

IV Transferul de masa

Transferul de masa presupune transportul unui component sau a unui grup de componente, al unui amestec multicomponent, dintr-o zona a spatiului ocupat acesta intr-o alta zona a acestui spatiu, ca rezultat al unor mecanisme care se pot manifesta in functie de conditiile ce caracterizeaza starea amestecului.

Spatiul ocupat de amestecul multicomponent alcatuieste un *sistem*. Sistemul poate fi format din una sau mai multe *faze*. Prin *faza* se intelege acea parte a sistemului care este omogena din punct de vedere fizic, separata de celelalte parti (faze) ale sistemului printr-o *interfata*.

Daca sistemul este monofazic, transferul de masa are loc *intr-o singura faza*.

In sisteme *bifazice* sau chiar *trifazice* transportul unui component sau grup de componente se poate face între zone aflate în faze diferite (de exemplu *dintr-un gaz într-un lichid, din lichid în vapori* etc.) și în acest caz transferul de masă este *interfazic*.

Mecanismul transportului este influențat de condițiile hidrodinamice din sistem. În *sisteme stagnante* (în nemiscare) transportul unei specii moleculare în interiorul sistemului este realizat prin *difuzie moleculară*.

Difuzia moleculară constă în migrarea moleculelor unei specii moleculare printre celelalte molecule din amestec, *dintr-o zonă de concentrație mai ridicată într-o zonă în care concentrația este mai mică*, ca rezultat al *miscării de agitație tremică a moleculelor*. Prin urmare difuzia moleculară este un mecanism care are loc la nivel molecular, iar intensitatea transportului este cu atât mai mare cu cât *gradientul de concentrație* din sistem este mai mare.

In *sisteme dinamice*, in care fazele sistemului sunt in miscare transportul unei specii sau a unui grup de specii moleculare se realizeaza si ca rezultat al deplasarii si amestecarii speciilor moleculare, concomitent cu particulele macroscopice de fluid. Acest mecanism care are loc la nivel macroscopic este denumit *difuzie convectiva*.

Difuzia convectiva este insotita intotdeauna de *difuzia moleculara* iar aportul celor doua mecanisme la procesul global depinde de conditiile hidrodinamice. La viteze mici ale fazelor din sistem, predomina *difuzia moleculara*, iar la viteze mari dominanta este *difuzia convectiva* care asigura viteze de transfer mult mai mari decat cea moleculara.

Transferul de masa este procesul determinant a unor operatii de separare sau de imbogatire a unor amestecuri omogene ce se realizeaza prin difuzia unui component sau a unui grup de componentii dintr-o faza in alta faza.

Operatiile de separare ale amestecurilor omogene care se bazeaza pe difuzia dintr-o faza in alta faza se numesc operatii de difuziune si in functie de natura fazelor din sistem acestea sunt in principal urmatoarele: *absorbția-desorbția, uscarea, distilarea si rectificarea, extractia lichid-lichid si extractia lichid-solid, cristalizarea, adsorbția-desorbția si sublimarea-desublimarea.*

Transferul de masa nu este mai putin important in cazul unor operatii din tehnologiile de finisare chimica sau din pielarie cum ar fi: *vopsirea, albirea, tabacirea*, etc. la realizarea carora difuzia este mecanismul principal prin care se asigura transportul componentilor utili (*colorant, agent de albire, agent de tanare* etc).

De asemenea proprietatile igienice ale produselor textile si ale pieilor sunt conferite de transferul de masa al apei, al vaporilor de apa si al aerului prin aceste materiale. 4

Rezulta ca transferul de masa este un fenomen complex a carui modelare presupune luarea in considerare si analiza a urmatoarelor aspecte:

- *relatia de echilibru intre fazele sistemului;*
- *bilanturile de materiale si de caldura (daca e cazul) pentru componentii sistemului;*
- *relatiile care descriu hidrodinamica fazelor si transferul de caldura (acolo unde este cazul);*
- *ecuatii cinetice ale transferului, care exprima viteza procesului in conditii date si care se stabilesc pe baza mecanismelor transferului de masa;*
- *ecuatii ale conditiilor la limita, proprii structurii sistemului analizat.*

IV.1. Marimi si notiuni caracteristice in transfeul de masa

Pentru simplificarea analizei teoretice a transferului de masa se considera ca fiecare *faza a sistemului este formata din doi componenti*. Se face precizarea ca principiile si legile separarii amestecurilor binare stau si la baza separarii amestecurilor mai complexe.

Separarea unui amestec omogen se poate realiza prin *difuzia preponderanta a unui component din faza initiala intr-o alta faza a sistemului*. Componentul care se transfera in cantitatea cea mai mare se numeste *solut* sau *component activ*, iar celalalt component se numeste *inert* sau *component inactiv*.

Daca se fac referiri la un sistem binar, in care generic componentii se noteaza cu **A** si **B**, in majoritatea cazurilor **A** este considerat solutul iar **B** inertul.

Cantitatea de solut care difuzeaza print-o suprafata data in unitatea de timp reprezinta *fluxul* sau *debitul masic difuzat*.

$$N_A = \frac{dm_A}{dt} \quad (IV.1)$$

Cantitatea de solut care se transfera in unitatea de timp prin unitatea de suprafata reprezinta *fluxul masic unitar de difuzie* (*viteza de difuzie sau viteza de transfer*):

$$n_A = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm_A}{dt} = \frac{N_A}{A} \quad (IV.2)$$

In transferul de masa se folosesc in principal doua moduri de exprimare a concentratiei fazelor: prin *fractii* si prin *rapoarte*. Fractiile sau rapoartele pot fi: *masice*, *molare* sau *volumice*.

- *fractia masica:*

$$X_A = \frac{m_A}{m_A + m_B}, \quad \left[\frac{\text{kgA}}{\text{kg}(A + B)} \right]$$

respectiv

$$X_B = \frac{m_B}{m_A + m_B}, \quad \left[\frac{\text{kgB}}{\text{kg}(A + B)} \right]$$

- *fractia molara:*

$$\bar{X}_A = \frac{N_{mA}}{N_{mA} + N_{mB}}, \quad \left[\frac{\text{moli A}}{\text{moli}(A + B)} \right]$$

respectiv

$$\bar{X}_B = \frac{N_{mB}}{N_{mA} + N_{mB}}, \quad \left[\frac{\text{moli B}}{\text{moli}(A + B)} \right]$$

- *fractia volumica:*

$$C_{vA} = \frac{V_A}{V_A + V_B}, \quad \left[\frac{m^3 A}{m^3 (A + B)} \right]$$
$$C_{vB} = \frac{V_B}{V_A + V_B}, \quad \left[\frac{m^3 B}{m^3 (A + B)} \right]$$

rezulta ca

$$x_A + x_B = 1; \quad \bar{x}_A + \bar{x}_B = 1; \quad C_{vA} + C_{vB} = 1 \quad (\text{IV.3})$$

- *raportul masic:*

$$X_A = \frac{m_A}{m_B}, \quad \left[\frac{\text{kgA}}{\text{kgB}} \right]$$

respectiv

$$X_B = \frac{m_B}{m_A}, \quad \left[\frac{\text{kgB}}{\text{kgA}} \right]$$

- *raportul molar:*

$$\bar{X}_A = \frac{N_{mA}}{N_{mB}}, \quad \left[\frac{\text{moli A}}{\text{moli B}} \right]$$

respectiv

$$\bar{X}_B = \frac{N_{mB}}{N_{mA}}, \quad \left[\frac{\text{moli B}}{\text{moli A}} \right]$$

- *raportul volumic:*

$$C_{vA} = \frac{V_A}{V_B}, \quad \left[\frac{m^3 A}{m^3 B} \right]$$

respectiv

$$C_{vB} = \frac{V_B}{V_A}, \quad \left[\frac{m^3 B}{m^3 A} \right]$$

Legea Dalton – la gaze si vapori compzitia amestecurilor poate fi exprimata si *prin presiunea partiala* a componentilor care se calculeaza din *legea Dalton*:

$$p_A = \bar{y}_A \cdot P \quad (IV.4)$$

respectiv

$$p_B = \bar{y}_B \cdot P \quad (IV.5)$$

In cazul gazelor si a vaporilor fractiile molare sunt egale ca valoare cu fractiile volumice, deoarece daca:

$$V_A = 22,41 \cdot N_{mA} \text{ iar } V_B = 22,41 \cdot N_{mB}, \text{ atunci:}$$

$$C_{vA} = \frac{V_A}{V_A + V_B} = \frac{22,41 \cdot N_{mA}}{22,41(N_{mA} + N_{mB})} = \bar{y}_A \quad (\text{IV.6})$$

Transformarea fractiilor (masice, molare sau volumice) in rapoarte sau invers se face cu relatiile:

$$X_A = \frac{x_A}{1 + X_A} \quad X_A = \frac{x_A}{1 - x_A} \quad (\text{IV.7})$$

IV.2. Echilibrul termodinamic între fazele unui sistem multicomponent

Dacă într-un sistem coexistă f faze, compuse din n componente, între fazele sistemului se stabilește un echilibru termodinamic. Starea sistemului la echilibru este caracterizată prin valoarea parametrilor de stare – *presiunea*, P , și *temperatura*, T , - și prin *compoziția fiecărei faze*. *Numărul de grade de libertate al sistemului*, g , (adică numărul parametrilor care pot fi modificați fără a perturba starea de echilibru a sistemului), se poate determina din *legea fazelor*, stabilită de Gibbs:

$$f + g = n + 2 \quad (\text{IV.8})$$

unde: f este numărul de faze, n este numărul de componente din amestec iar g este numărul de grade de libertate.

Intre parametrii de stare si compozitia fazelor se stabileste la echilibru o dependenta functionala denumita *functia de stare a sistemului*, care in forma generala se exprima prin relatia:

$$F(P, T, x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots, z_1, z_2, \dots) = 0 \quad (\text{IV.9})$$

Pentru sisteme *bicomponente*, *bifazice*, functia de stare devine:

$$F(P, T, x_A, y_A) = 0 \quad (\text{IV.10})$$

Daca sistemul format din doua faze si doi componenti atunci acesta are doua grade de libertate iar echilibrul este determinat prin combinarea urmatoarelor variabile din functia de stare: **P-x**, **T-x** si **y-x**. In practica echilibrul sistemelor bifazice este adesea redat sub forma unor grafice denumite *diagrame sau curbe de echilibru*.

Curbele de echilibru sunt:

- *izoterma de echilibru*, care exprima dependentă $P=f(x)$ la $T=\text{const.}$;
- *izobara de echilibru*, care exprima dependentă $T=f(x)$ sau $T=f(y)$, la $P=\text{const.}$;
- *diagrama compoziției la echilibru*, care exprima corelația $y=f(x)$, la $P=\text{const.}$ și $T=\text{const.}$.

a) Legea Henry descrie echilibrul în *sisteme ideale gaz-lichid*. Dacă amestecul, gazos format din solutul **A** și inertul **B** este pus în contact cu un lichid, **L**, în care este solubil preponderent solutul **A**, acesta trece în lichid până la atingerea stării de echilibru în sistem.

Din legea fazelor dacă: $f=2$ (gaz și lichid) și $n=3$ (solut, inert și lichid), rezultă ca $g=3$ ($f+g=n+2$)

Acesti parametrii sunt: *concentratia solutului in faza lichida, \bar{x} , presiunea partiala a solutului in faza gazoasa, p^* si temperatura, T .*

Daca $T = \text{const.}$ si $P = \text{const.}$ conform legii Henry:

$$p^* = K_H \cdot \bar{x} \quad (\text{IV.11})$$

Conform legii lui Dalton presiunea partiala la echilibru, p^* poate fi exprimata in functie de fractia molară a solutului in amestecul gazos, \bar{y}^* , si de presiunea totala din sistem, P , prin relatia:

$$p^* = P \cdot \bar{y}^* \quad (\text{IV.12})$$

si legea Henry poate fi scrisa si in forma:

$$\bar{y}^* = \frac{K_H}{P} \cdot \bar{x} \quad (\text{IV.13})$$

Rezulta ca pentru sisteme ideale legea lui Henry este data de o dreapta care trece prin origine (dreapta **a** in fig.IV.1).

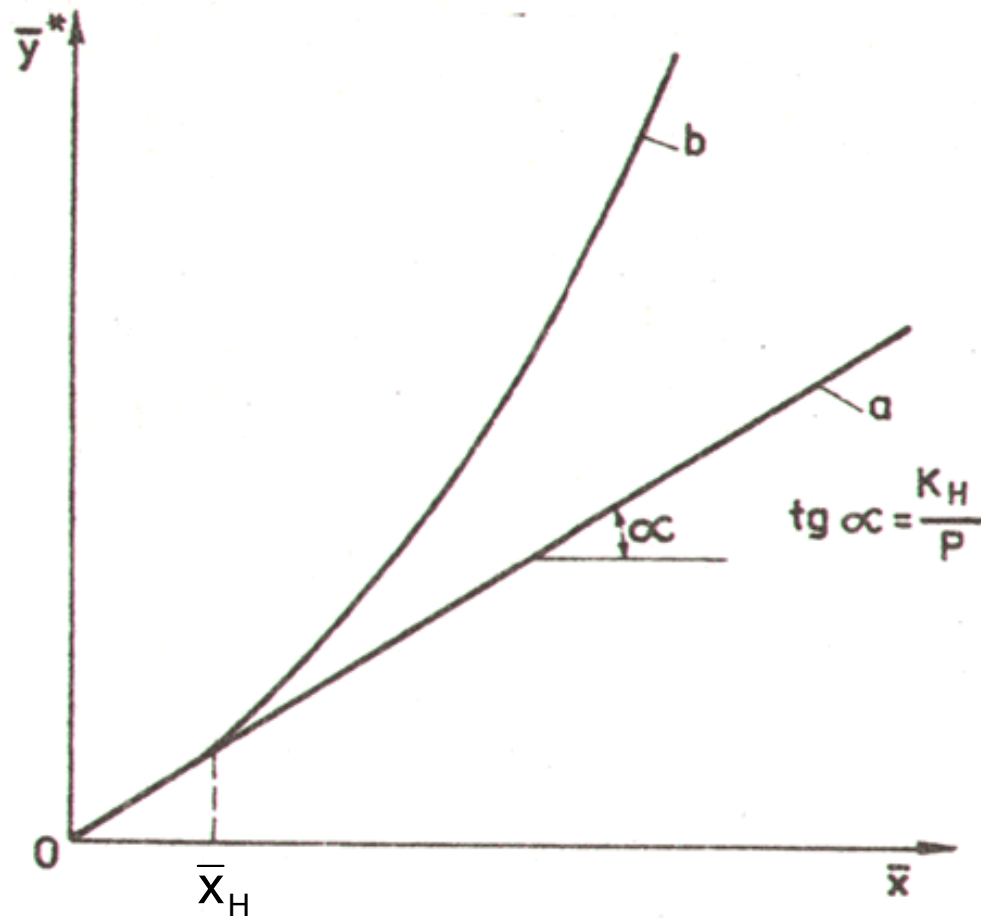


Fig. IV.1
 Diagrama de echilibru în sisteme gaz-lichid:
 a - sistem ideal;
 b - sistem real.

Pentru sisteme reale (curba **b**), legea Henry este aplicabila numai in domeniul concentratiilor mici, $\bar{x} \leq \bar{x}_H$

fara

b) Legea lui Raoult guverneaza echilibrul termodinamic in sisteme ideale lichid-vapori. Daca un amestec omogen lichid binar format din componentii **A** si **B** este vaporizat rezulta un amestec de vapori continand tot componentii **A** si **B**, dar compozitia vaporilor este diferita de compozitia lichidului din care provin. Pentru sisteme ideale dar si pentru multe sisteme reale vaporii sunt mai bogati in componentul cu volatilitatea mai ridicata.

Intr-un amestec binar lichid componentul care are presiunea de vapori cea mai mare la o temperatura data a amestecului este denumit *component usor volatil* iar componentul a carui presiune de vapori, la aceiasi temperatura, este mai mica este denumit *comopnent greu volatil*. Componentul usor volatil are temperatura de fierbere mai mica decat componentul greu volatil, la aceeasi presiune.

Daca in amestecul binar **A** este componentul usor volatil iar **B** este cel greu volatil, conform legii lui Raoult presiunea partiala a componentului usor volatil in amestecul de vapori la echilibru, p_A^* este egala cu produsul dintre presiunea de vapori a componentului usor volatil in stare pura, la temperatura de fierbere a amestecului, P_A , si fractia molară a aceluasi component in faza lichida, \bar{x} :

fara

$$p_A^* = P_A \cdot \bar{x}$$

Considerind ca amestecul de vapori se comporta ca un amestec de gaze perfecte, aplicand legea Dalton:

$$p_A^* = P \cdot \bar{y}^*$$

relatia de mai sus, devine:

$$\bar{y}^* = \frac{P_A}{P} \cdot \bar{x}$$

in care: $P = p_A^* + p_B^*$ este **presiunea totala din sistem.**

Dependentia intre concentratiile componentului usor volatil in cele doua faze esta redata in fig. IV.2. Curba de echilibru pentru sisteme ideale se inscrie intr-un patrat si este situata deasupra diagonalei ($\bar{y}^* > \bar{x}$), fiind cu atat mai departata de diagonala cu cat diferenta dintre volatilitatile componentilor este mai mare. Acest fapt poate fi demonstrat astfel:

- prin definitie raportul dintre presiunile de vapori in stare pura (la aceasi temperatura) este *volatilitatea relativa* a componentilor, care este notata cu α

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B}$$

fara

- relatia de echilibru se poate exprima in functie de presiunile partiale la echilibru:

$$\bar{y}^* = \frac{P_A}{P} \cdot \bar{x} = \frac{P_A}{p_A^* + p_B^*} \cdot \bar{x}$$

- presiunile partiale la echilibru se determina din legea lui Raoult, deci:

$$p_A^* + p_B^* = P_A \cdot \bar{x} + P_B (1 - \bar{x})$$

si relatia de echilibru se poate scrie astfel:

$$\bar{y}^* = \frac{P_A \cdot \bar{x}}{P_A \cdot \bar{x} + P_B (1 - \bar{x})}$$

fara

dar cum: $P_A/P_B=\alpha$, rezulta:

fara

$$\bar{y}^* = \frac{\alpha \cdot \bar{x}}{\alpha \cdot \bar{x} + (1 - \bar{x})}$$

Din amestecurile lichide pentru care $\alpha=1$ prin fierbere rezulta un amestec de vapori care are aceiasi compozitie cu lichidul ($\bar{y}^* = \bar{x}$).

Distilarea sau rectificarea este posibila numai pentru amestecurile pentru care $\alpha>1$ si se realizeaza cu atat mai usor cu cat diferenta dinte volatilitatile componentilor este mei mare.

Sistemele lichid-vapori sunt considerate *neideale* (*reale*) daca volatilitatea relativa *nu este constanta in raport cu temperatura*. Pentru sistemele reale abaterea de la comportarea ideala este apreciata prin valoarea coeficientului de activitate, γ_A .

fara

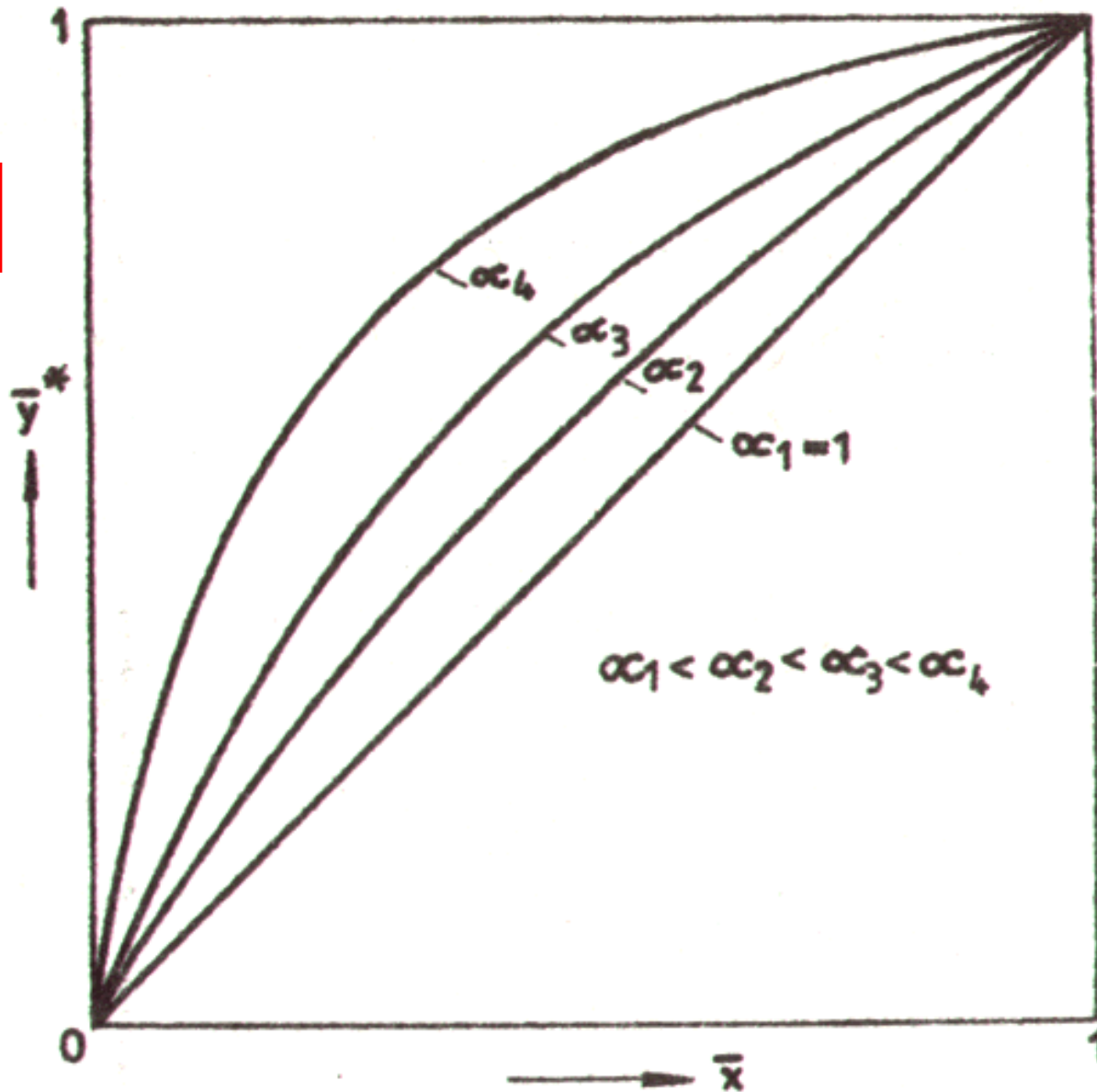


Fig. IV.2

Curba de echilibru pentru sisteme ideale, cu volatilități diferite.

fara

coeficient de activitate γ_A este definit prin raportul:

$$\gamma_A = \frac{p_A^*}{\bar{x} \cdot P_A}$$

sau:

$$p_A^* = P_A \cdot \bar{x} \cdot \gamma_A$$

Pentru sisteme reale $\gamma_A \neq 1$, avand valori subunitare sau supraunitare.

$$\gamma_A = \gamma_A(\bar{x})$$

Datele de echilibru pentru sistemele lichid-vapori se utilizeaza pentru dimensionarea aparatelor de distilare si de rectificare.

fara

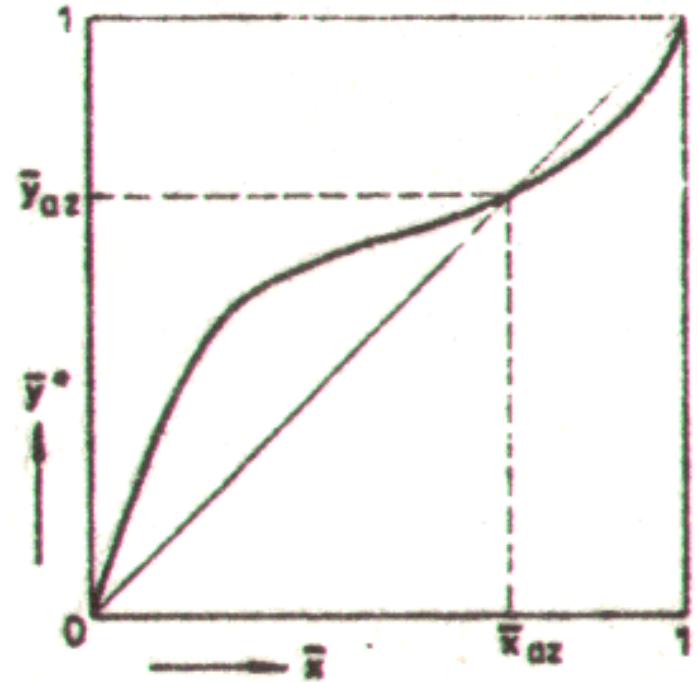
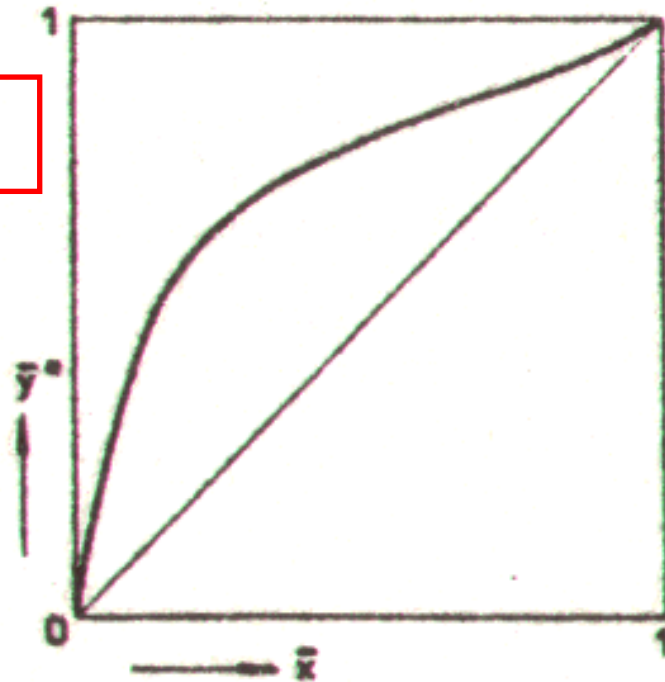


Fig. IV.3

Diagrame de echilibru pentru sisteme bicomponente neideale:

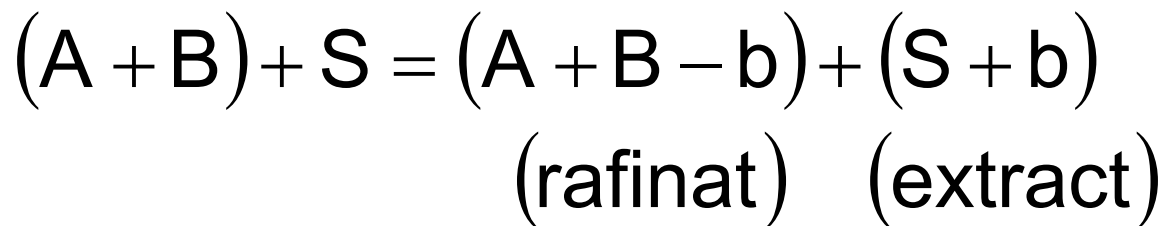
a - sistem real fără azeotrop;

b - sistem real cu azeotrop.

c) Legea lui Nernst descrie echilibrul termodinamic in sisteme ideale lichid-lichid.

Se considera un amestec omogen de doua lichide **A** si **B** miscibile intre ele in orice proportie. La acest amestec se adauga un al treilea lichid, **S**, *denumit solvent*, care este miscibil numai cu componentul **B** si total nemiscibil cu **A**.

Componentul **B** (solutul) fiind miscibil atat cu **A** cat si cu **S** se transfera partial in solventul **S**, pana la atingerea starii de echilibru, pentru o temperatura data, **T=const.**, conform schemei:



fara

Solutia formata din **S+B** se numeste *extract*, iar solutia formata din **A+B** se numeste *rafinat*.

Conform *legii Nernst* in sisteme ideale lichid-lichid aflate la echilibru concentratia solutului **B** in faza extract, \bar{y}_B^* este proportionala ca concentratia aceleiasi component in faza rafinat \bar{x}_B :

fara

$$\bar{y}_B^* = K_N \cdot \bar{x}_B$$

Coeficientul de proportionalitate K_N , din relatia de mai sus se numeste *constanta de repartitie a lui Nernst*, care este functie de natura sistemului si de temperatura.

Pentru sisteme ideale relatia dintre concentratii este liniara dar pentru sisteme reale dependenta este neliniara.

Datele se echilibru pentru sisteme lichid-lichid sunt utilizate pentru *dimensionarea utilajelor de extractie* in care separarea unui amestec omogen lichid se bazeaza pe transferul solutului dintr-o faza lichida in alta faza lichida.

fara

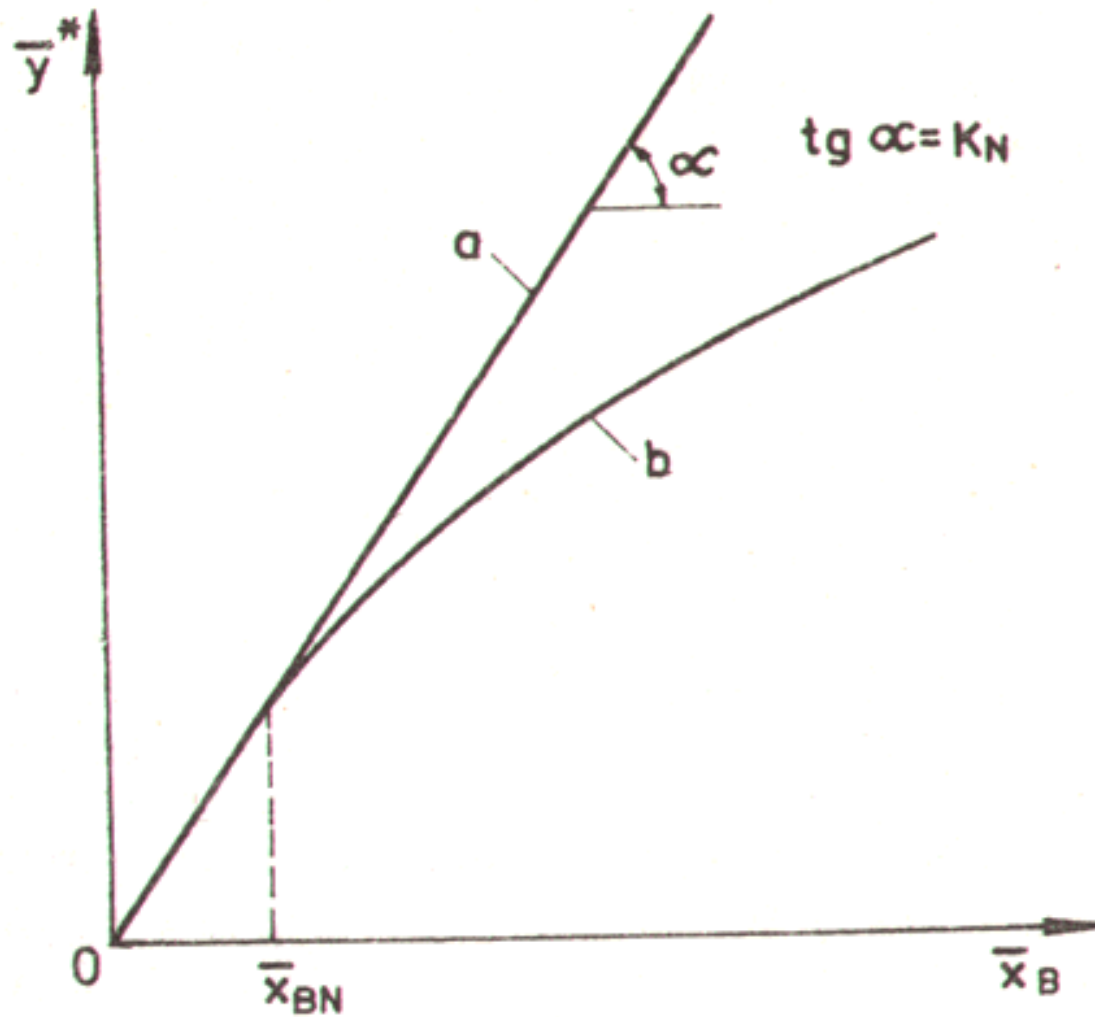


Fig. IV.4

Diagramă de echilibru pentru sisteme lichid-lichid:

a - sistem ideal;

b - sistem real.