

第二节 气液相平衡

在一定温度下，气、液两相长期或充分接触以后，两相趋于平衡，此时溶质在两相中的溶解度服从某种确定的关系，即相平衡关系，此相平衡可以以不同的方式来表示。

一、气液相平衡关系

1、平衡溶解度

溶解度：气、液两相达平衡状态时，溶质在液相中的浓度。

$$F = C - \varphi + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$$

比如把氨气和水共同封存在 容器里，应用相律来分析

(这里相数 $\phi = 2$ ，组分数 $c=2$)

$$\therefore F=2$$

两个独立变量便可以确定这系统的状态，规定了温度 T 和液相中摩尔分率 x ，便可确定 NH_3 的平衡分压 P_e ，平衡关系可表示为

$$P_e = f(t, x)$$

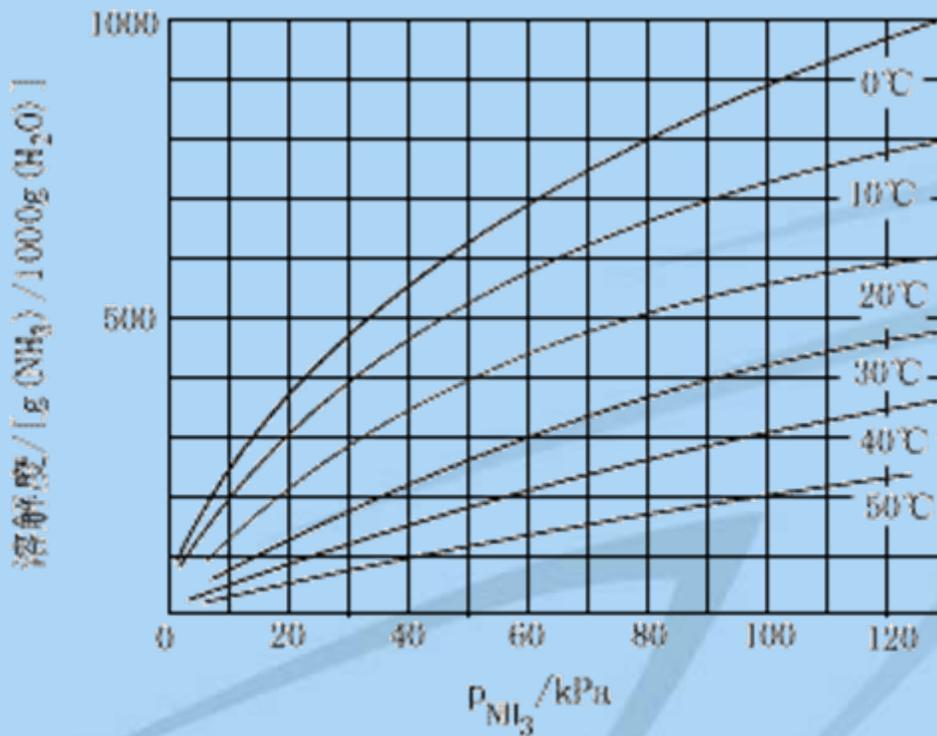


图 2-3 氮在水中的溶解度曲线

$t \downarrow$, 气体的溶解度增大, 即温度低有利于吸收。

氨在水中的溶解度

在一般的吸收设备中，组分 $c=3$ （溶质、惰性组分、吸收剂）

$$\phi = 2 \quad f = 3 - 2 + 2 = 3$$

$$Pe = \varphi(t, x, P)$$

通常总压不太高时（ $P < 5 \text{ atm}$ ），总压对平衡关系的影响可忽略

$$y = \frac{P_{\text{分}}}{P_{\text{总}}}$$

总压不同，分压就不同，

结论：不同总压下 $y \sim x$ 溶解度曲线的位置不同，即在 $y \sim x$ 图上一定要注明总压。

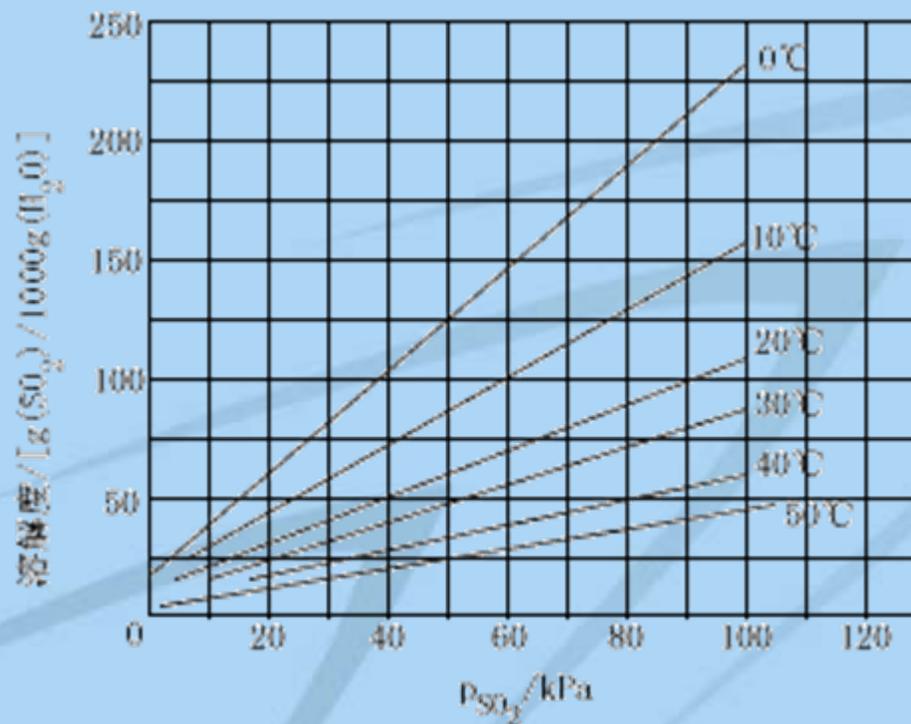
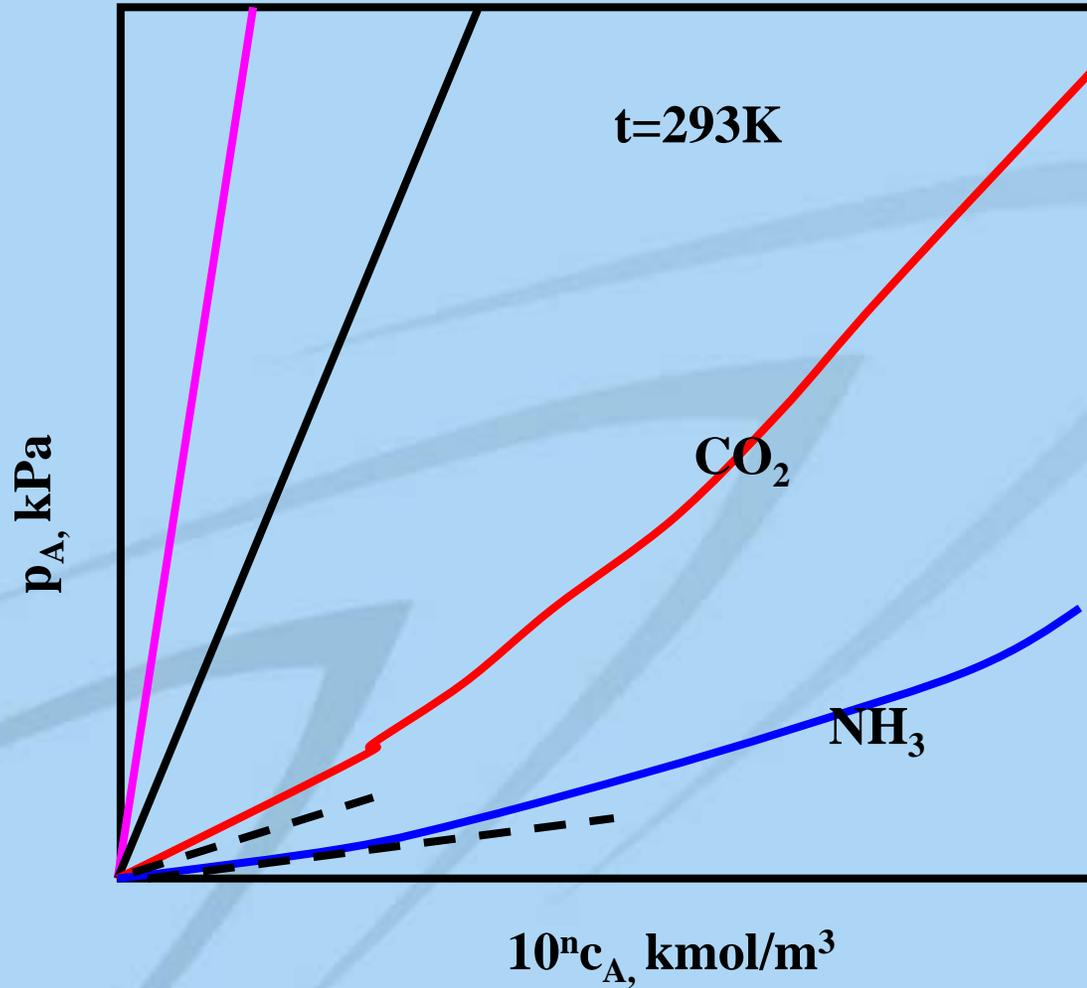


图 2-4 二氧化硫在水中的溶解度曲线

20°C 下 SO₂ 在水中的溶解度

几种气体在水中的溶解度曲线



几种气体在水中的溶解度曲线

讨论:

(1) 总压、 y 一定, 温度下降, 在同一溶剂中, 溶质的溶解度 x 随之增加, 有利于吸收。

(2) 温度、 y 一定, 总压增加, 在同一溶剂中, 溶质的溶解度 x 随之增加, 有利于吸收。

(3) 相同的总压及摩尔分率,

$$c_{O_2} < c_{CO_2} < c_{SO_2} < c_{NH_3}$$

氧气等为难溶气体, 氨气等为易溶气体

2. 亨利定律

(1) 亨利定律内容

总压不高时，在一定温度下，稀溶液上方气相中溶质的平衡分压与溶质在液相中的摩尔分率成正比，其比例系数为亨利系数。

$$p_e = Ex$$

p_e —— 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 —— 亨利常数，单位同压强单位。

讨论:

- 1) E的影响因素: 溶质、溶剂、T
物系一定, $T \uparrow \Rightarrow E \uparrow$
- 2) E大的, 溶解度小, 难溶气体
E小的, 溶解度大, 易溶气体
- 3) E的来源: 实验测得; 查手册

(2) 亨利定律其它形式

1) $Pe=HC$

C —摩尔浓度, kmol/m^3 ;

H —亨利常数, $\text{KN} \cdot \text{M}/\text{kmol}$

H与E的关系:

$$Pe = Ex \Rightarrow Pe = E \cdot \frac{C}{C_M}$$

C_M —混合液的总摩尔浓度 kmol/m^3

$$E=HC_M$$

$$C_M = \frac{\rho_m}{M_m} = \frac{\rho_m}{M_x + M_s(1-x)} \approx \frac{\rho_s}{M_s}$$

ρ_m — 混合液的密度,
 M_m — 混合液的平均分子量

$$E = H \frac{\rho_s}{M_s}$$

H 的讨论: ① H 大, 溶解度小, 难溶气体

② P 对 H 影响小, $T \downarrow \Rightarrow H \downarrow$

$y_e = mx$ m ——相平衡常数，无因次。

m 与 E 的关系：

$$y_e = mx \Rightarrow \frac{P_e}{P} = mx$$

$$P_e = Ex$$

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

m 的讨论：1) m 大，溶解度小，难溶气体

$$2) \quad T \uparrow \Rightarrow m \uparrow$$

$$p \downarrow \Rightarrow m \uparrow$$

【例5-1】某系统温度为 10°C ，总压 101.3kPa ，试求此条件下在与空气充分接触后的水中，每立方米水溶解了多少克氧气？

查得 10°C 时，氧气在水中的亨利系数 E 为
 $3.31 \times 10^6\text{kPa}$ 。

$$p_{\text{A}}^* = py = 101.3 \times 0.21 = 21.27\text{kPa}$$

$$H = \frac{\rho_s}{EM_s}$$

$$C_A^* = Hp_A$$

$$C_A^* = \frac{\rho_s p_A}{EM_s}$$

$$C_A^* = \frac{1000 \times 21.27}{3.31 \times 10^6 \times 18} = 3.57 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$$

$$W = 3.57 \times 10^{-4} \times 32 \times 1000 = 11.42 \text{ g/m}^3$$

二、相平衡与吸收过程的关系

1、判断过程进行的方向，（吸收还是解吸）

1atm, 20°C下, 稀NH₃水的相平衡方程式为

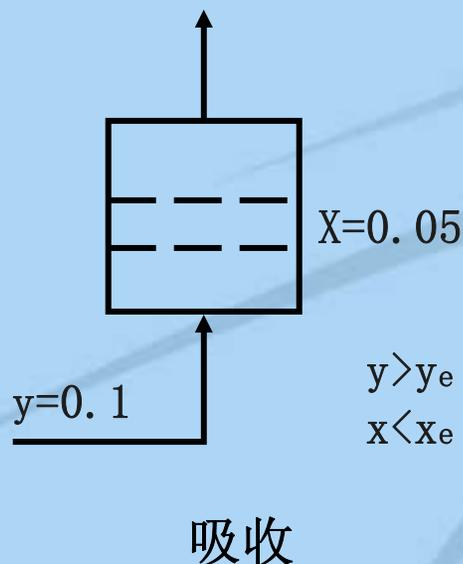
$$y_e = 0.94x$$

含氨 $y=10\%$ 和 $x=0.05$ 的氨水接触

$$y_e = 0.94 \times 0.05 = 0.047$$

$$y = 0.1 > y_e = 0.047$$

两相接触时部分氨将会从气相转入液相。实际发生的是**吸收过程**。

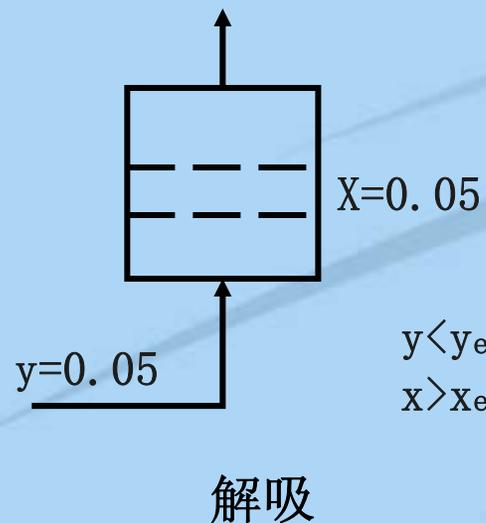


$$x_e = \frac{y}{m} = \frac{0.1}{0.94} = 0.106$$

$$x=0.05 < x_e=0.106,$$

两相接触发生的是吸收过程。

若 $y=0.05$, $x=0.1$ 气液两相接触



$$y_e = 0.94 \times 0.1 = 0.094$$

$$y < y_e$$

发生解吸过程

$$x_e = \frac{y}{m} = \frac{0.05}{0.94} = 0.053$$

$$x > x_e$$

$$y > y_e$$

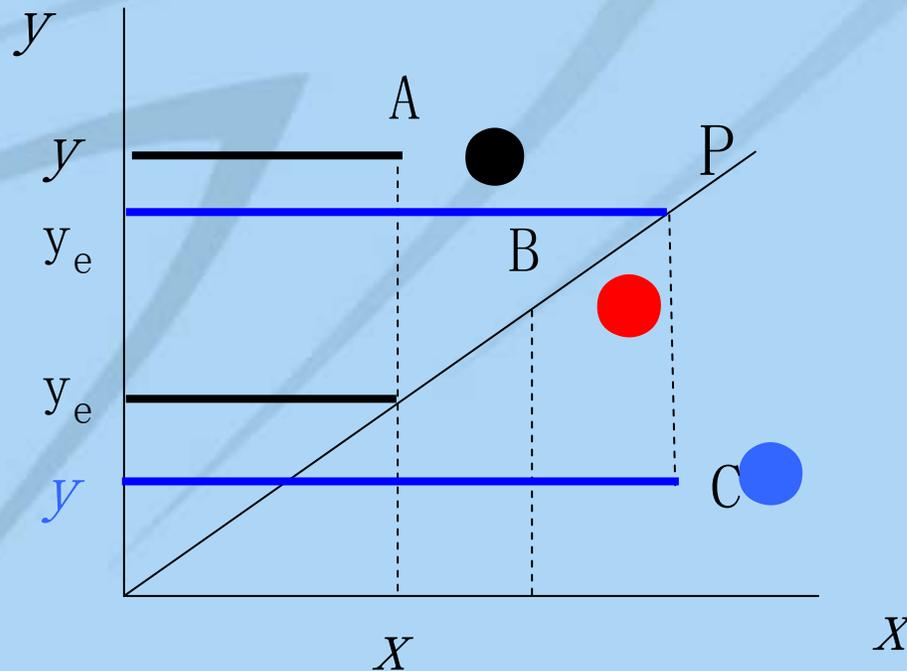
时发生的是吸收过程

$$x < x_e$$

$$y < y_e$$

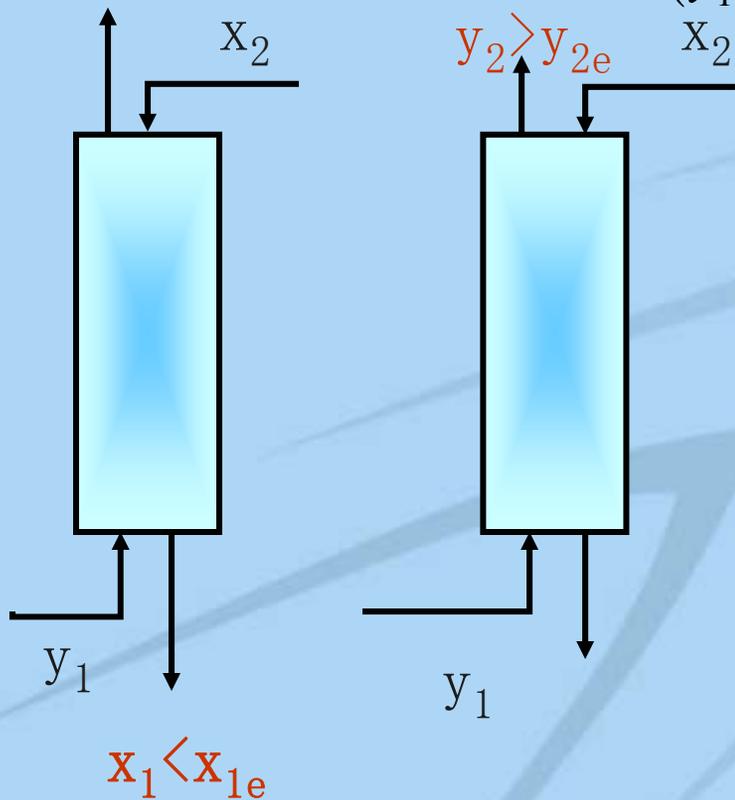
时发生的是解吸过程

$$x > x_e$$



2、过程进行的极限（终点）

$$G(y_1 - y_2) = L(x_1 - x_2) \Rightarrow x_1 = \frac{G}{L}(y_1 - y_2) + x_2$$



①若减L, $x_1 \uparrow$ 即使H很高, L很小时, x_1 也不会无限增大, 传质过程进行的终点是 x_1 只能达到与气相浓度 y_1 相平衡的浓度 x_{1e} , 即

$$x_{1\max} = x_{1e} = \frac{y_1}{m}$$

②若G很小L很大时, 即使H很高, y_2 也不会无限制的降低, y_2 的极限浓度等于 x_2 相平衡浓度, 即

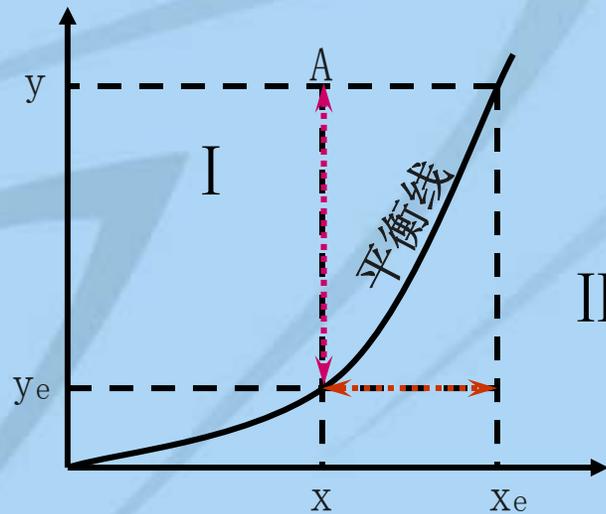
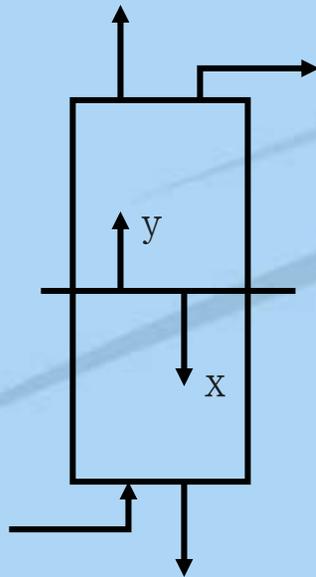
$$y_{2\max} = y_{2e} = mx_2$$

3、计算过程的推动力

相接触的气、液两相的溶质摩尔分率分别是 y 、 x ，

该处的吸收推动力即是：以气相浓度表示时为 $y - y_e = y - m x$

以液相浓度表示时为 $x_e - x = y/m - x$



I 区—吸收
II 区—解吸

图 8-8 吸收推动力

$(y_e - y)$ — 以气相浓度差表示的解吸推动力

$(x - x_e)$ — 以液相浓度差表示的解吸推动力