

《化工原理》

Principles of Chemical Engineering

任课教师：王 水



第五章

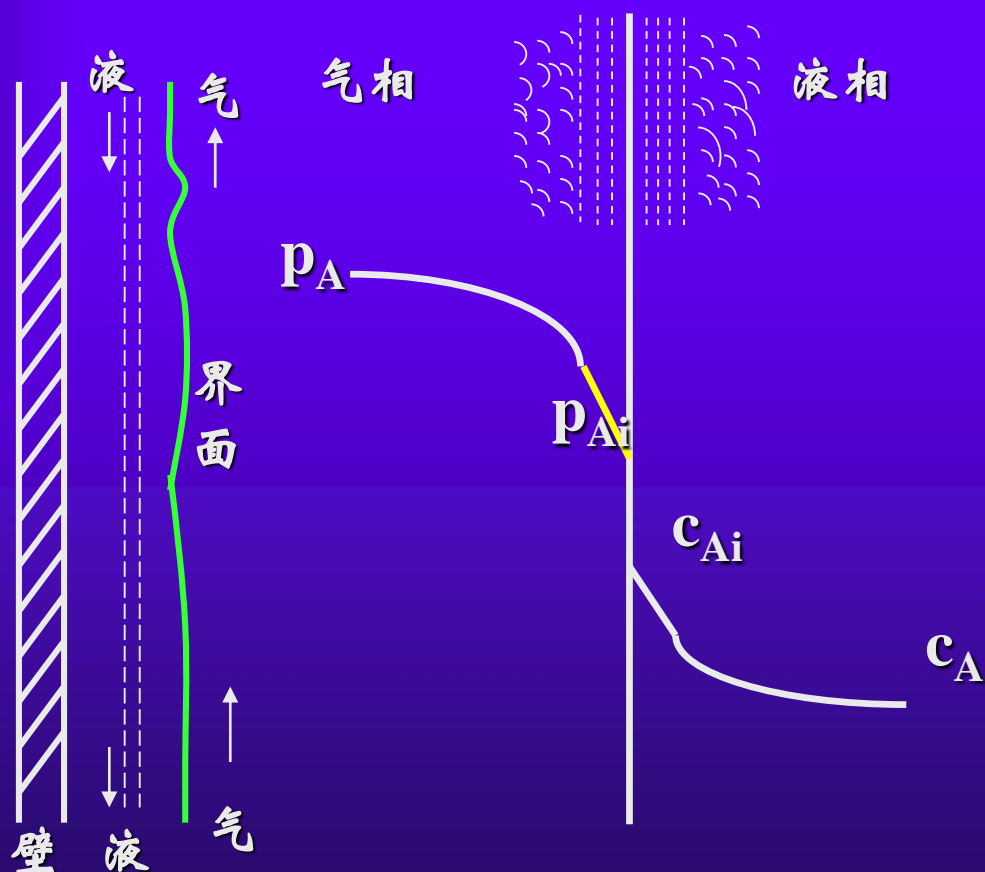
气 体 吸 收

Gas Absorption



二、有效膜模型

(1) 单相内对流传质



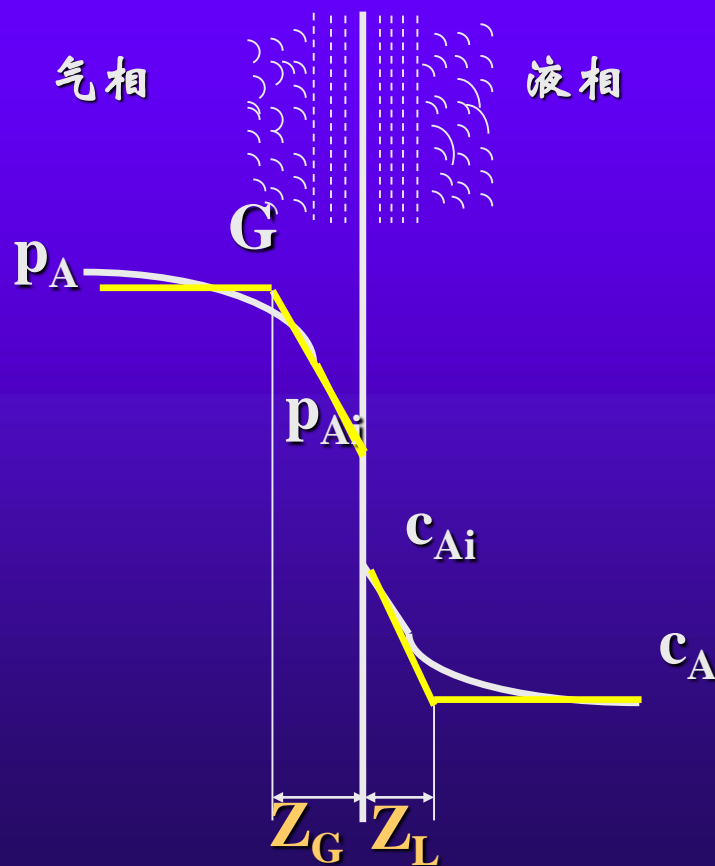
1) **层流内层**: 分子扩散, A 的浓度梯度较大

2) **过渡区**: 分子扩散+涡流扩散

3) **湍流主体**: 主要是涡流扩散, A 浓度均一化

(2) 有效膜模型

单相对流传质的**传质阻力**全部集中在**一层虚拟的膜层内**，膜层内的传质形式仅为**分子扩散**。



三、单相对流传质速率方程

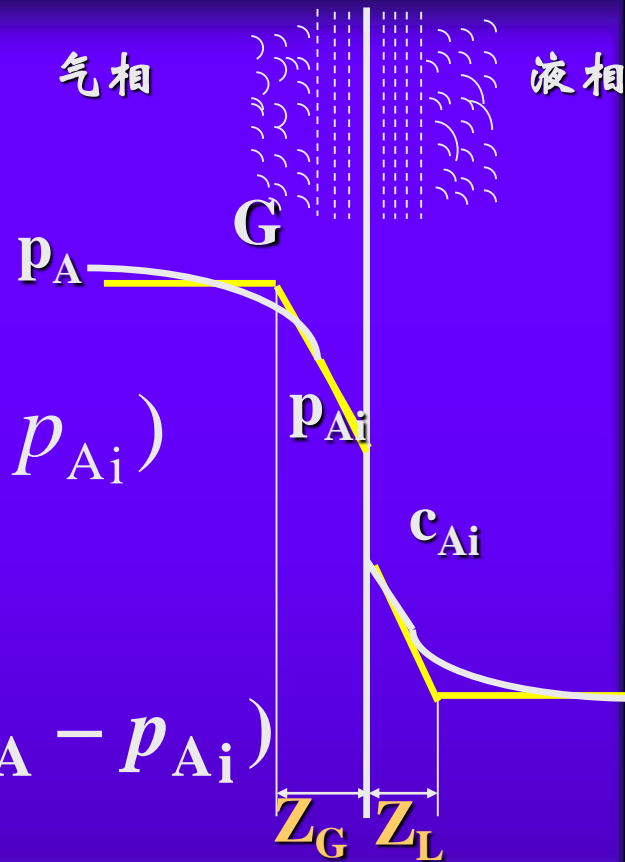
(1) 气相

$$N_A = \frac{Dp}{RT z_G p_{Bm}} (p_A - p_{Ai})$$

$$\text{令 } k_G = \frac{Dp}{RT z_G p_{Bm}} \Rightarrow N_A = k_G (p_A - p_{Ai})$$

以气相分压差表示推动力的气相分传质系数 $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa}}$

$$\text{传质速率} = \text{传质系数} \times \text{传质推动力} = \frac{\text{传质推动力}}{\text{传质阻力}}$$






其他形式:

$$N_A = k_y (y - y_i) \quad \text{以气相摩尔分数差} \quad \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

$$N_A = k_Y (Y - Y_i) \quad \text{以气相摩尔比差} \quad \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

相互关系:

$$\left. \begin{array}{l} p_A = py \\ p_{Ai} = py_i \end{array} \right\} \begin{array}{l} N_A = k_G (p_A - p_{Ai}) = k_G p (y - y_i) \\ \text{得 } k_y = pk_G \quad \text{低浓: } k_Y \approx k_y \end{array}$$



(2) 液相 $N_A = \frac{D'c}{Z_L c_{Sm}} (c_{Ai} - c_A)$

令 $k_L = \frac{D'c}{\delta_L c_{Sm}} \Rightarrow N_A = k_L (c_{Ai} - c_A)$

以液相摩尔浓度差表示推动力的液相分传质系数 m/s

其他形式:

$$N_A = k_x (x_i - x) \quad \text{以液相摩尔分数差} \quad \frac{kmol}{m^2 \cdot s}$$


$$N_A = k_X (X_i - X) \quad \text{以液相摩尔比差} \quad \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$$

相互关系: $k_x = ck_L$ 低浓: $k_X \approx k_x$

注意:

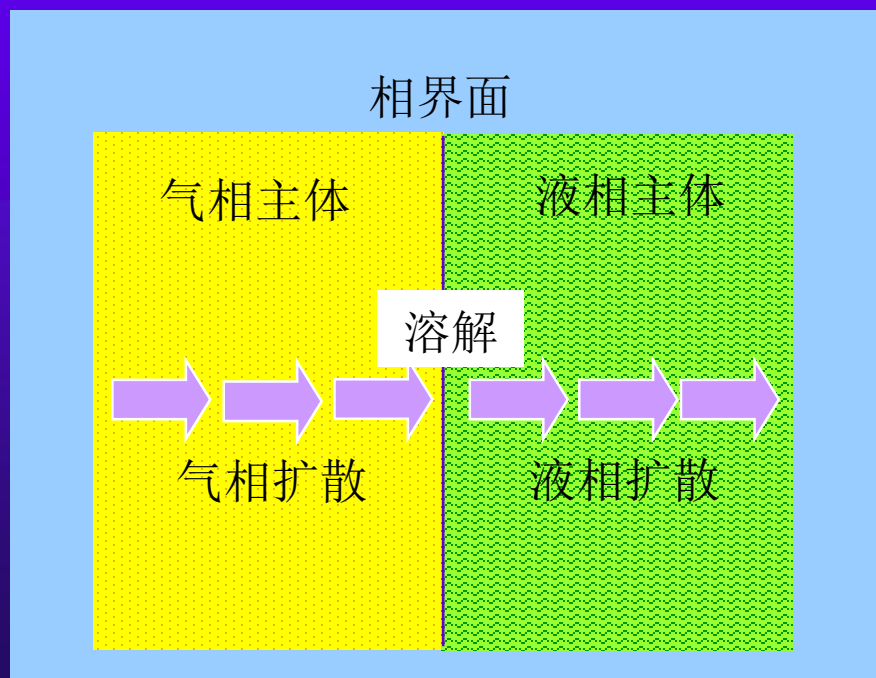
对流传质分系数= f (操作条件、流动状态、物性)

吸收传质理论与吸收速率方程

吸收传质理论

吸收过程是溶质由气相向液相转移的相际传质过程，可分为三个步骤：

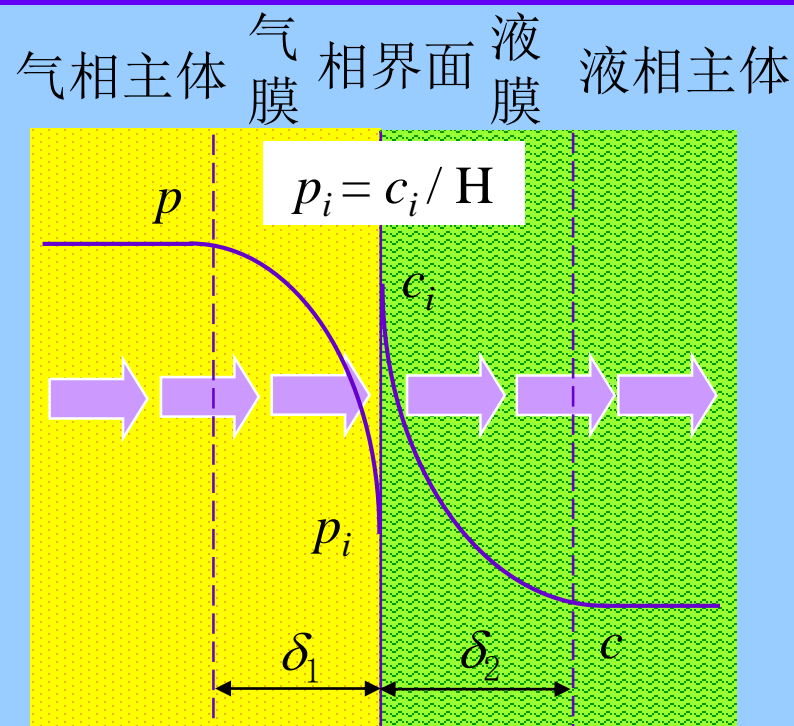
- (1) 溶质由气相主体扩散至两相界面气相侧(气相内传质)；
- (2) 溶质在界面上溶解(通过界面的传质)；
- (3) 溶质由相界面液相侧扩散至液相主体(液相内传质)。



双膜理论

由W.K.Lewis 和 W.G.Whitman 在上世纪二十年代提出，是最早出现的传质理论。双膜理论的基本论点是：

- (1) 相互接触的两流体间存在着稳定的相界面，界面两侧各存在着一个很薄（等效厚度分别为 δ_1 和 δ_2 ）的流体膜层。溶质以分子扩散方式通过此两膜层。
- (2) 相界面没有传质阻力，即溶质在相界面处的浓度处于相平衡状态。
- (3) 在膜层以外的两相主流区由于流体湍动剧烈，传质速率高，传质阻力可以忽略不计，相际的传质阻力集中在两个膜层内。



双膜理论

双膜理论将两流体相际传质过程简化为经两膜层的稳定分子扩散的串联过程。对吸收过程则为溶质通过气膜和液膜的分子扩散过程。

两相相内传质速率可用下面的形式表达为：

$$N_A = k_g (p - p_i)$$

$$k_g = \frac{D_G}{RT \delta_1} \left(\frac{P}{p_{Bm}} \right)$$

$$N_A = k_c (c_i - c)$$

$$k_c = \frac{D_L}{\delta_2} \left(\frac{c_m}{c_{Bm}} \right)$$

D_G 、 D_L —— 溶质组分在气膜与液膜中的分子扩散系数；

P/p_{Bm} —— 气相扩散漂流因子；

c_m/c_{Bm} —— 液相扩散漂流因子；

δ_1 、 δ_2 —— 界面两侧气液相等效膜层厚度，待定参数。



双膜理论

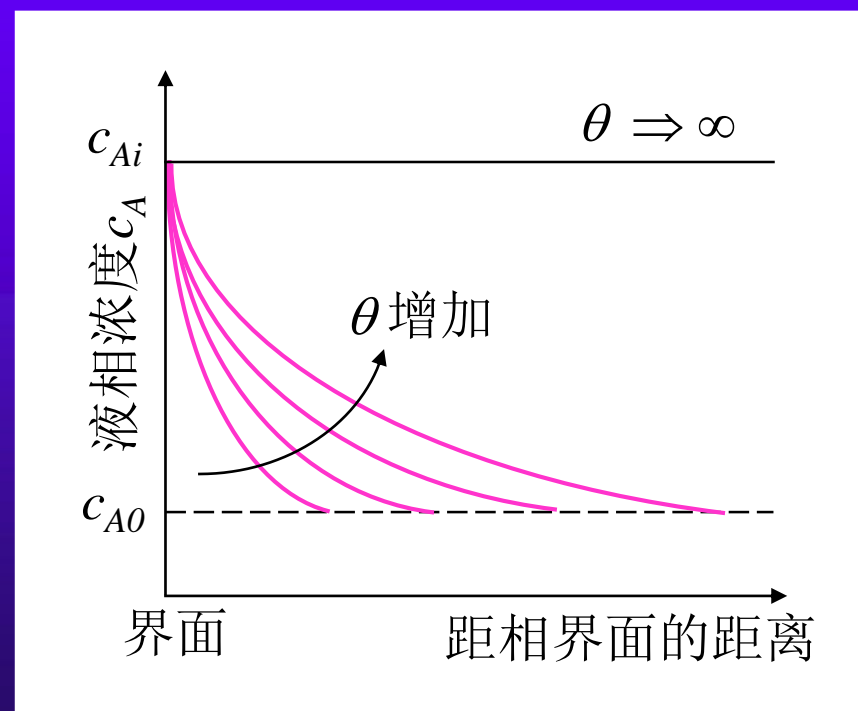
- 按双膜理论，传质系数与扩散系数成正比，这与实验所得的关联式地结果相差较大；
- 由此理论所得的传质系数计算式形式简单，但等效膜层厚度 δ_1 和 δ_2 以及界面上浓度 p_i 和 c_i 都难以确定；
- 双膜理论存在着很大的局限性，例如对具有自由相界面或高度湍动的两流体间的传质体系，相界面是不稳定的，因此界面两侧存在稳定的等效膜层以及物质以分子扩散方式通过此两膜层的假设都难以成立；
- 该理论提出的双阻力概念，即认为传质阻力集中在相接触的两流体相中，而界面阻力可忽略不计的概念，在传质过程的计算中得到了广泛承认，仍是传质过程及设备设计的依据；
- 本书后续部分也将以该理论为讨论问题的基础。

溶质渗透理论

工业设备中进行的气液传质过程，相界面上的流体总是不断地与主流混合而暴露出新的接触表面。赫格比 (Higbie) 认为流体在相界面上暴露的时间很短，溶质不可能在膜内建立起如双膜理论假设的那种稳定的浓度分布。

溶质通过分子扩散由表面不断地向主体渗透，每一瞬时均有不同的瞬时浓度分布和与之对应的界面瞬时扩散速率（与界面上的浓度梯度成正比）。

流体表面暴露的时间越长，膜内浓度分布曲线就越平缓，界面上溶质扩散速率随之下降。



溶质渗透理论

直到时间为 θ_c 时，膜内流体与主流发生一次完全混合而使浓度重新均匀后发生下一轮的表面暴露和膜内扩散。 θ_c 称为汽、液接触时间或溶质渗透时间，是溶质渗透理论的模型参数，气、液界面上的传质速率应是该时段内的平均值。

由该理论解析求得液相传质系数

$$k_c = 2 \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi \theta_c}}$$

该理论指出传质系数与扩散系数 D_{AB} 的 0.5 次方成正比，比双膜理论更加接近于实验值，表明其对传质机理分析更加接近实际。

表面更新理论

丹克瓦茨 (Danckwerts) 认为气液接触表面是在连续不断地更新, 而不是每隔一定的周期 θ_c 才发生一次。

处于表面的流体单元随时都有可能被更新, 无论其在表面停留时间 (龄期) 的长短, 被更新的机率相等。

引入一个模型参数 S 来表达任何龄期的流体表面单元在单位时间内被更新的机率 (更新频率)。

由于不同龄期的流体单元其表面瞬时传质速率不一样, 将龄期为 $0 \rightarrow \infty$ 的全部单元的瞬时传质速率进行加权平均, 解析求得传质系数为

$$k_c = \sqrt{SD_{AB}}$$

表面更新理论

$$k_c = \sqrt{SD_{AB}}$$

- 该理论得出的传质系数正比于扩散系数 D_{AB} 的 0.5 次方；
- 该理论的模型参数是表面更新机率 S ，而不是接触时间 θ_c ；
- 目前还不能对 θ_c 和 S 进行理论预测，因此用上述两个理论来预测传质系数还有困难；
- 溶质渗透理论和表面更新理论指出了强化传质的方向，即降低接触时间或增加表面更新机率。

传质速率方程

气体吸收因过程的复杂性，传质速率（吸收速率）一般难以理论求解，但遵循现象方程所描述的物理量传递的共性规律。

$$N_A = k_g (p - p_i) \quad \text{—— 气相(气膜)传质速率方程}$$

$$N_A = k_c (c_i - c) \quad \text{—— 液相(液膜)传质速率方程}$$

对于稳定吸收过程，可根据双膜理论建立相际传质速率方程(总传质速率方程)。类似于间壁式对流传热速率方程。

由于混合物的组成可用多种方式表示，对应于每一种表达法都有与之相应的传质速率方程。

气相传质速率方程

气相传质速率方程常用的表达形式有三种

$$N_A = k_g (p - p_i)$$

$$N_A = k_y (y - y_i)$$

$$N_A = k_Y (Y - Y_i)$$

k_g — 推动力为分压差的气相传质系数, $\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kPa})$;

k_y — 推动力为摩尔分数差的气相传质系数, $\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$;

k_Y — 推动力为比摩尔分数差的气相传质系数, $\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$;

p 、 y 、 Y — 溶质A在气相主体的分压(kPa)、摩尔分数和比摩尔分数;

p_i 、 y_i 、 Y_i — 溶质A在界面气相侧的分压(kPa)、摩尔分数和比摩尔分数。

气相传质速率方程

不同形式的传质速率方程物理意义一样，都代表单位时间内通过单位界面面积传递的溶质 A 的量；

传质系数与传质推动力的表达方式有关，其倒数表达的是气相传质阻力；

注意：不同单位的传质系数数值不同，但可根据组成表示相互关系进行换算。

例：当气相总压不很高时，根据 $p=Py$ ，有

$$N_A = k_g(p - p_i) = k_g P(y - y_i) = k_y(y - y_i)$$

$$k_y = Pk_g$$

$$k_Y = \frac{k_y}{(1+Y)(1+Y_i)}$$

对 y 值较小的低浓度吸收：

$$k_y \approx k_Y$$

$$k_Y \approx Pk_g$$

液相传质速率方程

液相传质速率方程常用的表达形式也有三种

$$N_A = k_c (c_i - c)$$

$$N_A = k_x (x_i - x)$$

$$N_A = k_X (X_i - X)$$

k_c — 推动力为摩尔浓度差的液相传质系数, m/s;

k_x — 推动力为摩尔分数差的液相传质系数, kmol/(s·m²);

k_X — 推动力为比摩尔分数差的液相传质系数, kmol/(s·m²);

c 、 x 、 X — 溶质A在液相主体的摩尔浓度、摩尔分数和比摩尔分数;

c_i 、 x_i 、 X_i — 溶质A在界面液相侧的摩尔浓度、摩尔分数和比摩尔分数。

液相传质速率方程

三个液相传质系数的倒数也分别为传质推动力以不同组成表示法表达时的液相传质阻力。

同样，根据各种表示法的相互关系可推得

$$k_X \approx c_m k_c$$

$$k_X = \frac{k_x}{(1+X)(1+X_i)}$$

式中 c_m 为液相的总摩尔浓度。

液相浓度很低时：

$$k_X \approx k_x$$

$$k_x = c_m k_c$$

相界面的浓度

在气、液两相内传质速率的计算中，推动力项中含有溶质在相界面的浓度 y_i 和 x_i ，可用计算方法或作图法得出。

计算法：

对稳定的吸收过程，气、液两相内传质速率应相等。若两相浓度均以摩尔分数表示，有

$$N_A = k_y(y - y_i) = k_x(x_i - x)$$

$$\frac{y - y_i}{x - x_i} = -\frac{k_x}{k_y}$$

当 k_x 和 k_y 为定值时，在直角坐标系中 $y_i \sim x_i$ 关系是一条过定点 (x, y) 而斜率为 $-k_x/k_y$ 的直线。

根据双膜理论，界面处 $y_i \sim x_i$ 应满足相平衡关系： $y_i = f_e(x_i)$

若已知相平衡关系式气、液相传质系数 k_y 、 k_x ，将上两式联立就可求得当气、液相主体摩尔分数为 y 、 x 时所对应的界面处气、液相摩尔分数 y_i 、 x_i 。

相界面的浓度

计算法：

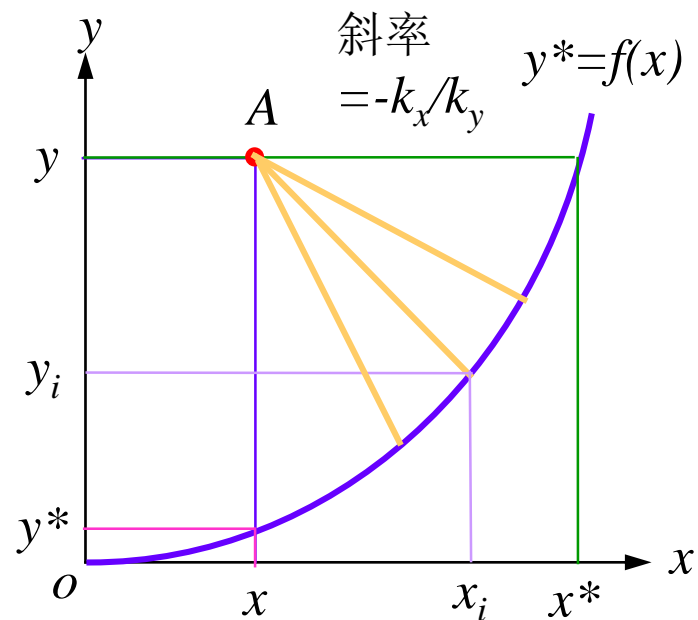
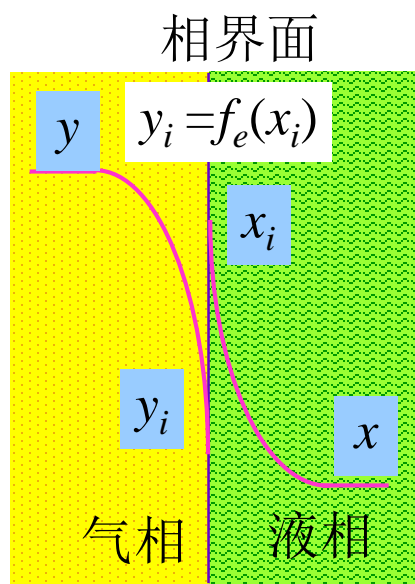
对稳定的吸收过程，气、液两相内传质速率应相等。若两相浓度均以摩尔分数表示，根据双膜理论，界面处 y_i - x_i 应满足相平衡关系：有

$$\begin{cases} N_A = k_y(y - y_i) = k_x(x_i - x) \\ y_i = f_e(x_i) \end{cases}$$

相界面的浓度

作图法：

y_i 、 x_i 为直线 $(y - y_i) = -k_x/k_y (x - x_i)$ 与平衡线 $y_i = f_e(x_i)$ 的交点坐标，直线上 A 点坐标为与之对应的气、液主体流的摩尔分数 y 、 x 。

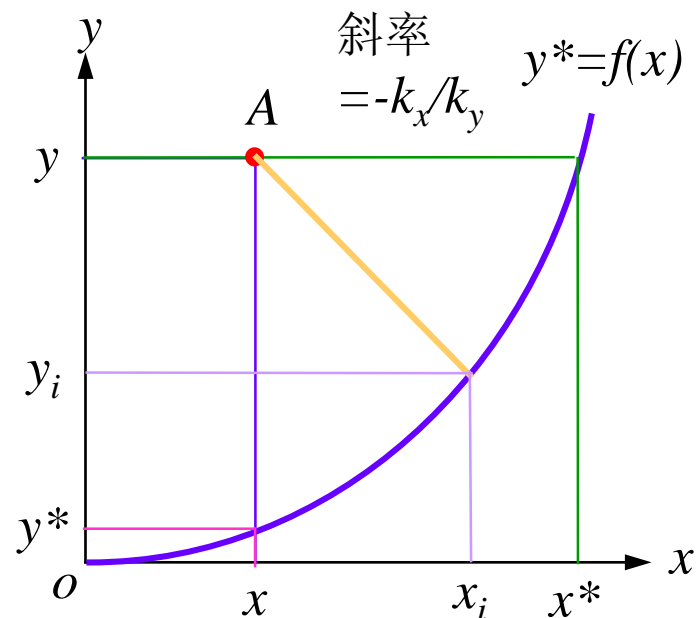
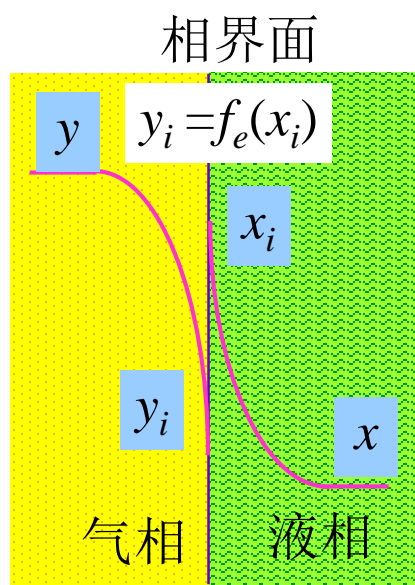


总传质速率方程

传递过程的阻力具有加和性。

若以双膜理论为依据，则吸收过程的传质总阻力是气相传质阻力与液相传质阻力之和(相界面无阻力)。

总传质速率为总传质推动力($y-y^*$)与总的传质阻力($1/K_y$)之比。



总传质速率方程

1、相平衡关系为直线

对稀溶液，物系的相平衡关系服从亨利定律 $y^* = mx$ 。

$$y^* = mx$$

$$y_i = mx_i$$

气相：

$$\frac{N_A}{k_y} = (y - y_i)$$

液相：

$$\frac{N_A m}{k_x} = (y_i - y^*)$$

$$N_A = \frac{(y - y_i) + (y_i - y^*)}{\frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}} = \frac{y - y^*}{\frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}}$$

总体：

$$N_A = \frac{y - y^*}{1/K_y} = K_y (y - y^*)$$

比较可得：

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}$$

总传质速率方程

$$N_A = K_y (y - y^*)$$

以气相为基准的总传质速率方程

K_y 是以 $(y - y^*)$ 为推动力的总传质系数，单位为 $\text{kmol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ ，其倒数为气、液两相传质总阻力。

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}$$

总传质系数 K_y （相际传质系数）与相内传质系数 k_x 、 k_y 的关系式，实质表达了总传质阻力 $1/K_y$ 等于气相传质阻力 $1/k_y$ 与液相传质阻力 m/k_x 之和。

因为总阻力 $1/K_y$ 以气相为基准，所以液相阻力 $1/k_x$ 需乘以换算系数 m 。

$(y_i - y^*)$ 项是与液相传质推动力 $(x_i - x)$ 相对应的，可以看作是以气相浓度差的形式等价表示的液相传质推动力。气、液传质总推动力为两相的相内传质推动力之和。

总传质速率方程

如将 $y_i = mx_i$ 和 $y = mx^*$ 代入式 $N_A = k_y(y - y_i)$ ，可得

气相：

$$\frac{N_A}{k_y m} = (x^* - x_i)$$

液相：

$$\frac{N_A}{k_x} = (x_i - x)$$

$$N_A = \frac{x^* - x}{\frac{1}{k_x} + \frac{1}{mk_y}}$$

总体：

$$N_A = \frac{x^* - x}{1/K_x} = K_x(x^* - x)$$

比较可得：

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{mk_y}$$

以液相为基准的
总传质速率方程

K_x 是以 $(x^* - x)$ 为推动力的总传质系数，单位为 $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。 $1/K_x$ 代表了以液相为基准的吸收传质过程的总传质阻力，是以液相为基准的气、液两相相内传质阻力之和。

总传质速率方程

采用总传质速率方程进行计算可避开难以确定的相界面组成 x_i 和 y_i 。这与通过间壁对流传热问题中用总传热速率方程可避开固体壁面两侧温度是相似的。

总传质阻力取决于气、液两相的传质阻力。但对一些吸收过程，气、液两相传质阻力在总传质阻力中所占的比例相差甚远，可对问题进行简化处理。

对易溶气体，平衡常数 m 值小，平衡线很平，这时可能有：

$$\frac{1}{k_y} \gg \frac{m}{k_x} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{K_y} \approx \frac{1}{k_y} \quad \Rightarrow \quad K_y \approx k_y$$

传质阻力主要集中在气相，此类传质过程称为**气相阻力控制**过程，或称**气膜控制**过程。

总传质速率方程

对难溶气体，平衡常数 m 值大，平衡线很陡，这时：

$$\frac{1}{k_x} \gg \frac{1}{mk_y} \Rightarrow \frac{1}{K_x} \approx \frac{1}{k_x} \Rightarrow K_x \approx k_x$$

传质阻力主要集中在液相，此类过程称为**液相阻力控制**过程，或**液膜控制**过程。

分析气、液两相中传质阻力所占的比例，对于强化传质过程，提高传质速率有重要的指导意义。例如，以气相阻力为主的吸收操作，增加气体流速，可减薄界面处气膜层的厚度，从而降低气相传质阻力，有效地提高吸收速率；而增加液体流速吸收速率则不会有明显改变。

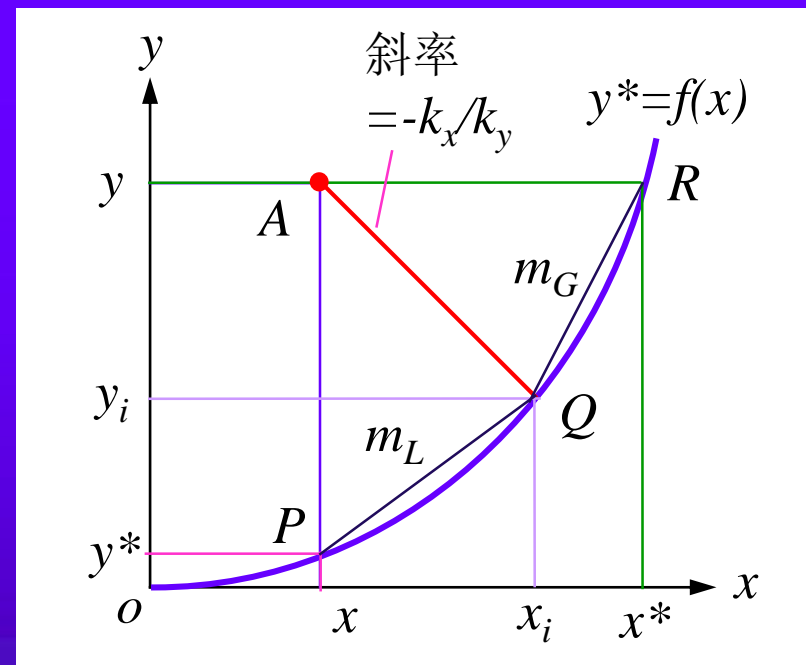
吸收传质速率方程的几种形式

相平衡方程	$y = mx + a$	$Y = MX + B$	$p = \frac{c}{H} + b$
吸收传质速率方程	$N_A = k_y(y - y_i)$ $= k_x(x_i - x)$ $= K_y(y - y^*)$ $= K_x(x^* - x)$	$N_A = k_Y(Y - Y_i)$ $= k_X(X_i - X)$ $= K_Y(Y - Y^*)$ $= K_X(X^* - X)$	$N_A = k_g(p - p_i)$ $= k_c(c_i - c)$ $= K_g(p - p^*)$ $= K_c(c^* - c)$
总传质系数	$K_y = 1/(1/k_y + m/k_x)$ $K_x = 1/(1/(k_y m) + 1/k_x)$	$K_Y = 1/(1/k_Y + M/k_X)$ $K_X = 1/(1/(k_Y M) + 1/k_X)$	$K_c = 1/(H/k_g + 1/k_c)$ $K_g = 1/(1/k_g + 1/(Hk_c))$
相内或同基准的传质系数换算		相际或不同基准传质系数换算	
$k_y = Pk_g$ $k_x = c_m k_c$ $K_y = PK_g$ $K_x = c_m K_L$		$k_g = Hk_c$ $k_y = k_x/m$ $k_Y = k_X/M$	
$k_Y = k_y / [(1+Y)(1+Y_i)]$ $k_X = k_x / [(1+X)(1+X_i)]$ $K_Y = K_y / [(1+Y)(1+Y^*)]$ $K_X = K_x / [(1+X)(1+X^*)]$		$K_g = HK_c$ $K_y = K_x/m$ $K_Y = K_X/M$	

总传质速率方程

2、相平衡关系为曲线

设平衡曲线段 PQ 与 QR 的割线的斜率分别为 m_L 和 m_G



$$m_L = \frac{y_i - y^*}{x_i - x},$$

$$y_i - y^* = m_L (x_i - x)$$

由图可得：

$$m_G = \frac{y - y_i}{x^* - x_i},$$

$$x^* - x_i = \frac{y - y_i}{m_G}$$

总传质速率方程

2、相平衡关系为曲线

$$m_L = \frac{y_i - y^*}{x_i - x}, \quad y_i - y^* = m_L (x_i - x)$$

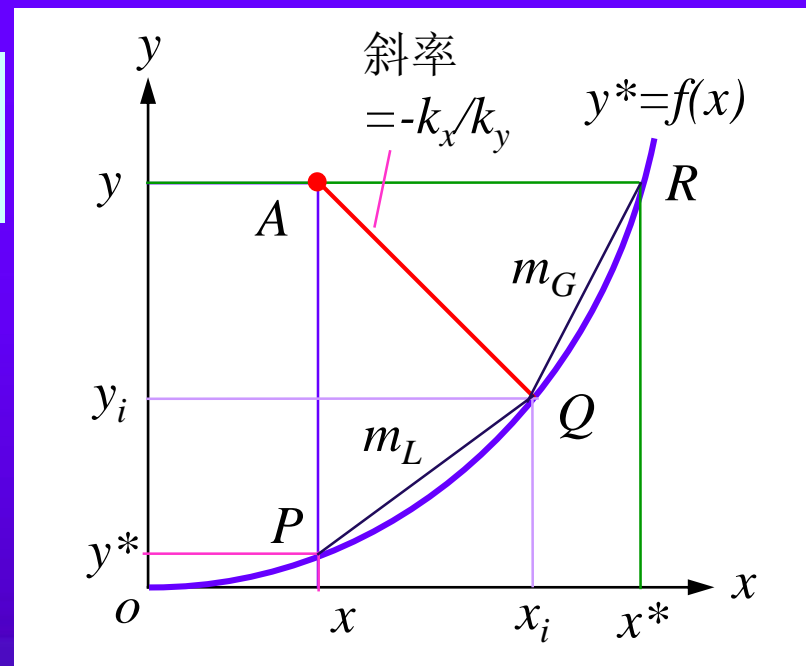
$$m_G = \frac{y - y_i}{x^* - x_i} = \frac{y - y_i}{m_G}$$

以气相为基准时，由图可知

$$y - y^* = (y - y_i) + (y_i - y^*)$$

$$y - y^* = (y - y_i) + m_L (x_i - x)$$

根据总传质速率方程式以及
气、液相内传质速率方程式，
由上式可得



总传质速率方程

2、相平衡关系为曲线

$$y - y^* = (y - y_i) + m_L(x_i - x)$$

根据总传质速率方程式以及
气、液相内传质速率方程式，
由上式可得

气相：

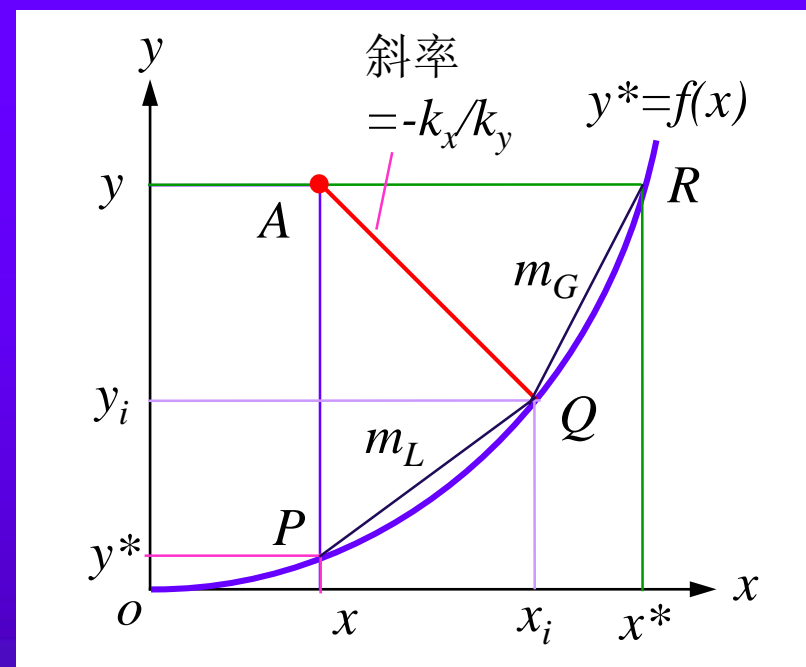
$$\frac{N_A}{k_y} = (y - y_i)$$

液相：

$$\frac{N_A m_L}{k_x} = (y_i - y^*)$$

总体：

$$N_A = \frac{y - y^*}{1/K_y} = K_y(y - y^*)$$



$$N_A = \frac{(y - y_i) + (y_i - y^*)}{\frac{1}{k_y} + \frac{m_L}{k_x}} = \frac{y - y^*}{\frac{1}{k_y} + \frac{m_L}{k_x}}$$

比较可得：

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m_L}{k_x}$$

总传质速率方程

根据总传质速率方程式以及气、液相内传质速率方程式，得到

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m_L}{k_x}$$

同理，以液相为基准时有

$$x^* - x = (x^* - x_i) + (x_i - x)$$

$$x^* - x = \frac{y - y_i}{m_G} + (x_i - x)$$

代入相关传质速率方程可得

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{m_G k_y}$$

平衡线为曲线时，总传质阻力仍等于气、液相内传质阻力之和，所不同的是气、液两相传质阻力的换算系数不再是相平衡常数 m ，而是与平衡曲线段有关的 m_L 或 m_G 。

总传质速率方程

例 7 在填料塔中用水吸收混合于空气中的甲醇，已知某截面上的气液两相组成为 $P_A=5\text{kPa}$ ， $c_A=2\text{kmol/m}^3$ ，设在一定压力、操作温度下，甲醇在水中的溶解度系数 H 为 $0.5\text{kmol}/(\text{m}^3\cdot\text{kPa})$ ，液相传质分系数为 $k_L=2\times 10^{-5}\text{m/s}$ ，气相分系数为 $k_G=1.55\times 10^{-5}\text{kmol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{kPa})$ 。(1) 求以分压表示吸收总推动力、总阻力、总传质速率及液相阻力分配。(2) 若吸收温度下降，甲醇在水中的溶解度系数 H 变为 $5.8\text{kmol}/(\text{m}^3\cdot\text{kPa})$ ，设气液相传质分系数与两相浓度近似不变，试求液相阻力分配为多少？并分析结果。

解：以分压表示吸收总推动力

$$\Delta p_A = p_A - p_A^* = 5 - 4 = 1\text{kPa}$$

$$p_A^* = \frac{c_A}{H} = \frac{2}{0.5} = 4\text{kPa}$$

总的阻力为：

$$\begin{aligned}\frac{1}{K_G} &= \frac{1}{Hk_L} + \frac{1}{k_G} = \frac{1}{0.5 \times 2 \times 10^{-5}} + \frac{1}{1.55 \times 10^{-5}} \\ &= 1.645 \times 10^5 \left(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa} \right) / \text{kmol}\end{aligned}$$

总传质速率方程

例 7

总传质速率为：

$$N_A = K_G (p_A - p_A^*) = \frac{1}{1.645 \times 10^5} \times 1 = 6.08 \times 10^{-6} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

液相阻力分配为：

$$\frac{1}{Hk_L} \bigg/ \frac{1}{K_G} = \frac{1 \times 10^5}{1.645 \times 10^5} = 0.608 = 60.8\%$$

所以液膜是传质控制步骤 ?

总传质速率方程

例 7 (2) 吸收温度降低

总传质阻力为：

$$\begin{aligned}\frac{1}{K_G} &= \frac{1}{Hk_L} + \frac{1}{k_G} = \frac{1}{5.8 \times 2 \times 10^{-5}} + \frac{1}{1.55 \times 10^{-5}} \\ &= 7.31 \times 10^4 \text{ (m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{kPa) / kmol}\end{aligned}$$

液相阻力分配为：

$$\frac{1}{Hk_L} \bigg/ \frac{1}{K_G} = \frac{8.6 \times 10^3}{7.31 \times 10^4} = 0.1176 = 11.76\%$$

液相阻力为11.76%，转变为气相阻力控制过程，低温吸收溶解度系数增大，液相阻力减少，液相传质阻力控制转化为气相阻力控制，相平衡对传质阻力分配起着很重要的作用。