水中的溶解度数据为：

g NH ₃ /1000 g H ₂ O	13	55	70	100
氨的分压 kPa	2.4	4.67	6.13	9.33

试将平衡数据换算为 $x-y$ 与 $X-Y$ 的形式。分压与摩尔分数的关系为：

$$y_i = \frac{p_i}{P}$$

解 以第一个数据为例

$$x = \frac{13/17}{13/17 + 1000/18} = \frac{0.765}{0.765 + 55.6} = 0.0136$$

$$y = \frac{18}{760} = 0.0237$$

$$X = \frac{x}{1-x} = \frac{0.0136}{1-0.0136} = 0.0138$$

$$Y = \frac{y}{1-y} = \frac{0.0237}{1-0.0237} = 0.0243$$

计算结果如下：

x	0.0136	0.0552	0.0691	0.0957
y	0.0237	0.0460	0.0605	0.0921
X	0.0138	0.0585	0.0743	0.0106
Y	0.0243	0.0483	0.0803	0.101

2. 气体在液体中的溶解度

(1) 气体在液体中的溶解度：气体与液体接触，则气体溶解在液体中，造成一定的溶解度。在气液两相经过相当长时间的接触后，溶解度逐渐趋近于一极限，称为平衡溶解度。这时气液两相达到平衡，气体溶解过程终止。平衡溶解度的大小随物系、温度、压强而异，通常由实验测定。它是溶质吸收的极限，也是分析吸收操作的基础。

溶于液体中的气体，作为溶质、必然产生一定的分压。分压大小表示该溶质回到气相的能力。当溶质产生的分压与气相中该组分的分压相等时，气液达到平衡，溶解过程终止。因此，气体混合物中每一组分可以被吸收的程度，不但与气体混合物中该组分的分压有关，也与该组分溶解后产生的分压有关。例如、氨溶于硫酸溶液时，只要有游离酸存在，氨在液面上的分压就可看作等于零，这是因为组分气体与溶液可生成稳定的化合物的缘故。又如，氨溶于水中时它的分压也很小，但氧溶于水中时产生的分压就很大，其他气体通常介乎其间，这就是通常说的氨易溶于水，氧微溶于水。可见，溶液中溶解气体的分压愈低，则其溶解度愈大。图 8-3、图 8-4 和 图 8-5 表示三种气体溶液的浓度与分压的关系，它们是溶解度极高的氨、溶解度适中的二氧化硫，以及溶解度极低的氧气。

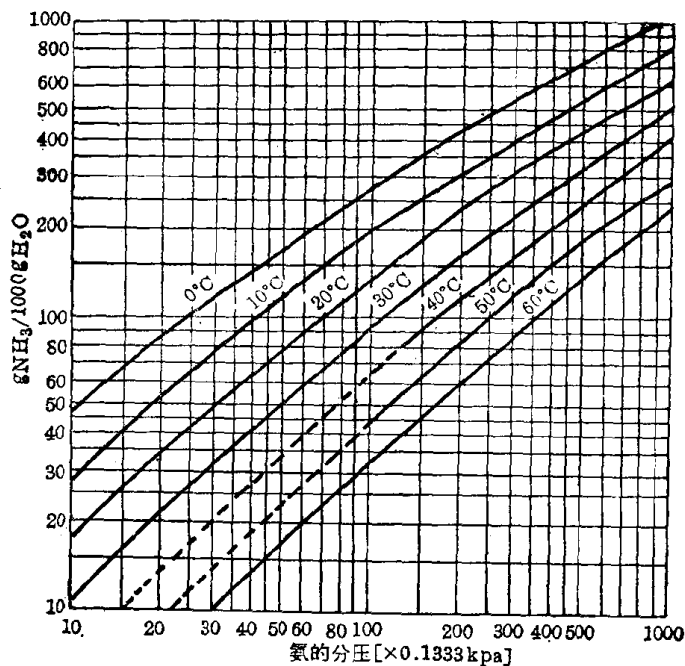


图 8-3 氨在水中的溶解度

应注意：这并不是说对溶液中发生较高分压的气体就无法得到一定浓度的溶液了。要获得某种气体一定浓度的溶液，关键在于和液体接触的气相中该气体的分压。“易溶”气体仅需较低的分压就能达到一定浓度；而“微溶”气体需要较高的分压，方能得到同样的浓度。例如，从三个图可以看出，在温度为 30°C 时，要想得到浓度为 1000 g 水中含 50 g 的气体溶液，对氨来说，只要气相中氨的分压为 6665 Pa 即可；而对二氧化硫则须要其分压约为

$6.1328 \times 10^4 \text{ Pa}$, 对氧气, 所需的分压大大超出了图示的范围。

由以上的讨论可知, 气体溶于液体的关键在于和液体相接触的气相中该组分分压的大小, 只要其分压大于它在溶液中产生的分压, 吸收便会继续进行, 直到平衡。当气液两相呈动态平衡时, 气相中组分的分压必与液相中该组分所发生的分压相等。此时, 溶液达到了极限的浓度, 也就是该组分气体的溶解度。比如, 对每 1000 g 水中含氨 50 g 的溶液来说, 只要和它接触的气相中氨的分压大于 6665 Pa, 吸收便会进行下去, 组分不断地从气相向液相传递; 反之, 如果气相中氨的分压小于 6665 Pa, 那么传质方向便反转, 由液相向气相传递, 这种情况称之为解吸或提馏。假如和上述 30°C 的氨水溶液接触的常压混合气中氨的含量为 13.1%, 其分压为 $1.333 \times 10^4 \text{ Pa}$, 比 6665 Pa 为大, 当然氨可继续溶解, 但氨在水中的最大浓度也只能为 1000 g 水中含氨 93 g, 原因是在 30°C 时, 要发生 $1.333 \times 10^4 \text{ Pa}$ 的氨分压, 所需水溶液之浓度为 93 g NH_3 /1000 g H_2O 。可见, 溶解是有一定限度的。

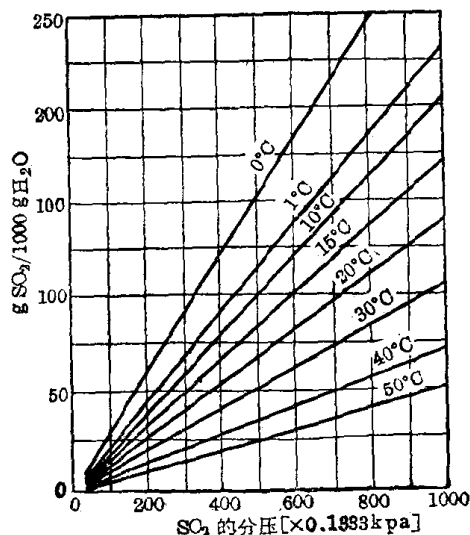


图 8-4 二氧化硫在水中的溶解度

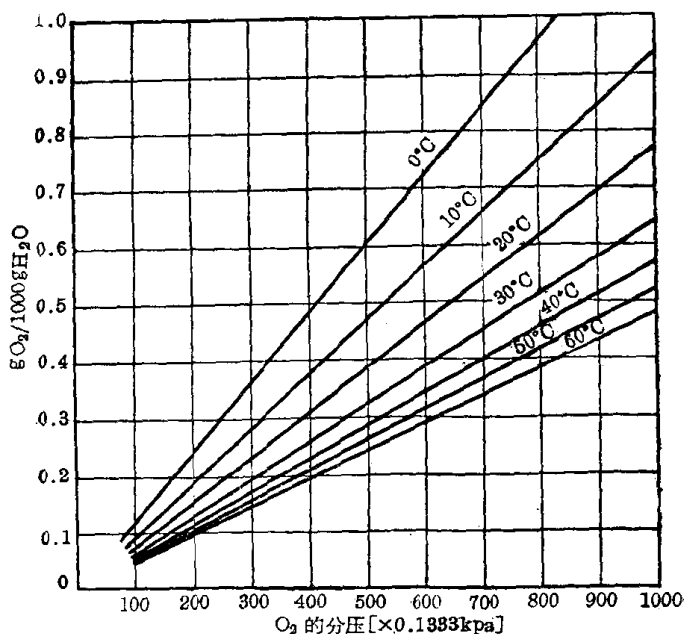


图 8-5 氧在水中的溶解度

上述例子具体说明了气体吸收的推动力是组分在气相主体的分压与它的溶液所发生的分压之差, 此差值只有在平衡时才等于零。传质的方向取决于气相中组分的分压是大于还是小于溶液的平衡分压。

气体的平衡溶解度当然也不是不可改变的, 如气相的总压很高, 组分气体的溶解度就要受总压的影响而变化。但在总压约于 505 kPa 以下时, 这种影响较小, 可以略而不计。重要的是温度, 温度上升, 气体的溶解度将显著下降。例如, 质量浓度为 25% 的氨水溶液, 由图 8-3 可见, 其平衡分压在 20°C 时为 $3.0259 \times 10^4 \text{ Pa}$, 而在 30°C 时, 则增为 $4.6922 \times 10^4 \text{ Pa}$ 了。因此, 在不少吸收操作中, 为了不使温度上升, 往往在进塔液体管路上装设冷却器, 以维持较低的温度。

(2) 亨利定律: 随着对气液相间平衡关系的大量实验数据的积累, 发现很多气体在较小浓度时, 其溶解度曲线可看作通过坐标原点的直线。这一现象可作如下描述: 在一定温度下, 压强不很高时, 对于稀溶液, 当气液相间达到平衡时, 气体组分在液体中的浓度和它在气

相中的分压成正比。如用数学式表达,则有如下形式:

$$C = HP^* \quad (8-12)$$

式中: p^* ——平衡时组分气体在溶液面上的分压, kN/m^2 ;

H ——溶解度系数,其值随温度的升高而减小。

上式习惯上称它为亨利定律。式中溶解度系数的单位由式(8-12)可知,

$$\frac{\text{kmol}}{\text{kNm}}$$

由此, H 的物理意义不难理解为被吸收气体的分压等于 1 kPa 时的溶液浓度 kmol/m^3 。故对易溶气体(如 HCl 、 NH_3), H 的值很大;难溶气体(如 H_2 、 O_2), H 的值很小;对溶解度适中的气体, H 的值介乎其间。

如果溶液的浓度,改用溶液中所含可溶气体的摩尔分数 x 来表示,那么因它与浓度 C 有如下关系:

$$C = \frac{\rho x}{Mx + M^\circ(1-x)} = \rho_M x \quad (8-13)$$

式中: ρ ——溶液的密度, kg/m^3 ;

M ——可溶气体的分子量, kg/kmol ;

M° ——纯吸收剂的分子量, kg/kmol ;

$\rho_M = \frac{\rho}{Mx + M^\circ(1-x)}$ = 溶液的摩尔浓度 kmol/m^3 , 对于稀溶液就等于 $\frac{\rho}{M^\circ}$ 。将式(8-13)代入式(8-12), 则对于稀溶液, 亨利定律又可表示为如下形式:

$$p^* = Ex \quad (8-14)$$

式中: E ——亨利系数, 等于 $\frac{\rho}{M^\circ H}$, 其单位与 p^* 相同。

式(8-14)为一直线方程, 式中的亨利系数 E 为表示各种气体在溶液中溶解度的一个常数, 是此直线的斜率。对于同一物系, 其值随温度而变化。一些工业上常见的气体溶解于水中的亨利系数 E 之值, 列于表 8-2 中。利用亨利系数值和式(8-14), 可以方便地求取气液相的平衡浓度。

应该指出的是, 亨利定律是一个稀溶液定律, 仅适用于稀溶液中的溶质, 因此, 它对常压或接近常压下的难溶气体较为适合; 对易溶气体就只适用于低浓度的狭小范围。因为随着液相中溶解气体的浓度不断增加, 气相分压则逐渐偏离直线, 一般都对亨利定律发生偏差。

亨利定律中的压强 p^* 为与液相平衡时组分气体的分压, 而不是总压, 并且亨利定律通常也只能用于气相总压(或组分分压)接近常压和不太高的情况。如遇操作压强较高时, 则应以气体的逸度代替压强进行计算, 其具体计算方法可参阅有关专书。

从以上讨论可知, 亨利定律只反映了稀溶液中气液相间的平衡规律, 然而工业上也常常遇到具有一定压强的真实气体和具有一定浓度的真实溶液问题。由于此时亨利定律不再适用, 所以为了满足生产的需要, 常常通过实验测定以求气液相间的平衡数据, 分别列表或标绘成图, 以备实际应用。不过, 使用这类手册时应注意它们的单位, 必要时加以换算, 以符合我们所用计算式的要求。

为了使用上方便, 亨利定律的表达式还可以作些改变。由道尔顿分压定律有: