

气体与蒸气的工业吸附

〔苏〕E.H. 謝尔皮奥諾娃 著

化学工业出版社

高等学校教学用书

气体与蒸气的工业吸附

〔苏〕 E. H. 謝尔皮奧諾娃 著

郑 熾 譯
徐 以 俊

化学工业出版社

本书系根据苏联国立化学科技书籍出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы)出版的謝尔皮奧諾娃著的“气体与蒸气的工业吸附”(Промышленная адсорбция газов и Паров) 1956 年版譯出。原书經苏联高等教育部审定为化工学院及化工系用教学参考书, 亦可供工程技术人員閱讀。

书中扼要地介紹吸附过程的理論, 提供計算方法, 及工业吸附装置所采用的标准设备的結構和流程。

本书第三篇初稿系浙江大学化工系雷道炎同志譯出。

Е. Н. СЕРПИОНОВА
ПРОМЫШЛЕННАЯ
АДСОРБЦИЯ
ГАЗОВ и ПАРОВ
ГОСХИМИЗДАТ(МОСКВА·1956)

高等学校教学用書

气体与蒸气的工业吸附

郑 熾 徐以俊 譯

化学工业出版社出版 北京安定門外和平北路

北京市书刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本: 850×1168毫米1/32 1960年4月第1版

印张: 5 $\frac{21}{32}$ 插頁: 2 1960年4月第1版第1次印刷

字数: 158千字

印数: 1—4,000

定价: (10)0.85元

书号: 15063·0616

序 言

本书論述化学工艺中的重要部門之一——气体及蒸气的工业吸附。吸附过程虽已广泛地用于化学工程上，但其理論和实际操作方面的問題迄今未有充分的研究，而且沒有加以总结和系統地整理。

但是，杂志刊物上却有不少报导論及吸附操作的各个方面（从数学上研究吸附过程、計算吸附的持續時間、計算吸附热、将相似論用于扩散过程、等等）。

作者试图收集并总结这些理論及实验研究的結果，志在編成一本教学用参考书，希望对于吸附过程的計算有所帮助。

书中对吸附过程的分析充分广泛地应用了数学分析方法。在为数不多的个别场合中，数学上的推导由于其复杂庞大，超出了一般数学运算的范围，为使书的篇幅不因次要材料而增大，仅列出其最終表现的形式。

本书用作供高等学校化工系及化工学院学生閱讀的教学参考书。如本书对設計机构与工厂的工程师亦将有所裨益，則作者将深感滿意。

罗曼科夫(П.Г.Романков)教授在評閱手稿中給以宝贵的批評与建議，勃拉乞諾夫(Т.Г.Плаченов)教授审閱手稿并提出了重要的指示，卡薩特金(А.Г.Касаткин)教授及基列耶夫(В.А.Киреев)教授給予一系列有益的建議，作者謹向他們致以深切的謝意。作者感謝在編著中以各种形式給予幫助的設机构与工厂的全体人員，并恳切地希望对书中的缺点批評指正。

目 录

序言	4
第一篇 吸附及其在工业上的应用	5
1. 基本概念	5
2. 吸附学说发展的几个主要历史阶段	8
3. 吸附理论	11
4. 吸附剂	21
5. 吸附法回收有机物质	31
第二篇 吸附过程的计算	37
1. 蒸发到大气中去的物量的确定	37
2. 气体与蒸气的扩散	39
3. 吸附质的平衡方程式	42
4. 吸附过程中的质量传递	45
5. 吸着动力学; 希洛夫方程式	50
6. 吸附过程的实验计算公式	54
7. 气流浓度沿着静止吸附层的变化	55
8. 间歇性吸附过程持续时间的确定	63
9. 混合蒸气的吸附	70
10. 流动吸附剂层吸附器的计算	73
11. 载运气体的速度及所需压力差的确定	80
12. 活性炭的吸附热	84
13. 解吸时水蒸汽、空气及热的消耗量的确定	87
14. 吸附剂层流体阻力值的确定	91
15. 间歇性吸附中最适宜的气流速度与吸附剂层高度的确定	93
第三篇 工业吸附装置	101
1. 间歇式回收装置	101
2. 回收过程在工业上的应用	117
3. 从石油气中制取汽油的装置	127
4. 连续式工业吸附装置	130
5. 连续吸附过程在工业上的应用	141
附录	147
I. 计算例题	147
II. 备考表	173
参考文献	185

03232

81.175
708
高等学校教学用书

气体与蒸气的工业吸附

〔苏〕 E. H. 謝尔皮奧諾娃 著

郑 熾 譯
徐 以 俊

化学工业出版社

本书系根据苏联国立化学科技书籍出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы)出版的謝尔皮奧諾娃著的“气体与蒸气的工业吸附”(Промышленная адсорбция газов и Паров) 1956 年版譯出。原书經苏联高等教育部审定为化工学院及化工系用教学参考书, 亦可供工程技术人員閱讀。

书中扼要地介紹吸附过程的理論, 提供計算方法, 及工业吸附装置所采用的标准设备的結構和流程。

本书第三篇初稿系浙江大学化工系雷道炎同志譯出。

Е. Н. СЕРПИОНОВА
ПРОМЫШЛЕННАЯ
АДСОРБЦИЯ
ГАЗОВ и ПАРОВ
ГОСХИМИЗДАТ(МОСКВА·1956)

高等学校教学用書

气体与蒸气的工业吸附

郑 熾 徐以俊 譯

化学工业出版社出版 北京安定門外和平北路

北京市书刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本: 850×1168毫米1/32 1960年4月第1版

印张: 5 $\frac{21}{32}$ 插頁: 2 1960年4月第1版第1次印刷

字数: 158千字

印数: 1—4,000

定价: (10)0.85元

书号: 15063·0616

目 录

序言	4
第一篇 吸附及其在工业上的应用	5
1. 基本概念	5
2. 吸附学说发展的几个主要历史阶段	8
3. 吸附理论	11
4. 吸附剂	21
5. 吸附法回收有机物质	31
第二篇 吸附过程的计算	37
1. 蒸发到大气中去的物量的确定	37
2. 气体与蒸气的扩散	39
3. 吸附质的平衡方程式	42
4. 吸附过程中的质量传递	45
5. 吸着动力学; 希洛夫方程式	50
6. 吸附过程的实验计算公式	54
7. 气流浓度沿着静止吸附层的变化	55
8. 间歇性吸附过程持续时间的确定	63
9. 混合蒸气的吸附	70
10. 流动吸附剂层吸附器的计算	73
11. 载运气体的速度及所需压力差的确定	80
12. 活性炭的吸附热	84
13. 解吸时水蒸汽、空气及热的消耗量的确定	87
14. 吸附剂层流体阻力值的确定	91
15. 间歇性吸附中最适宜的气流速度与吸附剂层高度的确定	93
第三篇 工业吸附装置	101
1. 间歇式回收装置	101
2. 回收过程在工业上的应用	117
3. 从石油气中制取汽油的装置	127
4. 连续式工业吸附装置	130
5. 连续吸附过程在工业上的应用	141
附录	147
I. 计算例题	147
II. 备考表	173
参考文献	185

序 言

本书論述化学工艺中的重要部門之一——气体及蒸气的工业吸附。吸附过程虽已广泛地用于化学工程上，但其理論和实际操作方面的問題迄今未有充分的研究，而且沒有加以总结和系統地整理。

但是，杂志刊物上却有不少报导論及吸附操作的各个方面（从数学上研究吸附过程、計算吸附的持續時間、計算吸附热、将相似論用于扩散过程、等等）。

作者试图收集并总结这些理論及实验研究的結果，志在編成一本教学用参考书，希望对于吸附过程的計算有所帮助。

书中对吸附过程的分析充分广泛地应用了数学分析方法。在为数不多的个别场合中，数学上的推导由于其复杂庞大，超出了一般数学运算的范围，为使书的篇幅不因次要材料而增大，仅列出其最終表现的形式。

本书用作供高等学校化工系及化工学院学生閱讀的教学参考书。如本书对設計机构与工厂的工程师亦将有所裨益，則作者将深感滿意。

罗曼科夫(П.Г.Романков)教授在評閱手稿中給以宝贵的批評与建議，勃拉乞諾夫(Т.Г.Плаченов)教授审閱手稿并提出了重要的指示，卡薩特金(А.Г.Касаткин)教授及基列耶夫(В.А.Киреев)教授給予一系列有益的建議，作者謹向他們致以深切的謝意。作者感謝在編著中以各种形式給予幫助的設机构与工厂的全体人員，并恳切地希望对书中的缺点批評指正。

第一篇

吸附及其在工业上的应用

在自然界现象中常见的吸附过程在工业上获得了愈来愈广泛的应用，本书论述气体与蒸气的吸附过程在工业中应用的各项问题。

1. 基本概念

吸附为较普遍的吸着现象的一种特定情况。吸着就是相的组成物质被通常密度较大的称为吸着剂的另一相所吸收的现象。吸附的含义一般解释为一种稀疏的物质为一种称为吸附剂、并多半为固体的物质的表面所吸取的现象。另一种形式的吸着为吸收。吸收是一种被吸物质向吸着剂的内部扩散而生成溶液的吸收现象。在吸收中，吸收剂一般为液体。

在吸附与吸收两者间划一道严格的界限是不可能的，因为用固体吸取时，有这样一类情况即吸附过程伴有吸收过程，而有固体液体生成。

表面之所以有吸附能力是由于处在相边界的分子的特殊状态。

在同一个相的内部，每一个分子所经受的被吸往其他分子的吸力在各个方向上实际上相等。而在两相边界上，分子所经受的吸力则不同，因为吸引它的分子位于不同的相中。作用在边界上分子的力量的这种不平衡现象，使得这些分子具有与相内部的分子不同的性质。如果吸力的合力是向该相的内部，则该相表面的特殊状态便表现于表面层收缩的能力，或如通常所说，能够吸附与它相接触的另一相中的分子。

被吸物质的分子在被吸时使吸着剂表面局部饱和，从而降低其表面的自由能。所以，吸附进行过程中，有如其他任何过程，伴有自由能的降低。

自气体或蒸气与空气的混合物中吸附气体与蒸气，比之自溶液中吸取物质较为简单。在一般的吸附场合下，空气在实际上是液体。

吸附剂所吸附的，而自溶液中吸附溶质时，溶媒本身也发生被吸附的现象。此外，溶液解离时，在吸附中性分子的同时，还可能吸附离子。带电的离子甚易为带有异性电的吸附剂所吸附。这种吸附称为极性吸附。在极性吸附中一般的在吸附剂与溶液間还发生离子交换。伴有这种交换的吸附称作交换吸附。这些现象使得溶液中吸附过程的研究复杂化起来。所以，自气体或蒸气与空气的混合物中吸附气体与蒸气得出的各种规律，用于溶质的吸附时会有相当的误差。

伴有吸附质与吸附剂之間发生化学作用的吸附过程，称作化学吸着(хемосорбция)。

以碱石灰吸附氯或光气就是化学吸附的例子。这是一种普通的化学反应，它在吸附剂表面上进行，而吸附剂則为一薄层反应产物所掩盖。

吸附质与吸着剂之間不发生化学反应的吸附又分为物理吸附与活性吸附两种。物理吸附是由于分子間的相互引力所引起的。此力常称作范德华力，因此物理吸附又称作范德华吸附。分子引力能够在吸附剂表面保持数层吸附质分子(多分子吸附)。但是必須注意，在这种场合下也可能只构成一个单分子层。物理吸附中，吸附质不与吸附剂发生互相作用，过程进展极快，参与吸附的各相間的平衡时常瞬間即构成。吸附一概为放热过程，其所放出的热称为吸附热。物理吸附的吸附热不大(每一克分子量吸附质約自十分之一仟卡至几个仟卡)，其数值范围与凝結热相同。

物理吸附无选择性，或如常說的是非专门性的；即除了表面状况之外，吸附剂的本身性质不起作用。物理吸附是完全可逆的。

活性吸附是由于吸附质与吸附剂两者分子相互作用生成一种結合物而造成的。这种結合物不是一般形式的化合物，而叫作表面結合物。这种表面結合物的特点是：与被吸附的分子結合的吸附剂的表面分子，仍留在吸附剂的結晶格子上。

在活性吸附中，吸附质分子与吸附剂作用时在吸附剂的表面上构成一个单分子薄层(单分子吸附)。另一些场合中，被吸附的分子甚至会不掩盖吸附剂的全部表面。

活性吸附大都进行得很慢，求得相間平衡需要持續很長的時間（以小時計甚至以日計）。

如同普通的化學反應一樣，在活性吸附過程中需要升高溫度、光的作用等等作為活化條件。升高溫度可以大大地增加活性吸附的速度。低溫時活性吸附的速度極慢，以致想達到平衡在實際上幾不可能。

活性吸附熱較物理吸附熱大得多，接近一般化學反應的熱值。一克分子吸附質的活性吸附熱約達數十仟卡。

活性吸附具有選擇性，即是專門性的。因為在吸附質與吸附劑構成表面結合物中，吸附劑本身的性質起着決定性的作用。構成表面結合物後，吸附質與吸附劑兩者分子間的結合甚牢，所以要相反的放出吸附質相當困難。

活性吸附常稱為化學吸附，因假設吸附質與吸附劑兩者分子間的作用力是化學性質的，但是，這一論點一方面未得到公認，另一方面，“化學吸附”這一名稱可能引起誤解，將這種形式的吸附與生成普通化合物的化學吸着相互混淆。所以，這種類型的吸附最好還是稱作活性吸附，因為要進行這種吸附，必須要有一定的活性力，但並不生成普通的化合物。

有時在吸附蒸氣時，在吸附劑孔隙間發生凝結，這種現象稱作毛細管凝縮。

必須指出，各種吸附（化學吸着、物理及活性吸附、毛細管凝縮）在實際上常同時出現。例如，具有各種不同大小孔隙的吸附劑，經常同時發生物理吸附與毛細管凝縮。也見到物理吸附與活性吸附同時出現的情況，在低溫時前者占主要地位，而高溫時後者占主要地位。

氣體與蒸氣的吸附在工業上得到的實際應用：

- 1) 淨化及乾燥氣體；
- 2) 分離氣體或蒸氣的混合物，特別是自蒸氣與空氣或其他氣體的混合物中提出有機物蒸氣；
- 3) 在相界面上進行多相催化反應過程。

在淨化及乾燥氣體時，為吸附劑吸附的物質一般沒有什麼價

值，所以要将其从吸附剂中排出，只是为了要使吸附剂再生。在催化氧化前净化氨气，催化加氢前净化氢气，防毒面具中净化空气，空气调节中净化及干燥空气，除去空气中不良气味等等，都属于这一类型。

在分离气体及蒸气混合物时，吸附质有价值的物质，故将其自吸附剂中提出或解吸。将释出的蒸气凝缩，并收集凝缩液。一系列生产中将挥发性有机溶剂回收，自天然气中提出汽油，将混合的碳水化合物分为各个组分等等，属于这一类型。

多相催化反应中，固体的吸附剂将气相物质吸附到其表面，起催化剂的作用而使气态物质相互发生反应。反应产物再自催化剂表面解吸下来。氨在铂表面氧化为氧化氮，在铂或五氧化二钒表面上二氧化硫催化氧化为三氧化硫、在铁、钴、镍、铜或铂的存在下物质的气态催化加氢、催化脱氢反应等等，即属于这一类型。

以下将只研究吸附过程的第一和第二种应用范围，重点将放在挥发性有机溶剂的回收上。吸附过程的第三种应用范围——多相催化反应——系属于其他专门著作的研究范围，未列入本书内容。

2. 吸附学说发展的几个主要历史阶段

表面现象学说的产生 固体借其表面吸着各种物质的能力很早就被发现。早在1771年谢列 (Sheele) 就注意到木炭吸附气体的能力。但是，吸附学说的产生是应该与洛维兹 (Т.Е. Ловиц 1757—1804) 的名字分不开的。他不仅发现了吸着现象，而且还进行了研究，并使其在实际上获得应用。在1785年洛维兹注意到木炭能够吸附溶液中的染色物质。这一发现有着重大的历史意义，很多研究工作便自此开始。对这一现象发生了兴趣的洛维兹详细地研究了木炭的性质，大量研究工作的结果使他相信：木炭是一种能吸着各种物质的通用吸着剂。为了扩大吸着效率，洛维兹提出，木炭要事先经过烧灼并磨成粉状。经过这样处理的木炭能够使有色溶液脱色，澄清蜂蜜及各种果汁，消除伏特加酒中的杂醇油气味，对水消毒，吸除溶液中的粘胶状物质，起防腐作用等等。根据洛维兹的建议，在1794年俄罗斯海軍使用木炭净制饮水，酒厂中用木炭除去酒精中的

杂醇油。同在1794年制糖工业也开始用木炭精制糖液。

洛維茲的研究成为物理化学上一个新的领域——表面现象学說发展的开端。

在此吸附学說发展的早期中，还应提到方坦那 (Fontana) 及索秀 (Saussure) 的研究工作。法国学者索秀在1814年首先相当詳細的研究了气体及蒸气在炭上的吸附现象。他做了一系列的精密測定工作，并第一个发现：吸附过程伴有热的放出。

1824年法拉第試行解释吸附过程，提出了在物质表面有某种“吸引力”的假定。

色层分析法的发现及其基本情况 俄罗斯植物学家茲維特 (M. C. Цвет, 1872—1919) 的发现为吸附学說发展史上一件最重大的事件。他的发现給称为色层分析法奠定了基础。

1906年茲維特公布了色譜原理的詳細說明、发明經過及在分析上使用的技术。

在多次研究工作的基础上，茲維特得出这样的結論：所有可被吸附的物质，根据它們被吸附的能力，可以排列成一种所謂吸附序。吸附序中每种物质的被吸附力比列在它前面的要弱一些，而比列在它后面的要强一些。因此，每一种物质能被序上列在它前面的所有物质从吸附剂上取代出来，而它本身又能够取代列在它后面的物质。

复杂的有机混合物的精密分析，綠叶、花及果实的色素，維生素、激素、酶、植物碱、蛋白質等等的研究都可以应用色层分析法进行。

茲維特本人只研究了有色物质，但他曾不止一次地指出色层分析法也可能应用于无色物质。

现在，色层分析法取得了世界的公認，并广泛地应用于各个不同的领域中。

凭借色层分析法可以分离复杂的混合物，并定出各个組份的含量，可以自极稀的溶液中分出有价值的物质，可以检定工业产品的純度，等等。

第一个通用的木炭防毒面具的发明 1915年是吸附学說的发展

史中突出的一年，这一年，出现了具有重大实际意义的新事件。德国納粹軍在帝国主义战争（1914—1918）前綫首次使用了毒气。1915年俄罗斯学者捷林斯基（Н. Д. Зелинский, 1861—1953）发明了第一个通用的木炭防毒面具，以防御敵軍施放的毒气。

1915年5月31日納粹軍首先在俄罗斯前綫施放軍事毒气。俄罗斯的学者，其中包括捷林斯基，展开了防毒气方法的研究工作。多数学者的嘗試都失敗了，因为他們所提出的防毒面具，都是以对于各个毒气的化学选择吸收性为依据的。

捷林斯基認清了各种化学吸收剂缺乏前途。他認識到，在新的吸收剂沒有找到前，每出现一种新毒气无可避免地将引起严重的損失。需要寻找一种通用的吸收剂，使得毒气的化学性質对它不起决定性的作用。

捷林斯基挑了木炭作为这种通用的吸收剂。捷林斯基在用木炭研究酒精变性的問題后，深信木炭具有这种通用的特点。虽然变性物质多种多样，但差不多无例外地都可以为木炭所吸附。不仅如此，木炭还是一种疏水性的吸附剂，吸附能力不因吸了空气中的水分而显著地降低。

研究了各种不同的炭后，捷林斯基肯定普通的木炭与“活性”炭两者的吸附能力有着很大的差別。“活性”炭是在用于脫除酒精中的微量杂醇油后重新經過煅烧过的木炭。这种“活性”炭有較高的吸附能力，或如所說的有較高的活性。

捷林斯基开始研究提高木炭吸附能力，即使其活化的方法。活化就是利用高溫及氧化方法将复盖于表面的与堵塞孔隙的干餾产物除去；这样就显著地增加了炭粒的孔隙率。捷林斯基首創用水蒸汽与有机物来活性炭的方法，并首先采用“活性”炭这一名詞。

炭防毒面具的研究工作引起了对吸附过程研究的兴趣，并起了促使表面現象学說进一步发展的刺激作用。

表面現象学說的发展 十九世紀末与二十世紀初，在实验資料的基础上出现了一系列的吸附过程理論的研究。研究者偏重于研究吸附的数量关系与吸附力的性質。弗劳德烈許 (Freundlich) 提出指数方程式表示吸附質的数量与其在溶液中浓度的关系。

下列人士的著作，如吉勃斯 (Gibbs) (1892)，奥斯特瓦耳德 (Ostwald) (1906) 爱坚 (Eucken) (1914)，波辽尼 (Polanyi) (1914)，朗格缪尔 (Langmuir) (1918)，洛伦兹-朗德 (Lorenz-Lande) (1922)，迭拜-克 (DeBoer-Zwilkker) (1925) 及马格努斯 (Magnus) (1892) 的著作在吸附学說的发展史上起着重要的作用。这些著作构成了吸附学說的理論基础。

測定吸附力大小的工作当归功于伦敦 (London) (1930)；他的工作主要的涉及吸附的靜力学方面，即他研究了吸附的平衡及吸附力的特性。

希洛夫 (Н.А. Шилов)，杜宾宁 (М.М. Дубинин)，美克連堡 (В. Mecklenburg) 及庫別耳克 (П. Кубелк) 等人研究了从空气气流中吸附蒸气的动力学，从而奠定了这一过程的基础。

希洛夫研究防毒面具作用的机理，并收集了大量的实验数据，从而查明了一系列吸着动力学方面的规律，并为这一范畴引入了一些概念和术语。希洛夫的关于自溶液中吸附溶质的研究同样也有大的价值。

关于表面现象及将这門科学的最新成就应用到工业上去的問題，目前也正在大规模地进行着。

3. 吸 附 理 論

为了解释吸附过程的实质，曾提出了各式各样的理論。但在这些理論当中，迄今没有一个能够說明所有各种吸附现象。个别的理論，虽然能够完善地說明吸附现象一个方面，但是完全不能来解释这现象的其他方面。已經查明：这种或那种理論的适用与否，是依吸附质的性质、吸附剂以及吸附的具体条件为轉移的。

所有已提出的吸附理論一般可以分成两大类：一类称为物理的，将吸附过程视为吸附剂与吸附质之間的物理作用；另一类称为化学的，将该过程视为化学作用。

吸附等温綫 不管对吸附过程的各种解释，都認為吸附质的数量是随被吸附气体的压力及吸附过程的温度而变的，即

$$a = f(P, t) \quad (1)$$

式中 a ——吸附量，即被单位重量或单位体积吸附剂所吸附的物质质量；

P ——被吸组份在气相中的分压。

当恒温时

$$a = f(P) \quad (2)$$

表示达到平衡状态后的这种函数关系的曲线称为吸附等温线。

图 1 表示在各种温度下炭吸附一氧化碳的等温线。

由于在吸附过程中总是有热量放出，所以吸附质的数量随着温度的下降而增加。

图 2 表示各种类型的等温线。

类型 I 是单分子吸附，其余四类

图 1 在各种温度下炭吸附一氧化碳的等温线

c —气体浓度； a —吸附量

是多分子吸附。

I 类等温线常称为朗格缪尔型等温线，因为朗格缪尔方程式（见 20 页以下）即表示这种曲线。

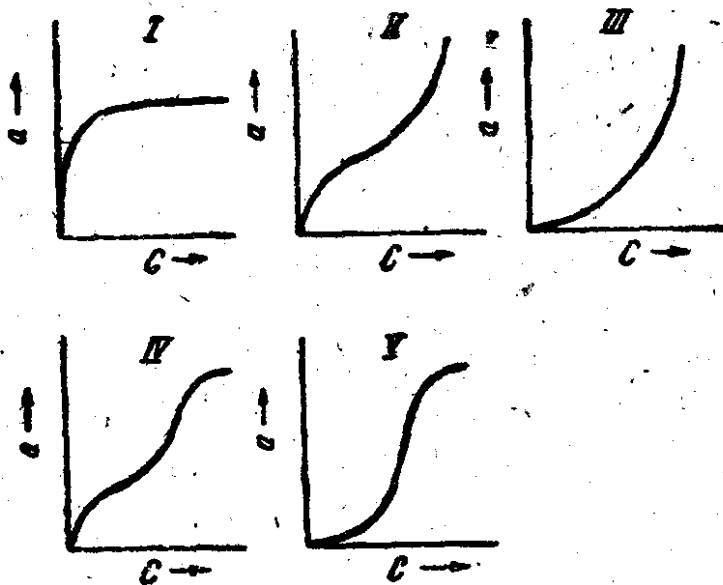


图 2 吸附等温线的各种类型

I 类等温线称为 S 型。

图 3 曲线表示的现象常见于范德华型吸附情况下，并称为滞留现象（гистерезис）。支链 a 是在逐渐增加吸附剂上面气体压力时达