

第八章 气体吸收

8.1 吸收过程概述

8.2 吸收过程的相平衡关系

在传质过程中，组分是从高浓度区传至低浓度区。当两相接触的时间足够长，组分在两相间的传递将达到平衡，此时两相的组成将维持恒定，但并不相同。在大多数传质操作中，互相接触的两相往往只能部分互溶。当达到平衡以后，两相的组成和接触之前相比会有改变。

把两相分开以后，组分就可以获得一定的分离效果。如果将两相的接触与分离适当地组织起来反复进行，则有可能使组分之间几乎完全分离。这就是传质分离的物理基础。

第八章 气体吸收

8.1 吸收过程概述

8.2 吸收过程的相平衡关系

8.2.1 气体在液体中的溶解度

一、溶解度曲线

在一定温度和压力下，令某气体混合物（A+B）与液体 S 接触。

达平衡状态时

液相组成 x_A 气体在液体中的溶解度

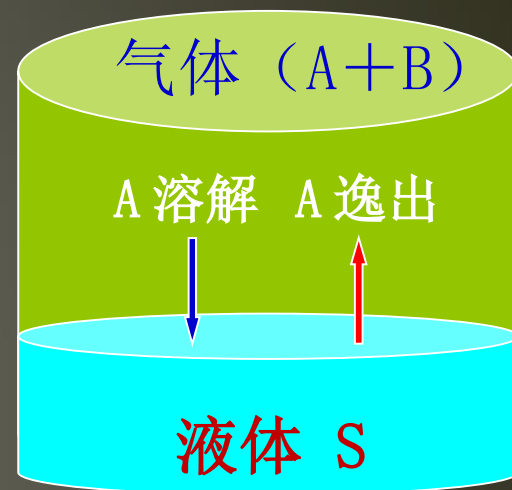
气相分压 p_A^* 为溶质在气相中的平衡分压

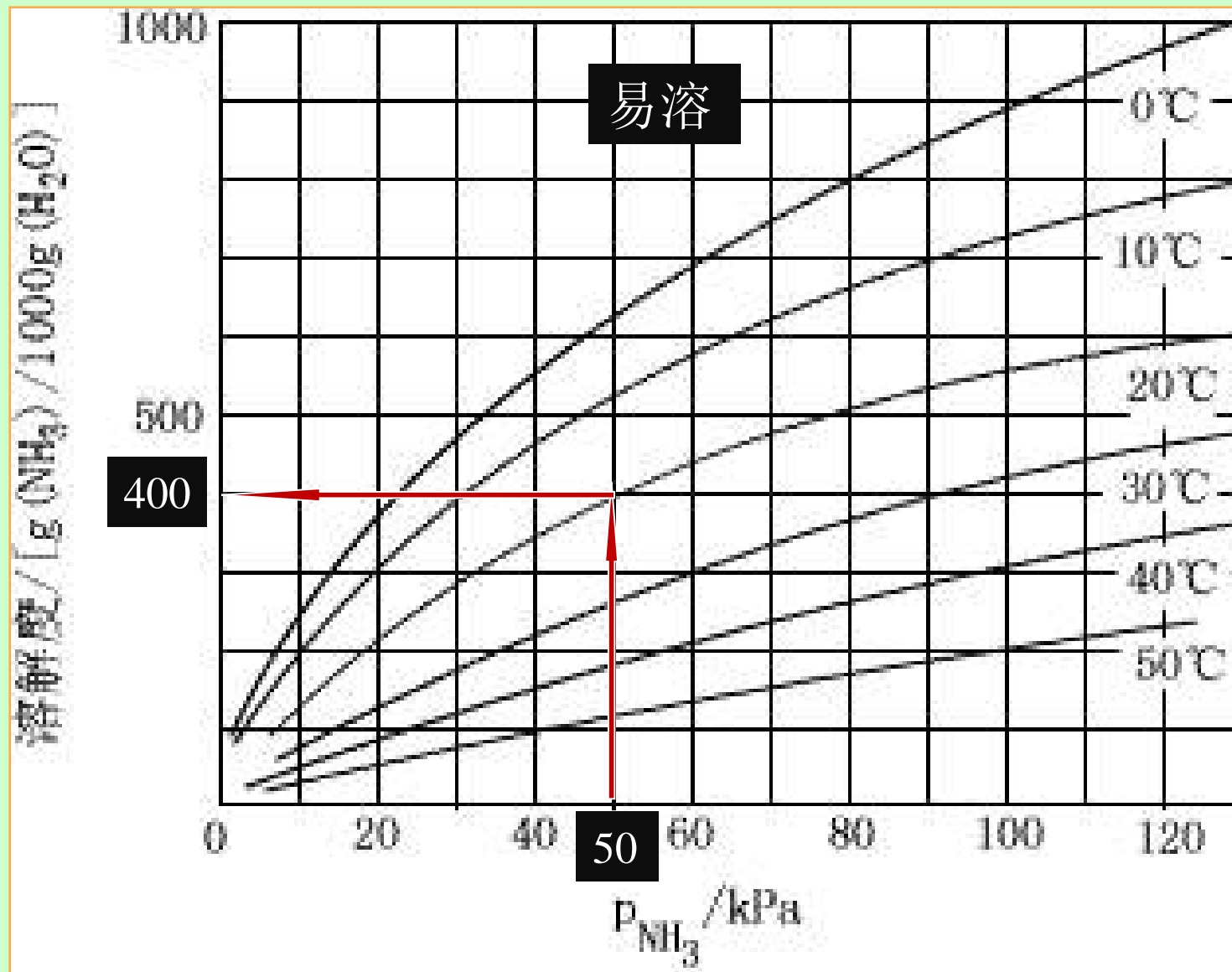
$$p_A^* = f(x_A)$$

平衡方程

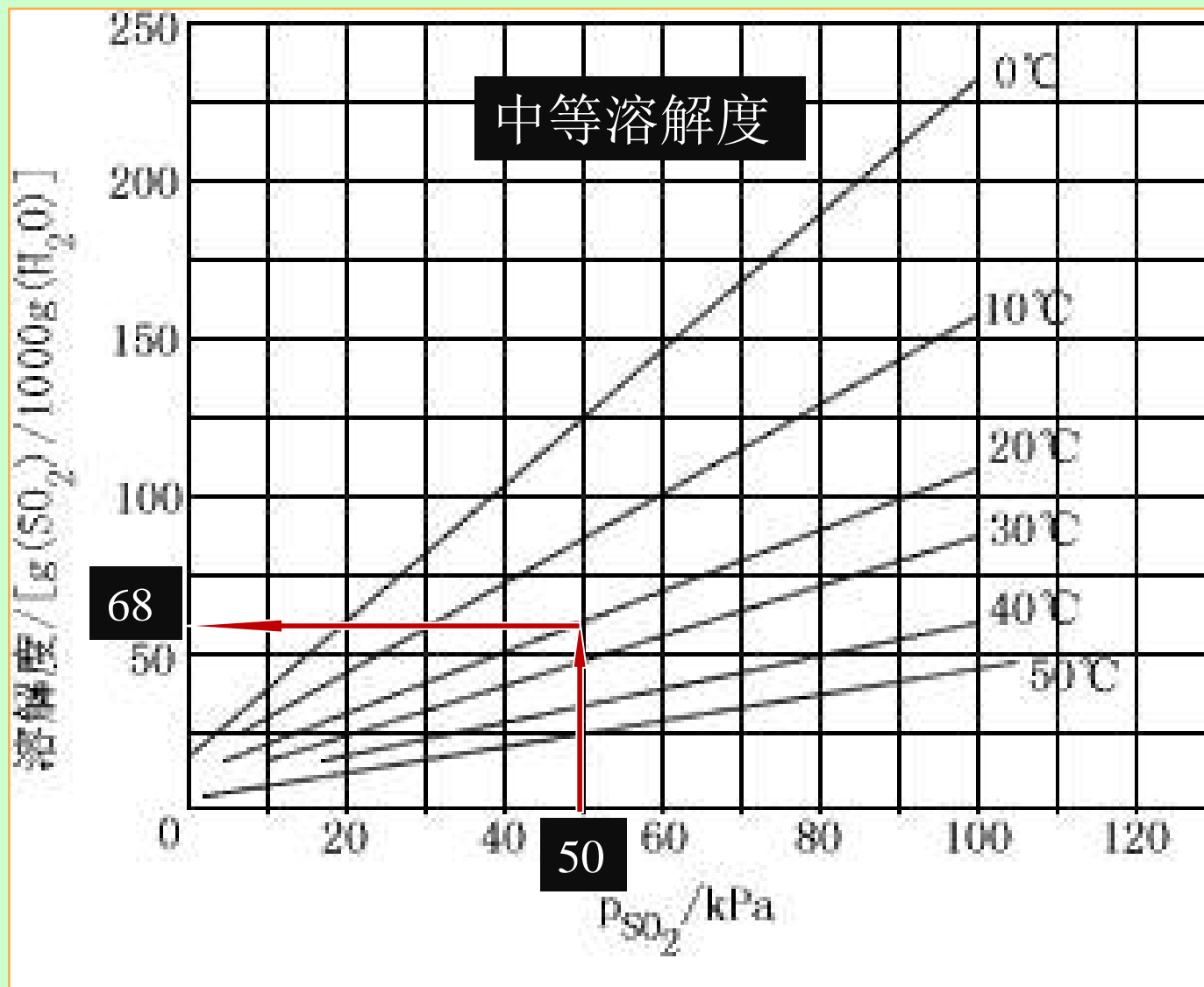
$$p_A^* \sim x_A \text{ 曲线}$$

溶解度曲线

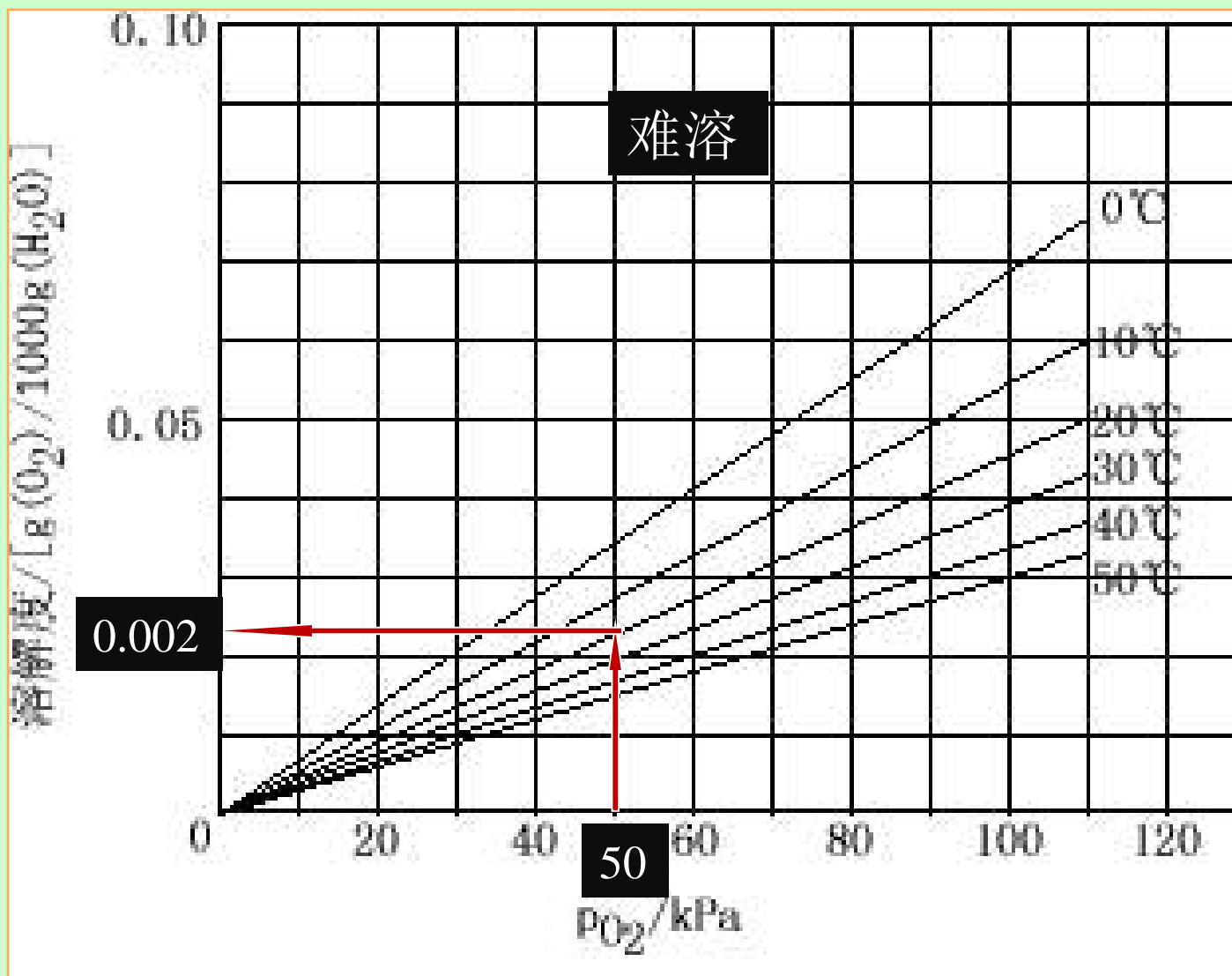




氨在水中的溶解度



二氧化硫在水中的溶解度



氧在水中的溶解度

气体溶解度的大小，可以根据平衡分压来判断。

例：温度为10°C时， NH_3 与 SO_2 平衡分压数据。

溶液浓度	200克 NH_3 /1000克水	200克 SO_2 /1000克水
平衡分压	$\approx 100\text{mmHg}$	$\approx 980\text{mmHg}$

上述数据表明，当温度及液相浓度相同时，氨的平衡分压比二氧化硫的平衡分压低，故氨比二氧化硫溶解度大。

二、温度和压力对溶解度的影响

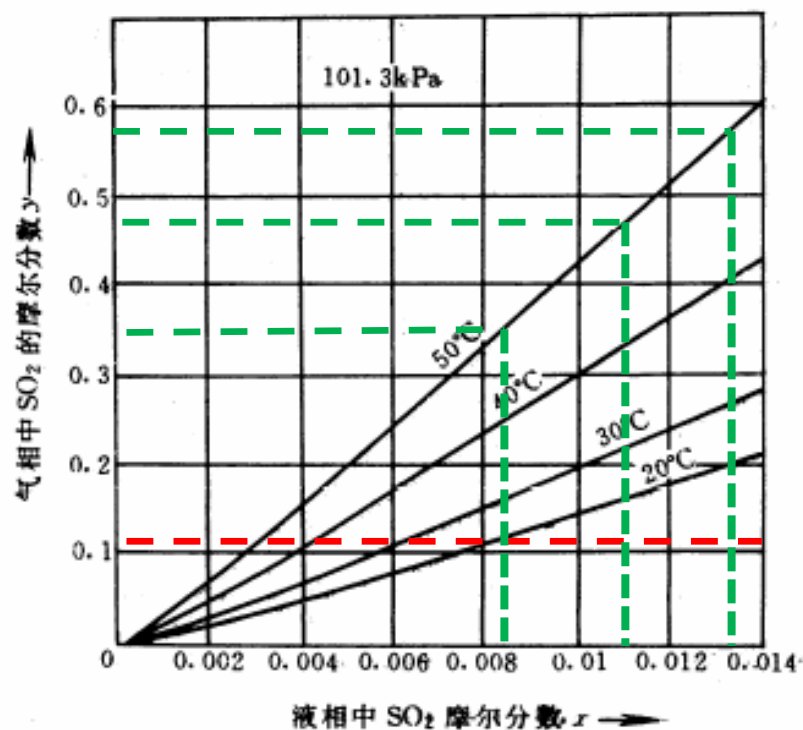


图 5-4 101.3kPa 下 SO_2 在水中的溶解度

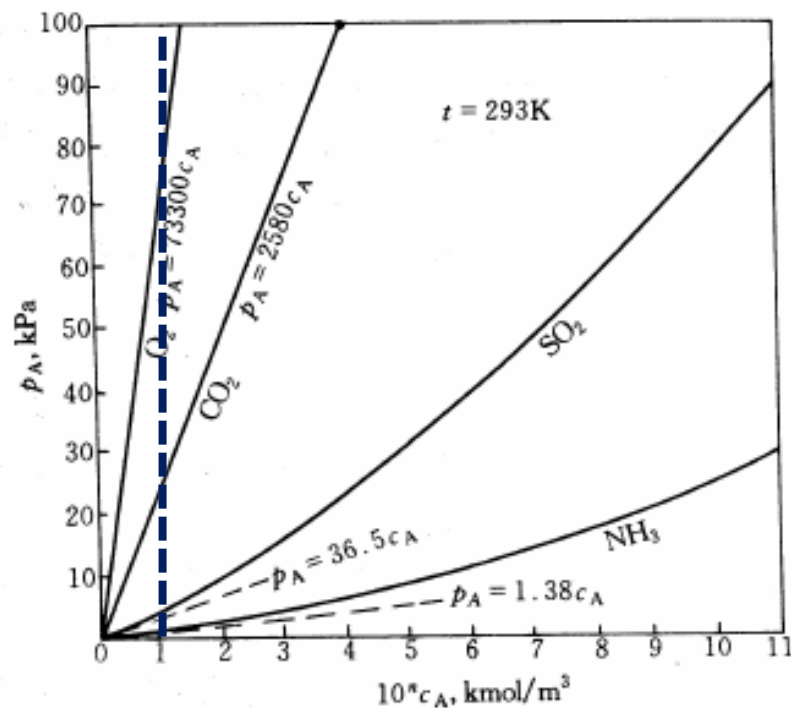


图 5-5 几种气体在水中的溶解度曲

二、温度和压力对溶解度的影响

温度的影响

对同一溶质，在相同的气相分压下，溶解度随温度的升高而减小。（例：夏天可乐瓶）

压力的影响

对同一溶质，在相同的温度下，溶解度随气相分压的升高而增大。

易溶气体在溶液上方的平衡分压____，难溶气体在溶液上方的平衡分压____，即要得到一定浓度溶液，易溶气体所需分压较____，而难溶气体所需的分压_____。

二、温度和压力对溶解度的影响

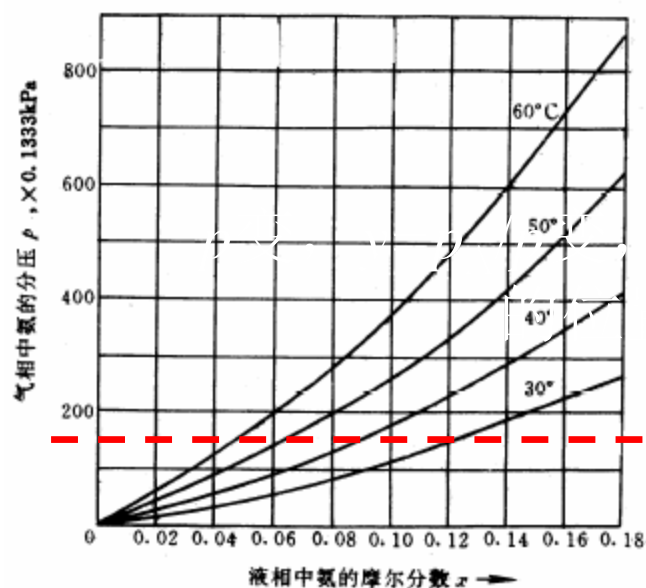


图 5-2 氮在水中的溶解度

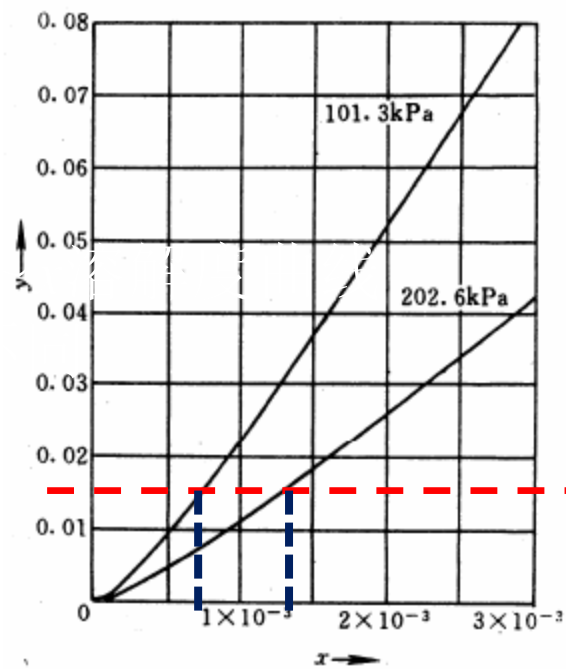


图 5-3 20°C下SO₂在水中的溶解度

二、温度和压力对溶解度的影响

吸收操作：溶质的溶解度？大？小？

解吸操作：溶质的溶解度？大？小？

注意

❖ 加压和降温

有利于吸收操作

❖ 减压和升温

有利于解吸操作

第八章 气体吸收

8.1 吸收过程概述

8.2 吸收过程的相平衡关系

8.2.1 气体在液体中的溶解度

8.2.2 亨利定律

一、亨利定律的表达式

在总压不高(通常不超过500kPa) , 一定的温度条件下 ,
稀溶液上方的气体溶质的平衡分压与该溶质在液相中的浓度
成正比。这就是亨利(Henry)定律。

因组成的表示方法不同 , 故亨利定律亦有不同的表达形式。

$p \sim x$ 关系

$p \sim c$ 关系

$y \sim x$ 关系

$Y \sim X$ 关系

$$x^* = \frac{p}{E}$$

$$c^* = Hp$$

$$x^* = \frac{y}{m}$$

$$X^* = \frac{Y}{m}$$

吸收中常用的相组成表示法

摩尔分率:是指某一组分在全部组分中所占摩尔比，通常以 y 表示气相摩尔分率，以 x 表示液相摩尔分率。

摩尔浓度：溶质的物质的量除以混合物的体积，用符号 c 表示。

摩尔比：混合物中两组分的摩尔数之比，称为比摩尔分率，简称摩尔比，用符号 X （或 Y ）表示。

1. $p \sim x$ 关系

若溶质在气、液相中的组成分别以分压 p 、摩尔分率 x 表示，
则亨利定律可写成：

$$p^* = Ex$$

式中： p^* ——溶质在气相中的平衡分压，kPa；

x ——溶质在液相中的摩尔分率；

E ——亨利系数，kPa

注意

溶解度 \uparrow \sim 亨利系数 \downarrow

① 易溶气体；

E 小

② 难溶气体。

E 大

E 值取决于物系的特性及温度；
温度 T 上升， E 值增大； E 不随总压而变。

2. $p \sim c$ 关系

若溶质在气、液相中的组成分别以分压 p 、摩尔浓度 c 表示，则亨利定律可写成：

$$p^* = \frac{c}{H}$$

式中 c ：溶液中溶质的体积摩尔浓度， kmol/m^3 ；

p^* ：气相中溶质的平衡分压， kPa ；

H ：溶解度系数， $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{kPa})$ 。

注意

溶解度 $\uparrow \sim$ 溶解度系数 \uparrow

① 易溶气体；

H 大

② 难溶气体。

H 小

H 是温度的函数，随温度升高而减小，不随压强而变。

3. $y \sim x$ 关系

若溶质在气、液相中的组成分别以摩尔分率 y 、 x 表示，则亨利定律可写成：

$$y^* = mx$$

x ——液相中溶质的摩尔分率；

y^* ——与液相成平衡的气相中溶质的摩尔分率；

m ——相平衡常数，或称为分配系数，无因次。

溶解度 \uparrow \sim 相平衡常数 \downarrow

注意

① 易溶气体；

m 小

② 难溶气体。

m 大

温度升高、
总压下降则
 m 值变大。

4. Y~X 关系

引入以惰性组分或溶剂为基准的摩尔比来表示气、液相的组成，摩尔比的定义如下：

$X = (\text{液相中溶质的摩尔数}) / (\text{液相中溶剂的摩尔数})$

$Y = (\text{气相中溶质的摩尔数}) / (\text{气相中惰性组分的摩尔数})$

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

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

$$x = \frac{X}{1 + X}$$

$$y = \frac{Y}{1 + Y}$$

x ——液相中溶质的摩尔分率；

y ——与液相成平衡的气相中溶质的摩尔分率。

代入 $y^* = mx$, 得

$$\frac{Y^*}{1 + Y^*} = m \frac{X}{1 + X}$$

整理得：

$$Y^* = \frac{mX}{1 + (1 - m)X}$$

当溶液组成很低时， $(1 - m)X \ll 1$ ，简化为：

$$Y^* = mX$$

小结：亨利定律的表达式

$$p_i^* = E x_i \qquad x_i^* = \frac{p_i}{E}$$

$$p_i^* = \frac{c_i}{H} \qquad c_i^* = H p_i$$

$$y_i^* = m x_i \qquad x_i^* = \frac{y_i}{m}$$

$$Y_i^* = m X_i \qquad X_i^* = \frac{Y_i}{m}$$

溶解度系数 H 与亨利系数 E 的关系

设溶液的体积为 $V \text{ m}^3$ ，浓度为 $c \text{ kmol(A)/m}^3$ ，密度为 $\rho \text{ kg/m}^3$ ， M_A 及 M_S 分别为溶质A和溶剂S的摩尔质量，则溶质A的总量为 $cV \text{ kmol}$ ，于是溶质A在液相中的摩尔分率为：

$$x = \frac{cV}{cV + \frac{\rho V - cVM_A}{M_S}} = \frac{cM_S}{\rho + c(M_S - M_A)}$$

代入 $p^* = Ex$ ，得

$$p^* = E \frac{cM_S}{\rho + c(M_S - M_A)}$$

与 $p^* = \frac{c}{H}$

对比得

$$\frac{1}{H} = E \frac{M_S}{\rho + c(M_S - M_A)}$$

对稀溶液， c 值很小，则 $c \ll 1$ ，可简为

$$H = \frac{\rho}{EM_S}$$

相平衡常数 m 与亨利系数 H 的关系

由理想气体分压定律可知 $p=Py$, 同理

$$p^*=Py^*$$

代入 $p^*=Ex$, 得

$$y^* = \frac{E}{P} x$$

与 $y^*=mx$ 比较得,

$$m = \frac{E}{P}$$

亨利定律几种表达式中系数的比较

表达式	系数名称	单位	影响因素	“方向”	关系
$p^* = Ex$	亨利系数	kPa	温度	系数大则难溶	$E = \frac{\rho}{HM_S}$
$p^* = \frac{c}{H}$	溶解系数	$\frac{kmol}{m^3 kPa}$	温度	系数大则易溶	$H = \frac{\rho}{p_{\text{总}} M_S} \frac{1}{m}$
$y^* = mx$ $Y^* = mX$	相平衡常数	无因次	温度 总压	系数大则难溶	$m = \frac{E}{p_{\text{总}}}$

亨利定律几种表达式中系数的比较

式中 m ——气液相平衡常数； $+$

E ——亨利系数， Kpa ； $+$

P ——总压， Kpa ； $+$

H ——溶解度系数， $\frac{Kmol\text{溶质}}{Kpa \cdot m^3\text{溶液}}$ ；

ρ_s ——溶剂的密度， $\frac{Kg}{m^3}$ ； $+$

M_s ——溶剂的摩尔质量， $\frac{Kg}{Kmol}$ 。 $+$

P205例题7-2

第八章 气体吸收

8.1 吸收过程概述

8.2 吸收过程的相平衡关系

8.2.1 气体在液体中的溶解度

8.2.2 亨利定律

8.2.3 相平衡关系在吸收中的应用

一、判断传质进行的方向

设某瞬时，气相中溶质的实际组成为 y ，溶液中溶质的实际组成为 x 。

$$\left. \begin{array}{l} \text{若 } y > y^* \\ x < x^* \end{array} \right\}$$

传质方向由气相到液相
进行吸收过程

$$\left. \begin{array}{l} \text{若 } y < y^* \\ x > x^* \end{array} \right\}$$

传质方向由液相到气相
进行解吸过程

y^* ——与该液相成平衡的气相中溶质的摩尔分数；
 x^* ——溶质在液相中的摩尔分数。

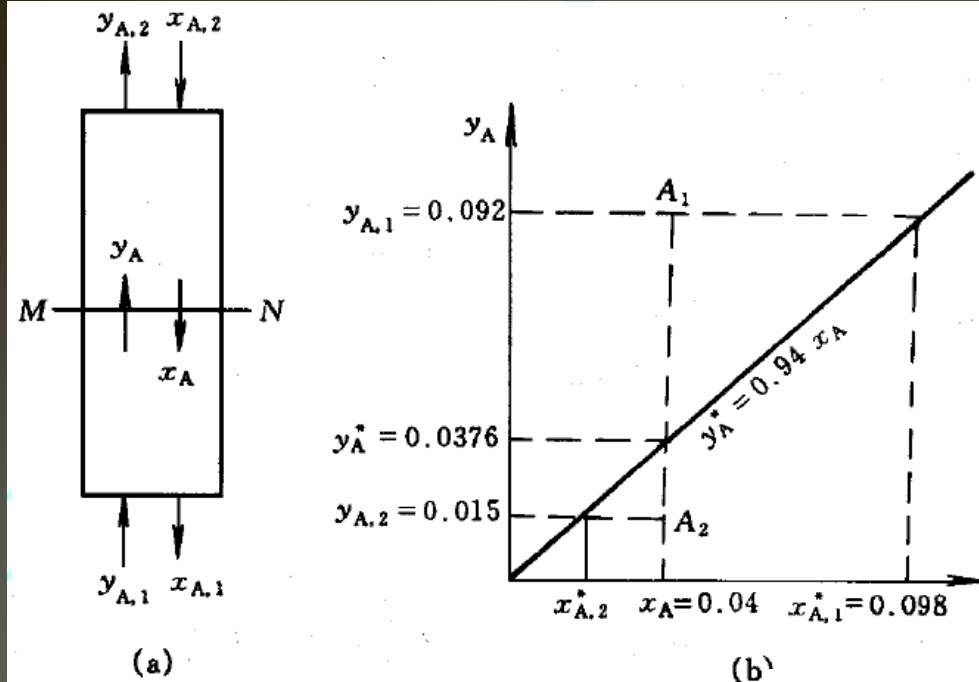


图 5-7 相平衡与传质过程

在图 5-7a 中的任一截面 M-N 上，气相含吸收质的摩尔分数为 y_A ，液相含吸收质的摩尔分数为 x_A ，在图 b 中的 A_1 点，位于平衡线的上方，与 x_A 呈平衡的浓度是 y_A^* ，显然， $y_{A1} > y_A^*$ ，故溶质从气相转入液相，即发生吸收过程。同理， A_1 点的液相组成为 x_A ，气相组成为 y_{A1} ，与 y_{A1} 呈平衡的液相浓度为 x_{A1}^* ，而 $x_{A1}^* > x_A$ ，故从液相浓度来看，也是发生吸收过程。

所以，发生吸收过程的充分必要条件是

$$y > y^* \text{ 或 } x < x^*$$

反之，溶质自液相转移至气相，即发生解吸过程。

二、确定传质的推动力

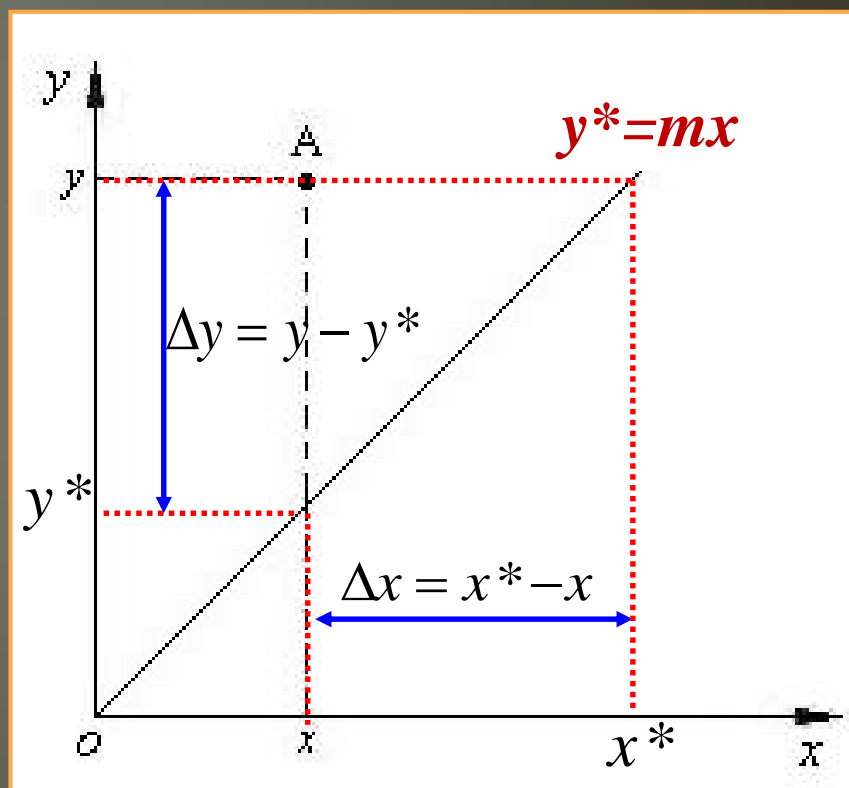
气相或液相的实际组成与相应条件下的平衡组成的差值表示传质的推动力。

以气相表示的传质推动力

$$\Delta y = y - y^*$$

以液相表示的传质推动力

$$\Delta x = x^* - x$$



吸收推动力示意图

三、指明传质进行的极限

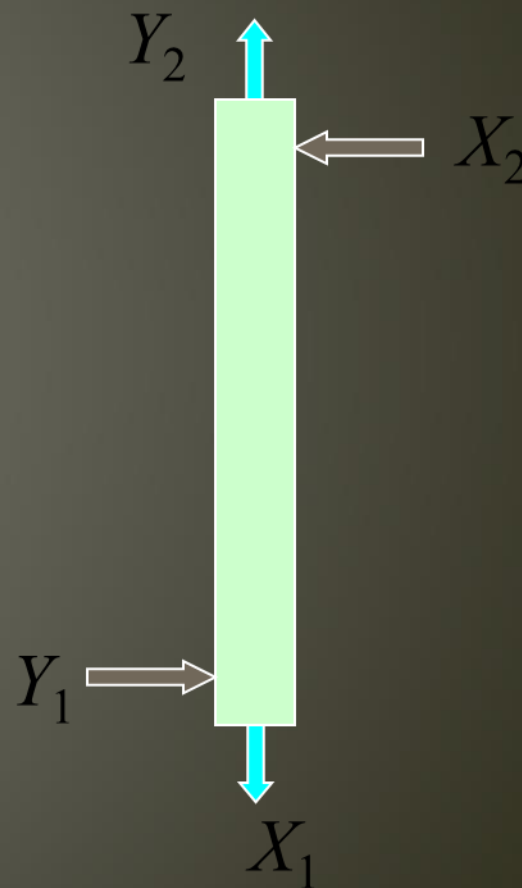
对于逆流吸收塔

气相出口最低组成

$$Y_{2\min} \geq Y_2^* = mX_2$$

液相出口最大组成

$$X_{1\max} \leq X_1^* = \frac{Y_1}{m}$$



小结

- 判断传质的方向，不能简单地把气液相的浓度进行对比，而把某相的实际浓度和另一相“换算”的平衡浓度相比较。
- 由于气、液相的浓度表示方式多样，传质过程的推动力的表达方式多样。
- 在图上，要能够直观地理解推动力。

	吸收	平衡	解吸
气相	$p > p^*$	$p = p^*$	$p < p^*$
	$y > y^*$	$y = y^*$	$y < y^*$
	$Y > Y^*$	$Y = Y^*$	$Y < Y^*$
	$C < C^*$	$C = C^*$	$C > C^*$
液相	$x < x^*$	$x = x^*$	$x > x^*$
	$X < X^*$	$X = X^*$	$X > X^*$

计算：30℃时，常压下干空气与含氧气为5mg/L的水接触，问氧气的吸收过程能否发生？如果能吸收，请写出6种判据（气相组成、液相组成、摩尔浓度、摩尔分率、分压、摩尔比）及相应的传质推动力。

查表：30℃时，氧气在水中的亨利系数 $E=4.81 \times 10^6 \text{ kPa}$ 。

空气中氧气含量21%。