

吸收相平衡与亨利定律

- 吸收过程的气液相平衡
- 亨利定律 (Henry's law)
- 气液相际传质过程的方向
- 传质过程的限度
- 传质过程的推动力

吸收过程的气液相平衡

如何判断：

相际传质的方向？	走向相平衡
相际传质的推动力？	与相平衡的差距
相际传质的限度？	达到动态平衡，净传质为零
相际传质的速率？	传质推动力和阻力之比

气体在液体中的溶解度

对单组分物理吸收：

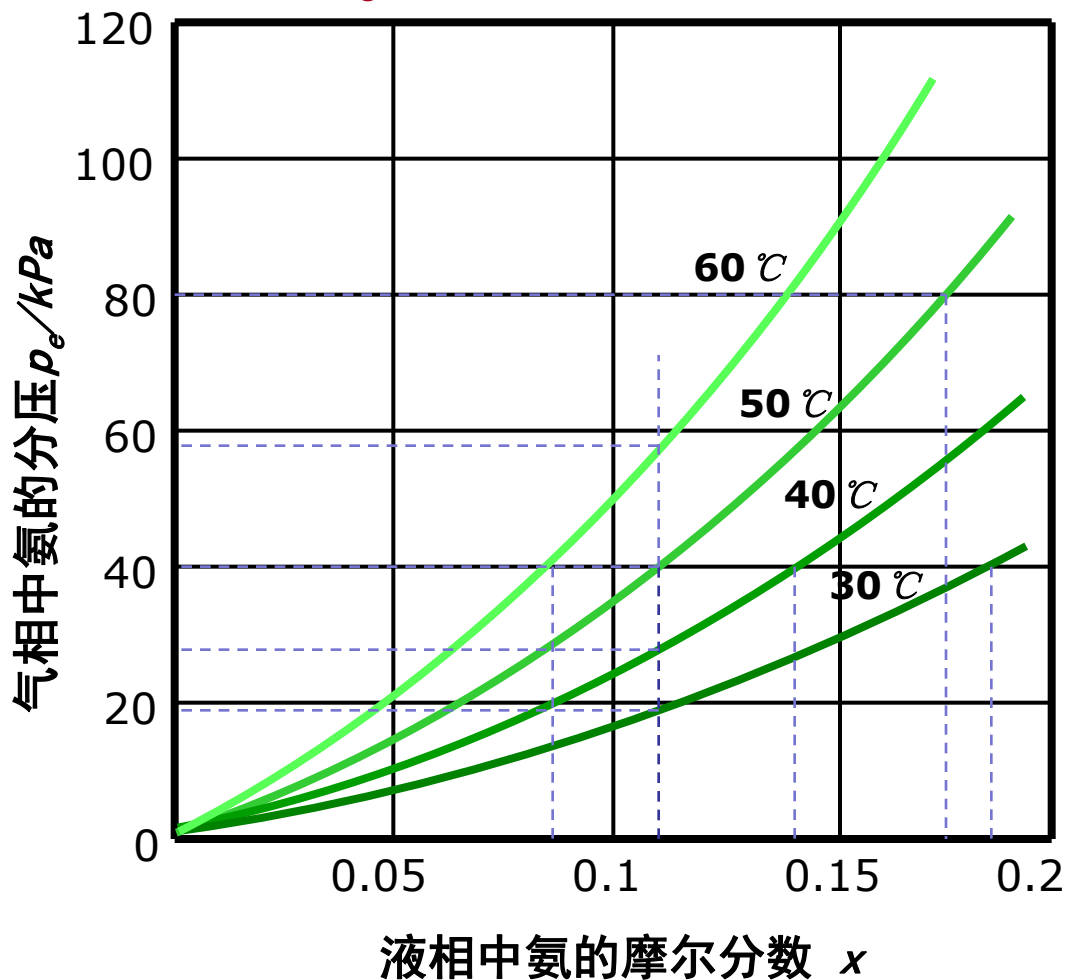
在温度、压力和气、液相组成四个变量中，有三个独立变量。在温度和压力一定的条件下，平衡时的气、液相组成具有一一对应关系。

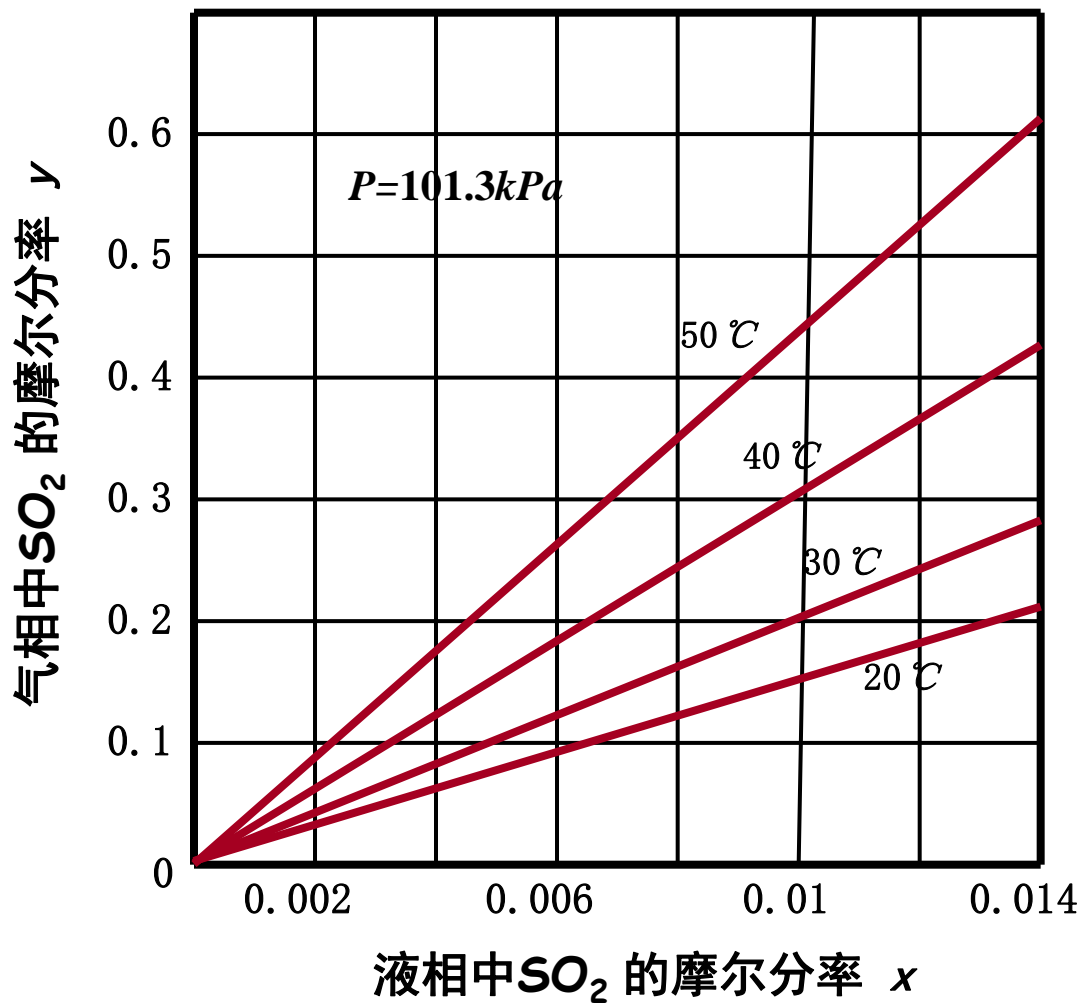
平衡状态下溶质在气相中的分压称为**平衡分压**或**饱和分压**，与之对应的液相浓度为**平衡浓度**或气体在液体中的**溶解度**。

气体在液体中的溶解度

溶解度曲线：在一定温度、压力下，平衡时溶质在气相和液相中浓度的关系曲线。

在相同条件下， NH_3 在水中的溶解度较 SO_2 大得多。





在30℃，溶质分压为40kPa时，1kg 水中能溶解

220g NH₃ → NH₃ 易溶气体

35g SO₂ → SO₂ 中等溶解气体

0.014g O₂ → O₂ 难溶气体

一般而言，温度升高，气体的溶解度降低。

相平衡方程通式： $y^* = f(x)$

采用溶解度大选择性好的溶剂，以及降低操作温度、提高操作压强，均对吸收有利。

亨利定律 (Henry's law)

当总压不太高时，一定温度下的稀溶液的溶解度曲线近似为直线，即溶质在液相中的溶解度与其在气相中的分压成正比。

$$P_A^* = E x_A$$

式中： p_A^* —— 溶质在气相中的平衡分压， kPa ；
 x_A —— 溶质在液相中的摩尔分数；
 E —— 亨利系数， kPa 。

- E 值的大小反映了气体在溶剂中的溶解难易程度；
- 对同一溶剂，难溶气体 E 值很大，易溶气体 E 值很小；
- 亨利系数的值随物系的特性及温度而异；
- 物系一定， E 值一般随温度的上升而增大；
- E 的单位与气相分压的压强单位一致。

亨利定律 (Henry's law)

$$y_A^* = mx_A \quad m = \frac{E}{P}$$

y_A^* —— 与组成为 x_A 的液相呈平衡的气相中溶质的摩尔分数
 m —— 相平衡常数；

$$p_A^* = \frac{1}{H} c_A \quad H = \frac{c_m}{E} \quad c_m = \frac{\rho_m}{M_m} \approx \frac{\rho_s}{M_s}$$

c_A —— 溶质在液相中的摩尔浓度， kmol/m^3 ；
 H —— 溶解度系数； $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{kPa})$ ；

$P < 5\text{atm}$, H 、 E 与压力无关； $P \uparrow$, $m \downarrow$, 表示相平衡关系直线越平，溶解度 \uparrow , 气体越易溶。

$t \uparrow$, $E \uparrow$, $m \uparrow$ 或 $H \downarrow$, 表示相平衡关系直线越陡，溶解度 \downarrow , 气体越难溶。

亨利定律 (Henry's law)

在低浓度气体吸收计算中，通常采用基准不变的**比摩尔分数** Y_A （或 X_A ）表示组成。

$$Y_A = \frac{\text{气相中溶质A的摩尔数}}{\text{气相中惰性气体B的摩尔数}} = \frac{y_A}{1 - y_A}$$

$$X_A = \frac{\text{液相中溶质A的摩尔数}}{\text{液相中溶剂S的摩尔数}} = \frac{x_A}{1 - x_A}$$

比摩尔分数表达相组成的平衡关系 $Y_A^* = \frac{mX_A}{1 + (1 - m)X_A}$

X_A —— 溶质在液相中的比摩尔分数

Y_A^* —— 与 X_A 呈平衡的气相中溶质的比摩尔分数

显然，当 m 趋近 1 或当 X_A 很小时

$$Y_A^* = mX_A$$

气液相际传质过程的方向、限度及推动力

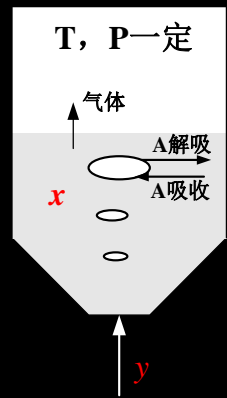
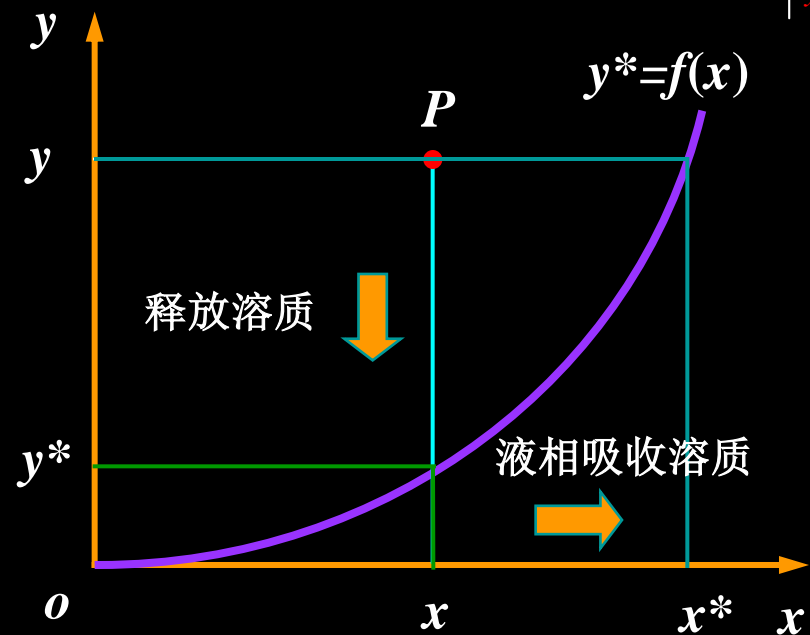
传质过程的方向

接触的气、液相浓度
(x, y)在平衡线上方(P 点)

相对于液相浓度 x 而言，
气相浓度为过饱和
($y > y^*$)，溶质 A 由气相
向液相转移。

相对于气相浓度 y 而言，
液相浓度欠饱和($x < x^*$)，
故液相有吸收溶质 A 的
能力。

结论：若系统气、液相浓度(y, x)在平衡线上方，则体系将发生从气相到液相的传质，即吸收过程。

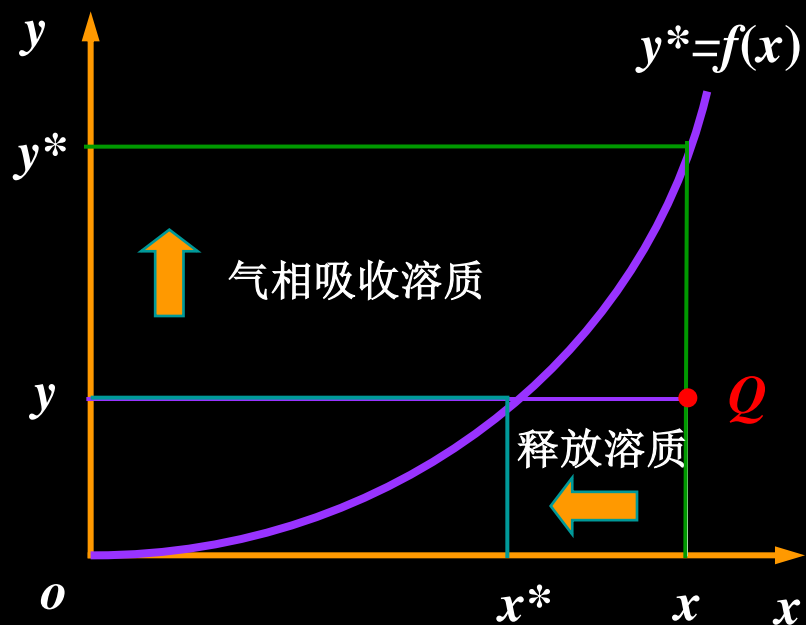


传质过程的方向

气、液相浓度在平衡线下方(Q点):

相对于液相浓度 x 而言气相浓度为欠饱和($y < y^*$), 溶质 A 由液相向气相转移。

相对于气相浓度而言实际液相浓度过饱和($x > x^*$), 故液相有释放溶质 A 的能力。



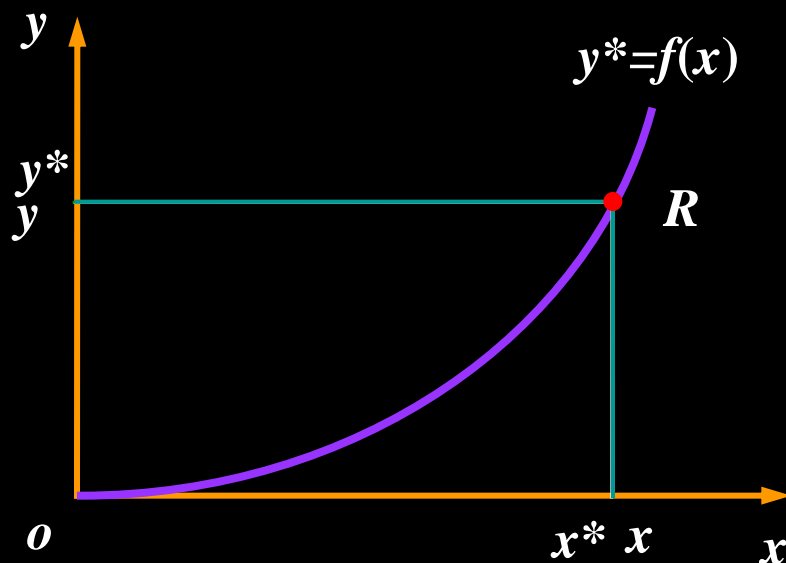
结论: 若系统气、液相浓度(y, x)在平衡线下方, 则体系将发生从液相到气相的传质, 即解吸过程。

传质过程的方向

气、液相浓度 (y,x) 处于平衡线上(R点):

相对于液相浓度 x 而言气相浓度为平衡浓度 $(y=y^*)$, 溶质 A 不发生转移。

相对于气相浓度而言液相浓度为平衡浓度 $(x=x^*)$, 故液相不释放或吸收溶质 A。



结论: 若系统气、液相浓度 (y,x) 处于平衡线上, 则系统处于平衡状态, 即宏观上相际间的净传质为零。

设在1atm, 20℃下稀氨水的相平衡方程为: $y^*=0.94x$

今使含氨 $y=10\%$ 的混合气和 $x=0.05$ 的氨水接触。

$y^*=0.94x=0.94 \times 0.05=0.047$ $y > y^*$ 发生吸收过程

或 $x^*=y/0.94=0.1/0.94=0.106$ $x < x^*$ 发生吸收过程

反之, 若以 $y=0.05$ 的含氨混合气与 $x=0.1$ 的氨水接触,

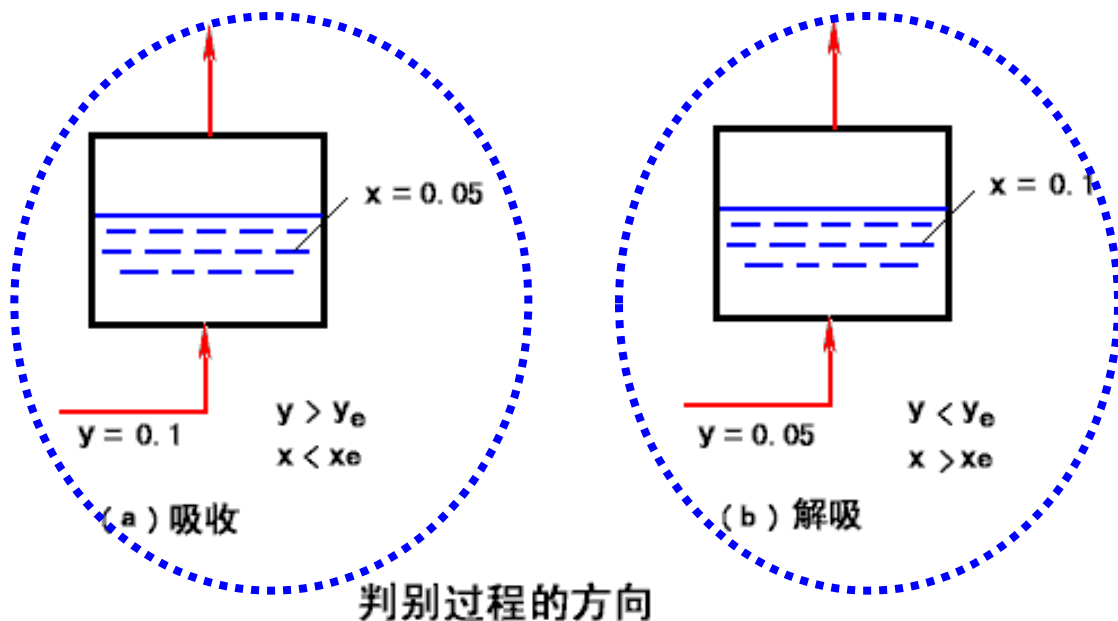
$y^*=0.94x=0.94 \times 0.1=0.094$

$y < y^*$ 发生解吸过程

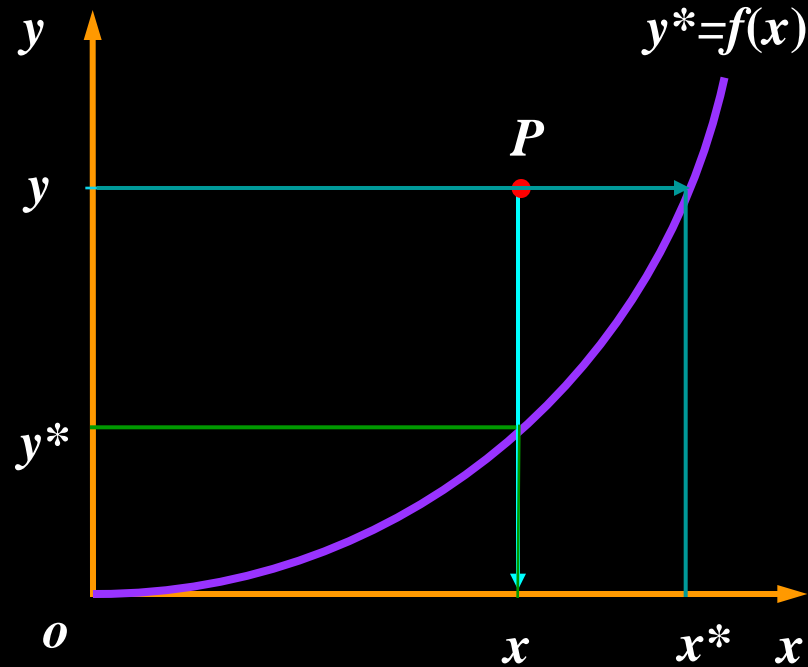
或

$x^*=y/0.94=0.05/0.94=0.053$

$x > x^*$ 发生解吸过程



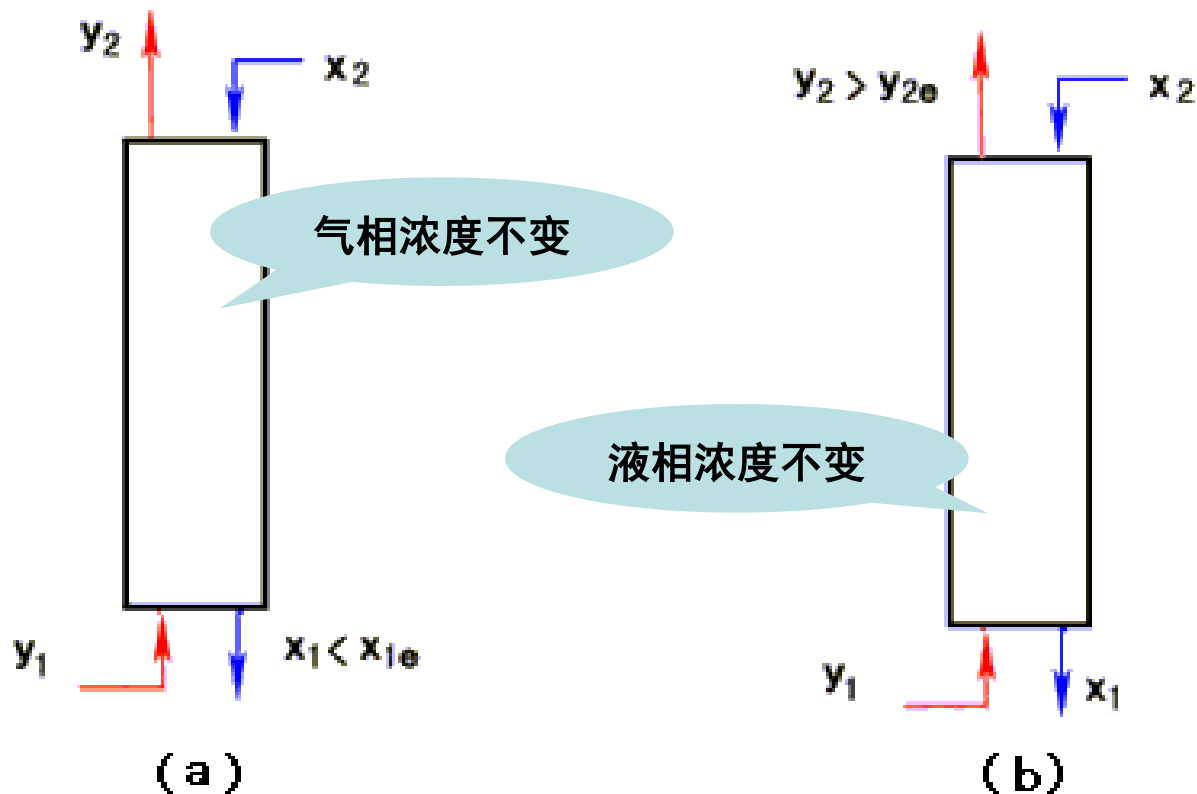
传质过程的限度：两相达平衡



对吸收而言

若保持液相浓度 x 不变，气相浓度 y 最低只能降到与之相平衡的浓度 y^* ，即 $y_{min} = y^*$ ；

若保持气相浓度 y 不变，则液相浓度 x 最高也只能升高到与气相浓度 y 相平衡的浓度 x^* ，即 $x_{max} = x^*$ 。



吸收过程的极限

$$H \rightarrow \infty, L \ll G, x_{1\max} = x_{1e} = y_1 / m$$

$$L \gg G, y_{2\min} = y_{2e} = m x_2$$

传质过程的推动力

未达平衡的两相接触会发生相间传质(吸收或解吸)，离平衡浓度越远，过程传质推动力越大，传质过程进行越快。

方法：用气相或液相浓度远离平衡的程度来表征气液相间传质过程的推动力。

对吸收过程

$(y-y^*)$ ：以气相摩尔分数差表示的传质推动力；

(x^*-x) ：以液相摩尔分数差表示的传质推动力。

上述传质推动力的表示方法不同，但效果一样。

