

ЛЕКЦІЯ 1

Сорбція та абсорбція

1.1 Сорбція

Як було зазначено у Вступній лекції, хімічні методи очистки забезпечують санітарну очистку промислових викидів від шкідливих газоподібних речовин.

До найбільш прийнятних і поширених у промислових масштабах методів їх вилучення слід віднести сорбційні методи для неорганічних речовин і методи спалювання або *термічні* – для органічних.

Сорбційними методами називають такі, в основі яких лежать сорбційні процеси, коли відбувається *поглинання речовини на поверхні розділу двох фаз*, незалежно від механізму поглинання.

Сорбційні процеси поділяються на абсорбційні та адсорбційні.

Відповідно до цього, речовина яка поглинається називається *абсорбтивом* або *адсорбтивом* в залежності від характеру процесу сорбції, а поглинальний агент – *абсорбентом* або *адсорбентом*.

Абсорбцією називається такий спосіб поглинання речовини, при якому вона проникає в масу сорбенту (речовини, яка поглинає) з утворенням розчину даної речовини в сорбенті.

Адсорбцією називають згущення речовини на поверхні твердого матеріалу.

В цілому ряду випадків сорбент утворює з поглинутою речовиною нову хімічну сполуку. В цьому випадку процес зветься *хемосорбцією*.

Деякі вчені вважають хемосорбцію самостійним видом сорбції. Проте, перед тим як речовина вступить в хімічну реакцію з сорбентом, вона мусить в нього проникнути, тобто фізична сорбція передує хімічній.

На практиці очистку викидів від газоподібних речовин ведуть переважно за допомогою хемосорбції з огляду на її надзвичайну ефективність.

Для здійснення процесу сорбції необхідно привести до стику речовину та сорбент. Як правило, вони знаходяться в різних фазах. Тоді, що таке – фаза?

Фазою називають фізично однорідну частину системи, обмежену поверхнею розділу і яку можна механічно відділити.

Розрізняють *газоподібну*, *плинну* та *тверду* фази.

Фази, залишаючись фізично однорідними, можуть бути за своїм складом *простими* або *складними*, тобто складатися з декількох компонентів. Наприклад – повітря. Промислові газові викиди також є складною газовою фазою, яка включає багато різних компонентів.

Якщо плинною фазою є чиста вода, то це проста фаза. Але у випадку, коли у воді розчинена яка-небудь поглинальна сполука, матимемо складну фазу. До того ж, якщо спостерігається повне розчинення компонента, то таку систему називають *однорідною* або гомогенною.

У випадку, коли між розчиненою сполукою та газом виникне хімічна реакція, в результаті якої утворяться кристали нової речовини, то така система стане *неоднорідною* або гетерогенною, до того ж – двофазною, оскільки постала тверда фаза.

1.2 Фазова рівновага

Як вже було сказано, сорбційні методи очистки пов'язані з поглинанням однієї речовини іншою, при чому обидві речовини знаходяться в різних фазах. Як правило, газоочистка пов'язана з вилученням шкідливого

газового компонента з газової ж суміші шляхом його поглинання іншою фазою, плинною, зокрема – водою.

Позначимо першу фазу (газову) літерою G, другу (рідину) – L, а речовину, що розподіляється – M.

Припустимо, що спочатку речовина M знаходиться тільки у фазі G і має концентрацію Y (кг/кг інертної частини фази G). У фазі L в початковий момент

речовини M нема, отже концентрація його у цій фазі $X=0$ (кг/кг фази L).

Як у фазі G, так і в фазі L всі частини, тобто молекули, їх речовин знаходяться у постійному хаотичному тепловому русі, званому броунівським. Тому, коли фази прийшли у дотик починається перехід речовини M з фази G у фазу L і в останній з'являється певна концентрація речовини M, тобто $X>0$. Але, як тільки з'явилася речовина M у фазі L, її молекули почали броунівський рух, під впливом якого наступає *зворотній* процес – перехід їх із фази L в фазу G. Однак, через те, що число часток речовини M у фазі G все ще значно більше, ніж у фазі L, то до певного моменту число часток речовини M, що переходять в одиницю часу через одиницю поверхні дотику з фази G у фазу L, буде більшим, ніж число часток, що переходять із фази L у фазу G.

Зі збільшенням вмісту часток речовини M у фазу L інтенсивність їх переходу у фазу G теж буде збільшуватись, а кількість часток, які переходять із фази G у фазу L, навпаки – буде зменшуватись, оскільки зменшується їх вміст у фазі G.

Через деякий час швидкість переходу речовини M із фази G у фазу L і зворотньо стають *однаковими*. Це означає, що кількість часток, які проходять в одиницю часу через поверхню розподілу фаз із однієї фази в іншу в обох напрямках однакова. Такий стан називається *рівноважним*.

В стані рівноваги в кожному конкретному випадку існує суворо визначена залежність між концентраціями речовини, що розподіляється, в обох фазах, які при рівновазі системи називаються *рівноважними*.

1.3 Закон Генрі

Рівноважний склад фаз в системах газ – розчин газу в рідині визначається для *ідеальних* газів *законом Генрі*. Згідно з ним, рівноважний *парціальний тиск*

розчиненого ідеального газу пропорційний його мольній частці в розчині.

Тобто:

$$P_p = E \cdot x, \quad (1)$$

де P_p – рівноважний парціальний тиск,

E – коефіцієнт пропорційності, званий коефіцієнтом Генрі,

x – мольна частка газу у розчині.

З іншого боку, розчинність ідеальних газів у рідині при даній температурі пропорційна їх парціальному тиску, тобто:

$$x_p = \frac{1}{E} \cdot p, \quad (2)$$

де x_p – рівноважна мольна частка газу, розчиненого у рідині, яка відповідає робочій концентрації компонента в газовій фазі при його парціальному тиску p .

Розмірність коефіцієнта E і його числове значення для кожного газу залежить від температури, властивостей газу та рідини, а також від прийнятої системи одиниць.

Як видно з формул (1,2), у стані рівноваги фаз існує певна суворозалежність між вмістом даного компонента в плинній фазі та його вмістом у газовій фазі.

В наведених залежностях, окреслених законом Генрі, вміст компонента в газовій фазі виражено через його рівноважний парціальний тиск.

В той же час, рівноважний парціальний тиск може бути замінений на рівноважну концентрацію, що іноді буває зручнішим у розрахунках.

В науці про масопередачу найбільш поширеними позначеннями для вмісту компонента, який розподіляється між фазами, є:

для газової фази – y ,

для плинної фази – x .

Прийняв ці позначення, можна сказати, що будь-якій концентрації розчиненого газового компонента в плинній фазі (x) відповідає його рівноважна концентрація в газовій фазі (y_p), і – навпаки, будь – якій концентрації в газовій фазі (y) відповідає рівноважна концентрація цієї речовини в плинній фазі – (x_p), тобто:

$$y_p = f(x); \quad x_p = f(y)$$

Як відомо, загальний тиск суміші газів чи парів Π дорівнює сумі парціальних тисків усіх компонентів, тобто:

$$\Pi = p_A + p_B + p_C + \dots + p_N \quad (3)$$

Згідно з законом Дальтона, парціальний тиск компонента в газовій суміші дорівнює загальному тискові компоненту на мольну частку цього компонента в

суміші:

$$p = \Pi \cdot y \quad (4), \quad \text{звідки} \quad y = \frac{p}{\Pi}, \quad (5)$$

де P – загальний тиск газової суміші,

y – концентрація компонента, що розподіляється в газовій фазі (суміші), виражена у мольних частках,

p – парціальний тиск цього компонента в газі, який відповідає його концентрації в рідині.

Це можна ілюструвати прикладом.

Якщо прийняти, що в якомусь об'ємі тиск повітря 100 кПа, то це є сума парціальних тисків азоту та кисню, тобто $P_{\text{нов}} = p_{N_2} + p_{O_2}$.

Загалом кажучи, мольна частка азоту становить 0,79, а кисню – 0,21. Звідси, парціальний тиск азоту буде $p_{N_2} = y_{N_2} \cdot P = 0,79 \cdot P_{\text{нов}} = 0,79 \cdot 100 = 79 \text{ кПа}$, а кисню – $p_{O_2} = y_{O_2} \cdot P = 0,21 \cdot P_{\text{нов}} = 0,21 \cdot 100 = 21 \text{ кПа}$. Такий тиск мали б азот і кисень, якби вони залишилися одні в даному об'ємі, після вилучення іншого компонента.

Отже, за законом Дальтона рівноважний парціальний тиск теж знаходить-

ся в суворій залежності з рівноважною концентрацією:

$$p_p = y_p \cdot P \quad (4a)$$

Якщо підставити цей вираз у рівняння за законом Генрі (1), то отримаємо:

$$p_p = E \cdot x = y_p \cdot P \quad (6)$$

Звідси

$$y_p = \frac{E}{P} \cdot x, \text{ де} \quad (7)$$

y_p – мольна частка компонента в газовій фазі, рівноважна з розчином (при вмісті компонента в рідині x).

Позначивши дріб $\frac{E}{P}$ через „ m ” отримаємо вираз:

$$y_p = m \cdot x . \quad (8)$$

В цьому випадку коефіцієнт „ m ” = $\frac{E}{P}$ називають коефіцієнтом розподілу або *коефіцієнтом фазової рівноваги*. Ця величина безрозмірна, стала для даної системи газ-рідина при $t=const$ і $P=const$. Аналогом виразу (8) є відоме з математики рівняння $y = a \cdot x$, що є виразом прямої лінії.

Звідси, рівняння (8) показує, що за даних умов для ідеальних газів залежність між рівноважним вмістом, даного компонента в газовій фазі і його концентрацією в рідині виражається прямою лінією, яка проходить через початок координат і має кут нахилу, тангенс якого дорівнює „ m ”.

1.4 Абсорбція

Як було сказано раніше, абсорбція являє собою такий спосіб поглинання речовини, при якому вона проникає в масу абсорбента, утворюючи розчин.

При взаємодії якого-небудь газу з рідиною виникає система, що складається з *двох компонентів* і *двох фаз* – газоподібної та плинної. Така система за законом рівноваги фаз матиме два ступені свободи, отже буде двоваріантною, тобто з трьох основних параметрів, що визначають рівноважний стан системи – тиск, температура та концентрація, можна вільно міняти два. Прийнявши температуру сталою, отримаємо однозначну залежність розчинності газу в рідині від тиску.

Ця залежність, як було показано раніше, для ідеальних газів виражається законом Генрі (1) та рівнянням (8), що випливає з нього, та закону (4):

$$y_p = m \cdot x, \quad \text{де} \quad m = \frac{E}{P}.$$

Коефіцієнт E , крім того, що залежить від природи абсорбтива та абсорбента, залежить ще від температури:

$$\ln E = -\frac{q}{R \cdot T} + c, \quad (9)$$

де q – теплота розчинення газу, кДж/кмоль,

R – універсальна газова стала, кДж/кмоль·град,

T – абсолютна температура розчину, К,

c – стала, залежна від природи газу та рідини, що визначається шляхом досліду.

З аналізу рівняння (9) видно, що зі збільшенням температури коефіцієнт E збільшиться, що призведе до зменшення розчинності газу, згідно з рівнянням (2), та збільшенню рівноважної концентрації за виразом (8).

З іншого боку, як випливає з цих же рівнянь, збільшення тиску призводить до зворотного ефекту, тобто покращує розчинність і зменшує рівноважну концентрацію.

1.4.1 Рівняння абсорбції

Однією з найбільш поширених теорій абсорбції є так звана плівкова теорія. Згідно з цією теорією на поверхні розподілу газоподібної та плинної

фаз існує: *примежова верства*, яка створює основний опір проходженню газу з газової суміші в рідину.

Примежову верству створюють дві плівки, що прилягають одна до одної: перша плівка складається з молекул газу, друга – з молекул рідини. Концентрація газу в обох примежових плівках відповідає *рівноважним концентраціям*, тобто відповідає фазовій рівновазі.

Таким чином, згідно з плівковою теорією абсорбції газ, що абсорбується, дифундує через плівку інертного газу, відтак, попадаючи в рідинну плівку, утворює в ній розчин, з якого, в свою чергу, дифундує в рідину.

Отже, процес абсорбції зводиться до дифузії газу через газову та рідинну плівки.

Треба зазначити, що під дифузією, як такою розуміють перехід речовини з ділянки системи з більшою її концентрацією в ділянку з меншою під впливом броунівського руху.

1.4.2 Закони дифузії

Як впливає з викладеного раніш, при рівновазі фаз їх склад позастає сталим. При його порушенні буде порушена фазова рівновага і компонент, розподілений між фазами, почне переходити з однієї фази у другу.

В *нерухомому* середовищі цей перехід здійснюється за рахунок броунівського руху молекул компонента, які з внутрішніх верств даної фази пересуваються до поверхні розподілу фаз і, перейшовши її, розповсюджуються по всьому об'єму другої фази (також за рахунок броунівського руху), яка знаходиться у контакті з першою.

Такий перехід маси речовини з однієї фази в другу, що є наслідком *молекулярного* руху та затримується силами внутрішнього тертя, зветься *молекулярною дифузією*.

Закон молекулярної дифузії (перший закон Фіка)

Оскільки умовою процесу дифузії є наявність ділянок з різною концентрацією речовини, то рушійним фактором дифузії є *градієнт концентрації* „С”, тобто її перепад в напрямку дифузії (x, y, z). Для абсциси це буде $-\frac{d\bar{C}_x}{dx}$. Він являє собою *зміну концентрації речовини, що дифундує, на одиницю шляху*. Знак „-” означає, що при молекулярній дифузії градієнт концентрації < 0 через те, що дифузія йде від зони з більшою концентрацією речовини до зони з меншою, тобто зі збільшенням x, концентрація зменшується.

Швидкість дифузії може бути визначена як відношення кількості речовини, яка продифундувала, до площі дифузії за одиницю часу, тобто $\frac{dM}{dF d\tau}$.

Вочевидь, швидкість дифузії буде тим більшою, чим більше рушійна сила, тобто градієнт концентрації, що можна виразити рівністю:

$$\frac{dM}{dF d\tau} = -D \frac{d\bar{C}_x}{dx}, \quad (10)$$

де D – коефіцієнт пропорційності або *коефіцієнт дифузії*.

Для процесу сталого в часі, інтегруючи по всій площі дифузії, отримаємо вираз:

$$M = -D \frac{d\bar{C}_x}{dx} F \tau, \text{ кг,}$$

або в більш конкретній формі:

$$M = -D \frac{d\bar{C}_x}{dx} F, \text{ кг/ГОД (кг/с)} \quad (10a)$$

Це є математичний вираз *першого закону дифузії Фіка*, який формулюється аналогічно закону теплопровідності:

кількість речовини, яка продифундувала, пропорційна градієнту концентрації, площі, перпендикулярній до напрямку дифузії, та часу.

Розмірність коефіцієнта дифузії залежить від способу вираження концентрації та її розмірності.

В системі СІ його розмірність $[m^2/c]$.

Коефіцієнт дифузії будь-якої речовини є її фізичною характеристикою, яка обумовлює здатність проникнення цієї речовини в будь-яке середовище.

Числове значення коефіцієнта дифузії залежить головним чином від роду речовини, що дифундує, та середовища, в якому проходить дифузія, а також від температури та, меншою мірою, – від тиску та концентрації.

Коефіцієнти дифузії беруть із довідників або знаходять за відповідними формулами.

Диференціальне рівняння молекулярної дифузії (другий закон Фіка)

Для вираження закону Фіка в диференціальній формі виділимо в *нерухомому* середовищі або в ламінарному потоці елементарний паралелепіпед з ребрами dx , dy , dz . Тоді через нього за рахунок *молекулярної* дифузії буде переміщатися речовина, яка розподіляється в цьому середовищі.

Якщо оминати сам вивід, то кінцева формула має наступний вираз:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial \tau} = D \left(\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial z^2} \right) \quad (11)$$

Таким чином, приріст речовини при молекулярній дифузії є функцією простору та часу:

$$dM_M = f(x, y, z, \tau). \quad (12)$$

Конвективна дифузія

В сучасній промисловості з її великими масштабами виробництва, намагаються всіляко інтенсифікувати виробничі процеси.

Те саме відноситься і до очистки газових викидів: суттєво прискорити процеси масопередачі можна шляхом максимально можливого збільшення швидкостей рідини та газів.

За цих умов масопередача буде здійснюватися головним чином швидкою *конвективною* дифузією, а не молекулярною, яка протікає дуже повільно.

Під конвективною дифузією розуміють перенос речовини, яка розподіляється, *потоками* інертної фази, де проходить процес переносу.

В цьому випадку перенос речовини за рахунок молекулярної дифузії має другорядне значення.

Диференціальне рівняння конвективної дифузії

В основі розгляду явища конвективної дифузії лежить теорія *дифузійної межової верстви*, яка, в свою чергу впливає з плівкової теорії.

Згідно з теорією дифузійного межового шару, *ядро* потоку фази рухається в турбулентному режимі. З наближенням до межі потоку його рух сповільняється і на самій межі розподілу фаз швидкість дорівнює нулю. За законами гідравліки відповідно до цього турбулентний режим руху поступово змінюється на перехідний, а той – на ламінарний в примежовій верстві.

В умовах достатньої турбулентності течії в ядрі потоку концентрація речовини, яка розподіляється, вважається *сталюю*.

В зоні перехідного режиму турбулентний перенос речовини зменшується, з'являється молекулярна дифузія, яка зростає по мірі наближення до межі розподілу. Відповідно до цього й виникає градієнт концентрації речовини, який збільшується в цьому ж напрямку.

Таким чином, зона межового дифузійного шару – це зона появи та зростання градієнту концентрації, зона збільшення молекулярної дифузії від мізерного значення до максимального.

Звідси, якщо розглядати елементарний об'єм з ребрами dx , dy та dz , який *пересувається* в межовому *дифузійному* шарові, то можна стверджувати, що концентрація речовини в елементі змінюється не тільки за рахунок

молекулярної дифузії, а також і за рахунок механічного переносу його з однієї

зони концентрації в іншу.

В цьому випадку зміна концентрації речовини, яка розподіляється, буде функцією не лише простору та часу, як при тільки молекулярній дифузії, але й компонентів швидкості пересування елемента, тобто

$$dM_K = f(x, y, z, \tau, w). \quad (13)$$

Пропустивши сам вивід, можемо записати формулу конвективної дифузії в готовому вигляді:

$$D\left(\frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial z^2}\right) = W_x \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} + W_y \frac{\partial \bar{C}}{\partial y} + W_z \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} \quad (14)$$

В цьому рівнянні крім концентрації змінною є також швидкість потоку. Тому воно повинно розглядатися сукупно з диференціальними рівняннями руху рідини та нерозривності потоку.

Закон Щукарева

Підсумовуючи сказане, можна зробити висновок, що при масопередачі речовина, яка перейшла у сприймальну фазу, переноситься від границі розподілу фаз у ядро потоку як молекулярною, так і конвективною дифузійми.

Такий перенос речовини вперше виявив вчений Щукарев при вивченні кінетики розчинення твердих тіл.

Сформульований ним закон записується так:

Кількість речовини, яка перейшла від поверхні розподілу фаз у сприймальну фазу, пропорційна різниці концентрацій біля поверхні розподілу фаз та в ядрі потоку сприймальної фази, поверхні фазового концентрату та часу.

Він має вираз:

$$dM = \beta(\bar{C}_2 - \bar{C}_f) dF d\tau, \quad (15)$$

де β – коефіцієнт масовіддачі, який характеризує перенос речовини разом молекулярною та конвективною дифузійми,

\bar{C}_2 – концентрація речовини біля поверхні сприймальної фази, кг/м³,

\bar{C}_f – концентрація в ядрі потоку, кг/м³.

Це рівняння характеризує умови проходження речовини від межі розподілу фаз в глибину фази.

Для сталого процесу в часі та уздовж всієї поверхні розподілу фаз рівняння Щукарева можна записати у вигляді:

$$M = \beta(\bar{C}_2 - \bar{C}_f) F, \quad (15)$$