

ЛЕКЦІЯ 2 ХЕМОСОРБЦІЯ

Основне рівняння масопередачі

Його можна сформулювати виходячи із загальних кінетичних закономірностей хіміко-технологічних процесів: Швидкість будь-якого процесу прямо пропорційна рушійній силі і обернено пропорційна опорі.

Якщо кількість речовини, що пройшла з однієї фази в іншу dM , а поверхня фазового контакту – dF і час контакту – $d\tau$, то швидкість переходу

виразиться так: $\frac{dM}{dFd\tau}$

і загальний вираз закону масопередачі буде:

$$\frac{dM}{dFd\tau} = \frac{\Delta}{R},$$

де Δ – рушійна сила, а R – опір масопередачі.

За аналогією з електрпередачею, замість опору можна взяти еквівалент провідності – коефіцієнт швидкості $K = \frac{I}{R}$ або як його звичайно називають – коефіцієнт масопередачі. У цьому випадку попереднє рівняння прийме вигляд:

$$\frac{dM}{dFd\tau} = K \cdot \Delta, \quad (18)$$

Для процесу, який є сталим, інтегруючи по всій поверхні масообміну, отримаємо:

$$\boxed{M = K \Delta F \tau, \text{ кг}} \quad (19)$$

Зазвичай цей вираз записується у більш конкретній формі, коли маса M віднесена до одиниці часу:

$$M = K\Delta F, \text{ кг/с} \quad (20)$$

На практиці замість „секунди” вживають „годину”. Тоді:

$$M = K\Delta F, \text{ кг/год} \quad (20a)$$

Це рівняння зветься основним рівнянням масопередачі.

Якщо врахувати, що масопередача проходить у двох фазах – газовій та плинній, основне рівняння масопередачі може бути виражене через одиниці виміру обох фаз, тобто:

$$M = K_y \Delta y F = K_x \Delta x F, \quad (21)$$

де

K_y, K_x – коефіцієнти масопередачі для газової та плинної фаз, відповідно;

$\Delta x, \Delta y$ – рушійна сила для обох фаз.

Рівняння (20a) отримано свою назву „основне” через те, що воно є основним при розрахунках процесу масопередачі.

Стосовно абсорбції в цілому і очистки газів зокрема, кількість речовини M , яку необхідно передати з газової фази у плинну, розраховують за допомогою рівнянь матеріального балансу:

$$M = Q(\bar{C}_n - \bar{C}_k) = L(\bar{C}'_k - \bar{C}'_n), \quad (22)$$

де

Q – витрата газу, м³/год;

\bar{C}_n, \bar{C}_k – початкова та кінцева концентрації компонента, що вилучається, у газовій фазі, кг/м³;

L – витрата рідини, м³/год;

\bar{C}'_k, \bar{C}'_n – кінцева та початкова концентрації компонента у рідині, кг/м³.

Рівняння (22) демонструє закон збереження маси оскільки зменшення вмісту речовини у газі і збільшення її у рідині – однакове.

Розрахунки можна вести, виходячи із змін кількості речовини у газовій фазі або у плинній, проте, у більшості випадків віддають перевагу газовій фазі, що простіше.

В цілому розрахунок зводиться до визначення рушійної сили та коефіцієнта масопередачі, що дозволяє знайти потрібну величину масообмінної поверхні.

При відомій поверхні масообміну, розрахована рушійна сила дає можливість визначити потрібне значення коефіцієнта масопередачі.

1.5.1 Рушійна сила масопередачі

Як було сказано раніш, при рівновазі за одиницю часу через поверхню контакту із фази G у фазу L переходить m часток речовини, що розподіляється. Така ж кількість часток переходить за цей же час із фази L у фазу G. Тобто m є рівноважною кількістю часток.

Якщо кількість часток речовини у фазі G збільшиться на величину n , то рівновага порушиться і речовина почне переміщатися з фази G у фазу L. Швидкість цього переміщення буде визначатися не загальним $m+n$ числом часток речовини, що знаходиться у фазі G, а числом n , надмірним відносно m , тобто рівноважного числа, оскільки воно повернеться у фазу G. Таким чином $\Delta = m+n-m = n$.

Оскільки *концентрація* пропорційна *кількості часток*, то можна визначити, що рушійна сила масопередачі дорівнює різниці між *фактичною* концентрацією речовини, яка розподіляється, у *даній* фазі $(m+n)$ та *рівноважною* концентрацією.

На практиці фактичну концентрацію називають робочою.

Звідси, рушійна сила визначається різницею між робочою концентрацією та рівноважною або рівноважною та робочою, в залежності від того, яка з них більша.

Таким чином, рушійна сила масообмінних процесів визначається ступенем відхиленням від стану рівноваги.

Вочевидь, що рушійну силу можна виразити або через концентрацію речовини, яка розподіляється, у фазі G, тобто через „у”, або через її концентрацію у фазі L, тобто через „х”.

Сказане можна зобразити графічно (рис.)

Підсумовуючи попереднє відносно цієї *локальної* рушійної сили, можна записати:

$$\Delta y = y - y_p \quad (23) \quad \Delta x = x_p - x \quad (23a)$$

З рівності (23) видно, що рушійна сила тим більша, чим більша робоча концентрація „у” та чим менша рівноважна концентрація „у_р” у газовій фазі.

В цей же час, робоча концентрація „у” у кожному *конкретному* випадку є об’єктивно незмінною, оскільки умовлена технологічним процесом, який супроводжується емісією даної речовини.

А от рівноважна концентрація „у_р” залежить від ряду факторів.

Як уже відомо, $y_p = m \cdot x = \frac{E}{P} x$, звідки видно, що вона збільшується зі збільшенням коефіцієнта Генрі „Е” і зменшується зі збільшенням загального тиску „П” у системі.

Якщо врахувати, що коефіцієнт „Е” збільшується з підвищенням температури, про що говорилося раніше, то з цього випливає, *що підвищення температури збільшує рівноважну концентрацію.*

В свою чергу, збільшення „у_р” понижує рушійну силу процесу масопередачі.

З цієї причини процеси абсорбції ведуть при якомога нижчій температурі зрошуючої рідини.

В деяких випадках процес проводять під підвищеним, а то й високим тиском, що суттєво збільшує рушійну силу.

1.5.2 Принципи розрахунку коефіцієнта масопередачі

Вельми суттєвим у розрахунках процесів масопередачі є визначення величини коефіцієнта масопередачі – останньої ланки основного рівняння. Навіть знання решти складових дає лише його абсолютну величину, яку повинен мати коефіцієнт масопередачі для того, щоб міг здійснитися перехід даної кількості речовини з газової фази у плинну. Але цю величину треба якимось чином забезпечити.

Відносно можливості розрахунку коефіцієнта масопередачі є дві протилежні позиції. Одні вчені вважають такий розрахунок неможливим, через відсутність фіксованої поверхні масопередачі, як це має місце при теплопередачі і коефіцієнт масопередачі слід визначити лише емпірично. Інші вважають, що хоч поверхня масообміну і рухома, але вона об'єктивно існує і тому правомірним є розрахунок коефіцієнта масопередачі.

Як побачимо подалі, така точка зору дуже плідна, оскільки дозволяє, хоч з деяким ймовірним відхиленням, заздалегідь виявити умови, які є одними з визначальних процесів масопередачі.

Першим кроком в алгоритмі розрахунку коефіцієнту масопередачі є його заміна коефіцієнтами масовіддачі β .

Виразення коефіцієнта масопередачі через коефіцієнт масовіддачі

Розглянемо процес переходу речовини із фази G у фазу L з урахуванням уявлень про масовіддачу та коефіцієнт β і за умови лінійної залежності між робочими та рівноважними концентраціями.

Але цього приймемо, що закон Шукарева справедливий і для газової фази, що передає речовину, яка рухається з *ядра потоку до межі* розподілу фаз.

В цьому випадку її кількість, що підійшла до елемента поверхні розподілу dF може бути визначена рівнянням, аналогічним рівнянню Шукарева:

$$dM = \beta_y (y - y_z) dF, \quad (24)$$

де

y – концентрація речовини в ядрі газової фази;

y_2 – концентрація речовини на розподілі фаз;

β_y – коефіцієнт масовіддачі газової фази;

$y - y_2$ – різниця концентрацій, тобто – рушійна сила.

Та сама кількість речовини перейде від межі розподілу фаз у ядро приймальної фази, тобто фази L:

$$dM = \beta_x (x_2 - x) dF, \quad (25)$$

де

x_2 – концентрація речовини в фазі L на межі розподілу;

x – концентрація речовини в ядрі фази L;

β_x – коефіцієнт масовіддачі для фази L;

$x_2 - x$ – рушійна сила.

Оскільки за умов рівноважна залежність виражається прямою лінією

$y_p = m \cdot x$, концентрацію „ x ” можна визначити через „ y ”: $x = \frac{y_p}{m}$, а з

аналогічного рівняння – $y_{zp} = m \cdot x_2$ отримаємо відповідно $x_2 = \frac{y_{zp}}{m}$.

Звідси

$$dM = \beta_x (x_2 - x) dF = \beta_x \left(\frac{y_{zp}}{m} - \frac{y_p}{m} \right) dF = \frac{\beta_x}{m} (y_{zp} - y_p) dF \quad (25a)$$

З урахуванням викладеного, рівняння (24) та (25a) переносу речовини перепишемо у наступному вигляді:

$$(24) \quad \frac{dM}{dF} \cdot \frac{1}{\beta_y} = y - y_r \quad \text{та} \quad (25a) \quad \frac{dM}{dF} \cdot \frac{m}{\beta_x} = y_{zp} - y_p$$

Оскільки згідно плівкової теорії на межі розподілу фаз існує рівновага між фазами, то $y_2 = y_{zp}$, тобто вони рівні.

$$\text{Тоді} \quad (25a) \quad \frac{dM}{dF} \cdot \frac{m}{\beta_x} = y_2 - y_p$$

Склавши ліві та праві половини рівняння, отримаємо:

$$\frac{dM}{dF} \cdot \left(\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x} \right) = y - y_z + y_z - y_p = y - y_p = \Delta y$$

Звідки

$$dM = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}} \Delta y dF \quad (26)$$

Порівнюючи це рівняння з основним рівнянням масопередачі для газової фази, (21) $M = K_y \Delta y F$, отримаємо вираз для визначення коефіцієнта масопередачі K_y :

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}} \quad (27)$$

Аналогічним шляхом, якщо виразити концентрації через „x”, відповідно отримаємо:

$$dM = \frac{1}{\frac{1}{m\beta_y} + \frac{1}{\beta_x}} \Delta x dF \quad (26a)$$

Із порівняння його з основним рівнянням для плинної фази, (21a) $M = K_x \Delta x F$ отримаємо вираз для окреслення коефіцієнта масопередачі K_x для плинної фази:

$$K_x = \frac{1}{\frac{1}{m\beta_y} + \frac{1}{\beta_x}} \quad (27a)$$

За умови визначення величин коефіцієнтів масопередачі β_y та β_x отримуємо можливість встановити значення коефіцієнтів масопередачі.

Те, що згідно з законом Шукарева коефіцієнти масопередачі відображають передачу речовини одночасно молекулярною та конвективною дифузиею, свідчить про залежність коефіцієнтів масопередачі від швидкості газової та плинної фаз.

Визначення коефіцієнтів масопередачі за допомогою критеріальних рівнянь

Рівняння масопередачі Щукарева хоч теоретично й описує процес переміщення речовини, проте не дозволяє кількісно визначити величину коефіцієнта масопередачі β з виразу $\beta = \frac{M}{(\bar{C}_2 - \bar{C}_f)F}$, оскільки практично є неможливим заміряти концентрацію речовини на межі розподілу фаз.

З тієї причини коефіцієнт масопередачі визначають за допомогою *критеріальних рівнянь* конвективної дифузії. Їх отримують на основі диференціального рівняння конвективної дифузії

$$(14) \quad D\left(\frac{\partial^2 \bar{C}_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}_y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}_z}{\partial z^2}\right) = W_x \frac{\partial \bar{C}_x}{\partial x} + W_y \frac{\partial \bar{C}_y}{\partial y} + W_z \frac{\partial \bar{C}_z}{\partial z}, \quad \text{яке є її}$$

математичним описом. Для повного математичного виразу процесу масопередачі ці рівняння доповнюють рівнянням, що характеризує умови переносу на межі фази.

Таке рівняння знаходимо наступним способом:

Кількість речовини, що переміщується з фази в фазу можна визначити з рівняння Щукарева (15) $dM = \beta(\bar{C}_2 - \bar{C}_f)dF$. Якщо позначити рушійну силу $\bar{C}_2 - \bar{C}_f = \Delta\bar{C}$, то це рівняння запишемо спрощено: $dM = \beta\Delta\bar{C}dF$.

Як уже було сказано, рівняння Щукарева описує перенос речовини *одночасно* конвективною та молекулярною дифузією. Отже, та сама кількість речовини в пограничній зоні може бути виражена рівнянням *молекулярної* дифузії Фіка (10а): $dM = -D \frac{d\bar{C}}{dx} dF$.

Оскільки обидва ці рівняння описують однієї й тієї ж кількості речовини, то після скорочення отримаємо:

$$\beta\Delta\bar{C} = -D \frac{d\bar{C}}{dx} \quad (28)$$

Це і є рівняння, що характеризує умови масопереносу на „межі” фази.

Для одержання критерію подібності розділимо обидві частини рівняння на його праву частину:

$$\frac{\beta \Delta \bar{C} dx}{D d\bar{C}} = 1$$

У відповідності до методів теорії подібності викреслимо символи диференціювання, різниці (Δ), а на напрямку (x), замінимо на невизначений лінійний розмір (l), і отримаємо:

$$\frac{\beta \Delta \bar{C} dx}{D d\bar{C}} = 1 = \frac{\beta l}{D} = 1 \quad (29)$$

Цей вираз за своєю структурою схожий на тепловий критерій Нуссельта $Nu = \frac{\lambda l}{a}$. Тому знайдений критерій за аналогією назвали *дифузійний критерій Нуссельта*:

$$Nu' = \frac{\beta l}{D} \quad (30)$$

Щоб отримати інший критерій, візьмемо з диференційного рівняння конвективної дифузії (14) елементи, що стосуються лише одного напрямку

$$\left(\frac{\partial \bar{C}_x}{\partial x} W_x + \dots \right) = D \left(\frac{\partial^2 \bar{C}_x}{\partial x^2} + \dots \right)$$

та поділимо обидві частини на праву:

$$\frac{\partial \bar{C}_x W_x \partial x^2}{\partial x D \partial^2 \bar{C}_x} = 1$$

Як і в попередньому випадку, викресливши символи диференціювання (та – порядки диференціювання) та замінивши означений напрям на невизначений отримаємо:

$$\frac{\partial \bar{C}_x}{\partial x D} \frac{\partial x^2}{\partial^2 \bar{C}_x} = \frac{Wl}{D}$$

(31)

З аналогією до теплопереносу цей вираз одержав назву – *дифузійний вираз Пекле*:

$$Pe' = \frac{Wl}{D} \quad (32)$$

Як відомо, коли будь-яке число помножити та розділити на одну і ту ж величину, то його значення не зміниться. За цим принципом розділимо та помножимо критерій Пекле на величину „ ν ”:

$$Pe' = \frac{Wl}{D} \cdot \frac{\nu}{\nu} = \frac{Wl}{\nu} \cdot \frac{\nu}{D} = Re \cdot Pr' \quad (33)$$

У даному випадку ми одержали два критерія: критерій Рейнольдса $Re = \frac{Wl}{\nu}$, що є критерієм *гідродинамічної подібності* та дифузійний критерій

Прандтля $Pr' = \frac{\nu}{D}$, який знаходять лише за фізичними параметрами. Він характеризує *подібність полів фізичних величин*.

Одержані критерії подібності дозволяють знайти *критеріальне рівняння конвективної дифузії*:

$$f(Re, Nu', Pr') = 0 \quad (34)$$

З усіх критеріїв цього рівняння тільки критерій Нуссельта не складається цілком з умов однозначності (β не визначається), тому він є *визначуваним* критерієм. Виходячи з цього, рівняння (34) представимо у вигляді $Nu' = f(Re, Pr')$.

(35)

На практиці, обробляючи експериментальні дані методом аналізу розмірностей, отримують рівняння виду:

$$Nu' = A Re^n (Pr')^m, \quad \text{де}$$

(36)

коефіцієнти A , n , m – числові значення.

Оскільки вони одержані на основі експериментів, то їх величини залежать від конкретних умов експерименту, тобто – апарата та режиму його роботи.

Враховуючи наявність у процесі масопередачі двох фаз, можна записати:

$$Nu'_y = A \cdot Re_y^n \cdot (Pr'_y)^m \cdot i \cdot Nu'_x = B \cdot Re_x^k \cdot (Pr'_x)^i \quad (37)$$

За знайденими з критеріальних рівнянь значенням Nu' можемо визначити величину коефіцієнта масопередачі:

$$\beta_y = \frac{Nu'_y \cdot D_y}{l}; \quad (38)$$

$$\beta_x = \frac{Nu'_x \cdot D_x}{l} \quad (38a)$$

З наведених даних впливає важливе значення критерія Nu' , оскільки він є ланкою, яка зв'язує режими руху часу та рідини в апараті з коефіцієнтом масопередачі, а відтак – з масопередачею в цілому.

Таким чином стає наочною залежність інтенсивності масопередачі від швидкості газу та рідини: чим більша їх швидкість, тим більша величина Nu' , а з нею й значення „ β ”. З його збільшенням, збільшується коефіцієнт масопередачі „ k ”, а від так збільшується кількість речовини, що перейшла з фази в фазу.

Як було викладено раніш, очистку промислових викидних газів від газових компонентів ведуть у переважній більшості випадків з допомогою різних реагентів розчинення у зрошувальній рідині, які вступають в хімічні реакції з компонентом, що вилучається з газової фази, з утворенням *нової хімічної сполуки*.

Такий спосіб очистки дістав назву хемосорбції. Він є надзвичайно ефективним, оскільки багаторазово збільшує її швидкість у порівнянні з методами, що ґрунтуються на фізичній абсорбції.

Відомо, що рушійна сила процесу масопередачі визначається різницею робочої та рівноважної концентрації, тобто $\Delta y = y - y_p$. В свою чергу, рівноважна концентрація прямо залежить від вмісту газового компонента, розчинного у рідині, що видно з рівняння (8) $y_p = m \cdot x$.

З цього випливає, що висока рушійна сила може бути лише у випадку, коли у зрошувальній рідині нема розчиненого газу або його дуже мало. Це означає, що зрошення газу слід проводити весь час свіжою рідиною, що призведе з одної сторони до великої її витрати, а з другої – до дуже складної проблеми утилізації рідини з мізерним вмістом уловленого компонента.

Для збільшення його концентрації, треба застосувати рециркуляцію рідини, але у цьому випадку максимальна рушійна сила буде лише на початку процесу, коли компонента в рідині мало. По мірі розчинення компонента у рідині в ній буде рости його концентрація, а відтак – рівноважна до неї концентрація компонента у газовій фазі. А це неминуче призведе до прогресуючого зменшення рушійної сили та затуханню масопередачі.

Справа принципово зміниться, якщо будемо якимось чином вилучати розчинений газ із рідини, підтримуючи через це його низьку концентрацію у ній. Тоді – теоретично – кількість зрошувальної рідини може залишатися незмінною необмежений час, з усією корисністю, що звідти випливає.

На практиці найбільш просто цього досягають зв'язуючи хімічно речовину, яка вловлюється, з допомогою реагенту, що його розчиняють у зрошувальній рідині.

Як уже говорилось, таку сорбцію називають хемосорбцією.

З наведеного видно, що хемосорбції передуює фізична сорбція, оскільки для того, щоб могла здійснитися реакція, компонент мусить спочатку перейти з газової фази у плинну, розчинитися у ній і тільки тоді вступити у

сполуку з реагентом. З цих позицій хемосорбція не може вважатися самостійним видом сорбції, як вважають деякі вчені.

Здебільшого в результаті реакції утворюються солі та солеві речовини. В процесі очистки вони накопичуються у рідині за рахунок реагенту, кількість якого поступово зменшується, що з часом може привести до погіршення процесу масопередачі. Щоб цього уникнути, слід з одного боку поповнювати вміст реагенту, а з іншого – вилучати новоутворений продукт. Цей процес називають регенерацією, тобто відновленням поглинальної здібності зрошувальної речовини. Звідси випливає умова, відносно властивостей нового продукту. По–перше, він не повинен бути летким, щоб не викликати появу в газовій фазі його рівноважної концентрації. По–друге, він мусить бути таким, щоб існувала *реальна* можливість його вилучення з рідини, при чому з якомога меншими труднощами. Для цього нова речовина повинна мати або дуже низьку розчинність, або малу термостійкість. У першому випадку розчин швидко пересичується та речовина випадає у вигляді кристалів. У другому, – при нагріванні вона повинна розкладатися з утворенням вихідних компонентів, тобто цільового продукту та реагента.

З огляду на сказане, витікає певний перелік властивостей, які повинен мати реагент, щоб забезпечити успішний процес очистки, що ґрунтується на хемосорбції.

Звідси, він має бути:

1. Активним відносно компонента, тобто легко вступати з ним у хімічну реакцію.
2. Достатньо розчинним у зрошувальній рідині.
3. Забезпечити такі властивості продукту реакції, які б дозволяли вести процес регенерації.
4. Достатньо розповсюдженим, щоб зумовити економічність його використання.
5. Лежким, тобто здатним якійсь час зберігатися без погіршення його властивостей.
6. Транспортбельним, тобто зручним до перевозу та перевантаження.