

高等院校网络教育系列教材

化工原理

下册

齐鸣斋 熊丹柳 叶启亮 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

014032014

TQ02
123
V2

高等院校网络教育系列教材

化 工 原 理

Huagong Yuanli

下 册

齐鸣斋 熊丹柳 叶启亮 编



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING



北航

C1720046

TQ 02
123
V2

110580899

内容提要

本书是高等学校化工类专业化工原理课程教材,以传递过程作为贯穿化工单元操作的主线,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、下两册出版。下册包括气体吸收、液体精馏、气液传质设备、液液萃取、其他传质分离方法、固体干燥等。每章均有例题和习题。本书内容体系完整,概念论述清楚,突出工程特点。与本书有关的课堂教学录像、课程大纲等配套教学资源,详见 <http://www.icourse.cn/mooc/>。本书可作为高等学校化工类专业教材,也可供相关专业选用和从事科研、设计和生产的技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

化工原理. 下册 / 齐鸣斋, 熊丹柳, 叶启亮编. —
北京: 高等教育出版社, 2014. 3
ISBN 978-7-04-029843-7

I. ①化… II. ①齐… ②熊…③叶… III. ①化工原理-高等学校-教材 IV. ①TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 018137 号

策划编辑 刘 佳	责任编辑 刘 佳	封面设计 杨立新	版式设计 王 莹
插图绘制 尹 莉	责任校对 刁丽丽	责任印制 毛斯璐	

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 北京玥实印刷有限公司
开 本 787mm × 1092mm 1/16
印 张 17
字 数 410 千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2014 年 3 月第 1 版
印 次 2014 年 3 月第 1 次印刷
定 价 25.10 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 29843-00

目 录

第 7 章 气体吸收	1	8.2.1 理想物系的气液相平衡	49
第 1 节 概述	1	8.2.2 非理想物系的气液相平衡	52
第 2 节 气液相平衡	4	第 3 节 平衡蒸馏与简单蒸馏	56
7.2.1 平衡溶解度	4	8.3.1 平衡蒸馏	56
7.2.2 相平衡与吸收过程的关系	6	8.3.2 简单蒸馏	58
第 3 节 扩散和单相传质	8	第 4 节 精馏	59
7.3.1 双组分混合物中的分子扩散	8	8.4.1 精馏过程	59
7.3.2 扩散系数	11	8.4.2 精馏过程数学描述的基本方法	61
7.3.3 对流传质	13	8.4.3 塔板上过程的数学描述	61
7.3.4 对流传质理论	15	8.4.4 塔段的数学描述	66
第 4 节 相际传质	16	第 5 节 双组分精馏的设计型计算	68
7.4.1 相际传质速率	16	8.5.1 理论板数的计算	68
7.4.2 传质阻力的控制步骤与界面浓度	18	8.5.2 回流比的选择	72
第 5 节 低浓度气体吸收	19	8.5.3 加料热状态的选择	76
7.5.1 吸收过程的数学描述	19	8.5.4 双组分精馏过程的其他类型	77
7.5.2 传质单元数的计算方法	21	8.5.5 平衡线为直线时理论板数的解析计算	80
7.5.3 吸收塔的设计型计算	24	第 6 节 双组分精馏的操作型计算	81
7.5.4 吸收塔的操作型计算	30	8.6.1 精馏过程的操作型计算	81
7.5.5 理论板数的计算	34	8.6.2 精馏塔的温度分布和灵敏板	83
第 6 节 高浓度气体吸收和化学吸收	35	第 7 节 间歇精馏	86
7.6.1 高浓度气体吸收	35	8.7.1 间歇精馏过程的特点	86
7.6.2 化学吸收	38	8.7.2 保持馏出液组成恒定的间歇精馏	86
习题	40	8.7.3 回流比保持恒定的间歇精馏	88
思考题	44	第 8 节 恒沸精馏与萃取精馏	89
本章符号说明	45		
参考文献	47		
第 8 章 液体精馏	48		
第 1 节 蒸馏概述	48		
第 2 节 双组分溶液的气液相平衡	49		

8.8.1 恒沸精馏	89	10.2.1 三角形相图	154
8.8.2 萃取精馏	91	10.2.2 部分互溶物系的相平衡	156
习题	92	10.2.3 液液相平衡与萃取操作的关系	158
思考题	97	第3节 萃取过程的计算	161
本章符号说明	97	10.3.1 萃取级的数学描述	161
参考文献	99	10.3.2 单级萃取	162
第9章 气液传质设备	100	10.3.3 多级错流萃取	163
第1节 板式塔	100	10.3.4 多级逆流萃取	165
9.1.1 概述	100	10.3.5 完全不互溶物系萃取过程的计算	167
9.1.2 筛板上的气液接触状态	102	第4节 萃取设备	169
9.1.3 气体通过筛板的阻力损失	102	10.4.1 萃取设备的主要类型	170
9.1.4 筛板塔内气、液两相的非理想流动	104	10.4.2 逐级接触式萃取设备	170
9.1.5 板式塔的不正常操作现象	107	10.4.3 微分接触式萃取设备	171
9.1.6 板效率的各种表示方法及其应用	110	10.4.4 液液传质设备的选择	174
9.1.7 提高塔板效率的措施	115	习题	175
9.1.8 塔板型式	118	思考题	177
9.1.9 筛板塔的设计	124	本章符号说明	177
第2节 填料塔	134	参考文献	178
9.2.1 填料塔的结构及填料特性	134	第11章 其他传质分离方法	180
9.2.2 气、液两相在填料层内的流动	136	第1节 结晶	180
9.2.3 填料塔的传质	143	11.1.1 概述	180
9.2.4 填料塔的附属结构	144	11.1.2 溶解度及溶液的过饱和	181
9.2.5 填料塔与板式塔的比较	146	11.1.3 结晶机理与动力学	183
习题	146	11.1.4 结晶过程的物料和热量衡算	184
思考题	147	11.1.5 结晶设备	186
本章符号说明	147	11.1.6 其他结晶方法	188
参考文献	150	第2节 吸附分离	189
第10章 液液萃取	152	11.2.1 概述	189
第1节 概述	152	11.2.2 吸附相平衡	192
10.1.1 液液萃取过程	152	11.2.3 传质及吸附速率	195
10.1.2 两相的接触方式	153	11.2.4 固定床吸附过程分析	196
第2节 液液相平衡	154	11.2.5 吸附分离设备	200
		第3节 膜分离	202
		11.3.1 概述	202

11.3.2 反渗透	204	12.3.2 间歇干燥过程的计算	232
11.3.3 超滤	207	12.3.3 连续干燥过程的一般 特性	235
11.3.4 电渗析	208	12.3.4 干燥过程的物料衡算与 热量衡算	236
11.3.5 气体混合物的分离	210	12.3.5 干燥过程的热效率	240
11.3.6 膜分离设备	211	12.3.6 连续干燥过程设备容积的 计算方法	242
第4节 常规分离方法的 选择	213	第4节 干燥器	244
习题	214	12.4.1 干燥器的基本要求	244
思考题	215	12.4.2 常用对流式干燥器	245
本章符号说明	215	12.4.3 非对流式干燥器	250
参考文献	217	习题	252
第12章 固体干燥	219	思考题	254
第1节 概述	219	本章符号说明	254
12.1.1 固体去湿方法	219	参考文献	256
12.1.2 对流干燥流程及 经济性	219	附录	257
第2节 干燥静力学	220	一、气体的扩散系数	257
12.2.1 湿空气的状态参数	220	二、几种气体溶于水时的亨利 系数	258
12.2.2 湿空气状态的变化 过程	223	三、某些二元物系的气液平衡 组成	259
12.2.3 水分在气、固两相间的 平衡	227	四、某些三元物系的液液平衡 数据	260
第3节 干燥速率与干燥过程 计算	229	五、填料的特性	261
12.3.1 物料在定态空气条件下的 干燥速率	229		

第7章 气体吸收

第1节 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。

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,是根据混合物中各组分间某种物理和化学性质的差异而进行的。根据不同性质上的差异,可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实现分离。

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,半水煤气内含有少量的硫化氢气体,应予以脱除,并分离回收。吸收操作的流程如图 7-1 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 $25 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 下从吸收塔底部进入,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乙醇胺溶液,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。解吸是溶剂再生的一种方法,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。硫化氢被解吸后,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。

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,使其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;
 - (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,一个吸收分离过程常常包括吸收和溶剂再生(如解吸)两个组成部分。

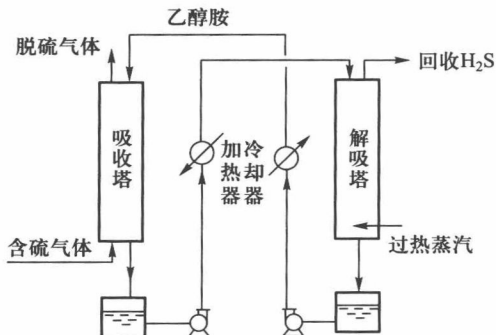


图 7-1 吸收与解吸流程

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:

(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,或者说溶质的平衡分压要低。这样,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,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。在必要时,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作全面的评价以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溶解度的不同而被分离的吸收操作称为物理吸收。在物理吸收中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,硫化氢在水中的溶解度甚低,但若以二乙醇胺溶液吸收硫化氢时,则在液相中发生下列反应:



从而使溶液具有较高的吸收 H_2S 的能力。同时,化学反应本身的高选择性使吸收操作具有很高的选择性。可见,化学反应使吸收操作的应用范围得以扩展,此种利用化学反应而实现吸收的操作称为化学吸收。

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,其中升温与吹气较常用,特别是升温 and 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、泄压与加压需消耗较多的能量。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 吸收设备种类很多,但以塔设备最为常见。按气、液两相接触方式可分为逐级接触与微分接触两大类。图 7-2 为这两类设备中典型的吸收塔示意图。

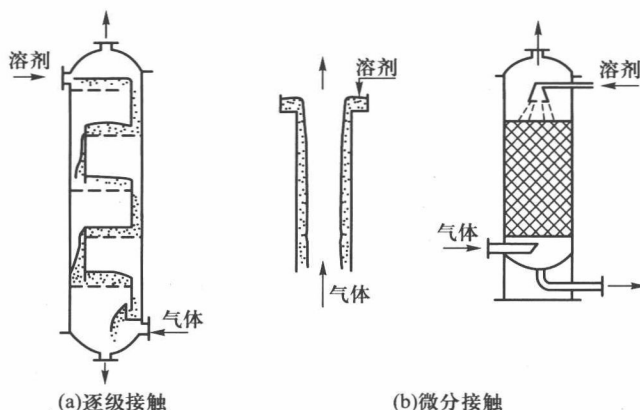


图 7-2 两类吸收设备

在图 7-2(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,在逐级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 7-2(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填料(参见图 9-50),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作连续的逆流接触。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;液体浓度则由上而下连续地增高,此即是微分接触吸收设备。

逐级接触与微分接触两类吸收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。两类吸收设备可采用完全不同的计算方法。

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种组分溶于溶剂,其余组分在溶剂中的溶解度极低而可忽略不计,因而可视其为一种惰性组分。

(2) 溶剂的蒸气压很低,即不计气体中的溶剂蒸气。

这样,在气相中仅包括一种惰性组分和一种可溶组分;在液相中则包含着可溶组分(溶质)与溶剂。

第2节 气液相平衡

7.2.1 平衡溶解度

气、液两相在一定温度下充分接触后,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,溶质在液相中的浓度称为溶解度,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 7-3 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。

溶解度及溶质在气相中的组成也可用其他单位表示。例如,气相以摩尔分数 y 表示,液相用物质的量浓度 c ($\text{kmol 溶质}/\text{m}^3 \text{ 溶液}$) 表示。图 7-4 为 SO_2 在 101.3 kPa 下的溶解度曲线,图中气、液两相中的溶质含量分别以 y 、 x (摩尔分数) 表示。

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 0.5 MPa,视物系而异),总压的变化对分压与溶解度之间的关系无影响。但是,当保持气相中溶质的摩尔分数 y 为定值,分压正比于总压。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,便于思考和分析问题;而以摩尔分数 x 与 y 表示的相平衡关系,则便于物料衡算及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,因此对吸收操作较为经济。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

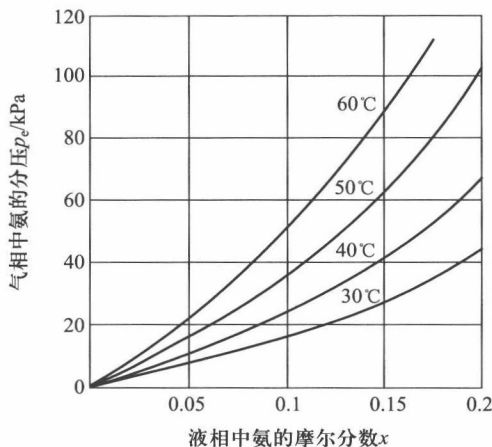


图 7-3 氨在水中的溶解度曲线

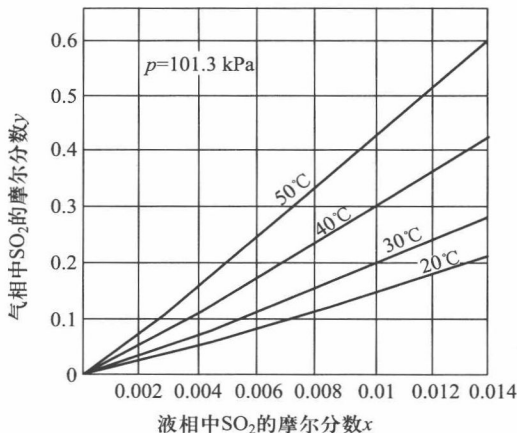


图 7-4 101.3 kPa 下 SO_2 在水中的溶解度曲线

亨利定律,即

$$p_e = Ex \quad (7-1)$$

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

$$p_e = Hc \quad (7-2)$$

$$y_e = mx \quad (7-3)$$

以上三式中,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。

比较式(7-1)~式(7-3)不难得出三个比例系数之间的关系为

$$m = \frac{E}{p} \quad (7-4)$$

$$E = Hc_M \quad (7-5)$$

式中, p 为总压; c_M 为混合液的总物质的量浓度, kmol/m^3 。溶液中溶质的物质的量浓度 c 与摩尔分数 x 的关系为

$$c = c_M x \quad (7-6)$$

溶液的总物质的量浓度 c_M 可用 1 m^3 溶液为基准来计算,即

$$c_M = \frac{\rho_m}{M_m} \quad (7-7)$$

式中, ρ_m 为混合液的平均密度, kg/m^3 ; M_m 为混合液的平均相对分子质量。

对稀溶液,式(7-7)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相对分子质量。将此式代入式(7-5)可得

$$H \approx \frac{EM_s}{\rho_s} \quad (7-8)$$

常见物系的气液溶解度数据、亨利常数 E 可在有关手册中查到。必须注意,手册中气、液两相浓度常使用各种不同的单位,亨利常数的数值与单位也不同。

在较宽的浓度范围内,溶质在两相中浓度的平衡关系可一般地写成某种函数形式,

$$y_e = f(x)$$

此式称为相平衡方程。有时在有限的浓度范围内,溶解度曲线也可近似取为直线,但此直线不一定通过原点,与亨利定律有区别。

例 7-1 相平衡曲线的求取

在总压为 101.3 kPa 和 202.6 kPa 下,根据 25℃ 的 $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 的气液数据绘出以摩尔分数表示气、液浓度的相平衡曲线,并计算气相组成 $y = 0.01$ (摩尔分数)时,两种不同总压下的平衡液相浓度。

解:(1) 25℃ 下 $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 的气液平衡数据取自数据手册^[1],列于表 7-1 第 1、2 列。 a 为 100 g H_2O 中溶解的 NH_3 的质量(g),溶液中 NH_3 的摩尔分数 x 为

$$x = \frac{\frac{a}{17}}{\frac{a}{17} + \frac{100}{18}}$$

表 7-1 例 7-1 附表 25℃ NH₃-H₂O 平衡数据

$\frac{a}{\text{g NH}_3/100 \text{ g H}_2\text{O}}$	p_e/kPa	液相摩尔分数 x	气相摩尔分数 y_e	
			$p=101.3 \text{ kPa}$	$p=202.6 \text{ kPa}$
0.105	0.105	0.001 11	0.001 04	0.000 520
0.244	0.243	0.002 58	0.002 41	0.001 20
0.380	0.385	0.004 01	0.003 80	0.001 90
0.576	0.588	0.006 06	0.005 80	0.002 90
1.02	1.061	0.010 68	0.010 47	0.005 24
1.53	1.587	0.015 94	0.015 67	0.007 84
1.98	2.099	0.020 53	0.020 72	0.010 36
2.75	2.983	0.028 29	0.029 45	0.014 72

按此式将附表第 1 列的溶液浓度换算成摩尔分数 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 下将附表第 2 列 NH₃ 分压 p_e 换算成 y_e 列入第 4、5 列。根据气液平衡摩尔分数 y_e-x 作图, 即得 25℃ 下 NH₃-H₂O 的平衡曲线, 如图 7-5 所示。

(2) 当混合气中 NH₃ 摩尔分数 $y=0.01$ 时, 可由图 7-5 之平衡曲线查得液相的平衡摩尔分数为

$$\begin{aligned} p=101.3 \text{ kPa} \quad x_e &= 0.010 2 \\ p=202.6 \text{ kPa} \quad x_e &= 0.020 3 \end{aligned}$$

由本例可知, 总压 p 的变化将改变 $y-x$ 平衡曲线的位置。对指定气相组成 y , 总压增加使 NH₃ 分压增大, 溶解度 x 也随之增大。

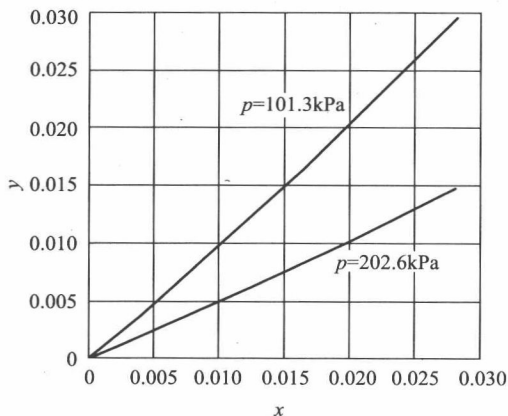


图 7-5 25℃ 下 NH₃-H₂O 的相平衡曲线

7.2.2 相平衡与吸收过程的关系

过程的方向 设在 101.3 kPa、20℃ 下稀氨水的相平衡方程为 $y_e=0.94x$, 今使含氨 0.1 (摩尔分数) 的混合气和 $x=0.05$ 的氨水接触 [图 7-6(a)]。因实际气相摩尔分数 y 大于与实际溶液摩尔分数 x 呈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, 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 呈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 [图 7-6(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。

过程的极限 摩尔分数为 y_1 的混合气送入某吸收塔的底部, 溶剂自塔顶加入作逆流吸收 [图 7-7(a)]。若减少吸收溶剂量, 则溶剂在塔底出口的摩尔分数 x_1 将增

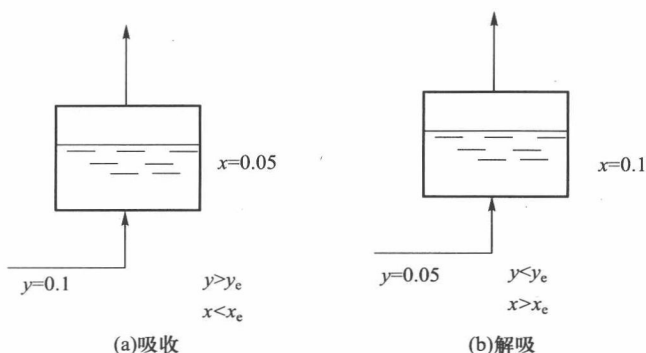


图 7-6 判别过程的方向

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, 其极限是气相摩尔分数 y_1 的平衡摩尔分数 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[图 7-7(b)], 出口气体的溶质摩尔分数 y_2 也不会低于吸收剂进口浓度 x_2 的平衡摩尔分数 y_{2e} , 即

$$y_{2\min} = y_{2e} = m x_2$$

由此可见, 相平衡关系限制了吸收溶剂离塔时的最高浓度和气体混合物离塔时的最低浓度。

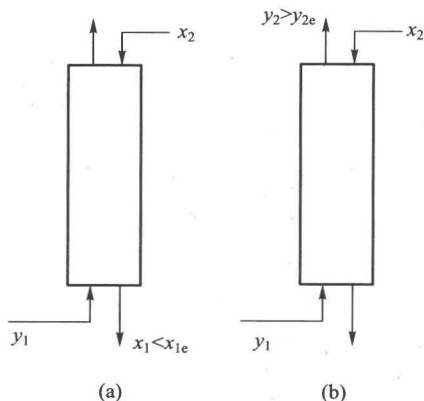


图 7-7 吸收过程的极限

过程的推动力 平衡是过程的极限, 只

有不平衡的两相互接触才会发生气体的吸收或解吸。实际浓度偏离平衡浓度越远, 过程的推动力越大, 过程的速率也越快。在吸收过程中, 通常以实际浓度与平衡浓度的差值来表示吸收的推动力。

图 7-8 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

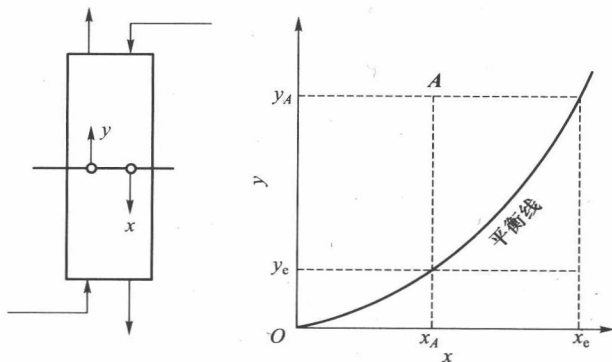


图 7-8 吸收推动力

x 。在 $y-x$ 表示的相平衡图上,该截面的两相实际摩尔分数可用 A 点表示。显然,因相平衡关系的存在,气、液两相间的吸收推动力不是 $(y-x)$,而是 $(y-y_e)$ 或 (x_e-x) 。 $(y-y_e)$ 称为以气相浓度差表示的吸收推动力, (x_e-x) 则称为以液相浓度差表示的吸收推动力。

第3节 扩散和单相传质

分析化工传递过程时需要解决过程的速率问题。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。

通常,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。这样,总过程速率主要由两个单相即气相与液相内的传质速率所决定。

不论气相或液相,物质传递的机理不外乎分子扩散和对流传质两种。

(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。

工业吸收过程大多为定态过程,下面讨论定态条件下双组分物系的分子扩散和对流传质。

7.3.1 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:

$$J_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (7-9)$$

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 混合物;

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

此式称为费克定律,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,就会产生物质的扩散速率。

对双组分混合物,在总浓度(对气相来说也可说总压)各处相等的前提下,即

$$c_M = c_A + c_B = \text{常数}$$

则

$$\frac{dc_A}{dz} = -\frac{dc_B}{dz} \quad (7-10)$$

因此,在双组分混合物内,组分 A 产生扩散速率 J_A 的同时,必伴有反方向的组分 B 扩散速率 J_B 。由费克定律,此扩散速率可表示为

$$J_B = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz} \quad (7-11)$$

对双组分混合物

$$D_{AB} = D_{BA} = D \quad (7-12)$$

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(7-10)代入式(7-11)可得

$$J_A = -J_B \quad (7-13)$$

此式表明,组分 B 的扩散速率 J_B 与组分 A 的扩散速率 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,气层内总压处处相等。组分 A 在界面及相距界面 δ 处的气相主体的浓度分别为 c_{Ai} 和 c_A ,如图 7-9 所示,则组分 B 在此两处相应的浓度为

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

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,那么组分 A 在界面上会以同样的速率溶解并传递到液相主体中。但是,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_{Bi} 方能保持定态,即通过平面 PQ 的净物质的量为零,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(在第 8 章的精馏过程中常出现)。

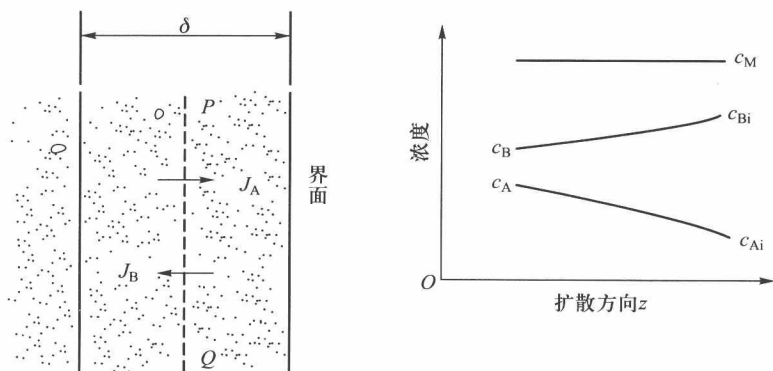


图 7-9 分子的扩散

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,它系宏观运动,它同时携带组分 A 与 B 流向界面。在定态条件下,主体流动所带组分 B 的物质的量必恰好等于组分 B 的反向扩散,以使 c_{B1} 保持定态。

以上说明了产生主体流动的原因。严格地说,只要不满足等分子反向扩散条件,都必然出现主体流动。

分子扩散的速率方程 组分 A 因分子扩散和主体流动而造成的传递速率 N_A 可由物料衡算及费克定律导出。由上述可知,通过任一与气液界面平行的静止平面 PQ 一般存在着三个物流:两个扩散流 J_A 、 J_B , 及一个主体流动 N_M (图 7-10)。设通过静止考察平面 PQ 的净物流为 N [$\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$], 对平面 PQ 作总物料衡算可得

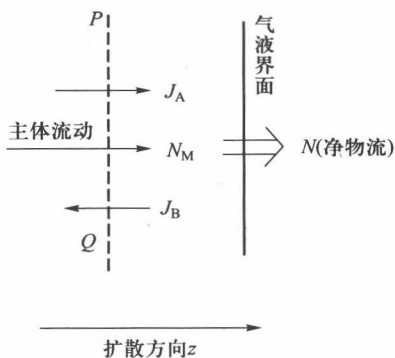


图 7-10 主体流动与扩散流

$$N = N_M + J_A + J_B = N_M \quad (7-14)$$

可见,主体流动的速率等于净物流速率。同样,在平面 PQ 处对组分 A 作物料衡算可得

$$N_A = J_A + N_M \frac{c_A}{c_M} = J_A + N \frac{c_A}{c_M} \quad (7-15)$$

对双组分物系

$$N = N_A + N_B$$

故

$$N_A = J_A + (N_A + N_B) \frac{c_A}{c_M} \quad (7-16)$$

式(7-16)称为组分 A 的分子扩散速率方程。

分子扩散速率的积分式 上述分子扩散速率微分式中包含 N_A 和 N_B 两个未知数,只有已知 N_B 和 N_A 之间的关系时,才能积分求解 N_A 。以下是常见的两种情况。

1. 等分子反向扩散

如图 7-11 所示。没有净物流, $N=0$, 或 $N_A = -N_B$, 由式(7-16)得

$$N_A = J_A = -D \frac{dc_A}{dz}$$

因定态,组分 A 通过静止流体层内任一平面的传递速率 N_A 为一常数,故上式积分可得

$$N_A = \frac{D}{\delta} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (7-17)$$

此式对气相或液相均适用,它表明在扩散方向上组分 A 的浓度分布为一直线。

对于理想气体,组分的物质的量浓度与分压的关系为

$$c_A = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT} \quad (7-18)$$

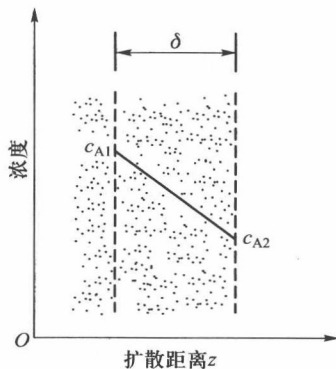


图 7-11 等分子反向扩散

式(7-17)成为

$$N_A = \frac{D}{RT\delta} (p_{A1} - p_{A2}) \quad (7-19)$$

式中, p_{A1} 、 p_{A2} 为组分 A 在上述两平面处的分压。

2. 单向扩散

在吸收过程中, 惰性组分 B 的净传递速率 $N_B = 0$, 式(7-16)可写为

$$N_A \left(1 - \frac{c_A}{c_M} \right) = -D \frac{dc_A}{dz}$$

同样, 在定态条件下 N_A 为常数, 将上式积分可得

$$N_A = \frac{D}{\delta} c_M \frac{\frac{c_{A1} - c_{A2}}{(c_M - c_{A2}) - (c_M - c_{A1})}}{\ln \frac{c_M - c_{A2}}{c_M - c_{A1}}}$$

或

$$N_A = \frac{D c_M}{\delta c_{Bm}} (c_{A1} - c_{A2}) \quad (7-20)$$

式中

$$c_{Bm} = \frac{c_{B2} - c_{B1}}{\ln \frac{c_{B2}}{c_{B1}}} \quad (7-21)$$

为在静止流体层两侧组分 B 浓度的对数平均值, 参见图 7-12, 该图表示单向扩散时, 组分 A 的浓度分布为一对数曲线。

式(7-20)对气相和液相均适用, 气相扩散时, 混合物的总物质的量浓度 c_M 与总压 p 的关系为 $c_M = p/(RT)$, 式(7-20)可写为

$$N_A = \frac{D}{RT\delta} \left(\frac{p}{p_{Bm}} \right) (p_{A1} - p_{A2}) \quad (7-22)$$

式中, p_{Bm} 为图示两平面处 B 组分分压的对数平均值。

比较式(7-17)、式(7-20)可知, 在单向扩散时因存在主体流动而使 A 的传递速率 N_A 较等分子反向扩散增大了 (c_M/c_{Bm}) 或 (p/p_{Bm}) 倍。此倍数称为漂流因子, 其值恒大于 1。当混合物中浓度 c_A 很低、 $c_{Bm} \approx c_M$ 时, 漂流因子接近于 1。

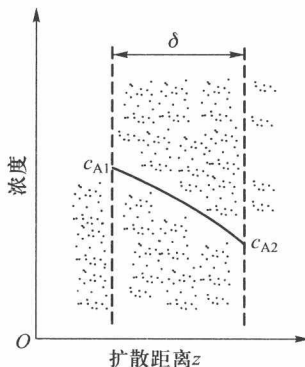


图 7-12 单向扩散

7.3.2 扩散系数

扩散系数是物质的一种传递性质, 其值受温度、压强和混合物中组分浓度的影响, 同一组分在不同的混合物中其扩散系数也不一样。在需要确切了解某一物系的扩散系数时, 一般应通过实验测定。常见物质的扩散系数可在手册中查到, 某些计算扩散系数的半经验公式也可用来作大致的估计^[4]。

组分在气体中的扩散系数 计算气体扩散系数的半经验式为