

Leon Troniewski  
Roman Dyga

Przenoszenie pędu, ciepła i masy  
Część 3

Notatki autoryzowane



POLITECHNIKA OPOLSKA

Opole 2010 ISBN 978-83-62736-01-0

## **POLITECHNIKA OPOLSKA**

### **KOMITET REDAKCYJNY**

Andrzej KNAPIK, Jan KUBIK,  
Tadeusz ŁAGODA – przewodniczący,  
Mariusz MIGAŁA, Iwona MULICKA,  
Jan SADECKI, Małgorzata WRÓBLEWSKA

Redaktor:

Andrzej KNAPIK

Komitet Redakcyjny Wydawnictw Politechniki Opolskiej  
ul. S. Mikołajczyka 5

Skład: Oficyna Wydawnicza Politechniki Opolskiej.  
Nakład 165+25+10 egz. Ark. wyd. 11,9. Ark. druk. 11,6.  
Druk i oprawa: Sekcja Poligrafii Politechniki Opolskiej.

## SPIS TREŚCI

PRZEDMOWA .....	5
I. WPROWADZENIE .....	7
I. 1. Sposoby wyrażania stężeń.....	8
I. 2. Równowaga międzyfazowa.....	12
I. 3. Reguła faz.....	18
I. 4. Rodzaje dyfuzyjnego ruchu masy.....	19
II. ABSORPCJA .....	21
II. 1. Układ niezrównoważony.....	21
II. 2. Dyfuzja ustalona w fazie gazowej.....	22
II. 3. Dyfuzja w fazie ciekłej.....	29
II. 4. Uogólnienie ruchu masy przez dyfuzję.....	30
II. 5. Współczynnik dyfuzji .....	32
II. 6. Wnikanie masy.....	34
II. 7. Przenikanie masy .....	49
II. 8. Obliczanie wymienników masy .....	58
II. 9. Inne ujęcia ruchu masy.....	67
II. 10. Analogia między dyfuzyjnym ruchem masy i ruchem ciepła .....	68
III. DESTYLACJA .....	71
III. 1. Wprowadzenie .....	71
III. 2. Stany i krzywe równowagi międzyfazowej .....	73
III. 3. Sposoby destylacji .....	100
III. 4. Skraplanie proste .....	111
IV. REKTYFIKACJA .....	115
IV. 1. Rektyfikacja okresowa .....	115
IV. 2. Rektyfikacja ciągła mieszanin dwuskładnikowych .....	127
IV. 3. Rektyfikacja mieszanin wieloskładnikowych.....	145
IV. 4. Sprawność półek i kolumn, opory dyfuzyjne .....	148

IV. 5. Kolumny rektyfikacyjne wypełnione – WRPT .....	155
IV. 6. Specjalne sposoby rektyfikacji.....	157
V. APARATURA DESTYLACYJNA I REKTYFIKACYJNA .....	159
V. 1. Kolumny półkowe.....	159
V. 2. Kolumny wypełnione .....	170
V. 3. Wyparki i skraplacze.....	175
LITERATURA .....	179

## **PRZEDMOWA**

Część trzecia „Przenoszenia pędu, ciepła i masy” poświęcona procesom wymiany masy, a w szczególności absorpcji, destylacji i rektyfikacji, podobnie jak dwie pierwsze części, ma stanowić pomoc dla studentów odrabiających zajęcia w Katedrze Inżynierii Procesowej na Politechnice Opolskiej.

Ponieważ skrypt ma służyć studentom kilku kierunków, ograniczono się w nim do podania jedynie podstawowych informacji. W celu poszerzenia wiadomości poleca się skorzystanie z „Hoblerowskiego ujęcia ruchu masy” L. Troniewskiego oraz z „Destylacji i rektyfikacji” J. Bandrowskiego i L. Troniewskiego.

W wielu miejscach czytelnik znajdzie odsyłacze do części I i II „Przenoszenia pędu, ciepła i masy” oraz do „Tablic do obliczeń procesowych”.

Autorzy



## I. WPROWADZENIE

Jeśli w różnych miejscach ośrodka wystąpi różnica stężenia któregoś ze składników, wówczas pojawi się samorzutny ruch tego składnika w kierunku malejącego stężenia. Tego rodzaju proces nazywamy dyfuzyjnym ruchem masy; może on wystąpić w fazie gazowej, ciekłej lub w obu fazach.

Procesy ruchu masy występują zarówno w przyrodzie (przemieszczanie się zanieczyszczeń w powietrzu i w wodzie) oraz w warunkach przemysłowych (odsierczanie spalin). Wymiana masy leży u podstaw szeregu operacji jednostkowych, takich jak absorpcja, adsorpcja, ekstrakcja, rektyfikacja, suszenie. Często operacje te zaliczane bywają do tzw. termicznych metod rozdziału.

Wymiana masy jest procesem skomplikowanym i trudnym do opisu, może przebiegać z udziałem jednego składnika lub kilku, jednokierunkowo lub przeciwnokierunkowo. Procesy wymiany mogą przebiegać izotermicznie lub nieizotermicznie. Procesowi może towarzyszyć reakcja chemiczna – mówimy wtedy o chemisorpcji, jeśli towarzyszy procesowi wymiana ciepła – mówimy o jednoczesnej wymianie ciepła i masy.

Do opisu wymiany masy bywają stosowane rozmaicie wyrażone stężenia, np. udziały molowe lub masowe, koncentracje, stosunki molowe bądź masowe itp. Operowanie różnymi stężeniami upraszcza z jednej strony zapis w przypadku poszczególnych operacji, ale niewątpliwie jest dodatkową trudnością. Fakt, że stężenia są często bardzo słabo rejestrowane przez nasze zmysły, powoduje, że samo pojęcie stężenia jest znacznie trudniejsze od takich pojęć jak temperatura czy ciepło. Mimo tej złożoności procesy wymiany masy są bardzo zbliżone do procesów wymiany ciepła, dużo łatwiejszych do zrozumienia i lepiej przez nas odczuwalnych (ciepło – zimno), ale także opisywanych bardzo podobnymi równaniami i dlatego, wszędzie gdzie będzie to możliwe, przywoływana będzie analogia między ruchem ciepła i masy.

**Absorpcją** nazywamy zjawisko pochłaniania gazu przez ciecz. Warunkiem koniecznym do zajścia absorpcji jest rozpuszczalność tego gazu w absorbującej go cieczy, często nazywanej rozpuszczalnikiem. Gaz jest zazwyczaj mieszaniną, której jedne składniki są rozpuszczalne w cieczy i podlegają absorpcji, a inne są praktycznie nierozpuszczalne i zachowują się obojętnie. Pierwsze będziemy nazywać składnikami czynnymi i oznaczać kolejnymi literami A, B, C..., drugie nazwiemy inertnymi i ogólnie będziemy oznaczać literą „i”.

Przykładem absorpcji jest pochłanianie przez wodę  $\text{CO}_2$  z gazu syntezowego. Rozpuszczalność  $\text{N}_2$  i  $\text{H}_2$  w wodzie jest pomijalnie mała, tak więc pierwotna mieszanina  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  i  $\text{N}_2$ , po skontaktowaniu z wodą w kolumnie wypełnionej, zostanie oczyszczona z  $\text{CO}_2$ , które przejdzie do wody. W technice taki proces nosi nazwę mycia wodnego i bywa prowadzony pod zwiększonym ciśnieniem, gdyż ze wzrostem ciśnienia rośnie rozpuszczalność gazów w cieczy (woda sodowa).

Proces odwrotny – wydzielenie gazu z roztworu – nazywa się desorpcją.

## I. 1. SPOSOBY WYRAŻANIA STĘŻEŃ

Stężenia mogą być wyrażane rozmaicie.

Np. wyrażenie

$$C_A = \frac{n_A}{(V)_{P,T}}, \left[ \frac{\text{kmol A}}{\text{m}^3} \right] \quad (\text{I-1})$$

nazywane koncentracją, określa jednoznacznie zawartość składnika A w mieszaninie. W celu rozróżnienia koncentracji w fazie gazowej i ciekłej użyjemy zapisu  $C_{Ag}$  i  $C_{Ac}$ .

Wyrażenie

$$y_A = \frac{n_A}{n}, \left[ \frac{\text{kmol A}}{\text{kmol}} \right] \quad (\text{I-2})$$

określające stosunek liczby kmoli składnika A w fazie gazowej do liczby kmoli całej mieszaniny nazywa się udziałem (lub ułamkiem) molowym. W przypadku cieczy udział molowy oznaczymy literą  $x$ .

Często wygodnie jest odnosić ilość składników nie do całkowitej masy mieszaniny, bo ta z definicji ruchu masy może ulegać zmianie podczas procesu, ale do ilości czynnika inertnego, która pozostaje niezmienna. I tak, dla gazu, wyrażenie

$$Y_A = \frac{n_A}{n_i}, \left[ \frac{\text{kmol A}}{\text{kmol i}} \right] \quad (\text{I-3})$$

nazwiemy stosunkiem molowym, a dla cieczy będziemy mieli odpowiednio  $X_A$ .

Dla fazy gazowej podanie ciśnienia cząstkowego jakiegoś składnika, przy znajomości ciśnienia całkowitego, określa jego stężenie w mieszaninie.

Aby uniknąć trudności wynikających ze stosowania różnych stężeń i konieczności przeliczeń, wszędzie gdzie to możliwe, będziemy stosować stężenia uogólnione  $Z_A$  dla fazy gazowej i  $S_A$  dla fazy ciekłej.

Różne rodzaje stężeń i stosowane symbole podano w tablicy I. 1.

Między poszczególnymi postaciami stężeń zachodzą proste związki, pozwalające na odpowiednie przeliczenia. Np. chcąc znaleźć koncentrację składnika A w fazie gazowej  $C_{Ag}$ , znając ciśnienie cząstkowe  $p_A$ , zastosujemy równanie Clapeyrona

$$p_A V = n_A RT \quad (\text{I-4})$$

$$i \quad C_{Ag} = \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT}. \quad (\text{I-5})$$



Tablica I. 1

Symbole i jednostki miar stężeń

Nazwa	Symbol		Jednostki miar
	faza gazowa	faza ciekła	
Stężenie (ogólnie)	$Z_A$	$S_A$	-
Ciśnienie cząstkowe (przy znanym P)	$p_A$	-	Pa oraz inne jednostki ciśnienia
Koncentracja	$C_{Ag}$	$C_{Ac}$	kmol A/m <sup>3</sup>
Udział molowy	$y_A$	$x_A$	kmol A/kmol
Udział masowy	$w_A$	$u_A$	kg A/kg
Stosunek molowy	$Y_A$	$X_A$	kmol A/kmol i
Stosunek masowy	$W_A$	$U_A$	kg A/kg i

Podobnie, szukając stosunku molowego  $Y_A$ , a znając udział molowy  $y_A$ , napiszemy

$$Y_A = \frac{n_A}{n_i} = \frac{n_A}{n - n_A} = \frac{\frac{n_A}{n}}{1 - \frac{n_A}{n}} = \frac{y_A}{1 - y_A}. \quad (I-6)$$

Zależności do przeliczania stężeń podano w tablicach I.2 i I.3.

Należy również pamiętać, że dla fazy gazowej będziemy przyjmować stosowalność prawa Daltona

$$P = p_A + p_B + p_C + \dots + p_N = \sum_{n=A}^{n=N} p_n, \quad (I-7)$$

i wynikającą stąd, w związku z równaniem (I-5), zależność

$$C = C_A + C_B + C_C + \dots + C_N = \frac{p_A}{RT} + \frac{p_B}{RT} + \frac{p_C}{RT} + \dots + \frac{p_N}{RT} \quad (I-8)$$

oraz

$$C = \sum_{n=A}^{n=N} C_n = \frac{P}{RT} = \frac{1}{v_m}, \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right]. \quad (I-9)$$

W szczególności, dla warunków normalnych ( $t = 0^\circ\text{C}$  i  $P = 1013 \text{ hPa}$ )

$$v_M = 22,41 \frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}$$

$$i \quad C = \sum_{n=A}^{n=N} C_n = \frac{1}{22,41} = 0,0447, \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^3} \right]. \quad (I-10)$$

Tablica I. 2

Przeliczniki stężeń dla gazów (mieszanki dwuskładnikowe)

Wielkość	Cisnienie cząstkowe $P_A$ Pa	Koncentracja $C_A$ , kmol A/m <sup>3</sup>	Udział masowy $w_A$ , kg A/kg całości	Udział molowy $y_A$ , kmol A/kmol całości	Stosunek molowy $Y_A$ , kmol A/kmol B	Stosunek masowy $W_A$ , kg A/kg B
$P_A$	$P_A$	$C_A RT$	$P \frac{w_A}{M_A}$	$y_A P$	$\frac{P Y_A}{1 + Y_A}$	$\frac{P W_A M_B}{M_A + W_A M_B}$
$C_A$	$\frac{P_A}{RT}$	$C_A$	$\frac{\rho}{w_A M_A}$	$\frac{y_A P}{M}$	$\frac{Y_A \rho}{1 + Y_A M}$	$\frac{W_A \rho}{1 + W_A M_A}$
$w_A$	$\frac{P_A M_A}{P M}$	$C_A \frac{M_A}{\rho}$	$w_A$	$\frac{M_A}{Y_A M}$	$\frac{Y_A M_A}{Y_A M_A + M_B}$	$\frac{W_A}{1 + W_A}$
$y_A$	$\frac{P_A}{P}$	$\frac{C_A M}{\rho}$	$\frac{M}{w_A M_A}$	$y_A$	$\frac{Y_A}{1 + Y_A}$	$\frac{W_A M_B}{M_A + W_A M_B}$
$Y_A$	$\frac{P_A}{P - P_A}$	$\frac{M C_A}{\rho - M C_A}$	$\frac{w_A M_B}{1 - w_A M_A}$	$\frac{y_A}{1 - y_A}$	$Y_A$	$\frac{M_B}{W_A M_A}$
$W_A$	$\frac{P_A M_A}{P - P_A M_B}$	$\frac{C_A M_A}{\rho - C_A M_A}$	$\frac{w_A}{1 - w_A}$	$\frac{y_A M_A}{1 - y_A M_B}$	$\frac{M_A}{Y_A M_B}$	$W_A$

Oznaczenia: M – masa molowa mieszaniny, kg/kmol,

 $M_A$  – masa molowa składnika lżejszego, kg/kmol, $M_B$  – masa molowa składnika cięższego, kg/kmol,

P – ciśnienie całkowite mieszaniny, Pa,

R – uniwersalna stała gazowa, J/(kmol·K),

T – temperatura bezwzględna, K,

 $\rho$  – gęstość, kg/m<sup>3</sup>.

Tablica I. 3

Przeliczniki stężeń dla cieczy (mieszanki dwuskładnikowe)

Wielkość	Koncentracja $C_A$ , kmol A/m <sup>3</sup>	Udział masowy $u_A$ , kg A/kg całości	Udział molowy $x_A$ , kmol A/kmol całości	Stosunek molowy $X_A$ , kmol A/kmol B	Stosunek masowy $U_A$ , kg A/kg B
$C_A$	$C_A$	$u_A \frac{\rho}{M_A}$	$\frac{x_A \rho}{x_A M_A + (1 - x_A) M_B}$	$\frac{X_A \rho}{X_A M_A + M_B}$	$\frac{U_A \rho}{1 + U_A M_A}$
$u_A$	$C_A \frac{M_A}{\rho}$	$u_A$	$\frac{x_A M_A}{x_A M_A + (1 - x_A) M_B}$	$\frac{X_A M_A}{X_A M_A + M_B}$	$\frac{U_A}{1 + U_A}$
$x_A$	$\frac{C_A M_B}{C_A M_B + \rho - C_A M_A}$	$\frac{u_A M_B}{u_A M_B + (1 - u_A) M_A}$	$x_A$	$\frac{X_A}{1 + X_A}$	$\frac{U_A M_B}{M_A + U_A M_B}$
$X_A$	$\frac{C_A M_B}{\rho - C_A M_A}$	$\frac{u_A M_B}{1 - u_A M_A}$	$\frac{x_A}{1 - x_A}$	$X_A$	$\frac{M_B}{U_A M_A}$
$U_A$	$\frac{C_A M_A}{\rho - C_A M_A}$	$\frac{u_A}{1 - u_A}$	$\frac{x_A M_A}{1 - x_A M_B}$	$\frac{M_A}{X_A M_B}$	$U_A$

Ponadto obowiązują zależności:

$$\sum_{n=A}^{n=N} y_n = 1, \quad (\text{I-11})$$

$$\sum_{n=A}^{n=N} x_n = 1, \quad (\text{I-12})$$

$$\sum_{n=A}^{n=N} w_n = 1, \quad (\text{I-13})$$

$$\sum_{n=A}^{n=N} u_n = 1. \quad (\text{I-14})$$

## I. 2. RÓWNOWAGA MIĘDZYFAZOWA

Intensywność wymiany masy między stykającymi się fazami zależy od stopnia oddalenia stanu układu od stanu równowagi międzyfazowej, tak więc znajomość stanów równowagi jest podstawą opisu i obliczeń wszystkich procesów dyfuzyjnego ruchu masy.

Istnieją różne definicje stanu równowagi, jedną z nich jest stwierdzenie, że układ jest w stanie równowagi międzyfazowej wówczas, gdy efektywność wymiany ciepła i masy między stykającymi się fazami jest równa zero. Można to wyrazić inaczej, a mianowicie, że jako stan równowagi rozumiemy taki skład gazu i cieczy, jaki by się ustalił, gdyby gaz i ciecz pozostawały ze sobą w nieskończenie długim kontakcie.

Wartość stężenia danego składnika w jednej fazie jest wtedy związana z wartością stężenia tego samego składnika w drugiej fazie. Związek ten, przy użyciu stężeń uogólnionych, wyraża się zależnością

$$K = \frac{Z_A}{S_A}, \quad (\text{I-15})$$

w której  $K$  oznacza tzw. stałą równowagi.

Zależnie od przyjętego układu stężeń liczbowe wartości stałej równowagi będą różne i różnie definiowane, np.:  $K_{pc} = \frac{p_A}{C_{AC}}$ ;  $K_C = \frac{C_{Ag}}{C_{AC}}$ ;  $K_Y = \frac{y_A}{x_A}$ ;

$$K_Y = \frac{Y_A}{X_A} \text{ itp.}$$

Dla odróżnienia stężenia dotyczącego stanu równowagi od innych stężeń panujących w układzie, stężenie w równowadze oznaczymy gwiazdką np:  $p_A^*$ ;  $y_A^*$ ;  $x_A^*$  ogólnie  $Z_A^*$ ,  $S_A^*$ .

W przypadku stanów panujących na granicy faz (na zwierciadle) przyjmuje się, że są to zawsze stany równowagi i wtedy będziemy opuszczać gwiazdkę, pisząc:  $p_{Az}$ ,  $y_{Az}$ ,  $x_{Az}$ ,  $Z_{Az}$ ,  $S_{Az}$ .

Dane dotyczące stanów równowagi, wyznaczane doświadczalnie, podawane są zazwyczaj w formie tabel lub wykresów, bądź w postaci opracowanych na tej podstawie odpowiednich równań.

W tabelicy dotyczącej rozpuszczalności  $\text{NH}_3$  w wodzie (patrz: [11] Tablice do obliczeń procesowych), dla temperatury  $20^\circ\text{C}$  podano, że nad wodą amoniakalną o składzie masowym 5 kg  $\text{NH}_3/100$  kg  $\text{H}_2\text{O}$  ciśnienie cząstkowe amoniaku wynosi 4,23 kPa, natomiast wodzie amoniakalnej o zawartości 25 kg  $\text{NH}_3/100$  kg  $\text{H}_2\text{O}$  odpowiada ciśnienie 30,3 kPa. Wartości te określają dwa stany równowagi.

Stosując przyjęte symbole, napiszemy

$$p_{A1}^* = 4,23 \text{ kPa} ; \quad U_{A1} = 0,05 \frac{\text{kg NH}_3}{\text{kg H}_2\text{O}}$$

i

$$p_{A2}^* = 30,3 \text{ kPa} ; \quad U_{A2} = 0,25 \frac{\text{kg NH}_3}{\text{kg H}_2\text{O}}.$$

Obliczając teraz stałe równowagi otrzymamy

$$K_{pU_1} = \frac{p_{A1}^*}{U_{A1}} = \frac{4,23}{0,05} = 84,6,$$

$$K_{pU_2} = \frac{p_{A2}^*}{U_{A2}} = \frac{30,3}{0,25} = 121,2.$$

Jak widać stała równowagi wcale nie jest stałą, a przyjmuje różne wartości dla różnych stężeń. Przyjmując ciśnienie całkowite  $P = 98,3$  kPa, obliczymy teraz stałe równowagi w układzie  $y_A$ ,  $x_A$ .

Korzystając z zależności podanych w tabelicy I. 2, otrzymamy

$$y_{A1}^* = \frac{p_{A1}^*}{P} = \frac{4,23}{98,3} = 0,043,$$

$$y_{A2}^* = \frac{30,3}{98,3} = 0,308,$$

i odpowiednio dla fazy ciekłej

$$x_{A1} = \frac{U_A M_B}{M_A + U_A M_B} = \frac{0,05 \cdot 18}{17 + 0,05 \cdot 18} = 0,0503,$$

$$x_{A2} = \frac{0,25 \cdot 18}{17 + 0,25 \cdot 18} = 0,209$$

a stała równowagi wyniesie:

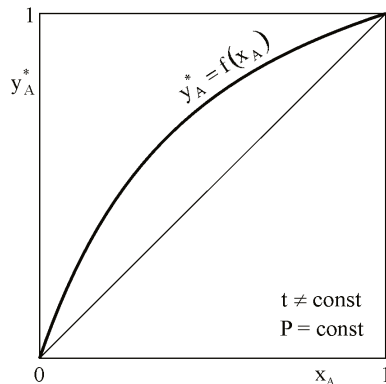
$$K_{y1} = \frac{y_{A1}^*}{x_{A1}} = \frac{0,043}{0,0503} = 0,855,$$

$$K_{y2} = \frac{y_{A2}^*}{x_{A2}} = \frac{0,308}{0,209} = 1,47.$$

Widzimy, że stałe równowagi mają różne wartości w zależności od użytego układu stężeń. W celu ułatwienia przeliczania wartości stałej równowagi podawanej w różnych układach stężeń, w tabelicy I.4 zamieszczono kilka odpowiednich wzorów przeliczeniowych.

Gdybyśmy w rozpatrywanym przykładzie oprócz stanów 1 i 2 obliczyli wartości  $K$  dla kilku innych stanów, otrzymalibyśmy zbiór wartości  $S_A$  i odpowiadających im wartości  $Z_A^*$ , co pozwoliłoby sporządzić wykres  $Z_A^* = f(S_A)$ . Otrzymana krzywa nosi nazwę linii równowagi.

Należy rozróżnić dwa przypadki równowagi gaz-ciecz. Pierwszy to tzw. równowaga destylacyjna, gdy temperatura układu jest niższa od temperatur krytycznych wszystkich składników. Przy opisie równowagi destylacyjnej korzysta się zazwyczaj ze stężeń wyrażonych udziałami molowymi  $x_A$  i  $y_A$  (rys. I. 1).



Rys. I. 1. Linia równowagi destylacyjnej

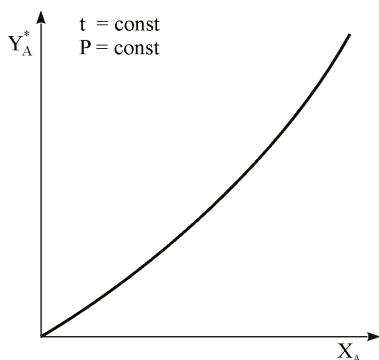
Tablica I. 4

Stale równowagi K w różnych układach steżeń

Wielkość	$K_{pC}$	$K_{px}$	$K_{yx}$	$K_{yX}$	$K_{wU}$
$K_{pC}$	-	$K_{px} \frac{x_A M_A + (1 - x_A) M_{ic}}{\rho}$	$K_{yx} \frac{p[x_A M_A + (1 - x_A) M_{ic}]}{\rho}$	$K_{yX} \frac{p x_A M_A + M_{ic}}{\rho}$	$K_{wU} \frac{p M_A M_{ig} (1 + U_A)}{M_A + W_A M_{ig}}$
$K_{px}$	$K_{pC} \frac{\rho + C_A (M_{ic} - M_A)}{M_{ic}}$	-	$K_{yx} \frac{p}{\rho}$	$K_{yX} \frac{p(1 + X_A)}{1 + Y_A}$	$K_{wU} \frac{p M_{ig} M_A + U_A M_{ic}}{M_{ic} M_A + W_A M_{ig}}$
$K_{yx}$	$K_{pC} \frac{\rho + C_A (M_{ic} - M_A)}{P M_{ic}}$	$K_{px} \frac{1}{p}$	-	$K_{yX} \frac{1 + X_A}{1 + Y_A}$	$K_{wU} \frac{M_{ig} M_A + U_A M_{ic}}{M_{ic} M_A + W_A M_{ig}}$
$K_{yX}$	$K_{pC} \frac{\rho - C_A M_A}{M_{ic} (P - p_A)}$	$K_{px} \frac{1 - x_A}{P - p_A}$	$K_{yx} \frac{1 - x_A}{1 - y_A}$	-	$K_{wU} \frac{M_{ig}}{M_{ic}}$
$K_{wU}$	$K_{pC} \frac{\rho - C_A M_A}{M_{ig} (P - p_A)}$	$K_{yx} \frac{1 - x_A}{P - p_A} \frac{M_{ic}}{M_{ig}}$	$K_{yX} \frac{1 - x_A}{1 - y_A} \frac{M_{ic}}{M_{ig}}$	$K_{yX} \frac{M_{ic}}{M_{ig}}$	-

Oznaczenia:  $M_{ig}$  – masa molowa inertyw w fazie gazowej, kg/kmol $M_{ic}$  – masa molowa inertyw w fazie ciekłej, kg/kmol $\rho$  – gęstość cieczy, kg/m<sup>3</sup>.

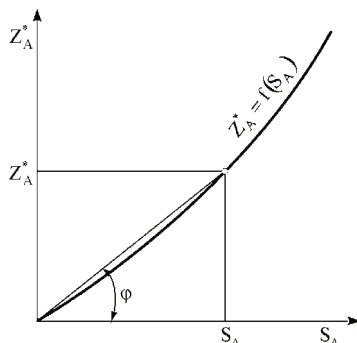
W przypadku drugim, równowagi absorpcyjnej – temperatura układu jest wyższa od temperatury krytycznej przynajmniej jednego składnika. W procesie absorpcji gazów w cieczy zwykle mamy do czynienia z układem dwufazowym, zawierającym poza gazem absorbowanym (składnikiem czynnym A) i ciekłym rozpuszczalnikiem, jeszcze składnik obojętny (inertny i), słabo rozpuszczalny w cieczy absorbującej. Jeśli można pominąć obecność gazu obojętnego w fazie ciekłej i obecność pary rozpuszczalnika w fazie gazowej, opis równowagi sprowadzi się do określenia zależności stężenia składnika A w gazie i cieczy. Wygodnie jest wtedy posłużyć się stosunkami molowymi ( $X_A$ ,  $Y_A$ ), a linia równowagi przyjmie postać jak na rys. I. 2.



Rys. I. 2. Linia równowagi absorpcyjnej

Zależnie od postaci użytych stężeń przebieg linii równowagi będzie inny, jakkolwiek jej charakter, dla danego układu, pozostanie podobny. Stałą równowagi dla dowolnego punktu (rys. I. 3) przedstawia zależność

$$K = \operatorname{tg}\varphi = \frac{Z_A^*}{S_A} \quad (\text{I-16})$$



Rys. I. 3. Linia równowagi i stała równowagi w układzie  $Z_A^*$ ,  $S_A$

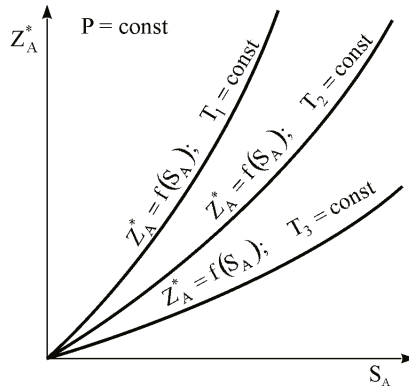


W rozpatrywanym przykładzie kontaktu powietrza z wodą amoniakalną, przy założonej temperaturze 20°C i ciśnieniu 98,3 kPa, stwierdziliśmy, że wartość stałej równowagi jest różna dla różnych stężeń. Gdybyśmy takie obliczenia przeprowadzili dla różnych temperatur i różnych ciśnień okazałoby się, że

$$K = f(T, P, S_A). \quad (\text{I-17})$$

Ponieważ jednak w praktyce prowadzone są procesy izobaryczne (stałe ciśnienie w aparacie przy pominięciu oporów przepływu), interesować nas będzie zazwyczaj stała równowagi przy  $P = \text{const}$  (rys. I. 4)

$$K = f(T, S_A). \quad (\text{I-18})$$



Rys. I. 4. Linie równowagi przy stałym ciśnieniu i różnych temperaturach  $T_1 > T_2 > T_3$

Jeśli stała równowagi nie zależy od stężenia to dla stałego ciśnienia obowiązuje zależność

$$(K)_p = f(T), \quad (\text{I-19})$$

lub

$$(K)_{p,T} = \text{const}. \quad (\text{I-20})$$

W takich przypadkach obowiązuje prawo Henry'ego, które mówi, że w stałej temperaturze rozpuszczalność gazów w rozpuszczalniku jest wprost proporcjonalna do ciśnienia cząstkowego gazu nad roztworem, bez względu na ciśnienie całkowite, co można zapisać jako

$$C_{Ac}^* = k p_A \text{ dla } T = \text{const}. \quad (\text{I-21})$$

Zależność (I-21) można przekształcić i zdefiniować prawo Henry'ego równaniem:

$$p_A^* = H' C_{Ac} \text{ dla } T = \text{const}. \quad (\text{I-22})$$

Wielkość  $H'$

$$H' = \frac{p_A^*}{C_{Ac}} = \text{const} \quad (\text{I-23})$$

nazywa się stałą Henry'ego.

Często prawo Henry'ego bywa zapisywane w postaci

$$p_A^* = Hx_A \quad (\text{I-24})$$

i wtedy stała Henry'ego ma wymiar ciśnienia, a jej wartość można znaleźć w różnych podręcznikach (p. [11] Tablice do obliczeń procesowych).

Jeśli w równowadze z cieczą znajduje się nie jeden gaz, ale mieszanina gazów, to prawo Henry'ego obowiązuje dla każdego ze składników oddzielnie. Prawo Henry'ego jest słuszne tylko dla tzw. układów doskonałych, dla małych stężeń, niezbyt niskiej temperatury oraz umiarkowanego ciśnienia.

Stała Henry'ego jest szczególną postacią stałej równowagi

$$(K_{p,x})_T = (H)_T = \text{const} \quad (\text{I-25})$$

a linia równowagi, w przypadku obowiązywania prawa Henry'ego, będzie linią prostą.

We wszystkich innych przypadkach, gdy  $K \neq \text{const}$ , linia równowagi jest krzywą o zmiennym pochyleniu  $m$

$$m = \frac{dZ_A^*}{dS_A}, \quad (\text{I-26})$$

którego wartość wyznaczamy na ogół zastępując różniczkę różnicami skończonymi

$$m = \frac{dZ_A^*}{dS_A} \approx \frac{\Delta Z_A^*}{\Delta S_A} = \frac{Z_{A_{II}}^* - Z_{A_I}^*}{S_{A_{II}} - S_{A_I}}. \quad (\text{I-27})$$

### I. 3. REGUŁA FAZ

Omawiając równowagę międzyfazową należy przytoczyć regułę faz Gibbsa, która została sformułowana w następujący sposób

$$S = I + 2 - F, \quad (\text{I-28})$$

gdzie  $S$  oznacza liczbę stopni swobody,  $F$  – liczbę faz, a  $I$  jest liczbą składników.

Fazą nazywamy wyodrębnioną część układu, oddzieloną od pozostałej jego części granicą międzyfazową, po przekroczeniu której następuje skokowa zmiana właściwości. Fazy nie należy mylić ze stanem skupienia, gdyż np. układ dwóch niemieszających się cieczy (olej-woda) jest układem dwufazowym.

Liczba stopni swobody oznacza liczbę parametrów (zmiennych niezależnych), które można dowolnie obrać, nie zmieniając liczby faz. Parametrami tymi są ciśnienie, temperatura i stężenie składników.

Ograniczając rozważania do układu gaz-ciecz ( $F = 2$ ), liczba stopni swobody będzie równa liczbie składników.

Np. dla układu jednoskładnikowego (woda-para wodna) liczba stopni wynosi 1, tzn. obierając ciśnienie jednoznacznie określona zostanie temperatura (ciśnienie atmosferyczne –  $t = 100^\circ\text{C}$ ).

Przy rozpatrywaniu układu wieloskładnikowego należy rozróżnić układy, w których występują składniki inercyjne „i” oraz gdy w obu fazach znajdują się tylko składniki aktywne A, B, C...

W typowym przykładzie absorpcji, gdy w obu fazach występują obok składników czynnych składniki inercyjne, liczba stopni swobody wyniesie I-2, gdyż do jednoznacznego określenia składu każdej z faz wystarczy podanie n-1 stężeń. Tak więc będzie można podać stężenia wszystkich składników czynnych  $S_A, S_B, S_C \dots$  np.  $X_A, X_B, X_C \dots$ , temperaturę i ciśnienie. Pozostałe parametry tzn. skład fazy gazowej:  $Y_A^*, Y_B^*, Y_C^* \dots$  wynikną z warunków równowagi. Oznacza to, że proces absorpcji, np. omówionego mycia wodnego, można prowadzić jako izobaryczny ( $P = \text{const}$ ) i izotermiczny ( $t = \text{const}$ ). Tak więc, w każdym przekroju skrubera będzie panować to samo ciśnienie np. 1 MPa (pomijając opory przepływu) i ta sama temperatura np.  $20^\circ\text{C}$ , a zmieniać się będzie skład gazu i cieczy.

W przypadku gdy brak czynników inercyjnych, a w obu fazach znajdują się tylko składniki czynne np. benzen – toluen lub alkohol – woda, do dyspozycji będziemy mieli tylko 1 stopień swobody. Zwykle zajmuje go ciśnienie i wtedy proces przebiegający przy  $P = \text{const}$  będzie procesem nieizotermicznym ( $t \neq \text{const}$ ), a w każdym przekroju kolumny rektyfikacyjnej będzie inne stężenie i inna temperatura (najwyższa u dołu kolumny, a najniższa na szczycie).

#### I. 4. RODZAJE DYFUZYJNEGO RUCHU MASY

Rozróżniamy dwa mechanizmy ruchu masy: dyfuzję i konwekcję (podobnie jak w przypadku ruchu ciepła – przewodzenie i konwekcję).

Dyfuzja jest procesem molekularnym zachodzącym w ośrodkach nieruchomych. Jeśli np. do naczynia z wodą wprowadzimy ostrożnie trochę alkoholu, to nastąpi powolne przemieszczanie się cząstek alkoholu ku miejscom o niższym stężeniu.

Podobnie będzie odbywać się przemieszczanie cząstek  $\text{NH}_3$  przez warstwę nieruchomego powietrza.

Jeśli zamieszcimy wodę z alkoholem, nastąpi bardzo szybkie przemieszczanie się cząstek alkoholu – będziemy mieli do czynienia z konwekcją tzn. z procesem, w którym składnik przemieszcza się wraz z czynnikiem mieszanym sztucznie lub też jest przenoszony przez wiry występujące podczas przepływu burzliwego.

W procesach rzeczywistych przy granicy faz pojawia się warstwa laminarna, w której konwekcja, w swej definicyjnej postaci zanika, a transport masy musi następować drogą dyfuzji.

Ten rzeczywisty proces, złożony z konwekcji i dyfuzji, nazywa się, podobnie jak w ruchu ciepła – wnikaniem. Wnikanie masy zachodzi zawsze w obrębie jednej fazy jako ruch masy od rdzenia do granicy międzyfazowej (zwierciadła) lub odwrotnie.

Transport masy między fazami, tzn. wnikanie od rdzenia jednej z faz do granicy faz, a następnie od tej granicy do rdzenia drugiej fazy, nazywa się przenikaniem masy.

Zarówno dyfuzja, wnikanie jak i przenikanie masy mogą odbywać się jako procesy ustalone, tzn. takie, gdy pole stężenia jest niezmiennie w czasie, bądź nieustalone, gdy pole stężenia zmienia się w trakcie procesu.

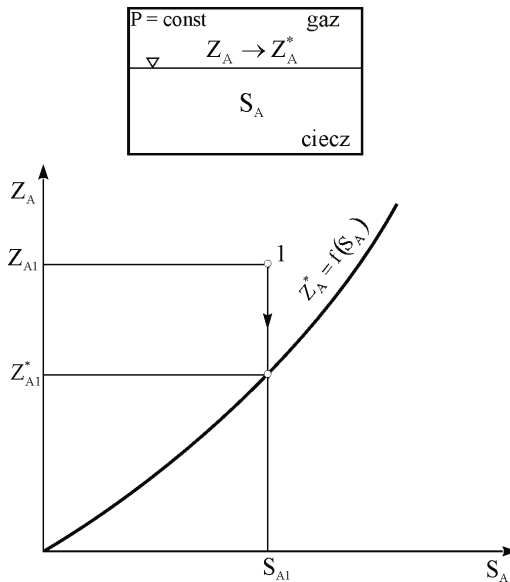
Istnieją cztery podstawowe układy dwufazowe, w których zachodzą procesy ruchu masy:

1. Gaz (para)-ciecz. Przykładem może być absorpcja w cieczy jednego składnika z mieszaniny gazów (odsiarczanie spalin) lub proces rektyfikacji dla układu para-ciecz.
2. Gaz-ciało stałe. Tu należy wymienić adsorpcję i suszenie, a więc usuwanie wilgoci z ciała stałego poprzez kontakt z gazem.
3. Ciecz-ciecz. Praktycznym procesem zachodzącym w tego typu układach jest ekstrakcja polegająca na kontaktowaniu dwóch niemieszających się cieczy i transporcie składnika z jednej fazy do drugiej.
4. Ciecz-ciało stałe. Przykładem jest ługowanie, polegające na oddzieleniu od ciała stałego jakiegoś składnika, który przechodzi do omywającej ciała stałe cieczy.

## II. ABSORPCJA

### II. 1. UKŁAD NIEZRÓWNOWAŻONY

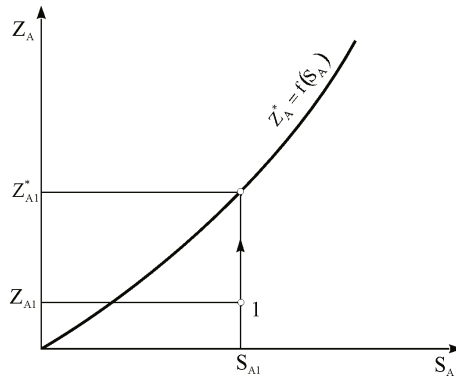
Rozpatrzmy przypadek, gdy nad zwierciadło cieczy o stężeniu jakiegoś składnika  $S_A$ , znajdującej się w bardzo dużym zbiorniku, wprowadzimy niewielką ilość gazu o stężeniu tego składnika  $Z_A$ . Stan ten przedstawia na rys. II. 1 punkt 1, określony stężeniami  $S_{A1}$  i  $Z_{A1}$ .



Rys. II. 1. Schemat procesu absorpcji

Narysowanie linii równowagi dla rozpatrywanego układu wskaże, że stężeniu cieczy  $S_{A1}$  odpowiada stężenie równowagowe  $Z_{A1}^*$ . Z rysunku wynika, że stan 1 jest różny od stanu równowagi, a  $Z_{A1} > Z_{A1}^*$ . Układ będzie dążyć do stanu równowagi, tzn. gaz będzie oddawał składnik A cieczy, która będzie go absorbować aż do osiągnięcia stanu równowagi. Proces taki nazywamy absorpcją.

Jeśli założymy, że początkowe stężenie składnika A w gazie będzie mniejsze od równowagowego –  $Z_{A1} < Z_{A1}^*$ , (rys. II. 2), to teraz gaz będzie wzbogacać się w składnik A, pobierając go od cieczy. Proces taki nazwiemy desorpcją.



Rys. II. 2. Schemat procesu desorpcji

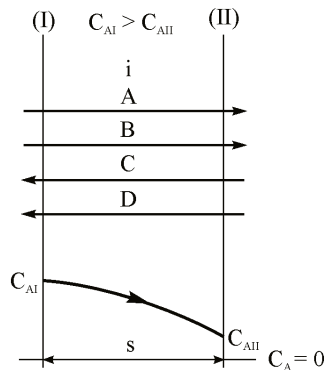
Przyjęcie bardzo dużej masy cieczy pozwoliło przyjąć, że stężenie składnika A w cieczy pozostaje przez cały czas stałe. W procesach rzeczywistych zazwyczaj zmieniają się stężenia w obu fazach.

Przedstawione rozumowanie dotyczyło tzw. statycznego ujęcia procesu i stwierdzenia, w jakim kierunku będzie przebiegał proces, tzn. czy będzie zachodzić absorpcja czy też desorpcja.

Układ będzie wykazywał tym większą dążność do osiągnięcia stanu równowagi, im bardziej wartość  $Z_A$  będzie różnić się od  $Z_A^*$ . Ujęcie kinetyczne procesu to rozpatrzenie szybkości jego przebiegu, a w szczególności zapewnienia takich warunków, aby dany proces zachodził z wymaganą szybkością.

## II. 2. DYFUZJA USTALONA W FAZIE GAZOWEJ

Weźmy pod uwagę nieruchomą warstwę gazu o grubości  $s$ , ograniczoną płaszczyznami I i II (rys. II. 3). Przez warstwę tę, na skutek różnicy stężeń, dyfunduje składnik A; w procesie ustalonym stężenia w przekrojach I i II są stałe.



Rys. II. 3. Schemat dyfuzji

Rozpatrując przypadek najbardziej ogólny można przyjąć, że oprócz składnika A dyfundują również inne składniki w tym samym kierunku, co składnik A lub w przeciwnym, oraz że znajduje się składnik lub składniki inertne, nie dyfundujące.

Masę składnika i strumień masy możemy wyrażać zarówno w kg jak i w kmol. W celu rozróżnienia użyjemy zapisu  $G_A$  kg lub  $G'_A$  kmol oraz  $\dot{G}_A \frac{\text{kg}}{\text{s}}$  i  $\dot{G}'_A \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$ , przy czym obowiązuje

$$G_A = G'_A M_A \quad (\text{II-1})$$

$$\text{i} \quad \dot{G}_A = \dot{G}'_A M_A. \quad (\text{II-2})$$

Odpowiednio gęstość strumienia masy będziemy oznaczać jako  $\dot{N}_A, \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$  i  $\dot{N}'_A, \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$  i tu obowiązuje

$$\dot{N}_A = \dot{N}'_A M_A. \quad (\text{II-3})$$

Przyjmując za Maxwellem, że opór dyfuzji w pewnym kierunku, przy dwóch składnikach, jest proporcjonalny do:

- liczby dyfundujących cząstek składnika A;
- liczby cząstek składnika B, przez który dyfunduje składnik A;
- różnicy wypadkowych prędkości cząstek obu gazów;
- grubości warstwy

oraz rozszerzając założenia Maxwella dla większej liczby składników, można wprowadzić związek

$$\dot{N}'_A = \frac{\delta'_{Am}}{s} \Delta\pi_A, \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] \quad (\text{II-4})$$

gdzie  $\delta'_{Am}$  jest dynamicznym współczynnikiem dyfuzji składnika A przez inne składniki, a  $\Delta\pi_A$  modulem napędowym procesu dyfuzji, będącym funkcją różnicy stężeń<sup>\*)</sup>.

---

<sup>\*)</sup> Równanie (II-4) jest podobne do równania określającego gęstość strumienia ciepła przewodzonego przez ścianę płaską  $\dot{q} = \frac{\lambda}{s} \Delta t$

Biorąc pod uwagę liczbę dyfundujących składników oraz kierunki dyfuzji można wyróżnić cztery przypadki:

- dyfuzja ekwimolarna (równomolowa) przeciwkierunkowa,
- dyfuzja jednego składnika przez drugi inertny,
- dyfuzja jednego składnika przez mieszaninę wielu składników inertnych,
- dyfuzja wieloskładnikowa przeciwkierunkowa.

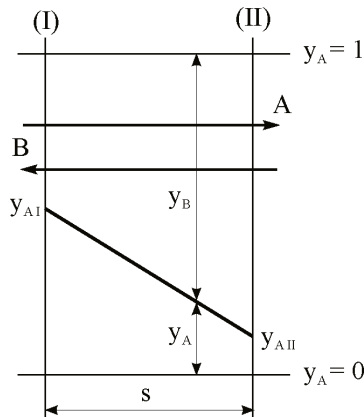
### II. 2.1. Dyfuzja ekwimolarna (równomolowa) przeciwkierunkowa

Jest to przypadek, gdy dyfuzji składnika A towarzyszy dyfuzja składnika B w przeciwnym kierunku, przy czym strumienie molowe obu dyfundujących składników są sobie równe. W tym przypadku równanie (II-4) przyjmuje postać

$$\dot{N}'_A = \frac{\delta'_{AB}}{s} (y_{AI} - y_{AII}), \quad (\text{II-5})$$

gdzie  $\delta'_{AB}$ ,  $\frac{\text{kmol}}{\text{m} \cdot \text{s}}$  jest dynamicznym współczynnikiem dyfuzji składnika A przez składnik B (tzw. binarnym współczynnikiem dyfuzji).

Podczas dyfuzji przeciwkierunkowej ekwimolarnej zmiana stężenia składnika A wzdłuż drogi dyfuzji jest liniowa (rys. II. 4).



Rys. II. 4. Schemat dyfuzji przeciwkierunkowej ekwimolarnej

Przypadek dyfuzji ekwimolarnej przeciwkierunkowej jest typowy dla procesów rektyfikacji.

Jeśli do wyrażenia stężeń użyjemy koncentracji oraz wprowadzimy tzw. kinematyczny współczynnik dyfuzji  $D_{AB}$ ,  $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ , otrzymamy



$$\dot{N}'_A = \frac{D_{AB}}{s} (C_{AI} - C_{AII}). \quad (\text{II-6})$$

Równanie (II-6) jest klasyczną postacią równania Ficka.

## II. 2.2. Dyfuzja jednego składnika przez drugi inertny

Przypadek ten występuje, gdy składnik czynny A jest absorbowany, a drugi składnik nie bierze udziału w procesie i jest składnikiem inertnym „i”.

Gęstość strumienia dyfundującej masy jest teraz opisana równaniem

$$\dot{N}'_A = \frac{\delta'_{Ai}}{s} \frac{y_{AI} - y_{AII}}{y_{im}}, \quad (\text{II-7})$$

gdzie  $\delta'_{Ai}$  jest binarnym współczynnikiem dyfuzji składnika dyfundującego A przez składnik drugi inertny „i”.  $y_{im}$  oznacza średnie stężenie składnika inertnego (rys. II. 5) obliczone jako średnia logarytmiczna<sup>\*)</sup>

$$y_{im} = \frac{y_{iII} - y_{iI}}{\ln \frac{y_{iII}}{y_{iI}}}. \quad (\text{II-8})$$

Wstawiając (II-8) do (II-7) i pamiętając, że

$$y_A = 1 - y_i, \quad (\text{II-9})$$

otrzymamy

$$\dot{N}'_A = \frac{\delta'_{Ai}}{s} \frac{(1 - y_{iI}) - (1 - y_{iII})}{\ln \frac{y_{iII}}{y_{iI}}}, \quad (\text{II-10})$$

co daje

$$\dot{N}'_A = \frac{\delta'_{Ai}}{s} \ln \frac{y_{iII}}{y_{iI}}. \quad (\text{II-11})$$

Oba równania (II-7) i (II-11), identyczne w swej treści, są równie często stosowane.

<sup>\*)</sup> zgodnie z właściwościami średniej logarytmicznej, można ją zastąpić średnią arytmetyczną w przypadku gdy  $\frac{y_{iII}}{y_{iI}} < 2$

W przypadku dyfuzji jednego składnika przez drugi inerty, stężenie wzdłuż warstwy zmienia się krzywoliniowo, co wynika z różniczkowej postaci równania (II-7)

$$\dot{N}'_A = -\delta'_{Ai} \frac{dy_A}{y_i ds} \quad (\text{II-12})$$

Pamiętając o (II-9), otrzymamy

$$-\frac{dy_A}{y_i} = \frac{dy_i}{y_i} = \frac{\dot{N}'_A}{\delta'_{Ai}} ds, \quad (\text{II-13})$$

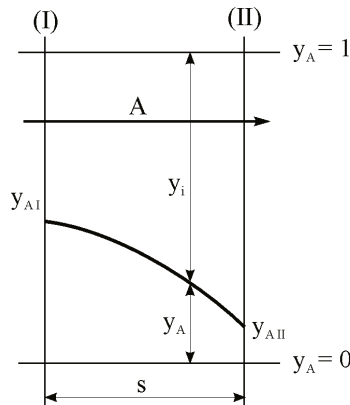
Teraz, całkując od  $s = 0$  do  $s_x$  oraz od  $y_{iI}$  do  $y_i$ , przy stałych  $\dot{N}'_A$  i  $\delta'_{Ai}$  otrzymamy

$$\ln \frac{y_i}{y_{iI}} = \frac{\dot{N}'_A}{\delta'_{Ai}} s_x \quad (\text{II-14})$$

i

$$y_i = y_{iI} e^{(\dot{N}'_A / \delta'_{Ai}) s_x} \quad (\text{II-15})$$

Tak więc stężenie  $y_i$ , a w związku z tym i stężenie  $y_A$ , zmieniają się krzywoliniowo (rys. II. 5).



Rys. II. 5. Schemat dyfuzji jednego składnika przez drugi inerty

Porównując przypadek dyfuzji ekwimolarnej przeciwkierunkowej (równanie (II-5)) z przypadkiem dyfuzji przez składnik inerty (równanie (II-7)), stwierdzamy, że różnią się one tylko postacią modułu napędowego  $\Delta\pi_A$ . W pierwszym przypadku wynosi on  $\Delta\pi_A = y_{AI} - y_{AII} = \Delta y_A$ , a w drugim

$$\Delta\pi_A = \frac{y_{AI} - y_{AII}}{y_{im}} = \frac{\Delta y_A}{y_{im}}. \text{ Ponieważ zawsze } y_{im} < 1, \text{ to przy takiej samej róż-}$$

nicy stężeń składnika dyfundującego  $\Delta y_A$ , gęstość strumienia dyfundującej masy tego składnika  $\dot{N}'_A$ , w przypadku dyfuzji przez inert, wypadnie większa, gdyż nie pojawia się hamujący wpływ dyfundującego w przeciwną stronę składnika B.

Warto również zauważyć, że dla mieszanin bardzo rozcieńczonych (bardzo niskie stężenie składnika A)  $y_{iI} \approx y_{iII} \approx y_{im} \approx 1$  i oba równania ((II-5) i (II-7)) stają się identyczne.

### II. 2.3. Dyfuzja jednego składnika przez mieszaninę wielu składników inertnych

Jest to najczęstszy w praktyce przypadek, gdy pośród kilku składników mieszaniny tylko jeden jest czynny i jest absorbowany lub desorbowany.

Przypadek ten traktujemy identycznie jak dyfuzję jednego składnika przez drugi inertny z tą różnicą, że zamiast binarnego współczynnika dyfuzji  $\delta'_{Ai}$  pojawi się zastępczy współczynnik dyfuzji składnika A przez mieszaninę składników inertnych  $\delta'_{AM}$ , obliczony z uwzględnieniem stężeń poszczególnych składników oraz binarnych współczynników dyfuzji.

Gęstość strumienia dyfundującej masy składnika A opisana jest zatem równaniami

$$\dot{N}'_A = \frac{\delta'_{AM}}{s} \frac{y_{AI} - y_{AII}}{y_{im}} \quad (\text{II-16})$$

lub alternatywnie

$$\dot{N}'_A = \frac{\delta'_{AM}}{s} \ln \frac{y_{iII}}{y_{iI}} \quad (\text{II-17})$$

W równaniach tych  $y_i$  oznacza sumę stężeń wszystkich składników inertnych

$$y_i = y_B + y_C + \dots + y_N = 1 - y_A, \quad (\text{II-18})$$

a  $y_{im}$  jest średnią logarymiczną wartości

$$y_{iI} = 1 - y_{AI} \quad \text{oraz} \quad y_{iII} = 1 - y_{AII}.$$

Dynamiczny współczynnik dyfuzji oblicza się z zależności

$$\delta'_{AM} = \frac{1 - y_A}{\frac{y_B}{\delta'_{AB}} + \frac{y_C}{\delta'_{AC}} + \dots + \frac{y_N}{\delta'_{AN}}}. \quad (\text{II-19})$$

Rozkład stężeń na drodze dyfuzji będzie przedstawiać się analogicznie jak w przypadku poprzednim – dyfuzji jednego składnika przez drugi składnik inertyjny.

## II. 2.4. Dyfuzja wieloskładnikowa przeciwkierunkowa

W niektórych przypadkach dyfunduje nie jeden składnik, ale dwa lub więcej w jednym kierunku lub też w różnych kierunkach, tak jak pokazano na rys. II. 3. Sytuacja taka jest bardzo trudna do opisu, a wiele sposobów rozwiązania tego problemu, dla różnych przypadków, można znaleźć w literaturze.

W sposób formalny, gęstość strumienia masy dyfundującego składnika A można opisać podobnie jak w przypadkach poprzednich

$$\dot{N}'_A = \frac{\delta'_{AM}}{s} \frac{y_{AI} - y_{AII}}{\dot{y}'_{fm}}, \quad (\text{II-20})$$

gdzie  $\dot{y}'_{fm}$  jest średnią logarymiczną wartości tzw. przeciwstężeń warstwy, obliczanych z uwzględnieniem stosunków gęstości strumieni masy dyfundujących składników

$$\frac{\dot{N}'_B}{\dot{N}'_A}, \frac{\dot{N}'_C}{\dot{N}'_A}, \dots, \frac{\dot{N}'_N}{\dot{N}'_A}.$$

## II. 2.5. Strumień dyfundującej masy

W dotychczasowych rozważaniach operowaliśmy pojęciem gęstości strumienia dyfundującej masy  $\dot{N}'_A$ ,  $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$ . Jeśli wartość tę pomnożymy przez

powierzchnię przekroju warstwy, przez którą odbywa się dyfuzja, otrzymamy strumień dyfundującej masy danego składnika

$$\dot{G}'_A = \dot{N}'_A F, \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] \quad (\text{II-21})$$

lub po pomnożeniu przez masę molową

$$\dot{G}'_A = \dot{G}'_A M_A, \left[ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right]. \quad (\text{II-22})$$

W tab. II. 1 zestawiono równania opisujące strumień dyfundującej masy  $\dot{G}'_A$  dla różnych przypadków dyfuzji, zarówno w postaci różniczkowej jak i całkowanej.

Tablica II. 1

Strumień dyfundującej masy składnika A

Lp.	Rodzaj dyfuzji	W postaci różniczkowej	W postaci scałkowanej
1	Dyfuzja przeciwkierunkowa ekwimolarna	$\dot{G}'_A = -\delta'_{AB} F \frac{dy_A}{ds}$	$\dot{G}'_A = \frac{\delta'_{AB}}{s} F (y_{AI} - y_{AII})$
2	Dyfuzja jednego składnika przez drugi inertywny	$\dot{G}'_A = -\delta'_{Ai} F \frac{dy_A}{y_i ds}$	$\dot{G}'_A = \frac{\delta'_{Ai}}{s} F \left( \ln \frac{y_{iII}}{y_{iI}} \right)$ $\dot{G}'_A = \frac{\delta'_{Ai}}{s} F \left( \frac{y_{AI} - y_{AII}}{y_{im}} \right)$
3	Dyfuzja jednego składnika przez mieszaninę inertywną	$\dot{G}'_A = -\delta'_{AM} F \frac{dy_A}{y_i ds}$	$\dot{G}'_A = \frac{\delta'_{AM}}{s} F \left( \ln \frac{y_{iII}}{y_{iI}} \right)$ $\dot{G}'_A = \frac{\delta'_{AM}}{s} F \left( \frac{y_{AI} - y_{AII}}{y_{im}} \right)$
4	Dyfuzja wieloskładnikowa różnokierunkowa	$\dot{G}'_A = -\delta'_{AM} F \frac{dy_A}{y_f ds}$	$\dot{G}'_A = \frac{\delta'_{AM}}{s} F \left( \frac{y_{AI} - y_{AII}}{y_{fm}} \right)$

Analizując równania w tablicy II. 1 można zauważyć, że we wszystkich przypadkach strumień dyfundującej masy jest odwrotnie proporcjonalny do grubości warstwy i wprost proporcjonalny do współczynnika dyfuzji, powierzchni przekroju poprzecznego i, będącego funkcją różnicy stężeń, modułu napędowego  $\Delta\pi_A$ , przyjmującego różną postać w różnych przypadkach.

Z tablicy widać również, że przypadki 2 i 3 różnią się jedynie współczynnikiem dyfuzji, który w przypadku 2 jest współczynnikiem binarnym pary składników A – i, a w przypadku 3, zastępczym współczynnikiem, zależnym od stężeń i współczynników binarnych składników tworzących mieszaninę, zgodnie z równaniem (II-19). Tak więc, pomijając trudny przypadek dyfuzji wieloskładnikowej różnokierunkowej, w dalszych rozważaniach będziemy rozpatrywać dwa przypadki dyfuzji, a mianowicie dyfuzję ekwimolarną przeciwkierunkową i dyfuzję przez warstwę inertywną.

### II. 3. DYFUZJA W FAZIE CIEKŁEJ

Przy opisie dyfuzji w fazie ciekłej przyjmuje się, że możliwe jest przyjęcie założeń Maxwella i powtórzenie rozumowania jak dla gazów.

Trudności związane z niemożliwością przyjęcia dla cieczy stałości całkowitej koncentracji  $C = \sum_{n=A}^{n=N} C_n = \frac{P}{RT}$  wzdłuż drogi dyfuzji, pokonuje się, przyjmując wartość średnią koncentracji  $C_{sr}$  i traktując ją jako stałą. Takie postępowanie

prowadzi do przyjęcia istnienia pełnej analogii ruchu masy podczas dyfuzji w obu fazach.

Jeśli zatem np. dla dyfuzji przez inert otrzymaliśmy dla fazy gazowej równanie (II-7)

$$\dot{N}'_A = \frac{\delta'_{Ai}}{s} \frac{\Delta y_A}{y_{im}},$$

to stosując analogię, dla tego samego przypadku dyfuzji w fazie ciekłej, napiszemy

$$\dot{N}'_A = \frac{\delta'_{Ai}}{s} \frac{\Delta x_A}{x_{im}}. \quad (\text{II-23})$$

Przy czym  $\delta'_{Ai}$  oznacza teraz dynamiczny współczynnik dyfuzji składnika A przez składnik inertny w fazie ciekłej.

Tak więc dyfuzję w fazie ciekłej będziemy opisywać zależnościami podanymi dla fazy gazowej, zastępując symbole:

$$dy_A, y_{AI}, y_{AII}, y_{iI}, y_{iII}, y_{im}, y_{fm}$$

symbolami:

$$dx_A, x_{AI}, x_{AII}, x_{iI}, x_{iII}, x_{im}, x_{fm}.$$

## II. 4. UOGÓLNIENIE RUCHU MASY PRZEZ DYFUZJĘ

Analizując omówione przypadki dyfuzji w fazie gazowej i rozszerzając je, przez analogię, na dyfuzję w fazie ciekłej, strumień dyfundującej masy dla wszystkich przypadków możemy napisać w postaci

$$\dot{G}'_A = \frac{\delta'_A}{s} F \Delta \pi_A, \left[ \frac{\text{kmol}}{s} \right] \quad (\text{II-24})$$

lub alternatywnie

$$\dot{G}'_A = \frac{\delta'_A}{s} F \Delta \pi_A, \left[ \frac{\text{kg}}{s} \right]. \quad (\text{II-25})$$

Bezwymiarową wielkość  $\Delta \pi_A$ , będącą jedynie funkcją stężeń, nazywamy modułem napędowym<sup>\*)</sup>.

W poprzednich rozważaniach używaliśmy współczynników dyfuzji oznaczanych:  $\delta'_{AB}$ ,  $\delta'_{Ai}$  lub  $\delta'_{AM}$ , aby wyraźnie zaznaczyć, jaki przypadek rozpatrujemy. W równaniach (II-24) i (II-25) wprowadziliśmy ogólny zapis  $\delta'_A$  (lub

<sup>\*)</sup> Moduł napędowy  $\Delta \pi_A$ , występujący w równaniach (II-24) i (II-25) odgrywa podobną rolę do różnicy temperatury  $\Delta t$  w procesach przewodzenia ciepła

$\delta_A$ ) i odtąd, we wszystkich rozważaniach ogólnych, będziemy używać tego zapisu, pamiętając, że w konkretnych przypadkach oznaczać on będzie bądź binarny współczynnik dyfuzji składnika A przez inny składnik (B lub „i”), bądź zastępczy współczynnik dla dyfuzji składnika A przez mieszaninę.

Moduł napędowy  $\Delta\pi_A$  przyjmuje różną postać w zależności od przypadku dyfuzji i sposobu wyrażenia stężeń, np. dla dyfuzji w obecności inerty

$$\Delta\pi_A = \frac{\Delta y_A}{y_{im}} = \frac{\Delta p_A}{p_{im}} = \frac{\Delta C_A}{C_{im}}. \quad (\text{II-26})$$

Różne postacie modułu napędowego, dla różnych przypadków, podano w tabelicy II.2. Posługiwanie się ogólnymi postaciami równań (II-24) i (II-25) z jednej strony upraszcza znacznie zapis i wszystkie rozważania, a z drugiej upodabnia opis procesu dyfuzji do opisu przewodzenia ciepła.

**Tablica II. 2**

Różne postacie modułu napędowego

Faza gazowa
1. Dyfuzja przeciwkierunkowa, ekwimolarna
$\Delta\pi_{Ag} = \Delta y_A = \frac{\Delta C_A}{C} = \frac{\Delta p_A}{P}$
2 i 3. Dyfuzja jednego składnika przez inne składniki inertne
$\Delta\pi_{Ag} = \frac{\Delta y_A}{y_{im}} = \frac{\Delta C_A}{C_{im}} = \frac{\Delta p_A}{p_{im}} = \frac{\Delta y_A}{(1 + Y_A)_m} = \frac{\Delta W_A}{(m^* + W_A)_m}$
$\Delta\pi_{Ag} = \ln \frac{y_{iIII}}{y_{iI}} = \ln \frac{C_{iIII}}{C_{iI}} = \ln \frac{p_{iIII}}{p_{iI}} = \ln \frac{1 + Y_{AI}}{1 + Y_{AII}} = \ln \frac{m^* + W_{AI}}{m^* + W_{AII}}$
gdzie $m^* = \frac{M_A}{M_i}$
Faza ciepla
1. Dyfuzja przeciwkierunkowa, ekwimolarna
$\Delta\pi_{Ac} = \Delta x_A = \frac{\Delta C_A}{C}$
2 i 3. Dyfuzja jednego składnika przez inne składniki inertne
$\Delta\pi_{Ac} = \frac{\Delta x_A}{x_{im}} = \frac{\Delta C_A}{C_{im}} = \frac{\Delta X_A}{(1 + X_A)_m} = \frac{\Delta U_A}{(m^* + U_A)_m}$
$\Delta\pi_{Ac} = \ln \frac{x_{iIII}}{x_{iI}} = \ln \frac{C_{iIII}}{C_{iI}} = \ln \frac{1 + X_{AI}}{1 + X_{AII}} = \ln \frac{m^* + U_{AI}}{m^* + U_{AII}}$
gdzie $m^* = \frac{M_A}{M_i}$

## II. 5. WSPÓŁCZYNNIK DYFUZJI

Definicja dynamicznego współczynnika dyfuzji wynika z równania (II-24).  
Jeśli w równaniu

$$\dot{G}'_A = \frac{\delta'_A}{s} F \Delta \pi_A,$$

wstawimy  $F = 1 \text{ m}^2$ ,  $s = 1 \text{ m}$ ,  $\Delta \pi_A = 1$ , to otrzymamy

$$\dot{G}'_A = \delta'_A,$$

a więc dynamiczny współczynnik dyfuzji wskazuje, ile masy składnika A dyfunduje w jednostce czasu, przekrojem jednostkowym przez warstwę innych składników o jednostkowej grubości, przy module napędowym  $\Delta \pi_A = 1$ .

Wynika z tego, że wymiarem  $\delta'_A$  jest  $\frac{\text{kmol}}{\text{m} \cdot \text{s}}$ .

Jeśli alternatywnie skorzystamy z równania (II-25)

$$\dot{G}_A = \frac{\delta_A}{s} F \Delta \pi_A,$$

zdefiniujemy dynamiczny współczynnik dyfuzji o wymiarze  $\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$ .

W klasycznym równaniu Ficka (II-6)

$$\dot{N}'_A = \frac{D_{AB}}{s} (C_{AI} - C_{AII}),$$

pojawił się tzw. kinematyczny współczynnik dyfuzji  $D_{AB}$ ,  $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ .

Współczynniki dynamiczny i kinematyczny związane są zależnościami

$$\delta'_A = D_A C; \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m} \cdot \text{s}} \right] \quad (\text{II-27})$$

lub

$$\delta_A = D_A C M_A; \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \right], \quad (\text{II-28})$$

gdzie C jest koncentracją całkowitą.



Nazwy kinematyczny lub dynamiczny współczynnik dyfuzji wprowadzono przez analogię do nazw współczynników lepkości, kinematycznego  $\nu$ ,  $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$  oraz

dynamicznego  $\eta$ ,  $\text{Pa} \cdot \text{s} = \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$ .

Warto wiedzieć, że obowiązuje

$$D_{AB} = D_{BA}, \quad (\text{II-29})$$

tzn., że wartość binarnego współczynnika dyfuzji określona jest naturą pewnej pary składników, a nie zależy od tego, który z nich dyfunduje.

Z ostatniej równości wynika, że

$$D_{ABC} = D_{BAC}, \quad (\text{II-30})$$

a zatem 
$$\delta'_{AB} = \delta'_{BA}. \quad (\text{II-31})$$

Natomiast 
$$\delta_{AB} \neq \delta_{BA}, \quad (\text{II-32})$$

gdyż 
$$\delta_{AB} = \delta'_{AB} M_A, \quad (\text{II-33})$$

a 
$$\delta_{BA} = \delta'_{BA} M_B. \quad (\text{II-34})$$

Do obliczeń praktycznych mogą być używane oba współczynniki. Pewną niedogodnością  $D_A$  jest to, że tylko w przypadku dyfuzji ekwimolarnej przeciwkierunkowej i przy użyciu koncentracji daje on prostą postać równania na strumień dyfundującej masy

$$\dot{G}'_A = \frac{D_A}{s} F(C_{AI} - C_{II}), \quad (\text{II-35})$$

a we wszystkich innych przypadkach zapis równania komplikuje się ze względu na konieczność stosowania odpowiednich przeliczników. Natomiast przy użyciu dynamicznego współczynnika  $\delta'_A$  lub  $\delta_A$  i jednocześnie modułu napędowego  $\Delta\pi_A$ , który może przybierać różne postacie, równania dla różnych przypadków pozostają niezmienione i dlatego w dalszych rozważaniach będziemy raczej posługiwać się współczynnikami  $\delta'_A$  i  $\delta_A$ .

Wartości współczynników  $D_A$ ,  $\delta'_A$  i  $\delta_A$  dla różnych czynników podano w „Tablicach do obliczeń procesowych” [11]. Literatura podaje również zależności pozwalające obliczyć kinematyczny współczynnik dyfuzji na podstawie znajomości innych parametrów.

Wartość współczynnika dyfuzji zależy od temperatury. Odpowiedniego przeliczenia można dokonać na podstawie zależności

$$(\delta'_{AB})_T = (\delta'_{AB})_0 \sqrt{\frac{T}{T_0}}, \quad (\text{II-36})$$

a dla cieczy

$$(D_{AB})_T = (D_{AB})_0 \frac{T}{T_0} \frac{\eta_0}{\eta_T}, \quad (\text{II-37})$$

gdzie  $\eta$  jest dynamicznym współczynnikiem lepkości odpowiednio w temperaturze  $T$  i  $T_0$ .

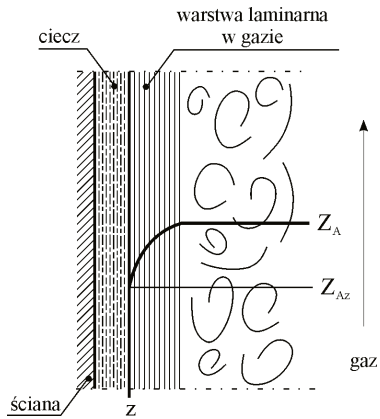
## II. 6. WNIKANIE MASY

### II. 6. 1. Definicje i modele

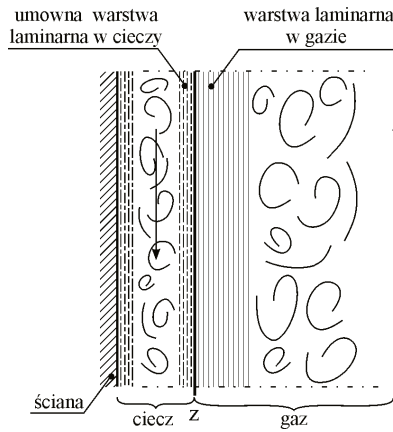
Ten rodzaj transportu masy jest bardzo podobny do konwekcji i wnikania ciepła. W ruchu ciepła interesował nas transport ciepła od rdzenia czynnika do ściany lub odwrotnie, tu interesuje nas transport masy od rdzenia czynnika do powierzchni międzyfazowej (granicy faz), którą będziemy nazywać zwierciadłem i oznaczać literą „z”, lub w kierunku odwrotnym, od zwierciadła do rdzenia fazy. Tak jak przy wnikaniu ciepła przyjmowaliśmy, że przy ścianie zawsze wystąpi cienka warstwa laminarna, w której konwekcja, w swej definicyjnej postaci, zanika, a odbywa się jedynie przewodzenie ciepła, tak i przy transporcie masy przyjmiemy, zgodnie z teorią warstwy granicznej zaproponowaną przez Whitmana, że przy zwierciadle istnieje warstwa laminarna, w której transport masy następuje wskutek dyfuzji. Takie przyjęcie prowadzi do modelu, w którym płyn składa się z dwóch obszarów, rdzenia w którym składnik jest przenoszony razem z prądami konwekcyjnymi, a stężenia są wyrównane i stężenie składnika A wynosi  $Z_A$  oraz warstwy laminarnej przy zwierciadle, w której konwekcja zanika, a zachodzi tylko dyfuzja i w warstwie tej istnieje różnica stężeń między stężeniem w rdzeniu  $Z_A$  i na zwierciadle  $Z_{AZ}$ . Tak więc będziemy przyjmować, że cały opór wnikania masy jest skupiony w warstwie laminarnej.

Jeśli wyobrazimy sobie ciecz spływającą po ścianie pionowej i absorbującą składnik A z gazu płynącego obok, to będziemy mieli do czynienia z sytuacją pokazaną na rys. II. 6, i można sobie łatwo wyobrazić, że kontaktujący się ze spływającą cieczą gaz wyhamuje swą prędkość i utworzy się warstwa laminarna.

Jeśli rozpatrywać wnikanie masy w fazie ciekłej, to brak jest podstaw do twierdzenia, że przy zwierciadle ciecz kontaktująca się z gazem również wytworzy warstwę laminarną. Mimo to będziemy przyjmowali za Whitmanem, że po stronie cieczy też istnieje taka umowna warstwa laminarna, w której skupiony jest cały opór wnikania w fazie ciekłej. Prowadzi to do modelu dwóch warstw granicznych, rys. II. 7.



Rys. II. 6. Model wnikanía masy w fazie gazowej



Rys. II. 7. Model dwóch warstw granicznych

Wnikanie masy, które zawsze zachodzi w obrębie jednej fazy, od jej rdzenia do zwierciadła lub odwrotnie, będziemy wyrażać równaniami

$$\dot{G}'_A = \beta'_A F \Delta \pi_A, \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] \quad (\text{II-38})$$

lub

$$\dot{G}_A = \beta_A F \Delta \pi_A, \left[ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right], \quad (\text{II-39})$$

w których  $\beta'_A$  i  $\beta_A$  oznaczają współczynniki wnikanía masy<sup>\*)</sup>.

<sup>\*)</sup> Równania (II-38) i (II-39) są bardzo podobne do równania Newtona opisującego wnikanie ciepła  $\dot{Q} = \alpha F \Delta t$

Jeśli przyjmiemy, że  $F = 1 \text{ m}^2$  i  $\Delta\pi_A = 1$  to otrzymamy, że

$$\dot{G}'_A = \beta'_A \quad (\text{II-40})$$

i

$$\dot{G}_A = \beta_A \quad (\text{II-41})$$

Współczynnik wnikania masy podaje, ile masy składnika A wnika w jednostce czasu od rdzenia fazy do jednostki powierzchni międzyfazowej (lub odwrotnie), przy module napędowym  $\Delta\pi_A = 1$ . Wymiarem  $\beta'_A$  jest  $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$ , a  $\beta_A = \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$ .

Wielkość powierzchni międzyfazowej jest czasem trudna do określenia, może ją stanowić np. zraszana powierzchnia bardzo nieregularnych elementów lub powierzchnia pęcherzy gazowych przy barbotażu. W takich przypadkach bywa stosowany tzw. objętościowy współczynnik wnikania masy  $\beta_{Av}$ . Równania definicyjne przyjmują wtedy postać

$$\dot{G}'_A = \beta'_{Av} V \Delta\pi_A, \quad (\text{II-42})$$

$$\dot{G}_A = \beta_{Av} V \Delta\pi_A, \quad (\text{II-43})$$

w których  $V$  oznacza określoną objętość (wypełnienia, aparatu), a współczynnik wnikania przyjmuje wymiary  $\beta'_{Av}$ ,  $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$  i  $\beta_{Av}$ ,  $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}}$ .

Proces wnikania opisany równaniem (II-38)

$$\dot{G}'_A = \beta'_A F \Delta\pi_A$$

możemy, po przyjęciu za Whitmanem, że cały opór wnikania skupiony jest w rzeczywistej, w przypadku gazu, lub umownej w przypadku cieczy, warstwie granicznej, zastąpić równoważnym procesem dyfuzji przez tę warstwę o grubości  $s_e$  i wyrazić równaniem

$$\dot{G}'_A = \frac{\delta'_A}{s_e} F \Delta\pi_A, \quad (\text{II-44})$$

co prowadzi do zależności

$$\beta'_A = \frac{\delta'_A}{s_e} \quad (\text{II-45})$$

Rozpatrując procesy dyfuzji ustaliliśmy, że moduł napędowy  $\Delta\pi_A$  przybiera różną postać w zależności od przypadku i rodzaju użytych stężeń (p. tablica

II.2). Jeśli te same zasady zastosujemy do dyfuzji w warstwie granicznej, to wyniknie z tego, że dla wnikania masy należy użyć takiego samego modułu napędowego jak i dla odpowiedniego przypadku dyfuzji. Tak więc wszystkie przypadki wnikania będziemy opisywać równaniem (II-38)

$$\dot{G}'_A = \beta'_A F \Delta \pi_A, \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right]$$

ewentualnie, pamiętając że

$$\dot{G}_A = \dot{G}'_A M_A$$

$$i \quad \beta_A = \beta'_A M_A, \quad (\text{II-46})$$

równaniem (II-39)

$$\dot{G}_A = \beta_A F \Delta \pi_A, \left[ \frac{\text{kg}}{\text{s}} \right].$$

W równaniach (II-38) i (II-39) będziemy dobierać, odpowiednią do rodzaju dyfuzji w warstwie granicznej i sposobu wyrażenia stężeń, postać modułu napędowego  $\Delta \pi_A$ .

Warto zauważyć, że w odróżnieniu do wnikania ciepła, gdzie praktycznie powszechnie stosowany jest opis z użyciem współczynnika wnikania ciepła  $\alpha$ ,  $W/(m^2 K)$  i różnicy temperatury  $\Delta t$ , to w przypadku wnikania masy bywają stosowane różne sposoby wyrażania siły napędowej, np. częstym zapisem jest

$$\dot{G}'_A = k_g F \Delta p_A, \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{s}} \right] \quad (\text{II-47})$$

a współczynnik wnikania masy  $k_g$  ma wtedy wymiar  $\frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}}$ .

Istnieją również różne inne modele samego procesu wnikania. Niedogodności i umowności przyjęcia zastępczej laminarnej warstwy granicznej po stronie cieczy, próbuje zaradzić teoria penetracji (Higbie, Daunkwerts). Według tej teorii powierzchnię międzyfazową tworzą elementy, z których każdy, przez pewien czas, kontaktuje się z gazem i wtedy bierze udział w wymianie masy, po czym penetruje w głąb cieczy. W przypadku przepływu burzliwego bez wątpienia ten mechanizm jest bardziej prawdopodobny, natomiast staje się trudny do zaakceptowania dla przepływu uwarstwionego. Próbą pogodzenia różnych ujęć jest koncepcja Toora i Marchello, którzy sugerują, że teorie Whitmana i penetracji nie są przeciwstawnymi sobie koncepcjami, a raczej sytuacjami granicznymi pewnego ogólnego przypadku.

Należy podkreślić, że w przypadku zastosowań praktycznych, każda z teorii musi być uzupełniona uzyskanymi doświadczalnie danymi. Tak więc staje się obojętne czy na podstawie eksperymentów wnioskujemy o umownym czasie obecności porcji cieczy przy zwierciadle, czy o umownej grubości warstwy laminarnej.

## II. 6.2. Przypadki wnikania masy

Ruch czynnika, a raczej warunki hydrodynamiczne, decydują o tworzeniu się prądów konwekcyjnych i wpływają na grubość rzeczywistej warstwy laminarnej. Tak więc przypadki wnikania masy systematyzujemy, podobnie jak przypadki wnikania ciepła, w zależności od rodzaju przepływu.

I tak, podstawowym podziałem jest podział na przepływy wymuszone i niewymuszone. Przy przepływie wymuszonym prędkość jest zmienną niezależną i wynika ze strumienia i przekroju. Przy przepływie niewymuszonym prędkość staje się zmienną zależną i ustala się w zależności od warunków, w jakich zachodzi przepływ. Tak więc systematyka przypadków wnikania masy przedstawia się następująco:

I. Wnikanie masy przy przepływie wymuszonym:

- burzliwym,
- uwarstwionym.

II. Wnikanie masy przy przepływie niewymuszonym:

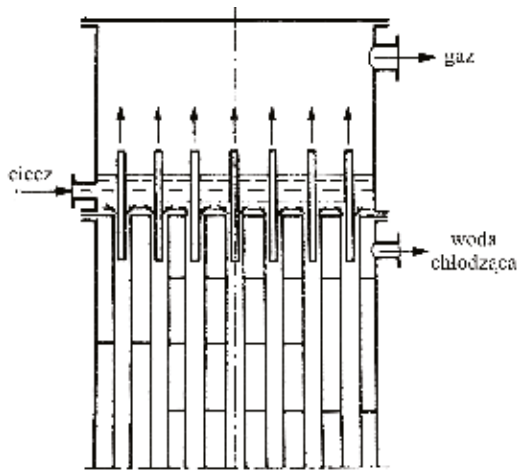
- spływie grawitacyjnym cieczy po powierzchni,
- przepływie swobodnym (konwekcja naturalna),
- barbotażu,
- spadaniu kropeł.

Do opisu wnikania masy, podobnie jak w przypadku wnikania ciepła, dochodzi się dwiema drogami, analityczną i eksperymentalną. Pierwsza z nich praktycznie możliwa jest dla nielicznych przypadków przepływów uwarstwionych i mimo ciągłego rozwoju metod numerycznych i coraz lepszych możliwości modelowania przepływów burzliwych, nadal podstawowe znaczenie mają metody eksperymentalne. Wyniki doświadczeń opisywane są często w postaci równań bezwymiarowych, złożonych z liczb kryterialnych, a przy poszukiwaniu postaci tych równań korzysta się z teorii podobieństwa i analizy wymiarowej i ta droga będzie przedstawiana w dalszej części rozważań.

### II. 6.2.1. Wnikanie masy przy przepływie wymuszonym burzliwym

Rozważmy przypadek wnikania masy w fazie gazowej przy przepływie wymuszonym burzliwym przez rurę pionową. Przypadek taki występuje w absorberach rurkowych, gdy ciecz spływa grawitacyjnie cienką warstwą po powierzchni rur (przepływ niewymuszony), a gaz płynie środkiem rur, ku górze (rys. II. 8).

Model procesu wnikania masy w fazie gazowej będzie w tym przypadku przedstawiać się jak na rys. II. 6.



Rys. II. 8. Absorber rurkowy z chłodzeniem wodnym

Omawiając wnikanie masy w ujęciu Whitmana i przyjmując za nim, że cały opór wnikania skupiony jest w warstwie laminarnej przy zwierciadle cieczy, znaleźliśmy (rów. II-45), że

$$\beta'_A = \frac{\delta'_A}{s_e}.$$

Tak więc można przyjąć, że wartość współczynnika wnikania masy zależy od współczynnika dyfuzji i grubości warstwy laminarnej, będącej funkcją liczby  $Re = \frac{\dot{g}d}{\eta}$ , tak więc można oczekiwać, że \*)

$$\beta'_A = f(\dot{g}, d, \eta, \delta'_A). \quad (\text{II-48})$$

W równaniu (II-48) masa jest wyrażana w kg i kmol, wprowadźmy zatem jeszcze masę molową  $M$  i napiszmy

$$\beta'_A = f(\dot{g}, d, \eta, M, \delta'_A), \quad (\text{II-49})$$

i to równanie poddajmy analizie wymiarowej, pisząc

$$\beta'_A = C \dot{g}^{a_1} d^{a_2} \eta^{a_3} M^{a_4} \delta'^{a_5}_A, \quad (\text{II-50})$$

\*) W rozważaniach przyjmujemy, że rozpatrujemy rozwinięty przepływ burzliwy gazu, kiedy to grubość warstwy laminarnej nie zależy od długości i zakładamy, że grubość warstwy spływającej cieczy jest bardzo mała i przepływ gazu odbywa się całym przekrojem rury o średnicy  $d$ .

Przyjmując układ jednostek kg, kmol, m, s otrzymamy wymiary poszczególnych wielkości:

$$\beta'_A, \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] = [\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}],$$

$$\dot{g}, \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right] = [\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}],$$

$$\eta, [\text{Pa} \cdot \text{s}] = \left[ \frac{\text{N} \cdot \text{s}}{\text{m}^2} \right] = \left[ \frac{\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}^2} \right] = \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \right] = [\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}],$$

$$M, \left[ \frac{\text{kg}}{\text{kmol}} \right] = [\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}],$$

$$\delta'_A, \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{m} \cdot \text{s}} \right] = [\text{kmol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}],$$

d, [m].

Wstawiając w rów. (II-50) wymiary poszczególnych wielkości otrzymamy

$$\begin{aligned} [\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] = C & [\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]^{a_1} \cdot [\text{m}]^{a_2} [\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]^{a_3} \cdot \\ & \cdot [\text{kg} \cdot \text{kmol}^{-1}]^{a_4} \cdot [\text{kmol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]^{a_5} \end{aligned} \quad (\text{II-51})$$

a po przekształceniu:

$$[\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] = C [\text{kg}^{a_1+a_3+a_4} \cdot \text{m}^{-2a_1+a_2-a_3-a_5} \cdot \text{s}^{-a_1-a_3-a_5} \cdot \text{kmol}^{-a_4+a_5}]. \quad (\text{II-52})$$

Porównując wykładniki przy poszczególnych wymiarach otrzymamy:

$$\text{kg} \quad 0 = a_1 + a_3 + a_4, \quad (\text{II-53})$$

$$\text{m} \quad -2 = -2a_1 + a_2 - a_3 - a_5, \quad (\text{II-54})$$

$$\text{s} \quad -1 = -a_1 - a_3 - a_5, \quad (\text{II-55})$$

$$\text{kmol} \quad 1 = -a_4 + a_5. \quad (\text{II-56})$$

Wyrażając poszczególne wykładniki  $a_i$  przez  $a_1$  i  $a_4$  otrzymamy, z (II-53)

$$a_3 = -a_1 - a_4, \quad (\text{II-57})$$

$$\text{(z II-56)} \quad a_5 = 1 + a_4, \quad (\text{II-58})$$

$$\text{(z II-55)} \quad a_2 = a_1 - 1. \quad (\text{II-59})$$

Po podstawieniu obliczonych wykładników do (II-50)

$$\beta'_A = \dot{g}^{a_1} d^{a_1-1} \eta^{-a_1-a_4} M^{a_4} \delta'^{1+a_4}_A \quad (\text{II-60})$$



Grupując teraz parametry o tych samych wykładnikach, uzyskamy

$$\frac{\beta'_A d}{\delta'_A} = C \left( \frac{\dot{g}d}{\eta} \right)^{a_1} \left( \frac{M\delta'_A}{\eta} \right)^{a_4} \quad (\text{II-61})$$

Wiele doświadczeń potwierdza taką współzależność poszczególnych parametrów, przy czym wykładnik  $a_4$  zawsze wypada ujemny, zatem rów. (II-61) można zapisać w postaci

$$\frac{\beta'_A d}{\delta'_A} = C \left( \frac{\dot{g}d}{\eta} \right)^A \left( \frac{\eta}{M\delta'_A} \right)^B. \quad (\text{II-62})$$

Mnożąc licznik i mianownik lewej strony równania oraz licznik i mianownik drugiego nawiasu po prawej stronie przez masę molową składnika A –  $M_A$  otrzymamy zależność

$$\frac{\beta_A d}{\delta_A} = C \left( \frac{\dot{g}d}{\eta} \right)^A \left( \frac{m\eta}{\delta_A} \right)^B, \quad (\text{II-63})$$

w której

$$m = \frac{M_A}{M} \quad (\text{II-64})$$

oznacza stosunek masy molowej składnika wnikażącego A do masy molowej całej mieszaniny.

Uzyskane równania (II-62) i alternatywne (II-63) są równaniami ogólnymi, złożonymi z trzech liczb (modułów) bezwymiarowych i opisują współczynnik wnikania masy w przepływie wymuszonym burzliwym.

W równaniach tych pojawiły się: znana już z hydrauliki i ruchu ciepła liczba  $Re = \frac{\dot{g}d}{\eta} = \frac{wd\rho}{\eta} = \frac{wd}{\nu}$  oraz dwie nowe, charakterystyczne dla ruchu masy liczby (moduły podobieństwa), a mianowicie liczba Sherwooda

$$Sh = \frac{\beta_A d}{\delta_A} = \frac{\beta'_A d}{\delta'_A} \quad (\text{II-65})$$

oraz liczba Schmidta

$$Sc = \frac{m\eta}{\delta_A} = \frac{\eta}{M\delta'_A}. \quad (\text{II-66})$$

Wprowadzenie modułów podobieństwa pozwala zapisać równania w postaci

$$Sh = C Re^A Sc^A. \quad (II-67)$$

Wartości stałej  $C$  i wykładników  $A$  i  $B$  są wyznaczane na drodze doświadczalnej, a sposób wyznaczania zostanie podany w dalszej części.

Warto zwrócić uwagę, że liczba  $Sh$ , wyrażająca stosunek wnikania do dyfuzji, jest bardzo podobna w budowie i charakterze do liczby  $Nu = \frac{\alpha d}{\lambda}$ , a liczba  $Sc$ , charakteryzująca naturę czynnika pod względem właściwości dyfuzyjnych, przypomina znaną z ruchu ciepła liczbę  $Pr = \frac{c_p \eta}{\lambda}$ .

Jeśli do wyrażenia

$$Sc = \frac{\eta}{M \delta'_A}$$

podstawimy  $\delta'_A = D_A C$  oraz  $MC = \rho$ , otrzymamy

$$Sc = \frac{\eta}{\rho D_A} \quad (II-68)$$

a wprowadzając kinematyczny współczynnik lepkości  $\nu = \frac{\eta}{\rho}$

$$Sc = \frac{\nu}{D_A}. \quad (II-69)$$

Zależność (II-69) jest szczególnie podobna do jednej z postaci liczby  $Pr = \frac{\nu}{a}$ .\*

Równanie (II-67) przypomina zależność

$$Nu = C Re^A Pr^B \quad (II-70)$$

opisujące wnikanie ciepła przy przepływie wymuszonym burzliwym.

Analogia między ruchem ciepła i ruchem masy staje się jeszcze bardziej wyraźna, gdy wśród kilku zalecanych do obliczeń praktycznych zależności, zauważymy i taką

$$Sh = 0,023 Re^{0,83} Sc^{0,44}, \quad (II-71)$$

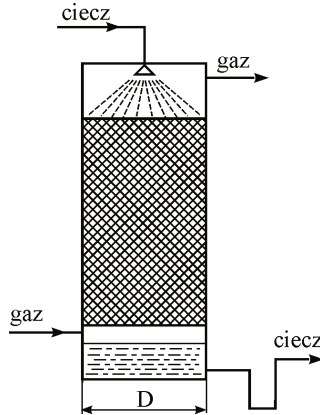
---

\*)  $a = \frac{\lambda}{\rho c_p}$  oznacza współczynnik przewodzenia temperatury zwany również dyfuzyjnością cieplną

prawie identyczną z równaniem

$$Nu = 0,023 Re^{0,8} Pr^{0,4}. \quad (II-72)$$

Znacznie częstszym od omówionego przepływu przez rurę, jest przepływ wymuszony burzliwy gazu przez warstwę wypełnienia. Z sytuacją taką spotykamy się w kolumnach wypełnionych, tzw. skruberach (rys. II. 9).



Rys. II. 9. Schemat skrubera

Tu gaz płynie przestrzenią swobodną, utworzoną między pokrytymi spływającą cieczą elementami wypełnienia. Intensywność wnikania masy określona jest również równaniem (II-67), przy czym konieczne jest stosowanie różnych wielkości umownych. Z reguły operuje się pozorną gęstością strumienia masy, tzn. odniesioną do całkowitego (pustego) przekroju aparatu

$$\dot{g}_0 = \frac{\dot{G}}{\pi D^2}, \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right], \quad (II-73)$$

gdzie  $\dot{G}$  oznacza strumień gazu, a  $D$  średnicę skrubera. Jako wymiar liniowy, w liczbach  $Sh$  i  $Re$ , bywają stosowane różnie definiowane średnice zastępcze:

$$d_e = \frac{4\varepsilon^*}{a}, \quad d_e' = \frac{\varepsilon}{a}, \quad d_e'' = \frac{1}{a}, \quad d_e''' = d_{\text{wypełnienie}}, \quad d_e^{IV} = d_{\text{kulki o objętości elementu wypełnienia}},$$

$$d_e^V = d_{\text{kulki o powierzchni elementu wypełnienia}}.$$

\*)  $\varepsilon, \left[ \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3} \right]$  – porowatość wypełnienia;  $a, \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \right]$  – powierzchnia jednostkowa wypełnienia

Jednym z zalecanych do obliczeń równań jest

$$\text{Sh} = 0,11 \text{Re}^{0,8} \text{Sc}^{0,33}, \quad (\text{II-74})$$

w którym jako średnicę zastępczą stosuje się  $d_e''' = d_w$  w liczbie Sh, a  $d_e'' = \frac{1}{a}$  w liczbie Re.

### II. 6.2.2. Wnikanie masy przy przepływie wymuszonym uwarstwionym

Przypadek ten będzie miał miejsce, gdy w omawianym wcześniej absorberze rurkowym, gaz będzie płynął na tyle wolno, że utworzy się przepływ uwarstwiony,  $\text{Re} < 2100$ . Jest to sytuacja raczej rzadko spotykana w praktyce, niemniej przypadek ten jako nadający się do rozważań na drodze analitycznej, jest często omawiany w literaturze.

Powtarzając rozumowanie przeprowadzone przez Graetza dla wnikania ciepła przy przepływie wymuszonym uwarstwionym, można uzyskać równanie, które po wprowadzeniu stosowanych tu oznaczeń przyjmie postać

$$\text{Sh} = \text{CGz}'^A, \quad (\text{II-75})$$

gdzie:

$$\text{Gz}' = \frac{\dot{G}m}{\delta_A L} \quad (\text{II-76})$$

jest analogiem liczby Graetza<sup>\*)</sup> dla ruchu masy,  $m = \frac{M_A}{M}$ , a L jest długością rury.

Biorąc pod uwagę wyniki rozważań analitycznych, funkcję opisującą intensywność wnikania masy w rozpatrywanym przypadku, można przedstawić w postaci

$$\beta_A' = f(\dot{g}, d, \eta, M, \delta_A', L), \quad (\text{II-77})$$

którą, po przeprowadzeniu analizy wymiarowej, da się sprowadzić do:

$$\frac{\beta_A' d}{\delta_A'} = C \left( \frac{\dot{g}d}{\eta} \right)^A \left( \frac{\eta}{M\delta_A'} \right)^B \left( \frac{d}{L} \right)^C, \quad (\text{II-78})$$

---

<sup>\*)</sup> Liczba Graetza w przypadku wnikania ciepła miała postać  $\text{Gz} = \frac{\dot{G}c_p}{\lambda L}$

lub alternatywnie

$$\frac{\beta_A d}{\delta_A} = C \left( \frac{\dot{g}d}{\eta} \right)^A \left( \frac{m\eta}{\delta_A} \right)^B \left( \frac{d}{L} \right)^C, \quad (\text{II-79})$$

co prowadzi do zapisu

$$\text{Sh} = C \text{Re}^A \text{Sc}^B \left( \frac{d}{L} \right)^C. \quad (\text{II-80})$$

Podobnie jak w ruchu ciepła (p. cz. II) można wykazać, że

$$\frac{4}{\pi} G_z' = \text{ReSc} \left( \frac{d}{L} \right). \quad (\text{II-81})$$

Stała i wykładniki w równ. (II-80) przyjmują różne wartości w zależności od liczby  $G_z'$  i tak, dla

$$\frac{4}{\pi} G_z' = \text{ReSc} \left( \frac{d}{L} \right) < 4,5 \quad (\text{II-82})$$

obowiązuje 
$$\text{Sh} = 0,5 \text{ReSc} \frac{d}{L} \quad (\text{II-83})$$

a w zakresie 
$$\frac{4}{\pi} G_z' = \text{ReSc} \left( \frac{d}{L} \right) > 13, \quad (\text{II-84})$$

należy stosować 
$$\text{Sh} = 1,62 \text{Re}^{1/3} \text{Sc}^{1/3} \left( \frac{d}{L} \right)^{1/3}. \quad (\text{II-85})$$

I tu należy zwrócić uwagę na pełne podobieństwo równań (II-83) i (II-85) do odpowiednich zależności obowiązujących w ruchu ciepła.

### II. 6.2.3. Wnikanie masy w przepływie niewymuszonym przy splywie grawitacyjnym cieczy

Rozpatrzmy najpierw splyw cieczy po scianie gladkiej, a wiec np. po rurach w absorberze rurkowym. Omawiajac wnikanie ciepla przy splywie grawitacyjnym (p. cz. II), wprowadziliśmy pojecie gestosci zraszania  $\Gamma$ .

$$\Gamma = \frac{\dot{G}_c}{O}, \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \right], \quad (\text{II-86})$$

oznaczające strumień cieczy  $\dot{G}_c$  wylewanej na tzw. obwód zraszany O. Wykazaliśmy również, że liczba Reynoldsa przy zraszaniu definiowana jest zależnością

$$\text{Re}_z = \frac{4\Gamma}{\eta}, \quad (\text{II-87})$$

i podaliśmy, że grubość warstwy spływającej cieczy

$$s \approx \vartheta_z \text{Re}_z^{1/3}. \quad (\text{II-88})$$

Wielkość 
$$\vartheta_z = \left( \frac{\eta^2}{\rho^2 \bar{g}} \right)^{1/3}, \quad (\text{II-89})$$

jest zatem grubością warstewki cieczy spływającej po ścianie przy  $\text{Re}_z = 1$ , i jest nazywana wymiarem zastępczym.

Analizując wnikanie masy podczas spływu cieczy można znaleźć zależność, która daje się sprowadzić do postaci bezwymiarowej

$$\frac{\beta_A \vartheta_z}{\delta_A} = C \left( \frac{4\Gamma}{\eta} \right)^A \left( \frac{m\eta}{\delta_A} \right)^B \left( \frac{\vartheta_z}{h} \right)^D, \quad (\text{II-90})$$

gdzie  $h$  jest wysokością rury.

W bezwymiarowym wyrażeniu po lewej stronie rów. (II-90) pojawił się wymiar zastępczy  $\vartheta_z$ , pełniący w tym przypadku podobną rolę jaką spełnia średnica rury przy przepływach wymuszonych; też jest to wielkość o wymiarze liniowym, prostopadła do kierunku przepływu. Zatem wyrażenie  $\frac{\beta_A \vartheta_z}{\delta_A}$  będziemy mogli traktować jako zastępczą (ekwiwalentną) liczbę Sherwooda

$$\text{Sh}_e = \frac{\beta_A \vartheta_z}{\delta_A} \quad (*), \quad (\text{II-91})$$

a równanie (II-90) napisać w postaci

$$\text{Sh}_e = C \text{Re}^A \text{Sc}^B \left( \frac{\vartheta_z}{h} \right)^D, \quad (\text{II-92})$$

---

\*) Podobnie w ruchu ciepła operowaliśmy liczbą  $\text{Nu}_e = \frac{\alpha \vartheta_z}{\lambda}$

Przy obliczeniach praktycznych można skorzystać z równania

$$\text{Sh}_e = 0,725 \text{Re}_z^{1/3} \text{Sc}^{1/2} \left( \frac{\varrho_z}{h} \right)^{1/2}. \quad (\text{II-93})$$

Znacznie częstszym przypadkiem jest spływ cieczy po wypełnieniu. Podobnie jak przy rozważaniu wnikania masy podczas przepływu gazu przez wypełnienie, tak i teraz należy posłużyć się wielkościami umownymi. Należy przy tym pamiętać, że różni autorzy w różny sposób definiują poszczególne wielkości. Jedną z definicji liczby Reynoldsa dla spływu cieczy po wypełnieniu jest

$$\text{Re}_z = \frac{\dot{g}_O d_e}{\eta} \quad (\text{II-94})$$

gdzie:

$$\dot{g}_O = \frac{\dot{G}_{\text{cieczy}}}{\frac{\pi D^2}{4}} \quad (\text{II-95})$$

jest pozorną gęstością zraszania, obliczoną na przekrój pustego skrubera o średnicy  $D$ , a  $d_e = \frac{1}{a}$ , przy czym  $a$  oznacza powierzchnię jednostkową wypełnienia. Przy takim zdefiniowaniu  $\text{Re}_z$  można skorzystać z równania

$$\text{Sh}_e = 0,015 \text{Re}_z^{0,66} \text{Sc}^{0,33}. \quad (\text{II-96})$$

#### II. 6.2.4. Wnikanie masy przy przepływie swobodnym

Wnikanie masy przy przepływie swobodnym, tzw. konwekcja naturalna zachodzi wtedy, gdy na skutek różnicy stężeń wytwarza się różnica gęstości, wywołująca prądy konwekcyjne. Mechanizm ten jest bardzo podobny do konwekcji naturalnej ciepła i podobne są również zależności opisujące oba zjawiska. Pojawia się analog liczby Grashofa<sup>\*)</sup>

$$\text{Gr}' = \frac{\alpha \Delta y_A h^3 \rho^2 \tilde{g}}{\eta^2}, \quad (\text{II-97})$$

gdzie  $\Delta y_A$  jest różnicą stężeń składnika  $A$  przy zwierciadle i w rdzeniu, a  $\alpha$  stosunkiem różnicy mas molowych składników  $A$  i  $B$  do masy molowej mieszaniny

<sup>\*)</sup> W konwekcji ciepła (p. cz. II), operowaliśmy liczbą  $\text{Gr} = \frac{\beta \Delta t h^3 \rho^2 \tilde{g}}{\eta^2}$

$$\alpha = \frac{M_B - M_A}{M}. \quad (\text{II-98})$$

Intensywność wnikania masy można opisać w tym przypadku równaniem

$$\text{Sh} = \frac{\beta_A h}{\delta_A} = \text{CGr}'^A \text{Sc}^B, \quad (\text{II-99})$$

które po wprowadzeniu  $\vartheta_z = \left( \frac{\eta^2}{\rho^2 \tilde{g}} \right)^{1/3}$  daje się przekształcać, podobnie jak w ruchu ciepła, do postaci

$$\text{Sh}_e = \frac{\beta_A \vartheta_z}{\delta_A} = \text{CV}'^A \text{Sc}^B \left( \frac{\vartheta_z}{h} \right)^D, \quad (\text{II-100})$$

w którym

$$V' = \alpha \Delta y_A. \quad (\text{II-101})$$

Stałą i wykładniki w rów. (II-100) można przyjmować jak dla konwekcji ciepła (p. cz. II).

Omówiony przypadek zachodzi często, gdy mamy do czynienia z transportem masy od powierzchni ciała stałego do gazu, np. od powierzchni pokrytej naftalenem do powietrza.

Daleko posunięta analogia między ruchem ciepła i masy pozwala na określanie intensywności wnikania ciepła poprzez pomiary intensywności wnikania masy. Wykonując np. model jakiegoś elementu i pokrywając go warstwą naftalenu można wyznaczyć rozkład lokalnych współczynników wnikania masy, a co za tym idzie rozkład  $\alpha$ .

### II. 6.2.5. Pozostałe przypadki wnikania masy

Wnikanie masy przy barbotażu jest procesem występującym niezmiernie często w praktyce przemysłowej, zachodzi bowiem we wszystkich aparatach (kolumnach) półkowych. Główny problem przy opisie wnikania stanowi trudność w określeniu powierzchni, do której (lub od której) odbywa się transport masy, gdyż powierzchnię tę stanowi powierzchnia barbotujących przez warstwę cieczy pęcherzy gazowych. Pewnym rozwiązaniem jest stosowanie objętościowych współczynników wnikania masy  $\beta_{AV}$ , ale i w tym przypadku napotykamy na trudności z określeniem czynnej objętości cieczy na półce. W literaturze można znaleźć wiele zależności do obliczania intensywności wnikania masy przy barbotażu, ale wszystkie one dotyczą bardzo szczególnych przypadków



i trudno o jakieś uogólnienia. Dlatego kolumny półkowe oblicza się raczej innymi metodami, co zostanie omówione w dalszej części.

Lepiej poznane i opisane jest wnikanie masy przy spadaniu kropeł, a więc proces zachodzący w bardzo często stosowanych absorberach rozpryskowych. Tu problemem jest określenie średnicy kropeł i czasu ich opadania, ale literatura podaje zależności pozwalające na obliczanie takich aparatów.

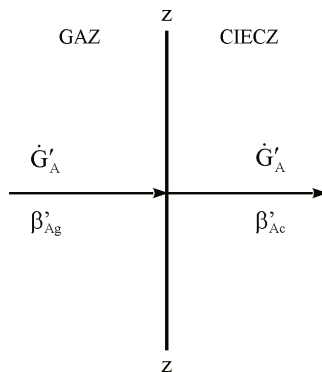
## II. 7. PRZENIKANIE MASY

### II. 7.1. Współczynnik przenikania masy

Większość rzeczywistych procesów transportu masy polega na przenikaniu składnika, lub kilku składników, z głębi jednej fazy do drugiej, poprzez powierzchnię międzyfazową. Tak więc przenikanie masy obejmuje następujące etapy:

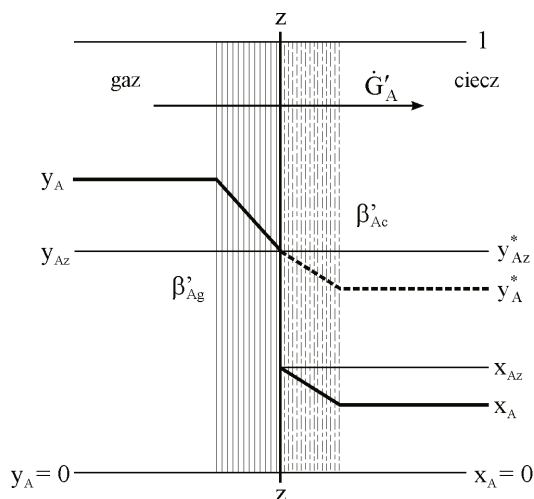
1. Wnikanie masy od rdzenia jednej fazy do powierzchni międzyfazowej.
2. Transport masy przez powierzchnię rozdziału faz (zwierciadło).
3. Wnikanie masy od powierzchni międzyfazowej do rdzenia drugiej fazy.

Przyjmujemy, co potwierdzają eksperymenty, że na zwierciadle panuje równowaga międzyfazowa, co jest jednoznaczne ze stwierdzeniem, że powierzchnia międzyfazowa nie stawia żadnego oporu dla ruchu składnika. Ogólny schemat przenikania masy od rdzenia fazy gazowej do rdzenia fazy ciekłej przedstawia rys. II. 10.



Rys. II. 10. Schemat ogólny przenikania masy

Czynnik A wnika od rdzenia fazy gazowej do zwierciadła z intensywnością określoną współczynnikiem wnikania  $\beta'_{Ag}$  i dalej, od zwierciadła do rdzenia fazy ciekłej, z intensywnością  $\beta'_{Ac}$ . Zgodnie z przyjętą teorią Whitmana dwóch warstw granicznych, opory wnikania skupione są w tych warstwach. Rozkład stężeń dla omawianego przypadku (dla procesu ekwimolarnego) pokazano na rys. II. 11.



Rys. II. 11. Model przenikania masy

Jak widać z rysunku, stężenia w fazie gazowej i ciekłej nie schodzą się na zwierciadle, gdyż stężenia  $y_A$  odniesione są do 1 kmola gazu, a  $x_A$  do 1 kmola cieczy. Aby temu zaradzić, należy skorzystać z istoty równowagi międzyfazowej, która wiąże stężenie w fazie ciekłej z równowagowym stężeniem fazy gazowej.

$$y_A^* = K_y x_A \quad (\text{II-102})$$

Jeśli zatem zawartość składnika A w cieczy będziemy określać nie stężeniem  $x_A$ , ale związanym z tą wartością stężeniem równowagowym  $y_A^*$  to wykres stężeń, po stronie cieczy na rys. II. 11, przedstawi linia przerywana. Teraz stężeniu  $x_A$ , zgodnie z (II-102), odpowiada wartość  $y_A^* = K_y x_A$ , a stężeniu na zwierciadle  $x_{Az}$  odpowiada

$$y_{Az}^* = K_{yz} x_{Az} \quad (\text{II-103})$$

Ponieważ przyjęliśmy, że na zwierciadle panuje zawsze równowaga, to musi obowiązywać

$$y_{Az}^* = y_{Az} \quad (\text{II-104})$$

a zatem wykresy stężeń dla obu faz zejdą się w punkcie odpowiadającym wartości  $y_{Az}$ .

Poszukując opisu procesu przenikania masy, przypomnijmy postępowanie podczas omawiania przenikania ciepła. Określiliśmy wtedy strumienie ciepła

wnikającego i przewodzonego, następnie obliczyli różnice temperatury („siły napędowe”) poszczególnych procesów cząstkowych i dodali je, uzyskując całkowitą różnicę temperatury między czynnikami, co było „siłą napędową” procesu przenikania, a jednocześnie sumę oporów wnikania i przewodzenia określili śmy jako opór przenikania ciepła  $\frac{1}{k}$ .

Powtórzmy, w uproszczeniu, i teraz ten sposób postępowania <sup>\*)</sup>. Zakładając ustalony przepływ masy, napiszemy dla fazy gazowej, w przypadku procesu ekwimolarnego

$$\dot{G}'_A = \beta'_{Ag} F \Delta\pi_{Ag} = \beta'_{Ag} F (y_A - y_{Az}), \quad (\text{II-105})$$

i dla fazy ciekłej:

$$\dot{G}'_A = \beta'_{Ac} F \Delta\pi_{Ac} = \beta'_{Ac} F (x_{Az} - x_A), \quad (\text{II-106})$$

zatem:

$$\Delta\pi_{Ag} = (y_A - y_{Az}) = \frac{\dot{G}'_A}{\beta'_{Ag} F}, \quad (\text{II-107})$$

i

$$\Delta\pi_{Ac} = (x_{Az} - x_A) = \frac{\dot{G}'_A}{\beta'_{Ac} F}. \quad (\text{II-108})$$

Skorzystajmy teraz z zamiany stężeń w fazie ciekłej na stężenia równowagowe. Wartości stałej równowagi  $K_y$  różne (w ogólnym przypadku), na zwierciadle i w głębi fazy, wynikają z kształtu linii równowagi, czyli zależą od jej pochylenia (rys. II. 12),

$$m_y = \frac{dy_A^*}{dx_A} \approx \frac{\Delta y_A^*}{\Delta x_A}, \quad (\text{II-109})$$

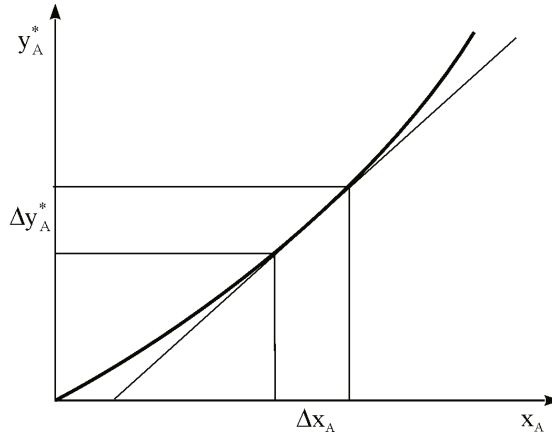
przypadku ruchu masy i sposobu wyrażenia stężeń.

W najprostszym przypadku, gdy linia równowagi jest prostą, czyli obowiązuje prawo Henry'ego

$$K_y = K_{yz} = m_y = \text{const}. \quad (\text{II-110})$$

Zależność tę wykorzystamy teraz do przeliczenia stężeń w fazie ciekłej na równowagowe stężenia fazy gazowej i dlatego, występujące w niej pochylenie  $m_y$  nazwiemy przelicznikiem stężeń i oznaczymy jako  $n$ .

<sup>\*)</sup> Dokładne wyprowadzenie, dla przypadku ogólnego, można znaleźć w „Hoblerowskim ujęciu ruchu masy”.



Rys. II. 12. Wyznaczanie pochylenia linii równowagi

Dla rozpatrywanego przypadku, zgodnie z (II-102)

$$x_A = \frac{y_A^*}{K_y} = \frac{y_A^*}{n}, \quad (\text{II-111})$$

a z (II-103) wynika, że

$$x_{Az} = \frac{y_{Az}^*}{K_{yz}} = \frac{y_{Az}^*}{n}. \quad (\text{II-112})$$

Wprowadzając powyższe zależności do (II-108), otrzymamy

$$\Delta\pi_{Ac} = \left( \frac{y_{Az}^*}{n} - \frac{y_A^*}{n} \right) = \frac{\dot{G}'_A}{\beta'_{Ac}F} \quad (\text{II-113})$$

i

$$n\Delta\pi_{Ac} = (y_{Az}^* - y_A^*) = \frac{n\dot{G}'_A}{\beta'_{Ac}F}. \quad (\text{II-114})$$

Przepisując teraz równania (II-107) i (II-114) otrzymamy

$$\Delta\pi_{Ag} = (y_A - y_{Az}) = \frac{\dot{G}'_A}{\beta'_{Ag}F},$$

$$n\Delta\pi_{Ac} = (y_{Az}^* - y_A^*) = \frac{n\dot{G}'_A}{\beta'_{Ac}F}.$$

Dodając je stronami i pamiętając, że  $y_{Az}^* = y_{Az}$  (rów. II-104), uzyskamy

$$\Delta\pi_A = \Delta\pi_{Ag} + n\Delta\pi_{Ac} = (y_A - y_A^*) = \frac{\dot{G}'_A}{F} \left( \frac{1}{\beta'_{Ag}} + \frac{n}{\beta'_{Ac}} \right), \quad (\text{II-115})$$

Rozwiązanie równania (II-115) względem strumienia przenikającej masy da:

$$\dot{G}'_A = k'_A F \Delta\pi_A, \quad (\text{II-116})$$

w którym  $k'_A$  oznacza współczynnik przenikania masy

$$\frac{1}{k'_A} = \frac{1}{\beta'_{Ag}} + \frac{n}{\beta'_{Ac}}. \quad (\text{II-117})$$

a  $\Delta\pi_A$  jest modulem napędowym przenikania masy, będącym, w rozpatrywanym przypadku procesu ekwimolarnego, różnicą stężenia  $y_A$  w rdzeniu fazy gazowej i  $y_A^*$ , wynikającego z równowagi stężenia w fazie ciekłej. Postać zamiennika stężeń  $n$  zależy nie tylko od kształtu linii równowagi ale również od przypadku ruchu masy i sposobu wyrażenia stężeń (tablica II. 3).

**Tablica II. 3**

Zamiennik  $n$  wyrażony różnymi stężeniami dla różnych przypadków ruchu masy

Przypadek ruchu masy	Stężenia stosowane w fazie gazowej i ciekłej		
	udział molowy $y_A^*, x_A$ kmol A/kmol	stosunek molowy $Y_A^*, X_A$ kmol A/kmol i	stosunek masowy $W_A^*, U_A$ kg A/kg i
Przenikanie masy przeciwkierunkowe, ekwimolarnie	$m_y$		
Przenikanie masy jednego składnika przez inerty	$m_y \frac{1-x_A}{1-y_A^*}$	$m_y \frac{1+X_A}{1+Y_A^*}$ *)	$m_w \frac{\frac{M_A}{M_{ic}} + U_A}{\frac{M_A}{M_{ig}} + W_A^*}$ **)
*) Jeżeli obowiązuje prawo Henry'ego słuszne jest również $n = K_Y$			
**) Jeżeli obowiązuje prawo Henry'ego, słuszne jest również $n = K_W \frac{M_{ig}}{M_{ic}}$			

Ułamki występujące w równaniu (II-117) noszą nazwę oporów:

$$\frac{1}{k'_A} - \text{oporu przenikania masy, } \frac{1}{\beta'_{Ag}} - \text{oporu wnikania w fazie gazowej i } \frac{1}{\beta'_{Ac}}$$

– oporu wnikania w fazie ciekłej.

Jak można zauważyć z budowy równania (II-115), moduł napędowy procesu przenikania  $\Delta\pi_A$  będzie zależał od przypadku ruchu masy i sposobu wyrażenia stężeń. W tablicy II-4 podano różne postaci modułu napędowego.

**Tablica II. 4**

Różne postaci modułu napędowego procesu przenikania masy

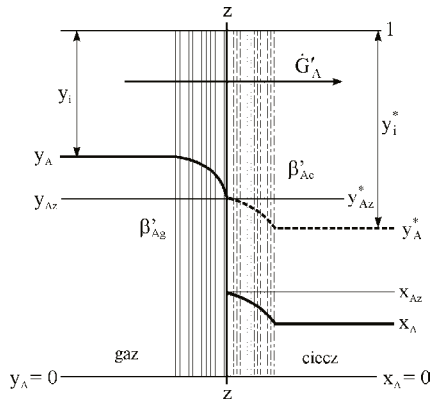
Przypadek ruchu masy	Ciśnienie cząstkowe $p_A(p_i)$ $P_a$	Koncentracja $C_A(C_i)$ $\text{kmol/m}^3$	Udział molarowy $y_A(y_i)$ $\text{kmol } A/\text{kmol}$	Stosunek molarowy $Y_A$ $\text{kmol } A/\text{kmol } i$	Stosunek masowy $W_A$ $\text{kg } A/\text{kg } i$
Przenikanie masy ekwimolarnie, przeciwniekierunkowe	$\frac{p_A - p_A^*}{P}$	$\frac{C_A - C_A^*}{C}$	$y_A - y_A^*$		
Przenikanie masy jednego składnika przez inerty	$\ln \frac{p_i^*}{p_i}$	$\ln \frac{C_i^*}{C_i}$	$\ln \frac{y_i^*}{y_i}$	$\ln \frac{1 + Y_A}{1 + Y_A^*}$	$\ln \frac{m_g^* + W_A}{m_g^* + W_A^*}$
	$\frac{p_A - p_A^*}{(p_{im})_{og}}$	$\frac{C_A - C_A^*}{(C_{im})_{og}}$	$\frac{y_A - y_A^*}{(y_{im})_{og}}$	$\frac{Y_A - Y_A^*}{(1 + Y_A)_{mog}}$	$\frac{W_A - W_A^*}{(m_g^* + W_A)_{mog}}$
$m_g^* = \left( \frac{M_A}{M_i} \right)_{\text{gaz}}$					

Podane w tab. II. 4 wyrażenia  $(y_{im})_{og}$ ,  $(p_{im})_{og}$  itd. oznaczają średnią logarytmiczną stężeń inerty  $y_i$  w fazie gazowej i  $y_i^*$  w fazie ciekłej (rys. II. 13).

Należy zauważyć, że ogólny moduł napędowy, w swej ostatecznej postaci, dla różnych przypadków, jest zbudowany analogicznie jak moduły napędowe w poszczególnych fazach, z tą różnicą, że za pomocą stężeń skrajnych w głębi faz, przy czym stężenia w fazie ciekłej wyrażane są stężeniami równowagowymi.

Wszystkie podane zależności mogą być wymiarowane w kg i wtedy symbole  $\dot{G}'_A$ ,  $\beta'_A$  i  $k'_A$  przejdą w  $\dot{G}_A$ ,  $\beta_A$ ,  $k_A$ .

Warto zauważyć, że równanie (II-116) jest bardzo podobne do równania Pecleta opisującego przenikanie ciepła.



Rys. II. 13. Przenikanie masy w obecności składników inertnych

## II. 7.2. Przypadki zanikania oporu wnikania masy

Jak wynika z równania (II-117)

$$\frac{1}{k'_A} = \frac{1}{\beta'_{Ag}} + \frac{n}{\beta'_{Ac}}$$

opór przenikania masy  $\frac{1}{k'_A}$  jest sumą oporów wnikania w obu fazach. Istnieją przypadki, gdy opór wnikania w jednej z faz zanika.

Rozpatrzmy, tytułem przykładu, nasycenie gazu obojętnego parą alkoholu podczas kontaktu tego gazu z czystym (bezwodnym) alkoholem.

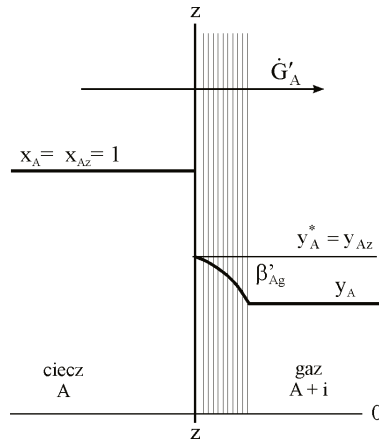
W fazie gazowej będzie zachodzić proces wnikania alkoholu od zwierciadła do rdzenia fazy, natomiast w fazie ciekłej w ogóle nie będzie wnikania, bowiem zarówno na zwierciadle, jak i w całej masie cieczy stężenie alkoholu wynosi 100%, zatem  $x_A = x_{Az} = 1$ .

Ze schematu na rys. II. 14, ilustrującego taki przypadek, widać, że opór wnikania występuje tylko po stronie gazu. Po stronie cieczy współczynnik wnikania masy  $\beta'_{Ac}$  traci swój sens, bo składnik A nie musi być transportowany z głębszych warstw cieczy ku zwierciadłu.

Aby przypadek ten uzgodnić formalnie z dotychczasowymi rozważaniami przyjmijmy, że skoro po stronie cieczy nie występuje różnica stężeń to moduł napędowy  $\Delta\pi_{Ac} = 0$ . Wtedy

$$\beta'_{Ac} = \frac{\dot{G}'_A}{F\Delta\pi_{Ac}} = \infty, \quad (\text{II-118})$$

a opór wnikania  $\frac{1}{\beta'_{Ac}} = 0$ .



Rys. II. 14. Schemat przenikania składnika A od cieczy jednorodnej do gazu

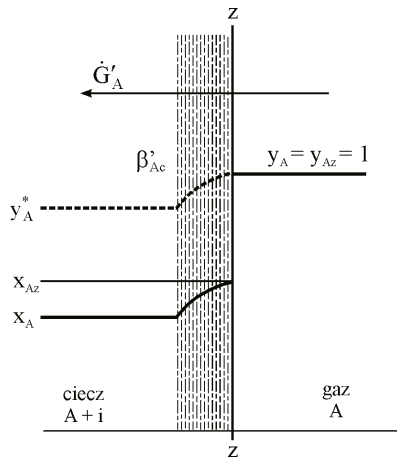
Wzory ogólne (II-115), (II-117) i (II-116) przyjmą teraz postać

$$\Delta\pi_A = \Delta\pi_{Ag}, \tag{II-119}$$

$$k'_A = \beta'_{Ag}, \tag{II-120}$$

$$\dot{G}'_A = \beta'_{Ag} F \Delta\pi_{Ag}. \tag{II-121}$$

Przykładem zanikania oporu wnikania masy w fazie gazowej może być absorpcja dwutlenku węgla w wodzie podczas kontaktu z wodą czystego CO<sub>2</sub> (rys. II. 15).



Rys. II. 15. Schemat przenikania składnika A od czystego gazu do cieczy



Prowadząc podobne rozważania jak poprzednio, napiszemy:

$$y_A = y_{AZ} = 1, \quad \Delta\pi_{Ag} = 0, \quad \beta'_{Ag} = \infty, \quad \frac{1}{\beta'_{Ag}} = 0.$$

Skoro  $\Delta\pi_{Ag} = 0$  to zgodnie z (II-115)

$$\Delta\pi_A = n\Delta\pi_{Ac}, \quad (\text{II-122})$$

a opór przenikania masy

$$\frac{1}{k'_A} = \frac{n}{\beta'_{Ac}}, \quad (\text{II-123})$$

tak więc równanie ogólne przenikania masy

$$\dot{G}'_A = k'_A F \Delta\pi_A,$$

przejdzie w

$$\dot{G}'_A = \frac{\beta'_{Ac}}{n} F n \Delta\pi_{Ac}, \quad (\text{II-124})$$

i ostatecznie

$$\dot{G}'_A = \beta'_{Ac} F \Delta\pi_{Ac}. \quad (\text{II-125})$$

Zjawisko zanikania oporu wnikania w jednej z faz szczególnie chętnie wykorzystuje się podczas doświadczalnego wyznaczania współczynników wnikania masy. Dobiera się wtedy taki układ, aby opór występował tylko w tej fazie, która nas interesuje. Tak więc, chcąc wyznaczyć współczynnik wnikania w fazie ciekłej użyjemy np. układu  $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , a współczynnik wnikania obliczymy z równania (II-121). Wyznaczenie współczynnika wnikania masy sprowadzi się zatem do znalezienia współczynnika  $k'_A$  <sup>\*)</sup>.

<sup>\*)</sup> W tym miejscu warto dodać, że jakkolwiek w przypadku przenikania ciepła trudno mówić o zanikaniu oporu wnikania po stronie któregoś z czynników, to często doświadczalne wyznaczenie wartości  $\alpha$  sprowadza się do określenia współczynnika przenikania  $k$ . Będzie można tak postąpić, gdy wystąpi bardzo duża różnica w wartościach  $\alpha$ , np. podczas przepływu powietrza po jednej stronie i kondensacji pary wodnej po drugiej. Przy tak dużej różnicy w wartościach  $\alpha$  i pomijalnie małym oporze przewodzenia  $\frac{s}{\lambda}$ , można przyjąć, że  $\frac{1}{\alpha_{\text{kond}}} \approx 0$  i

$k \approx \alpha_{\text{powietrza}}$ . Taki sposób postępowania bywa często stosowany, gdyż pozwala ominąć trudny zazwyczaj pomiar temperatury ściany.

## II. 8. OBLICZANIE WYMIENNIKÓW MASY

### II. 8.1. Bilans masowy wymiennika i linia operacyjna

Bilans wymiennika masy jest bardziej skomplikowany niż bilans wymiennika ciepła, gdyż, z samej zasady wymiany masy, strumienie czynników ulegają zmianie. Np. podczas absorpcji jakiś składnik przechodzi z fazy gazowej do cieczy, a zatem zmniejsza się strumień gazu. Chcąc poprawnie zbilansować wymiennik masy, nie możemy odnosić stężeń do wielkości zmiennej.

Rozpatrzmy dwa najczęściej spotykane procesy, a mianowicie w obecności inertów i ekwimolarny. W przypadku pierwszym niezmienny na drodze wymiennika pozostaje strumień inertów „i”. Przyjmując oznaczenia jak na rys. II. 16, bilans napiszemy w postaci

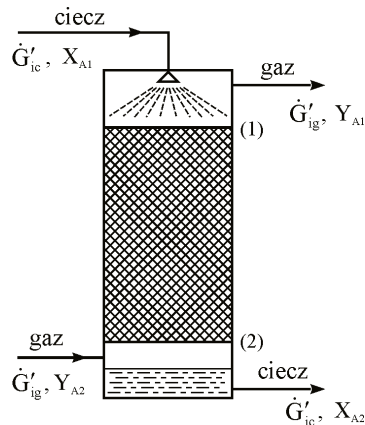
$$\dot{G}'_A = \dot{G}'_{ig}(Y_{A2} - Y_{A1}) = \dot{G}'_{ic}(X_{A2} - X_{A1}), \left[ \frac{\text{kmolA}}{\text{s}} \right]. \quad (\text{II-126})$$

W przypadku, gdy proces przebiega ekwimolarnie, to na każdy kmol jednego składnika oddanego przez gaz przybywa w gazie 1 kmol drugiego składnika pobranego od cieczy. Tak więc strumienie gazu i cieczy, wyrażone w kmol/s, będą stałe i teraz poprawnie napisany bilans będzie miał postać (rys. II. 17)

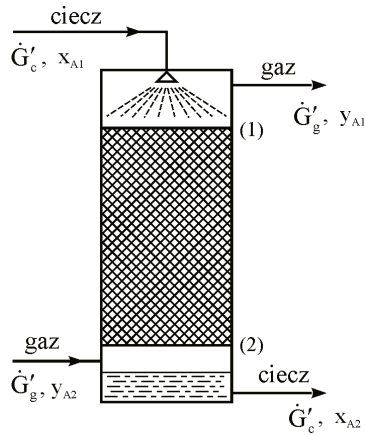
$$\dot{G}'_A = \dot{G}'_g(y_{A2} - y_{A1}) = \dot{G}'_c(x_{A2} - x_{A1}), \left[ \frac{\text{kmolA}}{\text{s}} \right]. \quad (\text{II-127})$$

Oczywiście, w przypadku procesu w obecności inertów, możliwe jest wyrażenie strumienia w kg/s i wtedy

$$\dot{G}'_A = \dot{G}'_{ig}(W_{A2} - W_{A1}) = \dot{G}'_{ic}(U_{A2} - U_{A1}), \left[ \frac{\text{kgA}}{\text{s}} \right]. \quad (\text{II-128})$$



Rys. II. 16. Oznaczenia do bilansu wymiennika w przypadku procesu z udziałem inertów



Rys. II. 17. Oznaczenia do bilansu wymiennika w przypadku procesu ekwimolarnego

Żeby uprościć dalsze rozważania i uniezależnić się od przypadku wymiany masy, użyjemy pojemności masowej<sup>\*)</sup>  $\phi$  i stężeń uogólnionych. Pojemność masową definiują następujące równania<sup>\*\*)</sup>

$$\dot{G}'_A^{(l)} = \phi_g (Z_{A2} - Z_{A1}), \quad (\text{II-129})$$

oraz 
$$\dot{G}'_A^{(l)} = \phi_c (S_{A2} - S_{A1}) \quad (\text{II-130})$$

i 
$$\phi_g = \frac{\dot{G}'_A^{(l)}}{Z_{A2} - Z_{A1}} \quad (\text{II-131})$$

oraz 
$$\phi_c = \frac{\dot{G}'_A^{(l)}}{S_{A2} - S_{A1}}. \quad (\text{II-132})$$

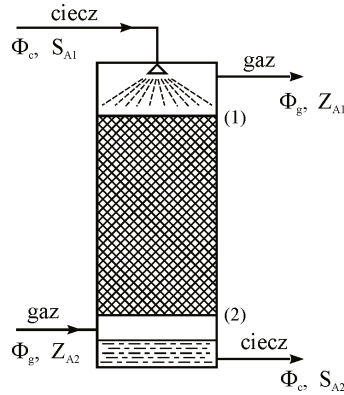
Pojemność masową, określającą przyrost masy składnika A przy jednostkowym wzroście stężenia tego składnika, lepiej jest pojmować jako strumień masy całości czynnika lub jego część, tak dobraną, aby wielkość ta nie zmieniała się na drodze przepływu przez wymiennik. Wtedy bilans wymiennika masy będziemy mogli napisać w postaci ogólnej (rys. II. 18)

$$\dot{G}'_A^{(l)} = \phi_g (Z_{A2} - Z_{A1}) = \phi_c (S_{A2} - S_{A1}). \quad (\text{II-133})$$

<sup>\*)</sup> W ruchu ciepła używaliśmy pojemności cieplnej  $W = \dot{G} \cdot c_p$ , a bilans wymiennika ciepła

miał postać:  $\dot{Q} = W_A (t_{A2} - t_{A1}) = W_B (t_{B2} - t_{B1})$

<sup>\*\*) Zapis  $\dot{G}'_A^{(l)}$  oznacza strumień składnika A wyrażany w kmol/s lub kg/s.</sup>



Rys. II. 18. Oznaczenia do bilansu wymiennika masy

W konkretnych przypadkach będziemy sporządzać bilans wymiennika masy w postaci zapewniającej niezmiennosc pojemności masowej i dobierać odpowiednie stężenia wg zestawienia podanego w tablicy II. 5.

Tablica II. 5

Dobór pojemności masowych i stężeń w zależności od przypadku

Wielkości uogólnione	Rodzaj przypadku		
	proces w obecności inertów		proces ekwimolarny
$\phi_g$	$\dot{G}'_{ig}$	$\dot{G}_{ig}$	$\dot{G}'_g$
$\phi_c$	$\dot{G}'_{ic}$	$\dot{G}_{ic}$	$\dot{G}'_c$
$Z_A$	$Y_A$	$W_A$	$y_A$
$S_A$	$X_A$	$U_A$	$x_A$

Aby zorientować się w rozkładzie stężeń wzdłuż wymiennika, wykonajmy bilans częściowy (rys. II. 19), prowadząc osłonę bilansową przez dowolny przekrój wymiennika

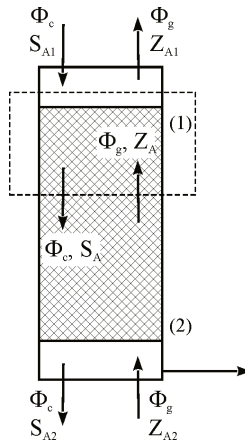
$$\phi_g (Z_A - Z_{A1}) = \phi_c (S_A - S_{A1}). \quad (\text{II-134})$$

Rozwiązując równanie (II-134) względem  $Z_A$  otrzymamy

$$Z_A = \frac{\phi_c}{\phi_g} (S_A - S_{A1}) + Z_{A1}, \quad (\text{II-135})$$

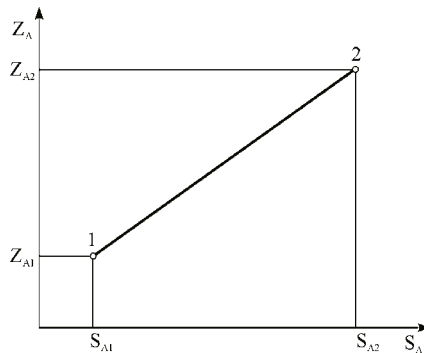
i po przekształceniu

$$Z_A = \left( \frac{\phi_c}{\phi_g} \right) S_A + \left( Z_{A1} - \frac{\phi_c}{\phi_g} S_{A1} \right). \quad (\text{II-136})$$



Rys. II. 19. Oznaczenia do bilansu części wymiennika

W prawidłowo zbilansowanym wymienniku wielkości  $\phi_g$  i  $\phi_c$  są stałe, niezmiennie są również stężenia w przekroju 1, tak więc stałe będą wyrażenia w obu nawiasach w równaniu (II-136). Otrzymana zależność  $Z_A = f(S_A)$  będzie zatem zależnością liniową, określającą związek między stężeniami gazu i cieczy spotykających się w dowolnym przekroju wymiennika. Na wykresie (rys. II. 20) zależność (II-136) przedstawia linia 1-2, którą będziemy nazywać linią operacyjną (linią ruchową), a jej pochylenie określa wartość stosunku  $\frac{\phi_c}{\phi_g}$ .



Rys. II. 20. Linia operacyjna wymiennika masy

## II. 8.2. Średni moduł napędowy przenikania masy

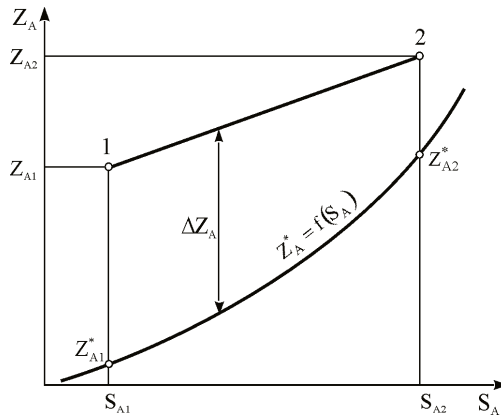
Rozpatrując proces przenikania masy od jednej fazy do drugiej, opisaliśmy go równaniem (II-116)

$$\dot{G}_A^{(0)} = k_A^{(0)} F \Delta \pi_A,$$

w którym ogólny moduł napędowy  $\Delta\pi_A$  wyrażał zależność między stężeniem składnika A w fazie gazowej i równowagowym stężeniem  $Z_A^*$ , wynikającym ze stężenia tego składnika w fazie ciekłej –  $S_A$ .

Analizując różne postaci modułu napędowego przenikania masy, dla różnych przypadków i różnego sposobu wyrażania stężeń (tab. II.4), przekonamy się, że wartość  $\Delta\pi_A$  zawsze związana jest z różnicą stężeń, czyli  $\Delta\pi_A = f(\Delta Z_A)$ .

W ogólnym przypadku, w różnych przekrojach wymiennika, wartość różnicy stężeń  $\Delta Z_A$  będzie różna. Na rys. II. 21 pokazano przebieg linii równowagi  $Z_A^* = f(S_A)$  i linii operacyjnej, określającej związek między stężeniami cieczy i gazu w dowolnym przekroju,  $Z_A = f(S_A)$ .



Rys. II. 21. Linia operacyjna i linia równowagi

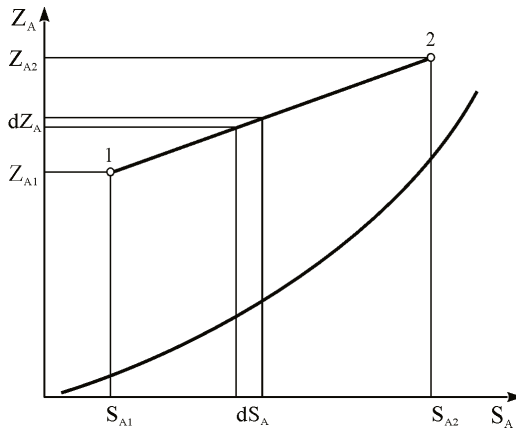
Z rysunku widać, że różnica stężeń  $\Delta Z_A$ , a co za tym idzie i moduł napędowy  $\Delta\pi_A$ , zmieniają się wzdłuż wymiennika, podobnie jak zmieniła się różnica temperatury między czynnikami wzdłuż wymiennika ciepła. Aby przy obliczaniu procesu przenikania w wymienniku masy móc skorzystać z równania

$$\dot{G}_A^{(1)} = k_A^{(1)} F \Delta\pi_A,$$

należy uwzględnić zmienność  $\Delta\pi_A$  i wprowadzić do obliczeń wartość średnią modułu napędowego  $\Delta\pi_{Am}$ , zapisując ostatnie równanie w postaci

$$\dot{G}_A^{(1)} = k_A^{(1)} F \Delta\pi_{Am}. \quad (\text{II-137})$$

Wyznaczając średnią wartość modułu napędowego, przeprowadzimy podobne rozumowanie jak przy wyznaczaniu średniej różnicy temperatur w wymienniku ciepła. W tym celu napiszemy następujące równania (rys. II. 22).



Rys. II. 22. Oznaczenia do określenia średniego modułu napędowego

Bilans masy całego wymiennika

$$\dot{G}_A^{(l)} = \phi_g (Z_{A2} - Z_{A1}) = \phi_c (S_{A2} - S_{A1}), \quad (\text{II-138})$$

różniczkowy bilans masy

$$d\dot{G}_A^{(l)} = \phi_g dZ_A = \phi_c dS_A, \quad (\text{II-139})$$

elementarny strumień masy wymieniony na powierzchni dF

$$d\dot{G}_A^{(l)} = k_A^{(l)} dF \Delta\pi_A. \quad (\text{II-140})$$

Całkowity strumień masy (równanie (II-137))

$$\dot{G}_A^{(l)} = k_A^{(l)} F \Delta\pi_{Am}.$$

Z równania (II-140)

$$dF = \frac{d\dot{G}_A^{(l)}}{k_A^{(l)} \Delta\pi_A}, \quad (\text{II-141})$$

a podstawiając

$$d\dot{G}_A^{(l)} = \phi_c dS_A, \quad (\text{II-142})$$

otrzymamy:

$$dF = \frac{\phi_c dS_A}{k_A^{(l)} \Delta\pi_A}, \quad (\text{II-143})$$

dla  $\phi = \text{const}$  i po przyjęciu  $k_A^{(0)} = \text{const}$

$$F = \frac{\phi_c}{k_A^{(0)}} \int_1^2 \frac{dS_A}{\Delta\pi_A}. \quad (\text{II-144})$$

Wstawiając (II-144) do (II-137)

$$\dot{G}_A^{(0)} = \phi_c \int_1^2 \frac{dS_A}{\Delta\pi_A} \Delta\pi_{Am} \quad (\text{II-145})$$

i

$$\Delta\pi_{Am} = \frac{\dot{G}_A^{(0)}}{\phi_c} \frac{1}{\int_1^2 \frac{dS_A}{\Delta\pi_A}}. \quad (\text{II-146})$$

Podstawiając teraz obliczoną z równania (II-138) wartość

$$\frac{\dot{G}_A^{(0)}}{\phi_c} = S_{A2} - S_{A1}, \quad (\text{II-147})$$

otrzymamy

$$\Delta\pi_{Am} = \frac{S_{A2} - S_{A1}}{\int_1^2 \frac{dS_A}{\Delta\pi_A}}. \quad (\text{II-148})$$

Obliczenie średniej wartości modułu napędowego  $\Delta\pi_{Am}$  sprowadzi się zatem do obliczenia całki występującej w równaniu (II-148), czyli konieczna jest znajomość zależności  $\Delta\pi_A = f(S_A)$ . Jeśli przyjąć, co w wielu praktycznych przypadkach jest dopuszczalne, że jest to zależność liniowa, czyli

$$\Delta\pi_A = aS_A + b, \quad (\text{II-149})$$

to całka występująca w równaniu (II-148)

$$\int_1^2 \frac{dS_A}{\Delta\pi_A} = \int_1^2 \frac{dS_A}{aS_A + b} = \frac{1}{a} \ln \frac{aS_{A2} + b}{aS_{A1} + b}, \quad (\text{II-150})$$

a równanie (II-148), po dodaniu i odjęciu „b”, przyjmie postać

$$\Delta\pi_{Am} = \frac{aS_{A2} - aS_{A1} + b - b}{\ln \frac{aS_{A2} + b}{aS_{A1} + b}}, \quad (\text{II-151})$$



co daje ostatecznie

$$\Delta\pi_{Am} = \frac{\Delta\pi_{A2} - \Delta\pi_{A1}}{\ln \frac{\Delta\pi_{A2}}{\Delta\pi_{A1}}}. \quad (\text{II-152})$$

Tak więc, w wielu przypadkach możliwe będzie zastosowanie jako średniego modułu napędowego przenikania masy, średniej logarytmicznej z wartości modułów w skrajnych przekrojach wymiennika<sup>\*)</sup>.

Analizując różne przypadki i różne postaci modułu napędowego można dojść do wniosku, że liniowy przebieg zależności  $\Delta\pi_A = f(S_A)$ , a zatem stosowalność średniej logarytmicznej, będzie możliwa, gdy linia równowagi jest zbliżona do prostej i stężenie składnika dyfundującego, w przypadku gdy występują inerty, nie będzie zbyt wysokie. Jeśli okaże się, że zastosowanie średniej logarytmicznej będzie niedopuszczalne, należy skorzystać z równania (II-148) i rozwiązać występującą w nim całkę.

Warto dodać, że identyczną wartość średniego modułu napędowego uzyskamy, korzystając przy wyprowadzeniu ze stężeń fazy gazowej i wtedy

$$\Delta\pi_{Am} = \frac{Z_{A2} - Z_{A1}}{\int_1^2 \frac{dZ_A}{\Delta\pi_A}}. \quad (\text{II-153})$$

Oba równania (II-153) i (II-148) dają się bowiem sprowadzić, po pomnożeniu i podzieleniu przez  $\phi$ , do wspólnej postaci

$$\Delta\pi_{Am} = \frac{\dot{G}_A^{(0)}}{\int_1^2 \frac{d\dot{G}_A^{(0)}}{\Delta\pi_A}}. \quad (\text{II-154})$$

### II. 8.3. Obliczanie powierzchni wymiany masy

Powierzchnię wymiany masy oblicza się z równania (II-137), przekształcając je do postaci

$$F = \frac{\dot{G}_A^{(0)}}{k_A^{(0)} \Delta\pi_{Am}}. \quad (\text{II-155})$$

Tak znaleziona powierzchnia może być jeszcze niewystarczająca, aby zrealizować określony proces. Dotyczy to szczególnie wymienników wypełnionych,

<sup>\*)</sup> Ze względu na właściwości średniej logarytmicznej, jeśli wartości  $\Delta\pi_{A1}$  i  $\Delta\pi_{A2}$  różnią się mniej niż dwukrotnie, średnią logarytmiczną można zastąpić średnią arytmetyczną.

gdyż część powierzchni wypełnienia może nie uczestniczyć w wymianie masy. Dlatego wprowadza się tzw. stopień użyteczności powierzchni  $\varphi$  i rzeczywistą powierzchnię wymiany masy oblicza się jako

$$F_{rz} = \frac{F}{\varphi}. \quad (\text{II-156})$$

Wartość  $\varphi$  można uzależnić od gęstości zraszania

$$\varphi = \frac{\sqrt[3]{a}}{f(w_0)}, \quad (\text{II-157})$$

gdzie „a” jest powierzchnią jednostkową wypełnienia, natomiast wartość  $f(w_0)$  podano w tabelicy II-6, w zależności od gęstości zraszania  $w_0$ .

**Tablica II. 6**

Wartości funkcji  $f(w_0)$

$w_0$ [m <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> godz)]	1	2	4	6	8	10	15	20	30	40	60
$f(w_0)$	24	15	9,8	7,5	6,6	6	5,3	4,8	4,4	4,2	3,8

Jeśli z obliczeń (równanie (II-157)) wypadnie  $\varphi > 1$ , wtedy należy przyjąć  $\varphi = 1$ .

Znając rzeczywistą powierzchnię wymiany masy, można obliczyć objętość wypełnienia

$$V_{rz} = \frac{F_{rz}}{a}, \quad (\text{II-158})$$

a znając średnicę wymiennika D, wysokość warstwy wypełnienia

$$H = \frac{V_{rz}}{\frac{\pi D^2}{4}}. \quad (\text{II-159})$$

Jeśli korzystamy z objętościowego współczynnika przenikania masy  $k_{AV}^{(0)}$ , to obliczymy wprost objętość wypełnienia

$$V = \frac{\dot{G}_A^{(0)}}{k_{AV}^{(0)} \Delta \pi_{Am}}, \quad (\text{II-160})$$

a

$$V_{rz} = \frac{V}{\varphi}, \quad (\text{II-161})$$

## II. 8.4. Tok obliczania wymiennika masy z wypełnieniem

Znamy już wszystkie zależności opisujące proces przenikania masy. Podczas projektowania wymiennika masy z wypełnieniem (skrubera) warto przestrzegać następującej kolejności obliczeń.

1. Wykonanie bilansu masowego wg podanych reguł, zapewniających prostoliniowy przebieg linii operacyjnej<sup>\*)</sup>.
2. Sporządzanie wykresu stężeń tzn. wykreślenie linii równowagi i linii operacyjnej.
3. Znając strumień gazu, określić przekrój skrubera. W tym celu należy przyjąć prędkość pozorną gazu  $w_0$ , często będzie to prędkość ok. 1-2 m/s.
4. Znajomość średnicy aparatu i strumienia cieczy pozwoli obliczyć gęstość zraszania. W tym miejscu warto sprawdzić, czy dla przyjętego wypełnienia obliczone zraszanie nie będzie zbyt słabe (zbyt niska wartość stopnia użyteczności powierzchni), lub zbyt duże (niebezpieczeństwo zalania skrubera).
5. Obliczenie współczynników wnikania masy po stronie gazu i cieczy i następnie współczynnika przenikania masy.
6. Obliczenie średniego modułu napędowego.
7. Obliczenie powierzchni wymiany masy, objętości i wysokości wypełnienia. W tym miejscu konieczne będzie uwzględnienie pewnej rezerwy, poprzez zwiększenie obliczonej wartości o ok. 20, a nawet 30%. Warto pamiętać, że wysokość wypełnienia nie powinna przekraczać wartości 7D; z tego względu często stosuje się podział wypełnienia na kilka stopni.
8. Wykonanie obliczeń hydraulicznych (opory przepływu, zachłystywanie, zatrzymanie cieczy).

## II. 9. INNE UJĘCIA RUCHU MASY

Oprócz omówionego opisu ruchu masy, opartego na pojęciu „uogólnionego modułu napędowego”, zaproponowanego przez Hoblera<sup>\*)</sup> i dlatego nazywanego również ujęciem hoblerowskim, istnieją również inne sposoby opisu procesów wymiany masy.

Należy tu wymienić przede wszystkim tzw. metodę „teoretycznej siły napędowej  $\Delta p$ ” oraz metodę jednostkowej wysokości wymiany masy. Pierwsza z metod zakłada, że wnikanie masy w fazach gazowej i ciekłej opisane jest równaniami:

$$\dot{G}'_A = k_g F \Delta p_{Ag}, \quad (\text{II-162})$$

<sup>\*)</sup> W celu sporządzenia bilansu konieczna będzie znajomość strumieni obu faz oraz początkowe i końcowe stężenia. Zazwyczaj nie wszystkie te dane podane są w warunkach zadania i trzeba je wyznaczyć.

<sup>\*)</sup> Prof. dr hab. Tadeusz Hobler (1899-1975), profesor Politechniki Śląskiej, jeden z twórców polskiej szkoły inżynierii chemicznej i procesowej, autor fundamentalnych dzieł „Ruch ciepła i wymienniki” oraz „Dyfuzyjny ruch masy i absorberzy”.

$$\dot{G}'_A = k_c F \Delta C_{Ac}, \quad (\text{II-163})$$

a przenikanie masy równaniem

$$\dot{G}'_A = k F \Delta p_A, \quad (\text{II-164})$$

gdzie

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_g} + \frac{m_p}{k_c}, \quad (\text{II-165})$$

przy czym  $m_p$  jest pochyleniem linii równowagi w układzie  $p_A^* - C_{Ac}$ .

Równania (II-162) – (II-165) są tylko pozornie bardzo podobne do podanych wcześniej zależności, opisujących wnikanie i przenikanie masy w ujęciu hoblerowskim, gdyż „siły napędowe” nie są już bezwymiarowe.

Metoda jednostkowej wysokości wymiany masy – HTU (Height of Transfer Unit) jest w swym założeniu podobna do opisanej w ruchu ciepła metody NTU. Podstawowe równanie metody HTU ma postać

$$H = hN, \quad (\text{II-166})$$

gdzie  $H$  jest wysokością wymiennika masy (wysokością wypełnienia),  $h$  – jednostkową wysokością wnikania lub przenikania masy, a  $N$  – bezwymiarową liczbą jednostek wymiany masy. Ta zadziwiająca prosta postać równania (II-166) nie upraszcza oczywiście obliczeń, gdyż wyrazy składowe są odpowiednio skomplikowane. Liczba jednostek  $N$  jest funkcją stężeń, a jednostkowa wysokość  $h$  zależy od warunków przepływowych i ujmuje kinetykę procesu wymiany masy. Literatura podaje szereg zależności, a także i wykresów do wyznaczania wartości  $h$ .

## II. 10. ANALOGIA MIĘDZY DYFUZYJNYM RUCHEM MASY I RUCHEM CIEPŁA

Wyrażna analogia między dyfuzyjnym transportem masy i transportem ciepła wynika z podobieństwa równań Ficka i Fouriera. Dzięki wprowadzeniu uogólnionych stężeń  $Z_A$  i  $S_A$  oraz modułu napędowego  $\Delta\pi_A$  analogia ta staje się jeszcze wyraźniejsza.

W celu zilustrowania podobieństwa obu procesów, w tablicy II.7 zestawiono obok siebie najbardziej typowe równania dla poszczególnych procesów.

Tablica II. 7

Ilustracja analogii ruchu ciepła i masy

Ciepło	Masa
Przewodzenie jednoosiowe $\dot{Q} = -\lambda F \frac{dt}{ds}$ $\dot{Q} = \frac{\lambda}{s} F \Delta t$	Dyfuzja jednoosiowa $\dot{G}_A = -\delta_A F \frac{d\pi_A}{ds}$ $\dot{G}_A = \frac{\delta_A}{s} F \Delta \pi_A$
Wnikanie $\dot{Q} = \alpha F \Delta t$	Wnikanie $\dot{G}_A = \beta_A F \Delta \pi_A$
Przenikanie $\dot{Q} = k F \Delta t$ $\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_A} + \frac{s}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_B}$	Przenikanie $\dot{G}_A = k_A F \Delta \pi_A$ $\frac{1}{k_A} = \frac{1}{\beta_{Ag}} + \frac{n}{\beta_{Ac}}$
Średnia różnica temperatury $\Delta t_m = \frac{t_{A2} - t_{A1}}{2} \frac{\int_1^2 dt_A}{\Delta t}$ $\Delta t_m = \frac{t_{B2} - t_{B1}}{2} \frac{\int_1^2 dt_B}{\Delta t}$ przy odpowiednich założeniach $\Delta t_m = \frac{\Delta t_2 - \Delta t_1}{\ln \frac{\Delta t_2}{\Delta t_1}}$	Średni moduł napędowy $\Delta \pi_{Am} = \frac{S_{A2} - S_{A1}}{2} \frac{\int_1^2 dS_A}{\Delta \pi_A}$ $\Delta \pi_{Am} = \frac{Z_{A2} - Z_{A1}}{2} \frac{\int_1^2 dZ_A}{\Delta \pi_A}$ przy odpowiednich założeniach $\Delta \pi_{Am} = \frac{\Delta \pi_{A2} - \Delta \pi_{A1}}{\ln \frac{\Delta \pi_{A2}}{\Delta \pi_{A1}}}$
Współczynnik wnikania przy przepływie wymuszonym w przewodzie $\left(\frac{\alpha d}{\lambda}\right) = C \left(\frac{gd}{\eta}\right)^A \left(\frac{c_p \eta}{\lambda}\right)^B \left(\frac{d}{L}\right)^D$ $Nu = C Re^A Pr^B \left(\frac{d}{L}\right)^D$	Współczynnik wnikania przy przepływie wymuszonym w przewodzie $\left(\frac{\beta_A d}{\delta_A}\right) = C \left(\frac{gd}{\eta}\right)^A \left(\frac{m \eta}{\delta_A}\right)^B \left(\frac{d}{L}\right)^D$ $Sh = C Re^A Sc^B \left(\frac{d}{L}\right)^D$
Współczynnik wnikania przy spływie grawitacyjnym cieczy $\left(\frac{\alpha g_z}{\lambda}\right) = C \left(\frac{4\Gamma}{\eta}\right)^A \left(\frac{c_p \eta}{\lambda}\right)^B \left(\frac{g_z}{h}\right)^D$ $Nu_e = C Re_z^A Pr^B \left(\frac{g_z}{h}\right)^D$	Współczynnik wnikania przy spływie grawitacyjnym cieczy $\left(\frac{\beta_A g_z}{\delta_A}\right) = C \left(\frac{4\Gamma}{\eta}\right)^A \left(\frac{m \eta}{\delta_A}\right)^B \left(\frac{g_z}{h}\right)^D$ $Sh_e = C Re_z^A Sc^B \left(\frac{g_z}{h}\right)^D$

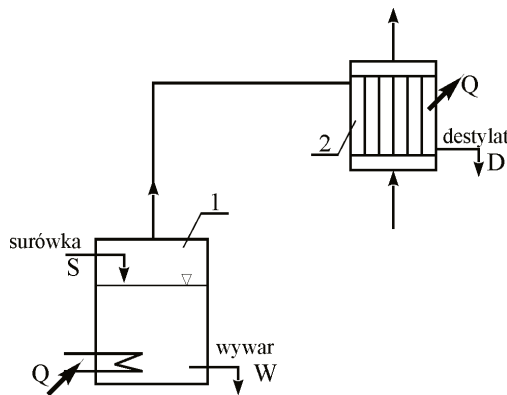
Tablica II. 7 cd.

Ciepło		Masa						
Współczynnik wnikania przy przepływie swobodnym (konwekcja naturalna)		Współczynnik wnikania przy przepływie swobodnym (konwekcja naturalna)						
$\left(\frac{\alpha \vartheta_z}{\lambda}\right) = C(\beta \Delta t)^A \left(\frac{c_p \eta}{\lambda}\right)^B \left(\frac{\vartheta_z}{h}\right)^D$		$\left(\frac{\beta_A \vartheta_z}{\delta_A}\right) = C(\alpha \Delta y_A)^A \left(\frac{m \eta}{\lambda}\right)^B \left(\frac{\vartheta_z}{h}\right)^D$						
$Nu_e = CV^A Pr^B \left(\frac{\vartheta_z}{h}\right)^D$		$Sh_e = CV^A Sc^B \left(\frac{\vartheta_z}{h}\right)^D$						
Odpowiadające sobie wielkości								
Ruch ciepła	dt	$\Delta t$	a	$\lambda$	$\alpha$	$\dot{Q}$	k	$c_p$
Ruch masy	$d\pi_A$	$\Delta\pi_A$	$D_A$	$\delta_A$	$\beta_A$	$\dot{G}_A$	$k_A$	$m = \frac{M_A}{M}$
Odpowiadające sobie moduły podobieństwa								
Ruch ciepła	$\frac{\alpha d}{\lambda}$	$\frac{\alpha \vartheta_z}{\lambda}$	$\frac{\dot{g} d}{\eta}$	$\frac{4\Gamma}{\eta}$	$\frac{c_p \eta}{\lambda}$	$\frac{\beta \Delta t}{V}$		
	Nu	$Nu_e$	Re	$Re_z$	Pr			
Ruch masy	$\frac{\beta_A d}{\delta_A}$	$\frac{\beta_A \vartheta_z}{\delta_A}$	$\frac{\dot{g} d}{\eta}$	$\frac{4\Gamma}{\eta}$	$\frac{m \eta}{\delta_A}$	$\frac{\alpha \Delta y_A}{V}$		
	Sh	$Sh_e$	Re	$Re_z$	Sc			

### III. DESTYLACJA

#### III. 1. WPROWADZENIE

Destylacja jest operacją mającą na celu rozdzielenie ciekłego roztworu (surówki) na składniki i polega na częściowym odparowaniu ciekłej mieszaniny i skropleniu wytworzonej pary. Ponieważ z surówki odparowuje przede wszystkim składnik (składniki) bardziej lotny, to po skropleniu pary uzyskamy dwa ciekłe produkty – nieodparowaną ciecz zwaną wywarem lub cieczą wyczerpaną oraz skroploną parę – destylat. Składy obu produktów oraz surówki są różne; destylat zawiera głównie składnik (składniki) lotniejszy (lżejszy), a w wywarze pozostaje składnik (składniki) mniej lotny (cięższy). Schemat najprostszej instalacji do destylacji okresowej przedstawia rys. III. 1.



Rys. III. 1. Schemat instalacji do destylacji okresowej: 1 – kocioł, 2 – kondensator

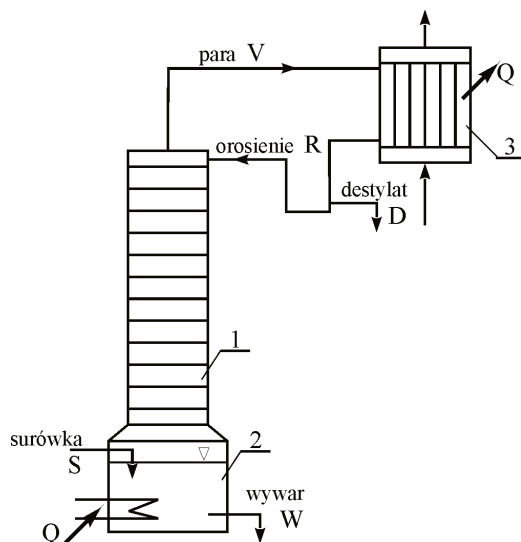
- Na przeprowadzenie destylacji okresowej składają się następujące operacje:
- napełnienie kotła surówką i jej ogrzewanie;
  - częściowe odparowanie surówki;
  - skraplanie wytworzonej pary;
  - odbiór destylatu i opróżnienie kotła z wywaru.

Znajdujące się w kotle ciecz i para pozostają w stanie równowagi termodynamicznej, lub bardzo bliskim stanowi równowagi, w związku z tym zagadnienia destylacji rozpatrywane są na podstawie praw określających stany równowagi.

Stopień rozdziału surówki, jakkolwiek zależny od właściwości rozdzielanej mieszaniny, rodzaju urządzenia destylacyjnego i parametrów procesu, nie jest na

ogół zbyt duży. Z tego względu powstał proces bardziej doskonały, zwany rektyfikacją lub destylacją frakcyjną<sup>\*)</sup>. Polega on na tym, że parę powstałą z częściowego odparowania surówki doprowadza się w przeciwnym kierunku do kontaktu z cieczą, którą stanowi kondensat wytworzony ze skroplenia pary. Obie kontaktujące się ze sobą fazy mają różne temperatury i różne składy. Ciecz jest chłodniejsza i zawiera więcej składnika (składników) lżejszego, a para ma wyższą temperaturę i jest bogatsza w składnik (składniki) cięższy. Podczas kontaktu faz następuje wymiana ciepła i masy w takim kierunku, że para wzbogaca się w składnik lżejszy (lotniejszy), a ciecz – w cięższy. W momencie zetknięcia się obie fazy dążą do osiągnięcia stanu równowagi, który ze względu na krótki czas kontaktu nie zostaje na ogół osiągnięty.

Najprostszą instalację do rektyfikacji okresowej otrzymamy, wbudowując między kocioł i skraplacz instalacji do destylacji prostej kolumnę półkową lub wypełnioną (rys. III. 2).



**Rys. III. 2.** Schemat instalacji do rektyfikacji okresowej:  
1 – kolumna, 2 – kocioł, 3 – kondensator

Rektyfikacja okresowa obejmuje następujące czynności:

- napełnienie kotła surówką i jej ogrzewanie;
- częściowe odparowanie surówki;
- skraplanie pary i rozdział kondensatu na dwa strumienie, zawracane do kolumny orosienie i odprowadzany jako produkt destylat;
- opróżnienie kotła z wywaru.

<sup>\*)</sup> W przypadku używania terminu destylacja frakcyjna, poprzednio omówioną destylację nazywa się destylacją prostą.



### III. 2. STANY I KRZYWE RÓWNOWAGI MIĘDZYFAZOWEJ

Omówienie stanów równowagi należy rozpocząć od przypomnienia reguły Gibbsa (rozdział I, równanie (I-28))

$$S = I + 2 - F$$

i stwierdzenia, że stopniami swobody będą temperatura, ciśnienie i stężenia.

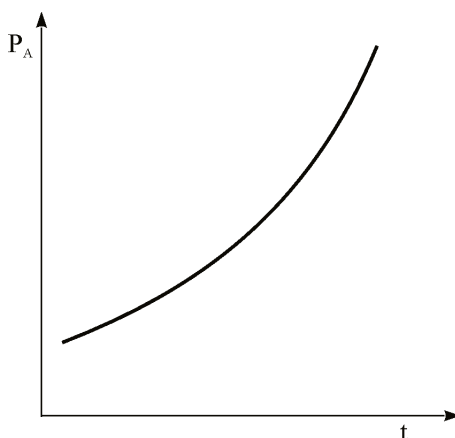
Rozpatrzmy kolejno następujące przypadki równowagi faz para-ciecz:

1. Dla czynnika jednorodnego;
2. Dla dwóch składników;
3. Dla układów wieloskładnikowych.

#### III. 2.1. Równowaga faz para-ciecz dla składnika jednorodnego

W tym przypadku faza gazowa i ciekła zawierają ten sam czynnik. Skoro  $I = 1$  a  $F = 2$ , reguła faz mówi, że mamy do dyspozycji jeden stopień swobody. Oznacza to, że w stanie równowagi temperatura w układzie musi być jednoznacznie funkcją ciśnienia  $P = f(t)$  (lub odwrotnie  $t = \varphi(P)$ ). Ustalając np. dla wody ciśnienie atmosferyczne wiemy, że odpowie temu stanowi temperatura  $100^{\circ}\text{C}$ . Ciśnienie w układzie nazywamy ciśnieniem nasycenia lub ciśnieniem pary nasyconej i dla składnika A będziemy oznaczać jako  $P_A$ . Literatura podaje dużo odpowiednich danych w postaci tabel (np. tablice parowe dla wody) lub wykresów. Obszerny zbiór danych odnośnie do wartości ciśnienia nasycenia dla różnych czynników można również znaleźć w „Tablicach do obliczeń procesowych”.

Typową zależność  $P_A = f(t)$  przedstawiono na rys. III. 3.



Rys. III. 3. Krzywa nasycenia dla czynnika jednorodnego

Zależność ta opisana jest przez prawo Clausiusa-Clapeyrona

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r_M}{T(v''-v')}, \quad (\text{III-1})$$

w którym  $r_M$  jest molowym ciepłem parowania, a  $v''$  i  $v'$  oznaczają odpowiednio objętość molową pary i cieczy.

Zakładając zachowanie się pary jak gazu doskonałego

$$v'' = \frac{RT}{P}, \quad (\text{III-2})$$

i przyjmując, że  $v' \ll v''$ , otrzymamy

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r_M P}{RT^2}, \quad (\text{III-3})$$

$$i \quad d(\ln P) = \frac{r_M}{RT^2} dT, \quad (\text{III-4})$$

co po scałkowaniu przy  $r_M = \text{const}$  da

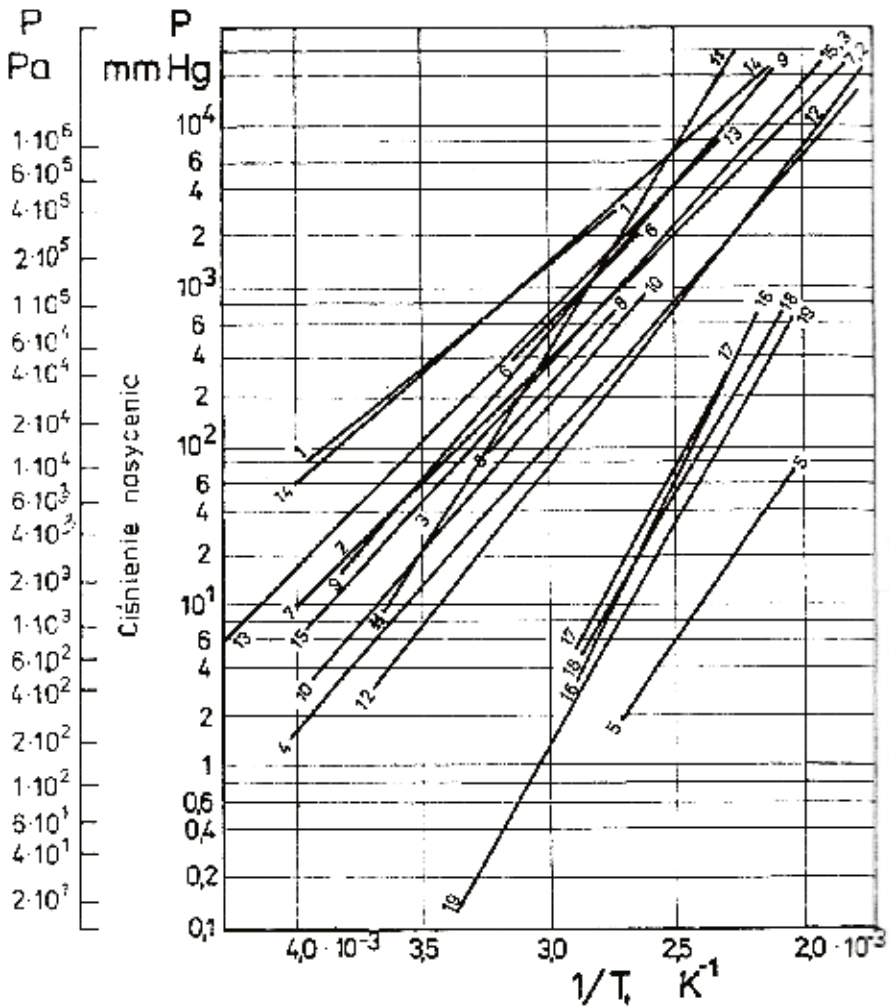
$$\ln P = -C_1 \frac{1}{T} + C_2. \quad (\text{III-5})$$

Równanie (III-5) wskazuje, że zależność logarytmu ciśnienia nasycenia od odwrotności temperatury jest zależnością liniową. Wykresy  $\ln P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ , ze względu na łatwość interpolacji, są wygodne w użyciu i powszechnie stosowane (rys. III. 4).

W obliczeniach często korzysta się z empirycznego uogólnienia równania (III-5), zapisanego w postaci

$$\ln P = a - \frac{b}{T + c}, \quad (\text{III-6})$$

zwanego równaniem Antoine'a. Chcąc z niego skorzystać, dla danego czynnika należy dysponować wartościami ciśnienia nasycenia w trzech temperaturach, co pozwoli wyznaczyć stałe  $a$ ,  $b$  i  $c$  lub posłużyć się zbiorem odpowiednich danych (np. tablica III. 1).



Rys. III. 4. Ciśnienie nasycenia niektórych cieczy organicznych 1 – pentan, 2 – cykloheksan, 3 – benzen, 4 – toluen, 5 – tetralina, 6 – chloroform, 7 – czterochlorek węgla, 8 – trójchloroetylen, 9 – metanol, 10 – kwas mrówkowy, 11 – etanol, 12 – kwas octowy, 13 – aceton, 14 – eter etylowy, 15 – octan etylowy, 16 – fenol, 17 – anilina, 18 – dwumetyloanilina, 19 – nitrobenzen

Tablica III. 1

Stałe a, b, c we wzorze Antoine'a dla różnych czynników

Substancja	Wzór	a	b	c
Woda	H <sub>2</sub> O	23,2182	3829,49	-45,63
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	23,4958	3641,17	-33,51
Kwas octowy	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	22,2994	3785,56	-39,64
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	23,8831	3846,26	-40,20
Glikol etylenowy	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	22,9571	4409,34	-85,01
Aceton	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	21,7007	3021,57	-32,46
Eter dwuetylowy	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	20,7739	2446,82	-44,94
Chlorobenzen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	20,9785	3305,76	-55,13
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	20,7651	2771,92	-53,24
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	21,2917	3476,16	-98,96
Cykloheksan	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	20,6777	2784,51	-49,63
Heksan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	20,7604	2714,29	-47,96
Toulen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	20,9315	3111,42	-52,97
Styren	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	21,2286	3511,58	-53,39
Etylobenzen	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	20,9247	3286,74	-59,64

### III. 2.2. Równowaga faz para-ciecz dla dwóch składników

Ze znanych z termodynamiki chemicznej równań Duhema-Margulesa można, w przypadku nieznaczących odchyień od praw gazów doskonałych, wyciągnąć wniosek, że dla układu dwuskładnikowego obowiązują:

$$\left. \begin{aligned} p_A^* &= x_A^C P_A^* \\ p_B^* &= x_B^C P_B^* \end{aligned} \right\} t = \text{const}, \quad (\text{III-7})$$

gdzie:  $p_A^*$  i  $p_B^*$  oznaczają ciśnienia cząstkowe składników A i B w stanie równowagi.

$x_A$  i  $x_B$  – udziały molowe składników A i B w fazie ciekłej

$P_A$  i  $P_B$  – ciśnienia nasycenia składników A i B.

Dzieląc równanie (III-7) przez ciśnienie całkowite P otrzymamy (p. tablica I. 2)

$$\left. \begin{aligned} y_A^* &= \frac{p_A^*}{P} = x_A^C \frac{P_A^*}{P} \\ y_B^* &= \frac{p_B^*}{P} = x_B^C \frac{P_B^*}{P} \end{aligned} \right\} t = \text{const}, \quad (\text{III-8})$$

lub, wprowadzając stałą równowagi  $K$

$$\left. \begin{aligned} K_A &= \frac{y_A^*}{x_A} = x_A^{C-1} \frac{P_A}{P} \\ K_B &= \frac{y_B^*}{x_B} = x_B^{C-1} \frac{P_B}{P} \end{aligned} \right\} t = \text{const.} \quad (\text{III-9})$$

W zależności od wartości charakterystycznego wykładnika  $C$  otrzymuje się następujące, skrajne przypadki:

$C = 0$  mieszaniny składników wzajemnie nierozpuszczalnych,

$C = 1$  mieszaniny idealne składników całkowicie rozpuszczalnych.

### III. 2.2.1. Mieszaniny składników wzajemnie nierozpuszczalnych

Rozpuszczalność przypisywana jest przez teorię działania sił międzycząsteczkowych. W cieczach wzajemnie nierozpuszczalnych przyciąganie się drobin jednoimiennych jest znacznie większe od przyciągania się drobin różnoimiennych.

Jeśli zmieszamy dwie ciecze nie mieszające się wzajemnie, to po przerwaniu mieszania ciecze te rozdziela się i utworzą dwie odrębne fazy.

Tytułem przykładu rozpatrzmy układ benzen-woda, przyjmując całkowitą wzajemną nierozpuszczalność w fazie ciekłej. Takie wzajemnie nierozpuszczalne składniki tworzą dwie fazy ciekłe, a faza gazowa jest mieszaniną par tych składników. Mamy zatem do czynienia z 3 fazami, zgodnie z regułą faz (równanie I-28)

$$S = 2 + 2 - 3 = 1,$$

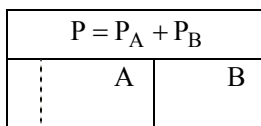
i układ ma jeden stopień swobody.

W tym przypadku nie można mówić o stężeniach w cieczy, gdyż obie fazy ciekłe można traktować jako jednorodną o stężeniu  $x = 1$ . Oczywiście, w celu scharakteryzowania składu mieszaniny ciekłej można formalnie wprowadzić pojęcie umownego udziału molowego, objętościowego bądź masowego, który wskazuje tylko, ile jest danej cieczy w mieszaninie, np.

$$\bar{x}_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}. \quad (\text{III-10})$$

W rozpatrywanym przypadku każda z cieczy będzie odparowywać, jakby była sama w danej temperaturze. Układ zachowa się tak, jakby obie ciecze znajdowały się w osobnych zbiornikach, połączonych wspólną przestrzenią parową (rys. III. 5).

Jest sprawą obojętną, w którym miejscu umieścimy przegrodę rozdzielającą, tzn. jaki będzie stosunek ilości cieczy A i B.



**Rys. III. 5.** Schemat do rozpatrywania równowagi mieszaniny składników całkowicie wzajemnie nierozpuszczalnych

Wkładnik charakterystyczny C w równaniach (III-7) przyjmuje w tym przypadku wartość 0 i równania te mają postać

$$\left. \begin{array}{l} p_A^* = P_A \\ p_B^* = P_B \end{array} \right\} t = \text{const}, \quad (\text{III-11})$$

a jeśli w fazie gazowej obowiązuje prawo Daltona, to

$$p_A^* + p_B^* = P_A + P_B = P. \quad (\text{III-12})$$

Skład pary, zgodnie z (III-8) wyniesie

$$\left. \begin{array}{l} y_A^* = \frac{P_A}{P} \\ y_B^* = \frac{P_B}{P} \end{array} \right\} t = \text{const}. \quad (\text{III-13})$$

Dla przykładu obliczmy, w jakiej temperaturze będzie wrzeć mieszanina benzenu i wody przy ciśnieniu całkowitym  $P = 1,01 \cdot 10^5$  Pa. W tym celu należy znaleźć ciśnienia nasycenia obu składników w kilku temperaturach (tablica III. 2).

**Tablica III. 2**

Ciśnienie nasycenia benzenu i wody

$t$ °C	$P_A$ (benzen) $\cdot 10^{-5}$ , Pa	$P_B$ (woda) $\cdot 10^{-5}$ , Pa	$P = P_A + P_B$ $\cdot 10^{-5}$ , Pa
60	0,5172	0,1972	0,7145
70	0,7225	0,3106	1,0331
80	0,9972	0,4732	1,4704

Tworząc, zgodnie z równaniem (III-12), sumy ciśnień nasycenia dla różnych temperatur, drogą interpolacji znajdziemy, że ciśnieniu  $P = 1,01 \cdot 10^5$  Pa odpowiada temperatura  $t = 69,5$  °C. Znajdziemy również, że w tej temperaturze ciśnienia nasycenia składników wynoszą odpowiednio: dla benzenu

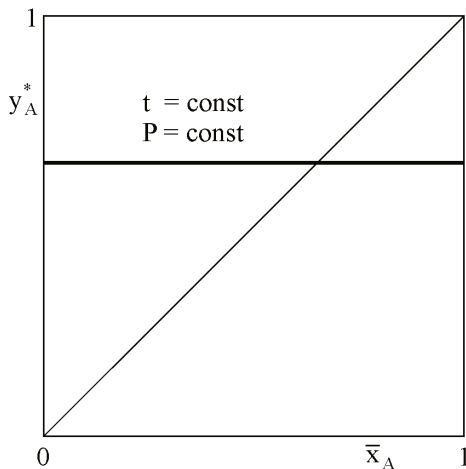
$P_A = 0,709 \cdot 10^5$  Pa i dla wody  $P_B = 0,303 \cdot 10^5$  Pa. Skład pary, zgodnie z (III-13) będzie następujący:

$$y_A^* = \frac{P_A}{P} = \frac{0,709 \cdot 10^5}{1,01 \cdot 10^5} = 0,7,$$

$$y_B^* = \frac{P_B}{P} = \frac{0,303 \cdot 10^5}{1,01 \cdot 10^5} = 0,3.$$

Odparowywać będzie zatem przede wszystkim składnik lotniejszy – benzen, przy czym temperatura wrzenia  $t = 69,5$  °C nie ulegnie zmianie dopóki benzen nie odparuje całkowicie.

Od tego momentu rozpocznie się wrzenie czystej wody, a temperatura przyjmie wartość 100°C. Jak widać z przykładu, skład pary nie zależy od umownego udziału benzenu w mieszaninie (rys. III. 6).

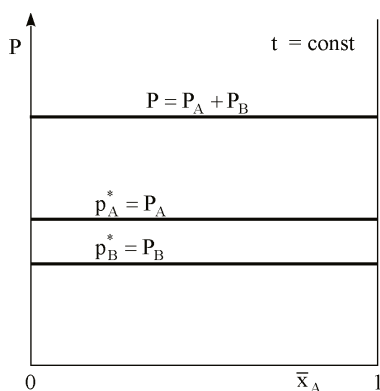


**Rys. III. 6.** Zależność  $y_A^* = f(\bar{x}_A)$  dla przypadku całkowitej wzajemnej nierozpuszczalności składników w fazie ciekłej

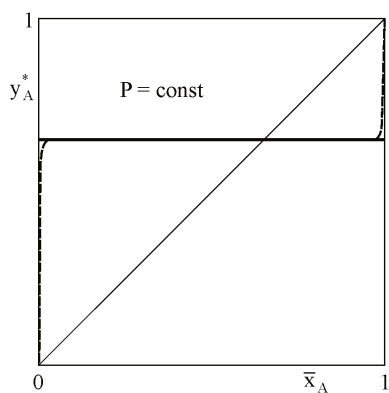
Natomiast zależność ciśnień od  $\bar{x}_A$  przedstawia się jak na rys. III. 7.

Warto zauważyć, że w rozpatrywanym przykładzie składnik cięższy (woda) odparowuje w temperaturze niższej niż temperatura nasycenia przy danym ciśnieniu. Zjawisko to jest wykorzystywane podczas destylacji z parą wodną (p. rozdział III. 3. 3).

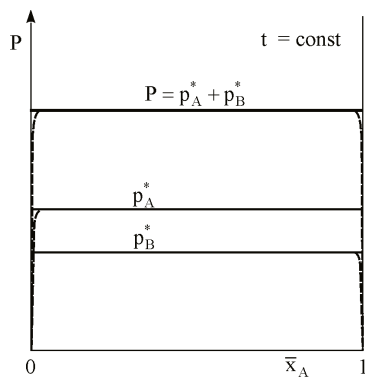
Przy uwzględnieniu śladowej wzajemnej rozpuszczalności (co zwykle ma miejsce) odpowiednie wykresy przyjmą postać jak na rys. III. 8 i III. 9.



**Rys. III. 7.** Zależność ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego od składu cieczy dla mieszaniny składników nierozpuszczalnych



**Rys. III. 8.** Zależność  $y_A^* = f(\bar{x}_A)$  przy uwzględnieniu śladowej rozpuszczalności składników w fazie ciekłej



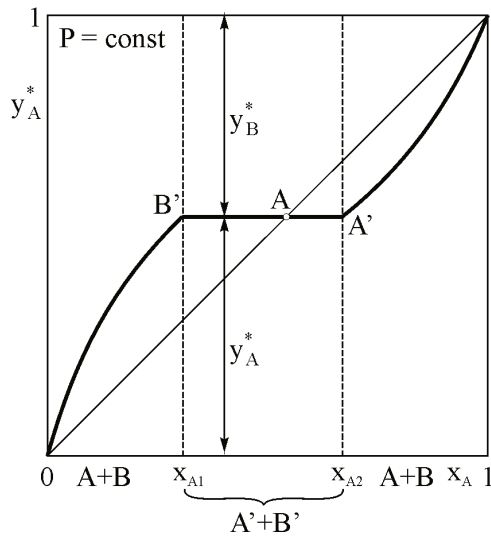
**Rys. III. 9.** Zależność ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego od składu cieczy przy uwzględnieniu śladowej rozpuszczalności składników w fazie ciekłej



Często mamy do czynienia z częściową wzajemną rozpuszczalnością obu składników w fazie ciekłej. Jako przykład takiego układu może służyć mieszanka fenolu i wody. Odpowiednie wykresy równowagowe przedstawiono na rys. III. 10 i III. 11.

Należy zauważyć, że w obszarze nierozpuszczalności tworzą się dwie fazy ciekłe, ale nie są to czyste składniki A i B tylko mieszaniny A' i B'. Jedna z nich B' wykazuje zawartość składnika lotniejszego  $x_{A1}$ , a druga A' zawartość  $x_{A2}$ .

W obszarze nierozpuszczalności zmienia się tylko stosunek ilościowy obu faz ciekłych, ale skład każdej z faz pozostaje niezmienny.



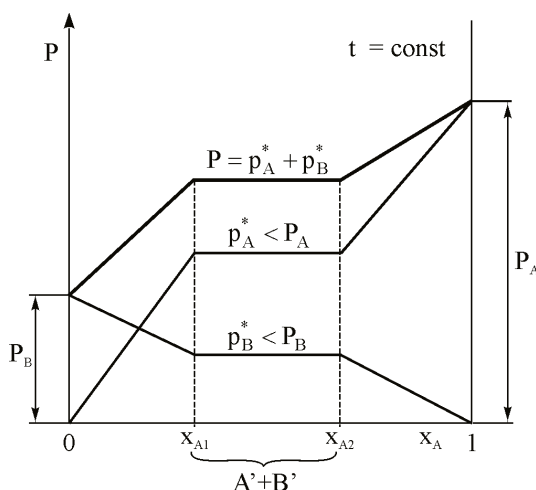
Rys. III. 10. Wykres  $y_A^* = f(x_A)$  dla mieszaniny składników częściowo rozpuszczalnych

Również, w odróżnieniu od przypadku całkowitej nierozpuszczalności, ciśnienia cząstkowe składników w obszarze nierozpuszczalności są niższe od ciśnień nasycenia. W związku z tym ciśnienie całkowite jest różne od sumy ciśnień nasycenia składników

$$P = p_A^* + p_B^* < P_A + P_B. \quad (\text{III-14})$$

Wynika to z faktu, że mamy do czynienia nie z dwiema fazami czystymi, ale nasyconymi odpowiednim składnikiem.

Izobara na rys. III. 10 przecina się z przekątną w punkcie A, zatem  $y_A^* = x_A$ . Mieszaniny z ograniczoną rozpuszczalnością, które charakteryzują się takim punktem, nazywa się niekiedy heteroazeotropowymi lub pseudoazeotropowymi.



Rys. III. 11. Zależność ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego od składu fazy ciekłej dla mieszaniny składników częściowo rozpuszczalnych

### III. 2.2.2. Mieszaniny idealne

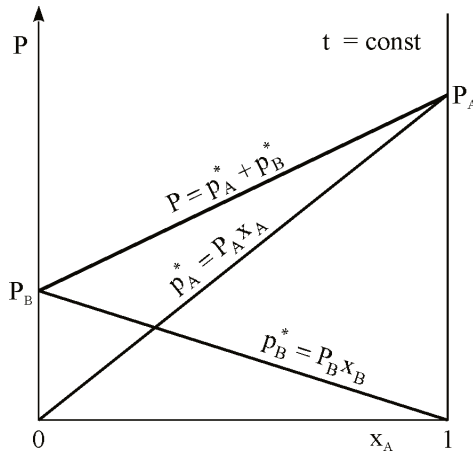
Jeśli  $C = 1$ , równanie (III-7) przechodzi w

$$\left. \begin{aligned} p_A^* &= x_A P_A \\ p_B^* &= x_B P_B \end{aligned} \right\} t = \text{const}, \quad (\text{III-15})$$

Równanie (III-15) nosi nazwę prawa Raoult, będącego szczególnym przypadkiem prawa Henry'ego (równanie I-24,  $p_A^* = Hx_A$ ), kiedy stała  $H$  przyjmuje wartość ciśnienia nasycenia składnika.

Mieszaniny idealne to takie, w których siły występujące między cząstkami różnych składników i między cząstkami jednego składnika są sobie równe; przy mieszaniu takich składników nie następuje zmiana objętości, ani nie pojawia się efekt cieplny. Mieszając np. alkohol etylowy z wodą, obserwuje się zmniejszenie się objętości i wzrost temperatury, a zatem jest to mieszanina nieidealna. Zjawiska takie nie występują podczas mieszania np. benzenu z toluenem, które tworzą mieszaninę idealną.

Ponieważ dla danej temperatury wartości  $P_A$  i  $P_B$  są stałe, to zależności  $p_A^* = f(x)$  i  $p_B^* = f(x_B)$  (równanie III-15) są zależnościami liniowymi, a pamiętając o prawie Daltona (równanie I-7), stwierdzamy, że wykres zależności ciśnień od stężenia w cieczy będzie zbudowany z linii prostych (rys. III. 12) i że obowiązuje nierówność  $P_B < P < P_A$ .



Rys. III. 12. Zależność ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego od składu cieczy dla mieszaniny idealnej

W praktyce bardziej interesujące są stany równowagi przy  $P = \text{const}$ . Znając wartości ciśnienia nasycenia  $P_A$  i  $P_B$  w danej temperaturze  $t$  i założywszy ciśnienie całkowite  $P$ , można wyznaczyć składy obu faz. Z równań (III-8) dla  $C = 1$  otrzymamy

$$\left. \begin{aligned} y_A^* &= \frac{P_A}{P} x_A \\ y_B^* &= \frac{P_B}{P} x_B \end{aligned} \right\} t = \text{const}, \quad (\text{III-16})$$

a z (III-9) dla  $C = 1$

$$\left. \begin{aligned} K_A &= \frac{P_A}{P} \\ K_B &= \frac{P_B}{P} \end{aligned} \right\} t = \text{const}. \quad (\text{III-17})$$

Pamiętając, że

$$\left. \begin{aligned} y_A^* &= K_A x_A \\ y_B^* &= K_B x_B \end{aligned} \right\} t = \text{const}, \quad (\text{III-18})$$

oraz, że 
$$y_A^* + y_B^* = 1 \quad (\text{III-19})$$

i 
$$x_A + x_B = 1, \quad (\text{III-20})$$

napiszemy 
$$K_A x_A + K_B (1 - x_A) = 1, \quad (\text{III-21})$$

co daje 
$$x_A = \frac{1 - K_B}{K_A - K_B} \quad (\text{III-22})$$

oraz 
$$y_A^* = K_A x_A = K_A \frac{1 - K_B}{K_A - K_B} . \quad (\text{III-23})$$

Podane wzory ogólne (III-22) i (III-23) spotyka się najczęściej w innej postaci, pomijającej stałą równowagi  $K$ , a mianowicie:

$$x_A = \frac{P - P_B}{P_A - P_B} , \quad (\text{III-24})$$

$$y_A^* = \frac{P_A}{P} x_A . \quad (\text{III-25})$$

Obliczmy, tytułem przykładu, skład fazy ciekłej i gazowej dla układu benzen-toluen przy ciśnieniu  $P = 1,01 \cdot 10^5$  Pa i temperaturze  $t = 90$  °C.

Dla założonej temperatury znajdujemy ciśnienie nasycenia składników:

$$P_A(\text{benzen}) = 1,35 \cdot 10^5 \text{ Pa},$$

$$P_B(\text{toluen}) = 5,44 \cdot 10^4 \text{ Pa},$$

zatem, z (III-12)

$$K_A = \frac{1,35 \cdot 10^5}{1,01 \cdot 10^5} = 1,337 ,$$

$$K_B = \frac{5,44 \cdot 10^4}{1,01 \cdot 10^5} = 0,539 .$$

Warto zauważyć, że składnik lotniejszy (lżejszy) – benzen, mający wyższe ciśnienie nasycenia, wykazuje również wyższą stałą równowagi.

Skład fazy ciekłej obliczymy z (III-17)

$$x_A = \frac{1 - 0,539}{1,337 - 0,539} = 0,578 ,$$

$$x_B = 1 - 0,578 = 0,422 ,$$

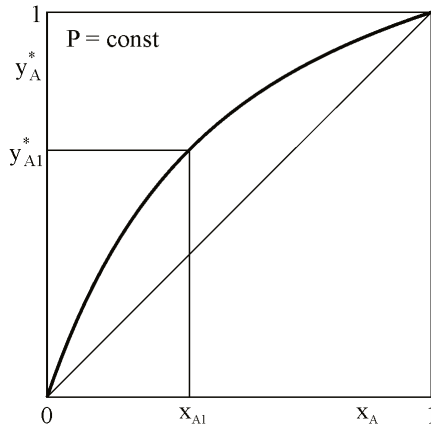
a skład fazy parowej z (III-18)

$$y_A^* = 1,337 \cdot 0,578 = 0,773 ,$$

$$y_B^* = 1 - 0,773 = 0,227 .$$

Widzimy, że dla niezbyt różniących się stężeń w fazie ciekłej ( $x_A = 0,578$  i  $x_B = 0,422$ ) w parze znajdzie się znacznie więcej składnika lotniejszego ( $y_A^* = 0,773$  i  $y_B^* = 0,227$ ). To stwierdzenie najlepiej ilustruje zasadę destylacji.

W ten sposób znaleźliśmy jeden stan równowagi przy  $P = \text{const}$ , w stanie tym wartości stężenia w fazie ciekłej  $x_{A1}$  odpowiada stężenie pary  $y_{A1}^*$  i temperatura  $t_1$ . Znaleźliśmy zatem jeden punkt na linii równowagi  $y_A^* = f(x_A)$  przy  $P = \text{const}$ . Chcąc wyznaczyć całą linię równowagi należy przeprowadzić podobne obliczenia dla różnych temperatur. Literatura (również „Tablice do obliczeń procesowych”) podaje, najczęściej w postaci tabel, dane równowagowe dla różnych mieszanin. Na podstawie tych danych można sporządzić krzywą równowagi (rys. III. 13).



Rys. III. 13. Krzywa równowagi dla mieszaniny idealnej

Podany wyżej sposób wyznaczania linii równowagi daje tylko zbiór punktów pozwalających ją narysować, nie daje jednak funkcji  $y_A^* = f(x_A)$ . Funkcję taką można zbudować, wprowadzając pojęcie lotności względnej, nazywanej również współczynnikiem lotności względnej

$$\alpha_{AB} = \frac{K_A}{K_B} = \frac{\frac{y_A^*}{x_A}}{\frac{y_B^*}{x_B}} \quad (\text{III-26})$$

\*) Przyjmując, że w liczniku wyrażenia (III-26) zawsze będziemy wstawiać stałą równowagi składnika bardziej lotnego, można opuszczać indeksy i zamiast  $\alpha_{AB}$  pisać  $\alpha$ .

Dla mieszaniny idealnej, stosującej się do prawa Raoult'a, gdy  $K_A = \frac{P_A}{P}$

$$\text{i } K_B = \frac{P_B}{P}$$

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (\text{III-27})$$

Wielkość  $\alpha$  ma tę dogodną właściwość, że dla mieszaniny idealnej nieznacznie zależy od temperatury i może być traktowana jako stała. Np. dla mieszaniny benzen-toluen, przy ciśnieniu  $P = 1,01 \cdot 10^5$  Pa dla  $x_A = 1$ ,  $t = 80,1$  °C,  $\alpha_1 = 2,61$ , a dla  $x_A = 0$ ,  $t = 110,7$  °C  $\alpha_2 = 2,3$ . Do obliczeń jako wartość średnią, przyjmuje się średnią geometryczną. Literatura, również „Tablice do obliczeń procesowych”, podaje zbiory wartości  $\alpha$  dla różnych mieszanin.

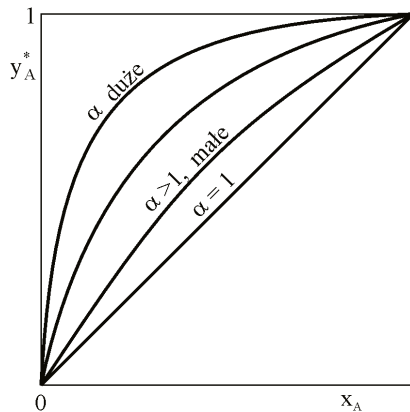
Równanie (III-26) można przedstawić w postaci

$$\frac{y_A^*}{y_B^*} = \alpha \frac{x_A}{x_B}, \quad (\text{III-28})$$

czyli 
$$\frac{y_A^*}{1 - y_A^*} = \alpha \frac{x_A}{1 - x_A}, \quad (\text{III-29})$$

co daje 
$$y_A^* = \frac{\alpha x_A}{1 + (\alpha - 1)x_A}, \quad (\text{III-30})$$

jest to tzw. równanie Fenskego. Przebieg linii opisanych równaniem (III-30), w zależności od  $\alpha$ , przedstawiono na rys. III. 14.



Rys. III. 14. Linie równowagi dla różnych wartości  $\alpha$

Wartość lotności względnej jest miarą możliwości rozdziału mieszaniny na drodze destylacji. Czym  $\alpha$  większe, tym linia równowagi jest bardziej oddalona od przekątnej i skład pary bardziej różni się od składu cieczy. Dla  $\alpha = 1$ , gdy linia równowagi pokrywa się z przekątną, rozdział mieszaniny staje się niemożliwy.

### III. 2.2.3. Mieszaniny nieidealne

W tym przypadku charakterystyczny wykładnik w równaniu (III-7) jest różny od jedności i różny od 0 i w miejsce linii prostych, na wykresie  $P = f(x_A)$  pojawiają się linie krzywe.

Nieidealne zachowanie się układu może wynikać z odstępstw od idealności w fazie ciekłej, w fazie gazowej lub w obu fazach. W przypadku układów nieidealnych wprowadza się równanie ogólniejsze, operujące tzw. aktywnościami. Przez aktywność rozumiana jest wielkość, która podstawiona zamiast jakiegoś parametru do równania dla układu idealnego, spełnia to równanie razem z pozostałymi parametrami. W przypadku równowagi międzyfazowej dla mieszanin nieidealnych, w miejsce prawa Raoult'a (równanie III-15) napiszemy

$$\left. \begin{aligned} a_{p_A}^* &= a_{x_A} a_{p_A} \\ a_{p_B}^* &= a_{x_B} a_{p_B} \end{aligned} \right\} t = \text{const} . \quad (\text{III-31})$$

Jak widać, aktywności zastępują ciśnienia lub stężenia i mają ten sam wymiar co wielkość zastępowana.

Głównym powodem nieidealnego zachowania się układów są odstępstwa od doskonałości w fazie ciekłej i przy niezbyt wysokich ciśnieniach, gdy do fazy gazowej można stosować prawa gazów doskonałych, operowanie aktywnościami ciśnieniowymi staje się zbędne, gdyż  $a_{p_{A(B)}}^* \approx p_{A(B)}^*$  i  $a_{p_{A(B)}} \approx p_{A(B)}$ .

Aktywności stężeniowe można obliczyć jako

$$\left. \begin{aligned} a_{x_A} &= \gamma_A x_A \\ a_{x_B} &= \gamma_B x_B \end{aligned} \right\}, \quad (\text{III-32})$$

gdzie  $\gamma_A$  i  $\gamma_B$  oznaczają współczynniki aktywności, które korygują w fazie ciekłej odstępstwa od zachowania się mieszaniny idealnej.

Tak więc, w miejsce równań Raoult'a można posłużyć się równaniami

$$\left. \begin{aligned} p_A^* &= \gamma_A x_A P_A \\ p_B^* &= \gamma_B x_B P_B \end{aligned} \right\}. \quad (\text{III-33})$$

Ponieważ współczynniki  $\gamma$  są zależne od stężeń, przebiegi zależności  $P_{A(B)}^* = f(x_A)$  i  $P = \varphi(x_A)$  nie będą już liniowe.

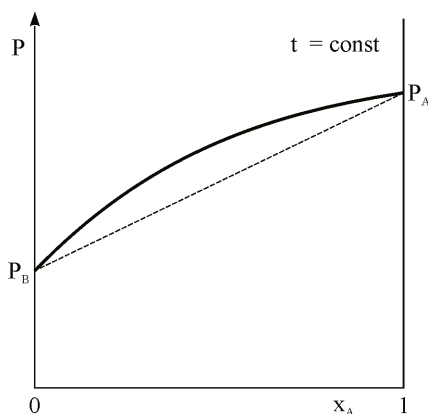
Idealne zachowanie się mieszanin możliwe jest wtedy, gdy siła przyciągania  $F_{AB}$  między cząsteczkami różnoimiennymi jest w przybliżeniu równa

$$F_{AB} = \sqrt{F_A F_B}, \quad (\text{III-34})$$

gdzie  $F_A$  i  $F_B$  są siłami przyciągania cząstek jednoimiennych.

Jeśli  $F_{AB} < \sqrt{F_A F_B}$ , to cząstki dwóch różnych składników są ze sobą słabiej związane niż w mieszaninie idealnej i ciśnienie pary w porównaniu z układem idealnym jest większe, a współczynnik aktywności jest większy od jedności. Jest to przypadek tzw. dodatniego odchylenia od prawa Raoult'a i linie  $P = f(x_A)$  są skierowane wypukłością ku górze.

Odchylenia te (czyli odstępstwa od idealności) mogą być niewielkie i wtedy, w całym zakresie stężeń  $P_B < P < P_A$  i mamy do czynienia z zeotropem dodatnim (rys. III. 15).

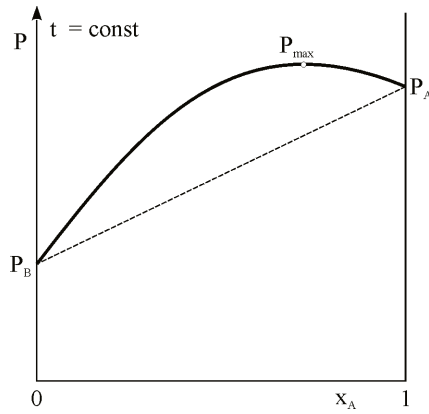


Rys. III. 15. Dodatnie odchylenie od prawa Raoult'a (zeotrop dodatni)

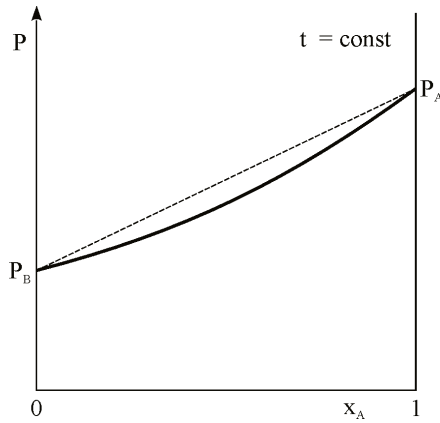
Jeśli odchylenia są znaczne, na krzywej  $P = f(x_A)$  może wystąpić maksimum i taki układ nazywamy azeotropem dodatnim (rys. III. 16).

W przypadku gdy  $F_{AB} > \sqrt{F_A F_B}$  cząstki różnych składników są mocniej związane ze sobą niż w mieszaninie idealnej i ciśnienie pary jest niższe niż w układzie idealnym, a  $\gamma < 1$ , to mamy do czynienia z ujemnym odchyleniem od prawa Raoult'a. Jeśli w całym zakresie stężeń obowiązuje nierówność  $P_B < P < P_A$ , mówimy o zeotropie ujemnym (rys. III. 17), a jeśli pojawi się minimum – układ taki nazywamy azeotropem ujemnym (rys. III. 18).

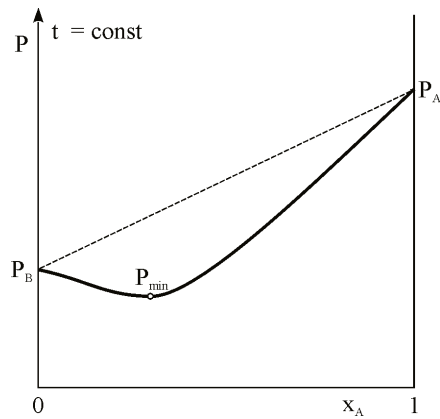




Rys. III.16. Azeotrop dodatni



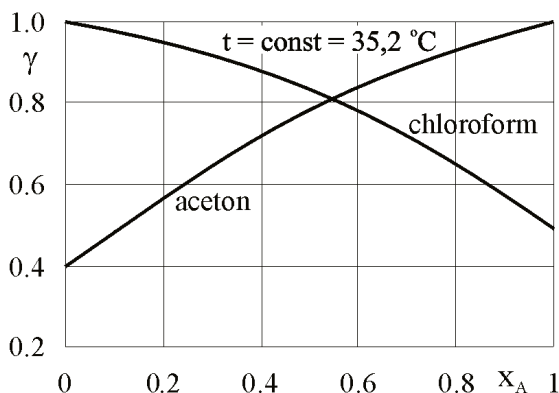
Rys. III. 17. Ujemne odchylenie od prawa Raoult'a (zeotrop ujemny)



Rys. III. 18. Azeotrop ujemny

Trudność przy korzystaniu z równań (III-33) polega na tym, że współczynniki aktywności  $\gamma$  są funkcjami stężeń i ciśnienia (lub przynależnej mu temperatury nasycenia).

Tytułem przykładu, na rys. III. 19 podano zależność współczynników aktywności od stężeń dla mieszaniny aceton-chloroform.



Rys. III. 19. Zależność współczynników aktywności acetonu i chloroformu od składu fazy ciekłej (A – aceton)

Współczynniki aktywności można obliczyć z równań van Laara

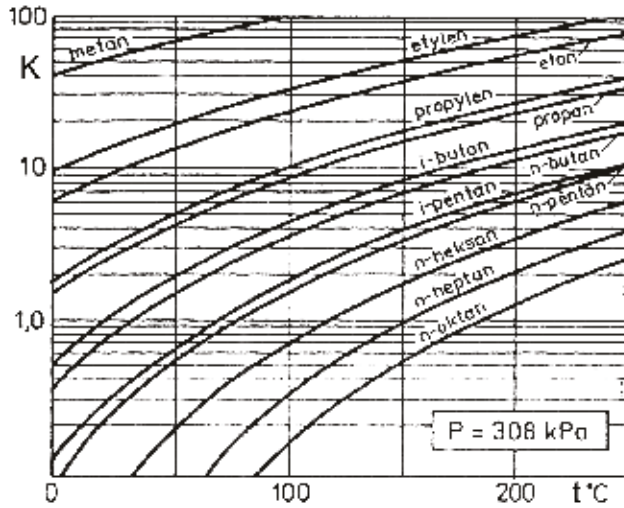
$$\lg \gamma_A = \frac{A}{\left(1 + \frac{Ax_A}{Bx_B}\right)^2}, \quad (\text{III-35})$$

$$\lg \gamma_B = \frac{B}{\left(1 + \frac{Bx_B}{Ax_A}\right)^2}. \quad (\text{III-36})$$

Stałe A i B, niezależne od stężeń, dla wielu mieszanin są do znalezienia w literaturze (patrz „Tablice do obliczeń procesowych”).

W obliczeniach praktycznych wygodnie jest korzystać ze zbiorów wykresów podających, dla  $P = \text{const.}$ , zależność stałej równowagi  $K_i = \frac{y_i^*}{x_i}$  od temperatury (p. rys. III. 20).

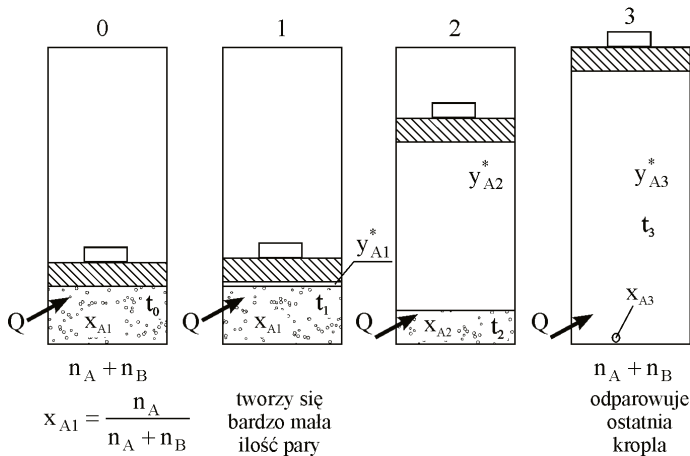
Najpewniej, przy wyznaczaniu linii równowagi, posługiwać się zbiorami danych doświadczalnych, podawanych zazwyczaj w postaci tabel. Obszerny zbiór takich danych podają „Tablice do obliczeń procesowych”.



Rys. III. 20. Stała równowagi  $K = f(t)$  dla węglowodorów

**Wykresy  $t - x_A, y_A^*$  – linie składu**

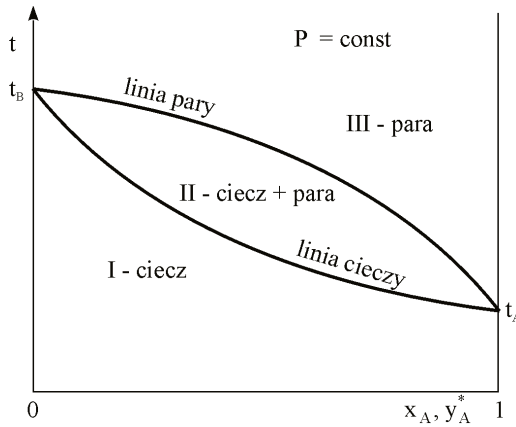
Rozpatrzmy proces izobarycznego odparowania mieszaniny dwuskładnikowej, rys. III. 21. Ciecz o składzie początkowym  $x_{A1}$



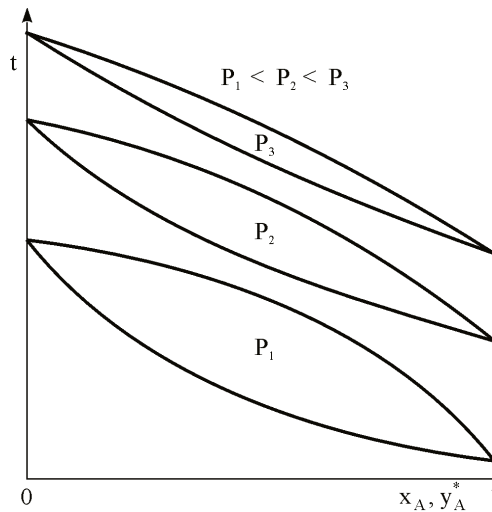
Rys. III. 21. Izobaryczne odparowanie mieszaniny dwuskładnikowej

ma temperaturę  $t_0$ . Na skutek doprowadzenia ciepła osiągnięta zostanie temperatura początkowa wrzenia  $t_1$ , przy której utworzy się pierwszy pęcherzyk pary o składzie  $y_{A1}^* = K_{A1}x_{A1}$ . Na wykresie (rys. III. 22), odkładając na osi rzęd-





Rys. III. 23. Krzywe składu – izobaryczne odparowanie mieszaniny dwuskładnikowej w układzie  $t - x_A, y_A^*$

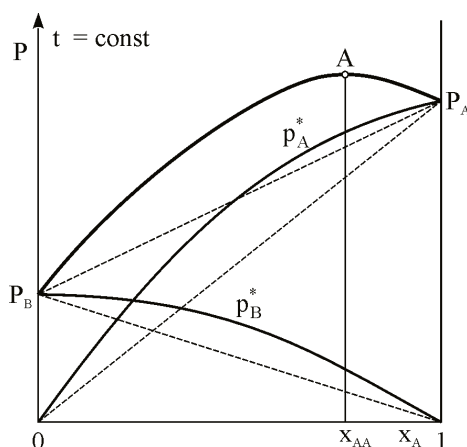


Rys. III. 24. Wpływ ciśnienia na krzywe składu

### III. 2.2.5. Punkty osobliwe

W podrozdziale, w którym omawiano zachowanie się mieszanin nieidealnych, podano, że przy znacznych odstępstwach od idealności na krzywych  $P = f(x_A)$ , mogą pojawić się ekstrema (maksima lub minima) i takie mieszaniny nazywamy azeotropowymi.

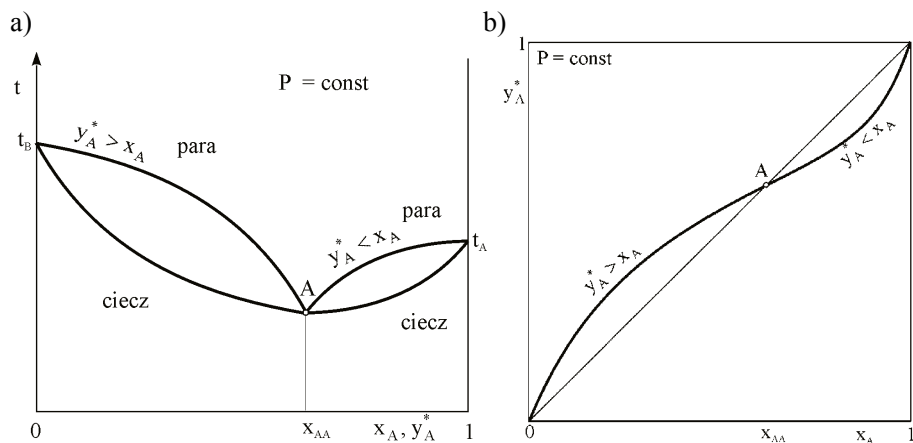
Jeśli pojawi się maksimum, tzn. że suma ciśnień cząstkowych obu składników mieszaniny jest większa niż ciśnienie nasycenia każdego ze składników, a więc  $(p_A^* + p_B^*) > P_A$  i równocześnie  $(p_A^* + p_B^*) > P_B$  – rys. III. 25.



Rys. III. 25. Zależność ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego od składu mieszaniny, dla  $t = \text{const}$ , w przypadku azeotropu dodatniego

Punkt, odpowiadający maksimum ciśnienia, nosi nazwę punktu azeotropowego, a odpowiadający mu skład – składu azeotropowego. Przebieg linii składu  $t - x_A, y_A^*$  i krzywej równowagi ( $y_A^* - x_A$ ) dla takiej mieszaniny, pokazano na rys. III. 26. Widać z niego, że maksimum ciśnienia (punkt A na rys. III. 25) odpowiada minimum temperatury i zetknięcie się linii cieczy i pary, a linia równowagi przecina się z przekątną.

Oznacza to, że dla punktu azeotropowego skład cieczy i pary jest identyczny i mieszaniny takiej nie można rozdzielić zwykłymi metodami destylacyjnymi. W tabelicy III. 3. podano kilka przykładów mieszanin tworzących azeotrop dodatni oraz skład i temperaturę punktu azeotropowego przy ciśnieniu atmosferycznym.



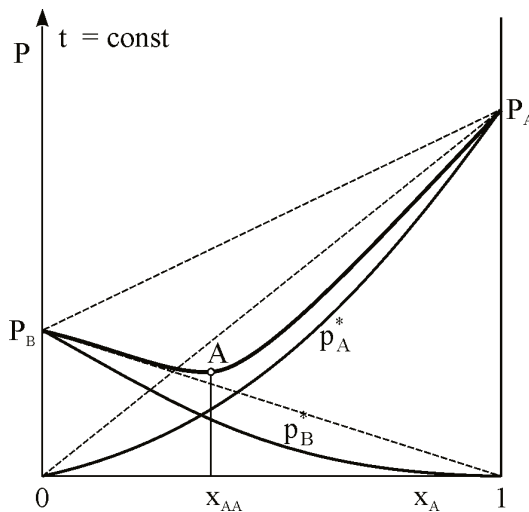
Rys. III. 26. a) Linia składu, b) krzywa równowagi dla azeotropu dodatniego

Tablica III. 3

Mieszaniny tworzące azeotrop dodatni

Mieszanina A-B	$x_{AA}$	t, °C
Aceton-octan metylu	0,61	56,1
Chloroform-etanol	0,84	59,3
Czterochlorek węgla-metanol	0,445	55,7
Dwusiarczek węgla-etanol	0,86	42,2
Etanol-benzen	0,448	68,2
Metanol-aceton	0,20	55,8
Woda-etanol	0,1057	78,15

Spotkamy również mieszaniny tworzące azeotrop ujemny, a zatem wykazujące minimum ciśnienia, tzn.  $(p_A^* + p_B^*) < P_A$  i jednocześnie  $(p_A^* + p_B^*) < P_B$  – rys. III. 27

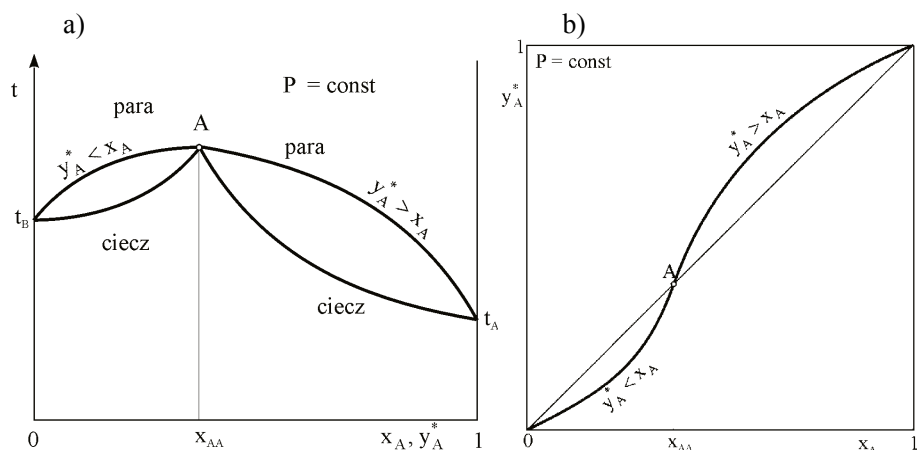


Rys. III. 27. Zależność ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego od składu mieszaniny, dla  $t = \text{const}$  w przypadku azeotropu ujemnego

Teraz minimum ciśnienia odpowie maksimum temperatury na wykresie  $t - x_A, y_A^*$  (rys. III. 28).

Kilka przykładów takich mieszanin podano w tablicy III. 4.

W literaturze, także w „Tablicach do obliczeń procesowych” można znaleźć informacje dotyczące mieszanin tworzących azeotropy.



Rys. III.28. a-linie składu, b-krzywa równowagi dla azeotropu ujemnego

Tablica III. 4

Mieszaniny tworzące azeotrop ujemny

Mieszanina A-B	$x_{AA}$	$t, ^\circ\text{C}$
Chloroform-aceton	0,665	64,5
Fenol-alkohol benzylowy	0,08	206,0
Woda-kwas azotowy	0,622	120,5
Woda-kwas mrówkowy	0,433	107,1
Woda-kwas solny	0,889	110

### III. 2.3. Równowaga faz para-ciecz dla mieszanin wieloskładnikowych

Rozpatrując regułę faz wykazaliśmy, że układ dwufazowy para-ciecz ma tyle stopni swobody, ile jest składników. W przypadku mieszaniny dwuskładnikowej były to dwa stopnie. Zajmując je przez temperaturę i ciśnienie wyczerpaliśmy liczbę stopni swobody. Oznaczało to, że istnieje tylko jeden, ściśle określony skład  $x_A$ ,  $x_B$  danej mieszaniny, przy którym, pod danym ciśnieniem  $P$ , mieszanina ta wykaże temperaturę wrzenia  $t$ . Obliczanie składu takiej mieszaniny dla układu benzen-toluen podano w rozdziale III. 2.2.

W przypadku mieszaniny wieloskładnikowej ( $n$ -składnikowej) będziemy mieli do dyspozycji  $n$  stopni swobody; zajmując je przez ciśnienie i temperaturę pozostaną wolne  $n-2$  stopnie. Istnieje zatem wiele (teoretycznie nieskończenie wiele) składów danej mieszaniny, które wykażą, przy danym ciśnieniu  $P$  – temperaturę wrzenia  $t$ . Rozpatrując zatem równowagę w układzie wieloskładnikowym bierzemy pod uwagę  $(n-1)$  stężeń (co wystarcza do jednoznacznego określenia składu mieszaniny) oraz ciśnienie bądź temperaturę, wykorzystując w ten sposób wszystkie stopnie swobody.



W przypadku mieszaniny wieloskładnikowej mamy do czynienia nie z jedną krzywą równowagi, jak było dla układu dwuskładnikowego, a ze zbiorem krzywych równowagi, których każdy punkt spełnia zależność

$$y_A^* = K_A x_A, y_B^* = K_B x_B, y_C^* = K_C x_C, \dots, y_N^* = K_N x_N. \quad (\text{III-37})$$

Należy pamiętać, że poszczególne stałe równowagi zależą zarówno od ciśnienia jak i temperatury ( $K_n = f(P, t)$ ), przy czym obowiązuje:

$$x_A + x_B + x_C + \dots + x_N = \sum_{n=A}^{n=N} x_n = 1 \quad (\text{III-38})$$

oraz

$$y_A^* + y_B^* + y_C^* + \dots + y_N^* = \sum_{n=A}^{n=N} y_n^* = 1. \quad (\text{III-39})$$

Problemy obliczeniowe sprowadzą się do wyznaczenia ciśnienia całkowitego przy znanym składzie mieszaniny i znanej temperaturze, bądź do znalezienia temperatury przy znanym składzie i ciśnieniu. W tym celu skorzystamy z równań (III-38) i (III-39) zapisanych w postaci

$$\sum_{n=A}^{n=N} x_n = \sum_{n=A}^{n=N} \frac{y_n^*}{K_n} = 1, \quad (\text{III-40})$$

jeśli znany jest skład pary i

$$\sum_{n=A}^{n=N} y_n^* = \sum_{n=A}^{n=N} K_n x_n = 1, \quad (\text{III-41})$$

gdy znany jest skład cieczy.

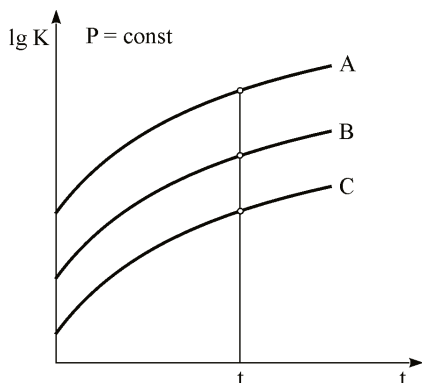
Konieczne jest zatem dysponowanie zbiorem wartości stałych równowagi w zależności od ciśnienia i temperatury, np. w postaci wykresów  $K = f(t)$  dla  $P = \text{const}$  (patrz rys. III. 20).

Znając np. skład cieczy, tzn.  $x_A, x_B, x_C \dots x_N$  oraz temperaturę  $t$ , ciśnienie  $P$  znajdziemy korzystając z równania (III-41). Metodą prób i błędów będziemy szukać wykresu, z którego odczytane dla danej temperatury  $t$  wartości  $K_n$  spełnią równanie (III-41) (rys. III. 29).

Jeśli znany będzie skład pary  $y_A^*, y_B^*, y_C^* \dots y_N^*$  oraz  $t$ , obliczając ciśnienie skorzystamy z zależności (III-40).

Żmudne interpolacje i poszukiwania odpowiedniego wykresu, dla którego odczytane wartości  $K$  spełnią równanie (III-40) bądź (III-41) można oczywiście zastąpić odpowiednio przygotowanym programem obliczeniowym, zawierają-

cym zbiory danych równowagi, co w niczym nie zmienia przedstawianego sposobu postępowania.



Rys. III. 29. Schemat ilustrujący poszukiwanie ciśnienia całkowitego przy znanej temperaturze

Jeśli przyjmiemy stosowalność prawa Raoult'a i wyrazimy stałe równowagi zgodnie z równaniem III-17 jako

$$K_n = \frac{P_n}{P},$$

to otrzymamy

$$\sum_{n=A}^{n=N} K_n x_n = \frac{\sum_{n=A}^{n=N} P_n x_n}{P} = 1, \quad (\text{III-42})$$

i wtedy

$$P = \sum_{n=A}^{n=N} P_n x_n, \quad (\text{III-43})$$

bądź, w przypadku znajomości stężeń pary

$$P = \frac{1}{\sum_{n=A}^{n=N} \frac{y_n}{P_n}}. \quad (\text{III-44})$$

W takim przypadku obliczenie upraszcza się znacznie, gdyż jedynie poszukujemy wartości  $P_n$  dla danej temperatury  $t$ . Z równań (III-43) i (III-44) warto jest skorzystać także w przypadku gdy układ nie stosuje się do prawa Raoult'a, traktując znaną wartość ciśnienia jako pierwsze przybliżenie, co znacznie ograniczy liczbę iteracji.

Technicznie ważniejszym przypadkiem jest poszukiwanie temperatury wrzenia przy znanym składzie i danym ciśnieniu  $P$ . Również i teraz skorzystamy z równań (III-40) bądź (III-41) i już na jednym wykresie  $K = f(t)$ , dla znanego ciśnienia, będziemy szukali temperatury, dla której spełnione zostaną te równania.

Przytoczone postępowanie pozwala, dla danego składu jednej z faz, przy założonej temperaturze  $t$  lub ciśnieniu  $P$ , obliczyć wszystkie inne wartości. Np. przy założonym ciśnieniu  $P$  i znajomości składu cieczy  $x_A, x_B, x_C \dots x_N$ , po wyznaczeniu temperatury  $t$ , będziemy znali już wartość stałych równowagi  $K_A, K_B, K_C \dots K_N$ , co pozwoli znaleźć skład pary, gdyż:  $y_A^* = K_A x_A$ ,  $y_B^* = K_B x_B$ ,  $y_C^* = K_C x_C$  itd. Postępowanie takie da nam jeden stan równowagi.

Funkcję ogólną, opisującą stany równowagi, można zbudować następująco: Ponieważ  $y_A^* = K_A x_A$ , zaś

$$\sum_{n=A}^{n=N} K_n x_n = 1,$$

to można napisać

$$y_A^* = \frac{K_A x_A}{\sum_{n=A}^{n=N} K_n x_n}. \quad (\text{III-45})$$

Jeśli przyjmiemy, że lotności względne są mało zmienne i odniesiemy je do wybranego składnika, np. B, to:

$$\alpha_{AB} = \frac{K_A}{K_B}, \quad \alpha_{CB} = \frac{K_C}{K_B}, \quad \alpha_{DB} = \frac{K_D}{K_B} \quad \text{i} \quad \alpha_{BB} = 1,$$

i dzieląc licznik i mianownik równania (III-45) przez  $K_B$ , otrzymamy

$$y_A^* = \frac{\alpha_{AB} x_A}{\alpha_{AB} x_A + x_B + \alpha_{CB} x_C + \dots + \alpha_{NB} x_N}. \quad (\text{III-46})$$

Funkcja ta pozwala, dla danego ciśnienia  $P = \text{const}$ , obliczyć stężenie składnika A w parze dla dowolnego składu fazy ciekłej.

Podobne równanie możemy napisać dla innych składników i ogólnie, stężenie  $y_n^*$  obliczać jako

$$y_n^* = \frac{\alpha_{nB} x_n}{\alpha_{AB} x_A + x_B + \alpha_{CB} x_C + \dots + \alpha_{nB} x_n + \dots + \alpha_{NB} x_N}. \quad (\text{III-47})$$

Dla mieszaniny dwuskładnikowej równanie (III-47) przyjmuje postać

$$y_A^* = \frac{\alpha_{AB}x_A}{\alpha_{AB}x_A + x_B}, \quad (\text{III-48})$$

co po przekształceniu doprowadzi do znanego już równania Fenskego (III-30)

$$y_A^* = \frac{\alpha_{AB}x_A}{1 + (\alpha_{AB} - 1)x_A}.$$

### III. 3. SPOSOBY DESTYLACJI

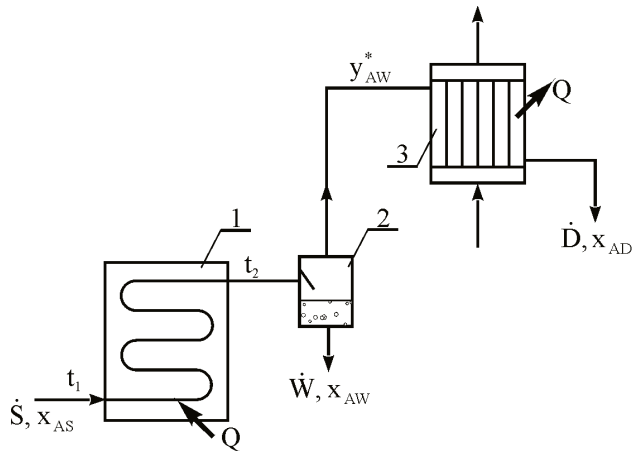
Destylacja prosta jest podstawową operacją procesów destylacyjnych i bodaj najstarszą operacją jednostkową. Polega ona na częściowym odparowaniu ciekłej surówki i odbiorze wytworzonej pary, która jest najczęściej skraplana i nosi nazwę destylatu. Podczas destylacji obie fazy, ciecz i para, znajdują się w stanie bliskim równowagi.

Procesy destylacji mogą być realizowane w sposób ciągły lub okresowy. W zależności od użytej aparatury rozróżnia się destylację rzutową zwaną także równowagową, destylację różniczkową – tzw. kotłową, destylację z parą wodną lub gazem obojętnym, destylację warstewkową oraz destylację cząsteczkową.

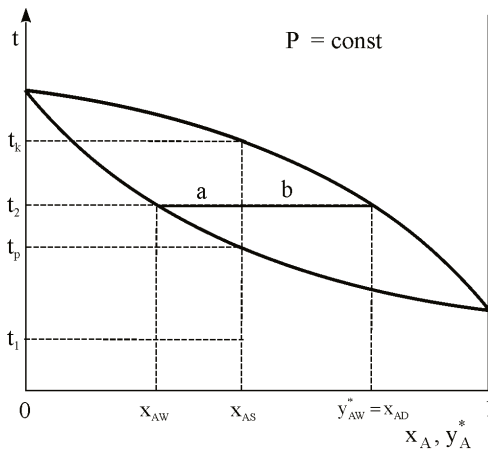
#### III. 3.1. Destylacja rzutowa (równowagowa)

Schemat najprostszej instalacji do destylacji rzutowej pokazano na rys. III. 30. Proces ten zazwyczaj prowadzi się w sposób ciągły. Surówkę o temperaturze  $t_1$ , strumieniu  $\dot{S} \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$  i stężeniu  $x_{AS}$ , podgrzewa się w wymienniku ciepła 1, którym często, w przypadku dużych instalacji, jest piec rurowy, do temperatury  $t_2$  leżącej pomiędzy temperaturami wrzenia – początkową  $t_p$  a końcową  $t_k$ , co prowadzi do odparowania części mieszaniny. Na skutek dobrego kontaktu faz podczas przepływu przez wymiennik można przyjąć, że para i ciecz znajdują się w stanie równowagi. Z wymiennika ciepła mieszanina cieczy i pary przepływa do separatora 2, zwanego też oddzielnikiem, z którego dołem odpływa ciekły wywar (ciecz wyczerpana, pozostałość) o strumieniu  $\dot{W} \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$  i stężeniu  $x_{AW}$ , a górą odprowadzona jest para o stężeniu  $y_{AW}^*$ , która na ogół podlega całkowitemu skropleniu w kondensatorze 3, dając ciekły destylat w ilości  $\dot{D} \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$  o stężeniu  $x_{AD}$ .

Dla mieszaniny dwuskładnikowej przebieg procesu można zilustrować na wykresie  $t - x_A, y_A^*$ , rys. III. 31.



**Rys. III. 30.** Schemat instalacji do destylacji rzutowej  
1 – wymiennik ciepła (piec rurowy), 2 – separator, 3 – kondensator



**Rys. III. 31.** Ilustracja procesu destylacji rzutowej mieszaniny dwuskładnikowej

W celu ilościowego opisu procesu należy sporządzić ogólny bilans masy instalacji

$$\dot{S} = \dot{W} + \dot{D}, \tag{III-49}$$

oraz bilans składnika A

$$\dot{S}x_{AS} = \dot{W}x_{AW} + \dot{D}x_{AD}, \tag{III-50}$$

stąd

$$\dot{S}(x_{AS} - x_{AW}) = \dot{D}(x_{AD} - x_{AW}), \tag{III-51}$$

wprowadzając stopień odparowania

$$\beta = \frac{\dot{D}}{\dot{S}}, \quad (\text{III-52})$$

można napisać, że

$$\beta = \frac{x_{AS} - x_{AW}}{x_{AD} - x_{AW}} = \frac{a}{a + b}, \quad (\text{III-53})$$

znając  $\beta$  łatwo już obliczyć z równań (III-52) i (III-49) strumienie destylatu  $\dot{D}$  i wywaru  $\dot{W}$ .

Jak widać, decydujący wpływ na przebieg procesu ma dobór temperatury  $t_2$ .

W przypadku destylacji rzutowej mieszaniny wieloskładnikowej brak jest możliwości interpretacji wykresłej procesu, ale sposób rozumowania pozostaje identyczny. Punktem wyjścia jest skład surówki  $x_{AS}, x_{BS}, x_{CS}, \dots, x_{NS}$ , jej strumień  $\dot{S}$  oraz ciśnienie  $P$  pod jakim przebiega proces. Ogólny bilans masowy pozostaje taki jak dla destylacji dwuskładnikowej – równanie (III-49) a dla składnika  $i$ -tego

$$\dot{S}x_{iS} = \dot{D}x_{iD} + \dot{W}x_{iW}, \quad (\text{III-54})$$

tak więc 
$$\dot{S}x_{iS} = \dot{D}x_{iD} + (\dot{S} - \dot{D})x_{iW}. \quad (\text{III-55})$$

Ponieważ wytworzona para jest w równowadze z cieczą wyczerpaną, a jej całkowite skroplenie daje destylat o tym samym składzie, to

$$y_{iW}^* = K_i x_{iW} = x_{iD}, \quad (\text{III-56})$$

zatem równanie (III-55) przyjmie postać

$$\dot{S}x_{iS} = \dot{D}K_i x_{iW} + (\dot{S} - \dot{D})x_{iW}, \quad (\text{III-57})$$

a po wprowadzeniu stopnia odparowania,  $\beta = \frac{\dot{D}}{\dot{S}}$

$$x_{iW} = \frac{x_{iS}}{1 + \beta(K_i - 1)}. \quad (\text{III-58})$$

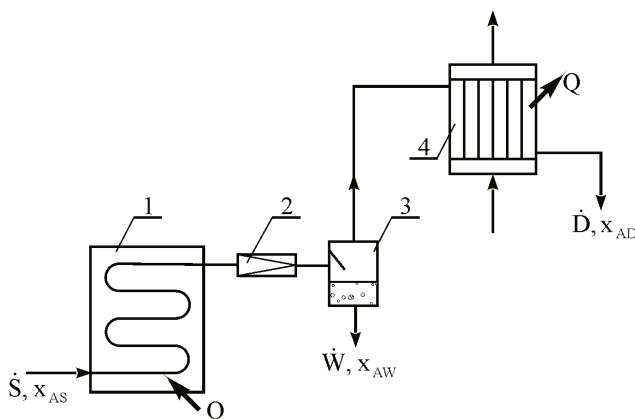
Pamiętając, że 
$$\sum_{n=A}^{n=N} K_i x_{iW} = 1, \quad (\text{III-59})$$

otrzymamy 
$$\sum_{n=A}^{n=N} \frac{K_i x_{iS}}{1 + \beta(K_i - 1)} = 1. \quad (\text{III-60})$$

Tak więc, dla danego składu surówki i ciśnienia  $P$ , zakładamy temperaturę  $t_2$  i dla niej znajdujemy wartości  $K_i$ , co pozwoli, metodą prób i błędów, rozwiązać względem  $\beta$  równanie (III-60). Dla tak znalezionej wartości  $\beta$  wyliczymy z równania (III-58) skład cieczy wyczerpanej, a z równania (III-56) odpowiadający mu skład destylatu. Jeśli uzyskane wyniki będą niezadowolające, należy zmienić temperaturę  $t_2$  i powtórzyć obliczenia.

Destylacja rzutowa daje dobry rozdział składników przy dużych wartościach lotności względnej, co odpowiada dużemu rozsunięciu linii faz w układzie  $t - x_A, y_A^*$ . W związku z tym proces ten jest szczególnie chętnie stosowany do rozdzielania wysokowrzących substancji od lżejszych związków, np. olejów smarowych od propanu, asfaltów od pozostałych składników ropy, itd.

Odmianą destylacji rzutowej jest destylacja ekspansyjna. Polega ona na ogrzewaniu surówki, przy podwyższonym ciśnieniu, do temperatury leżącej poniżej temperatury pęcherzyków i następnie rozprężeniu jej w zaworze redukcyjnym, umieszczonym między wymiennikiem ciepła a separatorem – rys. III. 32. W separatorze następuje „samoczynne” odparowanie i rozdział na ciecz i parę. Ten sposób prowadzenia procesu pozwala na łatwą regulację składu produktów poprzez zmianę ciśnienia oraz na uniknięcie problemów, które zazwyczaj towarzyszą przepływowi dwufazowemu gaz-ciecz.



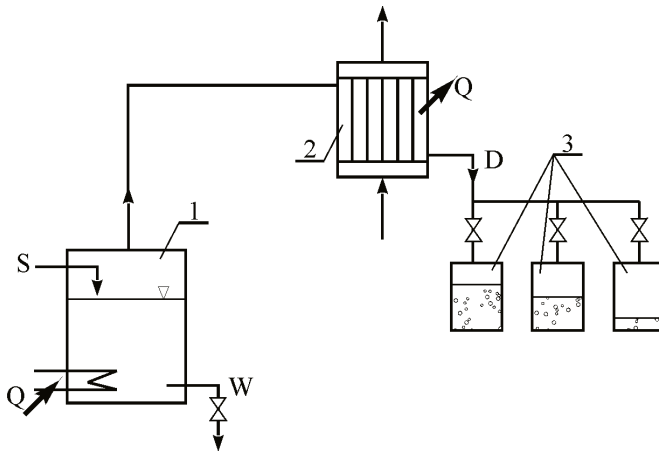
Rys. III. 32. Schemat instalacji do destylacji ekspansyjnej 1 – wymiennik ciepła, 2 – zawór redukcyjny, 3 – separator, 4 – kondensator

### III. 3.2. Destylacja kotłowa (różniczkowa)

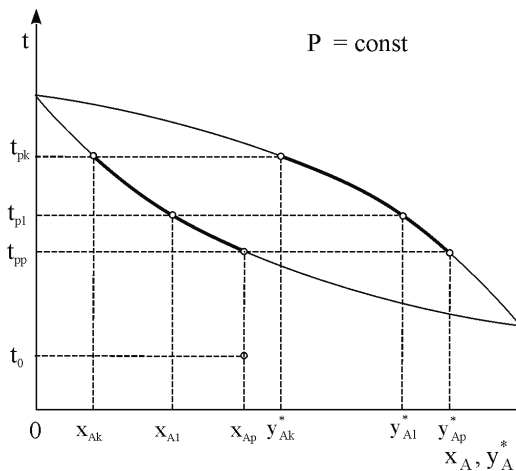
Na schemacie (rys. III. 33) pokazano aparaturę do destylacji kotłowej. Jest to najprostsza aparatura destylacyjna, działająca okresowo. Składa się ona z ogrzewanego przeponowo kotła 1, skraplacza 2 i zbiorników destylatu 3.

Przebieg procesu dla mieszaniny dwuskładnikowej przedstawiono na wy-

kresie  $t - x_A, y_A^*$  – rys. III. 34.



**Rys. III. 33.** Schemat instalacji do destylacji kotłowej  
1 – kocioł, 2 – kondensator, 3 – zbiornik destylatu



**Rys. III. 34.** Przebieg destylacji kotłowej

Kocioł zostaje napełniony surówką w ilości  $L_p$  kmoli, o temperaturze  $t_0$  i o początkowym składzie  $x_{Ap}$ . Najpierw następuje ogrzewanie cieczy w kotle aż do osiągnięcia temperatury punktu pęcherzyków  $t_{pp}$ . Doprowadzone ciepło powoduje wytworzenie się pary o stężeniu  $y_{Ap}^*$ . Skroplenie tej pary da ciekły destylat o tym samym stężeniu, a więc  $x_{ADp} = y_{Ap}^*$ . Na skutek odparowania ciecz w kotle staje się uboższa w składnik lotniejszy A i jej stężenie zmieni się na  $x_{A1}$ , co spowoduje wzrost temperatury wrzenia do  $t_{p1}$  i powstanie pary o stężeniu  $y_{A1}^*$  oraz odbiór destylatu  $x_{AD1} = y_{A1}^*$ . Jeśli proces zostanie za-



trzymany po osiągnięciu końcowego stężenia  $x_{Ak}$ , to stężeniu temu odpowie temperatura  $t_{pk}$ , stężenie pary  $y_{Ak}^*$  i stężenie destylatu  $x_{ADk}$ , a w kotle pozostanie  $L_k$  kmoli cieczy wyczerpanej. Wytworzony podczas całego procesu destylat może być zbierany w jednym bądź w kilku zbiornikach, w tym ostatnim przypadku otrzyma się w nich różne frakcje.

Ze względu na ciągłą zmianę składu cieczy i pary rozpatrzmy sytuację w chwili  $\tau$ . Niech w tym momencie znajduje się w kotle  $L$  kmoli cieczy o stężeniu  $x_A$ , składnika A będzie zatem  $Lx_A$  kmoli. Po nieskończone krótkim czasie  $d\tau$  ilość cieczy zmniejszy się na  $(L-dL)$ , stężenie zmieni się na  $(x_A-dx_A)$ , a składnika A będzie teraz  $(L-dL)(x_A-dx_A)$ . W tym też czasie wytworzy się para w ilości  $dV$  o stężeniu  $y_A^*$ . W rezultacie faza parowa wzbogaci się w składnik A o  $dV y_A^*$ . Równanie bilansu masowego składnika A przyjmie postać

$$Lx_A = (L-dL)(x_A-dx_A) + dV y_A^* \quad (III-61)$$

Ponieważ  $dV = dL$ , to

$$Lx_A = (L-dL)(x_A-dx_A) + dL y_A^* \quad (III-62)$$

co po odrzuceniu  $dL dx_A$  jako nieskończonej małej drugiego rzędu i przekształceniach da

$$L dx_A = dL (y_A^* - x_A), \quad (III-63)$$

a stąd

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_A}{y_A^* - x_A} \quad (III-64)$$

Równanie (III-64) nosi nazwę równania Rayleigha.

Jeśli teraz weźmiemy pod uwagę pewien skończony czas destylacji, w którym zawartość kotła zmieniła się z początkowej  $L_p$  do końcowej  $L_k$ , czemu odpowiadała zmiana stężenia z  $x_{Ap}$  na  $x_{Ak}$ , to wzajemną zależność zmiennych da całka równania (III-64)

$$\int_{L_p}^{L_k} \frac{dL}{L} = \int_{x_{Ap}}^{x_{Ak}} \frac{dx_A}{y_A^* - x_A} \quad (III-65)$$

Scałkowanie lewej strony i zmiana granic całkowania w celu uniknięcia wartości ujemnych da

$$\ln \frac{L_p}{L_k} = \int_{x_{Ak}}^{x_{Ap}} \frac{dx_A}{y_A^* - x_A} \quad (III-66)$$

Równanie (III-66) pozwala obliczyć ubytek w kotle cieczy destylowanej przy znanych  $L_p$ ,  $x_{Ap}$  i założonym  $x_{Ak}$ .

Ilość otrzymanego destylatu wyniesie

$$D = L_p - L_k, \quad (\text{III-67})$$

a średni skład destylatu  $x_{ADm}$  oblicza się z bilansu składnika A

$$Dx_{ADm} = L_p x_{Ap} - L_k x_{Ak}, \quad (\text{III-68})$$

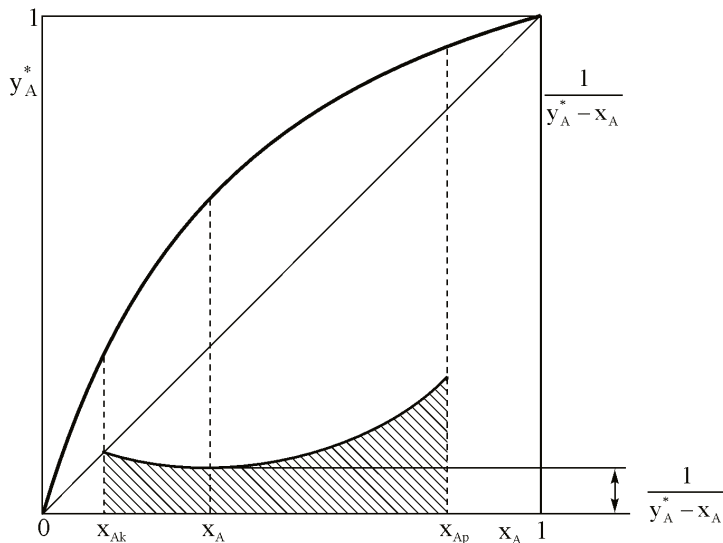
i stąd

$$x_{ADm} = \frac{L_p x_{Ap} - L_k x_{Ak}}{D}. \quad (\text{III-69})$$

Aby rozwiązać równanie (III-66), należy obliczyć całkę występującą po prawej stronie (całkę Rayleigha), konieczna jest zatem znajomość zależności  $y_A^* = f(x_A)$ . Z wykresu  $y_A^* - x_A$  (rys. III. 35) widać, że różnica występująca w mianowniku wyrażenia pod całką

$$A = \int_{x_{Ak}}^{x_{Ap}} \frac{dx_A}{y_A^* - x_A},$$

odpowiada pionowym odcinkom między krzywą równowagi a przekątną.



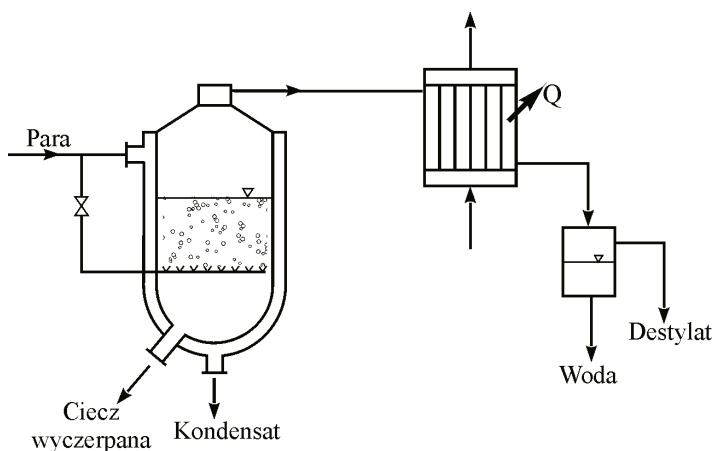
Rys. III. 35. Graficzne rozwiązanie całki Rayleigha

Tak więc łatwo jest wykreślić funkcję  $\frac{1}{y_A - x_A} = f(x)$ . Splanimetrywanie pola pod tak wykreśloną krzywą, w granicach od  $x_{Ap}$  do  $x_{Ak}$  da, w odpowiedniej skali, wartość całki A. Zamiast metody graficznej można oczywiście zastosować np. metodę Simpsona lub inną metodę numeryczną. Jeśli wartości lotności względnej nie różnią się zbytnio, to można posłużyć się równaniem Fenskego (równanie III-30), co po podstawieniu do (III-66) i rozwiązaniu da

$$\ln \frac{L_p}{L_k} = \frac{1}{\alpha - 1} \left( \ln \frac{x_{Ap}}{x_{Ak}} + \alpha \ln \frac{1 - x_{Ak}}{1 - x_{Ap}} \right). \quad (\text{III-66})$$

### III. 3.3. Destylacja z parą wodną

Proces ten polega na doprowadzeniu pary wodnej bezpośrednio do surówki. Schemat instalacji do destylacji z parą wodną pokazano na rys. III. 36.



Rys. III. 36. Schemat instalacji do destylacji z parą wodną

Destylację z parą wodną stosuje się w celu obniżania temperatury procesu i przeprowadzenia go w temperaturze niższej od temperatury wrzenia cieczy destylowanej przy danym ciśnieniu, chętnie – do oddzielenia składników lotnych od wysokowrzących. Ciecz destylowana powinna mieć możliwie małą rozpuszczalność w wodzie, co pozwala na jej łatwe oddzielenie od wody.

Jeśli do kotła z surówką (rys. III. 36) wprowadzimy za pomocą wężurki parę wodną, to podczas barbotażu pęcherzyków przez warstwę cieczy nastąpi odparowanie cieczy do wnętrza pęcherzyków. Proces przebiega aż do osiągnięcia przez składnik destylowany ciśnienia pary nasyconej w temperaturze panującej w pęcherzyku pary. Wiadomo (patrz rozdział III. 2. 2.), że ciśnienie nad układem dwu cieczy niemieszających się jest równe sumie ciśnienia nasycenia czys-

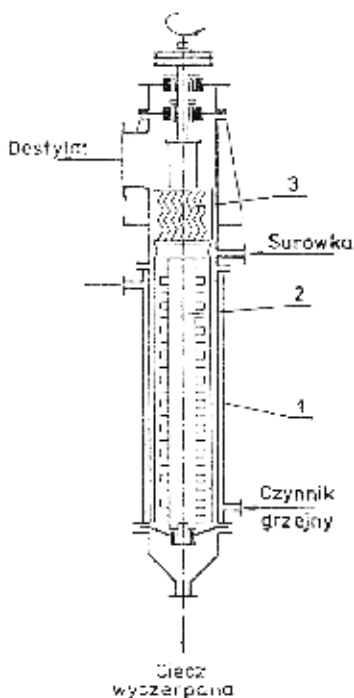
tych składników, a więc  $P = P_W + P_L$ , jeśli przez  $P_W$  oznaczymy ciśnienie nasycenia pary wodnej, a przez  $P_L$  ciśnienie nasycenia danej cieczy. Gdy suma ciśnień osiągnie wartość ciśnienia, pod którym przebiega proces, to układ taki będzie w stanie wrzenia.

Jeśli zatem wyobrazimy sobie proces destylacji z parą wodną przebiegający pod ciśnieniem atmosferycznym, to temperatura destylacji musi być zawsze niższa od  $100^\circ\text{C}$ .

Odparowanie cieczy następuje kosztem ciepła kondensacji doprowadzonej pary lub też kosztem ciepła dostarczonego z zewnątrz przez dodatkowe ogrzewanie kotła.

### III. 3.4. Destylacja warstewkowa ciągła

Proces ten polega na częściowym odparowaniu cieczy płynącej cienką warstwą po ogrzewanej powierzchni. W rozwiązaniach praktycznych cienkowarstewkowy przepływ cieczy może być zrealizowany jako spływ grawitacyjny po ścianach rur lub też przez mechaniczne rozprowadzenie cieczy po ogrzewanej powierzchni za pomocą specjalnych wirników (aparaty Luwa – rys. III. 37 lub Samby) bądź wreszcie dzięki sile odśrodkowej w specjalnych wirówkach.

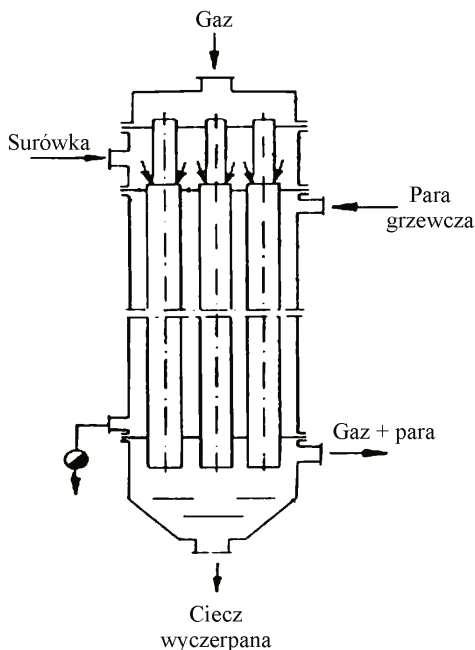


Rys. III. 37. Wyparka mechaniczna Luwa;  
1 – płaszczka grzejna, 2 – wirnik, 3 – oddzielacz kropeł

W aparatach tych zachowany jest zazwyczaj przeciwny przepływ faz, a więc para oddzielana jest od cieczy, z której powstała, tak jak przy destylacji różniczkowej, stąd proces taki bywa nazywany destylacją warstwową różniczkową ciągłą. Zaletą tego procesu jest wyjątkowo krótki czas przebywania cieczy destylowanej w strefie podwyższonej temperatury. Wynosi on zazwyczaj kilkanaście sekund w porównaniu z kilkoma godzinami w przypadku destylacji kotłowej.

Z tego względu destylację warstwową stosuje się zazwyczaj do rozdziału substancji ulegających w podwyższonej temperaturze przemianom mogącym doprowadzić do przebudowy, a nawet do zniszczenia cząstek. Prowadząc proces destylacji przy obniżonym ciśnieniu (aparaty próżniowe) można uzyskać znaczne obniżenie temperatury.

Przepływ cienkiej warstwy, po powierzchni wewnętrznej ogrzewanych z zewnątrz rur, można również uzyskać hydraulicznie wykorzystując zjawisko tworzenia się dwufazowego przepływu pierścieniowego. Powstaje on przy jednoczesnym doprowadzeniu do rur cieczy i gazu przy odpowiednio dobranym stosunku strumieni obu faz. Zasadę działania wyparki z hydraulicznie wytwarzanym filmem cieczy (wyparka WFH) pokazano na rys. III. 38.



Rys. III. 38. Zasada działania wyparki WFH

Jako gazu służącego do hydraulicznego wytworzenia przepływu pierścieniowego można użyć zarówno pary cieczy destylowanej, jak i pary wodnej. W tym ostatnim przypadku będziemy mieli do czynienia z destylacją z parą wodną.

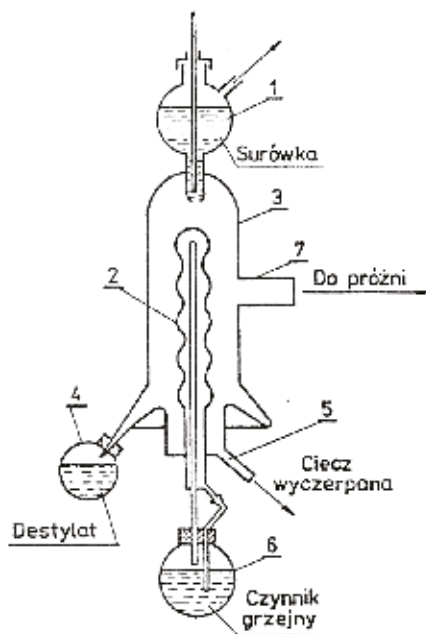
Ponieważ w aparacie zachodzi współprądowy przepływ obu faz, podobnie jak przy destylacji rzutowej, proces taki może być traktowany jako ciągła destylacja warstwowka równowagowa.

### III. 3.5. Destylacja cząsteczkowa (molekularna)

Destylacja cząsteczkowa odbywa się przy bardzo znacznie obniżonym ciśnieniu. Stosuje się ją do rozdzielenia mieszanin zawierających substancje łatwo ulegające zniszczeniu pod wpływem wysokiej temperatury, np. przy rozdzieleniu wysokowrzących mieszanin kwasów tłuszczowych, wydzielania witamin z tłuszczów, rozdzielania hormonów, itd.

Przy znacznie obniżonym ciśnieniu, poniżej 1,3 Pa (0,01 mmHg), faza gazowa jest tak rozrzedzona, że cząstki poruszają się po stosunkowo długich drogach bez zderzania się z innymi cząstkami, a drogi swobodne cząstek osiągają wartość nawet kilku centymetrów. Jeśli w takich warunkach powierzchnię chłodzącą umieścimy blisko powierzchni odparowania, ale w odległości równej średniej drodze swobodnej cząstek lżejszych, do powierzchni tej dotrą głównie cząstki lżejsze i będą na niej ulegać skropleniu. Drobiny cięższe pozostaną natomiast, w dużej mierze, w cieczy nieodparowanej i w fazie gazowej.

Schemat aparatu świecowego do destylacji cząsteczkowej podano na rys. III. 39.



**Rys. III. 39.** Schemat aparatu świecowego do destylacji cząsteczkowej 1 – zbiornik surówki, 2 – powierzchnia ogrzewana, 3 – powierzchnia chłodzona, 4 – zbiornik destylatu, 5 – odpływ cieczy wyczerpanej, 6 – zbiornik czynnika grzeijnego, 7 – połączenie z próżnią

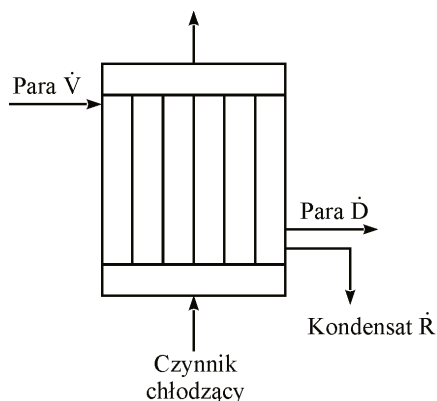
Ciecz ze zbiornika 1 spływa cienką warstwą po ogrzewanej powierzchni 2, ulegając częściowemu odparowaniu. Na powierzchni 3 następuje skroplenie pary, zawierającej głównie cząstki lżejsze. Ciekły destylat spływa do zbiornika 4. Nieodparowana część cieczy (ciecz wyczerpana) odpływa przewodem 5. W ogrzewanym zbiorniku 6 znajduje się czynnik grzewczy, ogrzewający powierzchnię 2 i spływający z powrotem do zbiornika 6. Przewód 7 służy do połączenia z instalacją próżniową. Przy tak obniżonych ciśnieniach, z jakimi mamy do czynienia podczas destylacji cząsteczkowej, rozdział substancji układu się inaczej niż przy normalnych ciśnieniach i przy obliczeniach korzysta się z zależności wynikających z molekularnej teorii budowy materii.

Jednokrotna destylacja cząsteczkowa najczęściej nie daje pożądanego efektu rozdziału, z tego powodu proces przeprowadza się kilkakrotnie; stosowane są też aparaty wielostopniowe.

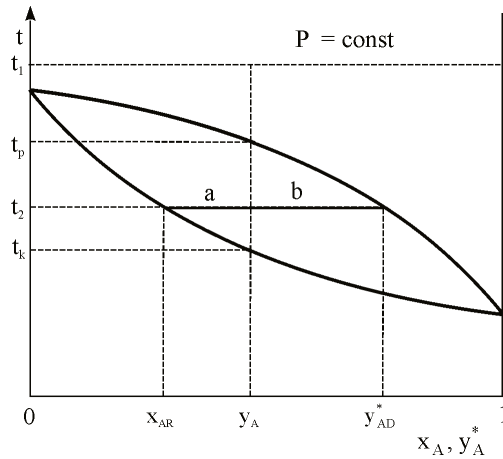
### III. 4. SKRAPLANIE PROSTE

Skraplanie proste jest, w pewnym sensie, procesem odwrotnym do destylacji i polega na częściowym skropleniu pary, co prowadzi do uzyskania efektu rozdziału. Proces ten stosuje się albo jako uzupełnienie procesu destylacji, albo niekiedy do wytworzenia orosienia szczytowego w rektyfikacji. Skraplanie można realizować jako proces równowagowy (współprądowy) lub różniczkowy (przeciwprądowy). Aparaty, w których zachodzi skraplanie proste, noszą nazwę deflegmatorów.

Podczas skraplania równowagowego zachodzi współprądowy przepływ kondensatu i pary, co pozwala na przyjęcie, że obie fazy znajdują się w stanie bliskim równowagi. Schemat przepływu w deflegmatorze dla tego przypadku pokazano na rys. III. 40, a ilustrację procesu w układzie  $t - x_A, y_A^*$  dla mieszaniny dwuskładnikowej przedstawia rys. III. 41.



Rys. III. 40. Schemat przepływów w deflegmatorze w przypadku skraplania równowagowego

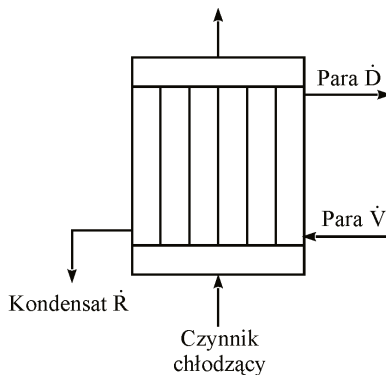


Rys. III. 41. Ilustracja procesu skraplania równowagowego mieszaniny dwuskładnikowej

Para o strumieniu  $\dot{V}$ , stężeniu  $y_A$  i temperaturze  $t_1$ , schładza się do temperatury  $t_2$ , leżącej pomiędzy początkową  $t_p$  a końcową  $t_k$  temperaturą kondensacji. Zakładając, że ciecz i para znajdują się w stanie równowagi, oraz powtarzając podobne rozumowanie jak w przypadku destylacji rzutowej, otrzymamy, że stopień kondensacji

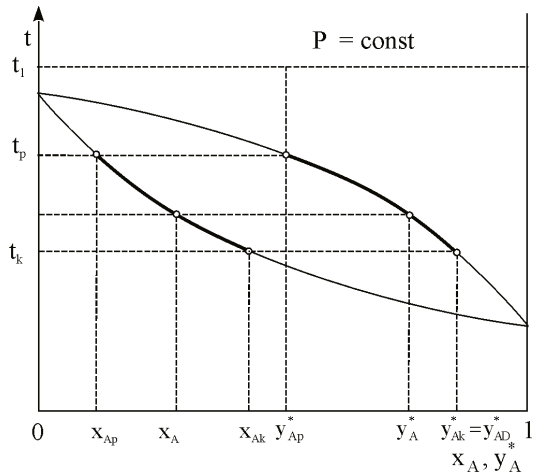
$$\delta = \frac{\dot{R}}{\dot{V}} = \frac{y_{AD}^* - y_A}{y_{AD}^* - x_{AR}} = \frac{b}{b+a} \quad (\text{III-71})$$

Skraplanie proste różniczkowe zachodzi wtedy, gdy stopniowo schładzamy parę, odbierając jednocześnie wytworzony kondensat. W przybliżeniu proces ten można zrealizować w pionowym deflegmatorze przeciwprądowym – rys. III. 42. Ilustrację procesu dla mieszaniny dwuskładnikowej przedstawia rys. III. 43.



Rys. III. 42. Schemat przepływu w deflegmatorze w przypadku skraplania różniczkowego





Rys. III. 43. Ilustracja procesu skraplania różniczkowego mieszaniny dwuskładnikowej

Para o początkowym stężeniu  $y_{Ap}^*$  zaczyna kondensować w temperaturze  $t_p$ , co daje kondensat o stężeniu  $x_{Ap}$ . Skład pary zmienia się na  $y_A^*$  powodując spadek temperatury kondensacji. Po przejściu przez wszystkie stadia pośrednie para opuszcza deflegmator ze stężeniem  $y_{Ak}^*$ . Skropliny spływając w dół mieszają się ze sobą i dają kondensat o średnim stężeniu  $x_{ARm}$ . Pisząc bilanse różniczkowe, podobnie jak dla destylacji kotłowej, można otrzymać podobne związki opisujące proces ilościowo.



## IV. REKTYFIKACJA

Proces rektyfikacji polega na rozdzieleniu mieszaniny cieczy i pary podczas ich kontaktu w czasie przeciwprądowego przepływu, przy równoczesnej wymianie ciepła i masy. Najprostszy zestaw aparaturowy do rektyfikacji okresowej (rys. III. 2) otrzymamy wbudowując kolumnę, najczęściej półkową, rzadziej wypełnioną, między kocioł a skraplacz w instalacji do destylacji kolumnowej. Można przyjąć, że na każdej półce kolumny zachodzi w przybliżeniu proces destylacji prostej. Kosztem ciepła kondensacji pary odparowuje pewna ilość cieczy, a obie fazy dążą do wyrównania temperatury i osiągnięcia stanu równowagi.

Zgodnie z regułą Troutona stosunek molowego ciepła parowania do bezwzględnej temperatury wrzenia (molowa entropia parowania) pod ciśnieniem atmosferycznym, dla wszystkich związków, jest w przybliżeniu stały i wynosi

$$\frac{r_M}{T} = 92 \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right] \quad (\text{IV-1})$$

Przyjmując, że temperatury wrzenia rozdzielanych składników nie różnią się zbyt wiele, można przyjąć równość molowych ciepł parowania, tzn.  $r_{MA} \approx r_{MB}$ . Zaniedbując również wszystkie inne wpływy (ciepło mieszania, straty ciepła, opory przepływu) można przyjąć, że ciepło kondensacji 1 kmola pary jest w przybliżeniu równe ciepłu parowania 1 kmola cieczy, mimo że skład cieczy i pary jest inny. Tak więc, kondensacja 1 kmola pary powoduje odparowanie 1 kmola cieczy. Oznacza to, że strumienie cieczy i pary w całej kolumnie są stałe. Wynika z tego, że rektyfikację można traktować jako ekwimolarną i izobaryczną, ale nieizotermiczną wymianę masy, którą można określić jako desorpcję składnika lżejszego, oddawanego parze przez ciecz, lub absorpcję składnika cięższego pobieranego z pary przez ciecz. Warto zauważyć, że oba powyższe ujęcia prowadzą do tych samych wyników.

### IV. 1. REKTYFIKACJA OKRESOWA

Ponieważ podczas rektyfikacji okresowej wszystkie parametry zmieniają się w czasie, rozważania będziemy prowadzić dla określonego momentu  $\tau$  i wszystkie otrzymane związki i zależności należy rozumieć jako odniesione do tej chwili.

#### IV. 1.1. Bilans masowy i linia operacyjna

Bilans masowy kolumny, zgodnie z zasadami podanymi w rozdziale II. 8.1, dla procesu ekwimolarnego przyjmuje postać:

$$\dot{G}'_g (y_{AI} - y_{AII}) = \dot{G}'_c (x_{AI} - x_{AII}). \quad (\text{IV-2})$$

Wprowadzając oznaczenia i terminy stosowane w rektyfikacji (rys. IV. 1), a mianowicie:

$\dot{L}$  – strumień cieczy w kolumnie, kmol/s,

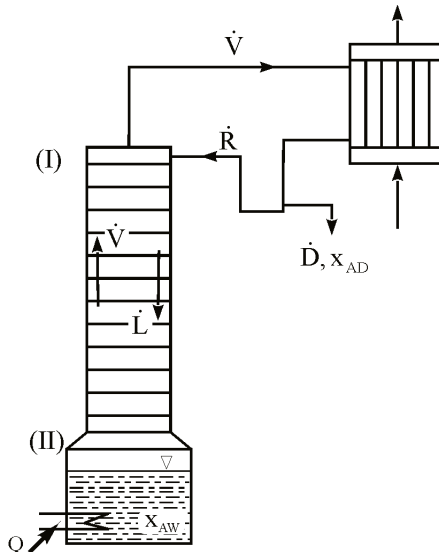
$\dot{V}$  – strumień pary w kolumnie, kmol/s,

$\dot{R}$  – strumień orosienia, kmol/s,

$\dot{D}$  – strumień destylatu, kmol/s,

równanie bilansu (IV-2) napiszemy w postaci

$$\dot{V}(y_{AI} - y_{AII}) = \dot{L}(x_{AI} - x_{AII}). \quad (\text{IV-3})$$



Rys. IV. 1. Oznaczenia do bilansu kolumny rektyfikacyjnej

Do kolumny nie ma dopływu innej cieczy niż orosienie, zatem

$$\dot{L} = \dot{R}. \quad (\text{IV-4})$$

Bilans samego skraplacza daje

$$\dot{V} = \dot{R} + \dot{D}. \quad (\text{IV-5})$$

Przy założonej całkowitej kondensacji

$$y_{AI} = x_{AD} = x_{AI}. \quad (IV-6)$$

Podstawienie związków (IV-4) – (IV-6) do (IV-3) prowadzi do

$$(\dot{R} + \dot{D})(x_{AD} - y_{AII}) = \dot{R}(x_{AD} - x_{AII}). \quad (IV-7)$$

a rozwiązanie względem  $y_{AII}$  daje

$$y_{AII} = \left( \frac{\dot{R}}{\dot{R} + \dot{D}} \right) x_{AII} + \left( \frac{\dot{D}}{\dot{R} + \dot{D}} \right) x_{AD}, \quad (IV-8)$$

a po wprowadzeniu pojęcia powrotu (stopnia orosienia)  $\psi = \frac{\dot{R}}{\dot{D}}$

$$y_{AII} = \frac{\psi}{\psi + 1} x_{AII} + \frac{1}{\psi + 1} x_{AD}. \quad (IV-9)$$

Jeśli równanie bilansowe napiszemy nie dla całej kolumny, lecz przekrój II przeniesiemy w dowolne położenie między dwiema sąsiednimi półkami, otrzymamy

$$y_A = \left( \frac{\dot{R}}{\dot{R} + \dot{D}} \right) x_A + \left( \frac{\dot{D}}{\dot{R} + \dot{D}} \right) x_{AD}, \quad (IV-10)$$

$$i \quad y_A = \left( \frac{\psi}{\psi + 1} \right) x_A + \left( \frac{1}{\psi + 1} \right) x_{AD}. \quad (IV-11)$$

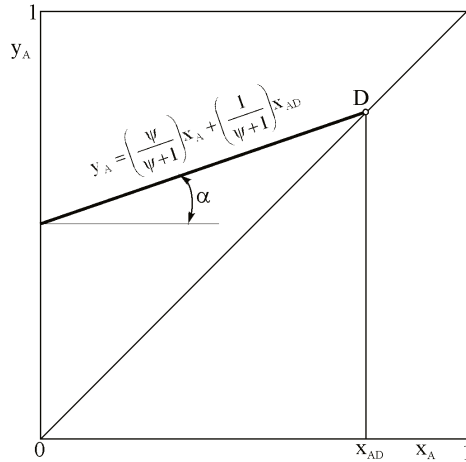
Ostatnie dwa równania podają zależność między stężeniami cieczy i pary spotykających się w dowolnym przekroju kolumny między sąsiednimi półkami. Ponieważ  $\dot{R}$ ,  $\dot{D}$ ,  $\psi$  i  $x_{AD}$  są stałe (w danej chwili  $\tau$ ), są to równania linii prostej, zwanej linią operacyjną lub ruchową.

Linia operacyjna przecina przekątną ( $y_A = x_A$ ) w punkcie D (rys. IV. 2), co wynika z zależności  $x_{AD} = y_{AI}$  (równanie IV-6), a jej pochylenie wynosi

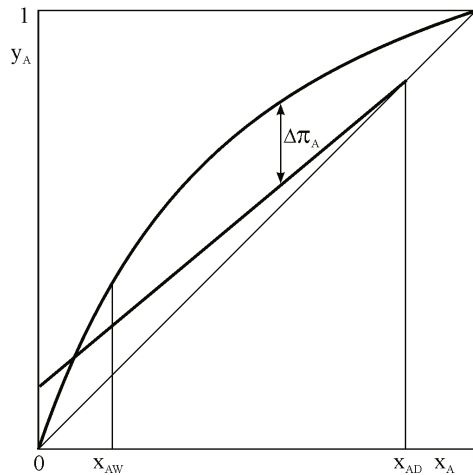
$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\dot{R}}{\dot{R} + \dot{D}} = \frac{\psi}{\psi + 1}. \quad (IV-12)$$

Jak wiadomo z rozważań w rozdziale II, wzajemne położenie linii operacyjnej i linii równowagi odgrywa decydującą rolę w procesach wymiany masy, gdyż określa wartość modułu napędowego. Pamiętajmy, że w procesach ekwi-

molarnych moduł napędowy  $\Delta\pi_A = y_A^* - y_A$ , pionowe odcinki między linią równowagi a linią operacyjną, (rys. IV. 3) odpowiadają więc wartościom  $\Delta\pi_A$ .



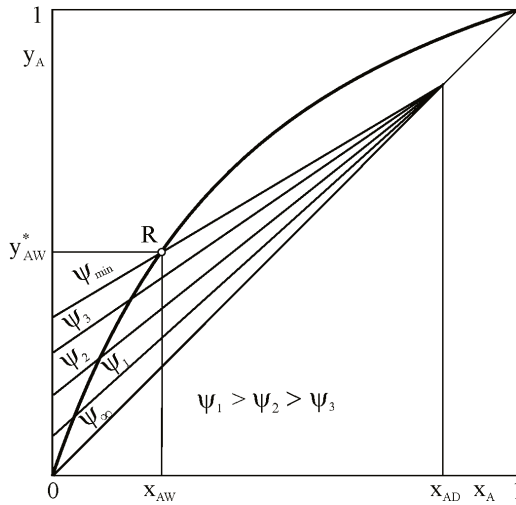
Rys. IV. 2. Sposób kreślenia linii operacyjnej



Rys. IV. 3. Moduł napędowy wymiany masy w procesie rektyfikacji

Intensywność wymiany masy będzie zatem rosnąć w miarę oddalania się linii operacyjnej od linii równowagi, a więc podczas zmniejszania strumienia odbieranego destylatu i zwiększania powrotu. Skrajnym przypadkiem będzie kierowanie całego kondensatu z powrotem do kolumny, czyli  $\dot{D} = 0$ . Dla tego przypadku, z równania (IV-10) otrzymamy  $y_A = x_A$ , a więc pokrycie się linii operacyjnej z przekątną. Taki stan określamy jako pełny powrót i oznaczamy  $\psi_\infty$ .

W miarę zmniejszania powrotu linia operacyjna oddala się od przekątnej i maleją wartości modułu napędowego, aby przy pewnym położeniu osiągnąć wartość zero – rys. IV. 4. Przy regularnej linii równowagi przekrojem najbardziej narażonym na zanik modułu napędowego będzie stan odpowiadający sytuacji u dołu kolumny, a więc stężeniu  $x_{AW}$  (punkt R). Powrót odpowiadający temu położeniu linii operacyjnej nazwiemy powrotem minimalnym i oznaczymy  $\psi_{\min}$ .



Rys. IV. 4. Przebieg linii operacyjnych w zależności od wartości powrotu  $\psi$

Wstawiając wartości  $y_A = y_{AW}^*$  i  $x_A = x_{AW}$  do równania (IV-11) otrzymamy

$$y_{AW}^* = \frac{\psi_{\min}}{\psi_{\min} + 1} x_{AW} + \frac{1}{\psi_{\min} + 1} x_{AD} \quad (IV-13)$$

i po rozwiązaniu

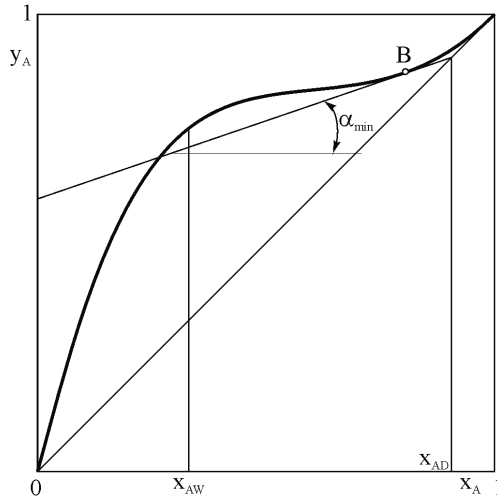
$$\psi_{\min} = \frac{x_{AD} - y_{AW}^*}{y_{AW}^* - x_{AW}} \quad (IV-14)$$

Jeśli linia równowagi będzie miała przebieg silnie nieregularny, linia operacyjna może się z nią zetknąć w innym przekroju niż o współrzędnych  $(x_{AW}, y_{AW}^*)$ , np. w punkcie B na rys. IV. 5. Wtedy położenie linii operacyjnej określi powrót minimalny

$$\operatorname{tg} \alpha_{\min} = \left( \frac{\dot{R}}{\dot{R} + \dot{D}} \right)_{\min} = \frac{\psi_{\min}}{\psi_{\min} + 1} \quad (IV-15)$$

i

$$\Psi_{\min} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_{\min}}{1 - \operatorname{tg} \alpha_{\min}} \quad (\text{IV-16})$$



**Rys. IV. 5.** Wyznaczanie minimalnego powrotu za pomocą stycznej do linii równowagi

Należy stwierdzić, że położenie linii operacyjnej jest ograniczone dwoma skrajnymi położeniami, a mianowicie położeniem określającym powrót minimalny i położeniem odpowiadającym pełnemu powrotowi. Tak więc musi obowiązywać nierówność

$$\Psi_{\min} < \Psi < \Psi_{\infty} .$$

Dobór właściwego powrotu jest zagadnieniem optymalizacyjnym i problem ten będzie omówiony później, tu poprzestaniemy na stwierdzeniu, że powrót musi być większy od minimalnego  $\psi = z \cdot \psi_{\min}$  przy  $z > 1$ .

Przyjmijmy, tytułem przykładu, że stężenie benzenu (A) w kotle, w mieszaninie benzen-toluen, wynosi  $x_{AW} = 0,3$ ; dla tej wartości znajdziemy w danych równowagowych  $y_{AW}^* = 0,5$ . Chcąc otrzymać destylat o stężeniu  $x_{AD} = 0,9$  należy zapewnić powrót minimalny, zgodnie z równaniem IV-14

$$\Psi_{\min} = \frac{0,9 - 0,5}{0,5 - 0,3} = 2 ,$$

w tych warunkach kolumna musiałaby być nieskończenie duża ( $\Delta\pi_A = 0$ ). Przyjmując np.  $z = 1,5$  otrzymamy  $\psi = 1,5 \cdot 2 = 3$ . Oznacza to, że na 1 kmol odbieranego destylatu należy zawracać do kolumny 3 kmole orosienia.

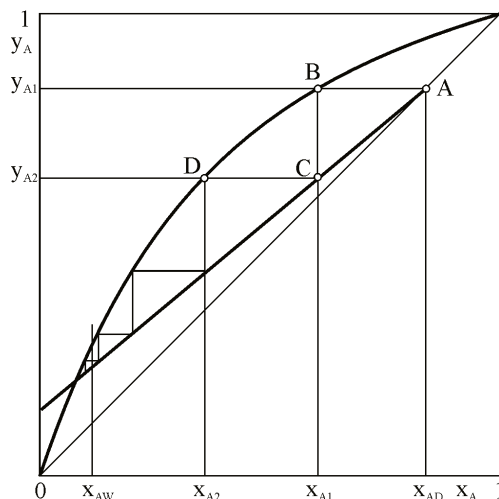


## IV. 1.2. Obliczanie liczby pólk teoretycznych

W rektyfikacji powszechnie jest operowanie pojęciem półki teoretycznej. Półka taka miałaby taką konstrukcję, która zapewniałaby osiągnięcie stanu równowagi podczas kontaktu gazu z cieczą; następowałoby również na niej całkowite wymieszanie gazu i cieczy oraz wyrównanie temperatur.

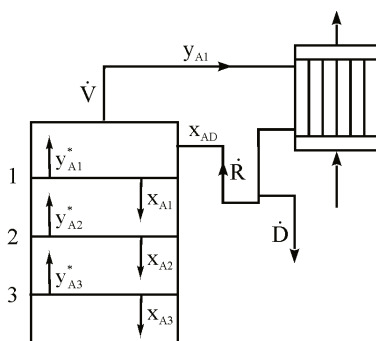
### IV. 1.2.1. Metoda graficzna McCabe'a-Thielego

W układzie współrzędnych  $x_A$ ,  $y_A$  wykreśla się linię równowagi dla rozpatrywanego układu oraz linię operacyjną (rys. IV. 6). Rozpatrując sytuację w górnej części kolumny (rys. IV. 7) zauważymy, że w przypadku całkowitej kondensacji, para opuszczająca półkę najwyższą (pierwszą) ma takie same stężenie składnika A co i dopływające na tę półkę orosienie, a więc  $y_{A1} = x_{AD}$ , (punkt A na rys. IV. 6. o współrzędnych  $x_{AD}$ ,  $y_{A1}$ ). Na półce panuje stan równowagi, a zatem ciecz spływająca z półki pierwszej znajduje się w równowadze z parą o stężeniu  $y_{A1} = y_{A1}^*$ , opuszczającą tę półkę. Wartość stężenia  $x_{A1}$  znajdziemy na linii równowagi kreśląc linię poziomą z punktu A aż do przecięcia się z linią równowagi – punkt B.



Rys. IV. 6. Wyznaczanie liczby pólk teoretycznych metodą McCabe'a-Thielego

Pod półką pierwszą spotyka się ciecz spływająca z półki pierwszej i para unosząca się z półki drugiej. Związek między stężeniami cieczy i pary, spotykających się między półkami, podaje linia operacyjna, na niej zatem znajdziemy stężenie pary  $y_{A2}$ , kreśląc z punktu B linię pionową aż do przecięcia się z linią operacyjną (punkt C). Para, która opuściła półkę drugą, była w równowadze z cieczą na tej półce, zaem stężenie cieczy  $x_{A2}$  znajdziemy na linii równowagi.



Rys. IV. 7. Oznaczenia do obliczania liczby pólk teoretycznych

Postępując w ten sposób, tzn. kreśląc schodki między linią operacyjną a linią równowagi, osiągniemy stężenie  $x_{AW}$  panujące w kotle. Liczba pólk teoretycznych równa jest liczbie schodków, pomniejszonej o 1, gdyż ostatni schodek odpowiada sytuacji panującej w kotle.

#### IV. 1.2.2. Metoda rachunkowa Sorela

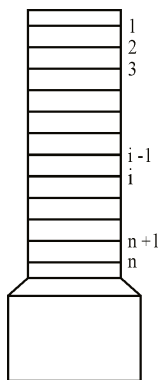
Metoda ta polega również na postępowaniu „z półki na półkę”, ale rachunkowo. Korzysta się w niej z równania linii operacyjnej, które przy numeracji pólk jak na rys. IV. 8, przyjmie postać

$$y_{Ai} = \left( \frac{\psi}{\psi + 1} \right) x_{Ai-1} + \left( \frac{\psi}{\psi + 1} \right) x_{AD}, \quad (IV-17)$$

co dla przyjętego powrotu  $\psi$  i stężenia destylatu  $x_{AD}$ , można zapisać jako

$$y_{Ai} = Cx_{Ai-1} + C' \quad (IV-18)$$

oraz z danych pozwalających określać stany równowagi rozpatrywanego układu.



Rys. IV. 8. Numeracja pólk w kolumnie rektyfikacyjnej

Obliczenia rozpoczynamy od półki najwyższej (rys. IV. 8). Można przyjąć, że  $y_{A1} = x_{AD} = y_{A1}^*$  (rys. IV. 7).

Stężenie cieczy  $x_{A1}$  na półce pierwszej wynika z danych równowagowych i wynosi  $x_{A1} = \frac{y_{A1}^*}{K_{A1}}$ . Stężenie pary w przekroju nad półką drugą  $y_{A2}$  znajdziemy z równania linii operacyjnej:

$$y_{A2} = Cx_{A1} + C' = y_{A2}^* \quad (\text{IV-19})$$

Należy podkreślić, że stężenie pary  $y_{A2}$  w przekroju między półką pierwszą i drugą jest stężeniem równowagowym  $y_{A2}^*$  w stosunku do stężenia cieczy  $x_{A2}$  na półce drugiej. Stężenie to określa związek  $x_{A2} = \frac{y_{A2}^*}{K_{A2}}$ ,

i dalej 
$$y_{A3} = Cx_{A2} + C' = y_{A3}^* \quad (\text{IV-20})$$

Postępujemy w ten sposób dopóty, dopóki nie osiągniemy stężenia  $x_{AW}$ .

#### IV. 1.2.3. Metoda analityczna stosująca lotność względną (metoda Fenskego)

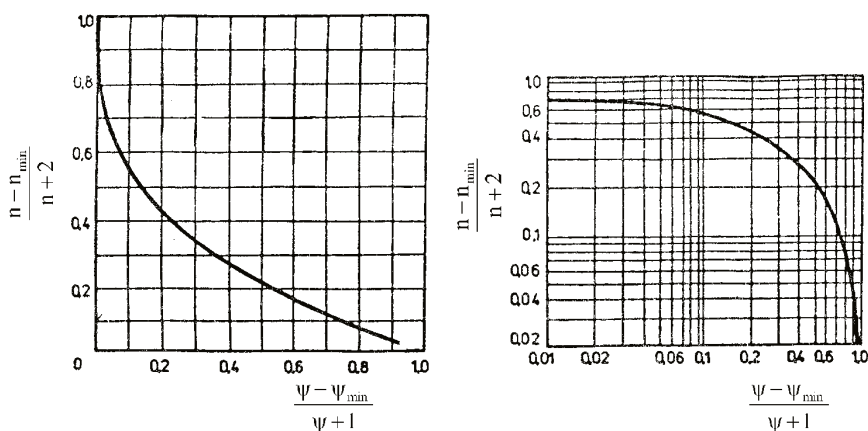
Obliczenia wymaganej liczby pólki teoretycznych można dokonać posługując się równaniem krzywej równowagi wykorzystującym lotność względną (równanie Fenskego – (III-30)) oraz równanie linii operacyjnej. Dla dowolnej wartości powrotu metoda jest bardzo uciążliwa, natomiast upraszcza się znacznie dla pełnego powrotu, gdy linia operacyjna pokrywa się z przekątną. W ten sposób wyznaczona zostaje minimalna liczba pólki teoretycznych  $n_{\min}$ . Można udowodnić, że

$$n_{\min} + 1 = \frac{\lg \frac{x_{AD}(1 - x_{AW})}{x_{AW}(1 - x_{AD})}}{\lg \alpha_{AB}} \quad (\text{IV-21})$$

Jeśli wartości lotności względnej różnią się nieznacznie, można posłużyć się wartością średnią obliczoną jako

$$(\alpha_{AB})_m = \sqrt{(\alpha_{AB})_D \cdot (\alpha_{AB})_W} \quad (\text{IV-22})$$

Aby wyznaczyć potrzebną liczbę pólki dla dowolnej wartości powrotu, należy skorzystać z korelacji Gillilanda (rys. IV. 9).



Rys. IV. 9. Korelacja graficzna Gillilanda; a) skala zwykła, b) skala logarytmiczna

Tok postępowania jest zatem następujący. Wyznaczamy, dla danych warunków, powrót minimalny  $\psi_{\min}$  oraz minimalną liczbę pólk teoretycznych  $n_{\min}$ , a następnie, dla przyjętego powrotu  $\psi = z \cdot \psi_{\min}$ , znajdujemy za pomocą wykresu (rys. IV. 9), liczbę pólk  $n$ .

Na przykład, dla przyjętych warunków otrzymaliśmy  $\psi_{\min} = 2$  i znaleźliśmy  $n_{\min} = 10$ , przyjmując  $z=2$ ,  $\psi = 4$ .

Obliczając teraz wartość wyrażenia  $\frac{\psi - \psi_{\min}}{\psi + 1} = \frac{4 - 2}{4 + 1} = 0,4$ , z wykresu (rys.

IV. 9) znajdziemy wartość  $\frac{n - n_{\min}}{n + 2} = 0,28$ , co daje  $n = 14,7$ . Zatem, dla przyjętych warunków, liczba pólk teoretycznych powinna wynosić 15.

Przy obliczeniach komputerowych krzywą Gillilanda można zastąpić równaniem

$$\frac{n - n_{\min}}{n + 1} = 0,75 - 0,75 \left( \frac{\psi - \psi_{\min}}{\psi + 1} \right)^{0,5688} \quad (IV-23)$$

#### IV. 1.3. Sposoby prowadzenia procesu rektyfikacji okresowej

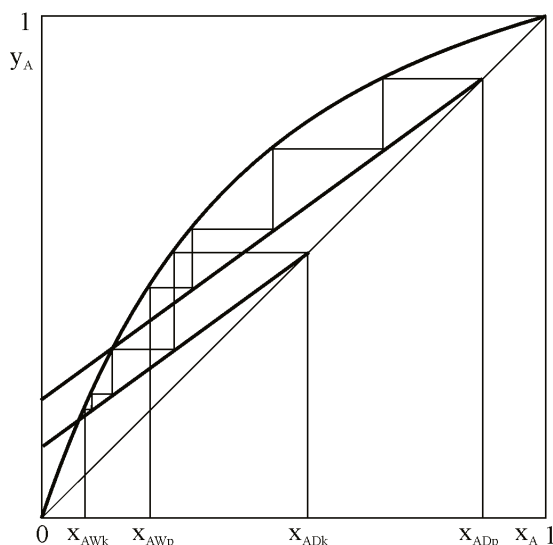
Wszystkie dotychczasowe rozważania dotyczące rektyfikacji okresowej prowadzone były dla pewnego momentu  $\tau$ , kiedy to w kolumnie panowały ściśle określone warunki tzn. stężenia, temperatury i strumienia. W instalacji pracującej okresowo warunki te zmieniają się podczas trwania procesu.

Doprowadzona na początku do kotła mieszanina w ilości  $W_p$  kmoli ma stężenie  $x_{AWp}$ , przy końcu procesu pozostaje w kotle  $W_k$  mieszaniny o stężeniu  $x_{AWk}$ . W początkowym momencie, przy ustalonym powrocie  $\psi$ , odbieramy destylat o stężeniu  $x_{ADp}$ , które będzie zmieniać się w miarę przebiegu procesu.

Przeprowadzając podobne rozumowanie jak przy omawianiu destylacji kolumnowej (p. rozdział III. 3. 2), otrzymamy zależność

$$\ln \frac{W_p}{W_k} = \int_{x_{AWk}}^{x_{AWp}} \frac{dx_{AW}}{x_{AD} - x_{AW}}, \quad (IV-24)$$

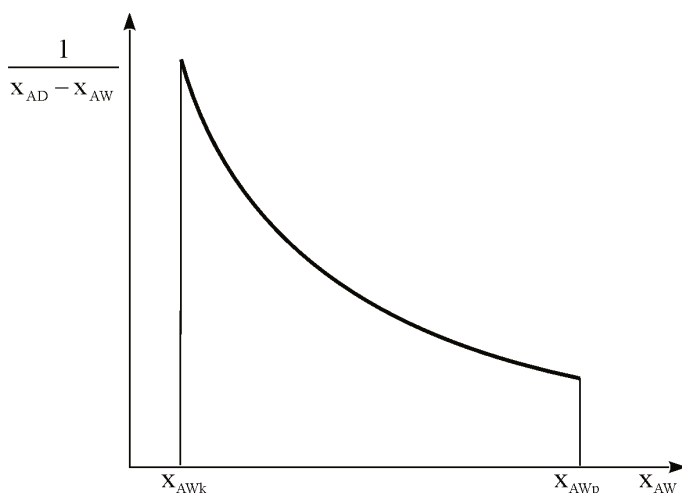
pozwalającą obliczyć końcową ilość cieczy w kotle przy założonym  $x_{AWk}$  i znanych warunkach początkowych. Związek między występującym w równaniu (IV-24) stężeniem w kotle  $x_{AW}$  i stężeniem destylatu  $x_{AD}$ , można znaleźć za pomocą konstrukcji graficznej, pokazanej na rys. IV. 10.



Rys. IV. 10. Przebieg linii operacyjnych podczas rektyfikacji przy stałym powrocie

Ponieważ przyjmujemy, że powrót jest niezmienny ( $\psi = \frac{\dot{R}}{D} = \text{const}$ ), wykreślimy szereg linii operacyjnych o stałym pochyleniu, rysując za każdym razem między linią operacyjną a krzywą równowagi tę samą liczbę schodków, gdyż liczba póltek w kolumnie nie ulega zmianie. W ten sposób, dla poszczególnych stężeń destylatu, otrzymamy odpowiadające stężenia w kotle. Pozwoli to na wykreślenie zależności  $\frac{1}{x_{AD} - x_{AW}} = f(x_{AW})$  – rys. IV. 11.

Splanimetrowanie pola pod krzywą na wykresie rys. IV. 11 pozwoli obliczyć całkę w równaniu (IV-24).



Rys. IV. 11. Zależność  $\frac{1}{x_{AD} - x_{AW}} = f(x_{AW})$  dla rektyfikacji okresowej przy stałym powrocie

Ilość destylatu otrzymamy z bilansu ogólnego

$$D = W_p - W_k, \quad (IV-25)$$

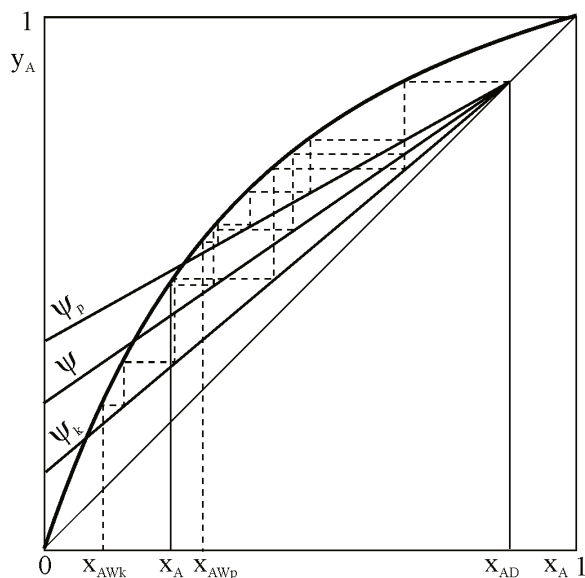
a jego średnie stężenie z bilansu składnika A

$$x_{ADm} = \frac{W_p x_{AWp} - W_k x_{AWk}}{D}. \quad (IV-26)$$

Widzimy, że wszystkie zależności opisujące rektyfikację okresową przy stałym powrocie są bardzo podobne jak przy destylacji kotłowej, z tym tylko, że uzyskujemy znacznie lepszy rozdział składników.

Zmienny skład destylatu otrzymywanego podczas destylacji okresowej prowadzonej przy stałym powrocie jest sytuacją niekorzystną. Aby temu zaradzić, i odbierać destylat o stałym składzie, należy podczas rektyfikacji zwiększać wartość powrotu. Proces taki, zilustrowany na rys. IV. 12, będzie przebiegać w ten sposób, że linie operacyjne będą stale przechodzić przez punkt A (zapewniający stałość  $x_{AD}$ ), zmieniając jednocześnie swoje pochylenie, odpowiednio do zmienianego powrotu od  $\psi_p$  do  $\psi_k$ .

Chcąc określić jak należy zmieniać powrót, co praktycznie jest realizowane przez zmniejszenie ilości odbieranego destylatu, należy wykreślić kilka linii operacyjnych między skrajnymi położeniami  $\psi_p$  i  $\psi_k$  (rys. IV. 12). Wrysowanie tej samej liczby schodków (półek) dla każdego położenia linii operacyjnej wyznaczy odpowiadające stężenie w kotle.



Rys. IV. 12. Przebieg linii operacyjnych podczas rektyfikacji okresowej przy stałym składzie destylatu

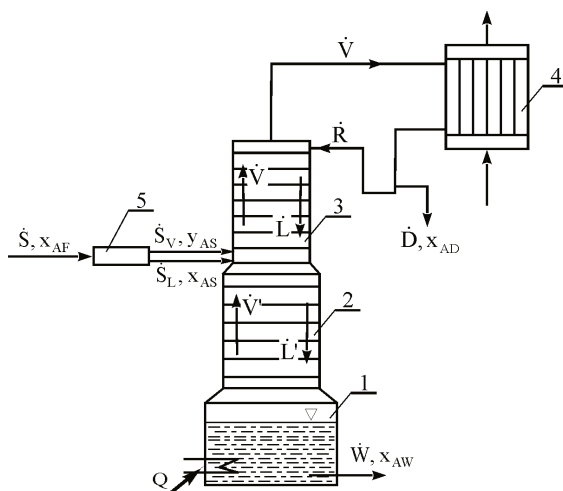
Ponieważ warunki końcowe wymagają dalej idącego rozdziału składników, kolumnę liczymy jak dla stanu końcowego. Ilość otrzymanego destylatu można obliczyć z zależności

$$D = W_p \frac{x_{AWp} - x_{AWk}}{x_{AD} - x_{AWk}} \quad (\text{IV-27})$$

## IV. 2. REKTYFIKACJA CIĄGŁA MIESZANIN DWUSKŁADNIKOWYCH

Przy omawianiu rektyfikacji okresowej zwracaliśmy uwagę na niedogodność tego procesu, wynikającą ze zmienności parametrów i konieczności skomplikowanej regulacji. Wolną od tych wad jest rektyfikacja ciągła, w której zarówno odparowanie jak i kondensacja prowadzone są w sposób ciągły. Ciągłe jest również zasilanie surówką oraz odbiór produktów – cieczy wyczerpanej i destylatu. Wszystkie strumienie, stężenia i temperatury pozostają niezmiennie w czasie. Schemat typowej instalacji do rektyfikacji ciągłej pokazano na rys. IV. 13.

Różni się ona tym od instalacji do rektyfikacji okresowej, że między kotłem i kolumną wbudowano drugą kolumnę, zwaną kolumną odpędową lub dolną, w odróżnieniu od kolumny górnej – wzmacniającej. Surówka wprowadzana jest w sposób ciągły między obie kolumny.



Rys. IV. 13. Schemat instalacji do rektyfikacji ciągłej 1 – kocioł, 2 – kolumna odpędowa, 3 – kolumna wzmacniająca, 4 – skraplacz, 5 – podgrzewacz surówki

#### IV. 2.1. Bilanse i linie operacyjne

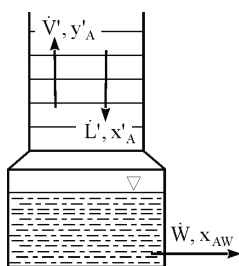
Wykonując bilans dla kolumny wzmacniającej (górnej), stwierdzamy, że mamy identyczną sytuację jak przy bilansowaniu kolumny okresowej. A zatem, obowiązywać będzie wyprowadzone uprzednio równanie linii operacyjnej (IV-11)

$$y_A = \left( \frac{\psi}{\psi + 1} \right) x_A + \left( \frac{1}{\psi + 1} \right) x_{AD}.$$

W kolumnie odpędowej (dolnej), na skutek doprowadzenia surówki, panują już inne warunki. Strumień cieczy zmienia się z  $\dot{L}$  na  $\dot{L}'$ , a strumień pary z  $\dot{V}$  na  $\dot{V}'$  (rys. IV. 13). Ogólny bilans masowy dla dolnej części instalacji (rys. IV. 14) da

$$\dot{L}' = \dot{V}' + \dot{W}, \quad (\text{IV-28})$$

a bilans składnika A 
$$\dot{L}' x'_A = \dot{V}' y'_A + \dot{W} x_{AW}. \quad (\text{IV-29})$$



Rys. IV. 14. Oznaczenia do bilansu dolnej części instalacji rektyfikacyjnej



Zakładając w dalszym ciągu ekwimolarność procesu, przyjmiemy, że strumienie  $\dot{V}'$  i  $\dot{L}'$  są stałe wzdłuż całej kolumny odpędowej, a zatem dla dowolnego przekroju między półkami, można napisać

$$y'_A = \frac{\dot{L}'}{\dot{V}'} x'_A - \frac{\dot{W}}{\dot{V}'} x_{AW}, \quad (\text{IV-30})$$

a wykorzystując (IV-28)

$$y'_A = \left( \frac{\dot{L}'}{\dot{L}' - \dot{W}} \right) x'_A - \left( \frac{\dot{W}}{\dot{L}' - \dot{W}} \right) x_{AW}. \quad (\text{IV-31})$$

Jeśli wprowadzimy pojęcie powrotu w kolumnie dolnej  $\psi' = \frac{\dot{L}'}{\dot{W}}$ , to

$$y'_A = \left( \frac{\psi'}{\psi' - 1} \right) x'_A - \left( \frac{1}{\psi' - 1} \right) x_{AW}. \quad (\text{IV-32})$$

Zależności (IV-30), (IV-31) i (IV-32), podające związek między stężeniami cieczy i pary w dowolnym przekroju między półkami, są różnymi postaciami równania linii operacyjnej kolumny odpędowej. Przy stałych wartościach  $\psi'$  i  $x_{AW}$  są to równania linii prostej o kącie pochylenia  $\alpha$ , przy czym

$$\text{tg} \alpha = \frac{\dot{L}'}{\dot{V}'} = \frac{\dot{L}'}{\dot{L}' - \dot{W}} = \left( \frac{\psi'}{\psi' - 1} \right),$$

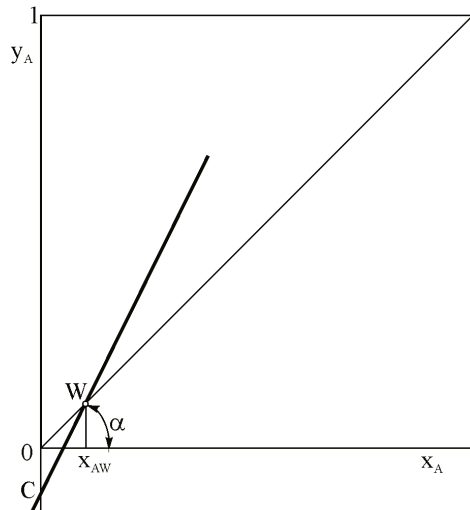
znając kąt  $\alpha$  i odmierzając na osi rzędnych odcinek

$$\overline{\text{OC}} = \left( \frac{\dot{W}}{\dot{V}'} \right) x_{AW} = \left( \frac{\dot{W}}{\dot{L}' - \dot{W}} \right) x_{AW} = \left( \frac{1}{\psi' - 1} \right) x_{AW}, \quad (\text{IV-33})$$

można wykreślić linię operacyjną kolumny odpędowej (rys. IV. 15), która, jak łatwo wykazać, przecina przekątną w punkcie W odpowiadającym stężeniu  $x_{AW}$ .

Do wykreślenia linii operacyjnej kolumny odpędowej konieczna jest znajomość strumieni  $\dot{V}'$  i  $\dot{L}'$ , które związane są z warunkami panującymi w kolumnie górnej. Poszukajmy zatem punktu, który spełniałby równania linii operacyjnych obu kolumn, a więc punktu przecięcia tych linii. W tym celu należy rozwiązać układ równań

$$\left. \begin{aligned} y_A &= \frac{\dot{L}}{\dot{V}} x_A + \frac{\dot{D}}{\dot{V}} x_{AD} \\ y'_A &= \frac{\dot{L}'}{\dot{V}'} x'_A - \frac{\dot{W}}{\dot{V}'} x_{AW} \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV-34})$$



Rys. IV. 15. Sposób kreślenia linii operacyjnej kolumny odpędowej

W punkcie przecięcia musi obowiązywać

$$\left. \begin{aligned} y_A &= y'_A \\ x_A &= x'_A \end{aligned} \right\} \quad (\text{IV-35})$$

Wstawiając (IV-35) do (IV-34) i po przekształceniu otrzymamy

$$(\dot{V}' - \dot{V})y_A = (\dot{L}' - \dot{L})x_A - \dot{W}x_{AW} - \dot{D}x_{AD}. \quad (\text{IV-36})$$

Bilans masowy składnika A dla całej instalacji daje

$$\dot{W}x_{AW} + \dot{D}x_{AD} = \dot{S}x_{AF}, \quad (\text{IV-37})$$

co po wstawieniu do (IV-36) prowadzi do

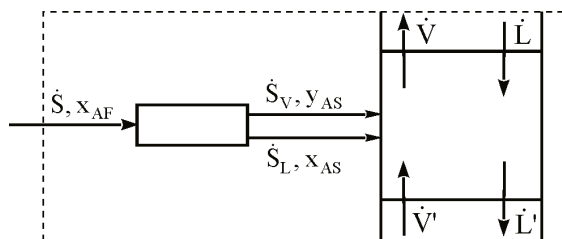
$$(\dot{V}' - \dot{V})y_A = (\dot{L}' - \dot{L})x_A - \dot{S}x_{AF} \quad (\text{IV-38})$$

i

$$\left( \frac{\dot{V}' - \dot{V}}{\dot{S}} \right) y_A = \left( \frac{\dot{L}' - \dot{L}}{\dot{S}} \right) x_A - x_{AF}. \quad (\text{IV-39})$$

Związek między  $(\dot{V}' - \dot{V})$  i  $(\dot{L}' - \dot{L})$  można wyznaczyć z bilansu masowego półki zasilanej (rys. IV. 16)

$$\dot{S} + \dot{V}' + \dot{L} = \dot{V} + \dot{L}', \quad (\text{IV-40})$$



Rys. IV. 16. Oznaczenia do bilansu masowego półki zasilanej

a po przekształceniu

$$\frac{\dot{V}' - \dot{V}}{\dot{S}} = \frac{\dot{L}' - \dot{L}}{\dot{S}} - 1. \quad (\text{IV-41})$$

Oznaczając teraz 
$$\frac{\dot{L}' - \dot{L}}{\dot{S}} = q, \quad (\text{IV-42})$$

otrzymamy 
$$\frac{\dot{V}' - \dot{V}}{\dot{S}} = q - 1. \quad (\text{IV-43})$$

Równanie (IV-39) można więc zapisać jako

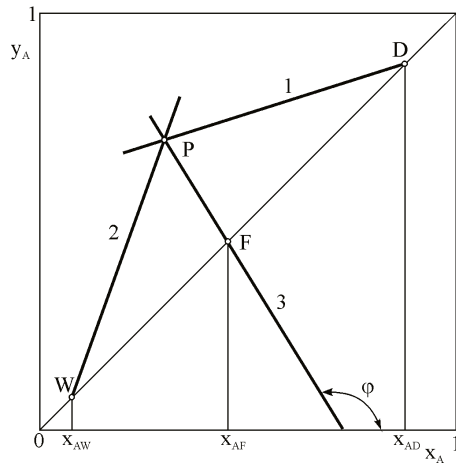
$$(q-1)y_A = qx_A - x_{AF}, \quad (\text{IV-44})$$

lub 
$$y_A = \left(\frac{q}{q-1}\right)x_A - \left(\frac{1}{q-1}\right)x_{AF}. \quad (\text{IV-45})$$

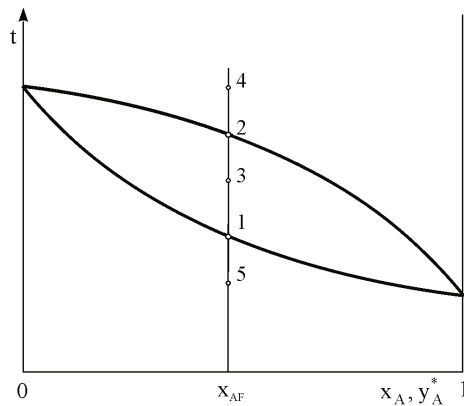
Przy stałych wartościach  $q$  i  $x_{AF}$  jest to równanie linii prostej. Otrzymaliśmy je szukając punktu przecięcia linii operacyjnych, prosta (IV-45) jest zatem miejscem geometrycznym punktów przecięć tych linii i będziemy nazywać ją pomocniczą linią operacyjną (linią przecięć lub linią surówki). Aby ją narysować, należy znać jej kąt pochylenia  $\varphi$ , którego  $\text{tg}\varphi = \frac{q}{q-1}$  oraz jeden punkt, np.

punkt przecięcia z przekątną. Wstawiając w równanie (IV-45)  $y_A = x_A$ , otrzymamy  $x_A = x_{AF}$ , co oznacza, że pomocnicza linia operacyjna przecina przekątną w punkcie F odpowiadającym stężeniu  $x_{AF}$  (rys. IV. 17).

Wartość  $q = \frac{\dot{L}' - \dot{L}}{\dot{S}}$  zależy od stanu kalorycznego surówki, która może być doprowadzana do kolumny jako ciecz wrząca (1), para nasycona (2), para mokra (3), para przegrzana (4) bądź ciecz zimna (5), rys. IV. 18.

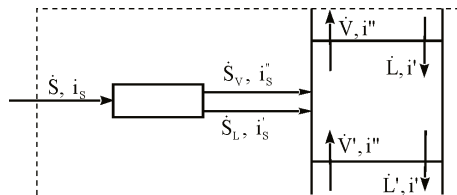


Rys. IV. 17. Linie operacyjne kolumn: 1 – wzmacniającej, 2 – odpędowej, 3 – pomocnicza linia operacyjna



Rys. IV. 18. Możliwe stany kaloryczne surówki

W celu przekonania się jak stan kaloryczny surówki wpływa na położenie pomocniczej linii operacyjnej, należy wykonać bilans cieplny w miejscu zasilania – rys. IV. 19.



Rys. IV. 19. Oznaczenia do bilansu cieplnego w miejscu zasilania

$$\dot{S}i_s + \dot{V}i'' + \dot{L}i' = \dot{V}i'' + \dot{L}i' \quad (\text{IV-46})$$

Zakładając równość entalpii molowych cieczy i pary w obu kolumnach, po przekształceniu otrzymamy

$$\left( \frac{\dot{V}' - \dot{V}}{\dot{S}} \right) i'' = \left( \frac{\dot{L}' - \dot{L}}{\dot{S}} \right) i' - i_s, \quad (\text{IV-47})$$

a wstawiając  $q$  zgodnie z (IV-42)

$$(q - 1)i'' = qi' - i_s, \quad (\text{IV-48})$$

i ostatecznie 
$$q = \frac{i'' - i_s}{i'' - i'}. \quad (\text{IV-49})$$

Rozpatrzmy teraz jaki będzie przebieg pomocniczej linii operacyjnej dla różnych stanów kalorycznych surówki.

1. Surówka dopływa jako ciecz wrząca, czyli  $\dot{S} = \dot{S}_L$ ,  $\dot{S}_V = 0$ ,  $i_s = i'$ , wtedy

$$q = \frac{i'' - i_s}{i'' - i'} = \frac{i'' - i'}{i'' - i'} = 1,$$

a  $\text{tg}\varphi = \frac{q}{q-1} = \infty$ , zatem  $\varphi = 90^\circ$ , co odpowiada położeniu 1 na rys. IV. 20.

2. Surówka dopływa jako para nasycona  $\dot{S} = \dot{S}_V$ ,  $\dot{S}_L = 0$ ,  $i_s = i''$

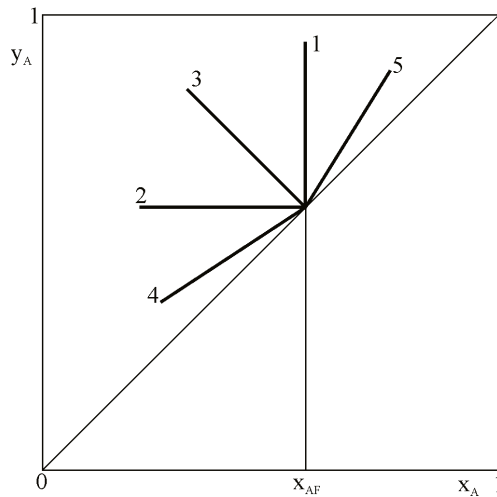
$$q = \frac{i'' - i_s}{i'' - i'} = \frac{i'' - i''}{i'' - i'} = 0,$$

$$\text{tg}\varphi = \frac{q}{q-1} = 0; \varphi = 180^\circ$$

położenie 2 na rys. IV. 20.

Prowadząc podobne obliczenia dla innych stanów kalorycznych, otrzymamy położenia pomocniczej linii operacyjnej jak na rys. IV. 20.

Tok postępowania przy wykreślaniu linii operacyjnych (rys. IV. 17) będzie zatem następujący. Przy znanych stężeniach  $x_{AD}$ ,  $x_{AW}$  i  $x_{AF}$  wyznaczamy punkty D, W i F. Znając  $\psi$ , z punktu D rysujemy linię operacyjną kolumny wzmacniającej. Następnie, przez punkt F, dla określonego  $q$ , rysujemy pomocniczą linię operacyjną, a łącząc punkty W i P otrzymujemy linię operacyjną kolumny odpędowej.



**Rys. IV. 20.** Położenia pomocniczej linii operacyjnej, 1 – ciecz wrząca, 2 – para nasycona, 3 – para mokra, 4 – para przegrzana, 5 – ciecz zimna

Punkt przecięcia P o współrzędnych  $x_{AP}$ ,  $y_{AP}$  można znaleźć analitycznie. Rozwiązując układ równań (IV-11) i (IV-45) otrzymamy:

$$y_{AP} = \frac{q x_{AD} + \psi x_{AF}}{q + \psi} \quad (\text{IV-50})$$

$$x_{AP} = y_{AP} \left( \frac{\psi + 1}{\psi} \right) - \frac{x_{AD}}{\psi} \quad (\text{IV-51})$$

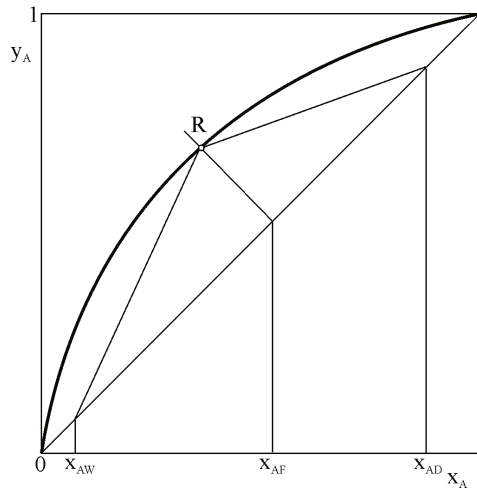
Przy omawianiu rektyfikacji okresowej ustaliliśmy, że powrót musi zawierać się między powrotem minimalnym a pełnym. Za powrót minimalny uznaliśmy takie położenie linii operacyjnej, przy którym zanikł moduł napędowy procesu wymiany masy. W przypadku rektyfikacji ciągłej, punktem najbardziej narażonym na zaniknięcie modułu napędowego, bardzo często będzie punkt R przecięcia się pomocniczej linii operacyjnej z krzywą równowagi – rys. IV. 21.

Wstawiając współrzędne punktu R ( $x_{AR}$ ,  $y_{AR}^*$ ) do równania linii operacyjnej kolumny górnej (równanie IV-11) otrzymamy

$$y_{AR}^* = \left( \frac{\psi_{\min}}{\psi_{\min} + 1} \right) x_{AR} + \left( \frac{1}{\psi_{\min} + 1} \right) x_{AD} \quad (\text{IV-52})$$

i po rozwiązaniu

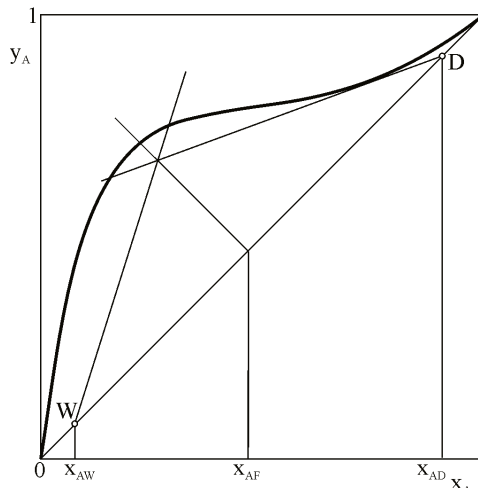
$$\psi_{\min} = \frac{x_{AD} - y_{AR}^*}{y_{AR}^* - x_{AR}} \quad (\text{IV-53})$$



Rys. IV. 21. Położenie linii operacyjnej dla minimum powrotu

Wartości  $x_{AR}$  i  $y_{AR}$  znajdziemy z wykresu lub analitycznie, szukając punktu przecięcia się pomocniczej linii operacyjnej z krzywą równowagi. Najprostszy przypadek otrzymamy, gdy kolumna jest zasilana cieczą wrzącą i pomocnicza linia operacyjna jest prostą pionową, wtedy  $x_{AR} = x_{AF}$ .

W pewnych przypadkach, gdy linia równowagi jest silnie nieregularna, punkt, dla którego wystąpi minimum powrotu, może pojawić się w innym miejscu.  $\psi_{\min}$  wyznaczamy wtedy kreśląc styczną do linii równowagi z punktu D (ewentualnie z punktu W) rys. IV. 22.



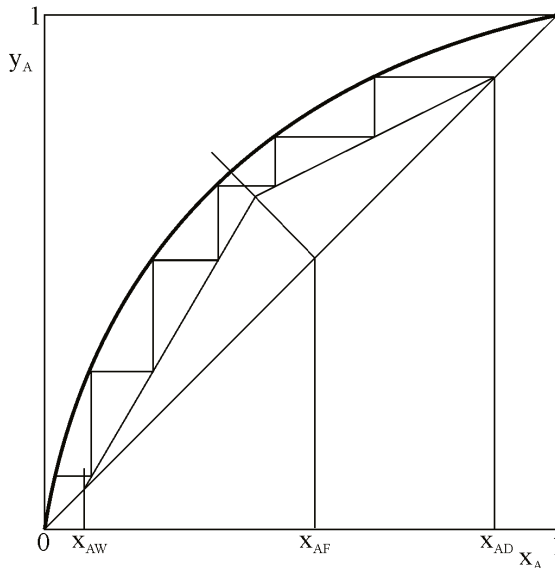
Rys. IV. 22. Powrót minimalny wyznaczony za pomocą stycznej do linii równowagi

Jako pełny powrót przyjmowaliśmy brak odbioru destylatu ( $\dot{D} = 0$ ) i wtedy  $\psi = \frac{\dot{R}}{\dot{D}} = \infty$ , a linia operacyjna pokrywała się z przekątną. W przypadku rektyfikacji ciągłej dla kolumny wzmacniającej pełny powrót charakteryzuje się również brakiem odbioru destylatu. Dla kolumny odpędowej przyjmujemy analogicznie brak odpływu cieczy wyczerpanej ( $\dot{W} = 0$ ) i  $\psi' = \frac{\dot{L}'}{\dot{W}} = \infty$ . W takim przypadku linie operacyjne obu kolumn, górnej i dolnej, pokryją się z przekątną.

#### IV. 2.2. Obliczanie liczby pólk teoretycznych

##### IV. 2.2.1. Metoda graficzna McCabe'a-Thielego

Wyznaczanie liczby pólk teoretycznych polega na wrysowaniu schodków pomiędzy liniami operacyjnymi a linią równowagi (rys. IV. 23). Liczba pólk będzie równa liczbie schodków pomniejszonej o jedną, gdyż ostatni schodek reprezentuje wyparkę.



Rys. IV. 23. Wyznaczanie liczby pólk teoretycznych metodą McCabe'a-Thielego

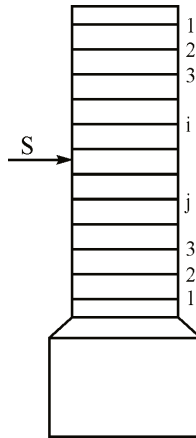
Dopływ surówki należy skierować na półkę, której schodek obejmuje przecięcie linii operacyjnych. Jeśli punkty D i W, odpowiadające stężeniom  $x_{AD}$  i  $x_{AW}$ , leżą blisko końców linii równowagi, to rysowanie schodków dla skrajnych części wykresu można przeprowadzić w odpowiednio powiększonej skali.



### IV. 2.2.2. Metoda rachunkowa Sorela

Metoda ta polega na bilansowaniu kolejnych póltek. Kolumnę wzmocniającą liczymy tak jak w procesie okresowym, tzn. zaczynamy obliczenia od góry, korzystając z równania linii operacyjnej kolumny górnej, zapisanego w postaci (IV-18), oraz danych równowagowych. Obliczenia prowadzimy aż do osiągnięcia stężenia pary wrzącej surówki  $y_{AS}$ .

Obliczenia kolumny odpędowej prowadzimy podobnie, zaczynając od półki najniższej, przy numeracji póltek jak na rys. IV. 24.



Rys. IV. 24. Numerowanie póltek przy metodzie Sorela

Równanie linii operacyjnej kolumny dolnej przyjmie postać

$$y'_{A(j-1)} = \left( \frac{\psi'}{\psi'-1} \right) x'_{Aj} - \left( \frac{1}{\psi'-1} \right) x_{AW} \quad (IV-54)$$

Przy znanych wartościach  $\dot{S}$ ,  $\dot{W}$ ,  $\dot{D}$  i  $\psi$  oraz znanym  $q$ , wartość  $\psi'$  wylicza się następująco: zgodnie z (IV-42)  $q = \frac{\dot{L}' - \dot{L}}{\dot{S}}$ ,

a zatem 
$$\dot{L}' = q\dot{S} + \dot{L} \quad (IV-55)$$

Ponieważ w kolumnie górnej  $\dot{L} = \dot{R}$  i  $\dot{R} = \psi\dot{D}$ , to

$$\dot{L}' = q\dot{S} + \psi\dot{D} \quad (IV-56)$$

i ostatecznie 
$$\psi' = \frac{\dot{L}'}{\dot{W}} = q \frac{\dot{S}}{\dot{W}} + \psi \frac{\dot{D}}{\dot{W}} \quad (IV-57)$$

Tak więc, przy znanej wartości  $x_{AW}$ , równanie (IV-54) można napisać w postaci

$$y'_{A(j-1)} = \bar{C}x_{Aj} - \bar{C}' \quad (IV-58)$$

Pod półką pierwszą od dołu znajduje się para uchodząca z kotła i będąca w równowadze z cieczą w kotle, a zatem

$$y'_{AW}^* = K_{AW}x_{AW} = y'_{AW}$$

Para ta spotyka się z cieczą o stężeniu  $x'_{A1}$  spływającą z półki najniższej (pierwszej). Stężenia cieczy i pary wiąże równanie linii operacyjnej (IV-58).

$$y'_{AW} = \bar{C}x'_{A1} - \bar{C}' ,$$

z którego obliczymy  $x'_{A1}$ , a znając tę wartość znajdziemy stężenie pary opuszczającej półkę pierwszą.

$$y'_{A1}^* = K_{A1}x'_{A1} = y'_{A1}$$

Tak znalezione stężenie  $y'_{A1}$  pozwoli wyznaczyć  $x'_{A2}$  z równania:

$$y'_{A1} = \bar{C}x'_{A2} - \bar{C}' .$$

W ten sposób postępujemy aż osiągniemy wartość stężenia  $x_{AS}$ .

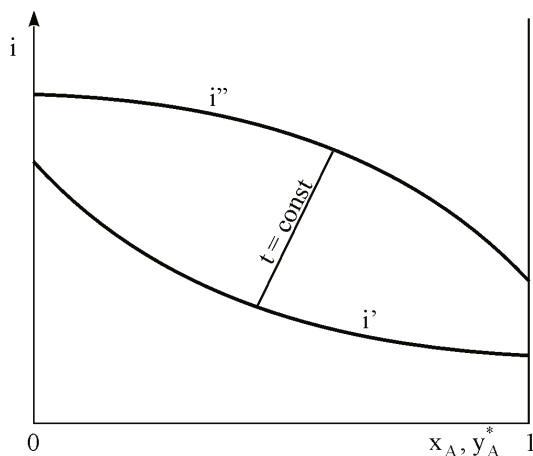
#### **IV. 2.2.3. Metoda analityczna stosująca lotność względną (metoda Fenskego)**

Posługując się tą metodą najpierw wyznaczamy minimalną liczbę półek teoretycznych dla pełnego powrotu. W takim przypadku linie operacyjne obu kolumn pokryją się z przekątną i obliczenie  $n_{\min}$  będzie identyczne jak w procesie okresowym (równanie (IV-21)), a liczbę półek, przy dowolnym powrocie, wyznaczymy korzystając z korelacji Gillilanda rys. IV. 9.

#### **IV. 2.2.4. Metoda Ponchona i Savarita (entalpowa)**

Tę metodę obliczania liczby półek teoretycznych stosuje się, gdy niedopuszczalne jest przyjęcie ekwimolarności procesu (układ, choćby w przybliżeniu, nie stosuje się do reguły Troutona). Strumienie cieczy i pary są w takim przypadku zmienne wzdłuż kolumny, co należy uwzględnić w obliczeniach. Metoda ta, która jest metodą obliczeniowo-wykreślną, polega również na postępowaniu „z półki na półkę”, z tym, że bilanse masowe, które wykonywaliśmy w metodach McCabe'a-Thielego czy Sorela należy uzupełnić bilansami cieplnymi. W tym celu należy dysponować, dla rozpatrywanego układu, wykresem

entalpowym:  $i - (x_A, y_A^*)$  lub danymi pozwalającymi taki wykres zbudować – rys. IV. 25, na którym pokazano przebieg linii entalpii cieczy wrzącej  $i'$  i pary nasyconej  $i''$ . Izotermy na wykresie są odchylone od pionu, jeśli ma obowiązywać  $y_A^* > x_A$ .



Rys. IV. 25. Entalpia cieczy i pary w zależności od składu

## IV. 2.3. PROWADZENIE PROCESU REKTYFIKACJI

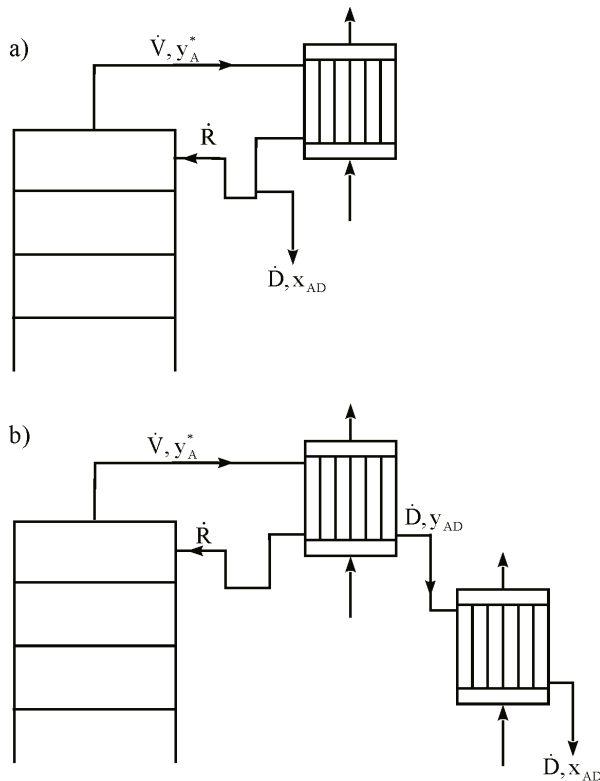
### IV. 2.3.1. Sposoby wytwarzania orosienia

W celu dostarczenia kolumnie orosienia należy uchodzącą u góry parę skroplić i część skroplin zawrócić. Możliwe są tu dwa rozwiązania.

Pierwsze z nich polega na skropleniu całej pary i rozdzieleniu otrzymanego kondensatu na dwa strumienie – orosienie zawracane do kolumny i destylat odbieramy jako produkt. Schemat takiego rozwiązania pokazano na rys. IV. 26a.

Drugie rozwiązanie polega na zastosowaniu dwu oddzielnych kondensatorów (rys. IV. 26b). W pierwszym z nich, tzw. deflegmatorze, następuje skroplenie pary w ilości potrzebnej do zasilenia kolumny orosieniem, a dopiero w następnym skroplona zostaje reszta pary – dając destylat.

W deflegmatorze zachodzi skraplanie proste, a więc otrzymujemy pewien dodatkowy efekt rozdzielający. Można go wyznaczyć przeprowadzając obliczenia podane w rozdziale III, a zatem znaleźć stężenie destylatu  $x_{AD}$ , które w tym przypadku będzie wyższe niż dla rozwiązania pierwszego. W obliczeniach praktycznych można przyjąć, że efekt uzyskiwany w deflegmatorze odpowiada jednej dodatkowej półce teoretycznej i kolumnę liczy się tak jak w wariacie ze skraplaczem całkowitym, a następnie, przechodząc na układ z deflegmatorem, zmniejsza się liczbę obliczonych półek o jedną.



Rys. IV. 26. Sposoby wytwarzania orosienia: a) skraplanie całkowite, b) skraplanie częściowe (deflegmacja)

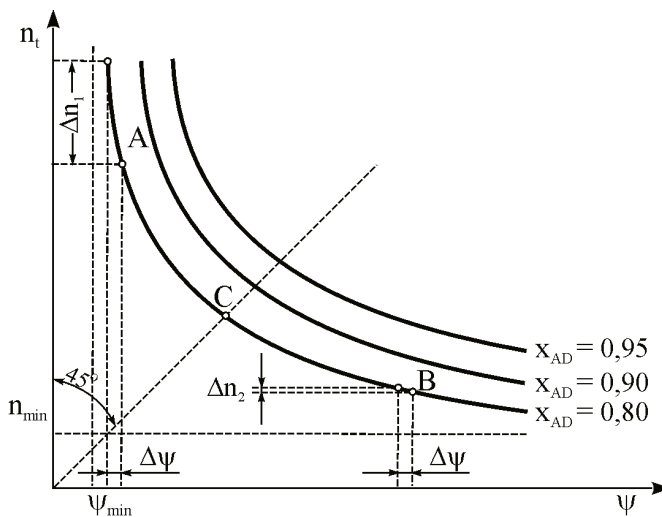
Samo zaoszczędzenie jednej półki teoretycznej nie usprawiedliwia zastosowania droższego i bardziej skomplikowanego rozwiązania. Układ z deflegmatorem stosuje się, gdy bilans cieplny całej instalacji wykaże celowość takiego rozwiązania lub gdy w drugim skraplaczu będziemy chcieli dochłodzić destylat.

#### IV. 2.3.2. Dobór powrotu

Powrót  $\psi = \frac{\dot{R}}{\dot{D}}$  musi być zawarty w przedziale  $\psi_{\min} < \psi < \psi_{\infty}$ . W jed-

nym skrajnym przypadku kolumna byłaby nieskończenie duża, w drugim – najmniejsza, lecz nie odbieralibyśmy produktów. Zależność między powrotem a liczbą półek teoretycznych, dla danej mieszaniny A-B, określonego stężenia destylatu i ustalonego stanu kalorycznego surówki, przedstawia rys. IV. 27. Wykres taki uzyskamy obliczając, wybraną metodą, np. graficzną, liczbę półek teoretycznych dla różnych wartości powrotu. Linia na wykresie ograniczona jest z jednej strony odciętą  $\psi_{\min}$ , a z drugiej rzędną  $n_{\min}$ . Przy niskim powrocie

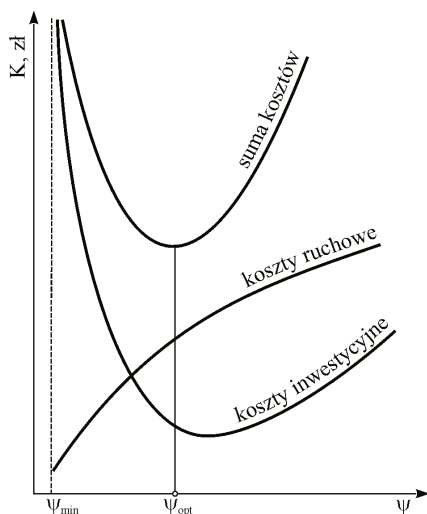
(punkt A na rys. IV. 27) otrzymamy dużą liczbę póltek, a przy wysokim (punkt B) – małą. Dla powrotu odpowiadającego punktowi A zmiana  $\psi$  o  $\Delta\psi$  spowoduje znaczną zmianę liczby póltek. (W kolumnie rzeczywistej, o danej liczbie póltek, zmiana  $\psi$  wywołana np. wahaniami ruchowymi, spowoduje znaczną zmianę składu produktów). Takie same wahnięcie  $\Delta\psi$  w obszarze dużych wartości powrotu (punkt B), spowoduje tylko nieznaczne zmiany. Tak więc do zagadnienia doboru powrotu można podejść od strony stabilności pracy kolumny i możliwości regulacji. W pierwszym przypadku (punkt A), otrzymamy układ o dużej czułości, w drugim (punkt B) – układ bezwładny. Uwzględniając oba te czynniki, kolumnę będziemy często projektować dla warunków pośrednich, dobierając punkt pracy w pobliżu przecięcia krzywej  $n_t = f(\psi)$  z przekątną – punkt C.



Rys. IV. 27. Zależność liczby póltek teoretycznych  $n_t$  od powrotu  $\psi$

Celowe jest uzależnienie powrotu od efektów ekonomicznych i dobranie takiej jego wartości, przy której suma kosztów wykaże minimum. W tym celu należy zestawić koszty eksploatacyjne (koszt przetłaczania, koszt pary grzejnej i wody chłodzącej oraz koszty obsługi) i koszty inwestycyjne. Dla wartości  $\psi_{\min}$  kolumna wypadnie nieskończenie duża, a w miarę wzrostu  $\psi$  będą wzrastać wymiary kotła i skraplacza. Wartości obu kosztów i ich sumy nanosi się na wykres (rys. IV. 28). Powrót, dla którego wypadnie minimum na krzywej kosztów sumarycznych, można uważać za optymalny.

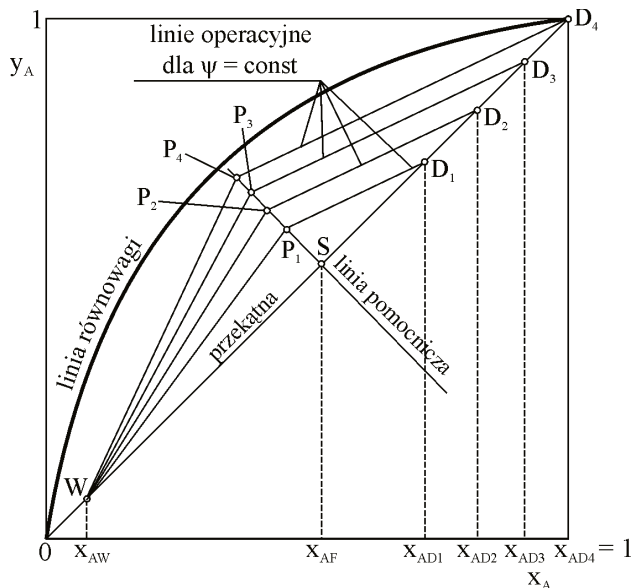
Literatura podaje wiele informacji i zależności dotyczących doboru powrotu optymalnego, korzystając z nich należy pamiętać o zmieniających się relacjach cen. W związku ze znacznym wzrostem cen energii, coraz bardziej znaczący okazuje się udział kosztów eksploatacyjnych.



Rys. IV. 28. Wyznaczanie powrotu optymalnego na podstawie kalkulacji kosztów

#### IV. 2.3.3. Wpływ czystości produktów na liczbę pól teoretycznych

Zwiększanie czystości produktów powoduje, że punkty W i D (rys. IV. 29) będą przesuwać się ku końcowi i początkowi linii równowagi. Przy stałym powrocie  $\psi$  i tym samym stanie kalorycznym surówki, zwiększenie  $x_{AD}$  powoduje przesunięcie się linii operacyjnych w kierunku linii równowagi.



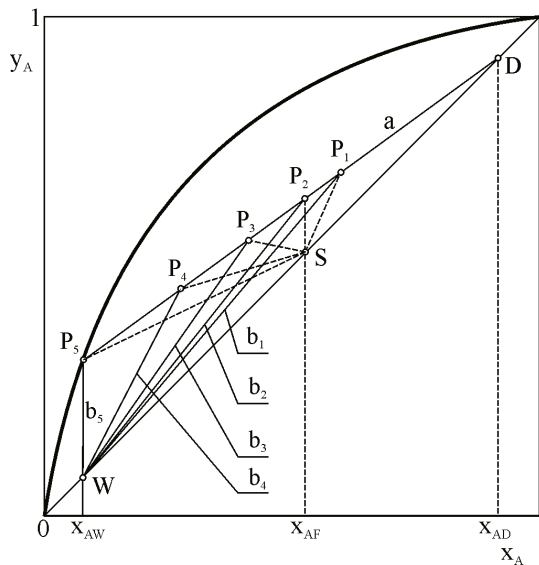
Rys. IV. 29. Wpływ  $x_{AD}$  na położenie linii operacyjnych przy stałym powrocie

Z przebiegu linii operacyjnych widać, że w miarę wzrostu  $x_{AD}$  będzie wzrastać liczba pólk teoretycznych w obu częściach kolumny. Dla  $x_{AD} = x_{AD4} = 1$  linia operacyjna zetknie się z linią równowagi (punkt  $D_4$ ), a liczba pólk wzrośnie do nieskończoności. Widzimy więc, że w każdym układzie rektyfikacyjnym musi obowiązywać nierówność  $x_{AD} < 1$ .

Analogicznie dla cieczy wyczerpanej obowiązuje  $x_{AW} > 0$ . Z powyższych rozważań wynika, że w miarę wzrostu wymagań dotyczących czystości produktów zwiększają się wymiary kolumny oraz koszt całej instalacji.

#### IV. 2.3.4. Wpływ stanu kalorycznego surówki na liczbę pólk teoretycznych

Położenie linii operacyjnych, dla różnych stanów kalorycznych surówki, przy stałym powrocie  $\psi$  i stałych stężeniach  $x_{AF}$ ,  $x_{AD}$  i  $x_{AW}$ , pokazano na rys. IV. 30. Linia operacyjna kolumny wzmacniającej (linia a), przy stałych  $\psi$  i  $x_{AD}$ , przebiega zawsze jednakowo.



Rys. IV. 30. Wpływ stanu kalorycznego surówki na położenie linii operacyjnych

Natomiast linie operacyjne kolumny odpędowej (linie b), w miarę wzrostu temperatury surówki (coraz mniejsze  $q = \frac{\dot{L}'' - \dot{L}_S}{\dot{L}'' - \dot{L}'}$ ), przebiegają coraz bardziej stromo. Dla stanu odpowiadającego punktowi  $P_5$  osiągnięte zostanie położenie  $\psi_{min}$ . Wrysowując teraz schodki między linią równowagi a poszczególnymi liniami operacyjnymi, można otrzymać zależność liczby pólk teoretycznych od stanu kalorycznego surówki.

#### IV. 2.3.5. Bilans masowy i cieplny instalacji do rektyfikacji ciągłej

Bilans masowy całej instalacji (rys. IV. 13) ma postać:

$$\dot{S} = \dot{D} + \dot{W}, \quad (\text{IV-59})$$

a bilans składnika lżejszego

$$\dot{S}x_{AF} = \dot{D}x_{AD} + \dot{W}x_{AW}. \quad (\text{IV-60})$$

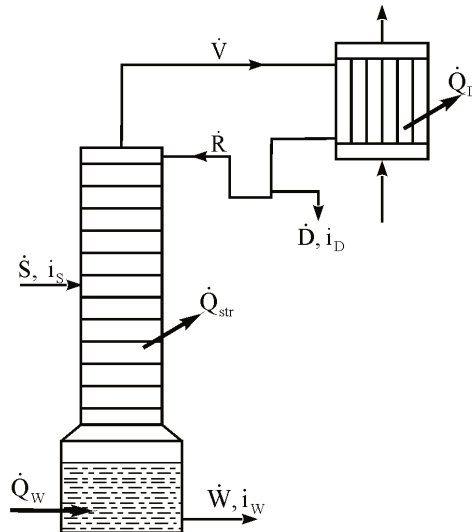
Równania bilansowe pozwalają obliczyć strumienie molowe destylatu i cieczy wyczerpanej

$$\dot{D} = \dot{S} \frac{x_{AF} - x_{AW}}{x_{AD} - x_{AW}}, \quad (\text{IV-61})$$

$$\dot{W} = \dot{S} \frac{x_{AD} - x_{AF}}{x_{AD} - x_{AW}}. \quad (\text{IV-62})$$

Bilans cieplny instalacji pozwala wyznaczyć zapotrzebowanie ciepła dostarczanego do kotła oraz odbieranego w skraplaczu. Przy oznaczeniach jak na rys. IV. 31 przyjmuje on postać

$$\dot{S} i_s + \dot{Q}_W = \dot{D} i_D + \dot{W} i_W + \dot{Q}_D + \dot{Q}_{str}^*. \quad (\text{IV-63})$$



Rys. IV. 31. Oznaczenia do bilansu cieplnego

\*  $i$  oznacza entalpię molową kJ/kmol



Ciepło odbierane w skraplaczu, przy założonej całkowitej kondensacji

$$\dot{Q}_D = \dot{V}_r . \quad (IV-64)$$

Pamiętając, że  $\dot{V} = \dot{D} + \dot{R}$  oraz, że  $\psi = \frac{\dot{R}}{\dot{D}}$ , otrzymamy

$$\dot{Q}_D = \dot{D} (\psi + 1) r . \quad (IV-65)$$

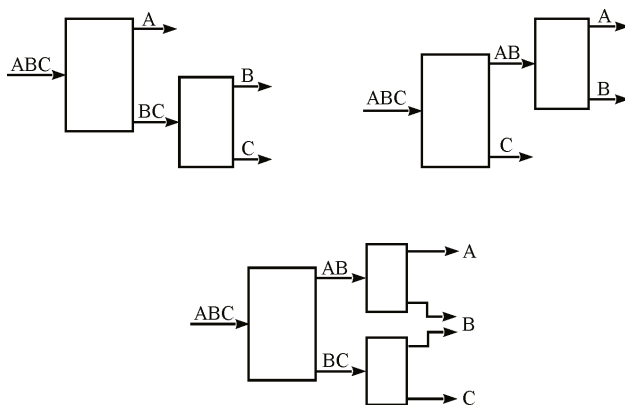
Wstawiając (IV-65) do (IV-63), ciepło dostarczone do kotła wyniesie

$$\dot{Q}_W = \dot{D} i_D + \dot{W} i_W + \dot{D} (\psi + 1) r + \dot{Q}_{str} - \dot{S} i_S . \quad (IV-66)$$

### IV. 3. REKTYFIKACJA MIESZANIN WIELOSKŁADNIKOWYCH

Rektyfikacja mieszanin wieloskładnikowych jest zagadnieniem znacznie bardziej złożonym niż rektyfikacja dwuskładnikowa. Przy opisie procesu wieloskładnikowego nie ma możliwości posłużenia się interpretacją graficzną i konieczne jest wielokrotne stosowanie metod iteracyjnych przy wyznaczaniu temperatur (p. III. 2. 3) oraz ustalaniu składów. W procesie dwuskładnikowym, znając strumień surówki oraz jej skład, można było jednoznacznie określić strumienie obu produktów i uzyskać praktycznie dowolny rozdział składników. W przypadku rektyfikacji wieloskładnikowej trzeba pamiętać, że dla wszystkich składników proces zachodzi w tej samej kolumnie, o ustalonej liczbie pól i wszystkie składniki rozdzielają się razem, ale tak jak pozwalają im na to warunki równowagi i wspólny powrót.

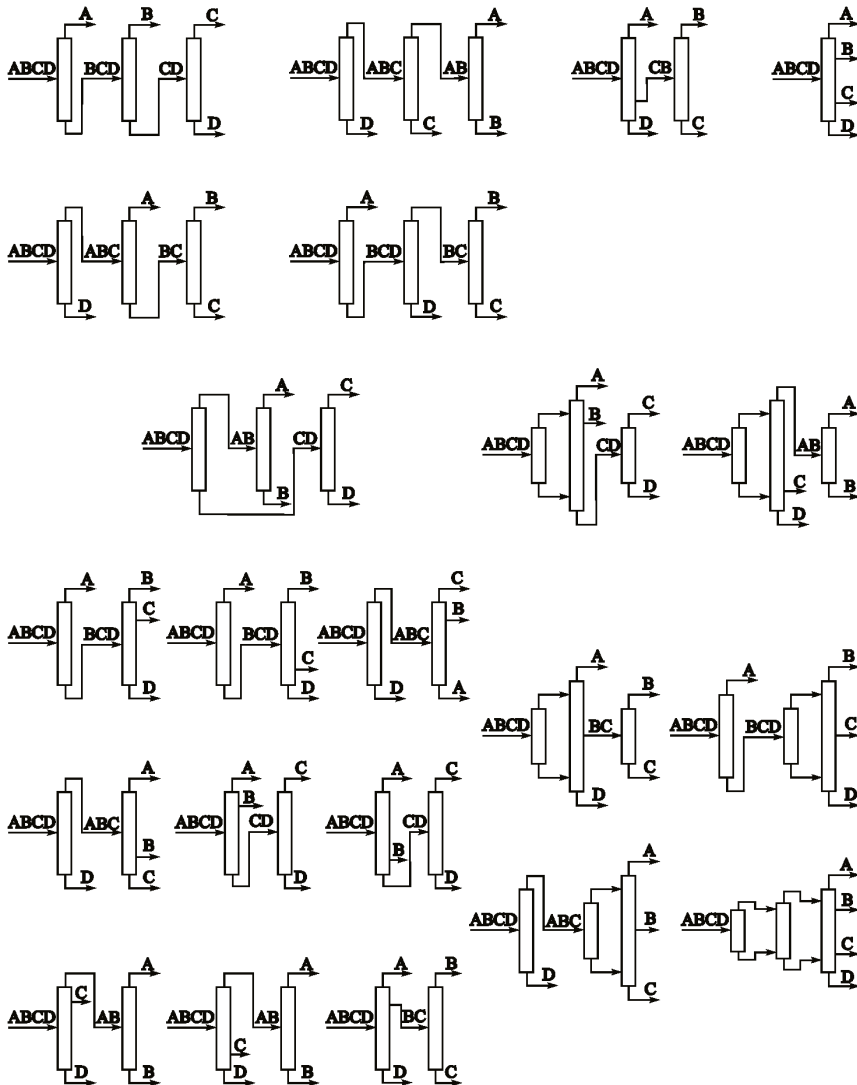
Osobnym, trudnym problemem jest dobór zestawu do rozdziału mieszaniny na poszczególne składniki. Kilka wariantów dla mieszaniny 3-składnikowej pokazano na rys. IV. 32.



Rys. IV. 32. Warianty rektyfikacji trójskładnikowej

Jak łatwo zauważyć, dla rozdziału mieszaniny n-składnikowej na praktycznie czyste składniki, liczba kolumn musi wynieść przynajmniej n-1.

Biorąc pod uwagę możliwe odbiory boczne, liczba wariantów jeszcze bardziej rośnie, co pokazano dla mieszaniny 4-składnikowej na rys. IV. 33.



Rys. IV. 33. Systemy rozdziału mieszaniny czteroskładnikowej

Poszukując rozwiązania optymalnego, należałoby wykonać obliczenia optymalizacyjne kilkudziesięciu kolumn. Biorąc pod uwagę trudności przy optymalizacji pojedynczej kolumny dwuskładnikowej (p. rozdział IV. 2. 3),

zagadnienie staje się niezmiernie złożone. W związku z tym zaproponowano szereg uproszczonych schematów obliczeń, pozwalających na przyjęcie, zamiast minimum kosztów całkowitych, innych, zastępczych funkcji celu. Taką funkcją może być między innymi minimum sumy strumieni pary we wszystkich kolumnach.

Obliczenia wymaganej liczby pólki dla rektyfikacji wieloskładnikowej można dokonać metodami opartymi o postępowanie „z półki na półkę”. Przy znanym składzie surówki, założonych próbnie składach destylatu i cieczy wyczerpanej oraz przyjętym powrocie, obliczenia prowadzi się, szukając na półkach stężeń poszczególnych składników, wynikających z równowagi oraz stężeń między półkami, określonych równaniami linii operacyjnych – dla każdego ze składników. Takie postępowanie jest bardzo żmudne i wymaga wielu iteracji.

Osobnym problemem jest dobór wartości powrotu, podobnie jak w procesie dwuskładnikowym wyznacza się go na podstawie znajomości  $\psi_{\min}$ . Za powrót minimalny, w procesie rektyfikacji wieloskładnikowej, uważa się taki stan, gdy zanikną moduły napędowe wymiany masy dla wszystkich składników.

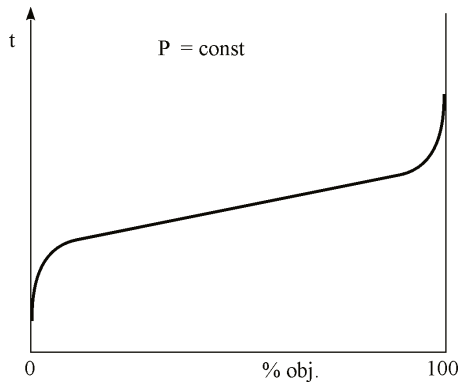
Ze względu na złożoność i czasochłonność obliczeń procesu rektyfikacji wieloskładnikowej, opracowano szereg metod uproszczonych. Opierają się one na pojęciu tzw. składników kluczowych. Wybiera się dwa takie składniki, składnik kluczowy ciężki – CK i składnik kluczowy lekki – LK.

Jako składnik kluczowy ciężki wybiera się najcięższy ze składników występujących w destylacie, w liczbowo uchwytnej ilości, co oznacza, że praktycznie w całości znalazł się on w cieczy wyczerpanej. Jako składnik kluczowy lekki – składnik najlżejszy z występujących w cieczy wyczerpanej, a więc ten który prawie w całości znajduje się w destylacie. Można dalej przyjąć, że w destylacie znajdują się w całości składniki lżejsze od CK, a w cieczy wyczerpanej cięższe od LK.

Takie założenie, jakkolwiek niezbyt dokładne, umożliwia traktowanie rektyfikacji wieloskładnikowej jako procesu pseudodwuskładnikowego. Istnieją również metody pozwalające obliczyć  $\psi_{\min}$  oraz ustalić miejsce zasilania kolumny surówką, właśnie na podstawie znajomości stężeń składników kluczowych.

Oprócz mieszanin wieloskładnikowych, o ściśle określonej liczbie składników, będących indywiduami chemicznymi, oraz znanych ich stężeniach, spotykamy również tzw. mieszaniny złożone, jakie stanowią frakcje i oleje pochodzące z ropy naftowej i smoły węglowej. Układy te stanowią bardzo skomplikowane mieszaniny, o bardzo dużej liczbie składników, i to w przeważającej mierze homologów, o minimalnie różniących się temperaturach wrzenia, a dokładne ustalenie ich składu chemicznego jest niemożliwe.

Do scharakteryzowania takich mieszanin stosuje się znormalizowaną procedurę, zwaną analizą wrzenia wg Englera. Analiza ta polega na przeprowadzeniu destylacji określonej ilości mieszaniny w sprecyzowanej normą aparaturze. Uzyskuje się w ten sposób zależność temperatury wrzenia jako funkcji procentu odparowanej cieczy. Przebieg krzywej wrzenia wg Englera pokazano na rys. IV. 34.



Rys. IV. 34. Krzywa wrzenia wg Englera

Znajomość krzywej wrzenia pozwala, na podstawie opracowanych metod empirycznych, scharakteryzować rozpatrywaną mieszaninę pod względem właściwości fizycznych, co w dalszej kolejności umożliwia przeprowadzenie obliczeń procesowych destylacji i rektyfikacji mieszanin złożonych.

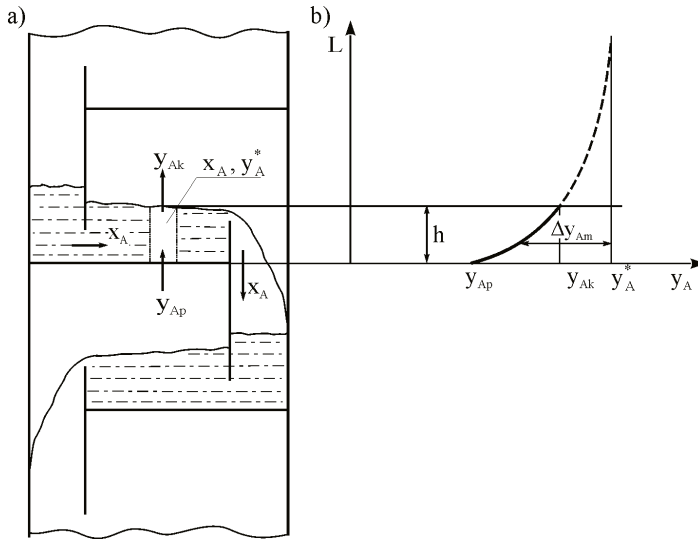
#### IV. 4. SPRAWNOŚĆ PÓLEK I KOLUMN, OPORY DYFUZYJNE

W dotychczasowych rozważaniach przyjmowaliśmy, że kontakt gazu z cieczą na półce każdorazowo prowadzi do osiągnięcia stanu równowagi i taką półkę nazwaliśmy półką teoretyczną. Osiągnięcie stanu równowagi na półce wymagałoby, zgodnie z definicją stanu równowagi, nieskończenie długiego czasu kontaktu faz, lub nieskończenie dużej powierzchni międzyfazowej, albo nieskończenie dużych wartości współczynników wnikania masy. Ponieważ jest to niemożliwe, na półce rzeczywistej nie dochodzi do równowagi i para opuszcza półkę ze stężeniem niższym od równowagowego. Za tę „niedoskonałość” półki odpowiedzialne są opory dyfuzyjne, a ujmując się je, wprowadzając różne pojęcia sprawności.

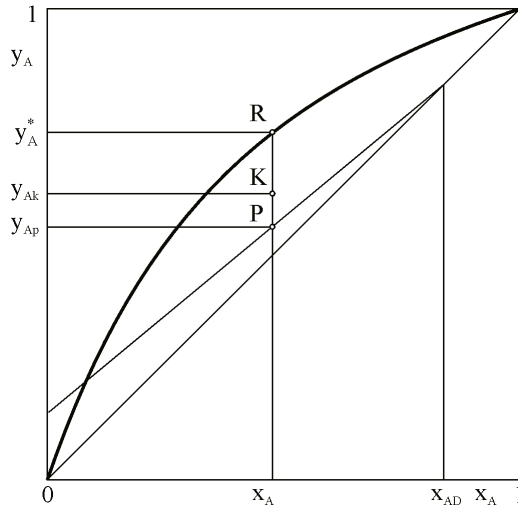
##### IV. 4.1. SPRAWNOŚĆ LOKALNA

Pojęcie sprawności lokalnej, zwanej również miejscową lub punktową, można zilustrować, rozpatrując proces wymiany masy, jaki zachodzi w małym elemencie cieczy na półce – rys. IV. 35.

Do elementu tego, w którym znajduje się ciecz o stałym stężeniu  $x_A$ , dopływa para o stężeniu  $y_{Ap}$ . Para dąży do osiągnięcia stanu równowagi. Proces ten najpierw przebiega szybko, a potem wolniej, w miarę zmniejszania się modułu napędowego  $\Delta y_A$  (rys. IV. 35b). Para opuszcza półkę, mając stężenie  $y_{Ak} < y_A^*$ , co zilustrowano na rys. IV. 36, na którym punkt K odpowiada stężeniu osiągniętemu na półce rzeczywistej, a punkt R – stanowi równowagi.



Rys. IV. 35. Oznaczenia do zdefiniowania sprawności lokalnej:  
a) fragment kolumny, b) rozkład stężeń



Rys. IV. 36. Zmiana stężenia pary na półce

Stosunek rzeczywistego przyrostu stężenia składnika A w parze do maksymalnego, możliwego do osiągnięcia, nosi nazwę sprawności lokalnej.

$$E = \frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{y_A^* - y_{Ap}} = \frac{\text{odcinek } \overline{PK}}{\text{odcinek } \overline{PR}} \quad (\text{IV-67})$$

Wyrażenie (IV-67) dobrze oddaje sytuację panującą w wybranym elemencie, a jedynym założeniem upraszczającym jest przyjęcie stałości stężenia  $x_A$ ; ze względu na intensywne mieszanie cieczy przez płynący gaz, założenie to jest bliskie prawdy.

Wartość tak wyznaczonej sprawności lokalnej może być inna w każdym miejscu półki. Znajomość rozkładu sprawności lokalnej na całej półce umożliwiłaby, poprzez całkowanie po powierzchni półki, wyznaczenie wartości średniej, która mogłaby być wykorzystana w obliczeniach. Niestety, postępowanie takie jest bardzo trudne, a często wręcz niemożliwe i z tego względu wprowadzono umowne pojęcia sprawności.

#### IV. 4.2. Sprawność umowna Murphreego

Murphree założył, że:

- stężenie cieczy na półce jest jednakowe i równe stężeniu cieczy odpływającej, czyli  $x_A = \text{const}$  zatem  $y_A^* = \text{const}$ ;
- stężenia pary przed i za półką liczone są jako wartości średnie.

Przy tych założeniach sprawność umowną półki zdefiniował podobnie jak sprawność lokalną.

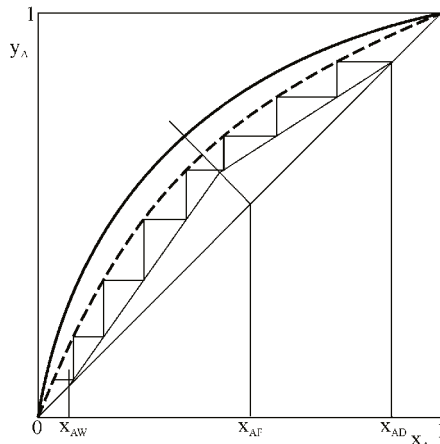
$$E_{Mg} = \frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{y_A - y_{Ap}} \quad (IV-68)$$

W równaniu (IV-68) użyto zapisu  $E_{Mg}$  dla zaznaczenia, że sprawność zdefiniowano za pomocą stężeń fazy gazowej, gdyż bywa również stosowana sprawność  $E_{Mc}$ , określona stężeniami cieczy.

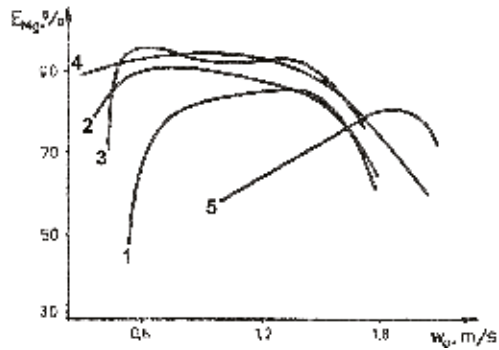
Sprawność  $E_{Mg}$  może być bezpośrednio wykorzystana do obliczania liczby pólerek rzeczywistych za pomocą odpowiedniej modyfikacji metody wykresowej McCabe'a-Thielego lub analitycznej Sorela. Modyfikacja polega na tym, że pionowe odcinki między liniami operacyjnymi i linią równowagi mnoży się przez wartość  $E_{Mg}$  i w ten sposób otrzymuje się „linię pseudorównowagową” – rys. IV. 37. Postępowanie „z półki na półkę”, wykresne lub analityczne, odbywa się między tą nową linią a liniami operacyjnymi.

Ponieważ występująca w definicji sprawności Murphreego wartość  $y_A^*$  odnosi się do stężenia cieczy opuszczającej półkę, a więc cieczy o najniższym stężeniu składnika lotnego, cały mianownik wyrażenia (IV-68) przyjmuje raczej wartości niższe. W przypadku gdy na półce następuje duża zmiana stężenia cieczy, co może mieć miejsce w przypadku kolumn o bardzo dużych średnicach, cała wartość  $E_{Mg}$  może wypaść nawet większa od jedności.

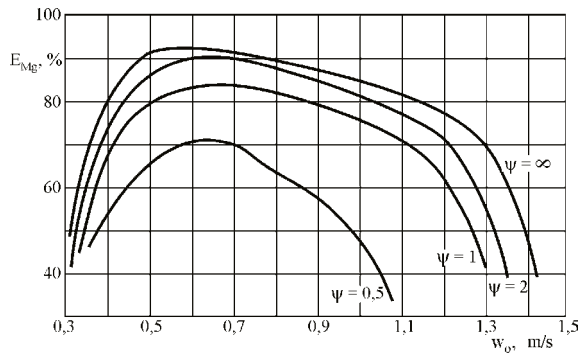
Literatura podaje szereg informacji umożliwiających określenie, dla danych warunków, sprawności Murphreego. Korzystając z nich należy zachować dużą ostrożność i pamiętać, że sprawność umowna zależy od typu i geometrii półki (rys. IV. 38), od warunków hydrodynamicznych (rys. IV. 39) a także od stężenia cieczy (rys. IV. 40).



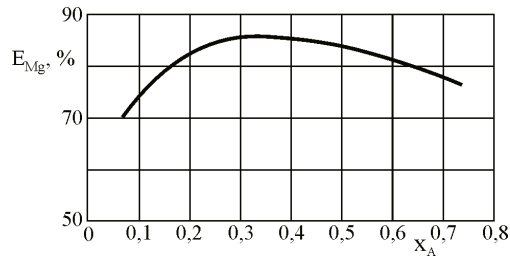
Rys. IV. 37. Ilustracja zmodyfikowanej metody McCabe'a-Theliego wyznaczania liczby pólki rzeczywistych



Rys. IV. 38. Sprawność Murphreego dla różnych typów pólki: 1 – półka tunelowa, 2 – półka kołpakowa, 3 – półka sitowa, 4 – półka zaworkowa, 5 – półka szczelinowa bezprzelewową [13]



Rys. IV. 39. Sprawność Murphreego półki sitowej w zależności od prędkości gazu i wielkości powrotu [13]



Rys. IV. 40. Sprawność Murphreego w zależności od stężenia w cieczy opuszczającej półkę (układ woda-alkohol etylowy) [13]

#### IV. 4.3. Sprawność ogólna kolumny

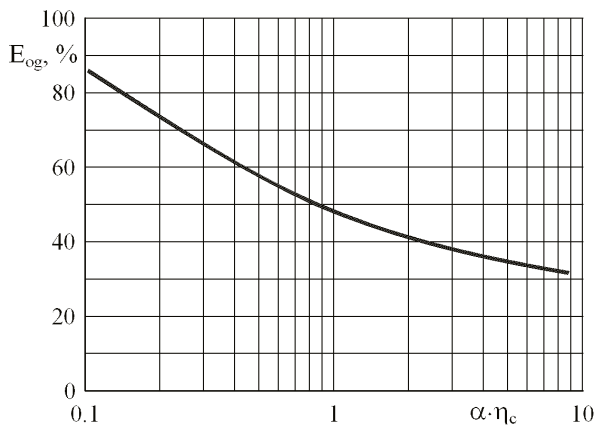
Dla inżyniera najwygodniejsze jest posługiwanie się sprawnością ogólną kolumny, którą definiuje się jako stosunek liczby półek teoretycznych do liczby półek rzeczywistych.

$$E_{og} = \frac{n_{teoret.}}{n_{rzecz.}} \quad (IV-69)$$

Mając obliczoną liczbę półek teoretycznych i znając sprawność ogólną, wyznaczenie liczby półek rzeczywistych jest wyjątkowo proste, gdyż

$$n_{rzecz.} = \frac{n_{teoret.}}{E_{og}} \quad (IV-70)$$

Literatura podaje szereg informacji odnośnie wyznaczania  $E_{og}$ . Wygodną i popularną jest metoda O'Conella (rys. IV. 41)



Rys. IV. 41. Zależność  $E_{og} = f(\alpha \cdot \eta_c)$  wg O'Conella ( $\eta_c, \text{mPa s}$ )



Lotność względną wyznacza się jako średnią geometryczną lotności w skrajnych przekrojach kolumny, a jako lepkość przyjmuje się lepkość ciekłej surówki w średniej temperaturze kolumny. W przypadku rektyfikacji mieszanin wieloskładnikowych lotność względną dotyczy składników kluczowych.

#### IV. 4.4. Związek między sprawnością a oporami transportu masy

Weźmy pod uwagę sprawność lokalną jako zdefiniowaną najściślej, wyrażoną wzorem (IV-67)

$$E = \frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{y_A^* - y_{Ap}}$$

Rozpatrzmy teraz element cieczy, przez który przepływa elementarny strumień pary  $\dot{G}'_e$ . Wymienioną masę składnika A –  $\dot{G}'_{Ae}$  określa z jednej strony bilans

$$\dot{G}'_{Ae} = \dot{G}'_e (y_{Ak} - y_{Ap}), \quad (IV-71)$$

a z drugiej kinetyka procesu, wyrażona równaniem przenikania masy

$$\dot{G}'_{Ae} = k'_{Ae} F_e \Delta\pi_{Am}, \quad (IV-72)$$

w którym  $F_e$  jest powierzchnią kontaktu faz w rozpatrywanym elemencie, a  $k'_{Ae}$  współczynnikiem przenikania masy w tym elemencie. Dla procesu ekwi-molarnego moduł napędowy  $\Delta\pi_A = \Delta y_A = y_A^* - y_A$  (p. tablica II. 4).

Średnia wartość modułu napędowego przenikania masy, obliczona jako średnia logarytmiczna, wyniesie

$$\Delta\pi_{Am} = \frac{(y_A^* - y_{Ap}) - (y_A^* - y_{Ak})}{\ln \frac{y_A^* - y_{Ap}}{y_A^* - y_{Ak}}} = \frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{\ln \frac{y_A^* - y_{Ap}}{y_A^* - y_{Ak}}}. \quad (IV-73)$$

Wykorzystując teraz (IV-71), (IV-72) i (IV-73) otrzymamy

$$\dot{G}'_e (y_{Ak} - y_{Ap}) = k'_{Ae} F_e \frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{\ln \frac{y_A^* - y_{Ap}}{y_A^* - y_{Ak}}} \quad (IV-74)$$

$$i \quad - \ln \frac{y_A^* - y_{Ak}}{y_A^* - y_{Ap}} = \frac{k'_{Ae} F_e}{\dot{G}'_e} \frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{y_{Ak} - y_{Ap}}, \quad (IV-75)$$

czyli

$$\frac{y_A^* - y_{Ak}}{y_A^* - y_{Ap}} = \exp\left(-\frac{k'_{Ae}F_e}{\dot{G}'_e}\right), \quad (IV-76)$$

a odejmując obie strony (IV-76) od jedności

$$1 - \frac{y_A^* - y_{Ak}}{y_A^* - y_{Ap}} = 1 - \exp\left(-\frac{k'_{Ae}F_e}{\dot{G}'_e}\right), \quad (IV-77)$$

otrzymamy, zgodnie z (IV-67)

$$\frac{y_{Ak} - y_{Ap}}{y_A^* - y_{Ap}} = E = 1 - \exp\left(-\frac{k'_{Ae}F_e}{\dot{G}'_e}\right). \quad (IV-78)$$

Oznaczając teraz

$$\frac{k'_{Ae}F_e}{\dot{G}'_e} = \mu_e, \quad (IV-79)$$

napiszemy

$$E = 1 - e^{-\mu_e}. \quad (IV-80)$$

Równanie (IV-80) wskazuje na związek między sprawnością  $E$  i intensywnością transportu masy. Rozszerzając przeprowadzone rozumowanie dla całej półki, przez analogię można napisać

$$E = 1 - e^{-\mu}, \quad (IV-81)$$

gdzie

$$\mu = \frac{k'_{AV}F_p}{\dot{G}'_g} \quad (IV-82)$$

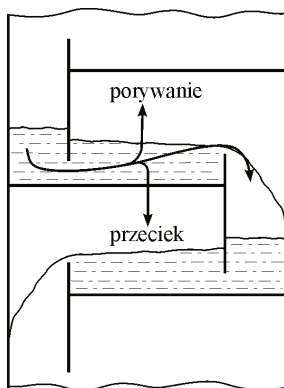
W równaniu (IV-82)  $F_p$  oznacza powierzchnię wymiany masy, a  $\dot{G}'_g$  strumień pary w kolumnie. Po wprowadzeniu objętościowego współczynnika przenikania masy  $k'_{AV}$ , odniesionego do czynnej objętości cieczy na półce  $V_p$ ,

$$\mu = \frac{k'_{AV}V_p}{\dot{G}'_g}. \quad (IV-83)$$

Przeprowadzone rozumowanie wskazuje nie tylko na powiązanie sprawności z procesem transportu masy, ale i na możliwość obliczenia kolumny rektyfikacyjnej z pominięciem pojęcia półki teoretycznej. Obliczenia takiego dokonuje się według zasad podanych w rozdziale II, przy omawianiu obliczania wymiennika masy. Należy jednak pamiętać, że teraz wymiennik masy – kolumna rekty-

fikacyjna – jest wbudowany między kocioł i skraplacz, a strumienie cieczy i pary wynikają z tych powiązań. Taki sposób obliczania byłby najbardziej logiczny, bez uciekania się do pojęć półki teoretycznej i sprawności. Problem polega jednak na trudności wyznaczenia współczynników wnikania masy przy barbotażu i niepewności co do zdefiniowania powierzchni kontaktu faz, ewentualnie czynnej objętości cieczy.

Należy pamiętać, że podczas pracy kolumn półkowych mogą wystąpić pewne, niekorzystne z punktu widzenia wymiany masy zjawiska, a mianowicie porywanie i przeciek – rys. IV. 42.



Rys. IV. 42. Porywanie i przeciek na półkach przelewowych

Porywanie jest to unoszenie, przez szybko płynący gaz, cząstek cieczy z półki niższej na półkę wyższą. W ten sposób na półce wyższej następuje obniżenie stężenia składnika lżejszego w cieczy.

Przeciek natomiast jest przedostawaniem się części cieczy na półkę niższą przed dotarciem do przelewu. Ilościowo oba zjawiska określa się za pomocą współczynników porywania i przecieku, a literatura podaje zależności do ich wyznaczenia. Znajomość tych współczynników jest potrzebna do prawidłowego określenia sprawności wymiany masy na półce.

#### IV. 5. KOLUMNY REKTYFIKACYJNE WYPEŁNIONE – WRPT

Proces rektyfikacji, a więc kontaktowanie cieczy z gazem, można również realizować w kolumnach wypełnionych.

Porównując rektyfikację przeprowadzoną w kolumnie wypełnionej i półkowej dla tego samego układu i tych samych warunków, można określić wysokość wypełnienia, na której uzyskuje się taki sam efekt rozdziału jak na jednej półce teoretycznej. Wielkość tę nazwano wysokością równoważną półce teoretycznej – w skrócie WRPT\* i zyskała ona sobie dużą popularność, a litera-

\* W literaturze anglosaskiej używany jest skrót HETP (Height Equivalent of Theoretical Plate)

tura podaje dużo informacji pozwalających na jej wyznaczenie jak również obszerne zbiory danych odnośnie do wartości WRPT dla różnych układów i różnych wypełnień (tab. IV. 1).

Znajomość wartości WRPT pozwala obliczyć kolumnę wypełnioną, wykorzystując pojęcie półki teoretycznej, tak jakby to była kolumna półkowa. Wyznacza się wtedy jedną z omówionych metod liczbę półek teoretycznych, a następnie oblicza się wysokość wypełnienia z prostego wzoru

$$H = n_t \text{ WRPT} . \quad (\text{IV-84})$$

**Tablica IV. 1**

Wartości WRPT dla różnych układów i różnych wypełnień

Średnica pierścieni mm	Wysokość warstwy wypełnienia m	Średnica kolumny m	Układ	WRPT m/l półkę
8	0,915	0,457	etanol-woda	0,102
16	1,980	0,457	etanol-woda	0,254
16	1,980	0,762	etanol-woda	0,279
16	1,980	0,457	tetrachlorek węgla-benzen	0,223
16	1,980	0,762	tetrachlorek węgla-benzen	0,223
25	1,980	0,762	etanol-woda	0,178
35	0,915	0,457	etanol-woda	0,254
50	0,915	0,762	etanol-woda	0,305

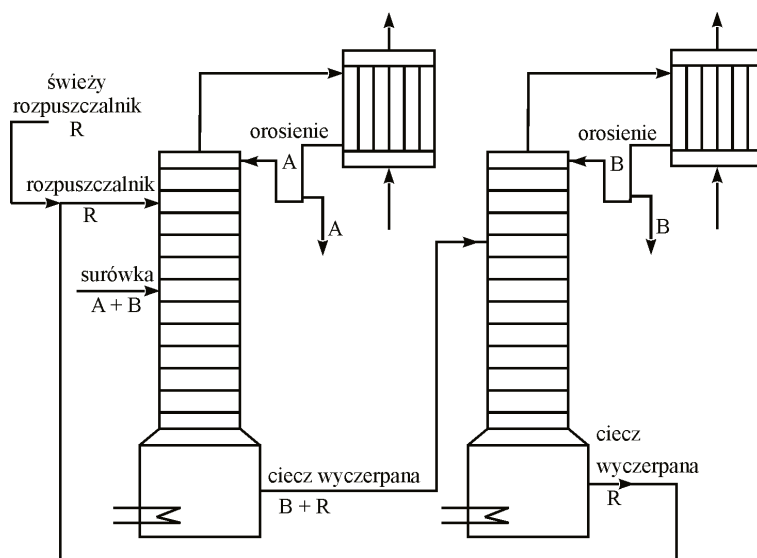
Widzimy tu duże podobieństwo do opisanej w rozdziale II metody jednostkowej wymiany masy (równanie II-164), zwłaszcza, że często można przyjąć  $h \approx \text{WRPT}$ .

Wysokość równoważna półce teoretycznej oddaje duże usługi przy ocenie i porównywaniu różnych wypełnień i do tego celu jest powszechnie stosowana.

Należy zwrócić uwagę na to, że prowadzenie rektyfikacji w kolumnach wypełnionych ograniczone jest od tych przypadków, gdy orosienie jest wystarczająco duże, aby zapewnić dobre zroszenie całego wypełnienia, natomiast kolumna o półkach z przelewami znosi dowolnie małe obciążenie cieczą. Z rozważań dotyczących doboru powrotu wiemy, że zwiększanie orosienia powoduje wzrost kosztów eksploatacyjnych. Z tych względów, mimo że kolumny wypełnione są tańsze od półkowych, a opór przepływu przez nie jest mniejszy, większość procesów rektyfikacji prowadzona jest w kolumnach półkowych. Niemniej, podczas projektowania procesu rektyfikacji, zawsze warto jest sprawdzić czy możliwe jest zastosowanie kolumny wypełnionej.

## IV. 6. SPECJALNE SPOSOBY REKTYFIKACJI

Mieszaniny składników o bardzo bliskich temperaturach wrzenia oraz o składzie zbliżonym do azotropowego trudno jest rozdzielić za pomocą zwykłej rektyfikacji. Rozdział mieszanin, dla których lotność względna jest bliska jedności, co oznacza, że linia równowagi leży bardzo blisko przekątnej, wymagałoby zastosowania bardzo dużych wartości powrotu i bardzo dużej liczby póltek. Przyjmuje się, że dla układów wykazujących  $\alpha < 1,04$  zwykła rektyfikacja jest już nieopłacalna. Rozwiązaniem, w takim przypadku, może być zastosowanie rektyfikacji ekstrakcyjnej. Polega ona na doprowadzeniu do kolumny rektyfikacyjnej substancji trzeciej, zwanej rozpuszczalnikiem lub czynnikiem rozdzielającym, której dodanie powoduje wzrost lotności względnej. Rozpuszczalnik R wprowadza się, zazwyczaj w dużych ilościach, kilka póltek poniżej szczytu kolumny (rys. IV. 43).



Rys. IV. 43. Schemat instalacji do rektyfikacji ekstrakcyjnej

Na skutek niskiej lotności, rozpuszczalnik, praktycznie w całości przechodzi do cieczy wyczerpanej wraz ze składnikiem B, którego lotność ulega najmniejszej zmianie na skutek dodania rozpuszczalnika. Górą kolumny uchodzi praktycznie czysty składnik A, którego lotność znacznie wzrosła. Oddzielenie rozpuszczalnika od składnika A zachodzi na kilku najwyższych półkach kolumny.

W drugiej kolumnie następuje rozdział rozpuszczalnika od składnika B, który odbierany jest jako produkt górny, a uchodzący dołem rozpuszczalnik zawracany jest do kolumny pierwszej. Jako rozpuszczalnik dobierany jest składnik o temperaturze wrzenia o  $30 \div 60^\circ\text{C}$  wyższej od temperatury wrzenia mniej

lotnego składnika surówki. Jako przykłady rektyfikacji ekstrakcyjnej mogą służyć: rozdział toluenu od węglowodorów parafinowych z użyciem fenolu jako rozpuszczalnika lub formaldehydu od metanolu z udziałem wody.

Mieszaniny tworzące azeotrop można rozdzielać na drodze rektyfikacji tylko częściowo i otrzymuje się wówczas azeotrop i jeden ze składników o założonej czystości. Można temu zaradzić, stosując rektyfikację azeotropową, polegającą również na dodaniu trzeciego składnika, który utworzy z jednym ze składników pierwotnej mieszaniny nowy azeotrop o niższej temperaturze wrzenia niż azeotrop wyjściowy. Schemat instalacji do rektyfikacji azeotropowej wygląda podobnie jak w przypadku rektyfikacji ekstrakcyjnej, a typowym przykładem zastosowania może być otrzymywanie bezwodnego alkoholu etylowego z wykorzystaniem benzenu jako czynnika azeotropującego.

W przypadkach gdy skład mieszaniny tworzącej azeotrop zależy od ciśnienia, rozdziału takiej mieszaniny można czasem dokonać, obniżając odpowiednio ciśnienie w kolumnie.

Czasem podczas rektyfikacji, szczególnie mieszanin wieloskładnikowych, ale również i dwuskładnikowych, stosuje się odbiór frakcji bocznych na różnych wysokościach kolumny. Skład frakcji bocznej zależy oczywiście od miejsca odbioru w kolumnie, im to miejsce leży niżej, tym odbierana frakcja zawiera mniej składnika (składników) lżejszego.

Można przyjąć, z pewnym przybliżeniem, że kolumna z  $n$  odbiorami bocznymi spełnia podobną rolę jak  $n + 1$  zwyczajnych kolumn rektyfikacyjnych.

Stosowane bywają również kolumny o kilku zasilaniach. Omówiona rektyfikacja ekstrakcyjna jest jednym z takich przypadków. Czasem w tym samym zakładzie, szczególnie w zakładach petrochemicznych, poddaje się rektyfikacji mieszaniny tych samych składników o różnym składzie. Mimo że operacje takie mogą być przeprowadzone w kilku oddzielnych kolumnach to użycie jednej kolumny, zasilanej na różnych poziomach, jest rozwiązaniem tańszym.

Należy pamiętać, że zarówno odbiory boczne jak i dodatkowe zasilania zmieniają strumienie płynących przez kolumnę pary i cieczy, co niejako dzieli kolumnę na części, z których każda ma swoją linię operacyjną.

## V. APARATURA DESTYLACYJNA I REKTYFIKACYJNA

Podstawowy zestaw aparaturowy do rektyfikacji składa się z kolumny, kotła (wyparki) i skraplacza. Zazwyczaj zestaw ten jest uzupełniony o podgrzewacz surowki, chłodnice destylatu i cieczy wyczerpanej, zbiorniki surowca i produktów oraz urządzenia przetłaczające i aparaturę kontrolno-pomiarową oraz regulacyjną. Z praktycznie tych samych podzespołów (poza kolumną) składają się zestawy destylacyjne.

W rozwiązaniach przemysłowych procesy rektyfikacji realizowane są w kolumnach półkowych lub wypełnionych. Przy zachowaniu cech charakterystycznych dla aparatury kolumnowej, kolumny wypełnione i półkowe zasadniczo różnią się wyposażeniem wewnętrznym, co przekłada się na warunki ruchowe rektyfikacji oraz koszty eksploatacji. Przy wyborze między kolumną wypełnioną a półkową należy zwrócić uwagę na następujące aspekty:

1. Kolumna wypełniona jest tańsza.
2. Opór przepływu gazu przez kolumnę wypełnioną jest mniejszy.
3. Kolumna półkowa znosi dowolnie małe zasilanie cieczą.
4. Dla cieczy zanieczyszczonych kolumna półkowa jest bardziej wskazana ze względu na możliwość czyszczenia.
5. Kolumna półkowa daje możliwość łatwiejszego podgrzewania lub chłodzenia cieczy na półkach.
6. W kolumnie półkowej łatwiejsze jest zapewnienie równomiernego rozdziału cieczy, a co za tym idzie – lepszego kontaktu gazu i cieczy.
7. Masa kolumny półkowej, równoważna w działaniu kolumnie wypełnionej, jest na ogół niższa.

Obecnie, mimo większych kosztów, większość procesów rektyfikacyjnych realizowana jest w kolumnach półkowych. Decyduje o tym dążność do stosowania możliwie niskich wartości stopnia orosienia.

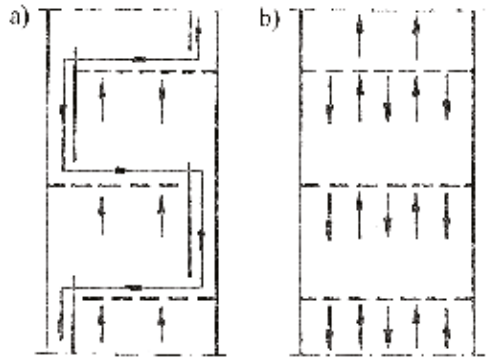
### V. 1. KOLUMNY PÓLKOWE

#### V. 1. 1. Rodzaje półek

Półki klasyfikowane są ze względu na kierunek przepływu faz oraz konstrukcję elementów dyspergujących gaz i elementów spływowych dla cieczy (rys. V. 1).

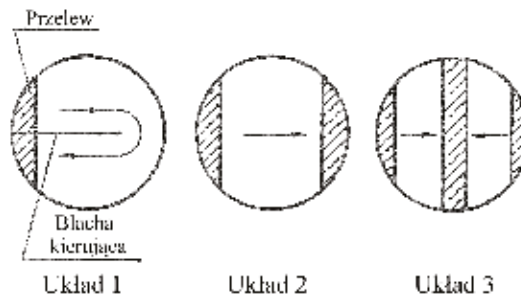
Najpopularniejszymi są półki o krzyżowym przepływie faz (rys. V. 1a). Należą do nich między innymi: półki kołpakowe (zwane również dzwonkowymi), półki tunelowe, półki zaworkowe, półki sitowe i rusztowe z przelewami i elementami

splywowymi. Półki o przeciwnym przepływie faz (rys. V. 1b) to półki sitowe i rusztowe bez przelewów i elementów splywowych.



**Rys. V. 1.** Sposoby prowadzenia faz na półkach:  
a) przepływ krzyżowy, b) przepływ przeciwny

Na półkach o krzyżowym przepływie faz stosuje się różne układy przelewów, a zatem różny sposób prowadzenia cieczy (rys. V. 2).



**Rys. V. 2.** Układy przelewów na półkach

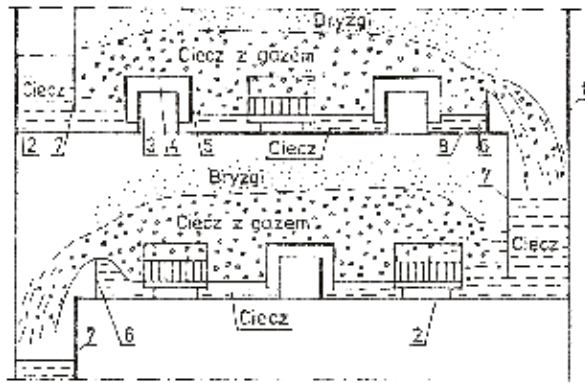
Układ 1 stosowany jest w przypadku małych obciążeń cieczą – ( $0 \div 10$ )  $\text{m}^3/\text{h}$ . Najczęściej spotykanym jest układ 2, stosowany w zakresie obciążeń cieczą ( $10 \div 100$ )  $\text{m}^3/\text{h}$ . W kolumnach o dużej średnicy, powyżej 2400 mm i dużych obciążeniach cieczą – ( $100 \div 240$ )  $\text{m}^3/\text{h}$ . stosuje się układ 3. Wybór odpowiedniego układu związany jest z koniecznością zapewnienia możliwie małej różnicy poziomów cieczy na półce. Duży gradient poziomu powoduje nierównomierny rozptył gazu, co znacznie wpływa na obniżenie sprawności półki.

Zadaniem półki jest zapewnienie jak najlepszego kontaktu gazu z cieczą, co uzyskuje się przez wytworzenie możliwie dużej powierzchni międzyfazowej. Istnieje wiele rozwiązań elementów dyspergujących gaz. Do najpopularniejszych typów półek należą półki kołpakowe, zaworkowe i sitowe.

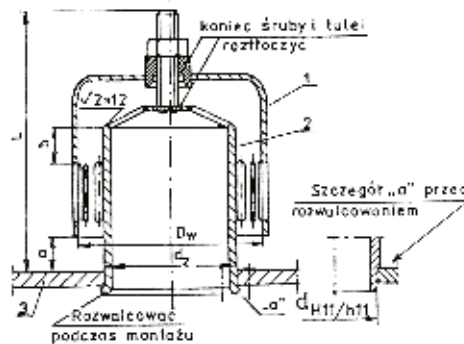


Na rys. V. 3 pokazano zasadę działania półki kołpakowej, na rys. V. 4 wzajemne ustawienie kominka i kołpaka, na rys. V. 5 różne rodzaje kołpaków, a na rys. V. 6 półkę tunelową z kołpakami podłużnymi.

Na półce kołpakowej gaz przepływa z przestrzeni międzypółkowej przez kominki (3), szczeliny w kołpakach (5) i następnie przez warstwę cieczy z gazem do przestrzeni międzypółkowej pod półką następną. Ciecz płynie po półce między kołpakami; dopływa na półkę segmentem sphywowym (7), a odpływa przez przelew odpływowy (6). Wysokość przelewu odpływowego decyduje o poziomie cieczy na półce. Otwory (8) służą do opróżnienia półki po zatrzymaniu ruchu. Wymiary kołpaków i ich rozmieszczenie na półce są znormalizowane.

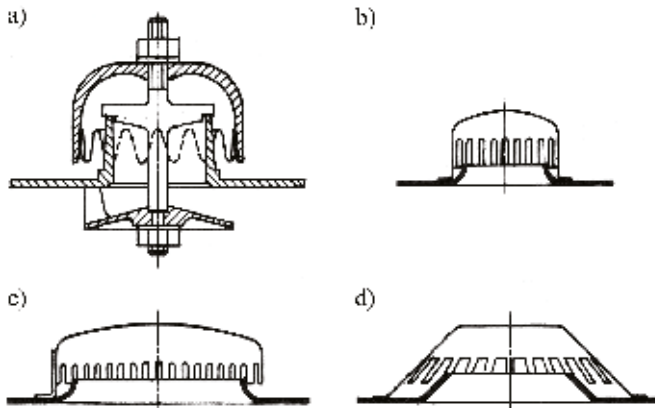


**Rys. V. 3.** Zasada działania półki kołpakowej 1 – płaszcz kolumny, 2 – dno półki, 3 – kominek, 4 – kołpak, 5 – szczeliny, 6 – przelew 7 – element sphywowy cieczy, 8 – otwory opróżniające

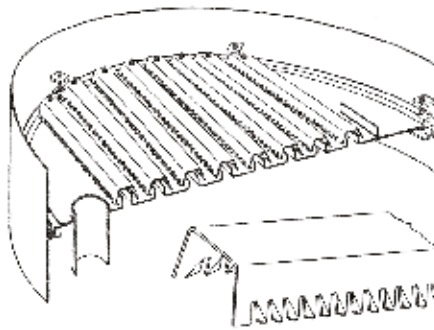


Wielkość kołpaka	D <sub>w</sub>	d <sub>z</sub>	mm				L	Masa kg
			a	b	d	L		
80	80	57	8÷20	10÷22	55,5	110	0,36	
100	100	70	12÷25	10÷23	68	123	0,51	
150	150	108	15÷35	5÷25	105	136	0,96	

**Rys. V. 4.** Wzajemne ustawienie kominka i kołpaka 1 – kołpak, 2 – kominek, 3 – półka



Rys. V. 5. Różne rodzaje kołpaków okrągłych: a) konwencjonalny, b) typu Sigwart, c) płaski, d) w kształcie parasola [4]



Rys. V. 6. Półka tunelowa z kołpakami podłużnymi

Przy prawidłowym doborze prędkości obu faz, ciecz i gaz tworzą na półce warstwę tzw. piany dynamicznej. Nad nią powstaje warstwa bryzgów, które nie powinny dochodzić do półki wyższej (porywanie obniżające sprawność półki). Jeśli prędkości cieczy i gazu przekroczą pewne granice, w pracy półki mogą wystąpić różne nieprawidłowości, najgorsze bodaj jest zalewanie, które w kolumnach półkowych powodowane jest dwoma mechanizmami. Pierwszy to taki, gdy gaz osiąga prędkość umożliwiającą unoszenie warstwy cieczy z półki. Drugi mechanizm powoduje wypełnienie się przelewów cieczą. Tak więc, dobór właściwej średnicy jest warunkiem prawidłowej pracy kolumny. Doboru średnicy dokonuje się z reguły na podstawie prędkości pozornej gazu, odniesionej do całkowitego przekroju kolumny. Jedną z najprostszych zależności określających prędkość pozorną jest

$$w_{og} = C \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_g}}, \text{ m/s.} \quad (\text{V-1})$$

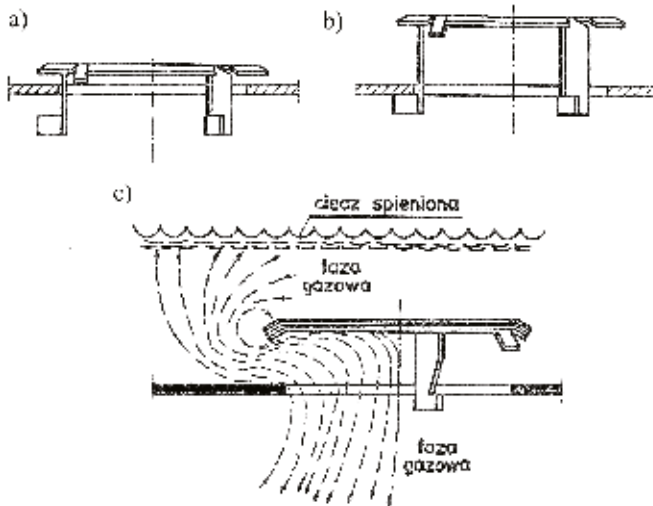
Stała  $C$  zależy od odstępów między półkami i wysokości warstwy cieczy na półce; dla odstępów  $400 \div 600$  mm i średniej wysokości cieczy, można przyjąć, że  $C \approx 0,04 \div 0,05$ .

W praktyce, dla kolumn pracujących pod ciśnieniem atmosferycznym prędkość pozorna gazu wynosi na ogół ( $0,4 \div 1,2$ ) m/s.

Odstęp między półkami dla kolumn o średnicy mniejszej niż 1500 mm wynosi zazwyczaj 400 mm, a dla kolumn o średnicach większych – 600 mm, co pozwala wbudować właz na każdą półkę.

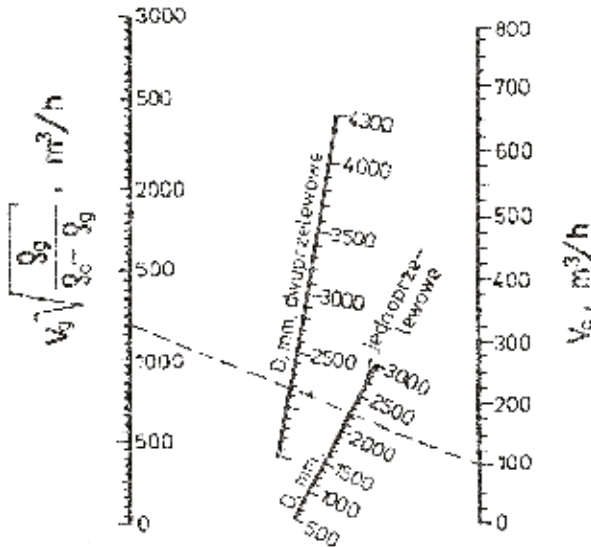
Półki zaworkowe działają na podobnej zasadzie co półki kołpakowe, z tym że zamiast nieruchomego kołpaka mają ruchomą płytkę. Istnieje wiele rozwiązań konstrukcyjnych tego typu półek, przy czym ich wspólną cechą jest dostosowywanie się do zmiennego obciążenia gazem. Odbywa się to poprzez otwieranie lub zamykanie otworu, którym przepływa gaz, przez ruchomy element zaworu. Na rys. V. 7 pokazano najczęściej stosowany zaworek V1.

Wymiary zaworków i półek zaworkowych są również znormalizowane. W stanie spoczynku zaworek opiera się o półkę, nie zamykając szczelnie otworu dzięki specjalnym odgięciom na obudowie. Pod naporem gazu zaworek podnosi się aż do pełnego otwarcia, określonego długością nóżek. Obszar stabilnej pracy półek zaworkowych, ograniczony z jednej strony przeciekaniem cieczy na półkę niższą, a z drugiej strony zalewaniem – przy nadmiernym obciążeniu cieczą, jest większy niż dla półek kołpakowych.



Rys. V. 7. Zaworek typu V1: a) zaworek zamknięty, b) zaworek całkowicie otwarty, c) przepływ gazu przez zaworek

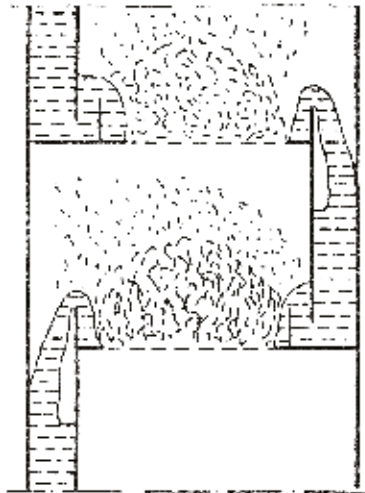
Półki zaworkowe budowane są jako jedno lub dwuprzelawowe. Średnicę kolumny można odczytać z nomogramu (rys. V. 8) w zależności od strumieni obu faz.



Rys. V. 8. Nomogram do określania średnicy kolumny z półkami zaworkowymi

Odstępy między półkami można przyjmować podobnie jak w przypadku kolumn z półkami kołpakowymi, tzn. 400 mm dla kolumn o średnicy poniżej 1500 i 600 mm dla średnic większych.

Prostszą konstrukcję stanowią półki sitowe przelewowe. W nich elementami dyspergującymi są odpowiednie dobrane otworki w płycie półki. Przepływ gazu zapobiega splywowi cieczy przez otworki, płynie więc ona po półce w kierunku przelewu, co zapewnia krzyżowy przepływ faz (rys. V. 9).



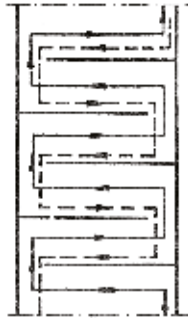
Rys. V. 9. Schemat półki sitowej przelewowej

Wykonanie takiej półki jest znacznie prostsze i tańsze niż półek wcześniej omówionych. Wadą półek sitowych jest wąski zakres obciążeń gazem i duża wrażliwość na zanieczyszczenia, które mogą zatykać otworki. Ponadto półki te wymagają bardzo starannego zamontowania w poziomie.

Otwory w półce mogą mieć inny kształt niż okrągły. Często stosowane są prostokątne szczeliny i półka taka nosi nazwę półki rusztowej.

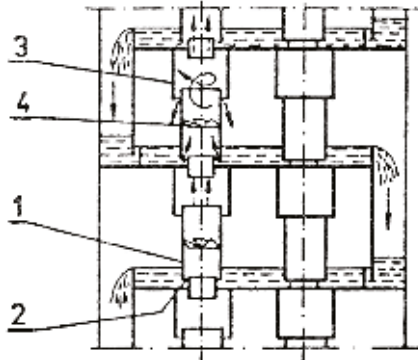
Półki bezprzelewowe przeciwprądowe (rys. V. 1b) mimo pewnych zalet (mały opór przepływu, brak gradientu poziomu cieczy), są rzadko stosowane ze względu na bardzo ograniczony obszar prawidłowej pracy.

Do rozwiązań specjalnych, rzadko stosowanych, można zaliczyć między innymi półki warstwowkowe o równoległym przepływie faz – rys. V. 10. Na półkach tych nie ma barbotażu, a kontakt faz następuje na płaskim zwierciadle cieczy.



Rys. V. 10. Schemat aparatu z półkami warstwowkowymi

Dążność do uzyskania możliwie dużej przepustowości, nasunęła myśl zbudowania kolumny o współprądowych stopniach kontaktowych rys. V. 11. W aparatach tych gaz i ciecz, w strefie kontaktu, płyną współprądowo przy zachowaniu przeciwprądowego działania całej kolumny.



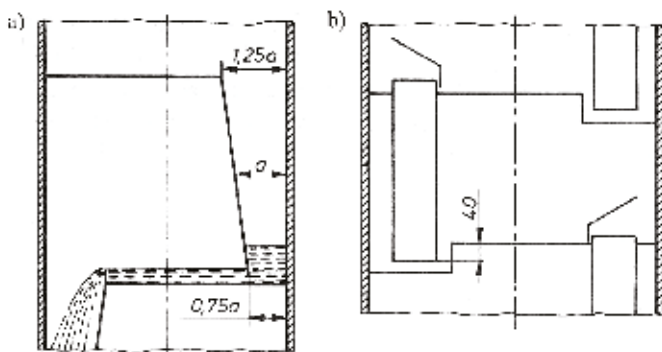
Rys. V. 11. Zasada działania kolumny z półkami współprądowymi 1 – rurka kontaktowa, 2 – szczeliny, 3 – rozdzielnice faz, 4 – zawirowywacz

Przepływający z dużą prędkością przez rurki kontaktowe (1) gaz porywa wpływającą przez szczeliny (2) ciecz i tworzy wraz z nią dwufazowy, współprądowy przepływ pierścieniowy, kiedy to ciecz płynie cienką warstwą po powierzchni rurki, a gaz, ze znaczną prędkością środkiem. W rozdzielaczu (3), na skutek zmniejszenia się prędkości gazu, następuje rozdział faz; gaz płynie dalej ku górze, a ciecz sływa na dół, przez przelew, na stopień niższy. W celu zintensyfikowania wymiany masy oraz poprawy rozdziału gazu i cieczy stosuje się elementy zawirowujące (4).

W przypadku kolumn o bardzo dużych średnicach stosuje się półki wielospływowe, co umożliwi skrócenie drogi cieczy na półkach. Droga ta nie powinna bowiem przekraczać 800 mm. Konstrukcja dużych kolumn powinna umożliwiać rozbieranie i czyszczenie półek. W niektórych przypadkach półki wyposaża się w otwierane włązy (z elementów półki), które umożliwiają przegląd kolumny (w trakcie postoju) bez jej rozbierania. Ze względu na wydłużenia cieplne, półki o dużych średnicach mocowane są często do korpusu kolumny za pośrednictwem kołnierzy nośnych, w sposób umożliwiający ich przemieszczanie. Konieczne jest stosowanie uszczelnień pomiędzy blachą półki i kołnierzem. Uszczelnienia nie wymagają półki sitowe oraz zaworkowe.

Bardzo istotną kwestią jest właściwy dobór rozmiarów przelewów. Ciecz powinna swobodnie sływać z jednej półki na drugą, bez nadmiernego spiętrzania się w przelewie, z kolei, ze względu na odgazowanie cieczy, czas jej przebywania w przelewie powinien być nie mniejszy niż 3 s. Zaleca się, aby długość przegrody przelewowej wynosiła  $0,6 \div 0,8$  średnicy kolumny.

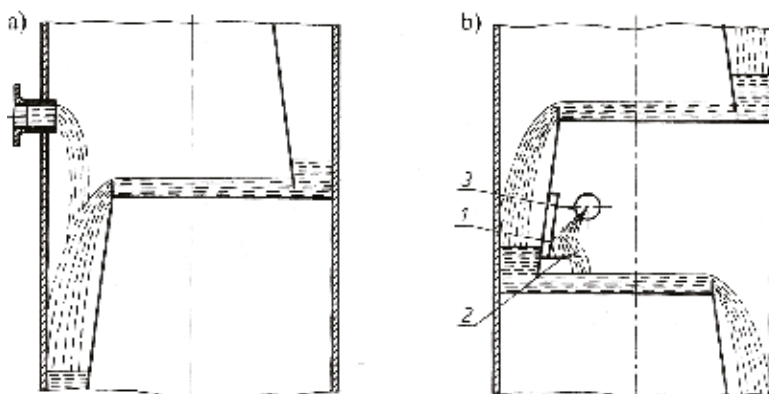
Ze względu na prostotę wykonania chętnie stosowane są przelewy z pionową przestrzenią sływową. Większy efekt odgazowania cieczy uzyskuje się jednak w przypadku, przedstawionych na rys. V. 12a, przelewów pochyłych. Przy małych obciążeniach cieczą stosowane jest rozwiązanie przelewu zaprezentowane na rys. V. 12b. Widoczne na tym rysunku zagłębienie rury sływowej umożliwi łagodne wprowadzenie cieczy na półkę. Ponadto, w tym przypadku, w każdych warunkach ruchowych zapewnione jest zamknięcie hydrauliczne przelewu.



Rys. V. 12. Konstrukcja przelewów: a) przelew z pochyłą ścianką, b) przelew zagłębiony [4]

### V. 1.2. Zasilanie kolumn i węzły odbioru produktów

Zasilanie kolumny surówką może być realizowane w różnorodny sposób. W najprostszym konstrukcyjnie przypadku ciepla surówka doprowadzana jest do kolumny bezpośrednio nad przelewem (rys. V. 13a). Rozwiązanie to może być jednak przyczyną zakłóceń w pracy kolumny, sprzyja bowiem tworzeniu się piany, a w przypadku wysokich temperatur ciecz odparowuje w przelewie. W skrajnych przypadkach może dojść wtedy do zalania przelewu. Przeływ cieczy przez półkę bez dodatkowych spięrzeń gwarantuje przedstawiony na rysunku V. 13b sposób zasilania kolumny. Płytką (2) zabezpiecza przed zbyt gwałtownym uderzeniem surówki w ciecz wypływającą z przelewu. Umieszczone w górnej części rury zasilającej króćce (4) doprowadzają frakcję parową surówki pod półkę.

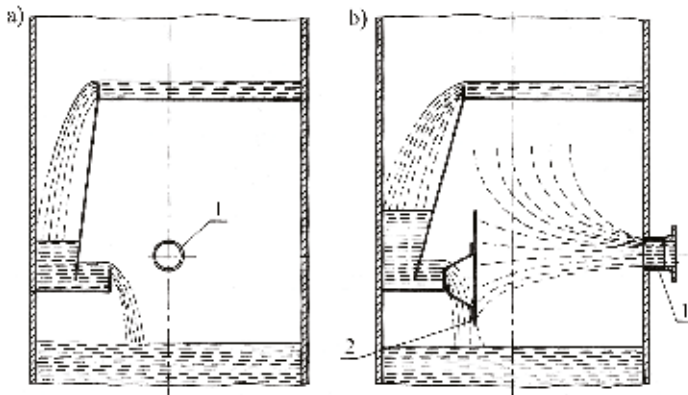


**Rys. V. 13.** Zasilanie kolumny cieplą surówką: a) bezpośrednio nad przelewem, b) pod półką [4] 1 – osłona termiczna, 2 – przesłona ochronna cieczy, 3 – rura zasilająca

W przypadku zasilania kolumny surówką w postaci pary stosuje się najczęściej doprowadzenie pary pod półkę, rurą biegnącą równoległe do elementu sphywowego (rys. 14a). Przy czym otwory wypływowe pary nawiercone są w taki sposób, aby wypływała ona skośnie w dół kolumny. Przy prostopadłym (do elementu sphywowego) doprowadzaniu pary konieczne jest stosowanie osłony przeciwdziałającej uderzeniu pary w strumień cieczy wypływającej z przelewu (rys. 14a). W ten sposób zapewnia się swobodny odpływ cieczy z półki.

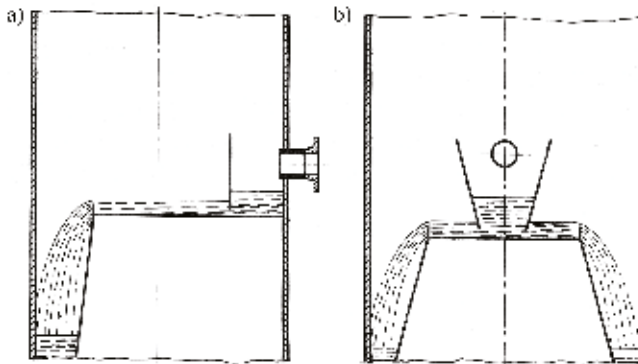
Przy zasilaniu parą półki wielosphywowej należy zadbać o równomierne doprowadzenie surówki do każdej sekcji półki.

Bez względu na przyjęty sposób zasilania kolumny, zaleca się zwiększenie odstępów pomiędzy najniższą półką i dnem kolumny o ok. 150 mm (w stosunku do odstępów pomiędzy półkami), w celu zabezpieczenia kolumny przed zalaniem w przypadku chwilowych zmian poziomu cieczy wywołanych np. niestabilną pracą wyparki.



**Rys. V. 14.** Zasilenie kolumny parą: a) równoległe do przelewu, b) prostopadłe do przelewu [4] 1 – króciec zasilający, 2 – przesłona ochronna

Oroszenie nie powinno być wprowadzane do kolumny bezpośrednio na czynną powierzchnię półki. Z tego względu punkty doprowadzenia oroszenia na najwyższą półkę kolumny mają podobną budowę do standardowych przelewów. Przedstawione na rys. V. 15 rozwiązania zapewniają równomierny rozkład cieczy na półce.



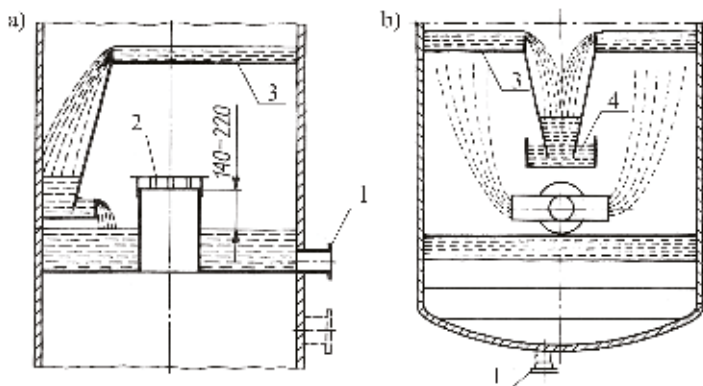
**Rys. V. 15.** Sposób doprowadzenia oroszenia do kolumny: a) na półkę jednosplywową, b) na półkę dwusplywową [4]

Rysunki V. 16 i V. 17 przedstawiają stosowane w praktyce rozwiązania konstrukcyjne punktów odbioru produktu (cieczy wyczerpanej) oraz frakcji bocznych.

Półka kominkowa (rys. V. 16a) stosowana jest do całkowitego odbioru cieczy z półki dolnej kolumny. Umieszczony na poziomie półki króciec odbioru produktu eliminuje potrzebę stosowania króćca spustowego w dnie kolumny. Szczelnie wspawany w półkę kominiek, o przekroju wynoszącym 15% całkowitego przekroju półki, zapobiega przeciekaniu cieczy podczas rozruchu kolumny

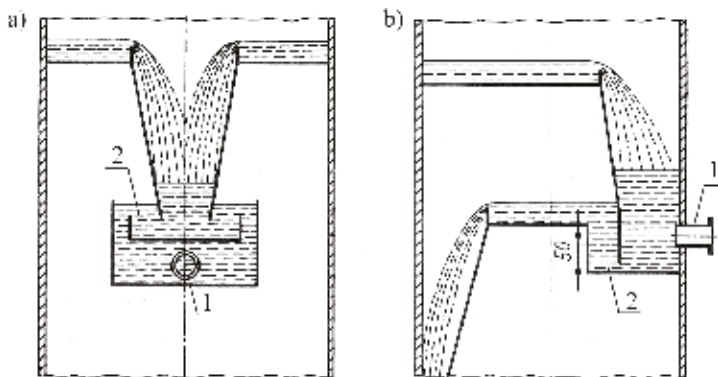


i przy małym obciążeniu półki parą. Na półce kominkowej nie występuje jednak kontakt pary z cieczą. Kontakt faz zapewniony jest przy odbiorze produktu za pomocą wanny odbiorczej umieszczonej pod elementem spływowym dolnej półki. Rys. V. 16b przedstawia odbiór cieczy wyczerpanej za pomocą wanny odbiorczej z półki dwuspływowej.



**Rys. V. 16.** Odprowadzenie cieczy wyczerpanej: a) z półki kominkowej, b) za pomocą wanny odbiorczej; [4] 1 – króciec spustowy, 2 – kominek, 3 – półka dolna, 4 – wanna odbiorcza

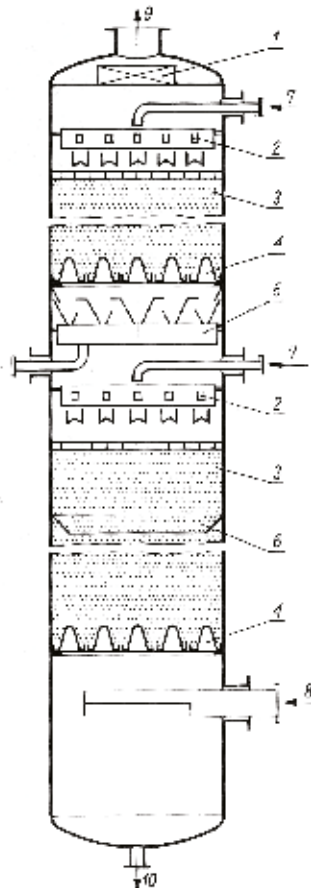
W podobny sposób dla półek dwuspływowych realizowany może być odbiór frakcji bocznych (rys. V. 17a). W przypadku półek jednospływowych preferowane jest rozwiązanie, w którym wanna odbiorcza frakcji bocznych stanowi część dodatkowej półki i umieszczona jest przy ścianie kolumny (rys. V. 17a). Wysokość ścianek wanny musi gwarantować jej pełne zamknięcie cieczowe. Przy odbiorach bocznych na ogół zwiększa się odstęp pomiędzy półkami. Odległość dolnej krawędzi wanny odbiorczej od półki ponad nią nie może być większa niż  $2/3$  odstępu pomiędzy półkami.



**Rys. V. 17.** Odbiór frakcji bocznych: a) z półki dwuspływowej, b) z półki jednospływowej [4] 1 – króciec spustowy, 2 – wanna odbiorcza

## V. 2. KOLUMNY WYPEŁNIONE

Schemat typowej kolumny rektyfikacyjnej z wypełnieniem przedstawia rys. V. 18. Najważniejszym elementem kolumny jest spoczywające na ruszcie (4) wypełnienie (3), po którym w przeciwnym kierunku do fazy gazowej cienką warstwą spływa ciecz. Równomierne rozprowadzenie cieczy (surówki i orosienia) po wypełnieniu zapewnia rozdzielnik cieczy (2). Faza gazowa wprowadzana jest pod ruszt. Nad górnym rozdzielnikiem cieczy znajduje się demister – oddzielnik kropelek (1), który zapobiega porywaniu kropelek cieczy przez parę. W charakterze demisterów stosowane są warstwy odpowiednio dobranego wypełnienia lub pakiety siatek drucianych.



**Rys. V. 18.** Kolumna rektyfikacyjna wypełniona [4] 1 – demister, 2 – rozdzielnik cieczy, 3 – wypełnienie, 4 – ruszt, 5 – półka odbioru frakcji bocznej, 6 – pierścień kierujący cieczą na wypełnienie, 7 – doprowadzenie cieczy, 8 – doprowadzenie pary, 9 – odprowadzenie pary, 10 – odprowadzenie cieczy wyczerpanej

Podobnie zbudowane są kolumny wypełnione dla typowych procesów absorpcji. Nie ma w nich oczywiście króćców zasilania surówką i odbioru frakcji bocznych, a rolę wypełnień spełniają różnego rodzaju kształtki wytwarzane z metali, ceramiki oraz tworzyw sztucznych. Od wypełnień wymaga się przede wszystkim dużego rozwinięcia powierzchni kontaktu faz (powierzchni wymiany ciepła i masy). Z tego względu elementy wypełnienia powinny cechować się dużą powierzchnią właściwą oraz dobrą zwilżalnością, aby ciecz pokrywała całą powierzchnię wypełnienia. W celu zwiększenia powierzchni właściwej elementy wypełnienia są często rowkowane lub zaopatrzone w żebra. Rys. V. 19 przedstawia wybrane rodzaje wypełnień, w tablicy V. 1. zestawiono ich charakterystyczne parametry.



**Rys. V. 19.** Wypełnienia usypane [4] 1 – pierścień Raschiga, 2 – pierścień z przegrodami, 3 – pierścień Palla, 4 – pierścień Hiflow, 5 – pierścień siatkowy, 6 – element Interpack, 7 – pierścień Białeckiego, 8 – siodełko Berla, 9 – siodełko Intalox, 10 – siodełko MacMaham, 11, 12 – inne kształtki

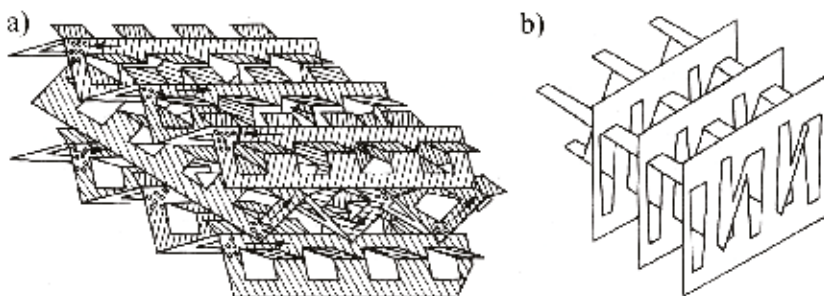
Rozmiar kształtki wypełnienia nie powinien przekraczać 0,1 średnicy kolumny. W praktyce wykorzystywane są wypełnienia o rozmiarach (1 ÷ 100) mm. Przy ich swobodnym usypaniu powierzchnia właściwa złoża wynosi (50 ÷ 4000) m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

Tablica V. 1

Dane charakterystyczne wypełnień usypanych [4]

Rodzaj wypełnienia	Materiał	Rozmiar mm	Gęstość usypowa kg/m <sup>3</sup>	Liczba pierścieni w m <sup>3</sup> 1000/m <sup>3</sup>	Powierzchnia właściwa a m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	Porowatość złoza a · 100
Pierścienie Raachiga	kamionka	15 × 15 × 2	700	210	330	70
		25 × 25 × 3	620	46	195	73
		50 × 50 × 5	520	6,4	98	78
		100 × 100 × 10	450	0,75	44	81
	metal	15 × 15 × 0,5	660	230	350	92
		25 × 25 × 0,8	640	51	220	93
50 × 50 × 1,0		430	6,5	110	95	
100 × 100 × 1,5		300	0,75	48	96	
Pierścienie Palla	kamionka	25 × 25 × 3	620	46	220	73
		50 × 50 × 5	550	6,3	120	78
	metal	15 × 15 × 0,4	510	220	360	93
		25 × 25 × 0,6	460	52	215	94
		50 × 50 × 0,8	320	6,3	105	96
	tworzywo sztuczne	15 × 15 × 1,0	120	215	350	88
25 × 25 × 1,3		85	52	220	90	
50 × 50 × 1,5		72	6,4	110	92	
Pierścienie Białockiego	metal	25 × 25 × 0,6	425	52	206	95,9
		35 × 35 × 0,6	343	19	155	96,7
		50 × 50 × 1,5	233	6,5	96	97,3
	polietylen	50 × 50 × 1,5	70	6,4	118	90
Pierścienie Hiflow	metal	35	170	11,2	130	98
		50	170	4,95	93	98
	tworzywo sztuczne	25	75	45,5	218	92
		90	35	1,25	59	96
	kamionka	20	560	118,7	285	76
		75	345	2,08	61	85
Siodełka Intalox	kamionka	15	670	400	450	71
		25	610	85	255	74
		50	530	9,3	120	79
Siodełka Berla	kamionka	15	800	250	430	67
		25	700	75	260	69
		50	600	8	120	73
Siodełka Super	polipropylen	25 × 25	118	90	558	95
	metal	25 × 25 × 0,25	190	95	262	95
Interpack	metal	15 × 15 × 0,4	460	520	360	93
		20 × 20 × 0,4	350	211	260	95
		30 × 30 × 0,6	330	56,5	160	94
R-Pac	ceramika	30 × 10,5 × 3	504	56	186	77
		55 × 13 × 4	433	22	131,3	80,8
SR-Pac	ceramika	63 × 50 × 5	437	4,2	105,7	80,2
SR-Pac układane	ceramika	63 × 50 × 5	478	4,6	115,8	78,3
linvipac, ażurowe kule	polipropylen	32	57,8	53	138,9	93,6
		60	35,4	6,8	98,4	96,1
		80	38,0	2	60,8	95,5
Dinpac, torusy	polipropylen	45 × 18	71,4	29	135,1	92,1
		70 × 25	56,4	10	110	93,8

Złoże usypane wykazuje wiele wad. Transport masy zachodzi z największą intensywnością kiedy strumienie faz prowadzone są równoległe do ich powierzchni kontaktu. W przypadku wypełnień usypanych warunek ten spełniony jest w niewielkim stopniu. Ponadto, obserwuje się tworzenie skupisk cieczy na styku kształtek, nierównomierną porowatość (zwłaszcza przy ścianie aparatu) oraz tendencję do spływu cieczy w obszarze przyściennym. Wszystkie te zjawiska przyczyniają się do powiększania się tzw. martwych stref, w których wymiana masy nie zachodzi lub jest poważnie ograniczona. Wad tych pozbawione są wypełnienia pakietowe (rys. V. 20). Wypełnienia te, mimo że znacznie droższe i trudniejsze do wykonania, są coraz chętniej stosowane, ponieważ zapewniają równomierne pokrycie wypełnienia ciągłym, cienkim filmem. Wykonane najczęściej z cienkich blach lub siatek, cechują się niewielką masą i równomierną porowatością.

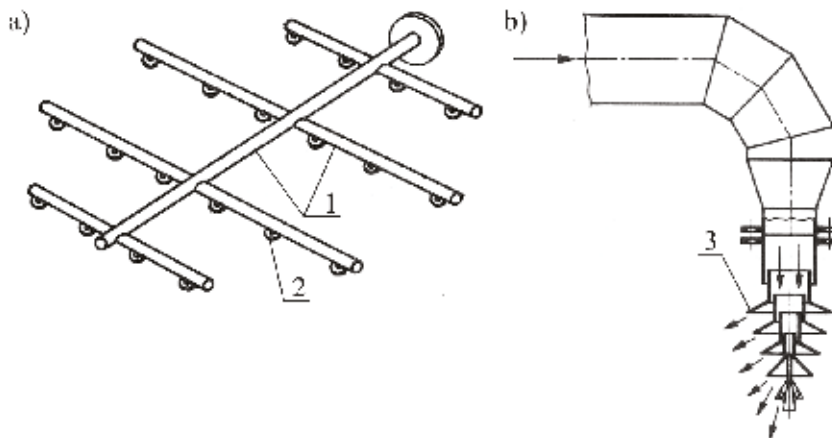


Rys. V. 20. Wypełnienia pakietowe: a) Performgrid, b) pakiet Filipa [4]

W przypadku kolumn z dużą wysokością wypełnienia, tendencję do spływania cieczy w kierunku ścianek minimalizuje się przez podział całkowitej wysokości wypełnienia na części. Pomiedzy poszczególnymi częściami wypełnienia umieszcza się blachy zbierające ciecz do środka aparatu oraz półki zbierające (5) (rys. V. 18), z których ciecz jest ponownie rozprowadzana na wypełnieniu.

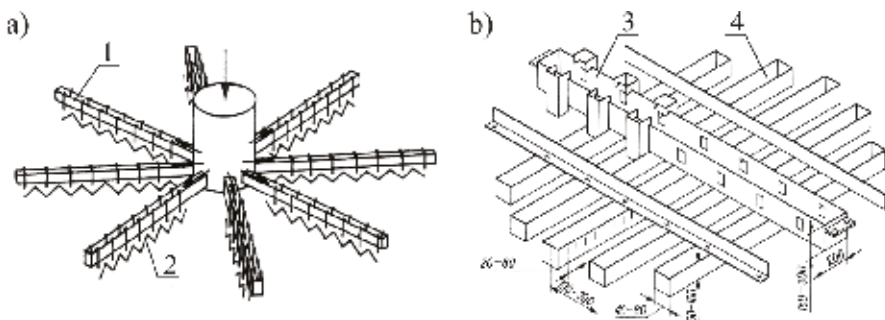
Do równomiernego rozprowadzenia cieczy po wypełnieniu służą rozdzielacze o różnej konstrukcji. Najczęściej wykorzystuje się w tym celu dysze rozpylające, rynny rozprowadzające, rozdzielacze kapilarne i rotacyjne. Typ zastosowanego rozdzielacza zależy od wielu parametrów, m.in. od: właściwości fizycznych cieczy, gęstości zraszania, średnicy kolumny oraz rodzaju wypełnienia.

Do rozprowadzania cieczy o kinematycznym współczynniku lepkości mniejszym niż ok.  $20 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  znajdują zastosowanie dysze rozpylające (rys V. 21a). Rozpylenie cieczy w dyszach wymaga odpowiedniego nadciśnienia. W kolumnach o małych średnicach stosuje się, przedstawiony na rys V. 21b, rozpylacz wielostożkowy. W przypadku stosowania rozpylaczy należy zwrócić uwagę na rozrzut cieczy. Średnica obszaru zraszanego nie może być większa od średnicy kolumny, aby nie doprowadzać do ściekania cieczy po ścianie aparatu.



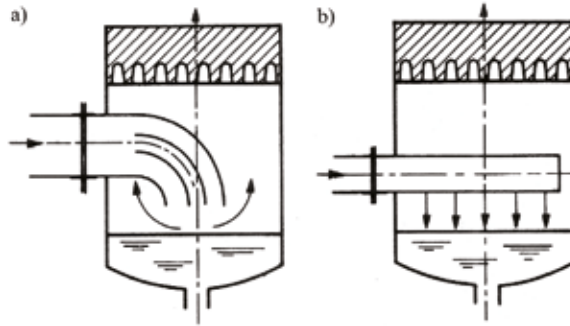
**Rys. V. 21.** Rozpylacz cieczy: a) wielostozkowy, b) dyskowy [4]  
1 – rura doprowadzająca ciecz, 2 – dysza, 3 – talerz rozpraszający

Rys V. 22 przedstawia rozdzielacz kapilarny oraz rynnowy. Rozdzielacze tego typu nie mają ograniczeń co do średnicy zraszania. Za ich pomocą uzyskuje się ponad 300 punktów zraszania na  $1 \text{ m}^2$  wypełnienia. Ponieważ zraszanie rozdzielaczem kapilarnym realizowane jest za pośrednictwem wysokonasiąkliwego filcu, stosowanie tego rozdzielacza jest możliwe przy gęstościach zraszania poniżej  $600 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ . Rozdzielacz rynnowy pozbawiony jest tego rodzaju ograniczeń, jednak do prawidłowego działania wymaga starannego wypoziomowania.



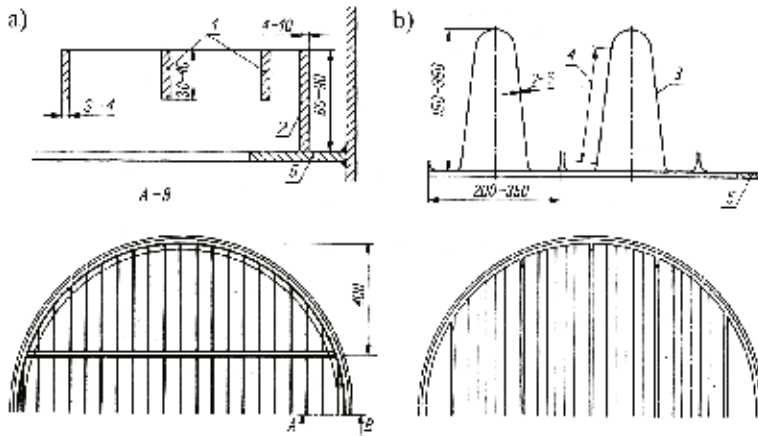
**Rys. V. 22.** Rozdzielacz cieczy: a) kapilarny promienisty, b) rynnowy [4] 1 – rynna,  
2 – filc iglasty, 3 – rozdzielacz wstępny, 4 – rynna przelewowa

Gaz wprowadzany jest do kolumny pod ruszt nośny wypełnienia w sposób przedstawiony na rys. V. 23. Skierowany w dół wylot elementu doprowadzającego gaz zapobiega bezpośredniemu, punktowemu uderzeniu strumienia gazu w wypełnienie i zapewnia równomierny rozkład prędkości gazu w całym przekroju kolumny.



Rys. V. 23. Doprowadzenie gazu do kolumny wypełnionej: a) króciec z prowadnicą, b) króciec z otworami [4]

Konstrukcja rusztu nośnego, na którym spoczywa wypełnienie, powinna umożliwiać swobodny spływ cieczy oraz nie powodować nadmiernych oporów dla gazu. Ruszt musi mieć wytrzymałość mechaniczną wystarczającą do przeniesienia ciężaru wypełnienia i zawieszanej na nim cieczy. Najczęściej wykonywane są ruszty o konstrukcji kratownicowej (rys. V. 24a). Dla kolumn o dużych średnicach, ze względu na wysoką sztywność, zaleca się prezentowany na rys. V. 24b ruszt profilowany.

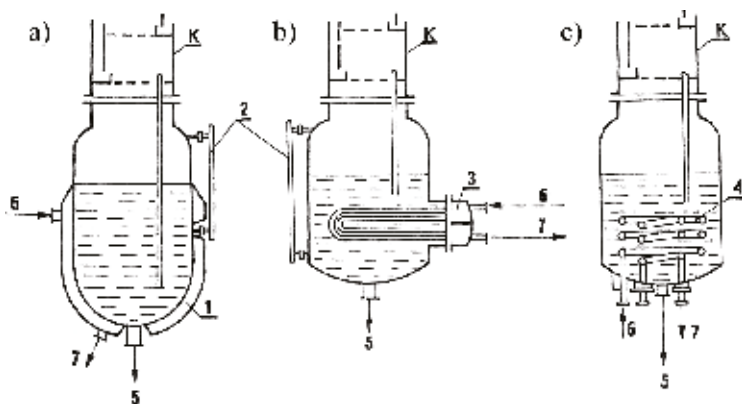


Rys. V. 24. Ruszty nośne: a) kratownicowy, b) profilowany [4] 1 – płaskownik, 2 – płaskownik brzegowy, 3 – element profilowany, 4 – obszar perforowany, 5 – pierścień nośny

### V. 3. WYPARKI I SKRAPLACZE

Przedstawiane w dotychczasowych rozważaniach schematy aparatury rektyfikacyjnej podkreślały wyraźnie powiązanie wyparki i skraplacza z kolumną. Wyparka może być umieszczona bezpośrednio pod kolumną – rys. V. 25. Ana-

logiczną budowę mają wyparki destylacyjne. Wyparki wbudowane w kolumnę znajdują zastosowanie przede wszystkim w instalacjach rektyfikacyjnych o niezbyt dużych wydajnościach.



**Rys. V. 25.** Wyparka wbudowana w dolną część kolumny: a) z płaszczem grzejnym, b) z wkładem grzejnym, c) z węzownicą [4] K – kolumna, 1 – płaszcz grzejny, 2 – poziomowskaz, 3 – wkład grzejny, 4 – węzownica grzejna, 5 – ciecz wyczerpana, 6 – wlot pary grzejnej, 7 – wylot skroplin

W przypadku kolumn o dużych gabarytach wyparka na ogół jest niezależnym aparatem usytuowanym poza kolumną, jak prezentuje to rys. V. 26. Ze względu na niewielkie straty ciśnienia preferowane są wyparki poziome, a zwłaszcza przedstawiona na rys. V. 26a wyparka częściowo zalana cieczą. Niskie opory przepływu predysponują to rozwiązanie do instalacji pracujących z podciśnieniem. Wyparki pionowe stosowane są w rektyfikacji cieczy wydzielających osady. Pionowe wkłady rurowe (powierzchnie grzejne) są łatwiejsze w czyszczeniu, a część osadów opada na dno wyparki. W dużych instalacjach rolę wyparki może także pełnić piec rurowy (rys. V. 27).

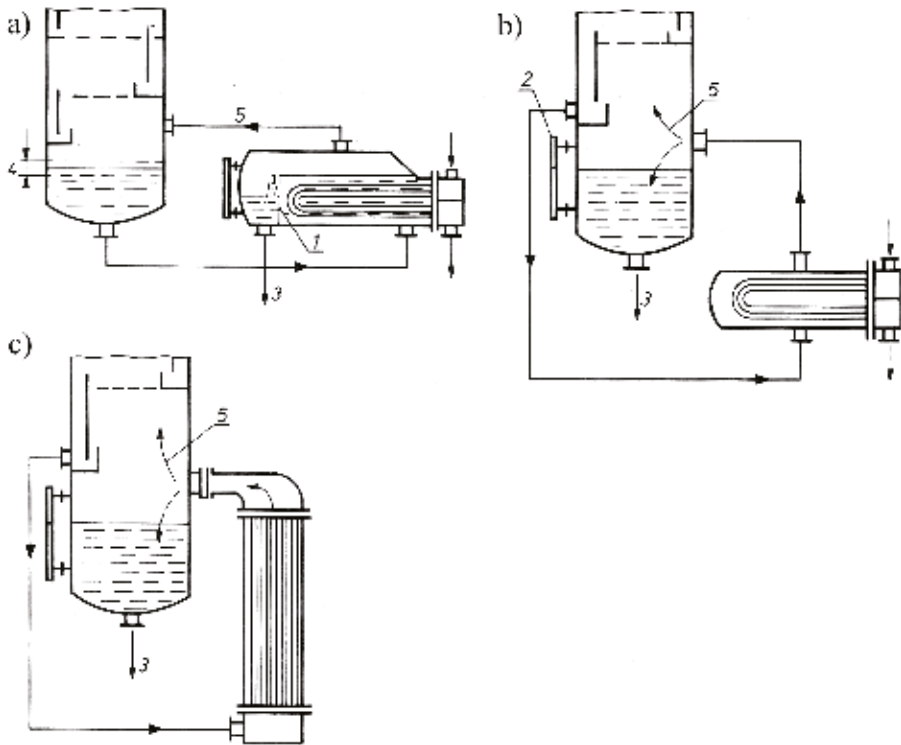
Jako czynnik grzewczy w wyparkach wykorzystuje się gorącą wodę, parę wodną oraz gazy spalinowe pochodzące ze spalania paliw.

Skraplacz może być umieszczony bezpośrednio na szczycie kolumny, rys. V. 28 lub może znajdować się u góry kolumny, ale umieszczony na osobnej konstrukcji. W dużych instalacjach, w przypadku kolumn wolnostojących, skraplacze często umieszcza się u dołu; w takim przypadku orosienie musi być pompowane na szczyt kolumny.

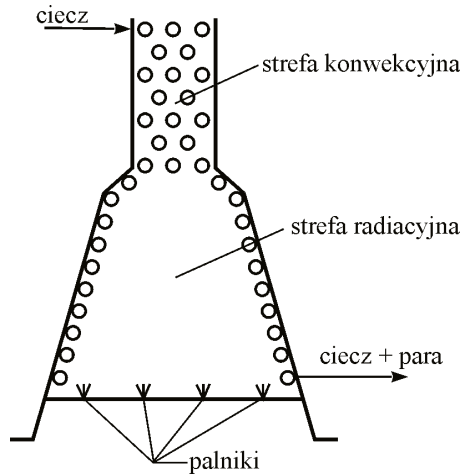
Skraplacze na szczycie kolumny są kłopotliwe w montażu i obsłudze.

Takie usytuowanie skraplacza jest natomiast powszechnie stosowane w przypadku procesów destylacji. Bezpośrednie umieszczenie skraplacza (deflegmatora) na kotle destylacyjnym umożliwia częściowe skroplenie pary i wzbogacenie jej w składnik bardziej lotny. Składnik cięższy spływa z powrotem do kotła (wyparki). Różne konstrukcje deflegmatorów destylacyjnych przedstawia rys. V. 29.

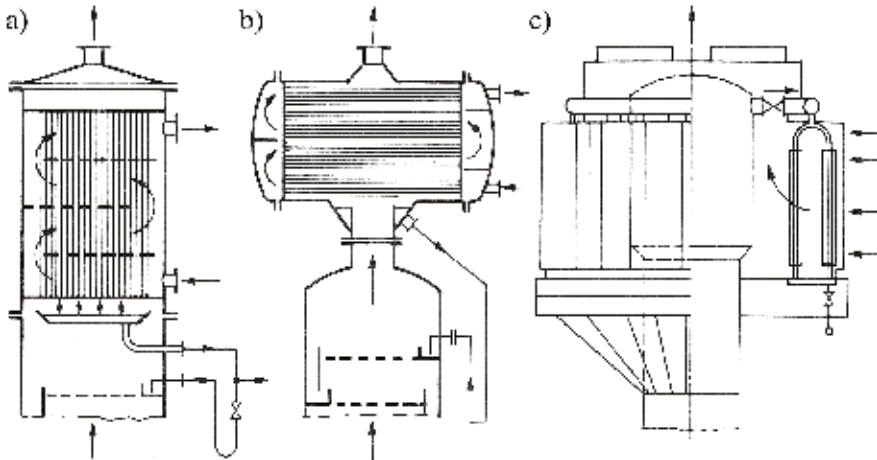




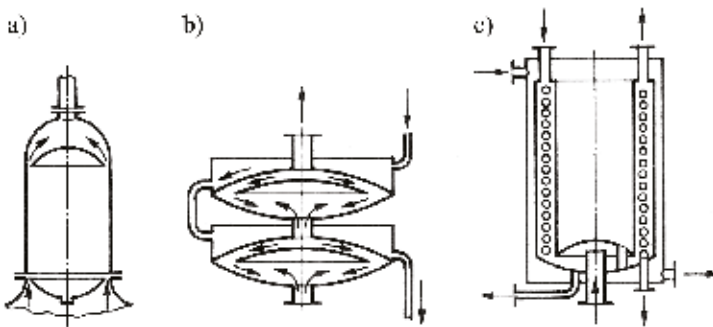
Rys. V. 26. Wykazy jako oddzielne aparaty: a) pozioma częściowo zalana, b) pozioma całkowicie zalana, c) pionowa [4] 1 – krawędź przelewu, 2 – poziomowskaz, 3 – ciecz wyczerpana, 4 – spiętrzenie cieczy, 5 – para



V. 27. Piec rurowy jako wykazy [13]



Rys. V. 28. Skraplacz na szczycie kolumny: a) pionowy, b) poziomy, c) chłodzony powietrzem [4]



Rys. V. 29. Deflegmator: a) cylindryczny, b) soczewkowy, c) z węzownicą chłodzącą [4]

W większości przypadków kondensacja w skraplaczach zachodzi na skutek chłodzenia ich wodą. Skraplacze chłodzone powietrzem, poprzez nadmuch powietrza na ożebrowaną powierzchnię zewnętrzną skraplacza, są mniej efektywne i znacznie cięższe od wodnych. Koszty eksploatacji przy chłodzeniu powietrzem są jednak niższe.

## LITERATURA

- [1] BANDROWSKI J., TRONIEWSKI L.: Destylacja i rektyfikacja, Skrypt nr 1954, wyd. IV, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1996.
- [2] HOBLER T.: Dyfuzyjny ruch masy i absorberzy, WNT, Warszawa 1976.
- [3] KEMBŁOWSKI Z., MICHAŁOWSKI S., STRUMIŁŁO Cz., ZARZYCKI R.: Podstawy teoretyczne inżynierii chemicznej i procesowej, WNT, Warszawa 1985.
- [4] KOCH R., KOZIOL A.: Dyfuzyjno-ciepłoty rozdział substancji, WNT, Warszawa 1994
- [5] LEWICKI P.: Inżynieria procesowa i aparatura przemysłu spożywczego, WNT, Warszawa 2005.
- [6] POHORECKI R., WRONSKI S.: Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej, WNT, Warszawa 1979.
- [7] SERWIŃSKI M.: Zasady inżynierii chemicznej i procesowej, WNT, Warszawa 1982
- [8] TRONIEWSKI L.: Hoblerowskie ujęcie ruchu masy, Skrypt nr 207, wyd. II, Wydawnictwo Politechniki Opolskiej, Opole 1998.
- [9] TRONIEWSKI L., PALICA M., CZERNEK K.: Przenoszenie pędu ciepła i masy – część 1. Notatki autoryzowane, Wydawnictwo Politechniki Opolskiej, Opole 2006.
- [10] TRONIEWSKI L., CZERNEK K.: Przenoszenie pędu ciepła i masy – część 2. Notatki autoryzowane, Wydawnictwo Politechniki Opolskiej, Opole 2008.
- [11] TRONIEWSKI L. i inni: Tablice do obliczeń procesowych. Skrypt nr 277, Wydawnictwo Politechniki Opolskiej, Opole 2006.
- [12] ZARZYCKI R.: Wymiana ciepła i ruch masy w inżynierii środowiska, WNT, Warszawa 2005.
- [13] ZIOŁKOWSKI Z.: Destylacja i rektyfikacja w przemyśle chemicznym, WNT, Warszawa 1979.

