

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»

**Процеси, апарати та машини галузі – 3. Масообмінні
процеси та апарати**

Курс лекцій

ЗМІСТ

Лекція 1-2. Рідинна екстракція. Вибір екстрагенту. Кінетика рідинної екстракції.....	3
Лекція 3-4. Адсорбція. Основні поняття та визначення. Рівновага при адсорбції. Швидкість адсорбції. Розрахунки адсорберів.....	12
Лекція 5. Абсорбція. Основні поняття та визначення. Рівновага при абсорбції. Швидкість абсорбції. Розрахунки абсорберів.....	26
Лекція 6-7. Кристалізація. Рівновага при кристалізації. Способи кристалізації.....	35
Лекція 8-9. Розрахунки кристалізаторів. Тепловий баланс. Розчинення та екстрагування в системах "тверде тіло-рідина".....	42

Лекція 1-2. Рідинна екстракція. Вибір екстрагента. Кінетика рідинної екстракції.

Рідинна екстракція (від лат. *extraho* - витягаю, вилучаю) – це процес переходу однієї чи кількох розчинених речовин з однієї рідкої фази в іншу, таку, яка практично не розчиняється або обмежено розчиняється в першій фазі, але легко розчиняє зазначені речовини. Процес відбувається при контакті двох рідких фаз, одну з яких, щоб збільшити контакт фаз, а отже інтенсифікувати масообмін, диспергують в іншій.

Рідинну екстракцію широко застосовують у хімічній, мікробіологічній, фармацевтичній та інших галузях промисловості, щоб видобути цінні або шкідливі речовини, одержати концентровані розчини цих речовин, а також очистити промислові й побутові стічні води. Разом з дистиляцією вона є одним з основних методів розділення однорідних рідких сумішей. Оскільки при екстракції немає потреби випаровувати всю суміш, то рідинна екстракція є доцільнішим процесом порівняно з дистиляцією, особливо при малих концентраціях розподілюваної речовини. Крім того, екстракцію застосовують і разом з ректифікацією, яку використовують для регенерації екстрагуювальної рідини (екстрагента). При цьому густини екстрагента й розподілюваної рідини повинні бути різними для їх подальшого розділення відстоюванням. Зазвичай рідинній екстракції піддають органічні речовини, при цьому витрати енергії досить малі; екстракція же неорганічних сполук можлива тільки внаслідок хімічної взаємодії компонентів, що потребує значних витрат енергії.

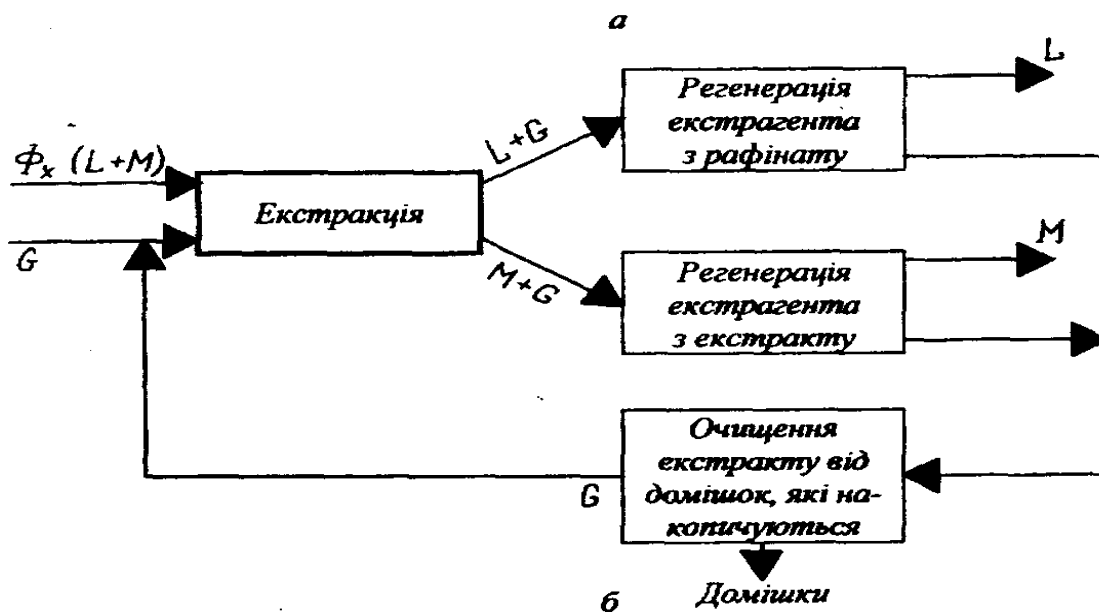
Розчин здобутих речовин в екстрагенті називають екстрактом, а розчин, з якого вилучено екстраговані компоненти, - рафінатом.

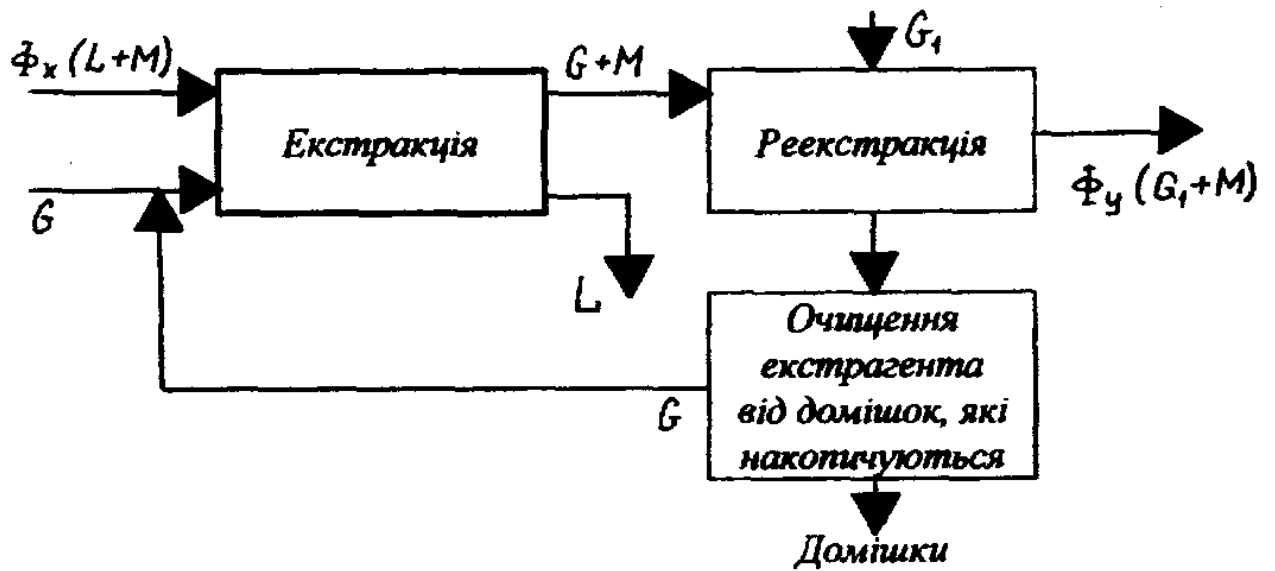
На рисунку 1 наведено основні схеми проведення екстракційних процесів. За схемою без регенерації екстрагента (рисунок 1, а) вихідну суміш Φ_x , яка складається з розчинника L і розподілюваної речовини M, та екстрагент G подають в екстракційний апарат – екстрактор, у якому речовина M переходить з вихідної суміші Φ_x в екстракт Φ_y , який складається з екстрагента

G і вилученої з фази Φ_x речовини M . У результаті процесу в екстракторі утворюється й рафінат, який являє собою розчинник вихідної суміші L . Зрозуміло, що наведений опис процесу умовний, оскільки загалом екстракт і рафінат є зазвичай трикомпонентними системами, які складаються з розчинника L , екстрагента E та розподілюваної речовини M .

Схему з регенерацією екстрагента застосовують значно частіше (рисунок 1, б) Згідно з цією схемою з екстракту й рафінату регенерують екстрагент, який після очищення знову надходить на екстракцію.

Іноді в процесах екстракції органічних речовин після екстракції відбувається протилежний процес, який називається реекстракцією (рисунок. 1, в). При цьому органічний екстракт обробляють розчинами реактивів (реекстрагентом G_1), які забезпечують досить повний перехід розподілюваної речовини M у водний розчин або осад і його концентрування. Одержаний при цьому продукт, який містить розподілювану речовину, називають реекстрактом.





в

Рисунок 1. Схема проведення процесів рідинної екстракції: а - без регенерації екстрагента; б - з регенерацією екстрагента; в - з поєднанням екстракції та ре екстракції

Як бачимо, процес екстракції завжди пов'язаний з додаванням до вихідної суміші екстрагента, що забруднює продукти розділення, й, отже, потребує наступного очищення. Цей недолік екстракційних процесів суттєво обмежує сферу їх застосування.

Екстракція – вилучення однієї або декількох розчинних речовин з однієї рідкої фази іншою, яка практична не змішується з першою

Метод рідинної екстракції широко застосовується в мікробіологічній промисловості для виділення цільового продукту без попереднього концентрування, наприклад, у виробництві антибіотиків. Одночасно з проведенням екстракції відбувається очищення цільового продукту від супутніх речовин і домішок.

Екстракція вигідніша ректифікації при розділенні сумішей із компонентів з близькими температурами кипіння з малою відносною летючістю, з високими температурами кипіння і малою термічною стійкістю (вітаміни, вищі жирні

кислоти), азеотропні та складні суміші речовин з однаковими температурами кипіння

Рівновага в системах рідина-рідина

Під час проведення рідинної екстракції температура зазвичай не змінюється, а тиск у системі рідина-рідина на процес практично не впливає, згідно з правилом фаз ($C = K - \Phi + N$) для екстракції величина N дорівнює нулю. Тоді для трикомпонентної системи рідина - розподілювана речовина - рідина $C = K - \Phi + N = 3 - 2 + 0 = 1$ і концентрацію однієї з фаз системи можна змінювати, не порушуючи рівноваги. При цьому певній концентрації x розподілюваної речовини в одній фазі у стані рівноваги відповідає певна концентрація y^* цієї речовини у другій фазі: $y^* = f(x)$. Цей зв'язок підлягає так званому закону розподілу: відношення рівноважних концентрацій розподілюваної між двома рідкими фазами речовини при постійній температурі є величиною сталою:

$$m^* = \frac{y^*}{x} \text{ або } y^* = m^* x, \quad (1)$$

де y^* і x - рівноважні концентрації розподілюваної речовини в екстракті й рафінаті відповідно; m^* - коефіцієнт розподілу.

Отже, в координатах y - x при постійних температурі й тиску лінія рівноваги є прямою, що виходить з початку координат. Слід зауважити, що значення m^* є сталим тільки для практично взаємно нерозчинних рідких фаз і, звичайно ж, це значення залежить від концентрації розподілюваної речовини навіть при постійній температурі.

Лінії рівноваги на діаграмі y - x при постійній температурі називають ізотермами екстракції. Якщо відомо ізотерми для різних температур, то стає можливим вибір оптимальної температури екстракції (рисунок 2).

У силу того, що найчастіше фази під час рідинної екстракції частково розчинні одна в одній, екстракт крім розподілюваної речовини містить ще деяку кількість розчинника вихідної суміші, а рафінат, крім зазначеного

розчинника й деякої кількості розподілюваної речовини, - певну кількість екстрагента. Обидві фази складаються з трьох компонентів. При цьому склад цих фаз зручно подавати на трикутній діаграмі (рисунок 3).

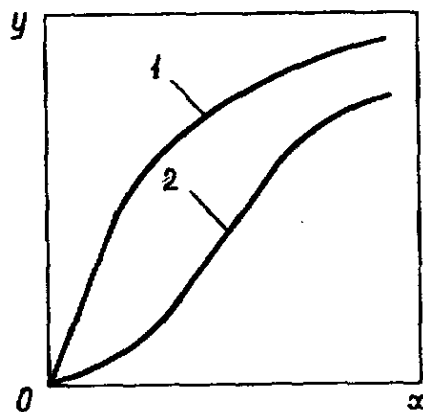


Рисунок 2. Типові ізотерми екстракції неелектролітів (1) та електролітів (2)

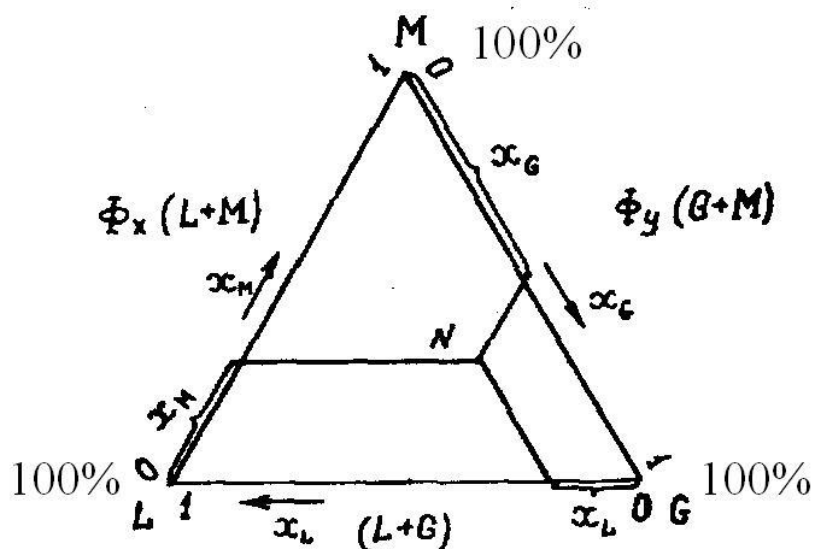


Рисунок 3. Трикутна діаграма

Вершини G, L і M позначають чисті компоненти (екстрагент, розчинник вихідної суміші й розподілювана речовина відповідно). Сторони LM, MG і GL відповідають складу двокомпонентних розчинів, а точки всередині трикутника - складу трикомпонентних розчинів, причому концентрації компонентів визначаються довжиною відрізків, проведених паралельно кожній із сторін трикутника до перетину з іншими сторонами (наприклад, точка N характеризує

суміш, яка містить 20 % (молярних або масових) компонента L, 50 % компонента G і 30 % компонента M).

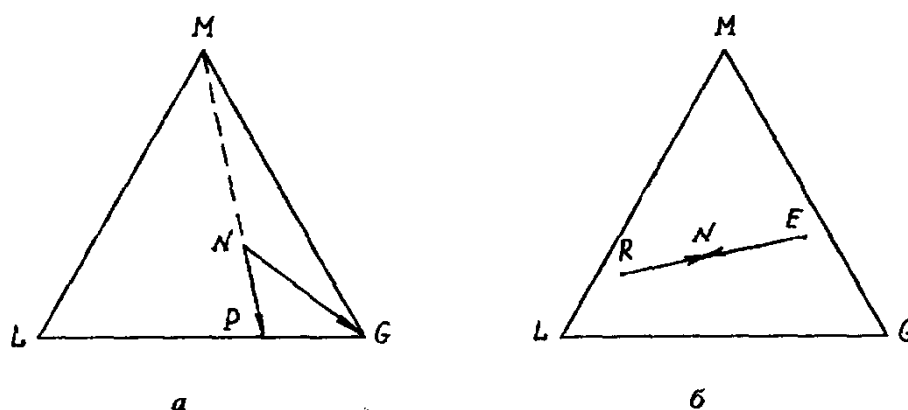


Рисунок 4. Процеси розведення (а) і змішування (б) на трикутній діаграмі

Процес розведення розчину складу N, наприклад екстрагентом G, характеризує лінія NG (оскільки співвідношення кількостей компонентів M і L у цьому разі буде залишатися постійним) (рисунок 4, а). Видобування ж розподілюваної речовини M з розчину складу N характеризує лінія NP, яка проходить через вершину трикутника M.

При змішуванні двох трикомпонентних розчинів складів R і E (рисунок 4, б) утворюється потрійна суміш, склад якої характеризує точка N, яка належить відрізьку RE. При цьому положення точки N визначають за правилом важеля:

$$\frac{G_R}{G_E} = \frac{EN}{RN},$$

де G_R і G_E - кількості розчинів складів R і E відповідно.

І навпаки, якщо суміш N будь-яким чином розділити на дві фази R і E (наприклад розшаруванням), то точки R, N і E, які відповідають складам цих сумішей, мають лежати на одній прямій RNE. Якщо відомо кількість суміші G_N , її склад і склади фаз після їх розшарування (відстоювання), то кількості цих фаз визначають за виразами:

$$\frac{G_R}{G_E} = \frac{EN}{RN + EN} = \frac{EN}{RE};$$

$$\frac{G_E}{G_N} = \frac{RN}{RN + EN} = \frac{RN}{RE}.$$

Розраховуючи рідинну екстракцію, як і будь-який масообмінний процес, необхідно знати рівноважні концентрації, які для трикомпонентних систем рідина-рідина можна подати на трикутній діаграмі.

Вибір екстрагента

Основною властивістю екстрагента є його селективність, тобто здатність переважно видобувати один з кількох компонентів розчину. Тому найкращим з цього погляду можна вважати той екстрагент, який розчиняє максимальну кількість одного компонента й мінімальну кількість решти компонентів.

Селективність екстракції характеризується коефіцієнтом селективності, або коефіцієнтом розділення:

$$\beta_B = \left(\frac{y_B}{x_B} \right) / \left(\frac{y_A}{x_A} \right), \quad (2)$$

де β_B - коефіцієнт селективності, значення якого визначається селективністю екстрагента відносно розподілюваного компонента В.

З урахуванням (1) коефіцієнт селективності набуває вигляду:

$$\beta_B = m_B^* / m_A^*. \quad (3)$$

Оскільки при $\beta_B = 1$ селективність дорівнює нулю, то вибрати екстрагент треба так, щоб $\beta_B > 1$ (на практиці значення β_B має бути не менше двох).

Значення β_B можна збільшити, змінивши рН розчину або ввівши в систему неекстраговану сіль, тобто методом висолювання.

До інших необхідних властивостей екстрагента можна віднести легкість виконання реекстракції, легке розшаровування фаз, безпечність під час роботи (нетоксичність, пожежовибухобезпечність тощо), низьку вартість, стабільність під час екстракції, реекстракції, зберігання та ін.

Матеріальний баланс рідинної екстракції

Якщо фази, які беруть участь у процесі екстракції, практично взаємно нерозчинні, то матеріальний баланс екстракції описують загальним для масообмінних процесів рівнянням. При одноразовій взаємодії фаз (періодична екстракція) матеріальний баланс процесу по потоках набуває вигляду:

$$G_n + L_n = G_k + L_k,$$

або у вживаних для рідинної екстракції позначеннях:

$$G_F + G_S = G_E + G_R, \quad (4)$$

де G_F, G_S, G_E, G_R - кількості вихідного розчину, екстрагента, екстракту й рафінату відповідно, кг.

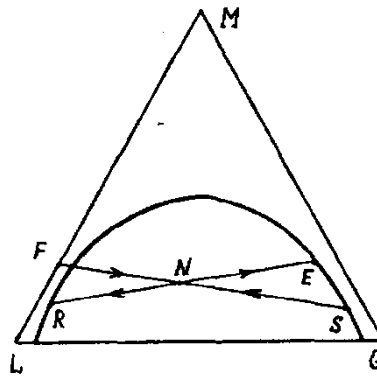


Рисунок 9. До матеріального балансу рідинної екстракції: процесу безперервної рідинної екстракції рівняння робочої лінії описують загальним для масообмінних процесів рівнянням: F – вихідний розчин; S – екстрагент; E – екстракт; R – рафінат.

$$y_k = y_n + (L/G)(x_n - x_k).$$

Оскільки система при екстракції є трикомпонентною, то для аналізу процесу доцільно скористатися трикутною діаграмою (рисунок 9).

Для цього перепишемо рівняння (4) у вигляді:

$$G_F + G_S = G_M = G_E + G_R.$$

Цей вираз дозволяє подати матеріальний баланс на трикутній діаграмі як процес змішування потоків $G_F + G_S = G_M$, а потім подати розділення утвореної потрійної суміші складу M на потоки складів R і E . За правилом важеля:

$$\frac{G_F}{G_S} = \frac{SN}{FN}; \quad \frac{G_R}{G_E} = \frac{EN}{RN}.$$

Кінетика рідинної екстракції

Згідно з основним рівнянням масопередачі кількість розподілюваної речовини при сталому режимі екстракції становить:

$$M = K_y \cdot \Delta y_m \cdot F, \text{ або } M = K_x \cdot \Delta x_m \cdot F,$$

У цих рівняннях коефіцієнти масопередачі становлять:

$$K_y = \frac{1}{1/\beta_{df} + m^*/\beta_{cf}}, \quad K_x = \frac{1}{1/(m^* \beta_{df}) + 1/\beta_{cf}} \quad (5)$$

де β_{df} і β_{cf} - коефіцієнти масовіддачі для дисперсної й суцільної фази відповідно.

Оскільки поверхнею контакту фаз при екстракції є краплі, які утворюються при диспергуванні однієї з фаз, то масоперенос під час екстракції відбувається крізь сферичну поверхню. При цьому гідродинамічні умови в межах кожної з фаз не можна описати ідентичними залежностями.

Для дрібних крапель ($Re < 1$) переважним видом масопереносу є молекулярна дифузія, тому обмеженим опором процесу масопереносу буде дифузійний опір всередині краплі, і тоді можна вважати, що $K_y \approx \beta_{df}$.

Якщо коефіцієнт розподілу $m^* \gg 1$ (див. (1)) і діаметр крапель достатньо великий ($Re > 200$), то основний дифузійний опір процесу буде зосереджено в суцільній фазі. При цьому можна вважати, що $K_x \approx \beta_{cf}$.

Лекція 3-4. Адсорбція. Основні поняття та визначення. Рівновага при адсорбції. Швидкість адсорбції. Розрахунки адсорберів.

Основні поняття та визначення.

Адсорбція (від лат. ad – на, при і sorbeo - вбираю) - це вбирання речовини або речовин із суміші газів, парів або розчинів поверхнею або об'ємом пор твердого тіла – адсорбенту. Вбирана речовина, що знаходиться в об'ємній фазі (газі, парі, рідині), називається адсорбтивом, а увібрана – адсорбатом.

Розрізняють фізичну й хімічну адсорбцію.

Фізична адсорбція зазвичай обумовлена поверхневими силами міжмолекулярної взаємодії, які діють на відстанях, що значно перевищують розміри адсорбованих молекул, тому на поверхні адсорбенту найчастіше утримуються кілька шарів молекул адсорбату.

При хімічній адсорбції вбирана речовина вступає в хімічну взаємодію з адсорбентом, утворюючи на його поверхні хімічні сполуки.

Процеси адсорбції вибірні й оборотні. Процес, протилежний адсорбції, називається десорбцією. Десорбцію використовують після проведення адсорбції для виділення увібраних речовин і регенерації адсорбенту.

Типовими прикладами адсорбції є осушування газів і рідин, розділення сумішей вуглеводнів, рекуперация розчинників, очищення стічних вод і т.п.

Як адсорбенти зазвичай використовуються пористі тіла, які мають значний об'єм пор. Властивості адсорбенту визначаються природою матеріалу, з якого їх виготовлено, і структурою пор.

У промислових адсорбентах основна кількість увібраної речовини сорбується на стінках мікропор ($r \leq 10^{-9}$ м). Роль перехідних пор (10^{-9} м $< r \leq 10^{-7}$ м) і макропор ($r < 10^{-7}$ м) зводиться переважно до транспортування адсорбованої речовини до мікропор.

Адсорбенти характеризуються вбирною (адсорбційною) здатністю, яка визначається максимально можливою концентрацією адсорбату в одиниці маси або об'єму адсорбенту. Величина вбирної здатності залежить від типу

адсорбенту, його пористої структури, природи вбирної речовини, її концентрації, температури, а для газів і парів - від їхнього парціального тиску. Максимально можливу за певних умов вбирну здатність адсорбенту умовно називають рівноважною активністю.

За хімічним складом адсорбенти поділяють на вуглецеві (активне, або активоване, вугілля, вуглецеві волокнисті матеріали та ін.) і неуглецеві (силікагелі, активний оксид алюмінію, алюмогелі, цеоліти, глини та ін.).

Найбільшого поширення набули адсорбенти у вигляді частинок неправильної форми розміром 0,2-7,0 мм, сферичних або овальних частинок розміром 2-7 мм, циліндрів діаметром 2-3 мм і завдовжки 4-6 мм, а також порошку розміром частинок до 0,2 мм.

Активне вугілля зазвичай використовують для вбирання органічних сполук: його одержують сухою перегонкою речовин, які містять вуглець (деревина, кам'яне вугілля, кістки тварин, кісточки плодів та ін.), щоб видалити леткі компоненти, після чого активують прокалюванням при температурі 800-900 °С, екстракцією смол з пор органічними розчинниками, окисненням киснем повітря, а також хімічними методами. Питома поверхня активного вугілля становить $(6-17) \cdot 10^5$ м²/кг, а його насипна густина – 200-900 кг/м³. Основні недоліки активованого вугілля - горючість і низька механічна міцність.

Силікагель – зневожений гель кремнієвої кислоти ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) використовують для адсорбції полярних сполук. Його одержують обробленням силікату натрію сірчаною (іноді соляною) кислотою або розчинами солей, які мають кислу реакцію. Питома поверхня силікагелю $(4,0-7,7) \cdot 10^5$ м²/кг, а насипна густина – 400-800 кг/м³. Його переваги — негорючість і більша, ніж у активованого вугілля, механічна міцність; недолік — значне зниження вбирної здатності парів органічних речовин при наявності вологи.

Алюмогелі одержують термічним обробленням гідроксиду алюмінію ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Їхня питома поверхня досягає $(2 - 4) \cdot 10^5$ м²/кг, а насипна густина приблизно становить 1600 кг/м³. Алюмогелі використовують для осушування газів, очищення водних розчинів і олів.

Цеоліти – це природні або синтетичні мінерали, які є водними алюмосилікатами, що містять оксиди лужних і лужноземельних металів. Ці адсорбенти відрізняються регулярною структурою пор певного діаметра. На цій властивості цеолітів ґрунтується розділення сумішей з різними за розмірами молекулами, тому цеоліти називають ще молекулярними ситами. Зазвичай цеоліти використовують для глибокого осушування газів і рідин, у процесах розділення сумішей речовин з близькими молекулярними масами.

Природні глинисті породи використовують для очищення рідин від різних домішок. Ці глини активують обробленням сірчаною або соляною кислотами та одержують адсорбент з питомою поверхнею пор $(1,0-1,5) \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$.

1974 року в США створено адсорбент "Н-спрап", до складу якого входить 50 % похідного крохмалю й по 25 % акриламід та акрилової кислоти. Після оброблення залізом цей адсорбент здатний увібрати масу води, у 1300 разів більшу за його власну масу.

Адсорбенти характеризуються також статичною й динамічною активністю.

Під статичною активністю розуміють кількість речовини, увібраної одиницею маси або об'єму адсорбенту від початку адсорбції до встановлення рівноваги. Цей вид активності визначають в статичних умовах, тобто без руху розділюваної суміші відносно адсорбенту.

Під час руху розділюваної суміші крізь шар адсорбенту через певний проміжок часу адсорбент перестає повністю вбирати адсорбтив і відбувається "проскакування" останнього з наступним збільшенням концентрації адсорбтиву в суміші, що виходить з шару адсорбенту, аж до настання рівноваги. Кількість речовини, увібраної одиницею маси або об'єму адсорбенту до початку "проскакування", називають динамічною активністю адсорбенту. Динамічна активність завжди менша за статичну, тому кількість адсорбенту визначають за його динамічною активністю.

Рівновага при адсорбції

Рівноважну концентрацію \bar{X}^* (кг /кг адсорбату до чистого адсорбенту) вбираної речовини в адсорбенті можна представити як функцію масової концентрації \bar{c} і температури t :

$$\bar{X}^* = f(\bar{c}, t) \quad (1)$$

або як функцію парціального тиску p і температури t у випадку адсорбції газів:

$$\bar{X}^* = f_1(p, t),$$

де \bar{c} - масова концентрація адсорбтиву в об'ємній фазі, кг/м³; p - парціальний тиск адсорбтиву в об'ємній фазі, Па.

Залежності $\bar{X}^* = \varphi(\bar{c})$ або $\bar{X}^* = \psi(p)$ при постійній температурі називаються ізотермами адсорбції, що зображаються кривими, форма яких визначається природою адсорбату й адсорбенту та пористою структурою останнього (при цьому початкові ділянки ізотерми зазвичай лінійні (рисунок 1).

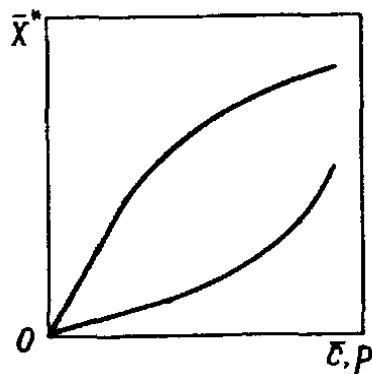


Рисунок 1. Опукла й увігнута ізотерми адсорбції

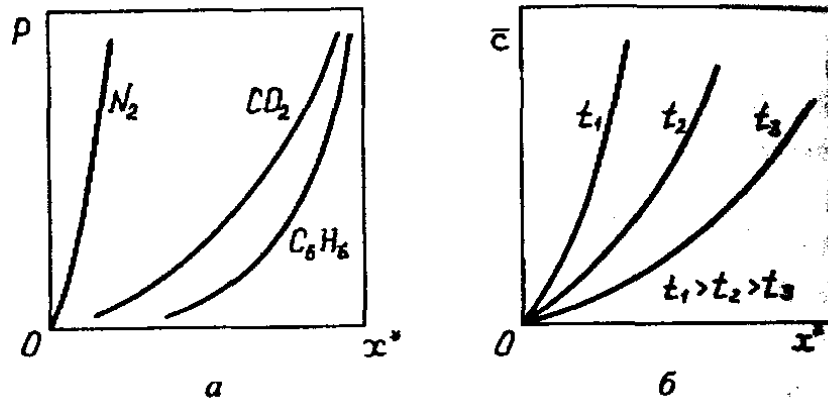


Рисунок 2. Типові ізотерми адсорбції різних газів від парціального тиску (а) і газу від температури (б)

Найчастіше рівноважні співвідношення при адсорбції виражають рівнянням Ленгмюра:

$$\bar{X}^* = \frac{\bar{X}_o k' p}{1 + k' p}, \quad (2)$$

де \bar{X}_o - гранична величина адсорбції; k' - стала, що залежить від температури рівнянням Фрейндліха:

$$\lg \bar{X}^* = \lg k'' + n \lg p \quad \text{або} \quad \bar{X}^* = k'' + p^n \quad (3)$$

або рівнянням Генрі:

$$\bar{X}^* = k''' p \quad (4)$$

де k' , k'' , k''' і n - величини, які визначають дослідним шляхом.

На рівновагу при адсорбції впливають різні фактори, у першу чергу природа вбираної речовини, температура й тиск, а також домішки в об'ємній фазі.

Так, вважають, що чим більша молярна маса вбираного газу, а для розчинів – чим менша розчинність вбираної речовини в рідині, тим рівноважна концентрація \bar{X}^* вища (рисунок 2, а). Також \bar{X}^* збільшується із зростанням тиску об'ємної газової або парової фази, а також зі зменшенням температури

(рисунок 2, б). Нарешті, наявність домішок в об'ємній фазі зменшує величину \bar{X}^* , оскільки домішки повністю або частково заміщують вбирану речовину в адсорбенті.

У зв'язку з тим, що під час адсорбції можливе значне виділення теплоти, а вбирна здатність адсорбенту зменшується із зростанням температури, то зазначену теплоту необхідно відводити.

Матеріальний баланс адсорбції

У промисловості адсорбцію найчастіше виконують у нерухомому, щільному рухомому та псевдозрідженому шарах адсорбенту.

Матеріальний баланс безперервної адсорбції виражають загальним для всіх масообмінних процесів рівнянням:

$$M = G(\bar{Y}_n - \bar{Y}_k) = L(\bar{X}_k - \bar{X}_n)$$

де M - масова витрата увібраної речовини; G і L - масові витрати об'ємної фази та адсорбенту відповідно; \bar{Y}_n і \bar{Y}_k - вихідна й кінцева концентрації адсорбтиву в об'ємній фазі; \bar{X}_n і \bar{X}_k - вихідна й кінцева концентрації адсорбату в адсорбенті.

Адсорбція в нерухомому шарі адсорбенту є періодичним процесом, при якому концентрація вбираної речовини в адсорбенті та об'ємній фазі змінюється в часі та просторі.

Розглянемо елемент шару (рисунок 3), що має площу поперечного перерізу S і висоту dx .

У цьому разі при порозності ε об'єм суцільної фази становить $\varepsilon \cdot S \cdot dx$ і дисперсної фази (адсорбенту) $(1 - \varepsilon) \cdot S \cdot dx$, а концентрації в суцільній і дисперсній фазах (кг/м³) - \bar{c} і \bar{c}_T . Конвективний потік адсорбтиву в елемент Sdx становить: $-u(\partial\bar{c}/\partial x)Sdx$, а молекулярний потік адсорбтиву: $D(\partial^2\bar{c}/\partial x^2)\varepsilon Sdx$.

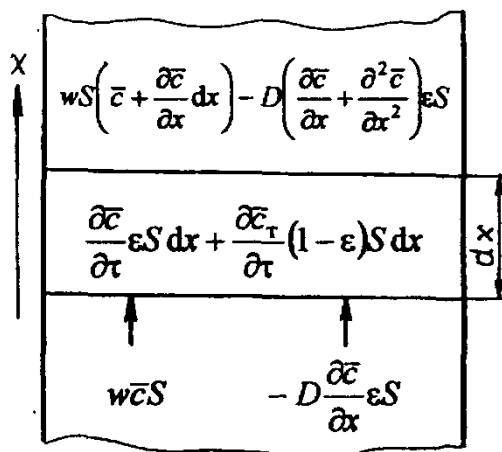


Рисунок 3. До матеріального балансу адсорбції в нерухомому шарі адсорбенту

Сума конвективного й молекулярного потоків дорівнюватиме швидкості зміни маси вбраної речовини в даному об'ємі:

$$\begin{aligned} & (\partial \bar{c} / \partial \tau) \epsilon S dx + (\partial \bar{c}_T / \partial \tau) (1 - \epsilon) S dx = \\ & = -w (\partial \bar{c} / \partial x) S dx + D (\partial^2 \bar{c} / \partial x^2) \epsilon S dx \end{aligned}$$

Після перетворень отримуємо:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \tau} \epsilon + \frac{\partial \bar{c}_T}{\partial \tau} (1 - \epsilon) + w \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} = \epsilon D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2}. \quad (5)$$

Отримане рівняння матеріального балансу елемента шару справедливе лише при постійній швидкості об'ємної фази в будь-якій точці шару адсорбенту.

Кінетика адсорбції

Зміну концентрації вбраної речовини в адсорбенті загалом описують критеріальним рівнянням, отриманим для систем з твердою фазою:

$$\frac{\bar{c}_T - \bar{c}_T^*}{\bar{c}_n - \bar{c}_n^*} = f \left(Bi', Fo', \frac{x}{\delta} \right). \quad (6)$$

Проте найчастіше при адсорбції дифузійний опір усередині твердої фази дуже малий порівняно із зовнішнім дифузійним опором, тому, адсорбційні процеси, зазвичай використовують основне рівняння масопередачі:

$$M = K_{yV}(\bar{Y} - \bar{Y}^*)V\tau,$$

у якому з деяким припущенням беруть $K_{yV} = \beta_{yV}$.

Розрахунок адсорберів

Апарати, призначені для проведення адсорбції, називаються адсорберами. За умовами роботи адсорбери поділяються на три групи: з нерухомим шаром адсорбенту (рисунок 4), із щільним рухомим шаром адсорбенту, зі псевдозрідженим шаром адсорбенту.

При розрахунку адсорберів у разі періодичної адсорбції шуканими величинами є діаметр контактної частини апарата й висота шару адсорбенту при заданому часі процесу або зазначений діаметр і час процесу при заданій висоті шару адсорбенту, а для безперервної адсорбції – діаметр і висота контактної частини апарата, кількість секцій і висота адсорбенту.

Розрахунок адсорберів з нерухомим шаром адсорбенту. Тривалість повного циклу процесу $\tau_{\text{цик}}$ в адсорбері з нерухомим шаром адсорбенту загалом становить:

$$\tau_{\text{цик}} = \tau + \tau_{\text{дон}} = \tau + (\tau_{\text{дес}} + \tau_{\text{ос}} + \tau_{\text{ох}}), \quad (7)$$

де τ - час адсорбції; $\tau_{\text{дон}}$ - час допоміжних операцій: $\tau_{\text{дес}}$ - час десорбції; $\tau_{\text{ос}}$ - час осушування адсорбенту (наприклад, при десорбції адсорбенту гострою водяною парою); $\tau_{\text{ох}}$ - час охолодження адсорбенту.

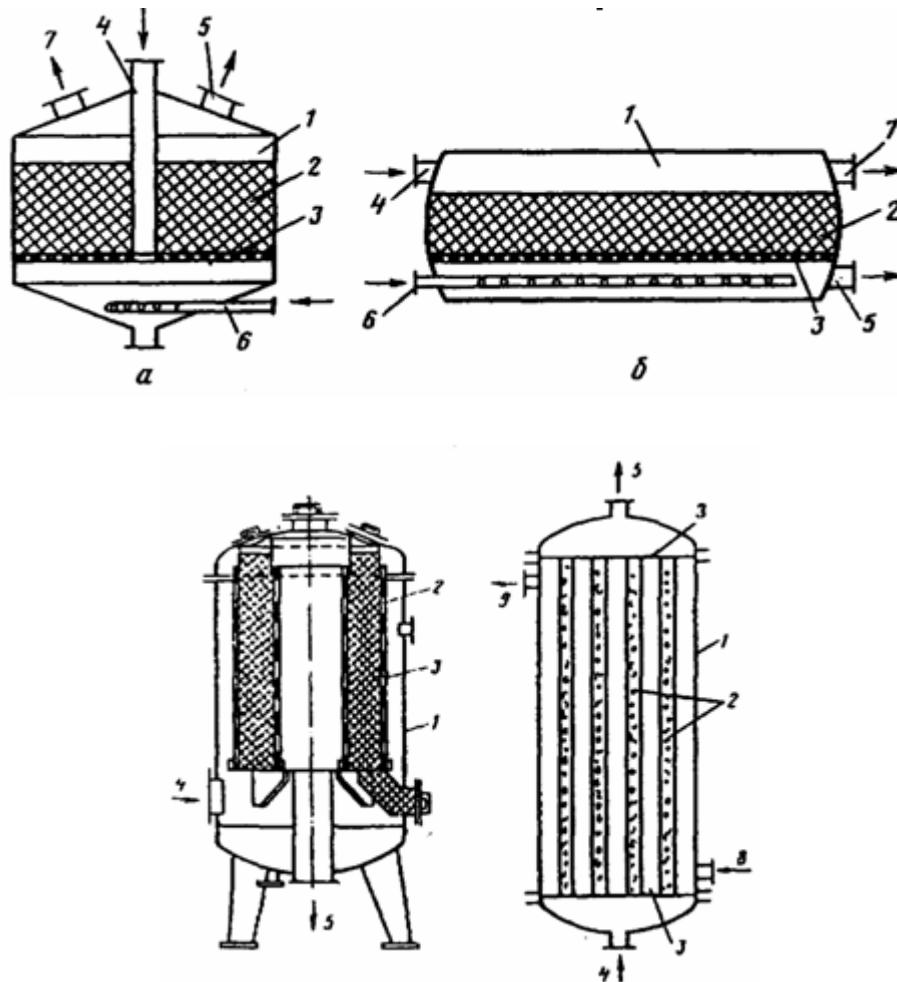


Рисунок 4. Схеми адсорберів з нерухомим шаром адсорбенту: а - вертикального; б - горизонтального; в - вертикального кільцевого; г - вертикального кожухотрубного; 1 - корпус; 2 - шар адсорбенту; 3 - опорно-розподільвальна решітка; 4 - вхід вихідної суміші, десорбційного та осушувального агентів; 5 - вихід інертного (відносно адсорбенту) і десорбційного потоків; 6 - вхід перегрітої водяної пари; 7 - вихід парової суміші; 8, 9 - вхід і вихід теплоносія

Для проведення в цьому випадку безперервної адсорбції застосовують установки з кількістю адсорберів не менше двох, у яких по черзі відбуваються адсорбція й допоміжні операції. Для роботи таких установок необхідно виконання умови $\tau \geq \tau_{\text{доп}}$ (рисунок 5).

Вихідну газову суміш подають в адсорбер 1. Після насичення в ньому шару адсорбенту адсорбер 1 переключають на стадію десорбції, а вихідну

газову суміш починають обробляти в адсорбері 2. Регенерацію адсорбенту проводять гострою водяною парою, яка надходить у нижню частину адсорбера. Гостра пара виносить пари виділеного десорбату в конденсатор 3, після якого суміш утвореного конденсату десорбату з водою подають на розділення. Адсорбент після регенерації сушать гарячим повітрям, яке подається до адсорбера через калорифер 4. Після цього адсорбент охолоджують атмосферним повітрям.

Слід зазначити, що в наведеній схемі можливі два варіанти: 1) цільовий продукт адсорбується з розділюваної суміші практично повністю, і тоді він міститься в десорбаті, звідки його потім вилучають тим чи іншим способом; 2) цільовий продукт адсорбується гірше, ніж інші компоненти розділюваної суміші, і тоді він міститься у відхідному з абсорбера потоці.

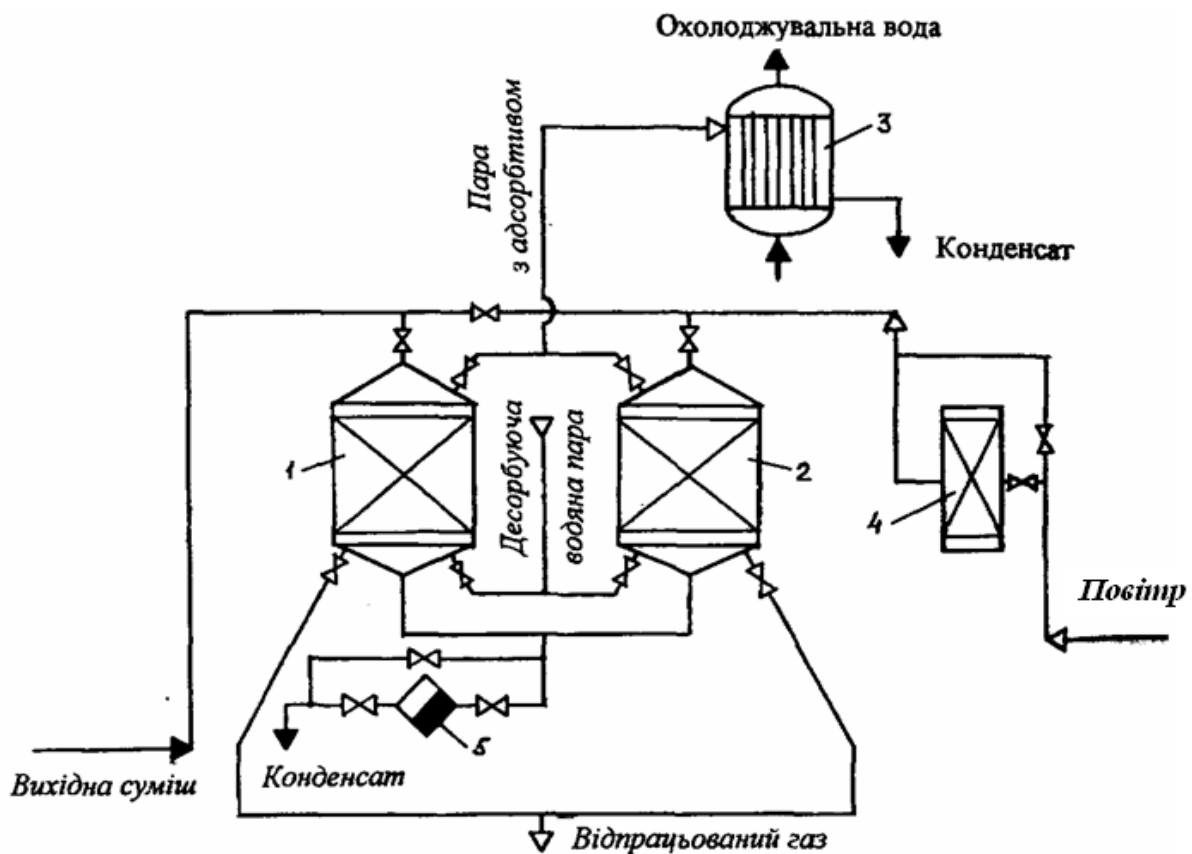


Рисунок 5. Схема рекуперативної адсорбційної установки: 1,2- адсорбери з нерухомим шаром адсорбенту; 3 - конденсатор водяної пари й десорбованої речовини; 4 – калорифер; 5 - відвідник конденсату

Приблизно час адсорбції τ можна визначити, виходячи з вихідної й кінцевої концентрацій адсорбату \bar{X}_Π і \bar{X}_K (кг/кг). Якщо маса адсорбенту в нерухомому шарі L (кг), то кількість увібраної речовини за один цикл становить (кг):

$$M = L(\bar{X}_K - \bar{X}_\Pi).$$

З другого боку:

$$M = wS\rho_\Gamma(\bar{Y}_\Pi - \bar{Y}_K)\tau,$$

де w - приведена швидкість газової суміші в апараті; ρ_Γ - густина газу; S - площа поперечного перерізу адсорбера; \bar{Y}_Π і \bar{Y}_K - вихідна й кінцева концентрації абсорбтиву, (кг/кг).

Тоді час адсорбції можна знайти за рівнянням:

$$\tau = \frac{L(\bar{X}_K - \bar{X}_\Pi)}{wS\rho_\Gamma(\bar{Y}_\Pi - \bar{Y}_K)} \quad (8)$$

У разі адсорбції газів допустима приведена швидкість газу w (швидкість газу у вільному перерізі адсорбера) можна обчислити за формулою:

$$w = \sqrt{0,0167gd_T \frac{\rho_{\Gammaнас}}{\rho_\Gamma}} \quad (9)$$

де d_T - еквівалентний діаметр частинки адсорбенту; $\rho_{\Gammaнас}$ - насипна густина адсорбенту.

Точніше час адсорбції τ визначають таким чином.

Розглянемо рух газової суміші крізь нерухомий шар адсорбенту (рисунок б). Через деякий час τ_1 після початку адсорбції на висоті H_1 у газі вбираної речовини немає ($\bar{Y} = 0$), тобто можна вважати, що на висоті H_1 вбирана речовина повністю адсорбована.

Через час τ_2 від початку адсорбції концентрація вбираної речовини на початку шару адсорбенту збільшується до X_2 , причому на висоті шару H_2 концентрація вбираної речовини в газі $\bar{Y} = 0$ і в адсорбенті $\bar{X} = 0$. Після певного часу τ_0 профіль концентрацій вбираної речовини в адсорбенті (фронт

адсорбції або адсорбційна хвиля) стабілізується й надалі починає переміщатися аж до моменту проскакування $\tau_{пр}$, вбраної речовини крізь шар адсорбенту. Отже, наприклад, для часу τ_i шар адсорбенту заввишки H_i є повністю відпрацьованим (насиченим вбраною речовиною), шар заввишки H_i'' - таким, що працює, а заввишки H_i''' - свіжим (тобто таким, який ще не бере участі у вбранні адсорбтиву).

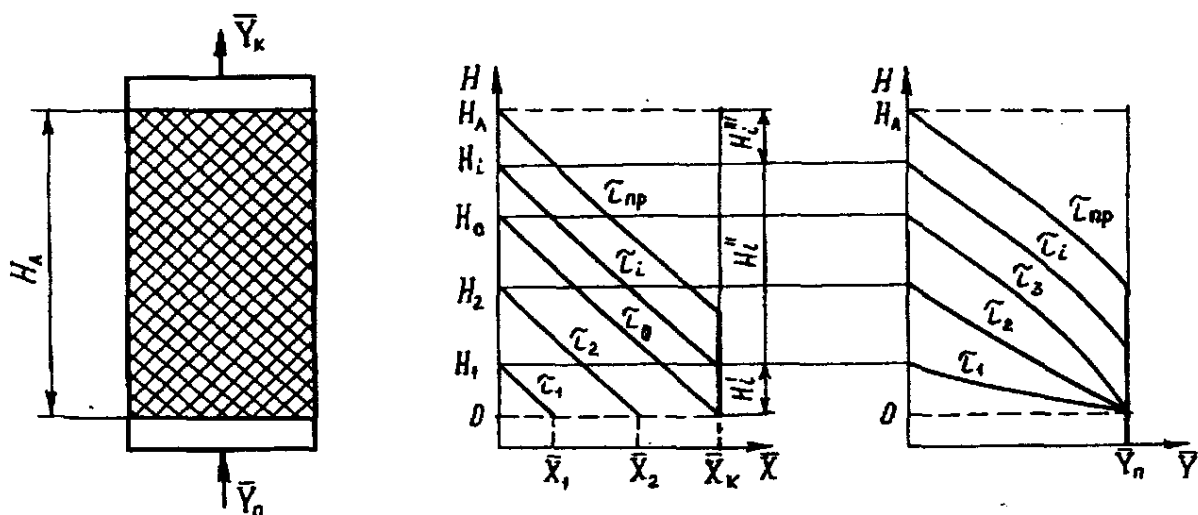


Рисунок 6. Рух фронту адсорбції по шару адсорбенту

Отже, за швидкістю руху фронту адсорбції процес адсорбції можна поділити на два періоди: період швидкості, що зменшується ($0 < \tau < \tau_0$), і період сталої швидкості ($\tau_0 < \tau \leq \tau_{пр}$).

Залежність швидкості $U = dH/d\tau$ руху фронту адсорбції від висоти шару H показано на рисунку 4. Величина, обернена швидкості U , називається коефіцієнтом захисної дії шару: $k = 1/U$ (с/м). Він являє собою тривалість вбрання адсорбату шаром адсорбенту заввишки 1 м і визначається з рівняння матеріального балансу:

$$L(\bar{X}_k - \bar{X}_n) = G(\bar{Y}_n - \bar{Y}_k)\tau;$$

$$H_A S \rho_{Тнас} (\bar{X}_k - \bar{X}_n) = G(\bar{Y}_n - \bar{Y}_k)\tau;$$

$$k = \frac{\tau}{H_A} = \frac{S \rho_{Тнас} (\bar{X}_k - \bar{X}_n)}{G(\bar{Y}_n - \bar{Y}_k)}, \quad (10)$$

де G - масова витрата газу.

Залежність часу адсорбції $\tau = f(H)$ при $H_0 \leq H \leq H_A$ виражають прямою лінією, тангенс кута нахилу якої становить k (рисунок 7). Відповідно час вбирної дії шару адсорбенту становить:

$$\tau = \tau_0 + k(H - H_0), \quad (11)$$

де τ_0 - витрати часу захисної дії шару, с.

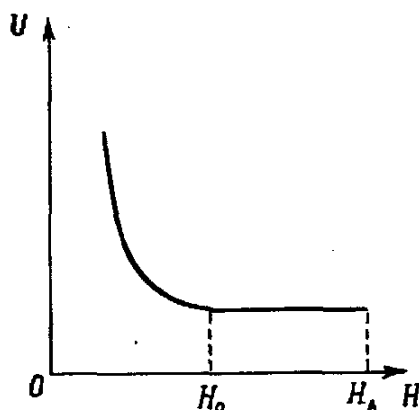


Рисунок 7. Залежність швидкості руху фронту адсорбції від висоти шару адсорбенту

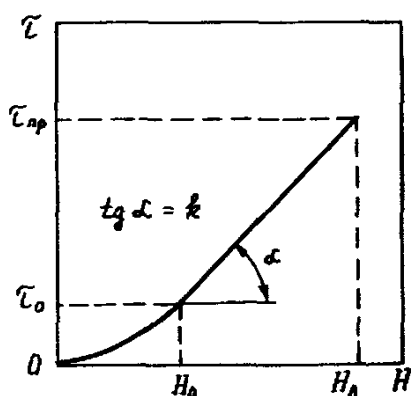


Рисунок 8. Залежність часу адсорбції від висоти шару адсорбенту

Уперше рівняння (11) отримав російський учений М. О. Шилов. Величини τ_0 , k і H_0 , які входять у рівняння Шилова (11), визначають дослідним шляхом.

Якщо задано час адсорбції, то необхідну висоту шару адсорбенту визначають за залежністю:

$$H = H_0 + \frac{(\tau - \tau_0)}{k}, \quad (12)$$

а площа перерізу контактної частини адсорбера в цьому разі становитиме $S = G / (w\rho_s)$.

Розрахунок адсорберів з щільним рухомим шаром адсорбенту. Приведену швидкість газу беруть трохи меншою від швидкості початку псевдозрідження. Витрату адсорбенту й висоту контактної частини адсорбера знаходять з рівняння матеріального балансу та основного рівняння масопередачі. Висоту зон допоміжних операцій визначають залежно від їхньої тривалості й швидкості руху шару адсорбенту.

Приведену швидкість газу обчислюють за умови значення порозності шару $\epsilon = 0,50 - 0,65$. Мінімальну масову витрату адсорбенту отримують з рівняння матеріального балансу:

$$L_{min} (\bar{X}_{\bar{Y}_n}^* - \bar{X}_n) = G(\bar{Y}_n - \bar{Y}_\kappa);$$

$$L_{min} = \frac{G(\bar{Y}_n - \bar{Y}_\kappa)}{(\bar{X}_{\bar{Y}_n}^* - \bar{X}_n)}, \quad (13)$$

де $\bar{X}_{\bar{Y}_n}^*$ - відносна масова частка вбіраної речовини в адсорбенті, рівноважна з газом складу \bar{Y}_n .

Дійсна витрата адсорбенту становить: $L = (1,1 - 1,3)L_{min}$.

Висоту шару адсорбенту в односекційному апараті визначають з основного рівняння масопередачі, вважаючи, що рух адсорбенту відповідає моделі ідеального змішування, а рух об'ємної фази - моделі ідеального витиснення.

Лекція 5. Абсорбція. Основні поняття та визначення. Рівновага при абсорбції. Швидкість абсорбції. Розрахунки абсорберів.

Загальні положення

Абсорбцією (лат. absorptio, від absorbeo - поглинаю) називають процес вбирання газів або парів з газових (парогазових) сумішей рідким вбирачем – абсорбентом.

Речовина, що знаходиться в газовій чи паровій фазі (газ, пара) називається абсорбтивом, а увібрана абсорбентом – абсорбатом.

Розрізняють фізичну й хімічну абсорбцію. При фізичній абсорбції (або просто абсорбції) абсорбат хімічно не взаємодіє з абсорбентом, а при хімічній (хемосорбції) – утворюється хімічна сполука абсорбату з абсорбентом або відбувається дисоціація чи асоціація молекул абсорбату в абсорбенті.

Абсорбція зазвичай оборотна. На цій властивості абсорбційних процесів ґрунтується виділення увібраного газу (або пари) з розчину – десорбція. Послідовне кількарразове використання абсорбції й десорбції дає можливість багаторазово використовувати вбирач і виділяти увібраний газ у чистому виді. Часто десорбцію проводять не обов'язково, оскільки одержаний у результаті абсорбції розчин є кінцевим продуктом.

У промисловості абсорбцію застосовують для:

1) очищення газів, які викидаються в атмосферу, а також технологічних газів від шкідливих домішок (наприклад, очищення топкових газів від SO_2 , очищення коксового й нафтового газів від H_2S , азотоводневої суміші для синтезу аміаку від CO_2 , CO та ін.); у цьому разі увібрані абсорбентом з газових сумішей компоненти потім найчастіше використовують, тому їх виділяють десорбцією;

2) одержання готового продукту (наприклад, абсорбція SO_3 у виробництві сірчаної кислоти, абсорбція HCl з отриманням соляної кислоти тощо); при цьому абсорбцію виконують без десорбції;

3) виділення цільових компонентів з газових сумішей (наприклад, абсорбція бензолу з коксового газу, абсорбція ацетилену з газів крекінгу або пролізу природного газу тощо); абсорбцію в цьому разі виконують у сполученні з десорбцією;

4) осушування газів.

Апарати, у яких відбувається абсорбція, називаються абсорберами (десорбцію найчастіше також здійснюють в абсорберах, проте іноді застосовують спеціальні апарати - десорбери).

Рівновага в системах рідина - газ

Під час взаємодії газової суміші з рідиною утворюється система, яка складається щонайменше з трьох компонентів (одна розподілювана та дві розподілювальні речовини) і двох фаз - рідкої й газової. Така система за правилом фаз має три ступеня вільності: $C = K - \Phi + N = 3 - 2 + 2 = 3$.

Для такого випадку масообміну змінними є температура, тиск і концентрації розподілюваної речовини в газовій і рідкій фазах. Тому у стані рівноваги за умови сталих температури й загального тиску залежність між концентраціями розподілюваної речовини в газовій і рідкій фазах речовини буде однозначною. Цю залежність описують законом Генрі:

$$p^* = Ex; \quad x^* = p/E, \quad (1)$$

де p^* - парціальний тиск вбраного газу, який знаходиться в рівновазі з розчином, склад якого x ; x^* - молярна частка увібраного газу в розчині, рівноважному з газовою фазою, у якій парціальний тиск вбраного газу становить p .

Чим більша розчинність газу в абсорбенті, тим менша витрата останнього, тому під час вибору абсорбенту розчинність у ньому вбраного газу необхідно розглядати як одну з найважливіших його властивостей (поряд із вартістю, токсичністю, хімічною активністю, пожежо- і вибухобезпечністю тощо).

Константа Генрі E не залежить від загального тиску в системі, але залежить від температури, а також від природи абсорбенту та вбираного газу (зі збільшенням температури E зростає і відповідно зменшується розчинність газу в рідині (рисунок 1).

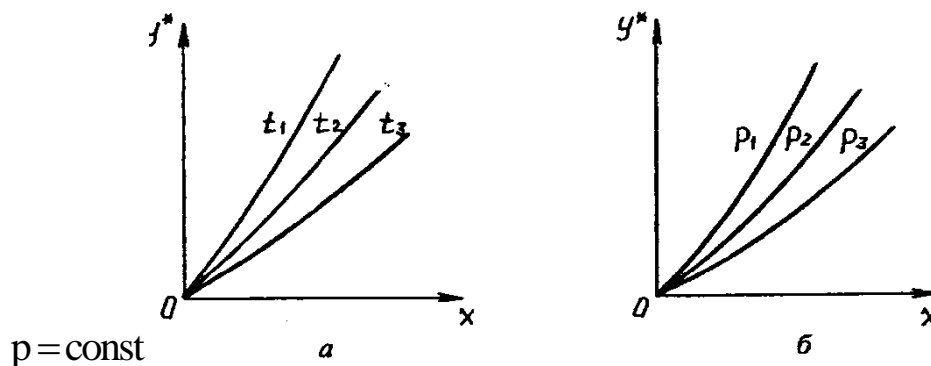


Рисунок 1. Діаграма фазової рівноваги газ-рідина: а – при ($t_1 > t_2 > t_3$ і відповідно $E_1 > E_2 > E_3$); б - при $t = \text{const}$ ($p_1 < p_2 < p_3$)

Закон Генрі можна записати також і у вигляді :

$$y^* = m^* x, \quad (2)$$

де $m^* = E/P$ - коефіцієнт розподілу або константа фазової рівноваги.

Якщо виразити склад фаз у відносних молярних частках, закон Генрі видозмінюється й рівняння (2) набуває вигляду:

$$Y^* = \frac{m^* X}{1 + (1 - m^*) X}, \quad (3)$$

тобто лінія рівноваги $Y^* = f(X)$ є кривою. Для дуже розведених розчинів, тобто при низьких концентраціях газу в рідині, можна вважати, що $(1 - m^*) X = 0$, і тоді графічно закон Генрі зображуватиметься прямою лінією:

$$Y^* = m^* X. \quad (4)$$

Для систем, які не підлягають закону Генрі, коефіцієнт розподілу m^* є змінною величиною, і лінія рівноваги є кривою, яку будують за дослідними даними.

Якщо абсорбент має значну леткість, то його пара насичує газову фазу. У цьому разі відносна молярна частка абсорбтиву становить:

$$Y = y / (1 - y - y_{аб}), \quad (5)$$

де $y_{аб}$ - молярна частка абсорбенту в газовій фазі.

Матеріальний баланс абсорбції

Матеріальний баланс за розподілюваною речовиною виражається рівнянням:

$$G(Y_n - Y_k) = L(X_k - X_n), \quad (6)$$

де G - молярна витрата інертного газу, кмоль/с; Y_n, Y_k - початкова й кінцева відносні молярні частки абсорбтиву в газовій суміші, (кмоль абсорбтиву)/(кмоль інертного газу); L - молярна витрата абсорбенту, кмоль/с; X_n, X_k - початкова й кінцева відносні молярні частки абсорбату в абсорбенті, (кмоль абсорбату)/(кмоль абсорбенту).

Зазвичай з рівняння (6) визначають загальну витрату абсорбенту або його питому витрату l :

$$L = \frac{G(Y_n - Y_k)}{(X_k - X_n)};$$
$$l = \frac{L}{G} = \frac{(Y_n - Y_k)}{(X_k - X_n)}. \quad (7)$$

Тоді рівняння матеріального балансу можна записати таким чином:

$$(Y_n - Y_k) = l(X_k - X_n). \quad (8)$$

Рівняння (8) визначає залежність між складом газу й рідини для всього апарата. Отже, робоча лінія абсорбції є прямою лінією з кутом нахилу, тангенс

якого дорівнює $l = \frac{L}{G} = m$

Найчастіше під час проектування абсорбера вихідними даними є витрата інертного газу G (або газової суміші) і концентрації Y_n , Y_k і X_n . Отже, змінними в рівнянні (6) є витрата абсорбенту L і кінцева концентрація абсорбату X_k , від яких залежить положення робочої лінії й величина рушійної сили процесу.

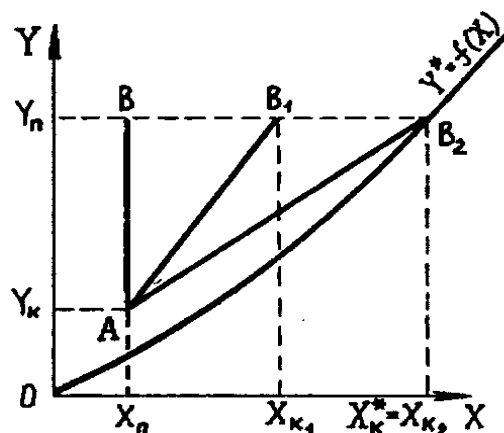


Рисунок 2. До визначення питомої втрати абсорбенту.

Розглянемо безперервну протитечійну абсорбцію (рисунок 2). Через точку A з координатами $(Y_k; X_n)$ згідно з рівнянням (6) проведено робочі лінії AB , AB_1 , AB_2 , які відповідають різним концентраціям X_k або різним питомим витратам абсорбенту l_1 . Оскільки концентрацію Y_n задано, то точки B , B_1 , B_2 будуть лежати на одній горизонтальній прямій $Y = Y_n$.

Рушійна сила процесу для будь-якого значення X і вибраної величини l буде виражатися різницею ординат $Y - Y^*$. Величина середньої рушійної сили ΔY_m буде тим більшою, чим крутіший нахил робочої лінії i , отже, чим більша втрата абсорбенту. Якщо робоча лінія збігається з вертикаллю, то ΔY_m матиме максимальне значення й розміри апарата будуть мінімальними. Питома витрата абсорбенту в цьому разі буде нескінченно великою:

$$l = \frac{(Y_n - Y_k)}{(X_k - X_n)} = \frac{(Y_n - Y_k)}{0} = \infty.$$

Якщо ж робоча лінія AB_2 дотикається до лінії рівноваги, то питома витрата абсорбенту мінімальна, але рушійна сила в точці дотику B_2 дорівнює нулю, що відповідає максимальним розмірам апарата.

На практиці в масообмінних апаратах рівновага між фазами не досягається, тому завжди $X_k < X_k^*$ (тут X_k^* - відносна молярна частка абсорбату в рідині, яка знаходиться в рівновазі з вихідним газом). Тому величина l має бути більшою, ніж мінімальне значення l_{\min} :

$$l_{\min} = \frac{(Y_n - Y_k)}{(X_k^* - X_n)} \quad (9)$$

Вибираючи робоче значення питомої витрати абсорбенту l , необхідно враховувати вартість абсорбенту, капітальні витрати на виготовлення абсорбера й поточні витрати на його експлуатацію.

Величина $A = L/(Gm^*) = m/m^*$ - фактор процесу масопередачі, або в цьому разі так званий абсорбційний фактор – дорівнює відношенню кутів нахилу робочої й рівноважної ліній, які виражають залежність відповідно реальної й рівноважної концентрацій розподілюваного компонента в газовій фазі від його концентрації в рідині. Параметр A одночасно характеризує надлишок кількості абсорбенту порівняно з мінімально необхідним для проведення заданого процесу абсорбції.

Тепловий баланс абсорбції

Для більшості систем при розчиненні абсорбату в рідині температура системи підвищується внаслідок виділення теплоти розчинення, тобто відбувається неізотермічна абсорбція. В інженерних розрахунках вважають, що вся теплота витрачається на нагрівання рідини (тобто нехтують нагріванням газу).

При ізотермічній абсорбції й температурі t_n вибирача, що надходить в апарат, лінію рівноваги зображають кривою OAD (рисунок 3). Якщо ж

температура абсорбенту протягом абсорбції підвищується, то лінію рівноваги ОАС буде розташовано вище, ніж ОАД.

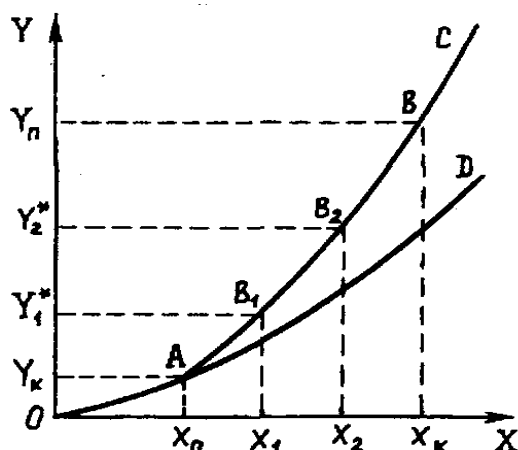


Рисунок 3. Криві рівноваги при ізотермічній (OAD) і неізотермічній (OAS) абсорбції

Для будь-якого перерізу абсорбера з поточними концентраціями X і Y і його верхньої частини теплота, що виділилася під час абсорбції, становить:

$$Q_{аб} = q_{аб}L(X - X_n), \quad (10)$$

де $q_{аб}$ - диференційна молярна теплота розчинення газу (диференційна теплота абсорбції), Дж/моль.

З другого боку, вся теплота витрачається на нагрівання абсорбенту:

$$Q_{аб} = Lc(t - t_n), \quad (11)$$

де c - питома молярна теплоємність абсорбенту, Дж/(моль·К); t - температура абсорбенту в даному перерізі апарата.

Тоді температура t абсорбенту в перерізі абсорбера становитиме:

$$t = t_n + \frac{q_{аб}}{c}(X - X_n). \quad (12)$$

За допомогою рівняння (12), задаючись рядом значень X_1 , в інтервалі [X_n , X_k], визначають температури t_i , у довідниках знаходять відповідні значення Y_i^* і будують лінію рівноваги (по точках O_1 , O_2 і т.д. (див. рисунок 3).

Кінетика абсорбції

Стосовно до абсорбції основне рівняння масопередачі має традиційний вигляд:

$$M = K_y \Delta y_T F; \quad M = K_x \Delta x_T F.$$

Коефіцієнти масопередачі K_y і K_x визначають:

$$K_y = \frac{1}{1/\beta_r + t^*/\beta_p}; \quad K_x = \frac{1}{1/(m^* \beta_r) + 1/\beta_p}, \quad (13)$$

де β_r - коефіцієнт масовіддачі від потоку газу до поверхні контакту фаз; β_p - коефіцієнт масовіддачі від поверхні контакту фаз до потоку абсорбенту.

Для легкорозчинних газів величина t^* незначна, тому дифузійний опір процесу масопередачі зосереджений у газовій фазі. Тоді $1/\beta_r \gg t^*/\beta_p$ і можна вважати, що $K_y \approx \beta_r$. Для погано розчинних газів можна знехтувати опором у газовій фазі, тому що в цьому разі значення t^* і β_r великі. Тоді $1/\beta_p \gg 1/(m^* \beta_r)$ і можна вважати, що $K_x \approx \beta_p$.

Для процесу абсорбції в рівнянні масопередачі молярні частки розподілюваного компонента в газовій фазі можна замінити парціальними тисками цього компонента:

$$M = K_p \Delta p_T F, \quad (14)$$

де Δp_T - середня рушійна сила, Па; K_p - коефіцієнт масопередачі, віднесений до одиниці рушійної сили, вираженої через парціальні тиски абсорбтиву.

Якщо лінія рівноваги є прямою, то середня рушійна сила процесу становить:

$$\Delta p_m = \frac{\Delta p_{\bar{c}} - \Delta p_m}{\ln \left(\frac{\Delta p_{\bar{c}}}{\Delta p_m} \right)}, \quad (15)$$

$\Delta p_{\sigma} = \max\{p_n - p_n^*; p_k - p_k^*\}$ і $\Delta p_m = \min\{p_n - p_n^*; p_k - p_k^*\}$ - рушійні сили на кінцях масообмінного апарата; p_n і p_k - парціальні тиски абсорбтиву на вході в апарат і на виході з нього; p_n^* і p_k^* - рівноважні парціальні тиски абсорбтиву на вході в апарат і на виході з нього.

Якщо парціальні тиски виражено в частках загального тиску P , то коефіцієнти масопередачі K_p і K_y чисельно дорівнюють один одному, а якщо парціальні тиски виражені в одиницях тиску, то $K_p = P \cdot K_y$.

При хемосорбції швидкість процесу абсорбції визначають не лише інтенсивністю масопереносу, а й швидкістю хімічної реакції. Якщо реакція відбувається в рідкій фазі, то частина абсорбату зазвичай переходить у зв'язаний стан, і при цьому концентрація вільного абсорбату в рідині знижується (тобто роз-поділюваного компонента, увібраного абсорбентом, але хімічно не зв'язаного з ним), що сприяє прискоренню процесу абсорбції порівняно з абсорбцією без хімічної взаємодії фаз. Загалом швидкість хемосорбції залежить як від швидкості хімічної реакції, так і від швидкості масопереносу між фазами.

Розрахунок абсорберів

Вибравши конструкцію абсорбера, його розраховують. Зазвичай вихідними даними при цьому є втрата газу, вихідна й кінцева концентрація абсорбтиву й вихідна концентрація абсорбату. Основні розрахункові величини — витрата абсорбенту, діаметр і висота контактної частини абсорбера, а також її гідравлічний опір.

Методики розрахувати основних типів абсорберів - насадкового й тарілчастого – розглянуто в минулій лекції.

Слід звернути увагу на те, що значну кількість абсорберів з незначними змінами можна використати, проводячи інші масообмінні процеси, передусім ректифікацію й рідинну екстракцію.

Лекція 6-7. Кристалізація. Рівновага при кристалізації. Способи кристалізації.

Загальні положення

Кристалізація - це процес утворення твердої фази з розчинів і розплавів, а також з газів і парів (здебільшого вважають, що при кристалізації тверда фаза утворюється у вигляді кристалів, хоча іноді утворена тверда фаза має не кристалічну, а аморфну структуру).

Кристалізацію широко застосовують, щоб виділити тверду фазу з розчинів і розплавів, розділити суміші під час одноразової або багаторазової часткової кристалізації, глибоко очистити речовини від домішок тощо.

Одержання значної кількості кристалів у промисловості (на відміну від вирощування окремого кристалу - монокристалу) називається масовою кристалізацією, у результаті якої одержують сипкий продукт – кристали різного розміру.

Процес кристалізації відбувається лише тоді, коли вихідна фаза знаходиться в стані перенасичення. Перенасиченими називають розчини, у яких концентрація розчиненої речовини вища від розчинності цієї речовини. Оскільки перенасичені розчини нестійкі, то з них виділяється надлишкова кількість розчиненої речовини, тобто відбувається процес кристалізації. Досягши стану насичення, тверда фаза перестає виділятися з розчину. Такий насичений розчин називається маточним розчином, або маточником, для відділення якого від утвореної твердої фази використовують відстоювання, фільтрування, центрифугування та ін.

Кристалізація складається з двох основних стадій – утворення зародків кристалів і зростання кристалів, причому ці стадії відбуваються одночасно. Якщо швидкість утворення зародків кристалів більша за швидкість їх зростання, то утворюється велика кількість дрібних кристалів, а в іншому разі - утворюються кристали більших розмірів, але в меншій кількості.

Зародки кристалів утворюються не в усьому об'ємі вихідної фази, а в так званих центрах кристалізації, якими можуть бути різні механічні домішки,

шорсткість стінок апарата тощо. Для прискорення й рівномірного утворення зародків в усьому об'ємі вихідної фази в апарат часто подають запал - дрібні кристали, які й стають зародками.

Найбільшого поширення в промисловості набула кристалізація з розчинів, яка є процесом, протилежним розчиненню. Тому тепловий ефект кристалізації зазвичай дорівнює за величиною й протилежний за знаком тепловому ефекту розчинення (хоча іноді ці величини не збігаються через побічні явища, наприклад через утворення кристалогідратів).

У промисловості використовують два основні методи кристалізації: ізотермічний, при якому перенасичення розчину досягають, видаливши частину розчинника шляхом випарювання при постійній концентрації (температура постійна), та ізогідричний, при якому перенасичення розчину досягають, змінивши його температуру (зазвичай охолодивши; маса розчинника при цьому постійна). Ізогідричну кристалізацію використовують для речовин, розчинність яких суттєво залежить від температури. Також застосовують комбінацію цих двох методів – кристалізація під вакуумом, при якій одночасно відбувається видалення розчинника та зниження температури.

Крім розглянутих методів, у промисловості також використовують висолювання, при якому в розчин вводять добавки, які знижують розчинність цільової речовини. Кристалізацію з хімічною реакцією називають адуктивною; при цьому в розчин додають реагент, який утворює з цільовою речовиною комплексну сполуку (адукт), яку після виділення з розчину піддають термічному розкладанню, в результаті чого цільовий продукт одержують безпосередньо.

Процес кристалізації в промислових умовах має кілька послідовних стадій: підготовку розчину, власне кристалізацію, відділення кристалів від маточного розчину, промивку кристалів та їх сушіння.

Рівновага при кристалізації

Розчинність речовин у рідких розчинниках залежить від їхньої хімічної природи, властивостей розчинника, температури й тиску. Як розчинники в промисловості найчастіше використовують воду, а також ряд органічних сполук (спирти, вуглеводні та ін.).

На рисунку 1, а наведено діаграму станів (фазову діаграму) газ - рідина - тверде тіло однокомпонентної системи. Точка А є потрійною: у ній в рівновазі одночасно знаходяться газ (г), рідина (р) й тверде тіло (т), що відповідає правилу фаз: $C = K + 2 - \Phi = 1 + 2 - 3 = 0$, тобто при зміні будь-якого параметра (температури або тиску) зникає одна або дві фази (г, р, т).

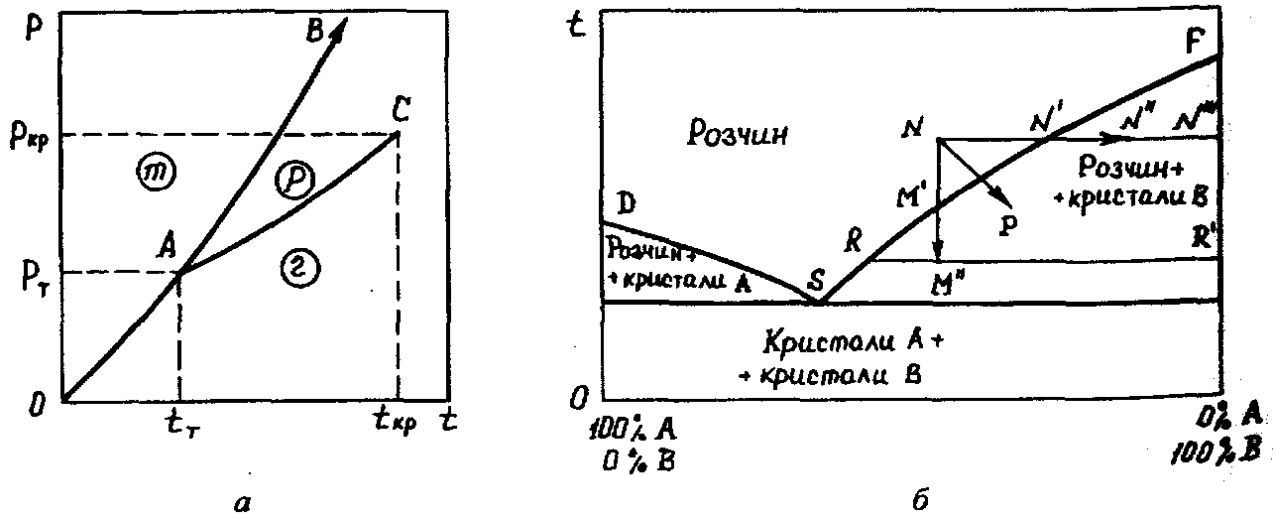


Рисунок 1. Діаграми станів однокомпонентної системи газ (пара) - рідина - тверде тіло (г, р, т) (а) і двокомпонентної системи рідина - тверде тіло (б)

Лінія ОА є кривою сублімації, вона відображає умови переходу твердої фази в парову, минаючи рідкий стан, або навпаки (процес десублімації). Перехід з газової фази у тверду при тиску, вищому за тиск P_T потрійної точки А, але нижчому за тиск P_{cr} критичної точки С, можна здійснити тільки через рідку фазу.

Лінія АС є кривою переходу рідини в газоподібний стан. При температурі, вищій за критичну, зникає відмінність між газом і рідиною. Лінія АВ відображає умови переходу рідини у тверду фазу та не має кінця, а

продовжується нескінченно вгору (це пояснюється тим, що рідка фаза на відміну від кристалічної не має суворо визначеної структури).

На рисунку 1, б показано діаграму станів двокомпонентної системи. Лінія FS відповідає насиченим розчинам речовини В в А, а лінія SD - насиченим розчинам речовини А в В. Точка S є евтектичною точкою системи, у якій розчин знаходиться в рівновазі з двома твердими фазами речовин А і В. У водних системах евтектичну точку називають криогідратною точкою, а евтектичну суміш – криогідратом.

Якщо охолоджувати розчин, який характеризується точкою N (див. рисунок 1, б), то при зменшенні температури до t_M , з розчину почне виділятися тверда фаза речовини В. При подальшому охолодженні до точки M'' тверда фаза буде знаходитися в рівновазі з насиченим розчином складу R, причому маси кристалів $M_{кр}$ і розчину $M_{рз}$ у точці M'' визначаються "правилом важеля":

$$\frac{M_{кр}}{M_{рз}} = \frac{M''R}{M''R'}$$

Якщо розчинник з розчину виділяють випаровуванням (лінія N·N''), у точці N' також починає виділятися тверда фаза, причому в точці N'' відношення маси кристалів $M_{кр}$ до маси вихідного розчину складу N становить

$$\frac{M_{кр}}{M_{рзN}} = \frac{N''N'''}{NN''''}$$

після випаровування, -
$$\frac{M_{кр}}{M_{рзN'}} = \frac{N''N'''}{N''N''''}$$

У разі кристалізації комбінованим способом (при одночасному охолодженні розчину й видаленні частини розчинника) робоча лінія кристалізації характеризується лінією NP.

На рисунку 2 показано залежність концентрації, що відповідає умовам розчинності (крива 1) і перенасичення (крива 2) даної речовини, від температури. Область I відповідає стану розчину до насичення; кристалізація в цій області не відбувається. Лінія 2 поділяє область перенасичених розчинів на

дві частини: область відносно стійких розчинів, або метастабільну область (II) та область нестійких розчинів, або лабільну область (III). У лабільній області III розчини кристалізуються дуже швидко, практично миттєво, а у метастабільній – перенасичені розчини деякий час залишаються без суттєвих змін, відбувається лише збільшення розмірів наявних у розчині кристалів. Межа між областями II і III досить умовна й залежить від розглянутих факторів.

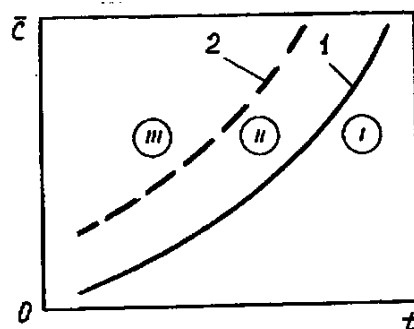


Рисунок 2. Залежність рівноважної концентрації (1) і перенасичення (2) від температури: I - III - область ненасиченого розчину, метастабільна й лабільна

Кристалізацію розчинів, для яких крива рівноваги (див. рисунок 2) різко йде вгору, доцільно проводити їх охолодженням, що дає змогу швидко перевести стан таких розчинів від насичення у сприятливу для кристалізації лабільну область. Якщо розчинність цільової твердої речовини дуже мало залежить від температури, то її кристалізацію доцільніше проводити ізотермічним методом. У проміжному випадку, коли розчинність речовини залежить від температури, але помірно, можна використовувати ізотермічний або ізогідричний методи, або їхнє поєднання.

Кристалізація з розплавів

Кристалізацію з розплавів у хімічній технології застосовують найчастіше з метою розділення сумішей речовин. Порівняно з іншими методами розділення, наприклад ректифікацією та екстракцією, розділення кристалізацією розплавів (іноді цей процес називають також фракційним плавленням) вирізняється низькою енергоємністю, а також дозволяє розділяти азеотропні суміші й суміші і речовин з близькими температурами кипіння.

У розплаві кристали утворюються й ростуть так само, як і в розчині, проте для регулювання швидкості процесу замість перенасичення використовують охолодження.

Під час однократного фракційного плавлення вихідну суміш, що підлягає розділенню, спочатку повільно охолоджують до повної кристалізації. Потім утворену кристалічну масу нагрівають від температури кристалізації до температури фракціонування, після чого одержану суспензію фільтрують. При цьому відділений від фільтрату осад має більший уміст високоплавкого компонента (порівняно з вихідною сумішшю).

Щоб підвищити ефективність процесу, застосовують багатократне фракційне плавлення, при якому одержані фракції (кристалічну фазу і (або) маточний розчин) піддають фракційному плавленню, знову розділяють на фракції, після чого утворені фракції також піддають фракційному плавленню і т. д.

Направлену кристалізацію застосовують, якщо рівноважні склади фаз при переході суміші з одного агрегатного стану до іншого відрізняються між собою. Він ґрунтується на відведенні теплоти від межі поділу фаз, що спричинює направлений рух фронту кристалізації вздовж очищеного зразка. Це забезпечується повільним переміщенням зон (ділянок) нагрівання й охолодження. Цей метод найдоцільніше застосовувати для невеликих кількостей речовин (розділення сумішей з незначним умістом домішок), заздалегідь очищених іншими методами. Для проведення фракційного плавлення застосовують вальцові, стрічкові, барабанні та інші кристалізатори, а також кристалізатори з псевдозрідженим шаром.

Ще одним методом глибокого очищення речовин є зонне плавлення, яке виконують переміщенням вздовж очищеного зразка речовини 1 нагрівача 4, який створює в зразку зону 2 розплаву довжиною l (але, на відміну від направленої кристалізації, зазначене переміщення набагато повільніше: його швидкість - 0,05-0,20 м/год; рисунок 3). По довжині L зразка утворюються дві рухомі міжфазові поверхні. З боку однієї з цих поверхонь матеріал зразка

плавиться, а по другу – кристалізується (зона 3). Під час руху розплавленої зони 2 вздовж зразка внаслідок різної розчинності домішка в розплаві й твердій фазі її вміст у зразку перерозподіляється.

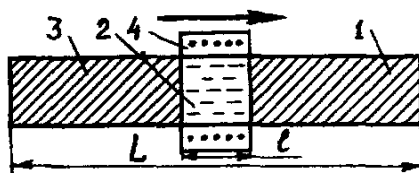


Рисунок 3. Схема зонного плавлення: 1 – вихідний зразок; 2 – зона розплаву; 3 – зона кристалізації після розплавлення; 4 – нагрівач

Якщо коефіцієнт розділення (співвідношення концентрацій у рівноважних кристалічній і рідкій фазах) менший одиниці, то домішка концентрується переважно в розплаві, при цьому її вміст у твердій фазі, що утворюється після проходження розплавленої зони, знижується. Найбільшого ступеню очищення досягають на початковій ділянці зразка, оскільки під час руху зони розплаву домішки поступово накопичуються саме в ній. Багаторазове повторення на даному зразку зонного плавлення приводить до ефективнішого очищення матеріалу зразка від домішок. Для прискорення процесу зонного плавлення іноді вздовж зразка одночасно переміщують декілька нагрівачів. Після досягнення необхідного перерозподілу концентрацій компонентів по довжині зразка, його частину зі значним умістом домішок ("забруднену" частину) видаляють, а залишок переплавляють.

Лекція 8-9. Розрахунки кристалізаторів. Тепловий баланс. Розчинення та екстрагування в системах "тверде тіло-рідина".

Матеріальний і тепловий баланси кристалізації

Матеріальний баланс визначають за потоками й за розчищеною речовиною:

$$G_n = G_T + G_K (+W); \quad (1)$$

$$G_n \bar{y}_n = G'_T + G_K \bar{y}_K, \quad (2)$$

де G_n , G_K - масові витрати відповідно вихідного й кінцевого (маточного) розчинів; G_T , G'_T - масові витрати відповідно кристалічної фази, яка містить розчинник (кристалосольвату або кристалогідрату, якщо розчинник - вода), чи кристалічної фази в перерахунку на розчинену речовину; W - масова витрата розчинника, що видаляється; \bar{y}_n , \bar{y}_K - масова частка речовини, що кристалізується, у вихідному й кінцевому розчинах.

Унаслідок того, що кількість молей кристалічної фази у формі кристалосольвату й без розчинника така сама, то витрата кристалічної фази становить:

$$G'_T = G_T \frac{M_T}{M_{кр}}$$

де M_T і $M_{кр}$ - молекулярна маса відповідно твердої фази без розчинника й кристалосольвату.

Тоді витрата кристалічної фази становитиме:

$$G_T = \frac{G_n(\bar{y}_K - \bar{y}_n) - W\bar{y}_K}{\bar{y}_K - M_T / M_{кр}}. \quad (3)$$

Коли кристалічна фаза не містить розчинника (тобто $M_T / M_{кр} = 1$), і на G_T становить:

$$G_T = \frac{G_n(\bar{y}_K - \bar{y}_n) - W\bar{y}_K}{\bar{y}_K - 1}. \quad (4)$$

У разі ізогідричної кристалізації ($W=0$) рівняння (3) і (4) набувають вигляду:

$$G_T = \frac{G_n(\bar{y}_k - \bar{y}_n)}{\bar{y}_k - M/M_{кр}}; \quad G_T = \frac{G_n(\bar{y}_k - \bar{y}_n)}{\bar{y}_k - 1}.$$

Рівняння теплового балансу кристалізації залежить від методу її проведення.

При ізотермічній кристалізації тепловий баланс має вигляд:

$$G_n c_n t_n + G_n q + Q = G_T c_T t_T + (G_n + G_T - W) c_k t_k + W h_{вп} + Q_{вт}, \quad (5)$$

де c_n , c_k , c_T - питома масова теплоємність відповідно вихідного розчину, кінцевого розчину й кристалів; t_n , t_k - температура відповідно початкового й кінцевого розчинів; q - питома масова теплота кристалізації; Q - прихід теплоти з теплоносієм; $Q_{вт}$ - втрати теплоти; $h_{вп}$ - питома масова ентальпія вторинних парів.

З цього рівняння визначають величину Q .

При ізогідричній кристалізації ($W=0$) тепловий баланс набуває вигляду:

$$G_n c_n t_n + G_T q + G_x c_x t_{xn} = G_T c_T t_T + (G_n + G_T) c_k t_k + G_x c_x t_{xk} + Q_{вт}, \quad (6)$$

де G_x, c_x - масова витрата й питома масова теплоємність холодоагенту відповідно; t_{xn} , t_{xk} - вихідна й кінцева температури холодоагенту відповідно.

З цього рівняння визначають витрату холодоагенту.

Кінетика кристалізації

Процес кристалізації, як вже було сказано, складається з двох послідовних (для даного кристалу) стадій: утворення зародка та зростання кристалу.

Зародки кристалів утворюються в перенасичених розчинах. Різниця між концентрацією розчину, при якій починають утворюватися зародки, і концентрацією насиченого розчину називається ступенем перенасичення.

Швидкість зростання кристалів залежить від інтенсивності зовнішнього масообміну й швидкості включення молекул розчиненої речовини в кристалічну решітку. При цьому можливі три варіанти проходження процесу:

1. швидкість приросту маси кристалів значна; у цьому разі швидкість кристалізації гальмується швидкістю підведення розчиненої речовини до поверхні кристалу:

$$\frac{dM}{Fd\tau} = \beta_{cf}(\bar{c} - \bar{c}_{mn}). \quad (7)$$

де M - маса кристалічної фази; β_{cf} - коефіцієнт масовіддачі в суцільній (рідкій) фазі; \bar{c} , \bar{c}_{mn} - відповідно масові концентрації речовини в об'ємі розчину й біля поверхні кристалу;

2. швидкість підведення розчиненої речовини до поверхні кристалу значна; у цьому разі швидкість кристалізації гальмується швидкістю приросту маси кристалів:

$$\frac{dM}{Fd\tau} = \beta_T(\bar{c}_{mn} - \bar{c}^*). \quad (8)$$

де β_T - коефіцієнт масовіддачі в дисперсній (твердій) фазі; \bar{c}^* - масова концентрація насичення;

3. швидкість кристалізації визначається як швидкістю підведення розчиненої речовини до поверхні кристалу, так і швидкістю приросту маси кристалів;

$$\frac{dM}{Fd\tau} = \frac{\bar{c} - \bar{c}^*}{1/\beta_{cf} + 1/\beta_T} = K(\bar{c} - \bar{c}^*), \quad (9)$$

де K - коефіцієнт масопередачі.

Так, наприклад, для першого варіанта проходження кристалізації її швидкість збільшується при збільшенні швидкості потоку суцільної фази та зниженні в'язкості (тобто при збільшенні значень критеріїв Re і Pr').

Співвідношення швидкості утворення зародків та зростання кристалів визначає кінцевий розмір кристалів. Підвищення температури кристалізації, швидкості перемішування і ступеня перенасичення зменшує розмір

одержуваних кристалів, оскільки швидкість утворення зародків кристалів перевищує швидкість збільшення маси кристалів.

Швидке охолодження розчину й мала молекулярна маса розчиненої речовини також сприяють одержанню дрібніших кристалів. Чим дрібніші одержані кристали, тим менше вони містять домішок. Недоліком дрібнокристалічного продукту є складність його відділення від розчину.

Розчинення та екстракція в системі тверде тіло-рідина

Розчинення — це процес переходу речовини в розчин з поверхні твердого тіла.

Зазвичай розчинення виконують, щоб розділити систему, яка складається з розчинних та інертних твердих матеріалів. При цьому припускають, що інертні матеріали не впливають на кінетику розчинення.

При звичайному фізичному розчиненні вихідну тверду речовину можна знову одержати з розчину, наприклад кристалізацією. Фізичне розчинення може протікати по дифузійному, конвективному чи змішаному механізму. Хімічне розчинення являє собою гетерогенну хімічну реакцію, продукти якої розчиняються в рідкому розчиннику. Повернення до вихідної твердої речовини звичайними фізичними методами в цьому разі неможливе. При цьому розрізняють хімічне розчинення без утворення нової фази (продукти реакції розчиняються в рідині) і з утворенням нової фази (найчастіше твердої або газоподібної).

Екстракцією в системі тверде тіло-рідина називається процес видобування одного або кількох компонентів з твердого матеріалу шляхом вибірного розчинення в рідині (екстрагенті). При цьому тверді частинки, що контактують з рідким розчинником, складаються з двох або більше розчинних та інертних твердих фаз. Видобування компонентів, які знаходяться в порах твердого тіла у вигляді розчиненої речовини, називається екстракцією розчиненої речовини, а видобування компонентів, які знаходяться в порах твердого тіла у вигляді твердої фази – екстракцією твердої речовини.

У разі екстракції розчиненої речовини тверде тіло містить у своєму пористому об'ємі розчин розподілюваного (цільового) компонента, який при взаємодії з екстрагентом дифундує крізь пористу структуру твердого тіла в основну масу рідини.

У безперервному процесі екстракції розчиненої речовини беруть участь два потоки, які містять щонайменше три компоненти: перший потік – нерозчинна речовина L , у порах якої знаходиться екстрагована (розподілювана) речовина M і екстрагент G , і другий потік – розчин екстрагованої речовини M в екстрагенті G .

Для трикомпонентної системи зв'язок між її складом, як і для рідинної екстракції, зручно подавати на трикутній діаграмі.

У разі екстракції твердої речовини тверді пористі тіла містять розподілюваний компонент у твердому вигляді. Під час екстракції об'єм твердого тіла, який містить розподілювану речовину, весь час зменшується, а об'єм, звільнений від неї, містить цю речовину в розчиненому вигляді. З часом останній об'єм збільшується (рисунок 1).

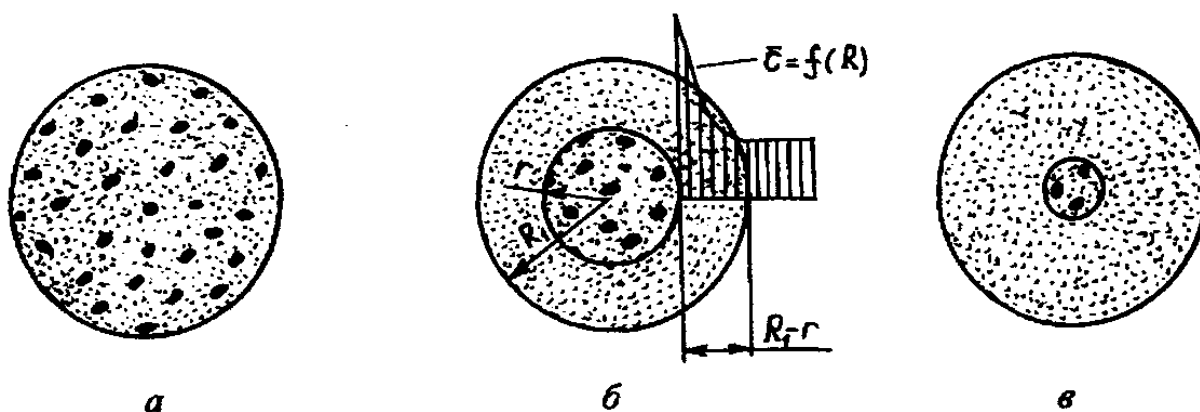


Рисунок 1. Зміна структури (а-в) у пористій частинці під час екстракції твердої речовини

У зв'язку з тим, що під час екстракції перенесення речовини до поверхні твердого тіла відбувається за допомогою молекулярної дифузії в нерухомій

рідині, яка заповнює пористий об'єм, екстракція є менш ефективним процесом порівняно з розчиненням.

Незважаючи на те, що зменшення розмірів частинок твердого пористого тіла – найпростіший спосіб інтенсифікації екстракції, воно не завжди виправдане. Так, попереднє подрібнення пористого тіла зазвичай потребує значних витрат енергії перед екстракцією, а щоб після екстракції розділити екстракт і дрібні тверді частинки, треба подолати певні труднощі при реалізації фільтрування або відстоювання. Щоб визначити розмір частинок пористого тіла, які надходять на екстракцію, доцільно провести техніко-економічне обґрунтування.

У хімічній технології застосовують такі основні способи екстракції й розчинення: періодичний процес, прямотечійний і протитечійний процеси, а також процес у нерухомому шарі. Ці процеси відбуваються в екстракторах і апаратах-розчинниках.

Періодичний процес відбувається в апаратах з механічним або барботажем перемішуванням. Барботаже перемішування дозволяє, якщо треба, використовувати перемішуючий агент (повітря) як окислювач.

Прямотечійний і протитечійний процеси зазвичай відбуваються в каскаді послідовно сполучених апаратів з механічними перемішуючими пристроями, через які пульпа рухається самопливом. Якщо у каскаді від трьох до шести апаратів, можна досягти досить високого ступеня видобування розподіленої речовини.

Процес у нерухомому шарі полягає у фільтруванні екстрагента крізь шар кускового пористого матеріалу. Цей спосіб вирізняється простотою апаратурного оформлення, проте він є найповільнішим серед усіх способів екстракції й розчинення.

У процесах екстракції кінцевий розчин треба відділити від твердого нерозчинного залишку (шламу), який з цією метою промивають. Цей залишок промивають на фільтрі.