

# Массообменные процессы

Технологические процессы, скорость протекания которых определяется скоростью переноса вещества (массы) из одной фазы в другую, называются *массообменными процессами*, а аппараты, предназначенные для проведения этих процессов – *массообменными аппаратами*.

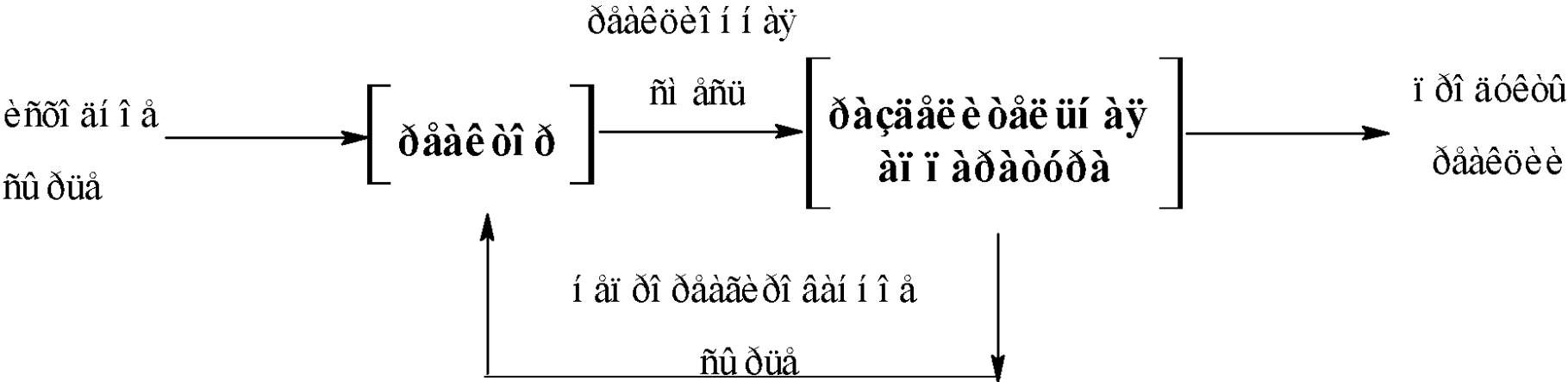


Схема производственных установок в химической промышленности

# Основные процессы массообмена

- **Абсорбция** – избирательное поглощение газов или паров жидкими поглотителями – абсорбентами. Процесс используется во многих производствах, где из смеси газов необходимо извлечь какой-либо компонент или группу компонентов. В этом процессе имеет место *переход вещества или группы веществ из газовой или паровой фазы в жидкую*.
- **Ректификация** – разделение жидкой смеси на чистые или обогащенные составляющие в результате противоточного взаимодействия потоков пара и жидкости. Очевидно, в этом процессе имеет место *переход вещества из жидкой фазы в паровую, и наоборот*.
- **Экстракция** – извлечение растворенного в одной жидкости вещества или группы веществ другой жидкостью, которая не смешивается или только частично смешивается с первой. В этом процессе имеет место *переход вещества из одной жидкой фазы в другую жидкую фазу*.
- **Кристаллизация** – выделение вещества из жидкой фазы в виде твердой фазы (кристаллов). Процесс применяют преимущественно в тех производствах, где требуется получение веществ повышенной чистоты. В этом процессе происходит *переход вещества из жидкой фазы в твердую*.

- **Адсорбция** – избирательное поглощение газов, паров или растворенных в жидкостях веществ твердым поглотителем – адсорбентом, способным поглощать одно или несколько веществ из их смеси. В этом процессе *вещества переходят из газовой или жидкой фаз в твердую.*
- **Сушка** – удаление влаги из твердых влажных материалов путем ее испарения. Нетрудно видеть, что в этом процессе имеет место *переход влаги из твердого влажного материала в паровую или газовую фазу.*
- **Ионообменный процесс** – извлечение вещества из раствора, основанное на способности некоторых твердых веществ (ионитов) обменивать свои подвижные ионы на ионы извлекаемого вещества. В этом процессе *извлекаемые вещества переходят из жидкой фазы в твердую.*
- **Мембранное разделение** – разделение находящихся в растворах веществ, основанное на способности некоторых тонких пленок (полупроницаемых мембран) пропускать одни вещества и задерживать другие. В этом процессе *вещества переходят через полупроницаемую мембрану из исходной жидкости или газа в выделяемую жидкую или газовую фазу.*

***Массопередачей*** называют переход веществ из одной фазы в другую в направлении достижения равновесия.

В массообмене участвуют в большинстве случаев три вещества: распределяющее вещество (или вещества), составляющее первую фазу  $G$ ; распределяющее вещество (или вещества), составляющее вторую фазу  $L$ ; распределяемое вещество (или вещества)  $M$ , которое переходит из одной фазы в другую.

Поскольку все рассматриваемые массообменные процессы обратимы, распределяемое вещество может переходить из фазы  $G$  в фазу  $L$  и наоборот, в зависимости от концентрации этого вещества в распределяющих фазах. Через определенный промежуток времени скорости перехода распределяемого вещества из фазы  $G$  в фазу  $L$  и обратно становятся одинаковыми. Такое состояние называется ***равновесным***.

# Основными вопросами, изучаемыми в массопередаче:

1. законы фазового равновесия, позволяющие установить равновесные концентрации и направление течения процесса;
2. движущая сила массообменных процессов;
3. коэффициенты скорости массообменных процессов.

# Основное уравнение массопередачи

Скорость процесса равна движущей силе, деленной на сопротивление:

$$\frac{d^2M}{dFd\tau} = \frac{\Delta}{R}$$

где  $dM$  – количество вещества, перешедшего из одной фазы в другую;  $dF$  – поверхность фазового контакта;  $d\tau$  – время;  $\Delta$  – движущая сила массообменного процесса ( $\Delta\bar{X}$  или  $\Delta\bar{Y}$ );  $R$  – сопротивление.

$$\frac{d^2M}{dFd\tau} = K\Delta \quad (1)$$

$K$  – коэффициент скорости (коэффициент массопередачи).

В случае, когда  $dM$  отнесено к единице времени, уравнение (1) можно переписать в виде:

$$d^2M = K\Delta dF \quad (2)$$

В аппаратуре, используемой для проведения массообменных процессов, *равновесные концентрации* распределяемого вещества никогда не достигаются. Действительные концентрации распределяемого вещества, или *рабочие концентрации*, всегда отличаются от равновесных. Разность между этими концентрациями, характеризующая степень отклонения от равновесия, представляет собой *движущую силу массообменных процессов*.



# ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ МАССОПЕРЕДАЧИ

В процессах переноса распределяемого вещества (массы) из одной фазы в другую необходимо различать два случая:

- 1) перенос из потока жидкости в поток жидкости, или массообмен между потоками жидкости;
- 2) перенос из твердого тела в поток жидкости (или перенос в обратном направлении), т. е. массообмен между твердой фазой, содержащей внутри пор или капилляров распределяемое вещество, и потоком жидкости.

Элементарными законами, которым подчиняется перенос распределяемого вещества из одной фазы в другую, являются *закон молекулярной диффузии*, *закон массоотдачи* и *закон массопроводности*.

# Закон молекулярной диффузии (первый закон Фика)

Молекулярная диффузия в газах и растворах жидкостей происходит в результате хаотического движения молекул, не связанного с движением потоков жидкости. В этом случае имеет место перенос молекул распределяемого вещества из областей высоких концентраций в область низких концентраций.

Кинетика переноса подчиняется в этом случае первому закону Фика: *количество продиффундировавшего вещества пропорционально градиенту концентраций, площади, перпендикулярной направлению диффузионного потока, и времени:*

$$d^2M = -D \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} dF d\tau$$

$dM$  – количество продиффундировавшего вещества;

$d\bar{C}/dx$  – градиент концентрации в направлении диффузии;

$dF$  – элементарная площадка, через которую происходит диффузия;

$d\tau$  – продолжительность диффузии;

$D$  – коэффициент пропорциональности, или коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии показывает, какое количество вещества диффундирует через поверхность  $1 \text{ м}^2$  в течение  $1 \text{ с}$  при разности концентраций на расстоянии  $1 \text{ м}$ , равной единице.

Единица измерения  $D$  –  $[\text{м}^2/\text{с}]$

Знак минус в правой части уравнения показывает, что при молекулярной диффузии в направлении перемещения вещества концентрация убывает.

Коэффициент диффузии зависит прежде всего от агрегатного состояния систем; так, коэффициент диффузии для газов примерно на четыре порядка выше, чем для жидкостей. Коэффициент диффузии увеличивается с ростом температуры и уменьшается с повышением давления.

# Закон массоотдачи (закон Щукарева)

количество вещества, перенесенного от поверхности раздела фаз в воспринимающую фазу, пропорционально разности концентраций у поверхности раздела фаз и в ядре потока воспринимающей фазы, поверхности фазового контакта и времени:

$$d^2M = \beta(\bar{c}_r - \bar{c}_f)dFdt,$$

где  $\beta$  – коэффициент массоотдачи;

$\bar{c}_r$  – концентрация в воспринимающей фазе у поверхности раздела фаз;

$\bar{c}_f$  – концентрация в ядре потока воспринимающей фазы;

$dF$  – поверхность фазового контакта;

$dt$  – время;

Единица измерения  $\beta$  – [м<sup>2</sup>/с].

Коэффициент массоотдачи показывает, какое количество вещества передается от поверхности раздела фаз в воспринимающую фазу через 1 м<sup>2</sup> поверхности фазового контакта в течение 1 с при разности концентраций, равной единице.

При расчетах конкретных установившихся процессов последнее уравнение записывается в следующем виде:

$$M = \beta(\bar{c}_r - \bar{c}_f)F.$$

# Массопередача в системах с твердой фазой

Массопередача в системах с твердой фазой представляет собой сложный процесс. В этом процессе, кроме массоотдачи от поверхности раздела фаз в поток жидкости (газа, пара), имеет место и перемещение вещества в твердой фазе *массопроводность*.

К указанным процессам можно отнести процессы адсорбции, сушки и выщелачивания (извлечение вещества растворителем из пор твердого тела). Для этих процессов характерно уменьшение скорости по сравнению со скоростью молекулярной диффузии.

В качестве единого закона, которому подчинена кинетика переноса распределяемого вещества в твердом теле, может быть принят закон, аналогичный закону теплопроводности: *количество вещества, переместившегося в твердой фазе за счет массопроводности, пропорционально градиенту концентрации, площади, перпендикулярной направлению потока вещества, и времени, т. е.*

$$dM = -K \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} dF d\tau$$

К – коэффициент массопроводности,  $[m^2/c]$

Коэффициент массопроводности не является постоянной величиной. Он зависит от природы процесса (адсорбция, сушка, выщелачивание), от структуры твердого пористого тела.

# Способы выражения концентраций.

Из всего изложенного ранее следует, что *движущая сила массообменных процессов* выражается концентрациями распределяемого вещества в распределяющих фазах. В расчетной практике пользуются различными способами выражения концентраций, а именно:

1.  $x$  в кмоль/кмоль смеси – мольная доля;
2.  $x$  в  $\bar{\text{кг}}/\text{кг}$  смеси – массовая доля;
3.  $X$  в кмоль/кмоль инертного вещества фазы – относительная мольная доля;
4.  $\bar{X}$  в  $\bar{\text{кг}}/\text{кг}$  инертного вещества фазы – относительная массовая доля;
5.  $C$  в кмоль/ $\text{м}^3$  – мольная концентрация распределяемого вещества в данной фазе;
6.  $\bar{C}$  в  $\bar{\text{кг}}/\text{м}^3$  – массовая концентрация распределяемого вещества в данной фазе.

# Абсорбция и ректификация

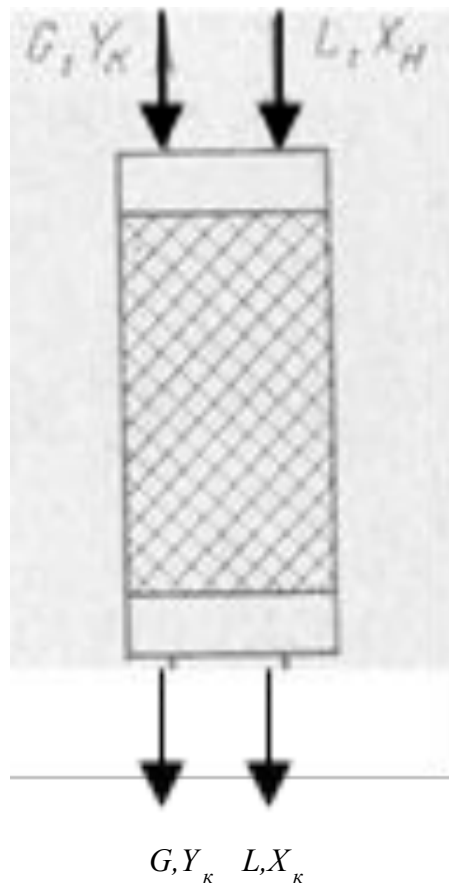
*Абсорбция – поглощение газов или паров из газовых или паровых смесей жидкими поглотителями, называемыми **абсорбентами**.*

Различают ***физическую абсорбцию*** и ***хемосорбцию***. При физической абсорбции растворение газа не сопровождается химической реакцией. При хемосорбции абсорбируемый компонент вступает в химическую реакцию в жидкой фазе.

***Ректификация** – разделение жидких однородных смесей на составляющие вещества или группы составляющих веществ в результате противоточного взаимодействия паровой смеси и жидкой смеси.*

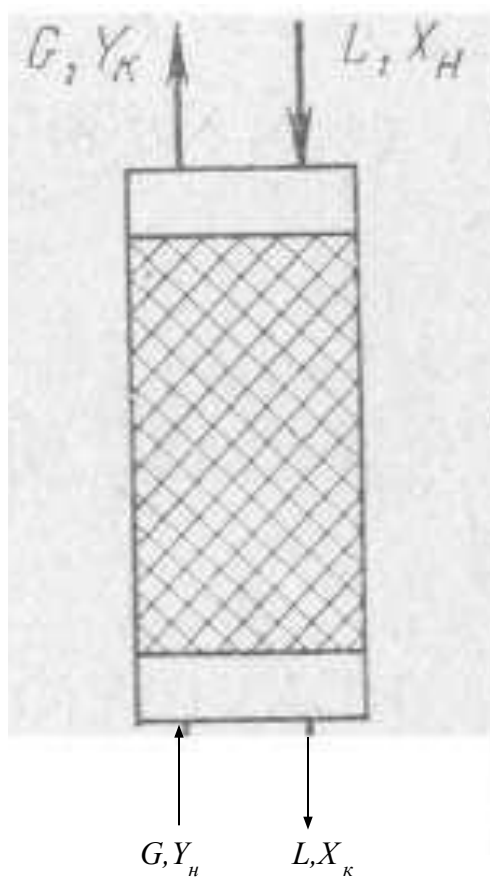


# Принципиальные схемы абсорбции

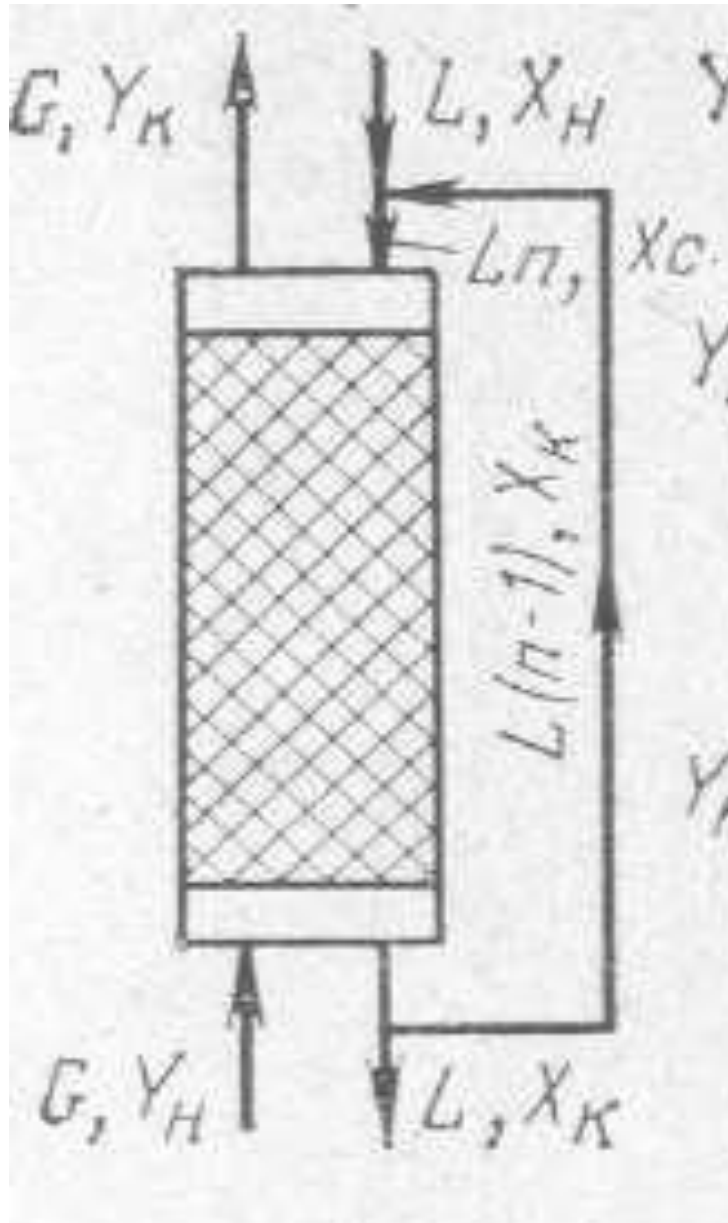


В **прямоточной** схеме потоки газа и абсорбента движутся параллельно друг другу; при этом газ с большей концентрацией распределяемого вещества приводится в контакт с жидкостью, имеющей меньшую концентрацию распределяемого вещества, а газ с меньшей концентрацией взаимодействует на выходе из аппарата с жидкостью, имеющей большую концентрацию распределяемого вещества.

- $G$  – газ
- $Y$  – концентрация газа
- $L$  – жидкость
- $X$  – концентрация жидкости



**Противоточная схема.** По этой схеме в одном конце аппарата приводятся в контакт газ и жидкость, имеющие большие концентрации распределенного вещества, а в противоположном конце – меньшие.



**Схемы с рециркуляцией** предусматривают многократный возврат в аппарат либо жидкости, либо газа. На рисунке показана **одноступенчатая схема с рециркуляцией жидкости**. Газ проходит через аппарат снизу вверх, и концентрация распределяемого вещества в нем изменяется от  $Y_H$  до  $Y_K$ . Поглощающая жидкость подводится к верхней части аппарата при концентрации распределяемого вещества  $X_H$ , затем смешивается с выходящей из аппарата жидкостью, в результате чего концентрация повышается до  $X_C$ .

Значение  $X_c$  можно найти из уравнения материального баланса:

$$G(Y_H - Y_K) = L(X_K - X_H)$$

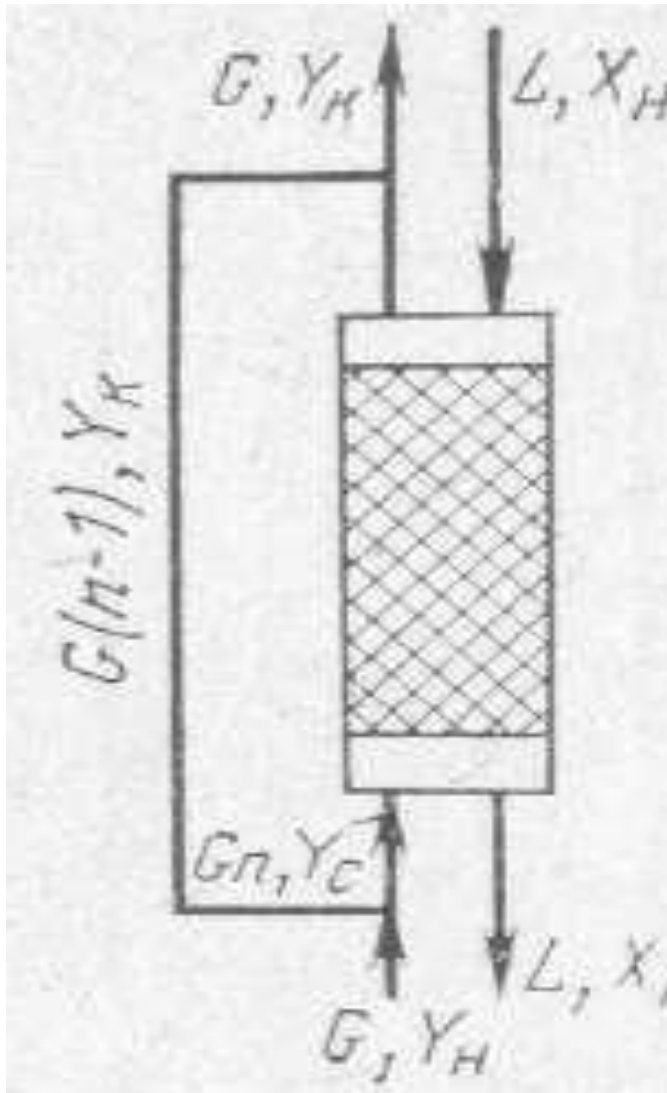
$$n = (X_K - X_H) / (X_K - X_C)$$

$$n(X_K - X_C) = X_K - X_H$$

$$nX_K - nX_C = X_K - X_H$$

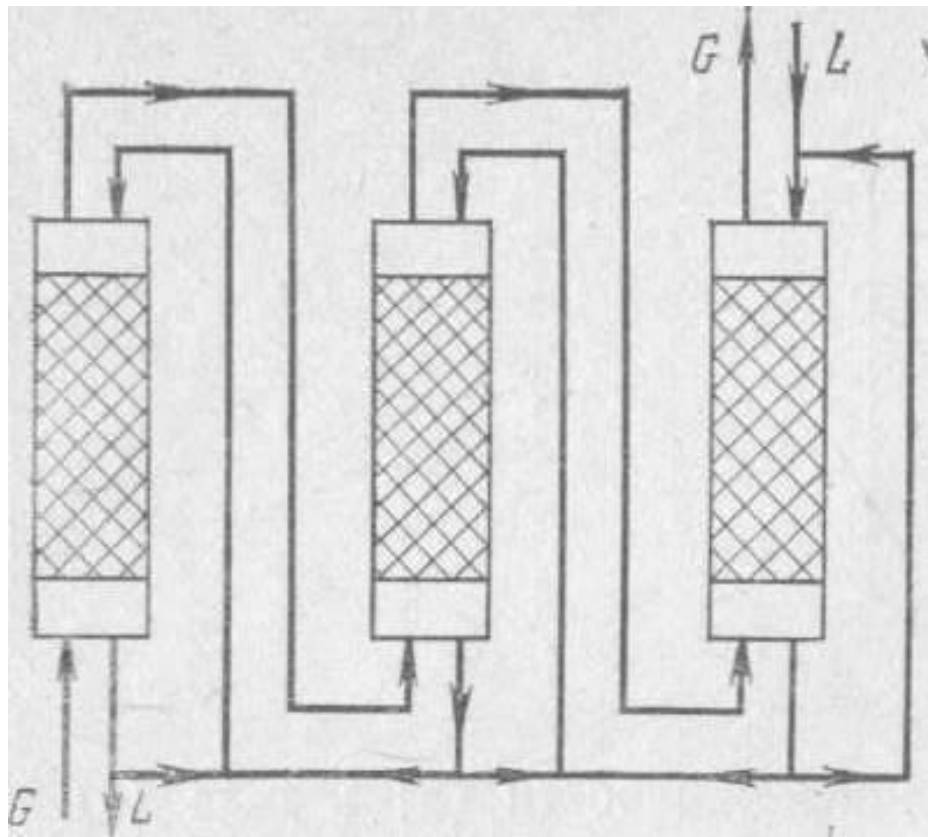
$$nX_C = (nX_K - X_K) + X_H$$

$$X_C = [X_K(n - 1) + X_H] / n$$



## Одноступенчатая схема абсорбции с рециркуляцией газа

$$Y_c = [Y_k(n-1) + Y_H] / n$$



**Многоступенчатые схемы с рециркуляцией** обладают всеми преимуществами одноступенчатых схем и вместе с тем обеспечивают большую движущую силу процесса.

# Принцип ректификации

При ректификации исходная смесь делится на две части: часть, обогащенную легколетучим компонентом, – дистиллят, и часть, обедненную легколетучим компонентом, – остаток. Обозначим:

$G_f$  – количество смеси, поступающей на ректификацию, кмоль;

$G_p$  – количество поступающего дистиллята, кмоль;

$G_w$  – количество получающегося остатка, кмоль;

Тогда уравнение материального баланса разделения:

$$G_f = G_p + G_w$$

Сущность процесса ректификации можно характеризовать как разделение жидкой смеси на дистиллят и остаток в результате противоточного взаимодействия жидкости с парами.

Пар для питания ректификационного аппарата получается многократным испарением жидкости, имеющей тот же состав, что и остаток, а жидкость – многократной конденсацией пара, имеющего состав, одинаковый с составом дистиллята.

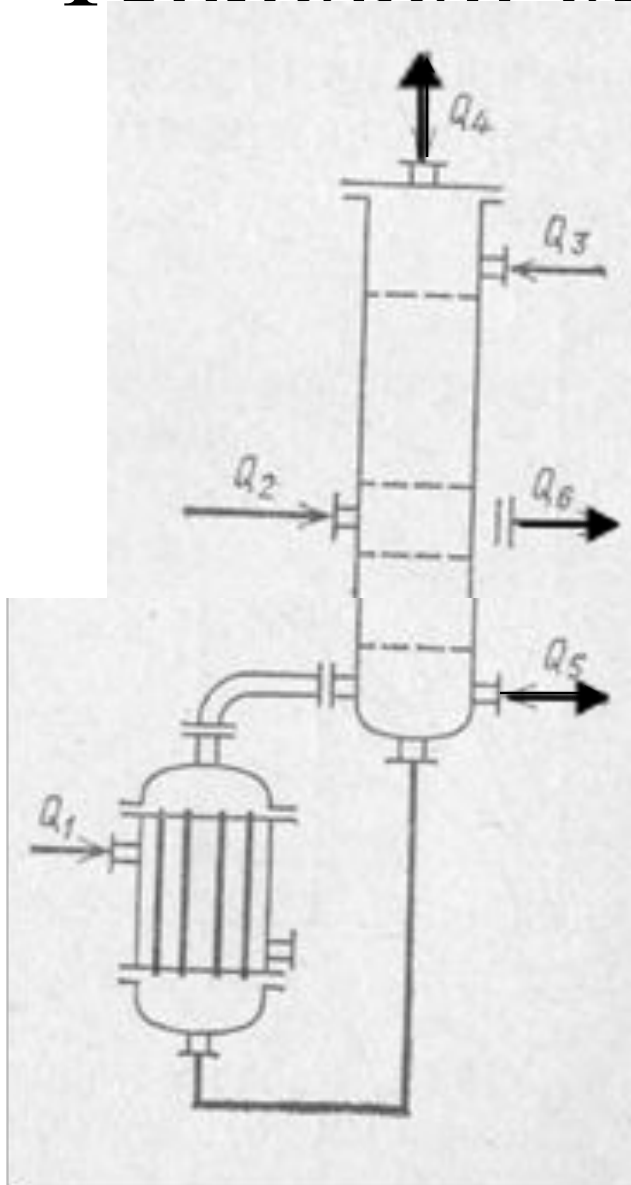
Полученный в конденсаторе дистиллят делится на две части - одна часть направляется обратно в колонну (флегма), другая является отбираемым продуктом. Отношение количества возвращенного в колонну дистиллята (флегмы) к количеству отобранного дистиллята в виде продукта называют **флегмовым числом (R)**.

Разделение смеси при ректификации возможно в результате взаимодействия потоков паров и жидкостей в ректификационном аппарате при кратности испарения  $(R+1)$  и кратности конденсации  $R$ .



Поскольку проведение ректификации связано с испарением жидкости и соответствующими затратами тепла, можно сформулировать одно из важнейших правил ректификации: *с уменьшением флегмового числа  $\eta$ , следовательно затрат тепла на проведение процесса уменьшается движущая сила, и наоборот.*

# Тепловой баланс процесса ректификации:



$Q_1$  – тепло, поступающее в кипятильник ректификационного аппарата с греющим паром, кДж/ч;

$Q_2$  – тепло, поступающее с разделяемой смесью, кДж/ч;

$Q_3$  – тепло, поступающее с флегмой, кДж/ч;

$Q_4$  – тепло, уходящее с парами, кДж/ч;

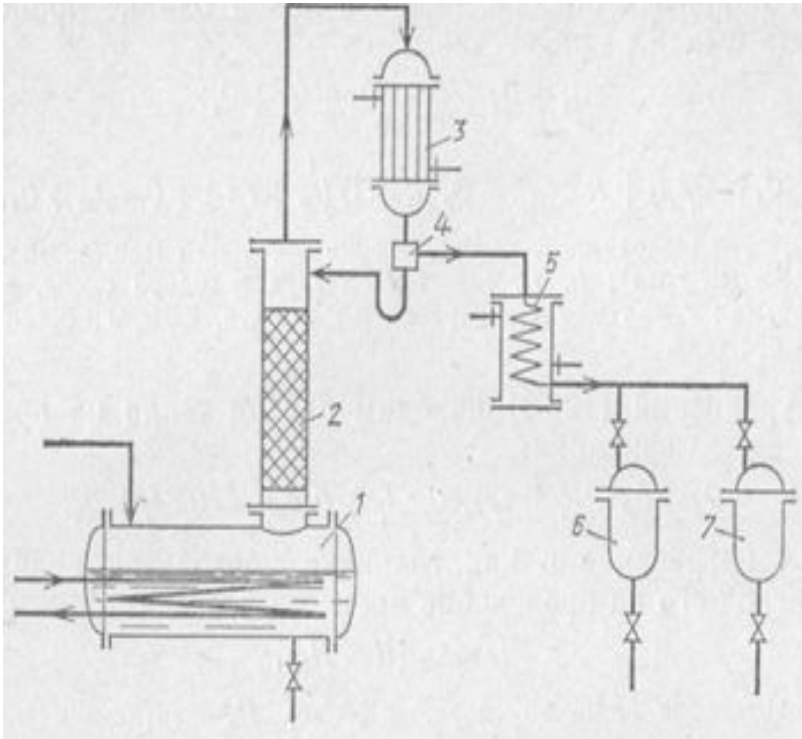
$Q_5$  – тепло, уходящее с остатком, кДж/ч;

$Q_6$  – тепло, теряемое в окружающую среду, кДж/ч

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6$$

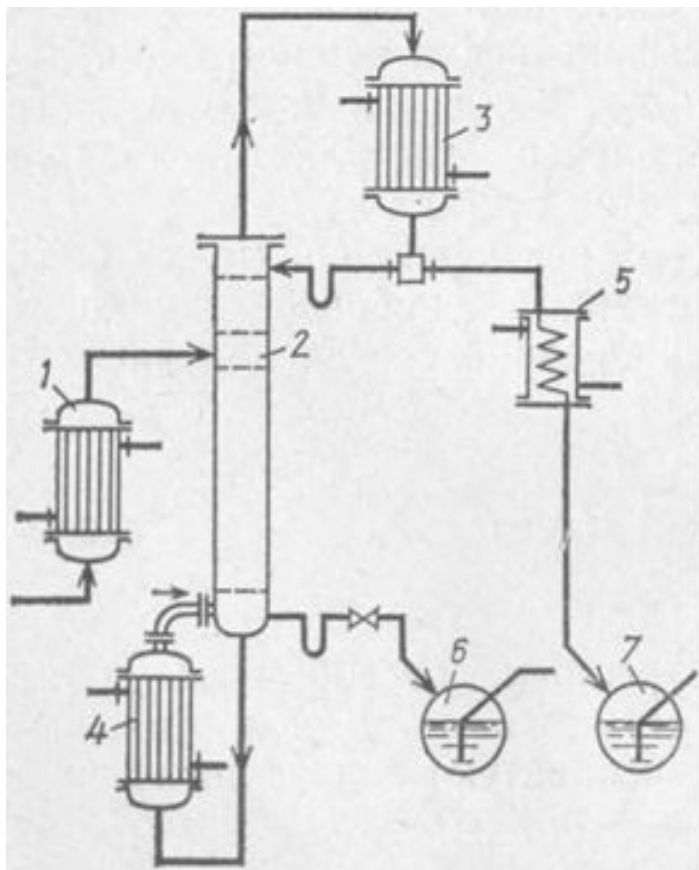
# Принципиальные схемы процессов ректификации

Принципиальная схема установки периодического действия.



Исходная смесь загружается в куб **1**, где нагревается до температуры кипения и испаряется. Пары проходят через ректификационную колонну **2**, взаимодействуя в противотоке с жидкостью, возвращаемой из дефлегматора **3**. В дефлегматоре **3** богатые легколетучим компонентом пары конденсируются, и конденсат поступает в делитель потока **4**. Часть жидкости из делителя потока направляется на орошение ректификационной колонны, а другая часть – дистилят – проходит через холодильник **5** и направляется в сборник **6** или **7**.

## Принципиальная схема непрерывно действующей установки

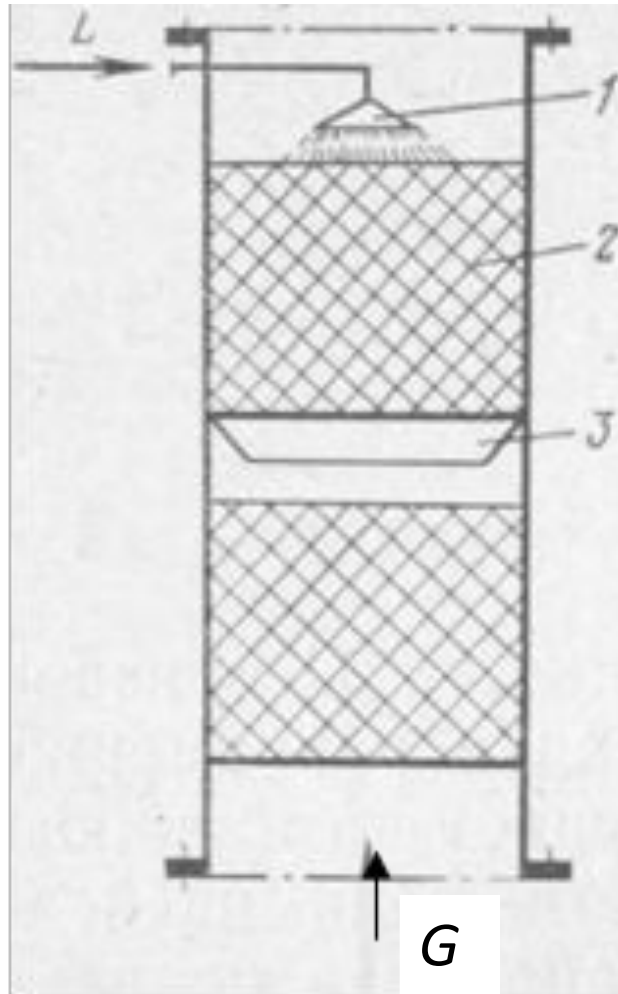


Исходная смесь поступает в подогреватель **1**, где ее температура повышается за счет тепла греющего водяного пара до температуры кипения. Нагретая смесь поступает в питающую секцию ректификационной колонны **2**, присоединяясь к орошению, которое обеспечивается конденсацией паров в дефлегматоре **3**. Необходимое для проведения ректификации многокомпонентное испарение жидкости осуществляется в кипятильнике **4**. В дефлегматоре **3** происходит полная конденсация паров. Из делителя потока часть дистиллята отвечающая флегме, возвращается в колонну, а остальная часть проходит через холодильник **5** и направляется в сборник **7**. Менее летучая часть исходной смеси непрерывно отбирается из нижней части ректификационного аппарата и поступает в сборник **6**.

# Аппаратурное оформление процессов абсорбции и ректификации

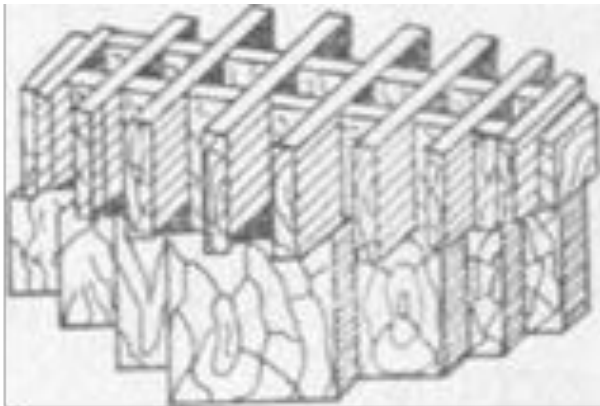
Аппараты, предназначенные для проведения процессов абсорбции и ректификации, называют соответственно абсорберами и ректификационными колоннами. В зависимости от способа создания поверхности фазового контакта эти аппараты можно подразделить на три основные группы:

1. аппараты, в которых поверхностью фазового контакта является поверхность жидкости, растекающейся по специальной насадке;
2. аппараты, в которых поверхность фазового контакта создается потоками газа (пара) и жидкости;
3. аппараты, в которых поверхность фазового контакта создается путем разбрызгивания жидкости.

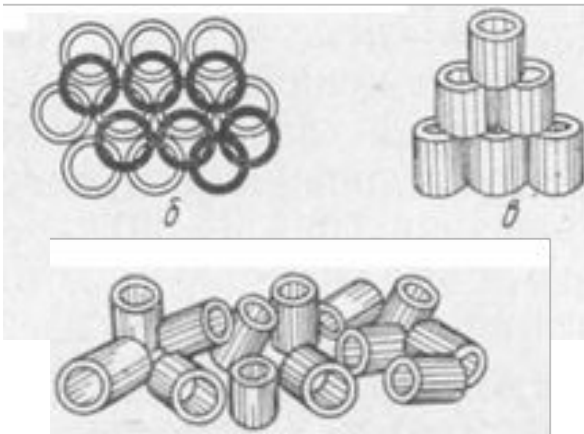


К аппаратам 1 типа относятся аппараты со смоченной насадкой. Основными узлами аппаратов с насадкой являются приспособления 1, распределяющие жидкость по насадке, насадочные тела 2 и устройства 3, направляющие к центру растекающуюся жидкость. Газ (пар)  $G$  и жидкость  $L$  обычно взаимодействуют при движении противотоком. Жидкость поступает в верхнюю часть контактного устройства, распределяется по насадочным телам при помощи приспособлений 1 и стекает вниз по поверхности последних. Газ (пар) вводится снизу и движется вверх по каналам, образованным насадочными телами.

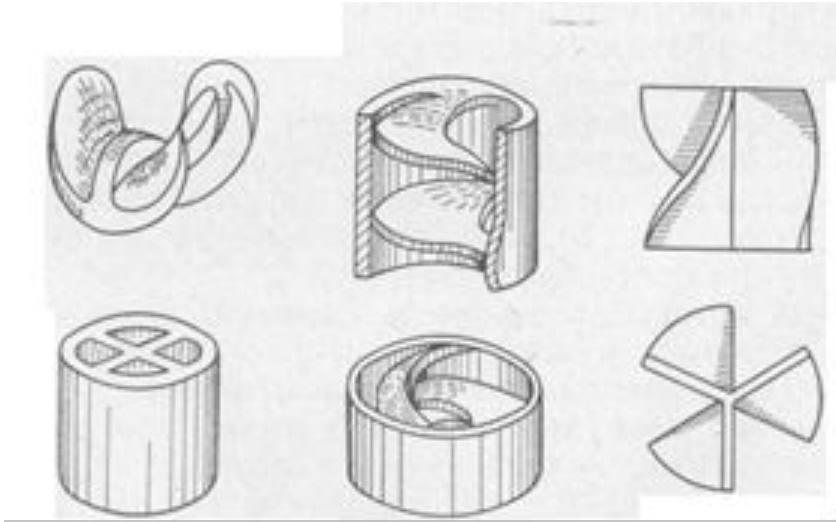
Насадка (насадочные тела) могут иметь разнообразную форму. Практическое значение имеют хордовая и кольцевая насадки, фасонные насадочные тела, спиральная и сетчатая металлические насадки.



Хордовая насадка, как правило, выполняется из деревянных брусьев, расположенных правильными рядами друг над другом.



Кольцевая насадка состоит из керамических или стальных цилиндров, загружаемых в аппарат правильными рядами либо навалом.

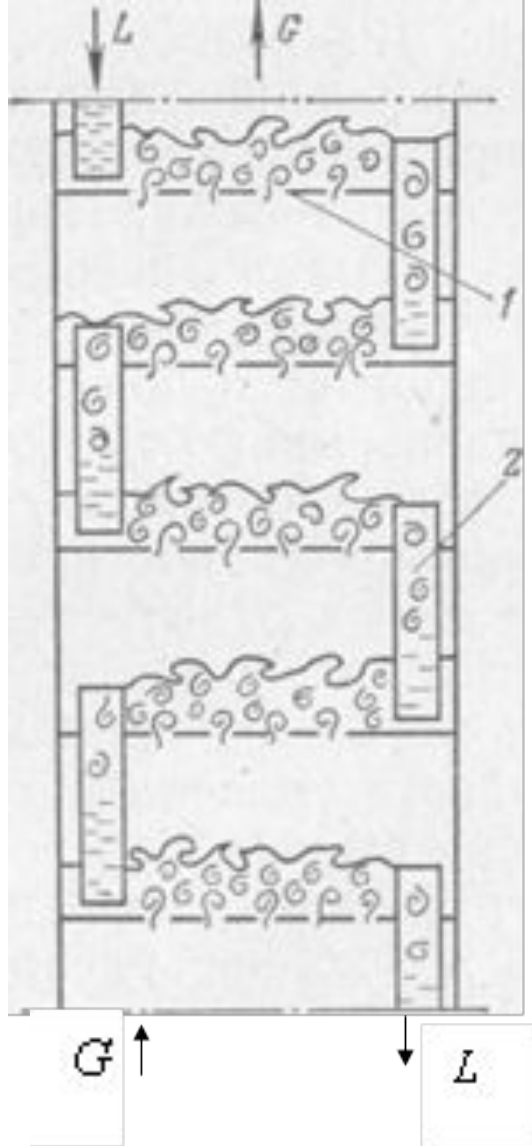


*Фасонную насадку* выполняют в виде керамических седел, цилиндров с перегородками, пропеллеров и т.д., загружаемых в аппарат навалом.

*Спиральную и сетчатую* насадки выполняют обычно из металлической ленты и загружают в аппарат правильными рядами.

К аппаратам 2 группы относятся тарельчатые колонны. Они выполняются в виде вертикальных цилиндров, внутри которых одна под другой размещено определенное количество горизонтальных перегородок – тарелок, обеспечивающих возможность течения жидкости сверху вниз, а газа или пара снизу вверх.





Тарельчатые колонны с переливными устройствами снабжены горизонтальными тарелками **1** и переливными устройствами **2**. Жидкость **L** поступает на верхнюю тарелку, переливается через переливные устройства сверху вниз и удаляется из нижней части аппарата. Газ (пар) **G** вводится в нижнюю часть аппарата и перемещается вверх, распределяясь на каждой тарелке в виде пузырьков или факелов. В зависимости от способа распределения газа (пара) на тарелках различают тарелки ситчатые и колпачковые.