

## 《分离工程》

### 第9讲 吸收概述和原理

漆志文

德国马普学会过程强化技术伙伴研究团队  
化学工程联合国家重点实验室  
华东理工大学  
zwqi@ecust.edu.cn



## 第四章 吸收

- 吸收概述
- 吸收的基本原理
- 化学吸收过程的分析与计算
- 填料层高度及吸收简捷算法
- 气液传质设备的效率

2



## 本课提纲

- 吸收的基本原理
- 物理吸收相平衡
- 化学吸收相平衡
- 传质理论
- 物理吸收传质速率
- 化学吸收传质速率与增强因子

3



## 1. 吸收概述

**原理:** 利用气体溶质在溶剂中的溶解度差异或化学反应，分离气体混合物。

### 吸收操作的分类:

- 物理吸收 极限: 达到溶解平衡  $= f(T, P)$   
(溶解度差异) 过程可逆; 热效应较小
- 化学吸收 极限: 相平衡  $= f(T, P, \text{反应组分B})$   
(溶解 - 反应平衡) 过程热效应较大, 一般需要加热再生

4



## 化学吸收的优缺点

### 化学吸收的优点:

- 吸收速率快, 推动力大, 传质阻力小;
- 单位溶剂的溶解量大;
- 选择性高;
- 用于深度脱除。

### 化学吸收的缺点:

- 溶剂再生能耗和物耗高;
- 活性组分使溶液的粘度变高, 导致液相的扩散系数变小, 可能使传质阻力超过物理吸收。

5



## 吸收与精馏的比较

**相同点** { 平衡级分离过程  
热、质同传, MESH方程或传质单元法求解

**不同点** { 吸收 气相(G)  $\xrightarrow{\text{溶解}}$  液相(L)  
精馏 汽相(V)  $\xrightleftharpoons[\text{汽化}]{\text{冷凝}}$  液相(L)

6



## 吸收的应用

- 气体混合物的分离  
例：石油裂解气用 $C_3$ 组分吸收分离 $CH_4$ 、 $H_2$
- 制备产品  
例：用水吸收 $HCl$ ，得到盐酸
- 气体净化  
例：合成氨脱除 $CO_2$ 、 $CO$ 、 $H_2S$ 等
- 回收有价值的组分  
例：含易挥发性溶剂（醇、酮、醚等）的气体的吸收

制备液相产品 - 关注的是溶质的溶解度  $c_A$   
原料气的净化 - 关注的是平衡分压  $p_A$ ，即气体的净化度  $y_A$

7



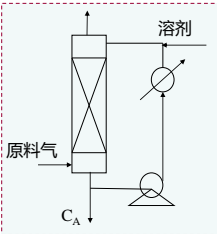
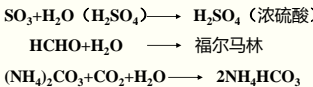
## 吸收典型工艺流程

### (1) 吸收剂无需再生的流程

应用对象：主要用于制备液相产品

流程特点：吸收剂不再生

应用实例：



8



### (2) 吸收 - 再生流程

应用对象：气体的净化或回收；

流程特点：至少有两个塔（吸收塔和解吸塔）。

- ① 减压冷再生
- ② 气提冷再生
- ③ 间接蒸汽热再生

9



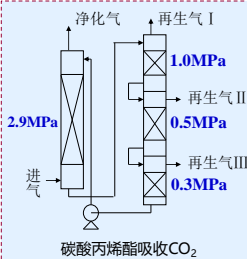
### (1) 减压冷再生流程

原理：通过改变  $p$ ，改变相平衡，使溶质解吸。

吸收过程：  $p \uparrow$   $c_A \uparrow$

解吸过程：采用逐级减压，选择性解吸

□ 工艺对气体净化度的要求是过程经济性的关键



10

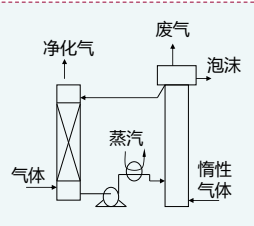


### (2) 气提冷再生流程

原理：用惰性气体降低溶质在气相的分压促使解吸

适用：溶质不必回收的场合或稀释溶质在气相的含量

□ 二次污染，资源的再利用的问题



11

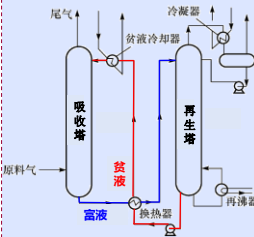


### (3) 间接蒸汽热再生流程

原理：利用间接蒸汽升高温度，改变液面上组分的平衡分压，加速解吸速率。

实例：醇胺水溶液吸收 $CO_2$   
柠檬酸钠法吸收 $SO_2$

□ 解吸过程的能耗是考核的关键指标



12



**问题：减压、气提、加热为什么能实现解吸？**

→  $(p_{Ae} - p_A) \uparrow$ , 有利于解吸

因为：

$$f_A^L \approx p_{Ae} = H'_A c_A, \quad f_A^G \approx p_A = p y_A$$

当  $p_{Ae} > p_A$ , 溶质发生解吸

→ 减压  $p_{Ae} = H'_A c_A$  不变  $p_A = p y_A \downarrow$

→ 气提  $p_{Ae} = H'_A c_A$  不变  $p_A = p y_A \downarrow$

→ 加热  $p_{Ae} = H'_A c_A \uparrow$   $p_A = p y_A$  不变

$$\frac{p_A(y_A)}{c_A}$$

13



## 2. 物理吸收过程的相平衡

$$\text{气液平衡} \begin{cases} p^G = p^L \\ T^G = T^L \\ \hat{f}_i^G = \hat{f}_i^L (i=1, c) \end{cases}$$

$$\text{其中} \quad \begin{cases} \hat{f}_i^G = y_i \phi_i p \\ \hat{f}_i^L = x_i \gamma_i^* f_i^\circ \end{cases}$$

$i$  对应于组分  $i$   
 $i$  对应于界面 (interface)

$\gamma_i^*$  — 溶质的活度系数

气液平衡时, 稀溶液  $x_i \rightarrow 0, \gamma_i^* \rightarrow 1$

\* 吸收液一般是稀溶液

14



## 低压稀溶液下的相平衡

低压+稀溶液

$$\begin{cases} \hat{f}_i^G = y_i p = p_i \\ \hat{f}_i^L = x_i f_i^\circ = x_i H_i \end{cases}$$

$$\hat{f}_i^G = \hat{f}_i^L (i=1, c)$$

亨利定律

$$\begin{cases} p_i = H_i x_i = H'_i c_i \\ c_i = H_i'' p_i \end{cases}$$

线性关系

$H_i$  — 亨利系数, MPa

$H'_i$  — 亨利系数, MPa  $\text{m}^3/\text{kmol}$

$H_i''$  — 溶解度系数,  $\text{kmol}/(\text{m}^3 \text{ MPa})$

亨利系数越小, 溶质越容易被吸收

15



$i$  — 对应于组分  $i$   
 $i$  — 对应于界面 (interface)

□ 亨利系数( $H, H'$ )、溶解度系数( $H''$ )的关系

$$\begin{aligned} p_i = H_i x_i = H'_i c_i &\implies H_i = \frac{H'_i c_i}{x_i} = \frac{H'_i n_i / V}{n_i / \sum n_i} = H'_i \frac{\sum n_i}{V} = H'_i c_M \\ \left. \begin{aligned} p_i &= H'_i c_i \\ c_i &= H_i'' p_i \end{aligned} \right\} &\implies H'_i = \frac{1}{H_i''} \end{aligned}$$

□ 低压条件下, 气液相平衡常数 $m$

$$p_i = H_i x_i = p y_i \implies m_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{H_i}{p} = \frac{H'_i c_M}{p} = \frac{c_M}{H_i'' p}$$

根据 $H$ 的单位来判断所用的公式

16

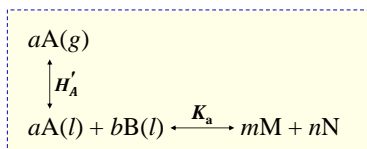


## 3. 化学吸收过程的相平衡

□ 化学吸收时, 同时满足:

溶质溶解到溶剂的**物理相平衡**

溶质在液相中发生的**化学反应平衡**



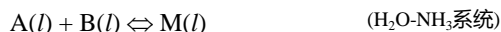
物理相平衡时:  $p_A = H'_A c_A$

17

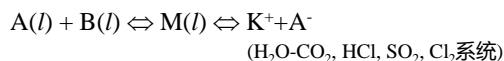
**化学吸收的相平衡与反应形式有关**

□ 被吸收组分与**溶剂**相互作用

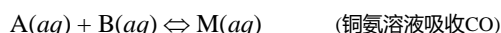
产物不分解



产物发生分解



□ 被吸收组分与**溶剂中活性组分**作用(如水溶液)

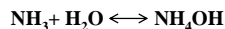


18

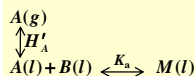


## 1. 被吸收组分与溶剂相互作用

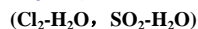
### (1) 产物不离解



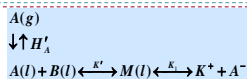
$$p_A = \frac{H'_A c_A^0}{1 + K' c_B^0} \quad (4-21)$$



### (2) 产物离解



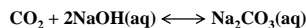
$$p_A = H'_A c_A = \frac{H'_A}{2(1 + K' c_B^0)} [(2c_A^0 + K_a) - \sqrt{K_a(4c_A^0 + K_a)}] \quad (4-28)$$



19



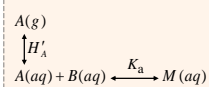
## 2. 吸收组分与溶剂中活性组分作用



设B组分的化学平衡转化率为R

$$\text{平衡分压} \quad p_A = \frac{H'_A R}{K'(1-R)} \quad (4-30)$$

$$\text{总溶解量} \quad c_A^0 = \frac{p_A}{H'_A} + c_B^0 R \quad (4-31)$$



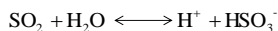
□ 当转化率R增大时，分子变大而分母变小， $p_A$ 急剧上升。

20



## 例 题

**例题：**用水吸收气体混合物中的 $\text{SO}_2$ ，溶液的电离过程如下：



吸收温度 $20^\circ\text{C}$ ，常压操作。

试求：当气相中 $\text{SO}_2$ 的mol分率为0.04时， $\text{SO}_2$ 在水中的平衡总浓度( $\text{kg SO}_2/\text{m}^3$ )。

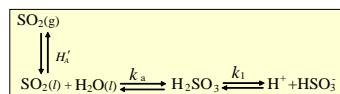
已知：电离过程的平衡常数为：

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2]} = 1.7 \times 10^{-2} \text{ kmol/m}^3$$

$20^\circ\text{C}$ 时， $\text{SO}_2$ 亨利系数 $H'_{\text{SO}_2} = 0.6133 \text{ atm/(kmol/m}^3)$ 。

21

**解：**



$$c_A^0 = c_A + c_A^- \quad (\text{同时达到物理平衡和化学平衡})$$

$$\text{物理溶解量} \quad c_{\text{SO}_2} = p_A / H'_{\text{SO}_2} = \frac{0.04}{0.6133} = 0.0652 \text{ kmol/m}^3$$

$$\text{离解平衡} \quad K = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{HSO}_3^-}}{c_{\text{SO}_2}} = \frac{c_{\text{HSO}_3^-}^2}{c_{\text{SO}_2}} \quad (Q \quad c_{\text{H}^+} = c_{\text{HSO}_3^-})$$

$$\text{反应溶解量} \quad c_{\text{HSO}_3^-} = \sqrt{K c_{\text{SO}_2}} = \sqrt{1.7 \times 10^{-2} \times 0.0652} = 0.03330 \text{ kmol/m}^3$$

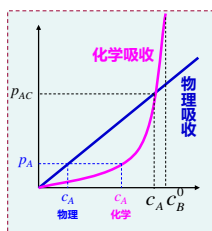
$$\text{总平衡浓度} \quad c_{\text{SO}_2}^0 = c_{\text{SO}_2} + c_{\text{HSO}_3^-} = 0.0985 \text{ kmol/m}^3 = 6.305 \text{ kg/m}^3$$

22



## 物理吸收与化学吸收的比较

- **物理吸收：** $p_A \sim c_A^0$ ，呈线性关系，  
不存在浓度界限  
(适宜高压或高浓度气体的脱除)
- **化学吸收：** $p_A \uparrow$ ， $c_A^0$ 有极限( $c_B^0$ )  
(适宜低压、低浓度高净化度吸收过程)
- 当 $p_A < p_{AC}$ ，化学吸收优于物理吸收
- 当 $p_A > p_{AC}$ ，物理吸收优于化学吸收
- 溶质浓度过高会降低气体在溶液中的溶解度常数，降低净化度



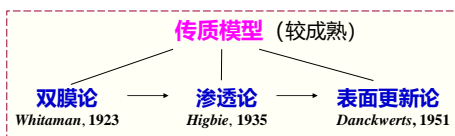
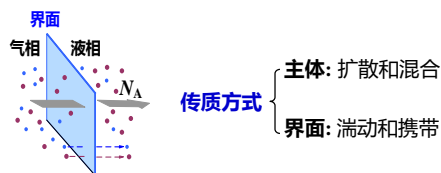
$p_{AC}$  物理吸收和化学吸收等效时的  
气体极限净化度  
 $c_B^0$  溶剂B对溶质A的最大化学吸收能力

实际应用（食品级 $\text{CO}_2$ 制备）：  
先物理吸收去除大部分杂质，再化学吸收深度脱除

23



## 4. 吸收过程的传质模型

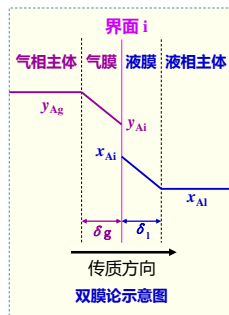


24



## 双膜论

特点：稳态物理模型 - 传质速率 $N_A$ 不随时间变化，膜内无累积



### 理论要点：

- 流动方式**  
界面两侧有滞流传质膜  
滞流传质膜≠滞流边界层
- 传递方式**  
膜内呈分子扩散传递  
主体浓度均一  
传质阻力集中在双膜内
- 双膜界面**  
无阻力，相平衡  $y_i = K_i x_i$   
模型参数是膜的厚度  $\delta$
- 气膜传质速率=液膜传质速率

25

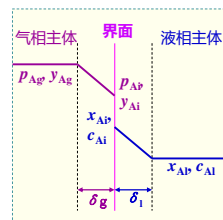


## 双膜论

### 液膜传质速率方程：

$$N_A = \frac{D}{\delta_l} (c_{Ai} - c_{Al})$$

$$\text{液膜传质系数 } k_l = \frac{D}{\delta_l}$$



- 优点：很容易建立气、液两相主体浓度之间的关系
- 缺点： $k$ 与 $D$ 呈正比，与实际（ $k$ 与 $D^{0.5}$ 呈正比）不符合  
(4-38; 4-42)

26

## 渗透论

## 表面更新论

### 要点：

- 非稳态(动态)传质过程
- 微元在界面停留时间 $t_e$ 相同
- 界面无阻力，相平衡  $y_i = K_i x_i$

### 传质速率：

$$\bar{N}_A = 2 \sqrt{\frac{D_{Ai}}{\pi t_e}} (c_{Ai} - c_{Al})$$

- $k \propto D^{0.5}$ ，与实验相符合，但停留时间 $t_e$ 无法测定

### 要点：

- 传质是非稳态的；
- 界面上微元暴露时间符合概率分布，被另一微元置换机会均等；
- 微元被旋涡携带，表面不断更新。

### 传质系数 $k_t$

$$N_A = \sqrt{D_{Ai} S} (c_{Ai} - c_{Al})$$

- 优点：最符合实际
- 缺点：更新率 $S$ 无法确定

27



## 5. 物理吸收传质速率



### 物理吸收传质速率

$$\text{气膜 } N_A = k_y (y_{Ag} - y_{Ai}) = k_g (p_{Ag} - p_{Ai})$$

$$\text{液膜 } N_A = k_x (x_{Ai} - x_{Al}) = k_l (c_{Ai} - c_{Al})$$

$$\text{界面 } p_{Ai} = H' c_{Ai} \quad (\text{气液相平衡})$$

$$\text{双膜 } N_A = K_L (c_{Ac} - c_{Al}) = K_G (p_{Ag} - p_{Ac})$$

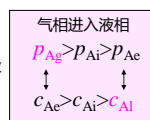
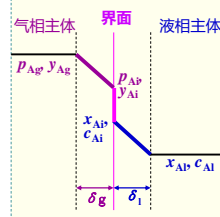
$N_A$  传质速率

$K_G, K_L$  基于气相和液相的总传质系数

$k_y, k_x$  基于推动力 $\Delta y$ 和 $\Delta x$ 的气液两相传质系数

$p_{Ac}$  与液相主体中 $c_{Ac}$ 平衡的气相分压

$c_{Ac}$  与气相主体中 $p_{Ag}$ 平衡的液相浓度



28



### 分传质系数与总传质系数的关系

$$N_A = k_g (p_{Ag} - p_{Ai}) \xrightarrow{p_{Ai} = H' c_{Ai}} N_A = k_g (p_{Ag} - H' c_{Ai})$$

$$\Rightarrow \left. \begin{aligned} \frac{N_A}{H' k_g} &= \frac{p_{Ag}}{H'} - c_{Ai} \\ \frac{N_A}{k_l} &= c_{Ai} - c_{Al} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{aligned} N_A &= K_L \left( \frac{p_{Ag}}{H'} - c_{Al} \right) \\ \frac{1}{K_L} &= \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_g H'} \end{aligned} \right.$$

$$\Rightarrow N_A = K_G (p_{Ag} - p_{Ac}) = K_L (c_{Ac} - c_{Al})$$

$$c_{Ac} = p_{Ac} / H'; \quad p_{Ac} = H' c_{Al}$$

29

### 分推动力与总推动力的关系



$$N_A = k_g (p_{Ag} - p_{Ai}) = K_G (p_{Ag} - p_{Ac}) = k_l (c_{Ai} - c_{Al}) = K_L (c_{Ac} - c_{Al})$$

$$\Rightarrow \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{H'}{k_l} \quad \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_g H'}$$

总阻力 = 气膜阻力 + 液膜阻力

$$K_L = H' K_G$$

$$(p_{Ag} - p_{Ac}) > (p_{Ag} - p_{Ai})$$

$$(c_{Ac} - c_{Al}) > (c_{Ai} - c_{Al})$$

总推动力 > 分推动力

总传质系数 < 分传质系数

$$K_L = \frac{k_l k_g H'}{k_l + k_g H'}$$

□ 当 $H'$ 很大(难溶气体),  $K_L \approx k_l$ ,  $K_G \approx k_g / H' \rightarrow$ 液膜控制

□ 当 $H'$ 很小(易溶气体),  $K_G \approx k_g$ ,  $K_L \approx k_l H' \rightarrow$ 气膜控制

30



**例题：**某易溶于水的气体A的亨利系数 $H_A=0.5\text{atm/mol分率}$ ，难溶于水的气体B的亨利系数 $H_B=50000\text{atm/mol分率}$ 。溶剂的mol浓度 $c_M=55.6\text{kmol/m}^3$ 。

(1) 如果是物理吸收，分别计算这两种气体的气膜和液膜阻力之比。此时， $k_1=10^{-3}\text{cm/s}$ ， $k_g=1.67\times 10^{-5}\text{mol/(cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{atm)}$ 。

(2) 试分析对于哪一种气体应用快速反应的化学吸收增强作用会更大些。

关键：根据 $H$ 的单位确定并统一一推动力单位。

31

**解：**组分A气液两相传质速率式采用相同单位推动力进行比较：

$$N_A = k_g(p_A - p_{Ai}) = k_1(c_{Ai} - c_{Al})$$

$$k_g H_A (x_{Ac} - x_{Ai}) = k_1 c_M (x_{Ai} - x_{Al})$$

$$\text{或 } k_1 \left( \frac{p_{Ai}}{H_A} - \frac{p_{Ac}}{H_A} \right) = k_1 \left( \frac{p_{Ai}}{H_A / c_M} - \frac{p_{Ac}}{H_A / c_M} \right) = \frac{k_1 c_M}{H_A} (p_{Ai} - p_{Ac})$$

总传质阻力（以液相mol分率为推动力时）

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{H_A k_g} + \frac{1}{k_1 c_M}$$

物理吸收时，气体A吸收过程的气膜和液膜阻力之比为

$$\frac{1}{H_A k_g} / \frac{1}{k_1 c_M} = \frac{k_1 c_M}{H_A k_g} = \frac{10^{-3} \times 55.6 \times 10^3 / 10^5}{0.5 \times 1.67 \times 10^{-5}} = 6.659$$

32



**气体B吸收过程的气膜和液膜阻力之比为**

$$\frac{k_1 c_M}{H_B k_g} = \frac{10^{-3} \times 55.6 \times 10^3 / 10^5}{50000 \times 1.67 \times 10^{-5}} = 6.659 \times 10^{-5}$$

- 难溶于水的气体B的吸收过程，液膜阻力占主导地位
- 应用快速反应的化学吸收，对其增强作用会更大。

思考：如果 $c_M$ 未知， $H_A=0.5\text{atm/mol分率}$ 改为 $H'=30\text{atm/(kmol/m}^3)$ —如何计算阻力比？  
 $k_1$ 单位：cm/s， $k_g$ 单位mol/(cm<sup>2</sup>·s·atm)

33

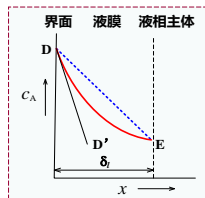


## 6. 化学吸收传质速率和增强因子

□ **物理吸收** 被吸收组分A在液膜中的浓度梯度为**直线DE的斜率**

□ **化学吸收** 组分A的浓度梯度为**曲线DE的切线DD'之斜率**

→界面处 $D_L$ 相同， $\Delta c$ 相同



**增强因子 β**

$$\beta = \frac{DD' \text{斜率}}{DE \text{斜率}} = \frac{N_{A, \text{化学}}}{N_{A, \text{物理}}} = \frac{k'_1(c_{Ai} - c_{Al})}{k_1(c_{Ai} - c_{Al})}$$

34

化学吸收速率为物理吸收的 $\beta$ 倍，则有：

$$N_A = k_g(p_{Ag} - p_{Ai}) = \beta k_1(c_{Ai} - c_{Al}) \quad (4-73)$$

$$= K_G(p_{Ag} - p_{Ac}) = K_L(c_{Ac} - c_{Al}) \quad (4-74)$$

**总传质系数：**

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_g} + \frac{H'_A}{\beta k_1} \quad \frac{1}{K_L} = \frac{1}{\beta k_1} + \frac{1}{k_g H'_A}$$

$\beta$ 对传质总系数的影响

- 当 $H'_A$ 很大(难溶气体)，由 $\beta k_1$ 、 $k_g H'_A$ 竞争来确定控制步骤
- 当 $H'_A$ 很小(易溶气体)， $K_G \approx k_g$ ， $K_L \approx k_g H'_A \rightarrow$ 气膜控制

$$K_G = \frac{\beta k_1 k_g}{\beta k_1 + k_g H'_A} \quad K_L = \frac{\beta k_1 k_g H'_A}{\beta k_1 + k_g H'_A}$$

35



### 讨论：化学反应对传质过程的影响

- 化学吸收中，传质和反应耦合，反应发生在液相，化学反应仅改变液膜传质阻力。

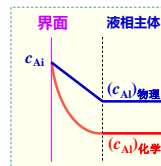
### 引入化学反应后

- 改变了系统的相平衡，加大了推动力：

$$c_{Al} \downarrow, x_{Al} \downarrow, p_{Ac} \downarrow \rightarrow (c_{Ai} - c_{Al}) \uparrow, (p_{Ag} - p_{Ac}) \uparrow$$

- 在低压、低浓度条件下，提高了溶剂的吸收容量( $c_A^0 \uparrow$ )，可降低吸收剂的用量。
- 降低液相传质阻力，提高了传质速率。

$$k_{1, \text{化学}} \gg k_{1, \text{物理}} \quad K_{L, \text{化学}} \gg K_{L, \text{物理}}$$



36



## 7. 传质系数关联式

$$h = H_G N_G = H_L N_L \quad (4-53)$$

$$h = H_{OG} N_{OG} = H_{OL} N_{OL} \quad (4-54)$$

$$H_G = \frac{G}{k_y a} \quad H_L = \frac{L}{k_x a}$$

$$H_{OG} = \frac{G}{K_y a} \quad H_{OL} = \frac{L}{K_x a}$$

$h$  填料层高度  
 $H_G, H_L$  分传质单元高度  
 $H_{OG}, H_{OL}$  总传质单元高度  
 $N_G, N_L$  分传质单元数  
 $N_{OG}, N_{OL}$  总传质单元数  
 $K_x, K_y$  总传质系数  
 $k_x, k_y$  分传质系数

37

### □ 液膜传质系数关联式 (Norman)

$$\frac{k_l a}{D_l} = \beta \left( \frac{V_l \rho_l}{\mu_l} \right)^n \left( \frac{\mu_l}{\rho_l D_l} \right)^{0.5} \pm 20\%$$

填料参数  $\beta$  (0.04~0.1),  $n$  (0.7~0.8) – 与采用的填料有关;  
 适用于公称尺寸 10-50mm 拉西环和 13-38mm 鞍型填料。

### □ 气膜传质系数关联式 (Charpentier 基于 Sherwood 数)

$$\frac{k_g p}{G} = 5.3 (ad)^{-1.7} \left( \frac{Gd}{\mu_g} \right)^{-0.3} \left( \frac{\mu_g}{\rho_g D_g} \right)^{-0.5} \pm 30\% \quad \text{适用于公称尺寸大于 15cm 的填料}$$

### □ 恩田传质系数与单元高度关联式

$$k_l \left( \frac{\rho_l}{g \mu_l} \right)^{1/3} = 0.051 (a_l d)^{0.4} \left( \frac{G_l}{a_w \mu_l} \right)^{2/3} \left( \frac{\mu_l}{\rho_l D_l} \right)^{-0.5}$$

38



## 本课小结

- 吸收的基本原理
- 物理吸收相平衡
- 化学吸收相平衡
- 传质理论
- 物理吸收传质速率
- 化学吸收传质速率与增强因子

39



## 复习思考题

- 4-1. 化学反应是如何影响吸收相平衡的?  
 当物理溶解量可以忽略时, 化学吸收相平衡有何特点?

40



# 本讲结束

41