

Włodzimierz Ciesielczyk
Krzysztof Kupiec

Chemical Engineering Calculations

Part III. Theory of mass transfer

Obliczenia w inżynierii chemicznej
Część III. Teoria procesów przenoszenia masy

Człowiek – najlepsza inwestycja



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000283072

**Włodzimierz Ciesielczyk
Krzysztof Kupiec**

Chemical Engineering Calculations
Part III. Theory of Mass Transfer

Obliczenia w inżynierii chemicznej
Część III. Teoria procesów przenoszenia masy



CHAIRMAN OF THE CRACOW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
PRESS EDITORIAL BOARD/
PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO
WYDAWNICTWA POLITECHNIKI KRAKOWSKIEJ
Jan Kazior

CHAIRMAN OF THE EDITORIAL BOARD/
PRZEWODNICZĄCY KOLEGIUM REDAKCYJNEGO
WYDAWNICTW NAUKOWYCH
Maria Misiągiewicz

SERIES EDITOR/REDAKTOR SERII
Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej/Faculty of Chemical Engineering and Technology
Witold Żukowski

REVIEWER/RECENZENT
Wojciech Zapala

SECTION EDITOR/SEKRETARZ SEKCJI
Agnieszka Filosek

EDITORIAL COMPILATION/OPRACOWANIE REDAKCYJNE
Michał M. Stachowski

COVER DESIGN/PROJEKT OKŁADKI
Michał Graffstein



11-393347

© Copyright by Politechnika Krakowska, Kraków 2014

ISBN 978-83-7242-760-1

Wydawnictwo PK, ul. Skarżyńskiego 1, 31-866 Kraków; tel. 12 628 37 25, fax: 12 628 37 60
e-mail: wydawnictwo@pk.edu.pl □ www.wydawnictwo.pk.edu.pl
Adres do korespondencji: ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

Druk i oprawę wykonano w Dziale Poligrafii Politechniki Krakowskiej.
Ark. wyd. 10,5. Podpisano do druku 24.03.2014 r.

Zam. 77/2014

Nakład 300 egz.

Egzemplarz bezpłatny

BPK-3-68/2015

Contents

| | |
|---|-----|
| Preface..... | 7 |
| List of frequently used symbols..... | 9 |
| 1. Mass balance..... | 11 |
| 1.1. Definitions of concentrations..... | 11 |
| 1.2. Material balance..... | 13 |
| 2. Phase equilibrium..... | 25 |
| 2.1. Vapor-liquid equilibrium..... | 25 |
| 2.2. Calculation of boiling point and condensation point..... | 27 |
| 2.3. Gas-liquid equilibrium..... | 27 |
| 2.4. Liquid-liquid equilibrium..... | 28 |
| 3. Diffusion..... | 43 |
| 3.1. Stationary diffusion..... | 43 |
| 3.2. Transient diffusion..... | 45 |
| 3.3. Diffusion coefficient..... | 46 |
| 4. Mass-transfer and interphase mass-transfer..... | 63 |
| 4.1. Lewis-Whitman theory of two boundary layers..... | 63 |
| 4.2. Higbie's penetration model..... | 64 |
| 4.3. Equations of mass-transfer..... | 65 |
| 4.4. Driving force of mass-transfer..... | 66 |
| 4.5. Overall mass-transfer coefficient..... | 67 |
| 4.6. The number of transfer units and overall transfer units. Height of transfer units and overall transfer units..... | 70 |
| 4.7. Mean driving force..... | 73 |
| 4.8. Calculation of mass-transfer coefficients..... | 74 |
| 4.9. Particular cases of phase flow..... | 75 |
| 5. Multistage processes..... | 109 |
| 5.1. The number of equilibrium stages..... | 109 |
| 5.1.1. Absorption..... | 109 |
| 5.1.2. Desorption (extraction)..... | 111 |
| 5.1.3. Rectification..... | 113 |

| | |
|---|-----|
| 5.2. Dependences between the number of the equilibrium stages and the number of overall transfer units..... | 114 |
| 5.3. Definitions of efficiencies..... | 115 |
| 5.4. Relations between efficiencies..... | 118 |
| 6. Humid gases..... | 141 |
| 6.1. Basic parameters of humid air..... | 141 |
| 6.2. Adiabatic humidification..... | 143 |
| 6.3. Mixing of air with various parameters..... | 143 |
| 6.4. Drying graphs..... | 144 |
| 7. Polish texts..... | 159 |
| 7.1. Bilans masowy..... | 159 |
| 7.1.1. Definicje stężeń..... | 159 |
| 7.1.2. Bilans materiałowy..... | 160 |
| 7.2. Równowaga międzyfazowa..... | 162 |
| 7.2.1. Równowaga para–ciecz..... | 162 |
| 7.2.2. Obliczanie temperatury wrzenia i kondensacji..... | 163 |
| 7.2.3. Równowaga gaz–ciecz..... | 164 |
| 7.2.4. Równowaga ciecz–ciecz..... | 164 |
| 7.3. Dyfuzja..... | 167 |
| 7.3.1. Dyfuzja ustalona..... | 167 |
| 7.3.2. Dyfuzja nieustalona..... | 168 |
| 7.3.3. Współczynnik dyfuzji..... | 169 |
| 7.4. Wnikanie i przenikanie masy..... | 172 |
| 7.4.1. Teoria dwóch warstw granicznych Lewisa – Whitmana..... | 172 |
| 7.4.2. Model penetracyjny Higbiego..... | 173 |
| 7.4.3. Równania wnikania masy..... | 173 |
| 7.4.4. Siła napędowa wnikania masy..... | 174 |
| 7.4.5. Współczynnik przenikania masy..... | 174 |
| 7.4.6. Liczba jednostek i wysokość jednostkowa wnikania i przenikania masy..... | 175 |
| 7.4.7. Średnia siła napędowa..... | 176 |
| 7.4.8. Obliczanie współczynników wnikania masy..... | 176 |
| 7.4.9. Szczególne przypadki przepływu faz..... | 177 |
| 7.5. Procesy wielostopniowe..... | 182 |
| 7.5.1. Liczba stopni równowagowych..... | 182 |
| 7.5.1.1. Absorpcja..... | 183 |
| 7.5.1.2. Desorpcja (ekstrakcja)..... | 183 |
| 7.5.1.3. Rektyfikacja..... | 184 |
| 7.5.2. Zależności pomiędzy liczbą stopni równowagowych, a liczbą jednostek przenikania masy..... | 184 |

| | |
|--|-----|
| 7.5.3. Definicje sprawności | 185 |
| 7.5.4. Związki pomiędzy sprawnościami | 186 |
| 7.6. Gazy wilgotne | 190 |
| 7.6.1. Podstawowe parametry powietrza wilgotnego | 190 |
| 7.6.2. Adiabatyczne nawilżanie | 191 |
| 7.6.3. Mieszanie powietrza o różnych parametrach | 191 |
| 7.6.4. Wykresy suszarnicze..... | 192 |
| Auxiliary tables | 195 |
| A list of recommended literature supporting | 205 |

Preface

This handbook on theory of mass transfer processes in chemical engineering (being the third part of Chemical Engineering Calculations handbook) is intended for students of Faculty of Chemical Engineering and Technology of Cracow University of Technology.

Each chapter of the handbook consists of three parts. In the descriptive part, theoretical information necessary for solving calculation problems is presented. The second part of each chapter contains a range of examples, which are solved and supplemented with explanations and comments. In the third part, problems for independent solving are included, with the answers for verification. This edition is written mainly in English. However, the last chapter containing a descriptive part, examples and problems is also in Polish.

At the end of the handbook, selected value tables (mainly physical and equilibrium properties) are provided, in the scope needed for solving the examples and problems presented.

List of frequently used symbols

| | | |
|-----------------|---|--|
| a | – | specific area powierzchnia właściwa |
| A | – | area of surface pole powierzchni |
| c, C | – | mass and molar concentration stężenie masowe i molowe |
| D | – | diffusion coefficient współczynnik dyfuzji |
| i | – | enthalpy entalpia |
| k_Y | – | mass-transfer coefficient współczynnik wnikania masy |
| K_Y | – | overall mass-transfer coefficient współczynnik przenikania masy |
| M | – | molar mass masa molowa |
| n | – | number of theoretical plates liczba póltek teoretycznych |
| N | – | number of actual plates liczba póltek rzeczywistych |
| p_{Asat}, P_A | – | saturation pressure ciśnienie pary nasyconej |
| p, P | – | partial and total pressure ciśnienie cząstkowe i ogólne |
| Re | – | Reynolds number liczba Reynoldsa |

| | | |
|----------------------------------|---|---|
| Sc | – | Schmidt number liczba Schmidta |
| Sh | – | Sherwood number liczba Sherwooda |
| t | – | time czas |
| T | – | temperature temperatura |
| u | – | velocity of fluid prędkość płynu |
| \dot{V} | – | volume flow rate objętościowe natężenie przepływu |
| x, y | – | mass fraction udział masowy |
| X, Y | – | mass ratio stosunek masowy |
| Y | – | absolute humidity of gas wilgotność bezwzględna gazu |
| $x_{\text{mol}}, y_{\text{mol}}$ | – | molar fraction udział molowy |
| $X_{\text{mol}}, Y_{\text{mol}}$ | – | molar ratio stosunek molowy |
| ρ | – | density gęstość |

1. MASS BALANCE

1.1. DEFINITIONS OF CONCENTRATIONS

Letter x is assumed as a symbol of concentration in liquid phase, and letter y is assumed as a symbol of concentration in gaseous phase. Capital/small letters and subscripts denote the type of concentration. In the examples, most frequently binary system A - B will be discussed. In case of no doubt, it is assumed that the concentration pertains to component A and, therefore, this letter is not indicated in the subscript.

For binary systems, the definitions of concentrations are as follows:

- mass fraction for liquid (gaseous) phase

$$x \quad (\text{or} \quad y) = \frac{m_A}{m_A + m_B} \left[\frac{\text{kg A}}{\text{kg of the mixture}} \right] \quad (1.1)$$

- molar fraction for liquid (gaseous) phase

$$x_{\text{mol}} \quad (\text{or} \quad y_{\text{mol}}) = \frac{n_A}{n_A + n_B} \left[\frac{\text{kmol A}}{\text{kmol of the mixture}} \right] \quad (1.2)$$

- mass ratio for liquid (gaseous) phase

$$X \quad (\text{or} \quad Y) = \frac{m_A}{m_B} \left[\frac{\text{kg A}}{\text{kg B}} \right] \quad (1.3)$$

- molar ratio for liquid (gaseous) phase

$$X_{\text{mol}} \quad (\text{or} \quad Y_{\text{mol}}) = \frac{n_A}{n_B} \left[\frac{\text{kmol A}}{\text{kmol B}} \right] \quad (1.4)$$

Furthermore, concentrations related to volume of the solution are used:

- mass concentration

$$c = \frac{m_A}{V} \left[\frac{\text{kg A}}{\text{m}^3 \text{ of the mixture}} \right] \quad (1.5)$$

- molar concentration

$$C = \frac{n_A}{V} \left[\frac{\text{kmol A}}{\text{m}^3 \text{ of the mixture}} \right] \quad (1.6)$$

The most frequently used concentrations (also for polynary systems) are compared in Table 1.1. In this table, symbols m_i and n_i denote:

m_i – mass of the i^{th} component ($i = A, B, \dots, k$),

n_i – number of moles of the i^{th} component ($i = A, B, \dots, k$).

Table 1.1

Definitions of concentrations

| Name | Symbol | | Definition | |
|---------------------|--------------------------------------|--|---|--|
| | binary system | polynary system | binary system | polynary system |
| Mass fraction | x y | x_A y_A | $\frac{m_A}{m_A + m_B}$ $\left[\frac{\text{kg A}}{\text{kg of the mixture}} \right]$ | $\frac{m_A}{\sum_{i=A}^k m_i}$ |
| Molar fraction | x_{mol} y_{mol} | $x_{\text{mol}A}$ $y_{\text{mol}A}$ | $\frac{n_A}{n_A + n_B}$ $\left[\frac{\text{kmol A}}{\text{kmol of the mixture}} \right]$ | $\frac{n_A}{\sum_{i=A}^k n_i}$ |
| Mass ratio | X Y | X_A Y_A | $\frac{m_A}{m_B}$ $\left[\frac{\text{kg A}}{\text{kg not A}} \right]$ | $\frac{m_A}{\sum_{i=B}^k m_i}, i \neq A$ |
| Molar ratio | X_{mol} Y_{mol} | $X_{\text{mol}A}$ $Y_{\text{mol}A}$ | $\frac{n_A}{n_B}$ $\left[\frac{\text{kmol A}}{\text{kmol not A}} \right]$ | $\frac{n_A}{\sum_{i=B}^k n_i}, i \neq A$ |
| Mass concentration | c | c_A | $\frac{m_A}{V} \left[\frac{\text{kg A}}{\text{m}^3 \text{ of the mixture}} \right]$ | |
| Molar concentration | C | C_A | $\frac{n_A}{V} \left[\frac{\text{kmol A}}{\text{m}^3 \text{ of the mixture}} \right]$ | |

Methods for conversion of concentration result from their definitions. Molar concentration for liquids is also called molarity of solution. In chemistry, a notion of normality of solution is also used, which is defined as the number of kilogram-equivalents (kilovals) in 1 m^3 of solution, and denoted by letter n (e.g. $2n \text{ HCl}$).

In practical calculations, ideal gas laws (Avogadro's law, Clapeyron's law, Dalton's law) are frequently used for gases. By the terms of Dalton's-Avogadro's law, concentration of a component in gas may be also expressed by its partial pressure p_A , while

$$y_{\text{mol}A} = \frac{p_A}{P} \quad (1.7)$$

where P is a total pressure of a gaseous mixture.

According to ideal gas laws, molar fraction for gases is equal to their volume fraction.

1.2. MATERIAL BALANCE

General material balance results from the mass conservation law, and it may be described by the following relationship

$$\begin{aligned} & \left[\begin{array}{l} \text{quantity of substances initially present} \\ \text{in the system} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{quantity of substances introduced} \\ \text{to the system} \end{array} \right] = \\ & = \left[\begin{array}{l} \text{quantity of substances remaining} \\ \text{in the system} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{quantity of substances carried away} \\ \text{from the system} \end{array} \right] \end{aligned} \quad (1.8)$$

For continuous processes, the balance may be expressed as

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{in} - \dot{m}_{out} \quad (1.9)$$

where the left side denotes accumulation of mass in the system, and the right side – the difference of mass flow rates at the inlet (*in*) and at the outlet (*out*).

Similarly, for component A of the mixture (disregarding chemical reactions of the component), the balance is expressed by the following equation

$$\frac{d(mx_A)}{dt} = \dot{m}_{in}x_{Ain} - \dot{m}_{out}x_{Aout} \quad (1.10)$$

EXAMPLE 1.1

Composition of air is as follows:

Table 1.2

| i | Component | Molar mass | [% by vol.] |
|-----|-----------------|------------|-------------|
| 1 | N ₂ | 28 | 78.08 |
| 2 | O ₂ | 32 | 20.95 |
| 3 | Ar | 40 | 0.93 |
| 4 | CO ₂ | 44 | 0.03 |
| | | total | 99.99 |

Disregarding the presence of other components (other noble gases, hydrogen), name composition of air in mass fractions y , mass concentrations c , and calculate density of air under normal conditions.

Conversion of molar fractions (equal to volume fractions for gases) is carried out according to equations (1.1) and (1.2) e.g.

$$y_j = \frac{m_j}{\sum_{i=1}^k m_i} = \frac{n_j M_j}{\sum_{i=1}^k (n_i M_i)} = \frac{y_{\text{mol}j} M_j}{\sum_{i=1}^k (y_{\text{mol}i} M_i)} \quad \text{for } j = 1, 2, \dots, k$$

For $j = 1$ (at $k = 4$), mass fraction is calculated:

$$y_1 = \frac{0.7808 \cdot 28}{0.7808 \cdot 28 + 0.2095 \cdot 32 + 0.0093 \cdot 40 + 0.0003 \cdot 44} = 0.7551$$

and similarly for other components of air:

Table 1.3

| i | Component | [% by wt.] |
|-----|-----------------|------------|
| 1 | N ₂ | 75.51 |
| 2 | O ₂ | 23.15 |
| 3 | Ar | 1.29 |
| 4 | CO ₂ | 0.05 |
| | total | 100.00 |

Based on Avogadro's law, it may be assumed that under normal conditions, kilomole of any gas has a volume of 22.42 m³. Conversion of molar fractions to mass concentrations is carried out as follows (relations (1.2) and (1.5))

$$c_j = \frac{m_j}{V} = \frac{m_j}{\sum_{i=1}^k V_i} = \frac{n_j M_j}{\sum_{i=1}^k (22.42 \cdot n_i)} = \frac{M_j}{22.42} \frac{n_j}{\sum_{i=1}^k n_i} = \frac{M_j}{22.42} y_{\text{mol}j}$$

from where

$$c_1 = \frac{28}{22.42} \cdot 0.7808 = 0.976 \text{ kg/m}^3$$

and similarly for other components:

Table 1.4

| <i>i</i> | Component | Mass concentration [kg/m ³] |
|----------|-----------------|---|
| 1 | N ₂ | 0.976 |
| 2 | O ₂ | 0.299 |
| 3 | Ar | 0.0166 |
| 4 | CO ₂ | 0.0006 |
| | total | 1.2922 |

From definition of *c*, it results that

$$\sum_{i=1}^k c_i = \frac{\sum_{i=1}^k m_i}{V} = \rho$$

so density of air under normal conditions amounts to 1.2922 kg/m³. In Table AT-2, density of dry air may be found for 0°C and pressure of 9.81·10⁴ Pa, equal to 1.252 kg/m³, which after conversion to pressure of 1.013·10⁵ Pa gives a value consistent with the one calculated previously

$$\rho = 1.252 \cdot \frac{1.013 \cdot 10^5}{0.981 \cdot 10^5} = 1.293 \text{ kg/m}^3$$

EXAMPLE 1.2

Density of a water solution of HNO_3 at 20°C at concentration of 30% by wt. amounts to 1180 kg/m^3 , and at concentration of 35% – 1214 kg/m^3 . What is the density of 6*n* solution of HNO_3 ?

Considering that 1 val $\text{HNO}_3 = 1 \text{ mol HNO}_3$, the named normality of solution means that its mass concentration amounts to

$$c = CM = 6 \cdot 63 = 378 \frac{\text{kg HNO}_3}{\text{m}^3 \text{ of the solution}}$$

In the description of the problem, concentrations in mass fractions are named, for which

$$x = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{m_A}{V\rho} = \frac{c}{\rho}$$

So the density cannot be calculated directly, but a method of linear interpolation for mass concentrations must be used (assuming linearity of $\rho = f(x)$ function). Values of mass concentrations for $x = 0.30$ and $x = 0.35$ have been calculated. For $x = 0.30$, density amounts to $\rho = 1180 \text{ kg/m}^3$, and mass concentration

$$c = x\rho = 0.3 \cdot 1180 = 354 \text{ kg/m}^3$$

For $x = 0.35$, $\rho = 1214 \text{ kg/m}^3$ and

$$c = 0.35 \cdot 1214 = 424.9 \text{ kg/m}^3$$

A dependence from which mass fraction of the acid, corresponding to mass concentration of 378 kg/m^3 will be calculated, results from the interpolation.

$$\frac{0.35 - 0.3}{424.9 - 354} = \frac{x - 0.3}{378 - 354}$$

The result is $x = 0.317$. Now, density of solution for which mass fraction of nitric(V) acid amounts to 0.317 should be found. By linear interpolation, one may obtain

$$\frac{1214 - 1180}{0.35 - 0.30} = \frac{\rho - 1180}{0.317 - 0.30}$$

So $\rho = 1192 \text{ kg/m}^3$. Verification of the value of c gives

$$c = 0.317 \cdot 1192 = 378 \text{ kg/m}^3$$

which is identical with the initial value.

EXAMPLE 1.3

What quantities of 30% and 98% solutions of H_2SO_4 should be mixed in order to obtain 25 kg of 75% solution of H_2SO_4 ? (the values reported are % by wt.).

According to equation (1.8) mass balance has the following form

$$m_1 + m_2 = m_m$$

$$m_1 x_1 + m_2 x_2 = m_m x_m$$

where m_1 and m_2 are the requested quantities of the solutions.

Substituting numerical values, a system of equations is obtained

$$\begin{cases} m_1 + m_2 = 25 \\ 0.3 m_1 + 0.98 m_2 = 0.75 \cdot (m_1 + m_2) \end{cases}$$

After solving it, the following values are found

$$m_1 = 8.46 \text{ kg of 30\% solution}$$

$$m_2 = 16.54 \text{ kg of 98\% solution}$$

EXAMPLE 1.4

Density of water solution containing $x_1 = 22\%$ of acetic acid is $\rho_1 = 1028.8 \text{ kg/m}^3$ at 20°C . What is the density of the solution with concentration $x_2 = 15\%$? Assume no volume contraction while mixing acetic acid with water.

Solution with concentration x_2 was obtained by adding V_w of water to V_1 of a solution with concentration x_1 . Denoting mass of the solution before dilution by m_1 , and mass of the added water by m_w , mass balance of the acid may be expressed as

$$(m_1 + m_w) x_2 = m_1 x_1 \quad (\text{a})$$



or including density

$$(V_1 + V_w) \rho_2 x_2 = V_1 \rho_1 x_1$$

from where, after rearrangement

$$\left(1 + \frac{V_w}{V_1}\right) \rho_2 x_2 = \rho_1 x_1 \quad (\text{b})$$

V_w/V_1 ratio may be expressed in another way

$$\frac{V_w}{V_1} = \frac{m_w}{m_1} \frac{\rho_1}{\rho_w} \quad (\text{c})$$

From equation (a), the following relation results

$$\frac{m_w}{m_1} = \frac{x_1}{x_2} - 1 \quad (\text{d})$$

After substituting relations (c) in (b), with regard to (d), the following equation is obtained

$$\rho_2 = \frac{\rho_1 \rho_w x_1}{(x_1 - x_2) \rho_1 + x_2 \rho_w}$$

$$\rho_2 = \frac{1028.8 \cdot 998.2 \cdot 0.22}{(0.22 - 0.15) \cdot 1028.8 + 0.15 \cdot 998.2} = 1018.8 \text{ kg/m}^3$$

In Table AT-3c, it may be found that density of 15% solution of acetic acid at 20°C amounts to 1019.5 kg/m³.

EXAMPLE 1.5

A tank with a stirrer with volume of $V = 3 \text{ m}^3$, is filled with water solution with mass concentration of $x_{in} = 2.5\%$. At certain moment, $\dot{m} = 1.2 \text{ kg/s}$ of pure water starts to flow into the tank, and simultaneously the same quantity of the solution flows out of the tank. Calculate concentration of the solution after 5 minutes and the time after which the concentration reaches 0,1% by wt., assuming that density of the solution is equal to that of water and it amounts to $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$, and that the liquid in the tank is mixed ideally (meaning that at a given moment, composition

of the liquid is identical in every point of the tank, and equal to composition of the liquid that is flowing out).

According to equation (1.10), the following balance dependence may be written

$$\frac{d(mx)}{dt} = \dot{m} x_{in} - \dot{m} x$$

where:

- m – mass of the solution in the tank, kg,
- $x (= x_{out})$ – concentration of the solution in the tank,
- x_{in} – concentration in the stream flowing in (constant value).

Considering the fact that a constant level and a constant density of the liquid in the tank is maintained, its mass m is a constant value and it amounts to

$$m = V \rho$$

Considering the fact that $x_0 = 0$ (pure water), a differential equation with separable variables is obtained

$$V \rho \cdot dx = -\dot{m} x \cdot dt$$

with an initial condition of $t = 0$ $x = x_{in}$. So

$$-\frac{V \rho}{\dot{m}} \int_{x_{in}}^x \frac{dx}{x} = \int_0^t dt$$

$$\frac{V \rho}{\dot{m}} \cdot \ln \frac{x_{in}}{x} = t$$

Concentration will reach 0.1% by wt. after

$$t = \frac{3 \cdot 1000}{1.2} \cdot \ln \frac{2.5}{0.1} = 8047 \text{ s} = 134 \text{ min}$$

Rearranging the solution to the following form

$$x = x_{in} \cdot \exp\left(-\frac{\dot{m} t}{V \rho}\right)$$

one may calculate that after 5 minutes (300 s), concentration will amount to

$$x = 2.5 \cdot \exp\left(-\frac{1.2 \cdot 300}{3 \cdot 1000}\right) = 2.22 \%$$

It may be observed that for $t \rightarrow \infty$, the value of x approaches 0, which is understandable, because infinitely high dilution of the solution will occur then.

EXAMPLE 1.6

Tanks (Fig. 1.1) contained $V_1 = 1 \text{ m}^3$, $V_2 = 2 \text{ m}^3$ and $V_3 = 3 \text{ m}^3$ of water respectively and they were fitted with stirrers ensuring practically complete mixing. At certain moment, $\dot{V} = 1 \text{ dm}^3/\text{s}$ of diluted acetic acid with concentration of $c_0 = 200 \text{ kg/m}^3$ started to be added to the first tank, and simultaneously the same amount of liquid was flowing to the second tank, from the second one to the third one, and from the third one outwards. What was the concentration of acetic acid in each tank after 10 minutes of such a flow?

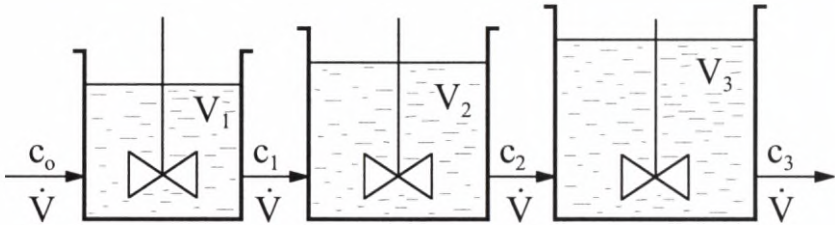


Fig. 1.1. System of flowthrough tanks

Denoting concentrations of acid in the tanks by c_1 , c_2 and c_3 (variable in time), a system of balance equations may be written, according to equation (1.10)

$$V_1 \frac{dc_1}{dt} = \dot{V} (c_0 - c_1)$$

$$V_2 \frac{dc_2}{dt} = \dot{V} (c_1 - c_2)$$

$$V_3 \frac{dc_3}{dt} = \dot{V} (c_2 - c_3)$$

which should be solved assuming the following initial conditions

$$t = 0 \quad c_1 = c_2 = c_3 = 0$$

The analytical solution turns out to be very complicated. The simplest method of numerical integration, namely Euler method will be used. The differential equations are rearranged to the following forms

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{\dot{V}}{V_1} (c_0 - c_1)$$

$$\frac{dc_2}{dt} = \frac{\dot{V}}{V_2} (c_1 - c_2)$$

$$\frac{dc_3}{dt} = \frac{\dot{V}}{V_3} (c_2 - c_3)$$

At the moment of $t = 0$, the values of c_1 , c_2 and c_3 are known and equal to 0. At the moment of $t = \Delta t$, the values of the variables may be approximated by the following equations

$$c_1(\Delta t) = c_1(0) + \left(\frac{dc_1}{dt} \right)_{t=0} \cdot \Delta t$$

$$c_2(\Delta t) = c_2(0) + \left(\frac{dc_2}{dt} \right)_{t=0} \cdot \Delta t$$

$$c_3(\Delta t) = c_3(0) + \left(\frac{dc_3}{dt} \right)_{t=0} \cdot \Delta t$$

At the same time, this estimation is the more accurate, the lower Δt increment is. The respective values of c_1 , c_2 and c_3 for the time of $t = 2 \cdot \Delta t$ are calculated based on concentrations determined for $t = \Delta t$.

$$c_i(2 \cdot \Delta t) = c_i(\Delta t) + \left(\frac{dc_i}{dt} \right)_{t=\Delta t} \cdot \Delta t \quad i = 1, 2, 3$$

Thereby, the set value of t is reached, for which the values of the variables should be found. The course of changes in c_1 , c_2 and c_3 vs. time is approximated by a broken line. For more accurate calculations, a computer should be used. The block diagram of the calculations is shown in Fig. 1.2.

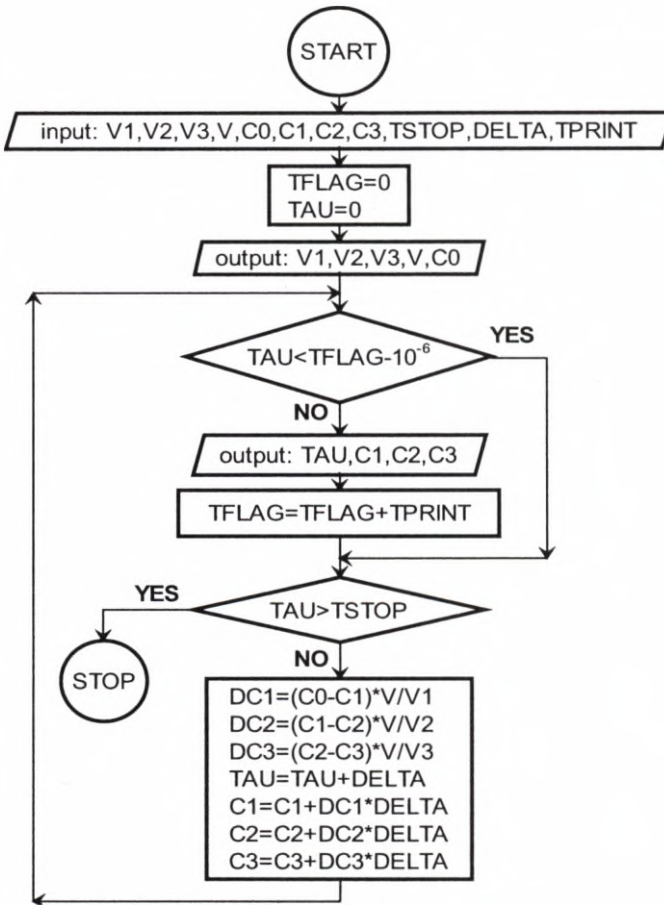


Fig. 1.2. Block diagram of the calculations

In the diagram, *tflag* is a variable determining the fact whether the result should be printed in a given cycle, the printing taking place at given intervals of the independent variable as *tprint*. Designations of variables *dc1*, *dc2* and *dc3* correspond to derivatives dc_1/dt , dc_2/dt , dc_3/dt , and *tstop* is the end of the integration range.

The program was started for the following data: $V1 = 1.0$; $V2 = 2.0$; $V3 = 3.0$; $V = 0.001$; $c_0 = 200$; $c_1 = 0$; $c_2 = 0$; $c_3 = 0$; $tstop = 600$; $delta = 0.1$; $tprint = 30$.

The obtained results are shown in Table 1.5.

So after 10 minutes, the concentrations of acid in the tanks amount to $c_1 = 90.2 \text{ kg/m}^3$, $c_2 = 13.4 \text{ kg/m}^3$, $c_3 = 0.9 \text{ kg/m}^3$, respectively.

If the flow continued, concentrations in the tanks would change in the way shown in Fig. 1.3. One may see that these concentrations asymptotically approach the value of $c = 200 \text{ kg/m}^3$, being intuitive.

Table 1.5

| t [s] | C_1 [kg/m ³] | C_2 [kg/m ³] | C_3 [kg/m ³] |
|---------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 30 | 5.9 | 0.0 | 0.0 |
| 60 | 11.6 | 0.2 | 0.0 |
| 90 | 17.2 | 0.4 | 0.0 |
| 120 | 22.6 | 0.7 | 0.0 |
| 150 | 27.9 | 1.0 | 0.0 |
| 180 | 32.9 | 1.5 | 0.0 |
| 210 | 37.9 | 2.0 | 0.0 |
| 240 | 42.7 | 2.6 | 0.1 |
| 270 | 47.3 | 3.2 | 0.1 |
| 300 | 51.8 | 3.9 | 0.1 |
| 330 | 56.2 | 4.6 | 0.2 |
| 360 | 60.5 | 5.4 | 0.2 |
| 390 | 64.6 | 6.3 | 0.3 |
| 420 | 68.6 | 7.2 | 0.3 |
| 450 | 72.5 | 8.1 | 0.4 |
| 480 | 76.2 | 9.1 | 0.5 |
| 510 | 79.9 | 10.1 | 0.6 |
| 540 | 83.5 | 11.2 | 0.7 |
| 570 | 86.9 | 12.3 | 0.8 |
| 600 | 90.2 | 13.4 | 0.9 |

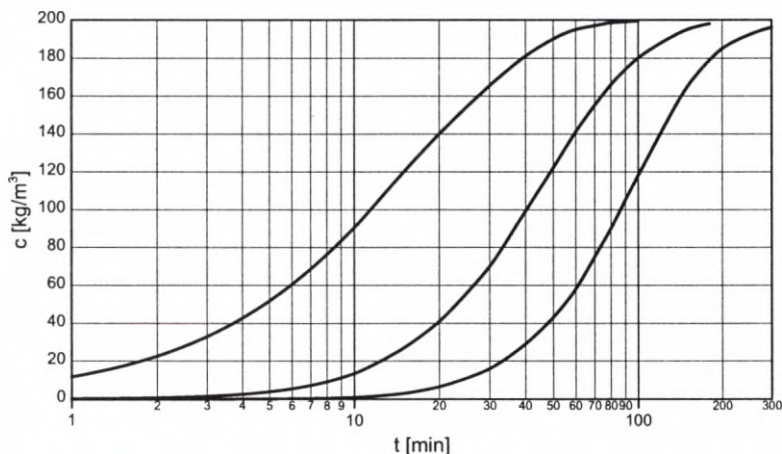


Fig. 1.3. Concentration of solution vs. time in the individual tanks

EXERCISE 1.1

Convert concentration of 2*n* water solution of H₂SO₄ into mass and molar fractions and ratios, if its density amounts to 1060.5 kg/m³.

Answer: $x = 0.0924$; $x_{\text{mol}} = 0.0184$; $X = 0.1018$; $X_{\text{mol}} = 0.0187$.

EXERCISE 1.2

What quantities of water solutions A , B , and C should be mixed together in order to obtain 10 kg of mixture containing 28% by wt. of ethanol, 40% by wt. of methanol and 32% by wt. of water? Composition of the solutions is as follows:

| solution component | A | B | C |
|--------------------|----|----|----|
| ethanol | 10 | 50 | 30 |
| methanol | – | 50 | 60 |
| water | 90 | – | 10 |

Answer: $m_A = 3$ kg, $m_B = 2$ kg, $m_C = 5$ kg.

EXERCISE 1.3¹

4500 kg/h of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, sulfuric(VI) acid and such amount of water that the obtained H_3PO_4 has concentration of 40%, are continuously added to a tank with a stirrer, which is a part of a simplified installation for production of phosphoric(V) acid. Adequate amount of the reaction products leaves the tank, and the total mass in the tank does not change. Calculate the concentration of H_3PO_4 in the tank after 1 hour from the start, knowing that at the start the tank contained 4500 kg of suspension, in which 20% phosphoric(V) acid was the liquid phase. Assume stoichiometric course of the reaction and complete mixing.

Answer: 35.9%.

EXERCISE 1.4

Two tanks with the capacity of 2 m³ each, equipped with stirrers, are filled with a solution with concentration of 20%. At certain moment, 3 kg/s of pure water starts to flow into the first tank; the same amount of the solution flows from the first tank to the second one, and the same amount of the solution leaves the second tank. Calculate concentration of the liquid in the second tank after 20 minutes, assuming perfect mixing and density of the solution equal to that of water (1000 kg/m³). Find a general principle of changes in concentration of the liquid in the second tank. Solve the problem analytically.

Answer: $x = 9.26\%$; $x = 20 \cdot (5.4 \cdot t + 1) \cdot \exp(-5.4 \cdot t)$ [%].

¹ According to: C.O. Bennett, J.E. Myers, *Przenoszenie pędu, ciepła i masy*, WNT, Warszawa 1966.

2. PHASE EQUILIBRIUM

2.1. VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM

The relationship between the partial pressure of component A in the vapor over the solution, and concentration of this component in the solution, is formulated for ideal systems as the Raoult's law

$$\begin{aligned} p_A &= P_A x_{\text{mol}A} \\ p_B &= P_B x_{\text{mol}B} \end{aligned} \quad (2.1)$$

where: P_A, P_B – saturated vapor pressures of substances A and B .
Merging the Raoult's law with the Dalton's law for a binary system

$$P = p_A + p_B \quad (2.2)$$

where P is the total pressure, one may calculate composition of a liquid boiling at a given temperature, and its equilibrium composition of the vapor over the solution

$$x_{\text{mol}A} = \frac{P - P_B}{P_A - P_B} \quad (2.3)$$

$$y_{\text{mol}A} = \frac{p_A}{P} = \frac{P_A}{P} x_{\text{mol}A} = \frac{P_A}{P} \frac{P - P_B}{P_A - P_B} \quad (2.4)$$

The relationship between saturated vapor pressure for a pure substance and the temperature in small temperature range is well described by Antoine's equation

$$\ln P_A = a + \frac{b}{T + c} \quad (2.5)$$

where: a, b, c – constants characteristic for a given substance.

If the relationship between vapor pressures of components of the mixture, A and B , and temperature is known, then the equilibrium line $y_{\text{mol}} = f(x_{\text{mol}})$ may be determined using equations (2.3), (2.4) or by geometrical construction (see Example (2.3)). However, it is only possible provided that the mixture satisfies the Raoult's law.

Relative volatility coefficient (relative volatility) α for a binary system A - B (A is the component boiling at lower temperature) being subject to the Raoult's law, is the ratio of vapor pressures of pure components in the same temperature

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} \quad (2.6)$$

For a system close to ideal, the value of α in the whole range of boiling temperatures may be assumed as approximately constant.

Combining the definition (2.6) with the equations (2.1) and (2.2), after rearrangement, Fenske equation is obtained, describing a liquid-vapor equilibrium (for $\alpha = \text{const}$)

$$y_{\text{mol}} = \frac{\alpha x_{\text{mol}}}{1 + (\alpha - 1) x_{\text{mol}}} \quad (2.7)$$

in which the concentrations refer to the component boiling at the lower temperature (A). A mixture of benzene and toluene is an example of a solution which satisfies the Raoult's law well.

For non-ideal mixtures (or the ones diverging from the Raoult's law significantly), activity coefficients γ are frequently used, being corrections for the Raoult's law

$$y_{\text{mol}A} = \gamma_A \frac{P_A}{P} x_{\text{mol}A} \quad (2.8)$$

$$y_{\text{mol}B} = \gamma_B \frac{P_B}{P} x_{\text{mol}B} \quad (2.9)$$

The γ coefficients for binary systems A - B may be calculated based on van Laar's equations

$$\ln \gamma_A = \frac{\frac{B}{T}}{\left(1 + \frac{A x_{\text{mol}A}}{x_{\text{mol}B}}\right)^2} \quad (2.10)$$

$$\ln \gamma_B = \frac{A \frac{B}{T}}{\left(A + \frac{x_{\text{mol}B}}{x_{\text{mol}A}} \right)^2} \quad (2.11)$$

where:

T – temperature, K,

A, B – van Laar's constants, characteristic for a given system, calculated based on known equilibrium points of from van der Waals's equations (independent of temperature).

Van Laar's equations for systems forming azeotropes are of particular importance. From the equations (2.8)–(2.11), while knowing the data of the azeotropic point, one may calculate constants A, B , and find the course of the equilibrium line for other compositions of the solution. One may also anticipate the composition of the azeotrope at various temperatures or define the boiling point of the azeotrope under various pressures, which is of high practical importance (azeotropic distillation).

2.2. CALCULATION OF BOILING POINT AND CONDENSATION POINT

Boiling point of a polynary solution satisfying the Raoult's law may be determined from the following condition

$$\sum_{i=A}^k y_{\text{moli}} = \sum_{i=A}^k \frac{P_i}{P} x_{\text{moli}} = 1 \quad (2.12)$$

Condensation point of a vapor mixture satisfying the Raoult's law may be determined from the following condition

$$\sum_{i=A}^k x_{\text{moli}} = \sum_{i=A}^k \frac{P}{P_i} y_{\text{moli}} = 1 \quad (2.13)$$

2.3. GAS-LIQUID EQUILIBRIUM

For some gaseous systems having temperature higher than the critical point of component A , the Henry's law is applied

$$p_A = Hx_{\text{mol}A} \quad (2.14)$$

where H – Henry's constant depending on temperature, Pa.

Most often, the equation (2.15) pertains to systems with low concentration of component A . Neglecting the value of p_A towards total pressure P , one may write down the equilibrium of systems being subject to the Henry's law approximately as the equation

$$Y = mX \quad (2.15)$$

where:

$$m = \frac{H}{P} \frac{M_{iL}}{M_{iG}},$$

M_{iL} – molar mass of the liquid inert, kg/kmol,

M_{iG} – molar mass of the gaseous inert, kg/kmol.

The relationship between the Henry's constant and temperature may be expressed as

$$\ln H = \frac{q}{RT} + C \quad (2.16)$$

where:

q – heat of solution of the substance, J/kmol,

R – gas constant, J/(kmol·K),

C – characteristic constant.

2.4. LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM

If a third substance B is added to a system containing two insoluble liquids and this substance dissolves in them, then the ratio of this substance concentration in the layer dissolving it better y_{mol} to its concentration in the second layer x_{mol} is constant at a given temperature

$$m_{x\text{mol}} = \frac{y_{\text{mol}}}{x_{\text{mol}}} \quad (2.17)$$

The equation is called distribution law (Nernst's law), and it also applies, in some ranges, to concentrations expressed as mass and molar ratios, and also mass fractions and concentrations. Therefore, one may write it down in the form $m_C = C_y/C_x$,

$m_x = Y/X$ etc. Symbol y or Y is assumed here to pertain to the phase that dissolves component A better (in general, it is the extract phase), while x or X – to the phase that dissolves it worse (in general, it is the raffinate phase).

The equation (2.17) is accurate only for dilute solutions and when the dissolved substance does not dissociate nor associate.

The laws expressed by the equations (2.1), (2.14) and (2.17) pertain also to every other component of a polynary mixture, unless its components react with one another. For the systems that do not satisfy the equations provided, the equilibrium data is obtained from graphs or tables presenting the results of experiments.

EXAMPLE 2.1

Benzene-toluene system satisfies the Raoult's law approximately. The constants in the Antoine's equation (2.5) amount to:

| | a | b | c |
|---------|--------|---------|--------|
| Benzene | 20.774 | -2777.7 | 220.24 |
| Toluene | 20.903 | -3094.4 | 219.38 |

for the temperature expressed in °C and the pressure expressed in Pa.

Find composition of a liquid mixture boiling under the pressure of $1.013 \cdot 10^5$ Pa at 100°C. What will be the composition of the vapor in equilibrium with this liquid?

Equation (2.3) is used

$$x_{\text{mol}A} = \frac{P - P_B}{P_A - P_B}$$

Vapor pressures of pure components at 100°C, according to formula (2.5), amount to

$$\ln P_A = 20.774 - \frac{2777.7}{220.24 + 100} = 12.1$$

$$P_A = 179900 \text{ Pa}$$

$$\ln P_B = 20.903 - \frac{3094.4}{219.38 + 100} = 11.21$$

$$P_B = 74200 \text{ Pa}$$

Hence

$$x_{\text{mol}A} = \frac{1.013 - 0.742}{1.799 - 0.742} = 0.256$$

Benzene contents in the mixture boiling at 100°C amounts to 25.6% mol. Composition of the vapor may be calculated based on equation (2.4)

$$y_{\text{mol}A} = \frac{P_A}{P} x_{\text{mol}A} = \frac{179\,900}{101\,300} \cdot 0.256 = 0.455$$

In Fig. 2.1, geometrical interpretation of this calculation is shown. Point *B* corresponds to toluene pressure (P_B), and point *A* – benzene pressure (P_A) at 100°C. Intersection of *BA* line with the horizontal line corresponding to $P = 101.3$ kPa (given total pressure) determines point *D*, to which concentration of component *A* in the liquid phase $x_{\text{mol}A} = 0.256$ (point *F*) corresponds.

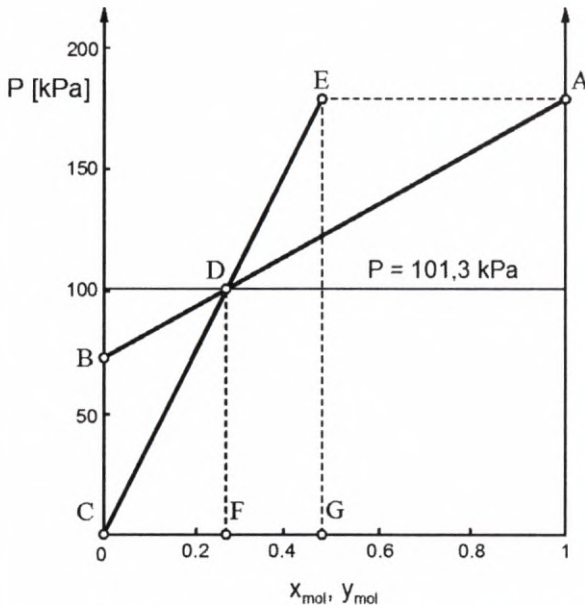


Fig. 2.1. Graphical interpretation of the Raoult's law

Drawing a line from the start of the system through point *D*, point *E* at the height of point *A* is obtained, determining composition of the vapor *G* equal to $y_{\text{mol}A} = 0.455$. From the similarity of *CDF* and *CEG* triangles, it results that

$$\frac{DF}{EG} = \frac{CF}{CG} \quad \text{or} \quad \frac{P}{P_A} = \frac{x_{\text{mol}A}}{y_{\text{mol}A}}$$

which is a rearranged form of the equation (2.4).

EXAMPLE 2.2

Calculate the boiling point of a liquid mixture consisting of 25% mol. of ethanol, 25% mol. of methanol and 50% mol. of water under pressure of $1.013 \cdot 10^5$ Pa.

Use equation (2.12)

$$\sum_{i=1}^3 y_{\text{moli}} = \sum_{i=1}^3 \frac{P_i}{P} x_{\text{moli}} = 1 \quad (\text{a})$$

in which the subscripts denote: 1 – ethanol, 2 – methanol, 3 – water.

Values of vapor pressures of ethanol, methanol and water are shown in the Table.

Vapor pressure vs. temperature, Pa · 10⁻⁵

| T [°C] | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 81 | 82 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ethanol | 0.470 | 0.598 | 0.723 | 0.888 | 1.083 | 1.130 | 1.176 |
| Methanol | 0.833 | 1.014 | 1.194 | 1.491 | 1.788 | 1.862 | 1.936 |
| Water | 0.199 | 0.250 | 0.312 | 0.385 | 0.473 | 0.493 | 0.513 |

| T [°C] | 83 | 84 | 85 | 90 | 95 | 100 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Ethanol | 1.122 | 1.269 | 1.315 | 1.582 | 1.920 | 2.258 |
| Methanol | 2.010 | 2.085 | 2.159 | 2.529 | 3.012 | 3.495 |
| Water | 0.534 | 0.556 | 0.578 | 0.701 | 0.845 | 1.013 |

The equation (a) has been solved by trial-and-error method.

Approximation I

Temperature of 80°C is assumed

$$P_1 = 1.083 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_2 = 1.788 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_3 = 0.473 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\sum_{i=1}^3 y_{\text{moli}} = \frac{1.083}{1.013} \cdot 0.25 + \frac{1.788}{1.013} \cdot 0.25 + \frac{0.473}{1.013} \cdot 0.50 = 0.954$$

Approximation II

Temperature of 85°C is assumed

$$P_1 = 1.315 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_2 = 2.159 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_3 = 0.578 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\sum_{i=1}^3 y_{\text{moli}} = \frac{1.315}{1.013} \cdot 0.25 + \frac{2.159}{1.013} \cdot 0.25 + \frac{0.578}{1.013} \cdot 0.50 = 1.157$$

Approximation III

Temperature of 81°C is assumed

$$P_1 = 1.130 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_2 = 1.862 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_3 = 0.493 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\sum_{i=1}^3 y_{\text{moli}} = \frac{1.130}{1.013} \cdot 0.25 + \frac{1.862}{1.013} \cdot 0.25 + \frac{0.493}{1.013} \cdot 0.50 = 0.995$$

It may be assumed that the equation (2.12) is satisfied approximately and the solution boils at ca. 81°C.

EXAMPLE 2.3

Using the table of vapor pressures from the example 2.2, determine the equilibrium line $y_{\text{mol}} = f(x_{\text{mol}})$ for methanol-water system for the pressure of $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ using the graphical method. Compare it with Fenske equation for the average value of α .

Values of α calculated based on equation (2.6) using the values shown in the vapor pressures table amount to:

| $T [^\circ\text{C}]$ | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| α | 4.186 | 3.827 | 3.780 | 3.608 | 3.450 |

The average value of relative volatility of the methanol-water system amounts to

$$\alpha_m = \frac{4.186 + 3.827 + 3.780 + 3.608 + 3.450}{5} = 3.77$$

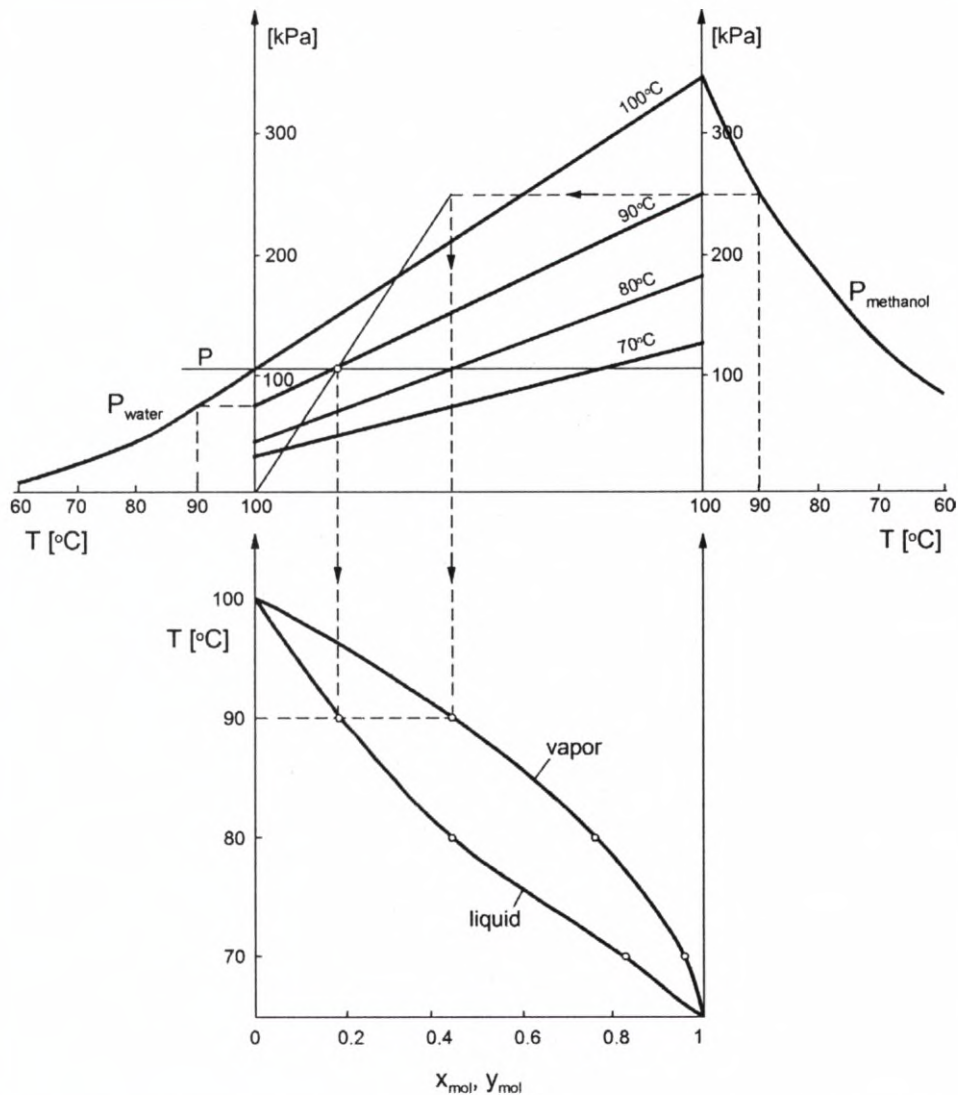


Fig. 2.2. Construction of the equilibrium line of $T(x_{\text{mol}}, y_{\text{mol}})$ for the methanol-water system using the graphical method

Therefore, Fenske equation (2.7) has the following form

$$y_{\text{mol}} = \frac{3.77 x_{\text{mol}}}{1 + 2.77 x_{\text{mol}}}$$

The construction using the graphical method is shown in Fig. 2.2. It consists in repeated determination of $x_{\text{mol}}, y_{\text{mol}}$ points, according to the construction shown

in Fig. 2.1 and their transposition onto graph $T = f(x_{\text{mol}}, y_{\text{mol}})$. This transposition is shown in Fig. 2.2 only for temperature of 90°C . Then, one passes from the obtained graph $T = f(x_{\text{mol}}, y_{\text{mol}})$ onto the co-ordinate system of $y_{\text{mol}} = f(x_{\text{mol}})$ in the way shown in Fig. 2.3.

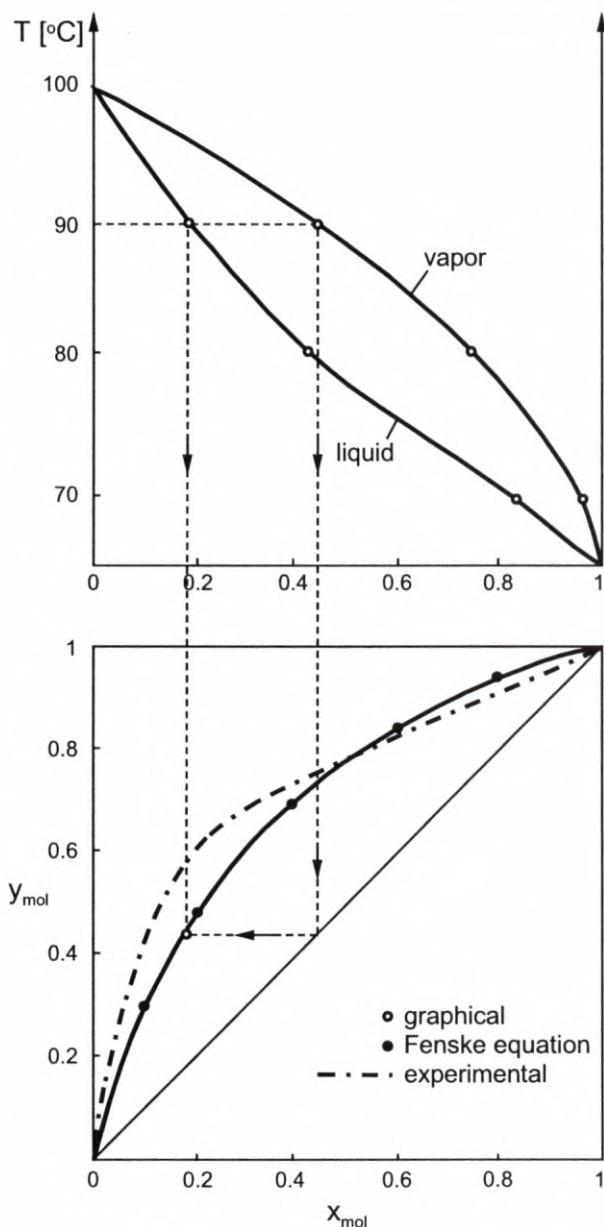


Fig. 2.3. Methanol-water equilibrium line in the system of $y_{\text{mol}} = f(x_{\text{mol}})$

In Fig. 2.3, points calculated based on Fenske equation are also plotted:

| | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|
| $x_{\text{mol}} [\%]$ | 10 | 20 | 40 | 60 | 80 |
| $y_{\text{mol}} [\%]$ | 29.5 | 48.5 | 71.5 | 85.0 | 93.8 |

These points are located near the line constructed by the graphical method. For comparison, the course of the experimental equilibrium line is shown (dashed line). It results from the figure that the methanol-water system diverges from the Raoult's law significantly.

EXAMPLE 2.4

Henry's constant for a solution of hydrogen in water amounts to 5.87 GPa at 0°C, and 6.92 GPa at 20°C. What is the value of Henry's constant at 30°C?

Using the equation (2.16)

$$\ln H = \frac{q}{RT} + C$$

values of q and C are calculated based on the system of equations

$$\begin{cases} \ln(5.87 \cdot 10^9) = \frac{q}{8314 \cdot 273} + C \\ \ln(6.92 \cdot 10^9) = \frac{q}{8314 \cdot 293} + C \end{cases}$$

Solution of this system yields the following values

$$q = -5.472 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$$

$$C = 24.90$$

for Henry's constant expressed in Pa.

The value of Henry's constant at 30°C amounts to

$$\ln H = \frac{-5.472 \cdot 10^6}{8314 \cdot 303} + 24.90 = 22.73$$

$$H = 7.45 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 7.45 \text{ GPa}$$

For comparison, it may be cited that literature value of Henry's constant for a hydrogen-water system at 30°C amounts to 7.39 GPa.

EXAMPLE 2.5

Distribution coefficient of acetone (B) between water and trichloroethane amounts to $m_X = 1.65$ for concentrations expressed as mass ratios. Compare the experimental equilibrium data shown in Table AT-7 with the data calculated based on Nernst's law.

Based on equilibrium data from the Table AT-7, mass fractions of acetone in water phase (x_B) and trichloroethane phase (y_B) were converted to corresponding mass ratios X_B and Y_B . Corresponding values of Y_B calculated according to Nernst equation

$$Y_B = 1.65 X_B \quad (a)$$

were assigned to values of X_B . All numerical values are presented in the table:

| x_B | X_B | y_B | Y_B experimental value | Y_B value calculated acc. to (a) |
|-------|-------|-------|-----------------------------|---------------------------------------|
| 0.065 | 0.070 | 0.103 | 0.115 | 0.116 |
| 0.140 | 0.163 | 0.208 | 0.263 | 0.269 |
| 0.190 | 0.234 | 0.277 | 0.383 | 0.386 |
| 0.260 | 0.351 | 0.371 | 0.590 | 0.579 |
| 0.309 | 0.447 | 0.430 | 0.754 | 0.738 |
| 0.357 | 0.555 | 0.482 | 0.930 | 0.918 |
| 0.409 | 0.692 | 0.540 | 1.174 | 1.142 |
| 0.461 | 0.855 | 0.574 | 1.347 | 1.411 |
| 0.518 | 1.075 | 0.603 | 1.519 | 1.774 |

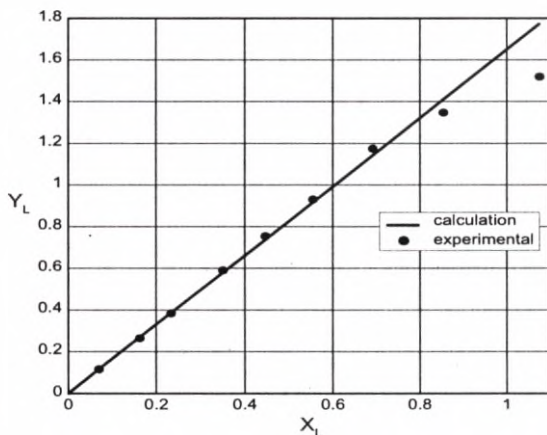


Fig. 2.4. Acetone-water-trichloroethane equilibrium according to experimental data and Nernst's law

In Fig. 2.4, experimental values are compared with the calculated ones. It may be seen that the accordance is good in the range of low concentrations i.e. when solubility of water and trichloroethane may be disregarded.

EXAMPLE 2.6

Calculate the contents of benzene in a benzene-toluene mixture, corresponding to the highest difference between benzene contents in the vapor and that in the liquid boiling under pressure of $1.013 \cdot 10^5$ Pa. Assume that the benzene-toluene system satisfies the Raoult's law, and average coefficient of relative volatility equals to $\alpha = 2.9$.

Fenske equation is used

$$y_{\text{mol}} = \frac{\alpha x_{\text{mol}}}{1 + (\alpha - 1) x_{\text{mol}}}$$

The difference between benzene contents in the vapor and that in the liquid is equal to

$$y_{\text{mol}} - x_{\text{mol}} = \frac{\alpha x_{\text{mol}}}{1 + (\alpha - 1) x_{\text{mol}}} - x_{\text{mol}} = \frac{(\alpha - 1)(x_{\text{mol}} - x_{\text{mol}}^2)}{1 + (\alpha - 1) x_{\text{mol}}}$$

The maximum will occur at x_{mol}^2 for which the first derivative equals to zero

$$\begin{aligned} \frac{d(y_{\text{mol}} - x_{\text{mol}})}{dx_{\text{mol}}} &= \\ &= \frac{\alpha - 1}{[1 + (\alpha - 1)x_{\text{mol}}]^2} \left\{ (1 - 2x_{\text{mol}})[1 + (\alpha - 1)x_{\text{mol}}] - (\alpha - 1)(x_{\text{mol}} - x_{\text{mol}}^2) \right\} = \\ &= \frac{\alpha - 1}{[1 + (\alpha - 1)x_{\text{mol}}]^2} [-x_{\text{mol}}^2(\alpha - 1) - 2x_{\text{mol}} + 1] = 0 \end{aligned}$$

Hence, a quadratic equation results

$$x_{\text{mol}}^2(\alpha - 1) + 2x_{\text{mol}} - 1 = 0$$

with a discriminant equal to

$$\Delta = 4 + 4(\alpha - 1)$$

and a positive root amounting to

$$x_{\text{mol}} = \frac{-2 + 2\sqrt{1 + \alpha - 1}}{2(\alpha - 1)} = \frac{1}{\sqrt{\alpha + 1}}$$

$$x_{\text{mol}} = \frac{1}{\sqrt{2.9 + 1}} = 0.37$$

It may be proved that for $x_{\text{mol}} = 0.37$, the second derivative is negative, indicating a maximum in this point.

EXAMPLE 2.7

Under pressure of $1.013 \cdot 10^5$ Pa, an ethanol-water system (A-B) forms an azeotropic mixture with composition of $x_{\text{mol}} = y_{\text{mol}} = 0.8943$, boiling at 78.17°C . At this temperature, vapor pressures of pure components amount to $P_A = 1.004 \cdot 10^5$ Pa and $P_B = 0.44 \cdot 10^5$ Pa.

Find the temperature, in which the azeotrope boils under pressure of $0.5 \cdot 10^5$ Pa, and name the composition of this azeotrope. Use data from Example 2.2, and estimate vapor pressures at intermediate temperatures by linear interpolation.

For the azeotropic point ($x_{\text{mol}} = y_{\text{mol}}$), the equations (2.8) and (2.9) assume the following forms

$$\gamma_A = \frac{P}{P_A} \quad \gamma_B = \frac{P}{P_B} \quad (\text{a, b})$$

Substituting γ_A and γ_B in the equations (2.10) and (2.11), one obtains

$$A = \frac{\ln \frac{P}{P_B}}{\ln \frac{P}{P_A}} \left(\frac{x_{\text{mol} B}}{x_{\text{mol} A}} \right)^2 \quad (\text{c})$$

$$\frac{B}{T} = \ln \frac{P}{P_A} \cdot \left(1 + \frac{\ln \frac{P}{P_B}}{\ln \frac{P}{P_A}} \frac{x_{\text{mol} B}}{x_{\text{mol} A}} \right)^2 \quad (\text{d})$$

Using the data of the azeotropic point under pressure $P = 1.013 \cdot 10^5$ Pa, one obtains

$$A = \frac{\ln \frac{1.013}{0.44}}{\ln \frac{1.013}{1.004}} \cdot \left(\frac{1 - 0.8943}{0.8943} \right)^2 = 1.3054$$

$$\frac{B}{T} = \ln \frac{1.013}{1.004} \cdot \left(1 + \frac{\ln \frac{1.013}{0.44}}{\ln \frac{1.013}{1.004}} \cdot \frac{1 - 0.8943}{0.8943} \right)^2 = 1.2946$$

$$B = \left(\frac{B}{T} \right) T = 1.2946 (78.17 + 273.15) = 454.82$$

From the equations (a), (b), (c) and (d), as well as (2.10) and (2.11), the following relationship may be derived

$$\frac{x_{\text{mol}A}}{x_{\text{mol}B}} = \frac{\ln \frac{P_A}{P_B} + \sqrt{\frac{B}{AT} \left[(1-A) \cdot \ln \frac{P_A}{P_B} + \frac{B}{T} \right]}}{\frac{B}{T} - A \cdot \ln \frac{P_A}{P_B}} \quad (\text{e})$$

The search of the azeotrope boiling point under the pressure of $0.5 \cdot 10^5$ Pa is carried out by trial-and-error method:

- 1) assuming temperature T ,
- 2) finding P_A and P_B at this temperature,
- 3) calculation of $x_{\text{mol}A}/x_{\text{mol}B}$ according to the formula (e),
- 4) calculation of γ_A and γ_B according to the formulas (2.10) and (2.11),
- 5) calculation of P according to the formula (a) or (b).

The calculations are carried out until compatibility of the calculated value of P with the one given in the description of the problem is reached.

Approximation I

- 1) $T = 65^\circ\text{C} = 338.15$ K
- 2) $P_A = 0.598 \cdot 10^5$ Pa, $P_B = 0.250 \cdot 10^5$ Pa

$$3) \frac{x_{\text{mol}A}}{x_{\text{mol}B}} = \frac{\ln \frac{0.598}{0.250} + \sqrt{\frac{454.82}{1.3054 \cdot 338.15} \cdot \left[(1 - 1.3054) \cdot \ln \frac{0.598}{0.250} + \frac{454.82}{338.15} \right]}}{\frac{454.82}{338.15} - 1.3054 \cdot \ln \frac{0.598}{0.250}} = 9.33$$

$$4) \ln \gamma_A = \frac{\frac{454.82}{338.15}}{(1 + 1.3054 \cdot 9.33)^2} = 0.00774$$

$$\gamma_A = 1.008$$

$$\ln \gamma_B = \frac{1.3054 \cdot \frac{454.82}{338.15}}{\left(1.3054 + \frac{1}{9.33}\right)^2} = 0.8803$$

$$\gamma_B = 2.412$$

$$5) P = 1.008 \cdot 0.598 \cdot 10^5 = 0.603 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{or } P = 2.412 \cdot 0.250 \cdot 10^5 = 0.603 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Approximation II

$$1) T = 60^\circ\text{C} = 333.15 \text{ K}$$

$$2) P_A = 0.470 \cdot 10^5 \text{ Pa}, P_B = 0.199 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$3) \frac{x_{\text{mol}A}}{x_{\text{mol}B}} = 7.94$$

$$4) \gamma_A = 1.0106$$

$$5) P = 0.475 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Approximation III

$$1) T = 61^\circ\text{C} = 334.15 \text{ K}$$

$$2) P_A = 0.496 \cdot 10^5 \text{ Pa}, P_B = 0.209 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$3) \frac{x_{\text{mol}A}}{x_{\text{mol}B}} = 8.30$$

$$4) \gamma_A = 1.0098$$

$$5) P = 0.5 \cdot 10^5 \text{ Pa}, \text{ conforming with the description of the problem.}$$

Composition of the azeotrope is as follows. As $x_{\text{mol}A}/x_{\text{mol}B} = 8.3$, therefore molar fraction of ethanol amounts to

$$x_{\text{mol}A} = \frac{8.3}{1 + 8.3} = 0.892$$

EXERCISE 2.1

In the tables, Antoine's equation for *orto*-xylene is found in the form

$$\lg P = 7.0 - \frac{1477.5}{214.0 + T}; \quad T [^{\circ}\text{C}], P [\text{mm Hg}]$$

for the temperature expressed in $^{\circ}\text{C}$ and the pressure expressed in mm Hg. Convert the constants of the equation to SI (N/m^2 , K) and natural logarithm.

A n s w e r: $\ln P = 21.01 - \frac{3402.1}{T - 59}; \quad T [\text{K}], P [\text{Pa}].$

EXERCISE 2.2

Using vapor pressure tables from Example 2.2, find a temperature, at which vapor containing 30% of ethanol, 40% of methanol and 30% of water will condense under pressure of 10^5 Pa.

A n s w e r: approximately 83.5°C .

EXERCISE 2.3

Knowing the azeotropic point of the ethanol-water system (Example (2.7)), calculate composition of the boiling liquid and equilibrium composition of the vapor over the solution at 80°C (vapor pressure data can be found in the table illustrating Example (2.2)) using van Laar's method.

Hint: Use trial-and-error method while controlling the sum of molar fractions.

A n s w e r: $x_{\text{mol}} = 0.5; y_{\text{mol}} = 0.68.$

EXERCISE 2.4

A bottle with the capacity of $0.33 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ (0.33 l) was filled with soda-water. In the closed bottle, pure carbon dioxide under the pressure of 120 kPa was present over the soda-water. Assuming that after the bottle was opened, an equilibrium state was reached at 20°C with the surrounding air with pressure of 100 kPa, containing 0.15% vol. of CO_2 , calculate the quantity of carbon dioxide which will desorb from the soda-water. Assume that a small amount of dissolved CO_2 does not change the density of water significantly. Henry's constant at 20°C is equal to 144 MPa.

A n s w e r: $0.668 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$ of CO_2 .

EXERCISE 2.5

100 cm^3 of amyl alcohol solution containing 0.411 g of boric acid H_3BO_3 were shaken in a separator funnel with 50 cm^3 of water at 25°C . How many grams of boric acid will pass to the water layer after an equilibrium is achieved, if one assumes that the alcohol is completely insoluble in water, and distribution coefficient of H_3BO_3

between water and amyl alcohol amounts to $m_c = 3.34$ for concentrations expressed in kmol/m^3 ?

A n s w e r: 0.257 g of H_3BO_3 .

EXERCISE 2.6

1 kg of water, 1 kg of tetrachloromethane and 4.38 g of iodine was placed in a mixer. After thorough mixing and separation of layers, it turned out that concentration of iodine in the tetrachloromethane layer amounts to 0.00428 kg I_2/kg of the solution. Another 6.1 g of iodine was added to the system and mixed thoroughly. Assuming a complete insolubility of CCl_4 in water and the applicability of distribution law for mass fractions, calculate the iodine concentration in each layer after an equilibrium is reached.

A n s w e r: in the tetrachloromethane layer – 0.01018 kg I_2/kg of the solution, in the water layer – 0.000194 kg I_2/kg of the solution.

3. DIFFUSION

3.1. STATIONARY DIFFUSION

If a concentration gradient of one of the components exists in a binary or polynary fluid, then a spontaneous movement of particles of this component towards the decreasing concentration occurs, which is called diffusion.

Molar flux N_A , is a number of moles of component A that diffuse per unit of time through a unitary surface perpendicular to the direction of motion of this component.

We can distinguish two particular cases of diffusion of component A in gas B between the points denoted with subscripts I and II (while concentration in point I is higher than that in point II):

- equimolar counterdiffusion, with molar flux that may be written using Fick equation

$$N_A = -D_{AB} \frac{dC_{AG}}{dz} = -D_{AB} \Sigma C_G \frac{dy_{\text{mol}}}{dz} \quad (3.1)$$

or, after integration

$$N_A = \frac{D_{AB}}{s} (C_{AGI} - C_{AGII}) = \frac{D_{AB}}{s} \Sigma C_G (y_{\text{molI}} - y_{\text{molII}}) \quad (3.2)$$

- diffusion of component A through a stagnant component B for which one may write down the following equation

$$N_A = -D_{AB} \frac{\Sigma C_G}{C_{BG}} \frac{dC_{AG}}{dz} = -D_{AB} \frac{\Sigma C_G}{1 - y_{\text{mol}}} \frac{dy_{\text{mol}}}{dz} \quad (3.3)$$

and after integration

$$N_A = \frac{D_{AB}}{s} \Sigma C_G \frac{y_{\text{molI}} - y_{\text{molII}}}{(1 - y_{\text{mol}})_m} \quad (3.4)$$

where:

- D_{AB} – diffusion coefficient of component A through stagnant component B , m^2/s ,
 C_{AG}, C_{BG} – concentrations of components A and B , $kmol/m^3$,
 z – space coordinate,
 s – diffusion length, m ,
 $\Sigma C_G = C_{AG} + C_{BG}$ – total gas concentration, $kmol/m^3$,
 $(1 - y_{mol})_m$ – average concentration of component B .

The average concentration of component B is defined as a logarithmic average

$$(1 - y_{mol})_m = \frac{(1 - y_{mol II}) - (1 - y_{mol I})}{\ln \frac{1 - y_{mol II}}{1 - y_{mol I}}} = \frac{y_{mol I} - y_{mol II}}{\ln \frac{1 - y_{mol II}}{1 - y_{mol I}}} \quad (3.5)$$

Analogically, one may write down the diffusion equation in liquid phase, by replacing y with x and subscript G with L . Total concentration may be calculated as follows:

– for gases

$$\Sigma C_G = \frac{P}{RT} \quad (3.6)$$

– for liquids

$$\Sigma C_L = \frac{\rho}{M} \quad (3.7)$$

where:

- P – total pressure, Pa ,
 R – gas constant, $J/(kmol \cdot K)$,
 T – temperature, K ,
 ρ – density of the mixture, kg/m^3 ,
 M – molar mass of the mixture, $kg/kmol$.

Equations (3.6) and (3.7) are equivalent for a gas, but the form (3.6) is more convenient to use.

It should be noted that for a gas, ΣC_G is constant along the diffusion length, while for liquids, ΣC_L depends on concentration, hence average values of ΣC_L for the beginning and the end of the diffusion length should be used in precise calculations.

3.2. TRANSIENT DIFFUSION

For transient diffusion of component A , a differential equation (Fick's second law) may be written down

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (3.8)$$

where t – time, s.

The equation may be solved for individual cases after introducing proper boundary conditions. A full analogy with equations for thermal conduction occurs here, so solutions and graphs pertaining to thermal processes may be used.

Corresponding quantities for thermal and mass conduction are presented in the following Table:

| | Diffusion | Thermal conduction |
|--|--|---------------------------------|
| Dimensionless concentration or temperature | $Y = \frac{C_A - C_{A0}}{C_{Ai} - C_{A0}} \quad (3.9)$ | $Y = \frac{T - T_0}{T_i - T_0}$ |
| Dimensionless time | $\tau = \frac{D_{AB} t}{s^2} \quad (3.10)$ | $\tau = \frac{a t}{s^2}$ |
| Biot number | $Bi = \frac{k_{G(L)} s}{D_{AB}} \quad (3.11)$ | $Bi = \frac{h s}{k}$ |

By examining e.g. a process of dissolution of a solid substance, located on the bottom of a tank filled with a liquid, for a liquid layer of large height („semi-infinite”), a solution of the equation (3.8) in the following form may be found

$$C_A(s, t) = C_{A0} \left(1 - \operatorname{erf} \frac{1}{2\sqrt{\tau}} \right) \quad (3.12)$$

where:

- C_{A0} – concentration at the boundary of the liquid layer and solid body, i.e. for $z = 0$ (e.g. saturated solution of the substance at the bottom of the tank), kmol/m³,
- erf – error function (Fig. 3.1).

This formula is also valid for concentration expressed in w kg/m³.

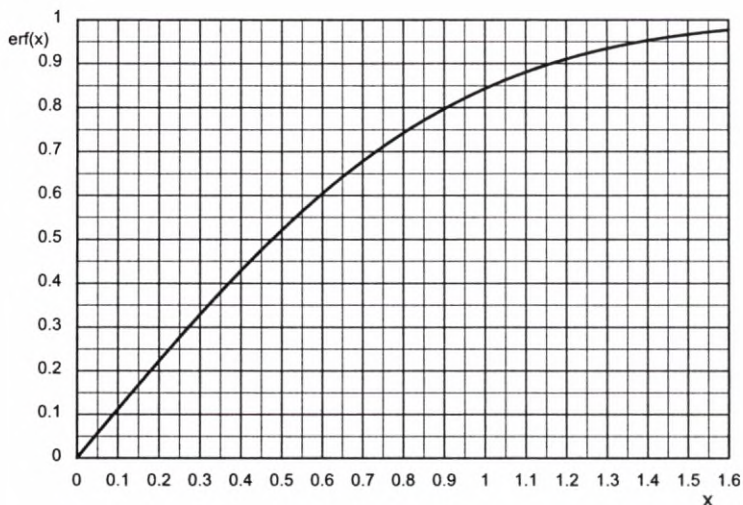


Fig. 3.1. Error function

If the liquid layer has a small height in comparison to the diffusion length, a solution as for diffusion in an infinite slab with thickness equal to the height of the liquid layer is used.

3.3. DIFFUSION COEFFICIENT

Values of diffusion coefficients for the systems described in Examples and Exercises are presented in Tables AT-4 and AT-5.

When there is no literature data, Wilke-Lee equation is recommended for calculation of diffusion coefficient in gases

$$D_{AB} = \left(2.163 - 0.4986 \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \right) \cdot 10^{-2} \frac{T^{1.5} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (3.13)$$

where:

- M_A, M_B – molar masses of components A and B , kg/kmol,
- P – total pressure, Pa,
- T – temperature, K,
- $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$ – Lennard-Jones constant, A,
- Ω – function determined based on $T \cdot k/\varepsilon$ argument, when

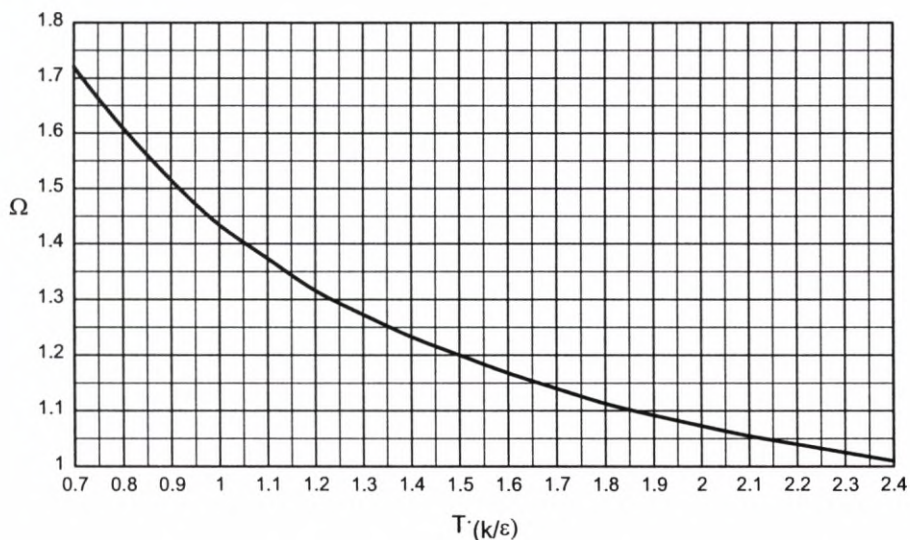
$$T \cdot \left(\frac{k}{\varepsilon}\right)_{AB} = \frac{T}{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_A \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_B}} \quad (3.14)$$

- k – Boltzmann constant,
 ε – force constant, J.

Values of ε/k and σ for several substances are gathered in Table 3.1. $\Omega = f(T \cdot k/\varepsilon)$ function is shown as a graph in Fig. 3.2.

Table 3.1

| Component | ε/k [K] | σ [Å] |
|----------------|---------------------|--------------|
| Air | 97 | 3.617 |
| Carbon dioxide | 190 | 3.996 |
| Sulfur dioxide | 252 | 4.290 |
| Nitrogen | 91.5 | 3.681 |
| Hydrogen | 33.3 | 2.968 |
| Oxygen | 113 | 3.433 |
| Chlorine | 357 | 4.115 |
| Iodine | 550 | 4.982 |
| Ethanol | 391 | 4.455 |
| Methanol | 507 | 3.585 |
| Water | 356 | 2.649 |
| Benzene | 440 | 5.270 |
| Methane | 136.5 | 3.822 |

Fig. 3.2. $\Omega = f(T \cdot k/\varepsilon)$ function

Values of ε/k and σ for many substances may be calculated based on empirical equations

$$\frac{\varepsilon}{k} = 0.77 T_{cr} \text{ K} \quad (3.15)$$

$$\sigma = 0.833 v_{cr}^{1/3} \text{ \AA} \quad (3.16)$$

where:

- T_{cr} – critical temperature, K,
- v_{cr} – critical molar volume, cm^3/mol .

Diffusion coefficient in liquids may be calculated from Wilke-Chang equation

$$D_{AB} = 1.173 \cdot 10^{-16} \frac{\sqrt{\chi M_B T}}{\mu_L v_A^{0.6}} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (3.17)$$

where:

- μ_L – viscosity, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$,
- v_A – molar volume of component A at boiling under pressure of 0.1013 MPa, m^3/kmol ,
- $\chi = 1$ for non-associated liquids (e.g. benzene, heptane, diethyl ether),
- $= 1.9$ for methanol,
- $= 1.5$ for ethanol,
- $= 2.6$ for water.

Conversion of the diffusion coefficient in a gas for different pressure and temperature may be carried out according to the following proportionality

$$D_{AB} \propto \frac{T^{1.5}}{P\Omega} \quad (3.18)$$

At slight temperature differences, changes in values of Ω with temperature may be disregarded in equation (3.18).

The relationship of the diffusion coefficient in a liquid and temperature results from the following proportionality

$$D_{AB} \propto \frac{T}{\mu_L} \quad (3.19)$$

Diffusion coefficient of component A through a mixture of inert gases consisting of components B, C, \dots, n is calculated based on Wilke formula

$$D_{Am} = \frac{1 - y_{\text{mol } A}}{\sum_{i=B}^n \frac{y_{\text{mol } i}}{D_{Ai}}} \quad (3.20)$$

EXAMPLE 3.1

Concentrated sulfuric(VI) acid flows with a small rate through the lower part of an open vertical pipe with diameter $d = 0.1$ m and height $h = 0.5$ m (Fig. 3.3). Surrounding air with a temperature $T = 20^\circ\text{C}$ has absolute humidity $Y_1 = 0.01$ kg/kg of dry air. Total pressure amounts to $P = 0.1$ MPa. Assuming that mass-transfer occurs only via diffusion, calculate how much water is absorbed by sulfuric(VI) acid per one hour. Determine the air humidity in the half of the pipe's height. Determine the concentrations profile.

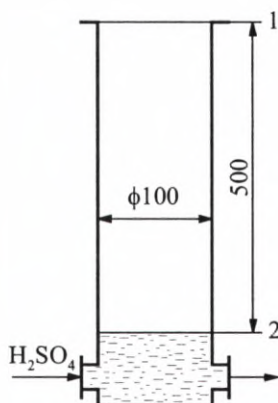


Fig. 3.3. Absorption of humidity from air

Considering a total immobility of the air in the pipe, it may be assumed that unidirectional diffusion of water vapor in the air occurs between cross-sections 1 and 2. For this diffusion, equation (3.4) applies. Total concentration may be calculated from the formula (3.6)

$$\sum C_G = \frac{P}{RT} = \frac{0.1 \cdot 10^6}{8314 \cdot 293.15} = 0.041 \text{ kmol/m}^3$$

Combining equations (3.4) and (3.5), the following formula is obtained

$$N_A = \frac{D_{AB} \sum C_G}{s} \cdot \ln \frac{1 - y_{\text{mol}2}}{1 - y_{\text{mol}1}}$$

Considering a high hygroscopicity of sulfuric(VI) acid it may be assumed that $y_{\text{mol}2} = 0$, meaning completely dry air above the surface of the acid (cross-section 2). At the same time, $y_{\text{mol}1}$ is calculated from Y_1

$$y_{\text{mol}1} = \frac{\frac{Y_1}{M_A}}{\frac{Y_1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} = \frac{\frac{0.01}{18}}{\frac{0.01}{18} + \frac{1}{29}} = 0.01585$$

where M_A and M_B are molar masses of water and air respectively.

It results from Table AT-4 that diffusion coefficient of water vapor in the air at 0°C amounts to $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. In order to convert this coefficient to the temperature of 20°C acc. to dependence (3.18), values $\varepsilon/k = 97$ for air and 356 for water were found in Table 3.1. For 0°C, the value of $T \cdot (\varepsilon/k)_{AB}$ amounts to (equation (3.14))

$$\frac{273}{\sqrt{97 \cdot 356}} = 1.469$$

and for 20°C

$$\frac{293}{\sqrt{97 \cdot 356}} = 1.577$$

Values of Ω read from the graph 3.2 are equal to 1.21 and 1.17, respectively.

Therefore, diffusion coefficient of water vapor in the air at 20°C amounts to

$$D_{20} = D_0 \left(\frac{T_{20}}{T_0} \right)^{1.5} \frac{\Omega_0}{\Omega_{20}} = 2.20 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{293}{273} \right)^{1.5} \cdot \frac{1.21}{1.17} = 2.52 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

Thus

$$N_A = \frac{2.52 \cdot 10^{-5} \cdot 0.041}{0.5} \cdot \ln \frac{1 - 0}{1 - 0.01585} = 3.301 \cdot 10^{-8} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$$

Hence, the quantity of water vapor absorbed per unit of time amounts to

$$G_A = \frac{\pi d^2}{4} M_A N_A = \frac{\pi \cdot (0.1)^2}{4} \cdot 18 \cdot 3600 \cdot 3.301 \cdot 10^{-8} = 16.8 \cdot 10^{-6} \text{ kg/h}$$

Concentrations profile in the pipe may be determined for a stationary process based on the condition of $N_A = \text{const}$, which means that

$$\frac{dN_A}{dz} = 0$$

giving for equation (3.3)

$$-D_{AB} \sum C_G \frac{d}{dz} \left(\frac{1}{1 - y_{\text{mol}}} \frac{dy_{\text{mol}}}{dz} \right) = 0$$

Integrating twice, the following is obtained successively

$$\frac{1}{1 - y_{\text{mol}}} \frac{dy_{\text{mol}}}{dz} = C_1$$

$$\int \frac{dy_{\text{mol}}}{1 - y_{\text{mol}}} = C_1 z$$

$$-\ln(1 - y_{\text{mol}}) = C_1 z + C_2$$

The general boundary conditions may be written for known concentrations in cross-sections 1 and 2

$$z = s_2 \quad y_{\text{mol}} = y_{\text{mol}2}$$

$$z = s_1 \quad y_{\text{mol}} = y_{\text{mol}1}$$

After determination of integration constants and rearrangement, the following dependence is obtained

$$\frac{1 - y_{\text{mol}2}}{1 - y_{\text{mol}}} = \left(\frac{1 - y_{\text{mol}2}}{1 - y_{\text{mol}1}} \right)^{\frac{z - s_2}{s_1 - s_2}}$$

By substituting for conditions of the problem $s_1 = 0.5$, $s_2 = 0$, $y_{\text{mol}1} = 0.01585$, $y_{\text{mol}2} = 0$, the following equation of concentrations profile is obtained

$$y_{\text{mol}} = 1 - \left(\frac{1}{1 - y_{\text{mol}1}} \right)^{-2z} = 1 - (1.0161)^{-2z}$$

Concentration profile described with this equation proves to be almost rectilinear. In the half of the pipe's height $y = 0.25$ m and concentration of water vapor amounts to

$$y_{\text{mol}} = 1 - (1.0161)^{-2 \cdot 0.25} = 7.954 \cdot 10^{-3}$$

corresponding to humidity $Y = 0.00499$.

EXAMPLE 3.2

A floating bell gasholder (Fig. 3.4) contains pure ammonia under pressure $P = 1.03 \cdot 10^5$ Pa. The liquid seal is water. Width of the vessel annulus inside and outside of the bell amounts to $a = 50$ mm. Diameter of the bell equals to $\Phi = 1.5$ m, and thickness of its walls may be disregarded. Height of the column of liquid is $h_2 = 1.5$ m, the distance is $h_0 = 50$ mm, and atmospheric pressure equals to $P_b = 10^5$ Pa. Calculate ammonia losses resulting from its diffusion through water at 20°C , assuming that ammonia is immediately carried away from the water surface as a result of external air movement.

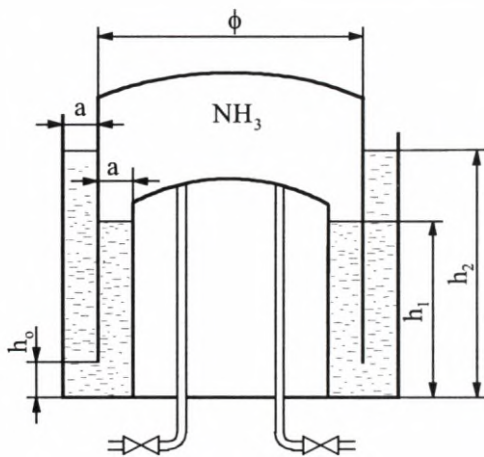


Fig. 3.4. Ammonia tank

Stationary diffusion of ammonia in water occurs. The difference in water levels in the water seal results from the overpressure of ammonia in the tank and amounts to

$$h_2 - h_1 = \frac{P - P_b}{\rho g}$$

Assuming density as an average of water density at 20°C (998.2 kg/m³) and that of saturated ammonia solution (880 kg/m³), equal to 939.1 kg/m³, the following is obtained

$$h_1 = h_2 - \frac{P - P_b}{\rho g} = 1.5 - \frac{1.03 \cdot 10^5 - 10^5}{939.1 \cdot 9.81} = 1.17 \text{ m}$$

Average diffusion length of ammonia equals to

$$s = h_2 + h_1 + \frac{h_0}{2} = 1.5 + 1.17 + \frac{0.05}{2} = 2.70 \text{ m}$$

At the beginning of the diffusion length, a solution saturated at 20°C occurs, which, according to Tables AT-8 and AT-3a, has the concentration of approximately 53 kg NH₃/100 kg H₂O, and the density of approximately 880 kg/m³. At the end of the diffusion length, the concentration of ammonia is zero, according to the assumption. Initial concentration expressed as molar fraction amounts to

$$x_{\text{mol}} = \frac{\frac{53}{17}}{\frac{53}{17} + \frac{100}{18}} = 0.359$$

Molar density of the liquid depends on its concentration and amounts to: at the beginning:

$$\text{molar mass} \quad M = 0.359 \cdot 17 + 0.641 \cdot 18 = 17.64 \text{ kg/kmol}$$

$$\text{molar density} \quad \Sigma C_L = \rho/M = 880/17.64 = 49.9 \text{ kmol/m}^3$$

$$\text{at the end} \quad \Sigma C_L = 998.2/18 = 55.5 \text{ kmol/m}^3$$

$$\text{on average} \quad \Sigma C_{Lm} = (49.9 + 55.5)/2 = 49.9 \text{ kmol/m}^3$$

According to equations (3.4) and (3.5), written down for liquid phase, mass flux of ammonia amounts to

$$N_A = \frac{D_{AB} \sum C_{Lm}}{s} \cdot \ln \frac{1 - x_{\text{mol}2}}{1 - x_{\text{mol}1}}$$

From Table AT-5, diffusion coefficient of ammonia in water equal to $1.76 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ read. After substitution, the following is obtained

$$N_A = \frac{1.76 \cdot 10^{-9} \cdot 52.7}{2.70} \cdot \ln \frac{1 - 0}{1 - 0.359} = 1.53 \cdot 10^{-8} \text{ kmol}/(\text{m}^2\text{s})$$

The surface through which ammonia diffuses, amounts to

$$S = \frac{\pi}{4} [(\Phi + a)^2 - \Phi^2] = \frac{\pi}{4} \cdot [(1.5 + 0.05)^2 - (1.5)^2] = 0.12 \text{ m}^2$$

Therefore losses of ammonia amount to

$$G_A = S M_A N_A = 0.12 \cdot 17 \cdot 1.53 \cdot 10^{-8} = 3.1 \cdot 10^{-8} \text{ kg/s} = 2.7 \text{ g/24 h}$$

The losses may be reduced by placing a protective layer on the water surface e.g. oil layer that would be lighter than water, low-volatile, weakly ammonia-dissolving and characterized by a low diffusion coefficient of ammonia.

EXAMPLE 3.3

A layer of CuSO_4 crystals was placed at the bottom of a tall glass cylinder. Then, the cylinder was carefully filled with water, closed tightly and left at 20°C . Assuming that the transfer of salt occurs only by diffusion, and saturated solution of copper(II) sulfate(VI) has a concentration $c_0 = 230 \text{ kg/m}^3$ at 20°C , find the concentration at the distance of 0.1 m from the crystals after 100 days. Calculate also the time after which the concentration in this spot reaches 50% of concentration of saturated solution.

In Table AT-5, it was found that diffusion coefficient of CuSO_4 in water amounts to $2.67 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Considering the big height of the liquid layer in the cylinder, it may be treated as “semi-infinite”, for which equation (3.12) is used. The value of argument of the error function is calculated

$$\frac{1}{2\sqrt{\tau}} = \frac{1}{2\sqrt{\frac{2.67 \cdot 10^{-10} \cdot 100 \cdot 24 \cdot 3600}{(0.1)^2}}} = 1.04$$

It may be read from graph (3.1) that $\text{erf}(1.04) = 0.859$. Hence, the concentration after 100 days in the distance of 0.1 m amounts to

$$c = c_0 \left(1 - \text{erf} \frac{1}{2\sqrt{\tau}} \right) = 230 \cdot (1 - 0.859) = 32.4 \text{ kg/m}^3$$

In order to find the time, after which $c/c_0 = 0.5$, one should calculate dimensionless time from the equation (3.12), after rearranging it to the following form

$$\text{erf} \frac{1}{2\sqrt{\tau}} = 1 - \frac{c}{c_0} = 1 - 0.5 = 0.5$$

Based on the graph (3.1), it was read that the value of the $\text{erf}(x)$ function amounts to 0.5 for $x \approx 0.48$, so

$$\frac{1}{2\sqrt{\tau}} = 0.48$$

Hence

$$\tau = \frac{Dt}{s^2} = 1.085$$

Finally, the time after which concentration in the distance of 0.1 m from the surface of the crystals reaches half of the equilibrium concentration is calculated

$$t = \frac{s^2 \tau}{D} = \frac{(0.1)^2 \cdot 1.085}{2.67 \cdot 10^{-10}} = 4.064 \cdot 10^7 \cong 470 \text{ days}$$

EXAMPLE 3.4

A small number of porous ceramic cylinders with the diameter of 4 mm and the height of 5 mm, saturated with water solution of acetic acid with the concentration of 100 kg/m^3 was put into a large tank with water having the temperature of 20°C , and

the contents were stirred vigorously. Assuming that the concentration of acid on the surface of the cylinders amounts to $c_2 = 0$ at all times, calculate the time after which concentration of acid in geometrical centers of the cylinders decreases to 10 kg/m^3 , if the diffusion coefficient in a porous material is assumed to be 10 times lower than that for free diffusion in a liquid.

From Table AT-5, it may be read that the diffusion coefficient of acetic acid in water at 20°C amounts to $0.88 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Thus, it may be estimated that in porous bodies, the diffusion coefficient of acetic acid in water amounts to approximately $D = 8.8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

Considering large volume of water in the tank, the number of cylinders is irrelevant, and transient diffusion in a single cylinder may be considered. The cylinder may be treated as an intersection of an infinite cylinder with the diameter of 4 mm, with an infinite slab with the thickness of 5 mm. In order to solve the problem, Newman rule should be used, according to which

$$Y = Y_{\text{slab}} \cdot Y_{\text{cylinder}} \quad (\text{a})$$

Furthermore, plots of $Y = f(\eta, \tau, \text{Bi})$ function for an infinite slab and an infinite cylinder were used.

In the case considered, Biot number is infinitely high because of vigorous mixing. Geometrical center of the cylinder is considered, so $\eta = 0$ both for the infinite slab and infinite cylinder. Linear dimension amounts to: 2 mm for the cylinder, 2.5 mm for the slab. Product of values Y , defined by formula (a) according to the text, amounts to

$$Y = \frac{c - c_0}{c_i - c_0} = \frac{10 - 0}{100 - 0} = 0.1$$

Considering the graphically found dependence of Y on τ for a cylinder and a slab, the problem was solved by trial-and-error method:

- the searched time t was assumed,
 - dimensionless times for the slab and the cylinder were calculated,
 - values of Y_{slab} and Y_{cylinder} were read from the plots,
 - when $Y = Y_{\text{slab}} \cdot Y_{\text{cylinder}} \neq 0.1$, another value of time t was assumed.
- It was found that after approx. 5.5 hours

$$\tau_{\text{slab}} = \frac{Dt}{s_{\text{slab}}^2} = \frac{8.8 \cdot 10^{-11} \cdot 5.5 \cdot 3600}{(0.0025)^2} = 0.279$$

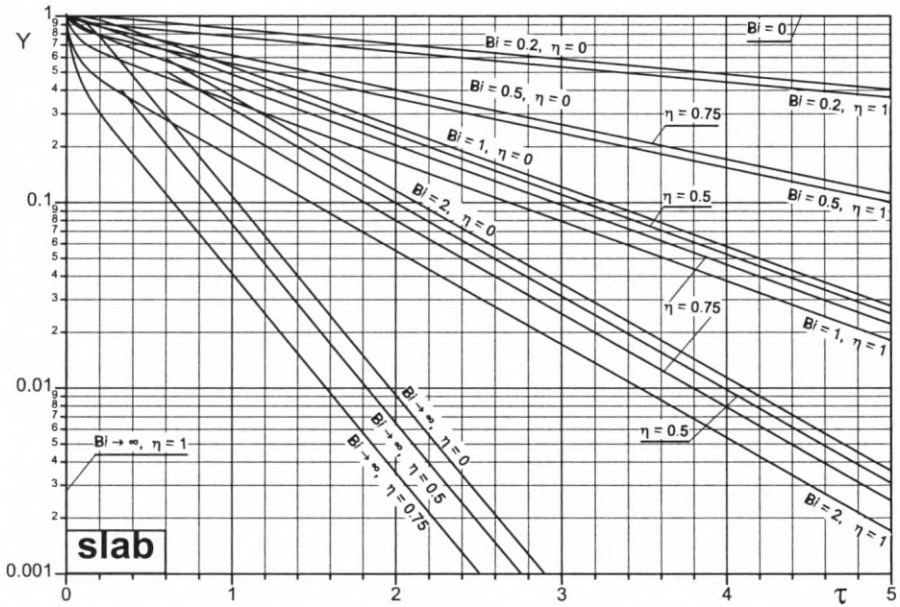


Fig. 3.5. Dependence of Y on τ , η and Bi for a infinite slab

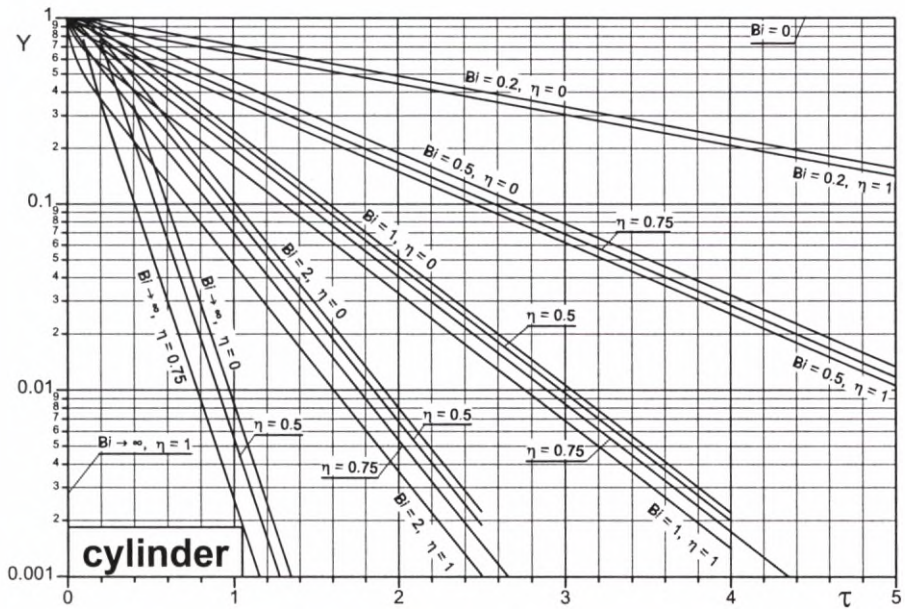


Fig. 3.6. Dependence of Y on τ , η and Bi for a infinite cylinder

$Y_{\text{slab}} = 0.71$ and $Y_{\text{cylinder}} = 0.14$ were read from Figs. 3.5 and 3.6, giving $Y = 0.0994 \cong 0.1$ according to Newman rule, in accordance with the searched value.

EXAMPLE 3.5

Calculate the diffusion coefficient of water vapor in the air at 0°C under pressure of 0.1 MPa based on Wilke-Lee equation and compare it with the value from Table AT-4.

In Table 3.1, the values of ε/k for water (356) and for air (97) are found. Hence

$$T \left(\frac{k}{\varepsilon} \right)_{AB} = \frac{T}{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_A \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_B}} = \frac{273}{\sqrt{356 \cdot 97}} = 1.47$$

From the same Table, Lennard-Jones constants σ for water (2.649) and for air (3.617) are read. The average value amounts to

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = \frac{2.649 + 3.617}{2} = 3.133$$

Based on the graph (Fig. 3.2) the value of $\Omega = 1.21$ is found and the equation (3.13) is used

$$D_{AB} = \left(2.163 - 0.4986 \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \right) \cdot 10^{-2} \cdot \frac{T^{1.5} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega}$$

$$D_{AB} = \left(2.163 - 0.4986 \sqrt{\frac{1}{18} + \frac{1}{29}} \right) \cdot 10^{-2} \cdot \frac{(273)^{1.5} \sqrt{\frac{1}{18} + \frac{1}{29}}}{10^5 \cdot (3.133)^2 \cdot 1.21}$$

$$D_{AB} = 2.29 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

Table value of this coefficient amounts to $2.20 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, thus the accordance is very good.

EXAMPLE 3.6

Diffusion coefficient of vapor A in gas B is measured in the so-called Stefan's tube (Fig. 3.7). It is a narrow cylindrical test-tube with one end open, filled with liquid A and thermostated. Component B (gas) flows over the open end of the tube with small velocity. The vapor of component A diffuses from the interior to the open end. During the process, the decrease in water level with time is measured. Determination of the diffusion coefficient of benzene in nitrogen at 27°C by this method is planned. At this temperature, benzene vapor pressure amounts to 13.34 kPa . The measurement is going to last for 24 hours under the ambient pressure $P = 0.1\text{ MPa}$. The density of benzene amounts to $\rho_A = 827.2\text{ kg/m}^3$. Calculate the decrease in benzene level, if the tube has not been filled completely at the beginning.

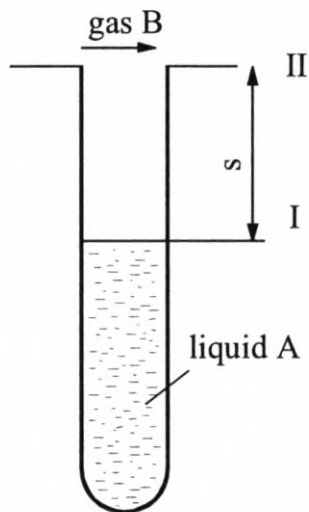


Fig. 3.7. Stefan's tube

In Table 3.1, $(\varepsilon/k)_A = 440$ and $\sigma_A = 5.270$ for benzene, and $(\varepsilon/k)_B = 91.5$, $\sigma_B = 3.681$ for nitrogen are found. Hence, for AB system and the temperature of $27^\circ\text{C} = 300\text{ K}$ it is found from the equation (3.14) that

$$T \left(\frac{k}{\varepsilon} \right)_{AB} = \frac{T}{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_A \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_B}} = \frac{300}{\sqrt{440 \cdot 91.5}} = 1.495$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = \frac{5.270 + 3.681}{2} = 4.4755$$

In Fig. 3.2, $\Omega = 1.2$ is found. From the equation (3.13), the following value is obtained

$$D_{AB} = \left(2.163 - 0.4986 \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \right) \cdot 10^{-2} \cdot \frac{T^{1.5} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega}$$

$$D_{AB} = \left(2.163 - 0.4986 \sqrt{\frac{1}{78} + \frac{1}{28}} \right) \cdot 10^{-2} \cdot \frac{(300)^{1.5} \sqrt{\frac{1}{78} + \frac{1}{28}}}{10^5 \cdot 4.4755 \cdot 1.2}$$

$$D_{AB} = 4.38 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

For this case of unidirectional diffusion, relationships (3.4) and (3.5) hold

$$N_A = \frac{D_{AB}}{s} \sum C_G \frac{y_{\text{mol I}} - y_{\text{mol II}}}{(1 - y_{\text{mol}})_m} = \frac{D_{AB}}{s} \sum C_G \cdot \ln \frac{1 - y_{\text{mol II}}}{1 - y_{\text{mol I}}}$$

where y is the distance between levels I and II, variable in time.

For a binary system, $y_{\text{mol A}} + y_{\text{mol B}} = 1$, thus using expressions (1.7) and (3.6) one may write down

$$N_A = \frac{D_{AB}}{z} \frac{P}{RT} \cdot \ln \frac{p_{B \text{ II}}}{p_{B \text{ I}}}$$

The equation of balance of diffusing benzene vapor is as follows

$$N_A dt = \frac{\rho_A}{M_A} dz$$

Hence

$$\frac{D_{AB} P}{zRT} \cdot \ln \frac{p_{B \text{ II}}}{p_{B \text{ I}}} \cdot dt = \frac{\rho_A}{M_A} dz$$

After integrating this equation in the limits $0 \div t$ and $s_1 \div s_2$, one obtains

$$\frac{s_2^2 - s_1^2}{2} = \frac{D_{AB} P}{RT} \frac{M_A}{\rho_A} \cdot \ln \frac{p_{B \text{ II}}}{p_{B \text{ I}}} \cdot t$$

At level II, partial pressure B equals total pressure P , while at level I it always corresponds to the pressure of saturated benzene vapor at 27°C .

For a completely filled tube

$$s_2^2 = 2 \cdot \frac{4.38 \cdot 10^{-5} \cdot 0.1 \cdot 10^6}{8314 \cdot 300} \cdot \frac{78}{827.2} \cdot \ln \frac{100}{100 - 13.34} \cdot 24 \cdot 3600 = 4.097 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$s_2 = 0.064 \text{ m}$$

Therefore during 24 hours, the level of benzene will decrease by 6.4 cm.

EXERCISE 3.1

A narrow test-tube was filled with acetone so that the distance between the surface of the liquid and the tube's opening was 11 mm. The temperature of the surrounding air was 20°C and it was practically immobile inside the test-tube, while it flowed over the tube's opening with small velocity. In 5 hours, the acetone surface lowered by 9.5 mm. Barometric pressure was 10^5 Pa. The pressure of saturated vapor of acetone at 20°C amounts to 2400 Pa. The density of acetone equals 810 kg/m^3 . Calculate the diffusion coefficient of acetone in the air.

Answer: $D_{AB} = 1.033 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

EXERCISE 3.2

Calculate the diffusion coefficient of CO_2 in water at 20°C using Wilke-Chang equation and compare the obtained value with the table value. The molar volume of CO_2 at boiling point under the pressure of 0.1013 MPa amounts to $0.034 \text{ m}^3/\text{kmol}$.

Answer: $D_{AB} = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

EXERCISE 3.3

Oxygen (*A*) diffuses through a stationary layer of carbon monoxide (*B*) in a stationary way. The total pressure in the system amounts to 0.1 MPa, and the temperature 0°C. Oxygen partial pressure in two planes separated by a distance of 0.2 cm amounts to 100 and 50 mm Hg. Calculate the diffusion flux of oxygen in $\text{kmol}/(\text{m}^2\text{s})$.

Answer: $N_A = 3.018 \cdot 10^{-5} \text{ kmol}/(\text{m}^2\text{s})$.

EXERCISE 3.4

Calculate the diffusion flux of oxygen (*A*) as in Exercise 3.3, if a mixture of methane and hydrogen (volume ratio 2:1) is the inert gas (*B*).

Hint: eliminate $y_{\text{mol}A}$ from equation (3.20) and use the data on the ratio of methane to hydrogen.

Answer: $N_A = 3.98 \cdot 10^{-5} \text{ kmol}/(\text{m}^2\text{s})$.

EXERCISE 3.5

Find the concentration of CuSO_4 in the distance of 0.1 m from the layer of crystals after 100 days as in Example 3.3, knowing that the height of the liquid layer amounts to:

- 0.5 m,
- 0.15 m.

Hint: use Fig. 3.5.

Answer: a) 32.40 kg/m^3 , b) 33.16 kg/m^3 .

4. MASS-TRANSFER AND INTERPHASE MASS-TRANSFER

4.1. LEWIS-WHITMAN THEORY OF TWO BOUNDARY LAYERS

Processes of mass-transfer consist in transporting a component from the inside of one phase (e.g. gas) to the other (e.g. liquid) through an interfacial surface. It has been ascertained that resistance to transfer at the interphase is minimal, so it is assumed that concentrations of the substance at the interface are in equilibrium. In Fig. 4.1, a simplified distribution of concentrations for the case of transport of component A from the gaseous phase to the liquid phase is presented. The boundary layer theory assumes that concentrations of the transported component inside the phases are uniform as the result of convection, and mass-transfer occurs solely as a result of stationary unidimensional molecular diffusion through a laminar boundary layer. This diffusion is formally described by equations (3.2) and (3.4).

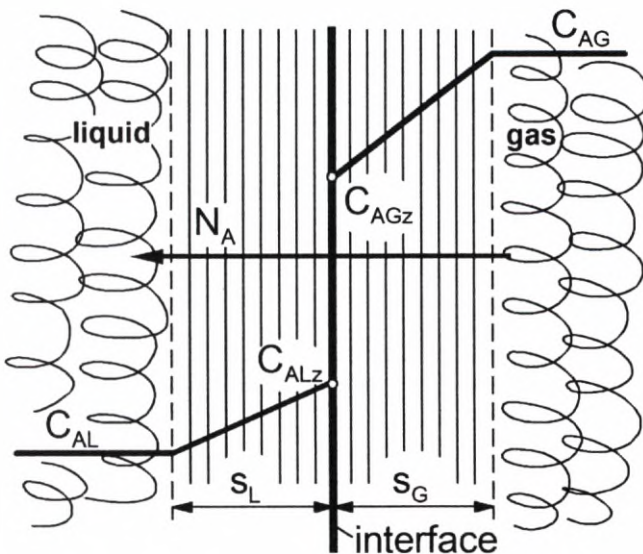


Fig. 4.1. Distribution of concentrations in boundary layers

Most often, mass-transfer coefficient is introduced in equations (3.2) and (3.4) instead of the ratio of diffusion coefficient to the layer thickness

in gaseous phase

$$k_G = \frac{D_{A\text{-gas}}}{s_G} \quad (4.1)$$

in liquid phase

$$k_L = \frac{D_{A\text{-liq}}}{s_L} \quad (4.2)$$

where:

- $D_{A\text{-gas}}, D_{A\text{-liq}}$ – diffusion coefficients of component A in the gas and in the liquid, respectively, m^2/s ,
 s_G, s_L – thickness of hypothetical boundary layers, m .

4.2. HIGBIE'S PENETRATION MODEL

Models resulting from the theory of penetration assume that convection vortices occurring inside the fluid are not dampened in the vicinity of the interface, but they reach its surface, causing its instant regeneration. According to these models, laminar boundary layers do not exist. Higbie's model assumes that after time t , every element of the interfacial surface is renewed, and the coefficients of mass-transfer that result from this may be calculated from the following expressions

$$k_G = 2\sqrt{\frac{D_{A\text{-gas}}}{\pi t}} \quad (4.3)$$

$$k_L = 2\sqrt{\frac{D_{A\text{-liq}}}{\pi t}} \quad (4.4)$$

Renewing time t in case of movement of bubbles (barbotage) or drops in a continuous fluid is equal to the time, in which a bubble (drop) will travel a way equal to its diameter. In columns with a layer of liquid flowing down gravitationally on walls (devices with wetted walls), t is the time spent by an element of the liquid in the column.

4.3. EQUATIONS OF MASS-TRANSFER

For the case, when component A transits from a gaseous phase to a liquid phase, one may write down the following equation for transported mass flux in equimolar counterdiffusion (see equation (3.2)), according to boundary layer theory

in gaseous phase

$$N_A = k_G (C_{AG} - C_{AGz}) = k_G \Delta C_{AG} \quad \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2\text{s}} \quad (4.5)$$

in liquid phase

$$N_A = k_L (C_{ALz} - C_{AL}) = k_L \Delta C_{AL} \quad \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2\text{s}} \quad (4.6)$$

and for diffusion of component A through a stationary component B (cf. equation (3.4))

in gaseous phase

$$N_A = k_G \frac{\Sigma C_G}{C_{BGm}} \Delta C_{AG} \quad (4.7)$$

in liquid phase

$$N_A = k_L \frac{\Sigma C_L}{C_{BLm}} \Delta C_{AL} \quad (4.8)$$

where

$$C_{BGm} = \frac{C_{BGz} - C_{BG}}{\ln \frac{C_{BGz}}{C_{BG}}} = \frac{C_{AG} - C_{AGz}}{\ln \frac{C_{BGz}}{C_{BG}}} \quad (4.9)$$

and analogically for liquid phase.

In these equations, k_G and k_L have the following dimension

$$\left[\frac{\text{kmol } A}{\text{m}^2 \text{ s}} \frac{\text{kmol } A}{\text{m}^3} \right] = \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

and denote the number of kilomoles of component A transported through 1 m^2 of interfacial surface in 1 second at the difference of concentrations equal to one. A subscript z pertains to concentrations at the interface (Fig. 4.1), and concentrations without this subscript pertain to the state within the phase. Concentrations ΣC_G and ΣC_L are defined by equations (3.6) and (3.7).

The rate of the transported mass may be written down by the following equation

$$G_A = N_A M_A A \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (4.10)$$

where:

- M_A – molar mass of component A , kg/kmol,
- A – area of the interfacial surface, m^2 .

4.4. DRIVING FORCE OF MASS-TRANSFER

Difference of concentrations causing of the mass-transfer is called driving force of mass-transfer. It may be expressed as various concentrations e.g. in gaseous phase

$$\begin{aligned} \Delta C_{AG} &= C_{AG} - C_{AGz} = \Sigma C_G \underbrace{(y_{\text{mol}} - y_{\text{mol } z})}_{\Delta y_{\text{mol}}} = \frac{1}{RT} \underbrace{(P - P_z)}_{\Delta p} = \\ &= \frac{\Sigma C_G}{(1 + Y_{\text{mol}})(1 + Y_{\text{mol } z})} \underbrace{(Y_{\text{mol}} - Y_{\text{mol } z})}_{\Delta Y_{\text{mol}}} = \frac{\frac{M_A}{M_B} \Sigma C_G}{\left(\frac{M_A}{M_B} + Y\right) \left(\frac{M_A}{M_B} + Y_z\right)} \underbrace{(Y - Y_z)}_{\Delta Y} = \\ &= \frac{\frac{M_A}{M_B} \Sigma C_G}{\left[y + \frac{M_A}{M_B} (1 - y) \right] \left[y_z + \frac{M_A}{M_B} (1 - y_z) \right]} \underbrace{(y - y_z)}_{\Delta y} \end{aligned} \quad (4.11)$$

where:

R – gas constant, $J/(kmol \cdot K)$,

T – temperature, K ,

and analogically in liquid phase (except for driving force Δp).

In general, the expressions found before the difference of concentrations combine with k_G and k_L coefficients, generating coefficients of mass-transfer, labeled with corresponding indices and satisfying the following equations

$$N_A = k_{CG} \Delta C_{AG} = k_{y \text{ mol}} \Delta y_{\text{mol}} = k_p \Delta p = k_{Y \text{ mol}} \Delta Y_{\text{mol}} = k_Y \Delta Y \quad (4.12)$$

$$N_A = k_{CL} \Delta C_{AL} = k_{x \text{ mol}} \Delta x_{\text{mol}} = k_{X \text{ mol}} \Delta X_{\text{mol}} = k_X \Delta X \quad (4.13)$$

Conversion of the coefficients is shown in Table 4.1.

Values with index m are calculated as logarithmic mean of expressions for values of concentration inside a phase and at the interfacial surface. For simplification, an abridge dimension symbol will be used in examples and problems, e.g. for k_Y instead

of $\left[\frac{\text{kmol } A}{\text{m}^2 \text{ s } \text{ kg } A / \text{kg } B} \right]$ also $\left[\frac{\text{kmol } A}{\text{m}^2 \text{ s } [Y]} \right]$ and similarly for other coefficients.

4.5. OVERALL MASS-TRANSFER COEFFICIENT

If constant hydrodynamic conditions are maintained along the phase flow path (meaning also concentrations of component A low enough for the flux changes resulting from the mass-transfer to be insignificant), it may be assumed that mass-transfer coefficients k_G and k_L are constant. If additionally the equilibrium line may be approximated by a straight line, a notion of overall mass-transfer coefficient related to concentrations in a gaseous phase is introduced

$$K_Y = \frac{1}{\frac{1}{k_Y} + \frac{m}{k_X}} \quad (4.14)$$

and the one related to concentrations in a liquid phase

$$K_X = \frac{1}{\frac{1}{mk_Y} + \frac{1}{k_X}} \quad (4.15)$$

where coefficient m is tangent of the inclination angle of the equilibrium line (for a Y - X system, the coefficient is equal to the value of m in equation (2.15)).

Relation between mass-transfer coefficient

| Symbol | Countercurrent equimolar diffusion | Diffusion of A through stagnant B | Simplified relation | Dimension | Symbol | Countercurrent equimolar diffusion | Diffusion of A through stagnant B | Liquid phase | | Simplified relation |
|------------|--|--|------------------------------|---|------------|--|--|----------------------|------------------------------|---------------------|
| | | | | | | | | Gas phase | Liquid phase | |
| k_{CG} | k_G | $k_G \frac{\Sigma C_G}{C_{Bm}}$ | k_G | $\left[\frac{\text{kmol } A}{\text{m}^2 \text{ s}} \frac{\text{kmol } A}{\text{m}^3} \right] = \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$ | k_{CL} | k_L | $k_L \frac{\Sigma C_L}{C_{Bm}}$ | | k_L | |
| k_{ymol} | $k_G \cdot \Sigma C_G$ | $k_G \frac{\Sigma C_G}{(1 - y_{mol})_m}$ | $k_G \cdot \Sigma C_G$ | $\left[\frac{\text{kmol } A}{\text{m}^2 \text{ s}} \frac{\text{kmol } A}{\text{kmol } A + B} \right]$ | k_{xmol} | $k_L \cdot \Sigma C_L$ | $k_L \frac{\Sigma C_L}{(1 - x_{mol})_m}$ | | $k_L \cdot \Sigma C_L$ | |
| k_p | $\frac{k_G}{RT}$ | $k_G \frac{\Sigma C_G}{p_{Bm}}$ | $\frac{k_G}{RT}$ | $\left[\frac{\text{kmol } A}{\text{m}^2 \text{ s Pa}} \right]$ | — | — | — | | — | |
| k_{ymol} | $k_G \frac{\Sigma C_G}{(1 + Y_{mol})_m (1 + Y_{mol} z)}$ | $k_G \frac{\Sigma C_G}{(1 + Y_{mol})_m}$ | $k_G \cdot \Sigma C_G$ | $\left[\frac{\text{kmol } A}{\text{m}^2 \text{ s}} \frac{\text{kmol } A}{\text{kmol } B} \right]$ | k_{xmol} | $k_L \frac{\Sigma C_L}{(1 + X_{mol}) (1 + X_{mol} z)}$ | $k_L \frac{\Sigma C_L}{(1 + X_{mol})_m}$ | | $k_L \cdot \Sigma C_L$ | |
| k_y | $k_G \frac{m^* \cdot \Sigma C_G}{(m^* + Y)_m (m^* + Y_i)}$ | $k_G \frac{\Sigma C_G}{(m^* + Y)_m}$ | $k_G \frac{\Sigma C_G}{m^*}$ | $\left[\frac{\text{kmol } A}{\text{m}^2 \text{ s}} \frac{\text{kg } A}{\text{kg } B} \right]$ | k_x | $k_L \frac{m^* \cdot \Sigma C_L}{(m^* + X) (m^* + X_i)}$ | $k_L \frac{\Sigma C_L}{(m^* + X)_m}$ | | $k_L \frac{\Sigma C_L}{m^*}$ | |
| | | | | | | | | $m^* = M_A / M_{iL}$ | | |
| | | | | | | | | $m^* = M_A / M_{iG}$ | | |

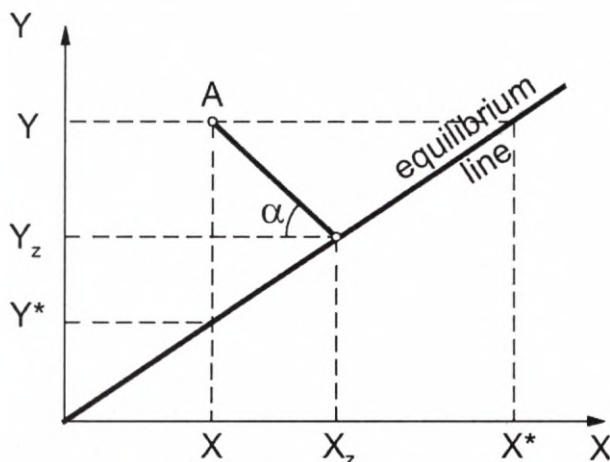


Fig. 4.2. Distribution of concentrations in the process of interphase mass-transfer

In Fig. 4.2, an interpretation of a distribution of concentrations when the phases in contact have concentrations X, Y (point A) is shown, while $Y > Y^*$. Concentration at the interfacial surface results from the following relation

$$\frac{Y - Y_z}{X_z - X} = \frac{k_X}{k_Y} = \tan \alpha \quad (4.16)$$

Overall mass-transfer coefficients from equations (4.14) and (4.15) satisfy the following equations

$$N_A = K_Y (Y - Y^*) = K_X (X^* - X) \quad (4.17)$$

In calculations of processes of interphase mass-transfer, it is recommended to use coefficients and concentrations pertaining to the phase for which diffusion resistance is higher. The resistance is expressed by components in denominators of formulas (4.14) and (4.15), so e.g. $1/k_Y$ and m/k_X .

Overall mass-transfer coefficients are calculated also for the driving force expressed in other concentrations, e.g. using mass-transfer coefficients $k_{Y_{mol}}$, $k_{X_{mol}}$, or $k_{Y_{mol}}$, $k_{X_{mol}}$. The conversions are then carried out analogically as for mass-transfer coefficient (Table 4.1), and m is then the inclination of the equilibrium line in a given system of concentrations.

When the equilibrium line is not straight, it may be divided into several intervals (most often, equal ones), for which a rectilinear course is assumed. Each of the intervals is characterized by different inclination m . Next, overall mass-transfer coefficient is calculated for each of the intervals separately.

Driving force of mass-transfer may be calculated based on formulas (4.11), with equilibrium concentration in relation to the concentration inside the second phase instead of the concentration at the interface (with index z) e.g.

$$\Delta Y = Y - Y^* \quad (4.18)$$

where

$$Y^* = m X$$

4.6. THE NUMBER OF TRANSFER UNITS AND OVERALL TRANSFER UNITS. HEIGHT OF TRANSFER UNITS AND OVERALL TRANSFER UNITS

If calculations of mass-transfer pertain to a path of phase flow between points 1 and 2, then a necessary surface area A of phase contact may be calculated by integration of equations balancing the amount of mass being transferred. Considering a case of transfer of a component from a gaseous phase to a liquid phase through an immobile inert (absorption) as an example, the following may be written down for phase counterflow

$$M_A N_A dA = -G_i dY = -L_i dX \quad (4.19)$$

where: G_i, L_i – mass flow rate of the gaseous and liquid inerts, kg/s.
Integration of these equations yields

$$A = \int_1^2 dA = \frac{G_i}{M_A} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{k_Y (Y - Y_z)} \quad (4.20)$$

or for liquid phase concentrations

$$A = \frac{L_i}{M_A} \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{k_X (X_z - X)} \quad (4.21)$$

For a flow through a packed column, the following may be written down

$$A = Sh a \varphi_e \quad (4.22)$$

where:

- S – cross-sectional area of the column, m^2 ,
- h – height of the packing bed, m ,
- a – specific area of the packing, m^2/m^3 ,
- φ – utilization factor of the packing surface area.

For low concentrations, it may be acknowledged that coefficients k_x and k_y are constant along the path of phase flow, and they may be taken out of integral. The following relations occur then

$$h = \frac{G_i}{k_y a \varphi_e S M_A} \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_z} \quad (4.23)$$

and

$$h = \frac{L_i}{k_x a \varphi_e S M_A} \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{X_z - X} \quad (4.24)$$

The quantity before the integral is called a height of transfer unit

$$h_G = \frac{G_i}{k_y a \varphi_e S M_A} \quad (4.25)$$

$$h_L = \frac{L_i}{k_x a \varphi_e S M_A} \quad (4.26)$$

and the integral is called a number of transfer units

$$N_G = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y_z} \quad (4.27)$$

$$N_L = \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{X_z - X} \quad (4.28)$$

Integration of equations (4.23), (4.24), (4.27), (4.28) is usually carried out numerically or graphically, determining corresponding concentrations at the interfacial surface for several concentrations along the flow path.

For high concentrations, mass-transfer coefficients are variable because of changes in: mass rate of the phase flow, molar density of the mixture ΣC and concentrations Y and Y_z along the flow path (Table 4.1), and they must remain under the integral then.

Mass-transfer coefficients, multiplied by surface area of phase contact per unit of packing volume $k_Y a \varphi_e$ and $k_X a \varphi_e$, with dimension

$$\left[\frac{\text{kmol } A}{\text{m}^3 \text{s kg } A/\text{kg } B} \right]$$

are called volumetric mass-transfer coefficients.

Instead of determination of concentrations at the interphase (equation (4.16)), overall mass-transfer coefficient may be used to obtain heights of an overall transfer units

$$h_{0G} = \frac{G_i}{K_Y a \varphi_e S M_A} \quad (4.29)$$

$$h_{0L} = \frac{L_i}{K_X a \varphi_e S M_A} \quad (4.30)$$

and number of overall transfer units

$$N_{0G} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*} \quad (4.31)$$

$$N_{0L} = \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{X^* - X} \quad (4.32)$$

where X^* , Y^* are equilibrium concentrations in relation to Y and X .
The following dependences occur here

$$h = h_{0G} N_{0G} \quad (4.33)$$

$$h = h_{0L} N_{0L} \quad (4.34)$$

For high concentrations (variable mass-transfer coefficients) for a curvilinear equilibrium (variable coefficient m in equations (4.14) and (4.15)), overall mass-transfer coefficient must be included in the integral, analogically as in equations (4.20) and (4.21).

Relations between heights of transfer units and overall transfer units may be written down in the following form

$$h_{0G} = h_G + D h_L \quad (4.35)$$

$$h_{0L} = h_L + A h_G \quad (4.36)$$

where: D, A – desorption and absorption coefficients (equation (5.2) and (5.7)).

4.7. MEAN DRIVING FORCE

In order to avoid numerical or graphical integration in the case when in the range of the flow path 1–2, equilibrium and operational lines may be considered straight, the following rearrangement is carried out

$$N_{0G} = \int_{Y_2}^{Y_1} \frac{dY}{Y - Y^*} = \frac{Y_1 - Y_2}{(Y - Y^*)_m} = \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta Y_m} \quad (4.37)$$

where

$$\Delta Y_m = (Y - Y^*)_m = \frac{(Y_1 - Y_1^*) - (Y_2 - Y_2^*)}{\ln \frac{Y_1 - Y_1^*}{Y_2 - Y_2^*}}$$

is mean driving force.

If

$$h = h_{0G} N_{0G} = \frac{G_i}{K_Y a \varphi_e S M_A} \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta Y_m} \quad (4.38)$$

then the amount of mass being transferred equals to

$$G_A = G_i (Y_1 - Y_2) = K_Y M_A \Delta Y_m A \quad (4.39)$$

where $A = a \varphi_e S h$ is the interface surface area. The expression (4.39) is called equation of interphase mass-transfer.

4.8. CALCULATION OF MASS-TRANSFER COEFFICIENTS

Mass-transfer coefficients, similarly to heat-transfer coefficients, should be calculated for a number of cases based on empirical relationships in the form of functions of dimensionless numbers (similarity modules)

$$\text{Sh} = f(\text{Re}, \text{Sc}, \dots) \quad (4.40)$$

$$\text{Sh}_G = \frac{k_G L}{D_{A\text{-gas}}} \quad \text{Sh}_L = \frac{k_L L}{D_{A\text{-liq}}} \quad \text{Sherwood number}$$

$$\text{Sc}_G = \frac{\mu_G}{\rho_G D_{A\text{-gas}}} \quad \text{Sc}_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{A\text{-liq}}} \quad \text{Schmidt number}$$

where:

- L – characteristic linear dimension, m,
- μ_G, μ_L – viscosity, kg/(m·s),
- ρ_G, ρ_L – density kg/m³.

Below, some correlation equations used in the Examples are cited. A comprehensive review of correlation equations may be found in the literature².

Empirical relations for calculation of mass-transfer coefficients

| Gaseous phase | | Conditions | L | |
|-----------------------------------|---|--|---|--------|
| Turbulent flow of a gas in a pipe | $\text{Sh}_G = 0.023 \text{Re}_G^{0.83} \text{Sc}_G^{0.44}$ | $2000 < \text{Re}_G < 35000$ | pipe diameter | (4.41) |
| Flow through the packing | $\text{Sh}_G = 0.11 \text{Re}_G^{0.8} \text{Sc}_G^{0.33}$ | | d_w for Sh $1/a$ for Re | (4.42) |
| Liquid phase | | | | |
| Film flow on vertical wall | $\text{Sh}_L = 0.725 \text{Re}_z^{0.66} \text{Sc}_L^{0.5} \left(\frac{\vartheta_z}{h}\right)^{0.5}$ | $\text{Re}_z^{0.66} \text{Sc}_L^{0.5} \left(\frac{\vartheta_z}{h}\right)^{0.5} > 5.17$ | ϑ_z for Sh $\text{Re}_z = \frac{4\Gamma}{\mu_L}$ | (4.43) |
| Flow downthrough the packing | $\text{Sh}_L = 0.015 \text{Re}_L^{0.66} \text{Sc}_L^{0.33}$ | $u_L \rho_L > 3000 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$ | ϑ_z for Sh $1/a$ for Re | (4.44) |

² T. Hobler, *Dyfuzyjny ruch masy i absorberia*, WNT, Warszawa 1976.

where:

- a – specific area of the packing, m^2/m^3 ,
 d_w – diameter of the packing element, m ,

$$\vartheta_z = \left(\frac{\mu_L^2}{\rho_L^2 g} \right)^{1/3}$$

4.9. PARTICULAR CASES OF PHASE FLOW

Depending on the character of the flow in the apparatus, its driving force is calculated taking under consideration the degree of mixing (longitudinal dispersion) of the phase, characterized by Peclet number. Particular cases may be distinguished:

- total mixing of the phases $Pe_x = Pe_y = 0$,
- piston flow of one phase and total mixing of the other one, e.g. $Pe_x = 0$, $Pe_y \rightarrow \infty$,
- piston flow of both phases $Pe_x \rightarrow \infty$, $Pe_y \rightarrow \infty$.

Distribution of concentrations in the above cases is shown in plots for counterflow of both phases (Fig. 4.3–4.6). In general, piston flow of the phases is assumed in packed columns.

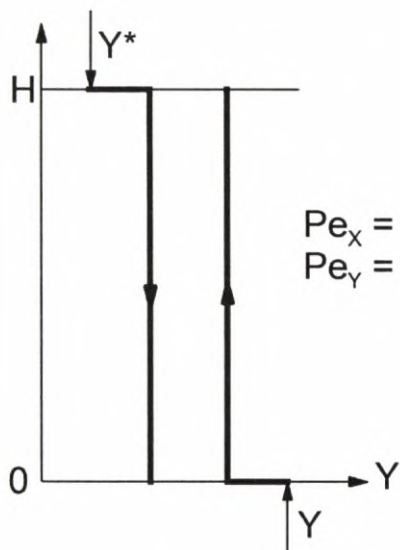


Fig. 4.3. Total mixing of both phases

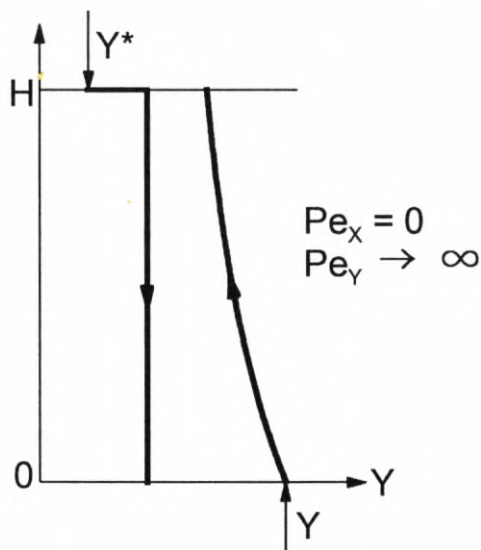


Fig. 4.4. Piston flow of one phase and total mixing of the other one

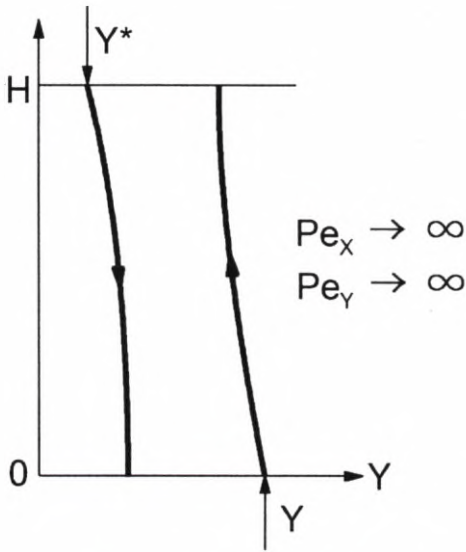


Fig. 4.5. Piston flow of both phases

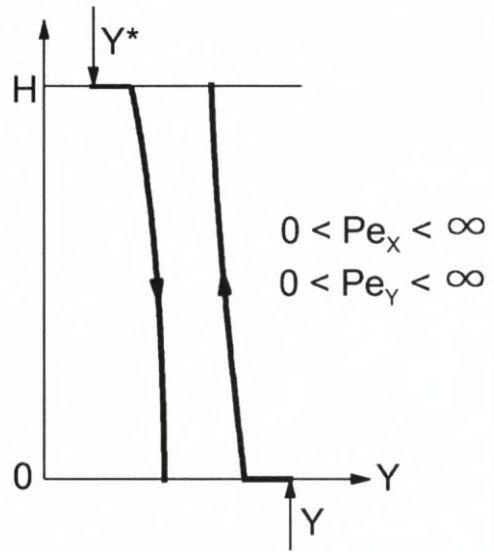


Fig. 4.6. Intermediate flow of both phases

EXAMPLE 4.1

$G_i = 54$ kg/h of air containing $Y_{in} = 0.0695$ of ammonia, and water containing $X_{in} = 0.03475$ of ammonia flow into an absorption apparatus which surface area of phase contact amounts to $A = 0.4496$ m². Concentrations of ammonia in the outflows are equal to $Y_{out} = 0.06275$ and $X_{out} = 0.03875$, respectively. Equilibrium concentrations $X_{in}^* = 0.0430$, $X_{out}^* = 0.04075$, $Y_{out}^* = 0.0566$ and $Y_{in}^* = 0.0466$ are found on the equilibrium curve. Find mean driving forces in both phases and the number of overall transfer units related to the gas, considering the following:

- countercurrent (piston) flow of the phases,
- ideal mixing of both phases,
- ideal mixing of the liquid and piston flow of the gas,
- ideal mixing of the gas and piston flow of the liquid,
- cocurrent (piston) flow of the phases.

In the calculations, a simplified averaging of the driving force is used while calculating logarithmic means of values.

Ad a. It is the model of phase flow most frequently used in calculations of mass-transfer. Distribution of concentrations in the apparatus for Y - X system is shown in Fig. 4.7. The driving force in both phases is the highest in this case and amounts to

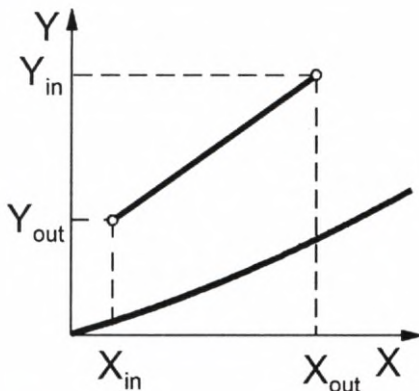


Fig. 4.7. Countercurrent flow of the phases

$$\begin{aligned}\Delta Y_m &= \frac{(Y_{in} - Y_{out}^*) - (Y_{out} - Y_{in}^*)}{\ln \frac{Y_{in} - Y_{out}^*}{Y_{out} - Y_{in}^*}} = \\ &= \frac{(0.06950 - 0.05666) - (0.06275 - 0.04660)}{\ln \frac{0.06950 - 0.05666}{0.06275 - 0.04660}} = 0.01443\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta X_m &= \frac{(X_{in}^* - X_{out}) - (X_{out}^* - X_{in})}{\ln \frac{X_{in}^* - X_{out}}{X_{out}^* - X_{in}}} = \\ &= \frac{(0.04300 - 0.03875) - (0.04075 - 0.03475)}{\ln \frac{0.04300 - 0.03875}{0.04075 - 0.03475}} = 0.005075\end{aligned}$$

The corresponding value of N_{OG} equals to (formula (4.37))

$$N_{OG} = \frac{Y_{in} - Y_{out}}{\Delta Y_m} = \frac{0.06950 - 0.06275}{0.01443} = 0.468$$

Ad b. It is an equivalent of the case shown in Fig. 4.3. Concentrations of the gas and of the liquid along their path in the apparatus are constant and equal to outlet values. Also the driving forces are constant. Considering this fact, the line of distribution of concentration is reduced to a point (Fig. 4.8). The quantities sought assume the following values

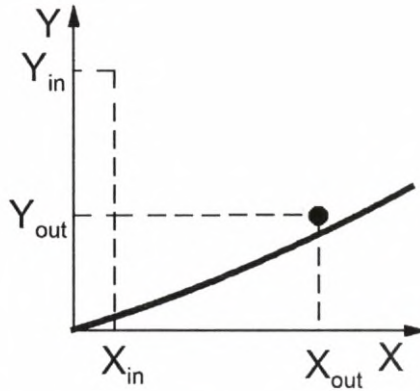


Fig. 4.8. Ideal mixing of both phases

$$\Delta Y_m = Y_{out} - Y_{out}^* = 0.06275 - 0.05666 = 0.00609$$

$$\Delta X_m = X_{out}^* - X_{out} = 0.04075 - 0.03875 = 0.0020$$

In the case of ideal mixing of both phases, mean driving force (related to component concentrations in the liquid phase or the gaseous phase) is the lowest among all possible cases of the flow. Number of overall transfer units amounts to

$$N_{OG} = \frac{0.06950 - 0.06275}{0.00609} = 1.108$$

Ad c. In this case (Fig. 4.4), component concentration in the gaseous phase changes along the flow path, and component concentration in the liquid is constant. The line showing the distribution of concentrations in Y - X system (Fig. 4.9) has vertical course.

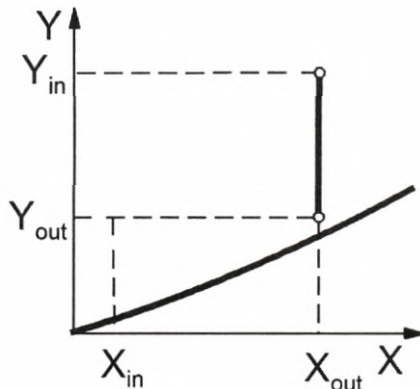


Fig. 4.9. Ideal mixing of the liquid and piston flow of the gas

$$\begin{aligned}\Delta Y_m &= \frac{(Y_{in} - Y_{out}^*) - (Y_{out} - Y_{out}^*)}{\ln \frac{Y_{in} - Y_{out}^*}{Y_{out} - Y_{out}^*}} = \\ &= \frac{(0.06950 - 0.05666) - (0.06275 - 0.05666)}{\ln \frac{0.06950 - 0.05666}{0.06275 - 0.05666}} = 0.009049\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta X_m &= \frac{(X_{in}^* - X_{out}) - (X_{out}^* - X_{out})}{\ln \frac{X_{in}^* - X_{out}}{X_{out}^* - X_{out}}} = \\ &= \frac{(0.04300 - 0.03875) - (0.04075 - 0.03875)}{\ln \frac{0.04300 - 0.03875}{0.04075 - 0.03875}} = 0.00298\end{aligned}$$

$$N_{OG} = \frac{0.06950 - 0.06275}{0.009049} = 0.746$$

Ad d. It is a reversal of the former case. In the absence of variability of the gas concentration in the apparatus, the line of the distribution of concentrations is horizontal (Fig. 4.10).

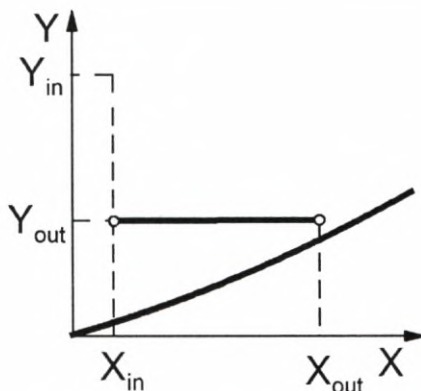


Fig. 4.10. Ideal mixing of the gas and piston flow of the liquid

$$\begin{aligned}\Delta Y_m &= \frac{(Y_{out} - Y_{in}^*) - (Y_{out} - Y_{out}^*)}{\ln \frac{Y_{out} - Y_{in}^*}{Y_{out} - Y_{out}^*}} = \\ &= \frac{(0.06275 - 0.04660) - (0.06275 - 0.05666)}{\ln \frac{0.06275 - 0.04660}{0.06275 - 0.05666}} = 0.01032\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta X_m &= \frac{(X_{out}^* - X_{in}) - (X_{out}^* - X_{out})}{\ln \frac{X_{out}^* - X_{in}}{X_{out}^* - X_{out}}} = \\ &= \frac{(0.04075 - 0.03475) - (0.04075 - 0.03875)}{\ln \frac{0.04075 - 0.03475}{0.04075 - 0.03875}} = 0.003641\end{aligned}$$

$$N_{OG} = \frac{0.06950 - 0.06275}{0.01032} = 0.654$$

Ad e. For a cocurrent system with piston flow, the distribution of concentrations is shown in Fig. 4.11. In this case, the driving force and N_{OG} amount to

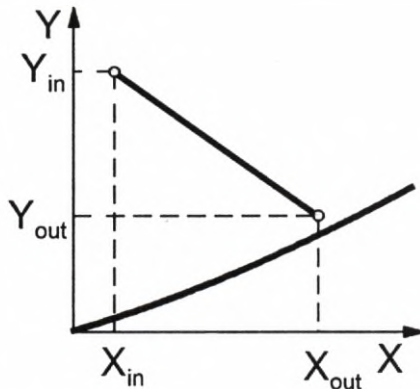


Fig. 4.11. Cocurrent flow of the phases

$$\begin{aligned}\Delta Y_m &= \frac{(Y_{in} - Y_{in}^*) - (Y_{out} - Y_{out}^*)}{\ln \frac{Y_{in} - Y_{in}^*}{Y_{out} - Y_{out}^*}} = \\ &= \frac{(0.06950 - 0.04660) - (0.06275 - 0.05666)}{\ln \frac{0.06950 - 0.04660}{0.06275 - 0.05666}} = 0.01269\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta X_m &= \frac{(X_{in}^* - X_{in}) - (X_{out}^* - X_{out})}{\ln \frac{X_{in}^* - X_{in}}{X_{out}^* - X_{out}}} = \\ &= \frac{(0.04300 - 0.03475) - (0.04075 - 0.03875)}{\ln \frac{0.04300 - 0.03475}{0.04075 - 0.03875}} = 0.00441\end{aligned}$$

$$N_{0G} = \frac{0.06950 - 0.06275}{0.01269} = 0.532$$

EXAMPLE 4.2

Calculate the mass of CO_2 that may be absorbed in water during one hour from a mixture with air in a column packed with $25 \times 25 \times 4$ Raschig rings with the interface surface area of $A = 4000 \text{ m}^2$. The mean driving difference of partial pressures of CO_2 in the gas $\Delta p_m = 1.47 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Sherwood numbers calculated based on dimensionless equations amount to $\text{Sh}_G = 8.27$ and $\text{Sh}_L = 657.6$, while the linear dimension in both numbers is the ring diameter. At the process temperature of 25°C , Henry's constant equals to $1.653 \cdot 10^8 \text{ Pa}$. Molar mass and density of the liquid mixture as for pure water may be assumed. The pressure of the process amounts to 0.1 MPa .

In Table AT-4, the diffusion coefficient of CO_2 in the air at 0°C under pressure of 0.0981 MPa is found, equal to $1.38 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. In order to convert it to the process conditions (25°C ; 0.1 MPa), the following value should be calculated from the equation (3.14) based on Table 3.1

$$T \cdot \left(\frac{k}{\varepsilon}\right)_{AB} = \frac{T}{\sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_A \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_B}}$$

at 0°C

$$\frac{273}{\sqrt{190 \cdot 97}} = 2.01$$

at 25°C

$$\frac{298}{\sqrt{190 \cdot 97}} = 2.19$$

From plot 3.1, Ω values have been determined

$$\text{for } 0^\circ\text{C: } \Omega_0 = 1.07$$

$$\text{for } 25^\circ\text{C: } \Omega_{25} = 1.04$$

The value of the diffusion coefficient is obtained from the relation (3.18)

$$D_{G25} = D_0 \left(\frac{T_{25}}{T_0} \right)^{1.5} \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{\Omega_0}{\Omega_{25}} \right) = 1.38 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{298}{273} \right)^{1.5} \cdot \left(\frac{0.0981}{0.1} \right) \cdot \left(\frac{1.07}{1.04} \right)$$

$$D_{G25} = 1.59 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

In Table AT-5, the diffusion coefficient CO_2 in water at 20°C is found, equals to $1.77 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Conversion acc. to proportionality (3.19) for 25°C yields

$$D_{L25} = D_{L20} \left(\frac{T_{25}}{T_{20}} \right) \left(\frac{\mu_{L20}}{\mu_{L25}} \right) = 1.77 \cdot 10^{-9} \cdot \left(\frac{298}{273} \right) \cdot \left(\frac{0.9934 \cdot 10^{-3}}{0.8806 \cdot 10^{-6}} \right)$$

$$D_{L25} = 2.03 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

while the viscosity coefficients for water have been found in Table AT-1. Based on Sherwood numbers $\text{Sh} = kd/D$, mass-transfer coefficients are calculated

$$k_G = \text{Sh}_G \frac{D_G}{d} = \frac{8.27 \cdot 1.59 \cdot 10^{-5}}{0.025} = 5.26 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$k_L = \text{Sh}_L \frac{D_L}{d} = \frac{657.6 \cdot 2.03 \cdot 10^{-9}}{0.025} = 5.34 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

Using the simplified versions of equations for low concentrations (Table 4.1), they are converted respectively

$$k_p = \frac{k_G}{RT} = \frac{5.26 \cdot 10^{-3}}{8314 \cdot (273 + 25)} = 2.123 \cdot 10^{-9} \frac{\text{kmol CO}_2}{\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

$$k_{x_{\text{mol}}} = k_L \sum C_L = k_L \frac{\rho}{M} = 5.34 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{997.1}{18} = 2.96 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol CO}_2}{\text{m}^2 \cdot \text{s} [x_{\text{mol}}]}$$

The equilibrium line in the $p - x_{\text{mol}}$ system is straight, so one may calculate overall mass-transfer coefficient from the type equation (4.14), in which coefficient m is equal to Henry's constant

$$\frac{1}{K_{Gp}} = \frac{1}{k_p} + \frac{H}{k_{x_{\text{mol}}}} = \frac{1}{2.123 \cdot 10^{-9}} + \frac{1.653 \cdot 10^8}{2.96 \cdot 10^{-3}} = 5.632 \cdot 10^{10} \frac{\text{m}^2 \cdot \text{s Pa}}{\text{kmol CO}_2}$$

$$K_{Gp} = 1.776 \cdot 10^{-11} \frac{\text{kmol CO}_2}{\text{m}^2 \cdot \text{s Pa}}$$

The amount of absorbed CO_2 is calculated based on the equation of mass-transfer

$$G_A = K_{Gp} M_A \cdot \Delta p_m A = 1.776 \cdot 10^{-11} \cdot 44 \cdot 1.47 \cdot 10^4 \cdot 4000 = 0.0459 \text{ kg CO}_2/\text{s}$$

Therefore, 165.4 kg of CO_2 is absorbed during one hour.

EXAMPLE 4.3

For the absorption process of ammonia with water in a column with diameter of $\Phi = 2$ m packed $50 \times 50 \times 4.4$ mm ($a = 141 \text{ m}^2/\text{m}^3$) ordered Raschig rings, the average gas flow rate was $G = 4.79$ kg/s, and that of the liquid $L = 7.41$ kg/s. Mean pressure in the column amounted to $P = 1.1 \cdot 10^5$ Pa, and the temperature amounted to 20°C . In the examined concentration range, the ammonia-water equilibrium line may be approximated by an equation $p = 1.333 \cdot 10^5 \cdot x_{\text{mol}}$ [Pa], and physical properties of the gas and liquid may be assumed as for air and water.

Find the contribution of the gaseous phase resistance in the total mass-transfer resistance.

In Tables AT-1 and AT-2, the following data was found for water and air at 20°C :

$$\rho_G = 1.164 \text{ kg/m}^3, \quad \mu_G = 1.824 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)},$$

$$\rho_L = 998.2 \text{ kg/m}^3, \quad \mu_L = 0.9934 \cdot 10^{-3} \text{ kg/(m}\cdot\text{s)},$$

and in Tables AT-4 and AT-5, the diffusion coefficients of ammonia were found:

$$\text{in air:} \quad D_{AG0} = 1.98 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s at } 0^\circ\text{C},$$

$$\text{in water:} \quad D_{AL} = 1.76 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s at } 20^\circ\text{C}.$$

In order to find the value of ε/k for ammonia, a simplified formula (3.15) is used. Critical temperature of ammonia amounts to 132.4°C , so

$$\frac{\varepsilon}{k} = 0.77 T_{cr} = 0.77 \cdot (273.15 + 132.4) = 312 \text{ K}$$

After conversion of the diffusion coefficient in the gas for the temperature of 20°C and pressure of 0.11 MPa acc. to equation (3.14), the following is obtained for 20°C

$$T \left(\frac{k}{\varepsilon} \right)_{AB} = \frac{293}{\sqrt{97 \cdot 312}} = 1.684$$

for 0°C

$$T \left(\frac{k}{\varepsilon} \right)_{AB} = \frac{273}{\sqrt{97 \cdot 312}} = 1.569$$

In Fig. 3.1, $\Omega_{20} = 1.145$ and $\Omega_0 = 1.177$ were found. Using formula (3.16), the following was calculated

$$D_{AG} = D_{AG0} \left(\frac{T_{20}}{T_0} \right)^{1.5} \left(\frac{P_0}{P} \right) \left(\frac{\Omega_0}{\Omega_{20}} \right) = 1.98 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{293}{273} \right)^{1.5} \cdot \left(\frac{1.013}{1.1} \right) \cdot \left(\frac{1.177}{1.145} \right)$$

$$D_{AG} = 2.08 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

For calculation of mass-transfer coefficient in gaseous phase, equation (4.42) was used, and for liquid phase – equation (4.44).

Velocities are equal to, respectively

$$u_G = \frac{4G}{\pi \Phi^2 \rho_G} = \frac{4 \cdot 4.79}{\pi \cdot 2^2 \cdot 1.164} = 1.315 \text{ m/s}$$

$$u_L = \frac{4L}{\pi \Phi^2 \rho_L} = \frac{4 \cdot 7.41}{\pi \cdot 2^2 \cdot 998.2} = 0.00236 \text{ m/s}$$

Reynolds numbers amount to

$$\text{Re}_G = \frac{u_G \rho_G}{a \mu_G} = \frac{1.315 \cdot 1.164}{141 \cdot 1.824 \cdot 10^{-5}} = 595.2$$

$$\text{Re}_L = \frac{u_L \rho_L}{a \mu_L} = \frac{0.00236 \cdot 998.2}{141 \cdot 0.9934 \cdot 10^{-3}} = 16.82$$

and Schmidt numbers

$$\text{Sc}_G = \frac{\mu_G}{\rho_G D_{AG}} = \frac{1.824 \cdot 10^{-5}}{1.164 \cdot 2.08 \cdot 10^{-5}} = 0.753$$

$$\text{Sc}_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_{AL}} = \frac{0.9934 \cdot 10^{-3}}{998.2 \cdot 1.76 \cdot 10^{-9}} = 565.4$$

Linear dimension amounts to

$$\vartheta_z = \left(\frac{\mu_L^2}{\rho_L^2 g} \right)^{1/3} = \left[\left(\frac{0.9934 \cdot 10^{-3}}{998.2} \right)^2 \cdot \frac{1}{9.81} \right]^{1/3} = 4.656 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

According to expressions (4.42) and (4.44), Sherwood numbers are equal to

$$\text{Sh}_G = 0.11 \text{ Re}_G^{0.8} \text{ Sc}_G^{0.33} = 0.11 \cdot (595.2)^{0.8} \cdot (0.753)^{0.33} = 16.61$$

$$\text{Sh}_L = 0.015 \text{ Re}_L^{0.66} \text{ Sc}_L^{0.33} = 0.015 \cdot (16.82)^{0.66} \cdot (565.4)^{0.33} = 0.782$$

Hence, mass-transfer coefficients may be calculated

$$k_G = \frac{\text{Sh}_G D_{AG}}{d_w} = \frac{16.61 \cdot 2.08 \cdot 10^{-5}}{0.05} = 6.910 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$k_L = \frac{\text{Sh}_L D_{AL}}{\vartheta_z} = \frac{0.782 \cdot 1.76 \cdot 10^{-9}}{4.656 \cdot 10^{-5}} = 2.956 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

Conversion of mass-transfer coefficients for $p - x_{\text{mol}}$ system is carried out based on simplified equations from Table 4.1

$$k_p = \frac{k_G}{RT} = \frac{6.910 \cdot 10^{-3}}{8314 \cdot 293} = 2.837 \cdot 10^{-9} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

$$k_{x_{\text{mol}}} = k_L \sum C_L = 2.956 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{998.2}{18} = 1.639 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [x_{\text{mol}}]}$$

Overall mass-transfer coefficient is equal to

$$K_p = \left(\frac{1}{k_p} + \frac{H}{k_{x_{\text{mol}}}} \right)^{-1} = \left(\frac{1}{2.837 \cdot 10^{-9}} + \frac{1.333 \cdot 10^5}{1.639 \cdot 10^{-3}} \right)^{-1} = 2.305 \cdot 10^{-9} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} \cdot \text{Pa}}$$

Contribution of mass-transfer resistance in gaseous phase amounts to

$$\frac{1}{k_p} : \frac{1}{K_p} = \frac{K_p}{k_p} = \frac{2.305 \cdot 10^{-9}}{2.837 \cdot 10^{-9}} \cdot 100 \% = 81.2 \%$$

EXAMPLE 4.4

A continuous process of mass transfer of component A from a binary liquid phase to a binary gaseous phase occurs in a laboratory apparatus. Mass-transfer coefficients $k_G = 2.36 \text{ m/s}$ and $k_L = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ were calculated based on dimensionless equations. Concentration of component A in liquid phase amounts to 40% mol, and in gaseous phase 32% mol. The equilibrium under conditions of the process is illustrated by the following equation

$$y_{\text{mol}}^* = 2.2 \cdot x_{\text{mol}}$$

The properties of components are shown in the table below.

| Component | A | B |
|------------------------------|--------------|-----|
| Molar mass [kg/kmol] | 45 | 18 |
| Density [kg/m ³] | 790 (liquid) | 992 |

Assuming that the driving force of the process is constant, calculate mass-transfer coefficients $k_{y_{\text{mol}}}$ and $k_{x_{\text{mol}}}$ for the case of:

- a) equimolar counterdiffusion,
 b) diffusion through stagnant component B .

The process occurs under pressure of 101.3 kPa at 40°C.

According to equation (4.16) written down for molar fractions and for the case of desorption, the following equation is satisfied

$$\frac{x_{\text{mol}} - x_{\text{mol}z}}{y_{\text{mol}z} - y_{\text{mol}}} = \frac{k_{y\text{mol}}}{k_{x\text{mol}}} \quad (\text{a})$$

while for concentrations at the interface (Fig. 4.12)

$$y_{\text{mol}z} = m x_{\text{mol}z} \quad (\text{b})$$

where, according to the text of the problem, $m = 2.2$.

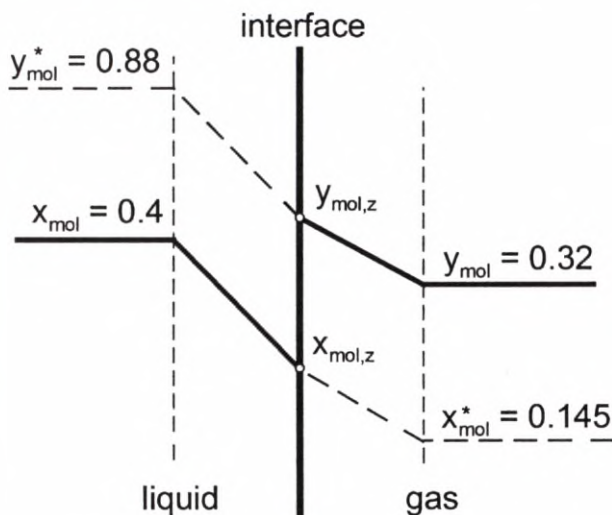


Fig. 4.12. Distribution of concentrations near the interface

Coefficients $k_{x\text{mol}}$ and $k_{y\text{mol}}$ are calculated according to Table 4.1, and they depend on concentrations at the interface, which fact is taken under consideration in equations (a) and (b). Thus, a system of equations (a), (b), and for counterdiffusion

$$k_{x\text{mol}} = k_L \sum C_L \quad (\text{c})$$

$$k_{y\text{mol}} = k_G \sum C_G \quad (\text{d})$$

is to be solved. For diffusion through stagnant component B , the system of equations contains, apart from equations (a) and (b)

$$k_{x\text{mol}} = \frac{k_L \sum C_L}{(1 - x_{\text{mol}})_m} \quad (\text{c})$$

$$k_{y\text{mol}} = \frac{k_G \sum C_G}{(1 - y_{\text{mol}})_m} \quad (\text{d})$$

$$(1 - x_{\text{mol}})_m = \frac{(1 - x_{\text{mol}z}) - (1 - x_{\text{mol}})}{\ln \frac{1 - x_{\text{mol}z}}{1 - x_{\text{mol}}}} \quad (\text{e})$$

$$(1 - y_{\text{mol}})_m = \frac{(1 - y_{\text{mol}}) - (1 - y_{\text{mol}z})}{\ln \frac{1 - y_{\text{mol}}}{1 - y_{\text{mol}z}}} \quad (\text{f})$$

The quantity $\Sigma C_L = \rho/M$ depends on concentration and it is calculated as an average of values calculated for concentration inside the phase and at the interface. The quantity $\Sigma C_G = P/RT$ is constant.

Considering the implicit form of the equations, the following course of calculations will be applied:

1. Assumption of an initial value of $x_{\text{mol}z}$.
2. Calculation of $y_{\text{mol}z}$ from equation (b).
3. Calculation of ΣC_G and ΣC_L .
4. Calculation of $(1 - x_{\text{mol}})_m$ and $(1 - y_{\text{mol}})_m$ from equations (e) and (f) for diffusion through stagnant component B .
5. Calculation of $k_{x\text{mol}}$ and $k_{y\text{mol}}$ from equations (c) and (d).
6. Calculation of $x_{\text{mol}z}$ from rearranged equation (a) with regard to (b)

$$x_{\text{mol}z} = \frac{k_{x\text{mol}} x_{\text{mol}} + k_{y\text{mol}} y_{\text{mol}}}{mk_{y\text{mol}} + k_{x\text{mol}}}$$

7. If the calculated value of $x_{\text{mol}z}$ is not conformant with the one assumed in step 1, the calculations should be repeated for a newly calculated value of concentration $x_{\text{mol}z}$.

The course of calculations is as follows:

$x_{\text{molz}} = 0.28$ is assumed (approximately in the middle between x_{mol} and x_{mol}^*)

$$y_{\text{molz}} = 2.2 \cdot 0.28 = 0.616$$

$$\sum C_G = \frac{P}{RT} = \frac{1.013 \cdot 10^5}{8314 \cdot 313} = 0.03893 \text{ kmol/m}^3$$

Calculations for conditions in the bulk of the liquid phase

$$M = x_{\text{mol}} M_A + (1 - x_{\text{mol}}) M_B = 0.4 \cdot 45 + 0.6 \cdot 18 = 28.8 \text{ kg/kmol}$$

$$x = \frac{0.4 \cdot 45}{0.4 \cdot 45 + 0.6 \cdot 18} = 0.625$$

$$\rho = \frac{1}{\frac{0.625}{790} + \frac{0.375}{992}} = 855.31 \text{ kg/m}^3$$

$$\sum C'_L = \frac{\rho}{M} = \frac{855.31}{28.8} = 29.6884 \text{ kmol/m}^3$$

Calculations for conditions at the interfacial surface

$$M = 0.28 \cdot 45 + 0.72 \cdot 18 = 25.56 \text{ kg/kmol}$$

$$x = \frac{0.28 \cdot 45}{0.28 \cdot 45 + 0.72 \cdot 18} = 0.493$$

$$\rho = \frac{1}{\frac{0.493}{790} + \frac{0.507}{992}} = 880.95 \text{ kg/m}^3$$

$$\sum C''_L = \frac{880.95}{25.56} = 34.4660 \text{ kmol/m}^3$$

on average

$$\sum C_L = \frac{29.6884 + 34.4660}{2} = 32.0772 \text{ kmol/m}^3$$

$$(1-x_{\text{mol}})_m = \frac{(1-0.28)-(1-0.4)}{\ln \frac{1-0.28}{1-0.4}} = 0.6582$$

$$(1-y_{\text{mol}})_m = \frac{(1-0.32)-(1-0.616)}{\ln \frac{1-0.32}{1-0.616}} = 0.5180$$

Calculation of mass-transfer coefficients for counterdiffusion is as follows

$$k_{x_{\text{mol}}} = k_L \sum C_L = 0.0055 \cdot 32.0772 = 0.1764 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [x_{\text{mol}}]}$$

$$k_{y_{\text{mol}}} = k_G \sum C_G = 2.36 \cdot 0.03893 = 0.09187 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [y_{\text{mol}}]}$$

$$x_{\text{molz}} = \frac{0.1764 \cdot 0.4 + 0.09187 \cdot 0.32}{2.2 \cdot 0.09187 + 0.1764} = 0.264$$

While for diffusion through stagnant component *B*, calculation of mass-transfer coefficients yields

$$k_{x_{\text{mol}}} = \frac{k_L \sum C_L}{(1-x_{\text{mol}})_m} = \frac{0.0055 \cdot 32.0772}{0.6582} = 0.2680 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [x_{\text{mol}}]}$$

$$k_{y_{\text{mol}}} = \frac{k_G \sum C_G}{(1-y_{\text{mol}})_m} = \frac{2.36 \cdot 0.03893}{0.5180} = 0.1774 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [y_{\text{mol}}]}$$

$$x_{\text{molz}} = \frac{0.2680 \cdot 0.4 + 0.1774 \cdot 0.32}{2.2 \cdot 0.1774 + 0.2680} = 0.249$$

It may be noticed that the calculated values of x_{molz} diverge from the assumed value 0.28; so the calculations should be repeated, taking the obtained values of x_{molz} as a basis. For counterdiffusion, the following values are obtained

$$x_{\text{molz}} = 0.264$$

$$y_{\text{molz}} = 0.581$$

$$\sum C_L = 35.958 \text{ kmol/m}^3$$

on average: $\Sigma C_L = 32.454 \text{ kmol/m}^3$

$$(1 - x_{\text{mol}})_m = 0.6727$$

$$(1 - y_{\text{mol}})_m = 0.5583$$

$$k_{x_{\text{mol}}} = 0.1785 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [x_{\text{mol}}]}$$

$$k_{y_{\text{mol}}} = 0.09187 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [y_{\text{mol}}]} \text{ (as previously)}$$

and it may be considered an adequate conformity.

Calculations for diffusion through stagnant component *B* are as follows

$$x_{\text{molz}} = 0.249$$

$$y_{\text{molz}} = 0.548$$

$$\Sigma C_L = 35.220 \text{ kmol/m}^3$$

on average: $\Sigma C_L = 32.823 \text{ kmol/m}^3$

$$(1 - x_{\text{mol}})_m = 0.6727$$

$$(1 - y_{\text{mol}})_m = 0.5583$$

$$k_{x_{\text{mol}}} = 0.2940 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [x_{\text{mol}}]}$$

$$k_{y_{\text{mol}}} = 0.1646 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [y_{\text{mol}}]}$$

requiring further calculations (2 iterations), as a result of which the following values were obtained

$$k_{x_{\text{mol}}} = 0.2683 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [x_{\text{mol}}]}$$

$$k_{y_{\text{mol}}} = 0.1663 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [y_{\text{mol}}]}$$

EXAMPLE 4.5

Water containing acetone is in contact with pure air in a small thermostated column with walls wetted with a layer of liquid that flows down under the force of gravity (Fig. 4.13). The flowing gas is thoroughly mixed within the column. The column height amounts to $h = 0.1$ m, and its inner diameter $d_w = 0.01$ m. Pure air saturated with water vapor flows into the column in a rate of $\dot{V} = 8.0 \cdot 10^{-7}$ m³/s. A solution with density $\rho_L = 992$ kg/m³ and viscosity coefficient $0.88 \cdot 10^{-3}$ kg/(m·s), containing 2% mol. of acetone at the inlet, flows down over the walls of the column in an amount of $L = 20.66$ kg/h. The temperature of the process amounts to 25°C, and the pressure $P = 10^5$ Pa. The gas-liquid equilibrium may be described by the following equation

$$y_{\text{mol}}^* = 4.2 \cdot x_{\text{mol}}$$

Using Higbie's model, find molar fraction of acetone in outlet gas.

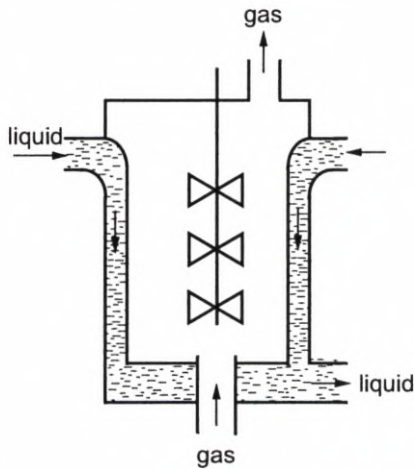


Fig. 4.13. Scheme of a column with wetted walls

Considering low values of concentrations in gaseous phase, a simplification of $y_{\text{mol}} = Y_{\text{mol}}$ is assumed; therefore one obtains

$$G_{\text{mol}A} = k_{x\text{mol}} A (x_{\text{mol}} - x_{\text{mol}z}) = G_{\text{moli}} (Y_{\text{mol} \text{out}} - Y_{\text{mol} \text{in}}) \approx G_{\text{moli}} (y_{\text{mol} \text{out}} - y_{\text{mol} \text{in}})$$

while molar flow rate of the gaseous inert is calculated as for an ideal gas

$$G_{\text{moli}} = \frac{P\dot{V}}{RT} = \frac{10^5 \cdot 8.0 \cdot 10^{-7}}{8314 \cdot 298} = 3.23 \cdot 10^{-8} \text{ kmol/s}$$

Further calculations are based on relations for gravitational flow of the liquid over the vertical wall. Reynolds number for the liquid flowing down is calculated as follows

$$\text{Re}_L = \frac{4\Gamma}{\mu_L} = \frac{4L}{\mu_L \pi d_w} = \frac{4 \cdot 20.66}{3600 \cdot 0.88 \cdot 10^{-3} \cdot \pi \cdot 0.01} = 830.3$$

The result corresponds to laminar range of the liquid flowing down, and it enables to find the thickness of the flowing layer, based on the following equation

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \text{Re}_L^{1/3} \vartheta_z} = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \text{Re}_L \left(\frac{\mu_L^2}{\rho_L^2 g} \right)}$$

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot 830.3 \cdot \frac{(0.88 \cdot 10^{-3})^2}{(992)^2 \cdot 9.81}} = 0.368 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Velocity of the layer of the liquid flowing down amounts to

$$u_L = \frac{\delta^2 \rho_L g}{3\mu_L} = \frac{(0.368 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 992 \cdot 9.81}{3 \cdot 0.88 \cdot 10^{-3}} = 0.5 \text{ m/s}$$

For a high velocity of the liquid and total mixing of the gas, it may be assumed that the desorption driving force is constant and it may be calculated for inlet concentration of the liquid. Average concentration of the gaseous inert $(1 - x_{\text{mol},m})$ may be initially assumed as equal to 1, and then corrected in the following calculations. Total concentration of the liquid may be calculated from equation (3.7)

$$\sum C_L = \frac{\rho}{x_{\text{mol}} M_A + (1 - x_{\text{mol}}) M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{992}{0.02 \cdot 58 + 0.98 \cdot 18} = 52.8 \text{ kmol/m}^3$$

Coefficient of mass-transfer in the liquid phase is calculated according to penetration theory (equation (4.4))

$$k_{x_{\text{mol}}} = \sum C_L k_L = 2 \sum C_L \sqrt{\frac{D}{\pi \tau}}$$

In Table AT-5, diffusion coefficient of acetone in water at 20°C equal to $1.11 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ was found. Its conversion to the temperature of 25°C was carried out according to formula (3.19) based on viscosity of water (Table AT-1).

$$D_{25} = D_{20} \left(\frac{T_{25}}{T_{20}} \right) \left(\frac{\mu_{L20}}{\mu_{L25}} \right) = 1.11 \cdot 10^{-9} \cdot \left(\frac{298}{293} \right) \cdot \left(\frac{0.9934}{0.8806} \right) = 1.27 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

Time of contact t is equal to the time of the flow of the liquid through the column

$$t = \frac{h}{u_L} = \frac{0.1}{0.5} = 0.2 \text{ s}$$

Mass-transfer coefficient amounts to

$$k_{x_{\text{mol}}} = 2 \cdot 52.8 \cdot \sqrt{\frac{1.27 \cdot 10^{-9}}{\pi \cdot 0.2}} = 4.75 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [x_{\text{mol}}]}$$

Considering the assumption that the gas is thoroughly mixed in the whole volume, it may be assumed that component concentration in gas phase in the column is equal to the equilibrium concentration in relation to component concentration in the liquid at the interface i.e. $4.2 \cdot x_{\text{mol}z}$. By substituting it to the balance equation, one obtains

$$4.75 \cdot 10^{-3} \cdot (0.02 - x_{\text{mol}z}) \cdot \pi \cdot 0.01 \cdot 0.1 = 3.23 \cdot 10^{-8} \cdot (4.2 x_{\text{mol}z} - 0)$$

hence

$$x_{\text{mol}z} = 0.0198$$

Now one should verify whether the value of $(1 - x_{\text{mol}})_m$ has been assumed correctly. The following is obtained

$$(1 - x_{\text{mol}})_m = \frac{(1 - x_{\text{mol}}) + (1 - x_{\text{mol}z})}{2} = \frac{(1 - 0.02) + (1 - 0.0198)}{2} = 0.98$$

Considering the corrected value of $(1 - x_{\text{mol}})_m$ in the balance equation, the following is obtained

$$4.75 \cdot 10^{-3} \frac{0.02 - x_{\text{mol}z}}{0.98} \cdot \pi \cdot 0.01 \cdot 0.1 = 3.23 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{4.2 x_{\text{mol}z}}{0.98}$$

hence

$$x_{\text{mol}z} = 0.01998$$

$$(1 - x_{\text{mol}z})_m = 0.98$$

Thus, concentration of the outlet gas amounts to

$$y_{\text{mol}out} = 4.2 \cdot 0.01998 = 0.0839$$

EXAMPLE 4.6

Water with the temperature of 20°C is atomized into drops with the diameter of 2.5 mm in a tank containing pure oxygen. There, the drops fall with the speed of 6.4 m/s, travelling a path of 3.2 m. Concentration of oxygen in water before the atomizing nozzle amounts to 10^{-5} kmol O_2 /kmol of the solution. The pressure of oxygen in the tank is equal to 10^5 Pa, and Henry's constant for the oxygen-water system at 20°C amounts to $4.01 \cdot 10^9$ Pa. Using Higbie's model, calculate the concentration of oxygen in water after the drops pass through the layer of oxygen.

Transient mass transfer occurs here, described by the following equation

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = k_{x_{\text{mol}}} (x_{\text{mol}z} - x_{\text{mol}}) A \quad (\text{a})$$

where:

- n_{O_2} – the number of moles of oxygen in the drop,
- $x_{\text{mol}z}$ – molar fraction of oxygen on the surface of the drop,
- x_{mol} – molar fraction of oxygen inside the drop.

The amount of oxygen in the drop may be written down as

$$n_{O_2} = x_{\text{mol}} V \sum C_L$$

while the total molar concentration $\sum C_L$ and volume of the drop V are considered approximately constant. This equation has the following differential form

$$dn_{O_2} = V \sum C_L \cdot dx_{\text{mol}} \quad (\text{b})$$

Combining the relations (a) and (b), one obtains

$$V \sum C_L \frac{dx_{\text{mol}}}{dt} = k_{x_{\text{mol}}} (x_{\text{mol}2} - x_{\text{mol}}) A \quad (\text{c})$$

For small concentrations it is assumed that molar fraction of the liquid inert $(1 - x_{\text{mol}}) \approx 1$ and coefficient of mass-transfer are calculated according to Higbie's model (equation (4.4))

$$k_{x_{\text{mol}}} = 2 \sum C_L \sqrt{\frac{D}{\pi t_0}} \quad (\text{d})$$

while t_0 is the time, in which a drop travels a path with the length equal to its diameter. Taking under consideration the relation (d) in equation (c) and reducing $\sum C_L$, one obtains

$$V \frac{dx_{\text{mol}}}{dt} = 2A \sqrt{\frac{D}{\pi t_0}} (x_{\text{mol}2} - x_{\text{mol}}) \quad (\text{e})$$

Integration of the equation (e) is carried out within the limits from $x_{\text{mol}1}$ (initial concentration) to $x_{\text{mol}2}$ (final concentration) and in the time range from 0 to t

$$\int_{x_{\text{mol}1}}^{x_{\text{mol}2}} \frac{dx_{\text{mol}}}{x_{\text{mol}2} - x_{\text{mol}}} = 2 \frac{A}{V} \sqrt{\frac{D}{\pi t_0}} \int_0^t dt$$

Hence, after solving

$$x_{\text{mol}2} = x_{\text{mol}1} - (x_{\text{mol}2} - x_{\text{mol}1}) \exp\left(-2 \frac{A}{V} \sqrt{\frac{D}{\pi t_0}} \cdot t\right) \quad (\text{f})$$

The value of t_0 amounts to

$$t_0 = \frac{d}{u} = \frac{0.025}{6.4} = 0.00039 \text{ s}$$

While the time spent by the drop in oxygen

$$t = \frac{h}{u} = \frac{3.2}{6.4} = 0.5 \text{ s}$$

For a spherical drop, the following formula holds

$$\frac{A}{V} = \frac{6}{d} = \frac{6}{0.0025} = 2400 \text{ m}^{-1}$$

The equilibrium in relation to pure oxygen ($p = P$) is calculated based on Henry's law

$$x_{\text{molz}} = \frac{P}{H} = \frac{10^5}{4.01 \cdot 10^9} = 2.5 \cdot 10^{-5}$$

After substitution of the above values to equation (f) and finding diffusion coefficient of oxygen in water $D = 1.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ in Table AT-5, one obtains

$$x_{\text{mol2}} = 2.5 \cdot 10^{-5} - (2.5 \cdot 10^{-5} - 10^{-5}) \cdot \exp\left(-2 \cdot 2400 \cdot \sqrt{\frac{1.8 \cdot 10^{-9}}{\pi \cdot 0.00039}} \cdot 0.5\right)$$

$$x_{\text{mol2}} = 2.42 \cdot 10^{-5}$$

EXAMPLE 4.7

Benzene containing 2% molar of acetic acid is dispersed in a water solution of acetic acid with concentration of 2% molar. The drops formed, with an average diameter of 4 mm, rise with a speed of 0.1 m/s. At the temperature of the experiment i.e. 20°C, 22% solution of acetic acid in water is in equilibrium with 2% solution of acetic acid in benzene (molar fractions). Density of benzene amounts to 879 kg/m³. Using Higbie's model, calculate the stream of the mass being transferred.

According to the assumptions of Higbie's model (equation (4.4)) mass-transfer coefficients may be expressed by the following equation

$$k_{x_{\text{moln}}} = 2 \sum C_n \sqrt{\frac{D_n}{\pi t}} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [x_{\text{mol}}]} \quad n = c, d$$

where t is the time, in which a rising drop travels a path with length equal to its diameter, and c and d subscripts designate continuous phase and disperse phase.

$$t = \frac{d}{u} = \frac{0.004}{0.1} = 0.04 \text{ s}$$

If the influence of low concentration of acetic acid on density and molar mass of both phases ($(1 - x_{\text{mol}})_m \approx 1$) is disregarded, one may calculate

$$\sum C_c = \frac{\rho_c}{M_c} = \frac{998.2}{18} = 55.55 \text{ kmol/m}^3$$

$$\sum C_d = \frac{\rho_d}{M_d} = \frac{879}{78} = 11.27 \text{ kmol/m}^3$$

while 998.2 is the density of water at 20°C (Table AT-1).

In Table AT-5, diffusion coefficients of acetic acid in water $D_c = 0.88 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ and in benzene $D_d = 1.92 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ can be found. Therefore, mass-transfer coefficients are equal to

$$k_{x_{\text{mol}c}} = 2 \cdot 55.55 \cdot \sqrt{\frac{8.8 \cdot 10^{-10}}{\pi \cdot 0.04}} = 0.00930 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [x_{\text{mol}}]}$$

$$k_{x_{\text{mol}d}} = 2 \cdot 11.27 \cdot \sqrt{\frac{1.92 \cdot 10^{-9}}{\pi \cdot 0.04}} = 0.00279 \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [x_{\text{mol}}]}$$

and overall mass-transfer coefficient

$$\frac{1}{K_{x_{\text{mol}c}}} = \frac{1}{k_{x_{\text{mol}c}}} + \frac{m}{k_{x_{\text{mol}d}}}$$

where: $m = 0.22/0.02 = 11$

$$K_{x_{\text{mol}c}} = \frac{1}{\frac{1}{0.00930} + \frac{11}{0.00279}} = 2.47 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s} [x_{\text{mol}}]}$$

The mass flux being transferred to the continuous phase (water) is equal to

$$\begin{aligned} N &= K_{x_{\text{mol}c}} (x_{\text{mol}c}^* - x_{\text{mol}c}) = K_{x_{\text{mol}c}} (m x_{\text{mol}d} - x_{\text{mol}c}) = \\ &= 2.47 \cdot 10^{-4} \cdot (11 \cdot 0.02 - 0.02) = 4.94 \cdot 10^{-5} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2 \text{s}} \end{aligned}$$

The Reader may check the rightness of the assumption that $(1 - x_{\text{mol}})_m \approx 1$ (comp. Example (4.5)).

EXAMPLE 4.8

Benzene is dispersed in water phase similarly as in Example 4.7. The equilibrium for low concentrations of acetic acid may be written down by the equation $x_{\text{mol}c} = 9.3 x_{\text{mol}d}$ (where c pertains to continuous phase and d to disperse phase). Calculate the rise time of a single benzene drop in water solution necessary for its concentration of acetic acid to decrease from 1% molar to 0.5% molar. Assume mass-transfer coefficients used in Example 4.7.

Lets designate the total number of kilomoles of acetic acid in the drop as n_A , and the volume of the drop as V [m³]

$$n_A = V \sum C_d \cdot x_{\text{mol}}$$

The rate of mass being transferred may be written down by the following equation

$$G_A = -\frac{dn_A}{dt} = -V \sum C_d \frac{dx_{\text{mol}}}{dt} \quad (\text{a})$$

While designating the molar fraction of acetic acid in the continuous phase (water) by y_{mol} , kinetic equation of mass transfer assumes the following form

$$G_A = K_{x_{\text{mol}c}} (m x_{\text{mol}} - y_{\text{mol}}) A \quad (\text{b})$$

Comparing right sides of the equations (a) and (b), and separating the variables, one obtains

$$\int_{x_{\text{mol}2}}^{x_{\text{mol}1}} \frac{dx_{\text{mol}}}{m x_{\text{mol}} - x_{\text{mol}}} = \frac{K_{x_{\text{mol}c}} A}{V \cdot \sum C_d} \int_0^t dt$$

If y_{mol} is assumed to be constant considering the large excess of the continuous phase, one may integrate the equation and obtain

$$\frac{1}{m} \cdot \ln \frac{m x_{\text{mol}1} - y_{\text{mol}}}{m x_{\text{mol}2} - y_{\text{mol}}} = \frac{K_{x_{\text{mol}c}} A}{V \sum C_d} \cdot t$$

Based on coefficients of mass-transfer calculated in Example 4.7, overall mass-transfer coefficient can be determined

$$K_{x_{\text{molc}}} = \frac{1}{\frac{1}{k_{x_{\text{molc}}} + \frac{m}{k_{x_{\text{mol d}}}}} = \frac{1}{\frac{1}{0.00930} + \frac{9.3}{0.00279}} = 2.91 \cdot 10^{-4}$$

For a sphere

$$\frac{A}{V} = \frac{6}{d}$$

Considering the fact that molar density, as in Example 4.7, amounts to $\Sigma C_d = 11.27 \text{ kmol/m}^3$, after substitution of the values, one obtains

$$\frac{1}{9.3} \cdot \ln \frac{9.3 \cdot 0.01 - 0.02}{9.3 \cdot 0.005 - 0.02} = \frac{2.91 \cdot 10^{-4} \cdot 6}{0.004 \cdot 11.27} \cdot t$$

Giving $t = 2.81 \text{ s}$, corresponding to a path of 0.28 m at rising speed of 0.1 m/s .

EXAMPLE 4.9

During the studies of absorption of ammonia from the air using water in a packed column, the following data on the dependence between height of overall mass-transfer unit h_{0G} and mass velocity of the liquid g_L were obtained for the mass velocity of the gas $g_G = 2440 \text{ kg/(m}^2\text{h)}$:

| g_L [kg/(m ² h)] | h_{0G} [m] |
|-------------------------------|--------------|
| 9906 | 0.65 |
| 14640 | 0.49 |
| 24400 | 0.37 |
| 37088 | 0.30 |
| 48800 | 0.27 |

The process was carried out at 25°C under the pressure of 0.1 MPa . In these conditions, the equilibrium line for the range of low concentrations applied may be approximated with a straight line

$$Y_{\text{mol}}^* = 1.154 X_{\text{mol}}$$

Find heights of transfer unit h_G and h_L , and volumetric coefficient of mass-transfer $k_y a$.

For low concentrations, it is assumed that the values of mass velocities g_G and g_L pertain to gaseous and liquid inerts approximately. Therefore, every determined value of h_{OG} may be attributed to desorption coefficient

$$D = \frac{m G_{\text{moli}}}{L_{\text{moli}}} \cong m \frac{g_G}{g_L} \frac{M_L}{M_G} = 1.154 \cdot \frac{2240}{g_L} \cdot \frac{18}{29}$$

| h_{OG} [m] | D |
|--------------|-------|
| 0.65 | 0.176 |
| 0.49 | 0.119 |
| 0.37 | 0.072 |
| 0.30 | 0.047 |
| 0.27 | 0.036 |

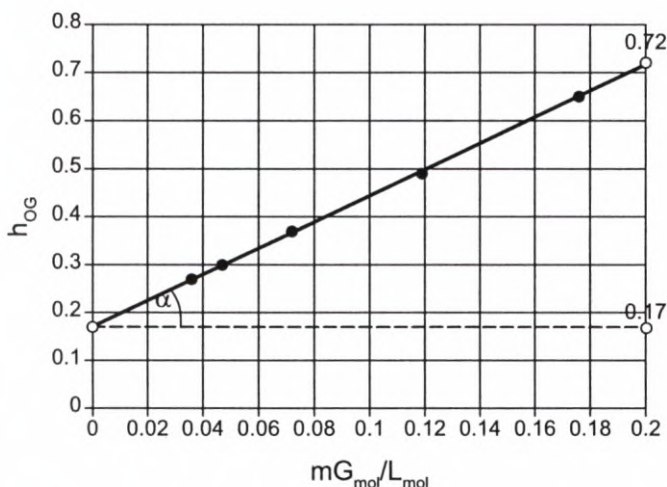


Fig. 4.14. Dependence of height of overall transfer unit on desorption coefficient

Based on the relation (4.35) and assuming that changes in liquid mass velocity do not influence the value of h_G , one may find the needed values in the plot of $h_{OG} = f(D)$ (Fig. 4.14). Tangent of the slope of the straight line in the plot corresponds to the value of h_L , and the point of intersection of the plot with ordinate-axis determines h_G . The following values were read from the plot: $h_G = 0.17$ m, $h_L = 2.74$ m.

Denoting the specific surface area of interfacial contact by $a_e = \phi_e a$, one may calculate based on the equation (4.25)

$$k_Y a_e = \frac{G_i}{h_G S M_A} \cong \frac{g_G}{h_G M_A} = \frac{2440}{0.17 \cdot 17} = 844.3 \frac{\text{kmol NH}_3}{\text{m}^3 \text{h [Y]}}$$

EXAMPLE 4.10

A column with diameter $\Phi = 1$ m is packed with Raschig rings with the dimensions of $16 \times 16 \times 2$. Parameters of the bed formed of such rings are as follows: specific area $a = 300 \text{ m}^2/\text{m}^3$, porosity $\varepsilon = 0.73$. In the column, absorption of sulfur dioxide from an air mixture containing 15% by vol. of SO_2 under pressure $P = 0.1013 \text{ MPa}$ at constant temperature of 20°C occurs. Concentration of SO_2 in waste gas amounts to 0.5% by vol. $\dot{V} = 0.1276 \text{ m}^3/\text{s}$ of the gas and a counter-current of water in the rate of $4.165 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ flow into the column. Viscosity of SO_2 under conditions of the process amounts to $1.254 \cdot 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$. Calculate mass-transfer coefficients k_G and k_L .

In Tables AT-1, AT-2, AT-4 and AT-5, one may find that at 20°C , the density of water amounts to $\rho_L = 998.2 \text{ kg}/\text{m}^3$, viscosity of water $\mu_L = 0.9934 \cdot 10^{-3} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$, viscosity of air $\mu_G = 1.824 \cdot 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$, and diffusion coefficients of SO_2 in air $D_G = 1.22 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ and in water $D_L = 1.47 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Considering high concentrations of SO_2 in the gas and a significant degree of absorption velocity, density and viscosity of the gas will be changing along the flow path.

At the same time, it is assumed that low concentration of sulfur dioxide dissolved in water does not change the properties of the liquid significantly, so the values are assumed as for water. Also, the influence of changes in concentration on diffusion coefficient is disregarded.

Calculations for the bottom cross-section of the absorber (1) (Fig. 4.15)

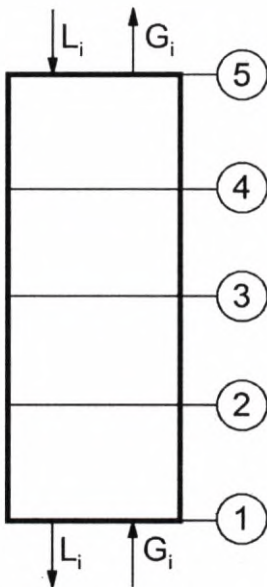


Fig. 4.15. Designations of cross-sections in Example 4.10

$$M = y_{\text{moll}} M_{\text{SO}_2} + (1 - y_{\text{moll}}) M_{\text{air}}$$

$$M = 0.15 \cdot 64 + 0.85 \cdot 29 = 34.25 \text{ kg}/\text{kmol}$$

Density of the gas is calculated based on ideal gas laws

$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

$$\rho = \frac{1.013 \cdot 10^5 \cdot 34.25}{8314 \cdot 293} = 1.424 \text{ kg/m}^3$$

Velocity of the gas in the column, related to the total cross-section, amounts to

$$u_G = \frac{4 \dot{V}}{\pi \Phi^2} = \frac{4 \cdot 0.1276}{\pi \cdot 1^2} = 0.160 \text{ m/s}$$

Viscosity for the mixture of gases is calculated according to the relation

$$\frac{M}{\mu_G} = \frac{y_{\text{mol1}} M_{\text{SO}_2}}{\mu_{\text{SO}_2}} + \frac{(1 - y_{\text{mol1}}) M_{\text{air}}}{\mu_{\text{air}}}$$

$$\frac{34.25}{\mu_G} = \frac{0.15 \cdot 64}{1.254 \cdot 10^{-5}} + \frac{0.85 \cdot 29}{1.824 \cdot 10^{-5}}$$

hence

$$\mu_G = 1.618 \cdot 10^{-5} \text{ kg/(m} \cdot \text{s)}$$

In reference to the flow of the gas through the packing, relation (4.42) was used

$$\text{Sh}_G = 0.11 \text{ Re}_G^{0.8} \text{ Sc}_G^{0.33}$$

$$\text{Re}_G = \frac{u_G \rho_G}{a \mu_G} = \frac{0.160 \cdot 1.424}{300 \cdot 1.618 \cdot 10^{-5}} = 47.6$$

$$\text{Sc}_G = \frac{\mu_G}{\rho_G D_G} = \frac{1.618 \cdot 10^{-5}}{1.424 \cdot 1.22 \cdot 10^{-5}} = 0.932$$

$$\text{Sh}_G = 0.11 \cdot (47.6)^{0.8} \cdot (0.931)^{0.33} = 2.36$$

$$k_G = \frac{2.36 \cdot 1.22 \cdot 10^{-5}}{0.016} = 0.00180 \text{ m/s}$$

Calculations for the top cross-section of the absorber (5) are as follows. The flow rate of the inert gas (air) was calculated based on the equation

$$G_i = \frac{G_1}{1 + Y_1}$$

where G_1 denotes mass flow rate of the gaseous mixture in cross-section 1.

$$Y_1 = \frac{M_{\text{SO}_2}}{M_{\text{air}}} \frac{y_{\text{mol1}}}{1 - y_{\text{mol1}}} = \frac{64}{29} \cdot \frac{0.15}{0.85} = 0.3895$$

$$G_1 = 0.1276 \cdot 1.424 = 0.1817 \text{ kg/s}$$

hence

$$G_i = \frac{0.1817}{1 + 0.3895} = 0.1308 \text{ kg/s}$$

The flow rate of the gas mixture in the top cross-section amounts to

$$G_5 = G_i (1 + Y_5)$$

Further calculations for the top cross-section of the apparatus are as follows

$$Y_5 = \frac{0.005}{0.995} \cdot \frac{64}{29} = 0.01109$$

$$G_5 = 0.1308 \cdot (1 + 0.01109) = 0.1323 \text{ kg/s}$$

$$M = 0.005 \cdot 64 + 0.995 \cdot 29 = 29.18 \text{ kg/kmol}$$

$$\rho_G = \frac{1.013 \cdot 10^5 \cdot 29.18}{8314 \cdot 293} = 1.213 \text{ kg/m}^3$$

$$u_G = \frac{G_5}{\rho_G} \frac{4}{\pi D^2} = \frac{0.1323 \cdot 4}{1.213 \cdot \pi \cdot 1^2} = 0.1389 \text{ m/s}$$

$$\frac{29.18}{\mu_G} = \frac{0.005 \cdot 64}{1.254 \cdot 10^{-5}} + \frac{0.995 \cdot 29}{1.824 \cdot 10^{-5}}$$

$$\mu_G = 1.844 \cdot 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$$

$$\text{Re}_G = \frac{0.1389 \cdot 1.213}{300 \cdot 1.844 \cdot 10^{-5}} = 30.5$$

$$\text{Sc}_G = \frac{1.844 \cdot 10^{-5}}{1.213 \cdot 1.22 \cdot 10^{-5}} = 1.25$$

$$\text{Sh}_G = 0.11 \cdot (30.5)^{0.8} \cdot (1.25)^{0.33} = 1.82$$

$$k_G = \frac{1.82 \cdot 1.22 \cdot 10^{-5}}{0.016} = 0.00139 \text{ m/s}$$

Differing values of k_G have been obtained, so this coefficient will be calculated also for several other cross-sections of the apparatus. The concentration range between Y_1 and Y_5 has been divided into 4 equal parts, while the cross-sections designated in Fig. 4.15 with symbols 2, 3 and 4 pertain to the division of the concentration range, and not that of geometric height of the apparatus. Proceeding similarly, the results presented in the following table were obtained:

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Y | 0.3895 | 0.2949 | 0.2003 | 0.1057 | 0.0111 |
| y_{mol} | 0.15 | 0.1179 | 0.0832 | 0.0457 | 0.005 |
| M [kg/kmol] | 34.25 | 33.13 | 31.91 | 30.60 | 29.18 |
| ρ_G [kg/m ³] | 1.424 | 1.377 | 1.327 | 1.272 | 1.213 |
| u_G [m/s] | 0.163 | 0.157 | 0.151 | 0.145 | 0.139 |
| μ_G [kg/(m·s)] | $1.618 \cdot 10^{-5}$ | $1.653 \cdot 10^{-5}$ | $1.695 \cdot 10^{-5}$ | $1.748 \cdot 10^{-5}$ | $1.844 \cdot 10^{-5}$ |
| Re_G | 47.7 | 43.5 | 39.3 | 35.1 | 30.5 |
| Sc_G | 0.932 | 0.984 | 1.05 | 1.13 | 1.25 |
| Sh_G | 2.36 | 2.24 | 2.11 | 1.97 | 1.82 |
| k_G [m/s] | 0.00180 | 0.00171 | 0.00161 | 0.00150 | 0.00139 |

Calculations of mass-transfer coefficient for the liquid phase are as follows. The velocity of the liquid related to the total cross-section amounts to

$$u_L = \frac{0.004165 \cdot 4}{\pi \cdot 1^2} = 0.00530 \text{ m/s}$$

The product $u_L \cdot \rho_L = 0.00530 \cdot 998.2 \cdot 3600 = 19055 \gg 3000 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{h})$, so for liquid flowing down over the packing, the formula (4.44) holds

$$\text{Sh}_L = 0.015 \text{ Re}_L^{0.66} \text{ Sc}_L^{0.33}$$

$$\text{Re}_L = \frac{u_L \rho_L}{a \mu_L} = \frac{0.00530 \cdot 998.2}{300 \cdot 0.9934 \cdot 10^{-3}} = 17.8$$

$$\text{Sc}_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} = \frac{0.9934 \cdot 10^{-3}}{998.2 \cdot 1.47 \cdot 10^{-9}} = 677$$

$$\vartheta_z = \left(\frac{\mu_L^2}{\rho_L^2 g} \right)^{1/3} = \left[\frac{(0.9934 \cdot 10^{-3})^2}{(998.2)^2 \cdot 9.81} \right]^{1/3} = 4.66 \cdot 10^{-5} \text{ m}$$

$$\text{Sh}_L = 0.015 \cdot (17.8)^{0.66} \cdot (677)^{0.33} = 0.861$$

Coefficient of mass-transfer for the liquid phase amounts to

$$k_L = \frac{\text{Sh}_L D_L}{\vartheta_z} = \frac{0.861 \cdot 1.47 \cdot 10^{-9}}{4.66 \cdot 10^{-5}} = 2.72 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

and this value is generally constant for the whole column.

EXERCISE 4.1

Recalculate the mass-transfer coefficients calculated in Example 4.2, taking into consideration the exact relations according to Table 4.1, if the concentrations are equal to:

- a) $Y_1 = 0.1, Y_2 = 0.01, X_1 = 6.28 \cdot 10^{-5}, X_2 = 4.73 \cdot 10^{-6}$,
 b) $Y_1 = 0.01, Y_2 = 0.001, X_1 = 4.73 \cdot 10^{-6}, X_2 = 3.691 \cdot 10^{-7}$.

The total pressure of the gas amounts to $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, other data is the same as in Example 4.2. During calculations of average concentrations of the inerts, arithmetic averages of concentrations and equilibrium concentrations may be used.

Answer:

- a) $k_p = 2.185 \cdot 10^{-9} \text{ kmol CO}_2/(\text{m}^2\text{s} \cdot \text{Pa}), k_{x_{\text{mol}}} = 0.00296 \text{ kmol CO}_2/(\text{m}^2\text{s} \cdot [x_{\text{mol}}])$,
 b) $k_p = 2.129 \cdot 10^{-9} \text{ kmol CO}_2/(\text{m}^2\text{s} \cdot \text{Pa}), k_{x_{\text{mol}}} = 0.00296 \text{ kmol CO}_2/(\text{m}^2\text{s} \cdot [x_{\text{mol}}])$.

EXERCISE 4.2

Compare coefficient of mass-transfer $k_{x_{\text{mol}}}$ obtained in Example 4.5 with the value calculated based on equation (4.43).

Answer: $k_{x_{\text{mol}}} = 0.005802 \text{ kmol}/(\text{m}^2\text{s}\cdot[x_{\text{mol}}])$.

EXERCISE 4.3

In a laboratory rectification column with diameter of 100 mm, packed in the upper part to the height of 0.8 m with rings having the specific surface area of $210 \text{ m}^2/\text{m}^3$, composition of the liquid on the feed plate amounts to 53% mol of acetone and 47% mol of benzene, and composition of the vapor – 60% mol of acetone and 40% mol of benzene. The distillate contains 96% mol of acetone. The vapor flow rate in the upper part of the column amounts to $2 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/s}$. Find overall mass-transfer coefficients $K_{y_{\text{mol}}}$ and $K_{x_{\text{mol}}}$ for the upper part of the column. The process is carried out under the pressure 101.3 kPa.

Hint: A notion of mean driving force may be used, because the equilibrium line in the considered range of concentrations is practically a straight line.

Answer: $K_{y_{\text{mol}}} = 1.47 \cdot 10^{-4} \text{ kmol}/(\text{m}^2\text{s}\cdot[y_{\text{mol}}])$,
 $K_{x_{\text{mol}}} = 1.03 \cdot 10^{-4} \text{ kmol}/(\text{m}^2\text{s}\cdot[y_{\text{mol}}])$.

EXERCISE 4.4

In a column with internal diameter of 4.28 m packed to the height of 5.5 m with rings having the dimensions of $50 \times 50 \times 4.4 \text{ mm}$ and specific surface area of $95 \text{ m}^2/\text{m}^3$, a gas with moisture contents $Y_1 = 0.010$ was dried, flowing into the column with the rate of 2.0 kg/s. Concentrated sulfuric(VI) acid was the desiccant. It was ascertained that the waste gas contains $Y_2 = 0.002$ of moisture. Assuming that the equilibrium concentration of moisture in the gas at the interfacial surface is practically equal to zero, calculate Sherwood number based on experimental coefficient of mass transfer. The average process temperature amounts to 40°C , while the pressure amounts to $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

Answer: $Sh_G = 11.89$.

5. MULTISTAGE PROCESSES

In mass transfer processes, the phases are often contacted repeatedly at consecutive stages, and the phase flow occurs as counterflow or cross-flow. Often the stage is a column plate, but it may also be a mixer-settler system. A stage with component compositions in both phases at the outlet corresponding to an equilibrium state is called an ideal stage or theoretical plate. While calculating the number of theoretical or actual stages, analytical or graphical methods are used. Graphical methods are based on the notion of operating line and equilibrium line.

Equation of the operating line results from the mass balance of the process and represents the relation between component concentrations in contacting phases. The system of concentrations is selected in a way ensuring a rectilinear course of the operating line.

Equation of the equilibrium line represents the relation between concentrations of a component in both phases remaining in a state of equilibrium. The equilibrium line is often approximated with a straight line, which significantly simplifies computational relations.

Graphical methods for determining the number of theoretical (equilibrium) stages pertain to specific geometrical constructions on graphs with operating and equilibrium lines plotted.

In this Chapter, analytical methods for determination of the number of theoretical plates (equilibrium stages) and actual plates are discussed.

5.1. THE NUMBER OF EQUILIBRIUM STAGES

The basic computational problem for multistage processes consists in determining the number of equilibrium stages necessary to obtain a requested change in component composition.

5.1.1. Absorption

If the equilibrium line is a straight line described by equation $Y^* = mX$, then the number of equilibrium stages n for absorption is calculated according to Kremser equation

$$n = \frac{\ln \frac{1 - \psi/A}{1 - \psi}}{\ln A} \quad (5.1)$$

Quantity A , present in the above formula, is called absorption factor; it corresponds to the ratio of slope of the operating line to that of the equilibrium line

$$A = \frac{L_i/G_i}{m} = \frac{Y_{in} - Y_{out}}{m(X_{out} - X_{in})} \quad (5.2)$$

Designations of concentrations are explained in Fig. 5.1. Quantity ψ ($\psi < A$), called absorption efficiency, is a ratio of the actual change component concentration in gas phase in the apparatus to the maximum change, i.e. the change which corresponds to reaching the equilibrium state at the gas outlet (with the feed liquid)

$$\psi = \frac{Y_{in} - Y_{out}}{Y_{in} - mX_{in}} \quad (5.3)$$

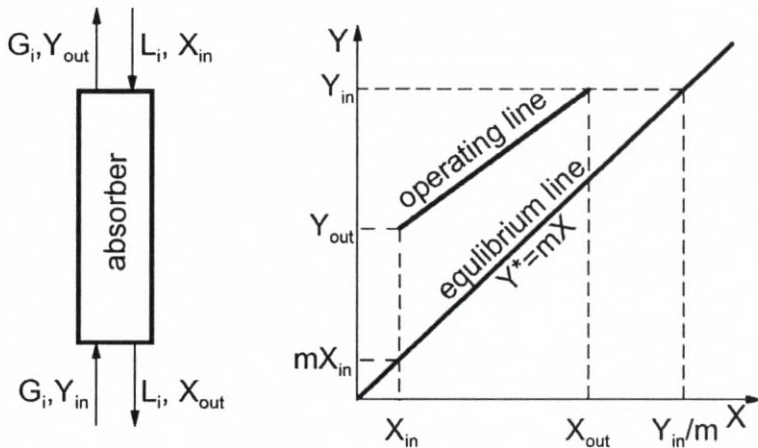


Fig. 5.1. Graphical interpretation of absorption process

For $A = 1$ (it corresponds to the case when the operating line and the equilibrium line are parallel), expression (5.1) becomes indefinite (indeterminate symbol). Application of l'Hôpital's rule yields then

$$n = \frac{\psi}{1 - \psi} \quad (5.4)$$

Equation (5.1) allows to interpret quantity $(L_i/G_i)_{\min}$ i.e. limiting value of L_i/G_i , for which $n \rightarrow \infty$. Analysis of the equation leads to a conclusion that for $\psi = \text{const}$, the number of equilibrium stages approaches infinity while $A \rightarrow \psi^+$, yielding

$$\left(\frac{L_i}{G_i}\right)_{\min} = m A_{\min} = m\psi = \frac{Y_{in} - Y_{out}}{Y_{in}/m - X_{in}} \quad (5.5)$$

The above relationships are identical when molar ratios and molar flow rates are used instead of mass ratios and mass flow rates.

5.1.2. Desorption (extraction)

In this case, a equations analogous to (5.1) holds, however for desorption, component concentrations in the liquid phase are more often used (for extraction – concentrations in the raffinate phase). Therefore, desorption efficiency is defined as follows

$$\varphi = \frac{X_{in} - X_{out}}{X_{in} - Y_{in}/m} = \frac{\Psi}{A} \quad (5.6)$$

Instead of absorption factor, desorption factor D is used, being an inverse of absorption factor

$$D = \frac{m}{L_i/G_i} = \frac{m(X_{in} - X_{out})}{Y_{out} - Y_{in}} = \frac{1}{A} \quad (5.7)$$

Designations of concentrations are explained in Fig 5.2. Kremser equation has the following form

$$n = \frac{\ln \frac{1 - \varphi/D}{1 - \varphi}}{\ln D} \quad (5.8)$$

Analogically to equation (5.4), the number of equilibrium stages for $D = 1$ is calculated according to the following formula

$$n = \frac{\varphi}{1 - \varphi} \quad (5.9)$$

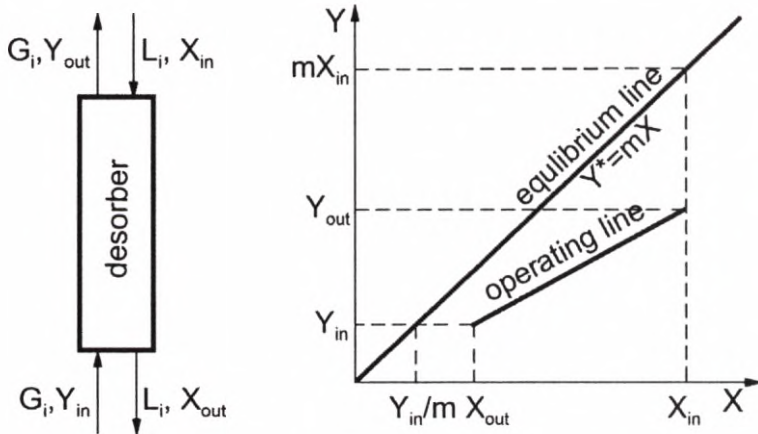


Fig. 5.2. Graphical interpretation of desorption process

The limiting value of $(G_i/L_i)_{\min}$ for desorption, corresponding to $n \rightarrow \infty$, is calculated taking into consideration the fact that then $D \rightarrow \varphi^+$ ($\varphi < D$), yielding

$$\left(\frac{G_i}{L_i}\right)_{\min} = \frac{D_{\min}}{m} = \frac{\varphi}{m} = \frac{X_{in} - X_{out}}{mX_{in} - Y_{in}} \quad (5.10)$$

The expressions shown for desorption may be used for calculations of extraction process. Component concentration in the extract phase is denoted by symbol Y , and that in the raffinate phase – with symbol X . Extraction coefficient (analogous to desorption coefficient) is denoted with symbol ε . For extraction, symbol A (mass or flow rate of the primary solvent) is used instead of L_i , and symbol C (mass or flow rate of the pure extractant) – instead of G_i .

Extraction is often carried out in a cross-flow system, i.e. at each stage fresh solvent (extractant) is fed and the extract is carried away. When the total amount of extractant is evenly distributed between all stages, their number is defined according to the following relation

$$n = \frac{\ln\left(\frac{1}{1-\varphi}\right)}{\ln(1+\varepsilon_i)} \quad (5.11)$$

where $\varepsilon_i (= \varepsilon/n)$ – extraction coefficient for one stage, while $\varepsilon = mC/A$.

5.1.3. Rectification

When the distillation equilibrium is described by Fenske equation (2.7), the number of equilibrium stages (theoretical plates) may be defined analytically. Two operating lines, upper and bottom (Fig. 5.3) correspond to the operating conditions of rectifying columns, therefore the number of equilibrium stages is calculated separately for each section of the column, using Smoker equation

$$n = \frac{\ln \left\{ \frac{(x_{\text{mol}2} - k) [1 - P(x_{\text{mol}1} - k)]}{(x_{\text{mol}1} - k) [1 - P(x_{\text{mol}2} - k)]} \right\}}{\ln \left(\frac{\alpha}{ac^2} \right)} \quad (5.12)$$

where:

k – abscissa of the intersection point of the equilibrium line with the corresponding operating line, expressed with the following relation

$$y_{\text{mol}} = ax_{\text{mol}} + b$$

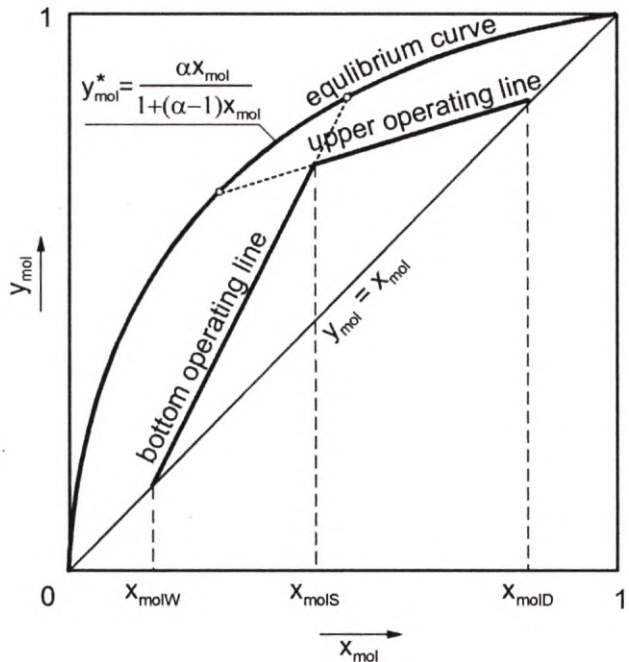
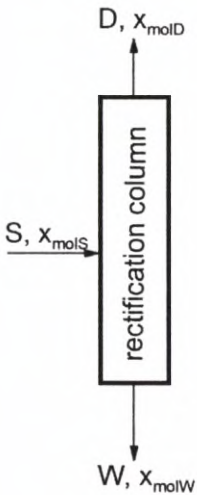


Fig. 5.3. Graphical interpretation of rectification process

Quantity P is calculated as follows

$$P = \frac{ac(\alpha - 1)}{\alpha - ac^2}$$

where

$$c = 1 + (\alpha - 1)k$$

Symbol α denotes relative volatility (Chapter 2).

For the upper section of the column: $x_{\text{mol}1} = x_{\text{mol}S}$, $x_{\text{mol}2} = x_{\text{mol}D}$; for the bottom section: $x_{\text{mol}1} = x_{\text{mol}W}$, $x_{\text{mol}2} = x_{\text{mol}S}$. Symbols $x_{\text{mol}S}$, $x_{\text{mol}W}$ and $x_{\text{mol}D}$ denote molar fractions of the more volatile component in the raw material, in the underflow (bottoms) and in the overflow (distillate), respectively.

When the operating lines overlap while located in an extreme position corresponding to the equation $y_{\text{mol}} = x_{\text{mol}}$ ($R \rightarrow \infty$), the number of theoretical plates for the whole column is calculated according to one formula (Fenske), being a particular case of Smoker equation

$$n_{\text{min}} = \frac{\ln \left[\frac{x_{\text{mol}D} (1 - x_{\text{mol}W})}{(1 - x_{\text{mol}D}) x_{\text{mol}W}} \right]}{\ln \alpha} \quad (5.13)$$

Quantity n_{min} is the minimum number of theoretical plates.

5.2. RELATIONS BETWEEN THE NUMBER OF THE EQUILIBRIUM STAGES AND THE NUMBER OF OVERALL TRANSFER UNITS

According to the definition of N_{OG} (4.31), when the equilibrium line is straight, this quantity may be expressed as follows

$$N_{OG} = \frac{A}{A-1} \cdot \ln \frac{1 - \psi/A}{1 - \psi} \quad (5.14)$$

While using concentrations of the liquid phase, the expression is analogous

$$N_{OL} = \frac{D}{D-1} \cdot \ln \frac{1 - \varphi/D}{1 - \varphi} \quad (5.15)$$

and there is a relation between N_{0G} and N_{0L}

$$N_{0G} = \frac{N_{0L}}{D} \quad (5.16)$$

Combining (5.1) and (5.14), as well as (5.8) and (5.15), relations between the number of equilibrium stages (theoretical plates), and the number of overall transfer units are obtained

$$n = \frac{A-1}{A \cdot \ln A} \quad N_{0G} = \frac{D-1}{D \cdot \ln D} \quad N_{0L} \quad (5.17)$$

Sometimes it is convenient to use the so-called height equivalent to a theoretical plate (*HETP*) i.e. the height of the packing layer giving a mass transfer effect equal to that of one theoretical plate. Combining (4.33) and (5.17), one obtains

$$HETP = \frac{A-1}{A \cdot \ln A} \quad h_{0G} = \frac{D-1}{D \cdot \ln D} \quad h_{0L} \quad (5.18)$$

where h_{0G} and h_{0L} denote heights of an overall transfer units for the gaseous phase and for the liquid phase, respectively. In a particular case $A = D = 1$, formulas (5.17) and (5.18) are reduced to the following forms

$$n = N_{0G} = N_{0L} \quad (5.19)$$

$$HETP = h_{0G} = h_{0L} \quad (5.20)$$

5.3. DEFINITIONS OF EFFICIENCIES

In fact, the equilibrium state is not achieved through the contact of the phases on plates, so a notion of efficiency has been introduced. Knowledge of efficiency allows recalculation of the number of theoretical plates to an actual number.

Column (system of stages) efficiency E_c is a ratio of the number of theoretical plates n to the number of actual plates N

$$E_c = \frac{n}{N} \quad (5.21)$$

Various empirical dependences for calculations of E_c are known. O'Connell dependence for efficiency of rectifying plate columns is one of them

$$E_c = 0.0906 (\alpha \cdot \mu)^{-0.245} \quad (5.22)$$

where:

- α – average coefficient of relative volatility of the system being separated,
- μ – viscosity of the liquid phase on the feed plate, kg/(m·s).

Plate efficiency (Murphree efficiency) is the ratio of a change in component concentrations on a given actual plate to a change that would occur on theoretical plate. Most often, the plate efficiency is related to concentration of the gaseous phase (Fig. 5.4)

$$E_{MG} = \frac{Y_{i-1} - Y_i}{Y_{i-1} - Y_i^*} \quad (5.23)$$

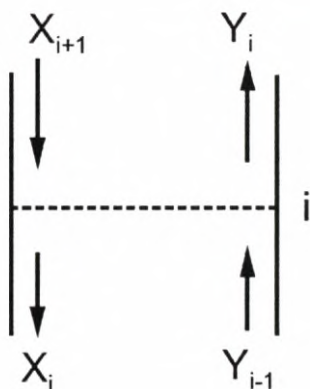


Fig. 5.4. Designations of concentrations present in the definition of Murphree efficiency

Quantity Y_i^* denotes equilibrium component concentration in gas phase in relation to component concentration in the liquid leaving the plate (X_i), and concentration denoted with subscript i pertain to the value at the outlet of the i^{th} plate.

Efficiency of the stage for the liquid phase may be also expressed as

$$E_{ML} = \frac{X_{i+1} - X_i}{X_{i+1} - X_i^*} \quad (5.24)$$

where X_i^* is equilibrium component concentration in the liquid in relation to the component concentration in gas phase leaving the stage (Y_i). In the above formulas,

mass ratios may be replaced with molar ratios or molar fractions; the latter are used for rectification.

Definitions (5.23) and (5.24) are based on plate numbers as in the figure (upwards). Sometimes, the plates are numbered inversely (rectification), hence corresponding changes in the subscripts of concentrations. There is a relation between E_{MG} and E_{ML}

$$E_{MG} = \frac{E_{ML}}{E_{ML} + D(1 - E_{ML})} \quad (5.25)$$

As a rule, multistage gas-liquid operations are carried out on plates; and the liquid phase enters the lower plates through downcomers located alternately, causing a motion of the liquid transversely to the direction of the gas. The gas living the individual elements of the plate has various concentrations, so concentrations Y_{i-1} and Y_i in formula (5.23) should be considered averaged for the whole surface of the plate cross-section. Component concentration Y_i^* e.g. for absorption, should not be considered minimal possible to reach in the gas phase on a given plate, as it is an equilibrium concentration in relation to the concentration of the outlet liquid, and not to the average component concentration in the liquid on the plate. While the liquid flows across the plate at absorption, concentration in the liquid increases, so the outlet concentration has the maximum value among all the concentrations on the plate. As a consequence, values of E_M may be higher than one.

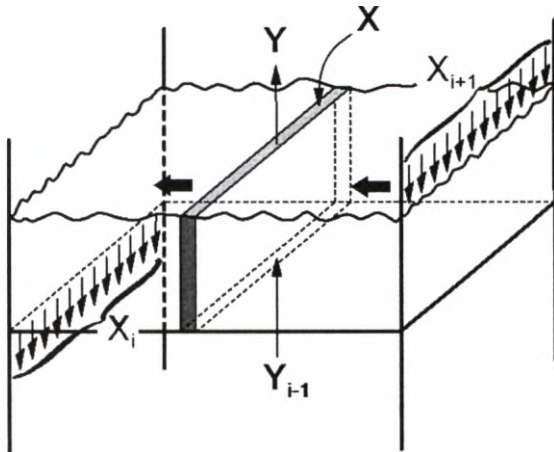


Fig. 5.5. Designations of component concentrations present in the definition of local efficiency

Local efficiency pertains to the individual elements of the plate, at which component concentration in the liquid is constant; for plates with rectangular cross-section, such an element is shown in Fig. 5.5. Local efficiency for the gaseous phase

E_{0G} is a ratio of the actual change in component concentration in gas phase in the element of the plate to the maximum possible change i.e. the one corresponding to reaching an equilibrium with the liquid present in the given plate element (with concentration of X).

$$E_{0G} = \frac{Y_{i-1} - Y}{Y_{i-1} - Y^*} \quad (5.26)$$

Values of local efficiency are always lower than one. For the liquid phase, the definition of E_{0L} is analogous. The relation between E_{0G} and E_{0L} has an analogous form as for the plate efficiency.

Local efficiency is directly related with the overall mass transfer coefficient or with the number of overall transfer units for a plate. The relation is as follows (for gaseous phase)

$$E_{0G} = 1 - \exp \left[-\frac{(K_Y a) V}{G_i} \right] = 1 - \exp(-N_{0Gp}) \quad (5.27)$$

In the above formula:

$(K_Y a)$ – volumetric overall mass transfer coefficient for the gaseous phase, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$,

V – volume of the phases on a plate, m^3 ,

G_i – flow rate of the inert in the gaseous phase, kg/s ,

N_{0Gp} – the number of overall transfer units for the gaseous phase for one plate.

Instead of K_Y and G_i , corresponding molar quantities may be used.

5.4. RELATIONS BETWEEN EFFICIENCIES

The relation between plate efficiency and local efficiency may be shown knowing the character of the flow of the liquid. There are two extreme models of the flow. For ideal mixing of the liquid on the plate, component concentration in the liquid on the plate is uniform and equal to outlet concentration, so

$$E_{MG} = E_{0G} \quad (5.28)$$

For piston flow of the liquid across the plate, the following formula holds (for $D = \text{const}$)

$$E_{MG} = \frac{\exp(D E_{0G}) - 1}{D} \quad (5.29)$$

Analysis of this formula leads to the conclusion that $E_{MG} > E_{0G}$

The relation between column (system of stages) efficiency and plate (stage) efficiency is shown by the following equation (for $D = \text{const}$)

$$E_c = \frac{\ln[1 + E_{MG}(D - 1)]}{\ln D} \quad (5.30)$$

Efficiencies E_c and E_{MG} are equal only for $D = 1$ or $E_{MG} = 1$.

EXAMPLE 5.1

90% of carbon dioxide is to be recovered from its mixture with air, by absorption with pure water, at 20°C and under the pressure of 1 MPa. Under these conditions, absorption equilibrium may be described with equation $Y^* = 89.5 X$. Absorption is to be carried out in a 10-plate column. Calculate necessary water consumption per 1 kg of air fed to the absorber. How much the flow rate of water is higher than the minimum value? What would be the height of the packing bed if the height of overall transfer unit amounted to $h_{0G} = 0.5$ m? Assume total efficiency of the column $E_c = 0.6$.

Degree of recovery is a ratio of the amount of absorbed component to the amount of this component fed into the apparatus, so

$$\eta = \frac{Y_{\text{mol in}} - Y_{\text{mol out}}}{Y_{\text{mol in}}} \quad (a)$$

If the absorbent (water) at the inlet does not contain the component that is to be absorbed (carbon dioxide), then $X_{in} = 0$ and according to relations (a) and (5.3), absorption efficiency amounts to

$$\psi = \eta = 0.90$$

The number of theoretical plates amounts to

$$n = E_c N = 0.6 \cdot 10 = 6$$

Absorption factor is calculated based on Kremser equation (5.1). After substituting numerical values, an equation in implicit form is obtained

$$\frac{\ln(10 - 9/A)}{\ln A} = 6$$

The solution of the above equation is as follows: $A = 1.12$.

Water consumption per 1 kg of air is calculated based on the definition of absorption factor (5.2)

$$\frac{L_i}{G_i} = Am = 1.12 \cdot 89.5 = 100.2 \frac{\text{kg of water}}{\text{kg of air}}$$

Coefficient of absorbent's excess is equal to the ratio A/A_{\min} ; according to relation (5.5) $A_{\min} = \psi$, so

$$\frac{L_i}{L_{i \min}} = \frac{A}{\psi} = \frac{1.12}{0.9} = 1.224$$

Flow rate of the liquid is higher by 22.4% than the minimum one.

Height equivalent of a theoretical plate is calculated according to the following dependence (5.18)

$$HETP = \frac{A \cdot \ln A}{A - 1} h_{0G} = \frac{1.12 \cdot \ln(1.12)}{1.12 - 1} \cdot 0.5 = 0.529 \text{ m}$$

The height of the packing bed equivalent to six theoretical plates would amount to

$$h = n \cdot HETP = 6 \cdot 0.529 = 3.17 \text{ m}$$

EXAMPLE 5.2

In a 4-plate apparatus, ammonia is absorbed from an air mixture using water as the absorbent. Process temperature amounts to 20°C, and 0.55 kg of water is fed per 1 kg of air. Assuming local efficiency for the gaseous phase $E_{0G} = 0.77$, calculate the absorption efficiency of ammonia for the case of complete mixing and for piston flow of the liquid on plates. Assume that absorption equilibrium is described by the following equation $Y^* = 0.47 X$.

Absorption factor amounts to

$$A = \frac{L_i}{G_i m} = \frac{0.55}{1.0 \cdot 0.47} = 1.170$$

Desorption factor is a converse of absorption factor

$$D = \frac{1}{A} = \frac{1}{1.170} = 0.854$$

For complete mixing of the liquid on the plates, plate efficiency amounts to (relation (5.28))

$$E_{MG} = E_{0G} = 0.77$$

According to equation (5.30), total efficiency of the column equals to

$$E_c = \frac{\ln[1 + E_{MG}(D-1)]}{\ln D} = \frac{\ln[1 + 0.77 \cdot (0.854 - 1)]}{\ln(0.854)} = 0.756$$

In this case, the following number of theoretical plates corresponds to the four actual plates

$$n = E_c N = 0.756 \cdot 4 = 3.02$$

Knowing n and A , absorption efficiency ψ may be calculated from Kremser equation. After a conversion

$$\psi = \frac{A^{n+1} - A}{A^{n+1} - 1} = \frac{(1.170)^{4.02} - 1.170}{(1.170)^{4.02} - 1} = 0.807$$

It is a value equal to that of the degree of recovery ($X_{in} = 0$). At piston flow of the liquid on the plates, plate efficiency amounts to, according to expression (5.29)

$$E_{MG} = \frac{\exp(DE_{0G}) - 1}{D} = \frac{\exp(0.854 \cdot 0.77) - 1}{0.854} = 1.09$$

so it is higher than 1. The total efficiency of the column is calculated as previously

$$E_c = \frac{\ln[1 + 1.09 \cdot (0.854 - 1)]}{\ln(0.854)} = 1.10$$

Column efficiency higher than 1 is theoretically possible. However, one should take into consideration that the above value has been determined on the basis of

a low-probability case of piston flow of the liquid on the plate. Theoretical number of plates in this case is higher than the actual number

$$n = 1.10 \cdot 4 = 4.40$$

Absorption efficiency (equal to degree of recovery) amounts to

$$\psi = \frac{(1.170)^{5.40} - 1.170}{(1.170)^{5.40} - 1} = 0.872$$

and is higher than in case of total mixing of the liquid. Therefore, the less intense the mixing of the liquid on the plates, the more favorable absorption efficiency is.

EXAMPLE 5.3

98% of acetone is to be removed (recovered) from its mixture with air, using a plate column. Acetone is washed by absorption with pure water at 20°C; the equilibrium line under these conditions maybe approximated with the following equation

$$Y_{\text{mol}}^* = 18.6 X_{\text{mol}}$$

It was found that for the molar rate of air being 80 kmol/(m²h), volumetric overall mass transfer coefficient for the gaseous phase amounts to

$$K_{y_{\text{mol}}} a = 853 \frac{\text{kmol of acetone}}{\text{m}^3 \text{h}} \frac{\text{kmol of acetone}}{\text{kmol of air}}$$

Assuming a 20% excess of the absorbent in relation to the minimum amount, determine:

- the number of theoretical plates necessary for removal of 98% of acetone from air;
- the degree of recovery, when the number of theoretical plates is increased by 3;
- the number of actual plates, if the heights of contact layers on individual plates amount to 0.06 m, and the liquid on the plates is totally mixed;
- as above, with piston flow of the liquid on the plate;
- as above, with strict counterflow of the phases through the plates of the absorber.

Ad a. Absorption efficiency equals to the degree of recovery and amounts to

$$\psi = \eta = 0.98$$

Minimum value of absorption factor A_{\min} is equal to absorption efficiency ψ (equation (5.5)). The actual value is higher by 20%

$$A = 1.2\psi = 1.2 \cdot 0.98 = 1.176$$

Desorption factor amounts to

$$D = \frac{1}{A} = \frac{1}{1.176} = 0.850$$

The number of theoretical plates is calculated based on Kremser equation (5.1)

$$n = \frac{\ln\left(\frac{1-\psi/A}{1-\psi}\right)}{\ln A} = \frac{\ln\left(\frac{1-0.98/1.176}{1-0.98}\right)}{\ln(1.176)} = 13.1$$

Ad b. In order to calculate the degree of recovery $\eta (= \psi)$ for $13.1 + 3 = 16.1$ theoretical plates and the same absorption factor, one should rearrange Kremser equation

$$\eta = \psi = \frac{A^{n+1} - A}{A^{n+1} - 1} = \frac{(1.176)^{16.1+1} - 1.176}{(1.176)^{16.1} - 1} = 0.988$$

Ad c. Assuming the molar rate of air of $80 \text{ kmol}/(\text{m}^2\text{h})$ (for which overall mass transfer coefficient is defined), the value of the expression present in equation (5.27) may be calculated; it is the number of overall transfer units per one plate N_{0Gp}

$$N_{0Gp} = \frac{(K_{Y\text{mol}} a) V}{G_{\text{mol}}} = \frac{(K_{Y\text{mol}} a) (V/S)}{(G_{\text{mol}}/S)} = \frac{853 \cdot 0.06}{80} = 0.640$$

Expression (V/S) is the ratio of volume to cross-sectional area of the contact layer on the plate, or the height of this layer; expression (G_{mol}/S) is molar velocity of the inert of the gaseous phase. Local efficiency amounts to

$$E_{0G} = 1 - \exp(-N_{0Gp}) = 1 - \exp(-0.640) = 0.473$$

At total mixing of the liquid phase, the plate efficiency has an identical value to that of local efficiency, thus $E_{MG} = 0.473$. Then, the total efficiency of the column amounts to (equation (5.30))

$$E_c = \frac{\ln[1 + E_{MG}(D-1)]}{\ln D} = \frac{\ln[1 + 0.473 \cdot (0.850 - 1)]}{\ln(0.850)} = 0.452$$

while the actual number of plates

$$N = \frac{n}{E_c} = \frac{13.1}{0.452} = 28.9$$

Ad d. In case of piston flow of liquid, formula (5.29) holds

$$E_{MG} = \frac{\exp(DE_{0G}) - 1}{D} = \frac{\exp(0.850 \cdot 0.473) - 1}{0.850} = 0.582$$

Then, the total efficiency amounts to

$$E_c = \frac{\ln[1 + 0.582 \cdot (0.850 - 1)]}{\ln(0.850)} = 0.562$$

As one may see, in case of piston flow of liquid, better efficiencies of the plates and the column are obtained. The actual number of plates is lower than in case of total mixing and it amounts to

$$N = \frac{13.1}{0.652} = 23.3$$

For the flow that occurs in reality, being an intermediate between ideal mixing and piston flow, the actual number of plates is in the range of 23÷29.

As the column efficiency is close to 50%, if 29 plates are installed in case of piston flow of liquid on the plates, there would be an excess of theoretical plates equal to approximately $(29-23) \cdot 0.5 = 3$ (in relation to the value calculated in point a), and the degree of recovery (calculated in point b) will approximately amount to 98.8%.

Ad e. In a plate column, the flow of the phases is not strictly countercurrent, because the liquid on the plates moves perpendicular to the direction of motion of the gas. Should the phases flow in a strict counterflow, the number of theoretical plates would be calculated simply based on the knowledge of the number of overall transfer units. For the whole absorber, this quantity amounts to (relation (5.14))

$$N_{0G} = \frac{A}{A-1} \cdot \ln \frac{1-\psi/A}{1-\psi} = \frac{1.176}{1.176-1} \cdot \ln \left(\frac{1-0.98/1.176}{1-0.98} \right) = 14.2$$

The number of actual plates for the counterflow would amount to

$$n = \frac{N_{0G}}{N_{0Gp}} = \frac{14.2}{0.640} = 22.2$$

The strict counterflow is therefore the most advantageous model of phase flow considering the effectiveness of mass transfer. For the number of plates approaching infinity, the character and direction of motion of the liquid on the plates cease to be significant and the phase flow gains a character of counterflow.

EXAMPLE 5.4

Calculate the actual number of plates in the upper and bottom section of a rectification column where a benzene-toluene mixture is being separated. At the inlet to the column, the mixture contains $x_{\text{molS}} = 48\%$ mol. of benzene and boils. The overflow (distillate) contains $x_{\text{molD}} = 96\%$ mol. of benzene, and the underflow (bottoms) contains $(1 - x_{\text{molW}}) = 97\%$ mol. of toluene. Coefficient of relative volatility of the system is approximately constant and amounts to $\alpha = 2.42$. Reflux ratio amounts to $R = 4.0$. Assume that viscosity of the mixture on the feed plate is $\mu = 0.28 \cdot 10^{-3} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$.

Equation of the equilibrium line has the following form (2.7)

$$y_{\text{mol}}^* = \frac{\alpha x_{\text{mol}}}{1 + (\alpha - 1)x_{\text{mol}}} = \frac{2.42 x_{\text{mol}}}{1 + 1.42 x_{\text{mol}}} \quad (\text{a})$$

Equation of the operating line in upper (enriching) section in the rectification process is as follows

$$y_{\text{mol}} = \frac{R}{R+1} x_{\text{mol}} + \frac{x_{\text{molD}}}{R+1} = \frac{4.0}{4.0+1} x_{\text{mol}} + \frac{0.96}{4.0+1} = 0.8 x_{\text{mol}} + 0.192 \quad (\text{b})$$

while x_{molD} is the molar fraction of the more volatile component (benzene) in the distillate, and R – the reflux ratio.

Equation of the operating line in bottom (stripping) section of column was defined based on the knowledge of coordinates of two points of this line. $(x_{\text{molW}}, x_{\text{molW}})$ is one of these points, while molar fraction of benzene in the bottoms $x_{\text{molW}} = 1 - 0.97 = 0.03$. When the raw material is a boiling liquid, the bottom operating line runs through the point of intersection of the upper operating line with vertical line of abscissa $x_{\text{molS}} = 0.48$. The ordinate of this intersection point amounts to

$$y_{\text{mol}} = 0.8 x_{\text{molS}} + 0.192 = 0.8 \cdot 0.48 + 0.192 = 0.576$$

Therefore, the bottom operating line runs through points (0.03; 0.03) and (0.48; 0.576). Equation of this line is as follows

$$y_{\text{mol}} = 0.03 + \frac{0.576 - 0.03}{0.48 - 0.03} (x_{\text{mol}} - 0.03) = 1.213 x_{\text{mol}} - 0.00639 \quad (\text{c})$$

The number of theoretical plates was calculated based on Smoker equation. The abscissa of the point of intersection of the upper operating line with the equilibrium line k_{up} (Fig.5.3) was found by solving the quadratic equation resulting from relations (a) and (b)

$$\frac{2.42 x_{\text{mol}}}{1 + 1.42 x_{\text{mol}}} = 0.8 x_{\text{mol}} + 0.192$$

hence $x_{\text{mol}} = k_{up} = 0.166$. The second root is located outside the (0; 1) range, and it is disregarded. Then, the auxiliary quantities are calculated

$$c_{up} = 1 + (\alpha - 1)k_{up} = 1 + (2.42 - 1) \cdot 0.166 = 1.235$$

$$P_{up} = \frac{a_{up} c_{up} (\alpha - 1)}{\alpha - a_{up} c_{up}^2} = \frac{0.8 \cdot 1.235 \cdot (2.42 - 1)}{2.42 - 0.8 \cdot (1.235)^2} = 1.170$$

$$\ln \left(\frac{\alpha}{a_{up} c_{up}^2} \right) = \ln \left[\frac{2.42}{0.8 \cdot (1.235)^2} \right] = 0.684$$

while a is the slope of the operating line, and subscripts up refer to the upper section of the column. Smoker equation for the upper section has the following form

$$n_{up} = \frac{\ln \left\{ \frac{(x_{\text{mol}D} - k_{up}) [1 - P_{up} (x_{\text{mol}S} - k_{up})]}{(x_{\text{mol}S} - k_{up}) [1 - P_{up} (x_{\text{mol}D} - k_{up})]} \right\}}{\ln \left(\frac{\alpha}{a_{up} c_{up}^2} \right)}$$

After substitution of numerical values, the following is obtained

$$n_{up} = \frac{1}{0.684} \cdot \ln \left\{ \frac{(0.96 - 0.166) \cdot [1 - 1.170 \cdot (0.48 - 0.166)]}{(0.48 - 0.166) \cdot [1 - 1.170 \cdot (0.96 - 0.166)]} \right\} = 4.56$$

For the bottom section of the column, the abscissa of the point of intersection of the bottom operating line with the equilibrium line, k_b (Fig. 5.3) should be found. Comparison of expressions (a) and (c) results in the following equation

$$\frac{2.42 x_{\text{mol}}}{1 + 1.42 x_{\text{mol}}} = 1.213 x_{\text{mol}} - 0.00639$$

After solving the equation, $x_{\text{mol}} = k_b = 0.711$ is obtained. The auxiliary values amount to (subscripts b – the bottom section of the column)

$$c_b = 1 + (\alpha - 1)k_b = 1 + (2.42 - 1) \cdot 0.711 = 2.01$$

$$P_b = \frac{a_b c_b (\alpha - 1)}{\alpha - a_b c_b^2} = \frac{1.213 \cdot 2.01 \cdot (2.42 - 1)}{2.42 - 1.213 \cdot (2.01)^2} = -1.396$$

$$\ln \left(\frac{\alpha}{a_b c_b^2} \right) = \ln \left[\frac{2.42}{1.213 \cdot (2.01)^2} \right] = -0.706$$

Smoker equation for the bottom section of the column has the following form

$$n_b = \frac{\ln \left\{ \frac{(x_{\text{molS}} - k_b) [1 - P_b (x_{\text{molW}} - k_b)]}{(x_{\text{molW}} - k_b) [1 - P_b (x_{\text{molS}} - k_b)]} \right\}}{\ln \left(\frac{\alpha}{a_b c_b^2} \right)}$$

After substitution of numerical values, the following is obtained

$$n_b = \frac{1}{-0.7056} \cdot \ln \left\{ \frac{(0.48 - 0.711) \cdot [1 + 1.396 \cdot (0.03 - 0.711)]}{(0.03 - 0.711) \cdot [1 + 1.396 \cdot (0.48 - 0.711)]} \right\} = 5.24$$

Total efficiency of the column (the upper and bottom sections) is calculated according to an empirical O'Connell's relationship

$$E_c = 0.0906 (\alpha \cdot \mu)^{-0.245} = 0.0906 \cdot (2.42 \cdot 0.28 \cdot 10^{-3})^{-0.245} = 0.541$$

The number of actual plates in the upper section of the column amounts to

$$N_{up} = \frac{n_{up}}{E_c} = \frac{4.56}{0.541} = 8.4$$

In the bottom section of the rectification column, a reboiler operating similarly as a theoretical plate is considered as the lowest plate. Thus, the number of actual plates in this section amounts to

$$N_b = \frac{n_b - 1}{E_c} = \frac{5.24 - 1}{0.541} = 7.8$$

The number of actual plates has to be rounded off to integers, so practically the total number of plates in the column will amount to $N = 17$, and the tenth plate from the top (eighth from the bottom) is the feeding plate (i.e. the highest one in the bottom section of the column).

EXAMPLE 5.5

A mixture of tetrachloromethane (more volatile component) and toluene is separated in a plate rectification column. The overflow (distillate) contains $x_{\text{mol}D} = 95\%$ mol. of tetrachloromethane, and the reflux ratio amounts to $R = 5.0$. Calculate the composition of the liquid flowing from the top plate onto the adjacent (second) plate if the plate efficiency related to concentrations of the vapor phase amounts to $E_{MG} = 0.62$, and coefficient of relative volatility of the mixture being separated is $\alpha = 2.70$.

A stream of vapor with molar flow rate V and molar fraction of tetrachloromethane $y_{\text{mol}2}$ flows from the second plate to the top (first) plate. A stream of vapor enriched with tetrachloromethane with molar fraction of tetrachloromethane amounts to $y_{\text{mol}1}$ (Fig. 5.6) leaves the first plate. Value $y_{\text{mol}1}$ is identical with the molar fraction of the distillate.

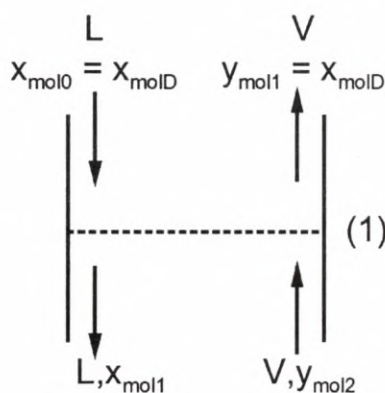


Fig. 5.6. Illustration of Example 5.5

Part of the distillate (condensed) is recycled onto the same top plate in the amount of $L = V - D$ (D – molar flow rate of the distillate). On the first plate, the liquid phase loses the more volatile component, reaching the desired tetrachloromethane molar fraction $x_{\text{mol}1}$ at the outlet. Mass balance of the plate is as follows

$$L(x_{\text{mol}0} - x_{\text{mol}1}) = V(y_{\text{mol}1} - y_{\text{mol}2})$$

Introducing the reflux ratio $R = L/(V - L)$, one obtains

$$\frac{R}{R+1} = \frac{y_{\text{mol}1} - y_{\text{mol}2}}{x_{\text{mol}0} - x_{\text{mol}1}} \quad (\text{a})$$

Plate efficiency at rectification is expressed using molar fractions

$$E_{MG} = \frac{y_{\text{mol}1} - y_{\text{mol}2}}{y_{\text{mol}1}^* - y_{\text{mol}2}} \quad (\text{b})$$

Quantity $y_{\text{mol}1}^*$ is the equilibrium tetrachloromethane molar fraction in the vapor leaving the top plate in relation to the molar fraction of the liquid leaving this plate i.e. $x_{\text{mol}1}$, so

$$y_{\text{mol}1}^* = \frac{\alpha x_{\text{mol}1}}{1 + (\alpha - 1)x_{\text{mol}1}} \quad (\text{c})$$

After substituting R , $x_{\text{mol}0}$, $y_{\text{mol}1}$, E_{MG} , and α in expressions (a), (b), (c) with numerical values a system of three equations is obtained

$$\begin{cases} 0.833 = \frac{0.95 - y_{\text{mol}2}}{0.95 - x_{\text{mol}1}} \\ 0.62 = \frac{0.95 - y_{\text{mol}2}}{y_{\text{mol}1}^* - y_{\text{mol}2}} \\ y_{\text{mol}1}^* = \frac{2.7 x_{\text{mol}1}}{1 + 1.7 x_{\text{mol}1}} \end{cases}$$

After solving the equations, the following values are obtained: $y_{\text{mol}2} = 0.922$, $y_{\text{mol}1}^* = 0.967$, $x_{\text{mol}1} = 0.917$. The latter is the sought molar fraction of the liquid flowing down from the first plate onto the second one.

EXAMPLE 5.6

1.5 kg of benzene was added to 1 kg of 15% solution of dioxane in water, in order to extract dioxane. Calculate equilibrium dioxane mass ratios in both phases after extraction, assuming complete insolubility of water and benzene phases and the distribution coefficient between these phases amounting to $K = 1.30$ (related to mass ratios).

Extraction is a process, in which the active component is transferred from the raffinate phase to the extract phase. The terminology is different than that of absorption/desorption processes. Instead of L_i and G_p , mass or mass flow rates of the inerts were designated as A and C . Instead of desorption factor D , analogous extraction factor ε is used.

The mass of the inert in the raffinate phase (water) is calculated as follows

$$A = 1.0 \cdot (1 - 0.15) = 0.85 \text{ kg}$$

As the mass of the inert in the extract phase (benzene) amounts to $C = 1.5$ kg, extraction factor amounts to

$$\varepsilon = \frac{K}{A/C} = \frac{1.30}{0.85/1.5} = 2.29$$

In order to calculate extraction efficiency, equation (5.11) or equation (5.8) may be used, because for one equilibrium stage ($n = 1$), the direction of phase flow (cross-current or counter current) is of no importance. Rearrangement of the formulas yields

$$\varphi = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1} = \frac{2.29}{2.29 + 1} = 0.696$$

Initial dioxane mass ratio in the extract phase amounts to $Y_{in} = 0$ (extractant does not contain dioxane), while initial dioxane mass fraction in the raffinate phase should be converted to mass ratio

$$X_{in} = \frac{0.15}{1 - 0.15} = 0.1765 \frac{\text{kg of dioxane}}{\text{kg of water}}$$

According to relation (5.6), final dioxane mass ratio in the raffinate phase is calculated as follows

$$X_{out} = X_{in} - \varphi(X_{in} - Y_{in}/K) = 0.1765 - 0.696 \cdot (0.1765 - 0) = 0.0536 \frac{\text{kg of dioxane}}{\text{kg of water}}$$

Final (equilibrium) dioxane mass ratio of the extract phase is calculated based on Nernst's law (2.17)

$$Y_{out} = K X_{out} = 1.30 \cdot 0.0536 = 0.0697 \frac{\text{kg of dioxane}}{\text{kg of benzene}}$$

EXAMPLE 5.7

Acetone is to be extracted from 5 kg of 8% water solution using 3 kg of trichloroethylene. Analyze the influence of the number of cross-current extraction stages on composition of the products and efficiency of extraction, assuming that trichloroethane is insoluble in water and the extraction equilibrium may be described with relation $Y^* = 1.416 X$.

The mass of the inert in the raffinate phase amounts to

$$A = 5 \cdot (1 - 0.08) = 4.6 \text{ kg}$$

while the extraction factor

$$\varepsilon = \frac{K}{A/C} = \frac{1.416}{4.6/3} = 0.924$$

Calculation of mass ratio of acetone in raffinate phase yields

$$X_{in} = \frac{0.08}{1 - 0.08} = 0.0870 \frac{\text{kg of acetone}}{\text{kg of water}}$$

a. Single-stage extraction (n = 1)

According to equation (5.11), extraction efficiency amounts to

$$\varphi = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1} = \frac{0.924}{0.924 + 1} = 0.480$$

Final mass ratio of acetone in individual phases amount to

$$X_{out} = X_{in} (1 - \varphi) = 0.0870 \cdot (1 - 0.480) = 0.0452 \frac{\text{kg of acetone}}{\text{kg of water}}$$

$$Y_{out} = K X_{out} = 1.416 \cdot 0.0452 = 0.0640 \frac{\text{kg of acetone}}{\text{kg of tri}}$$

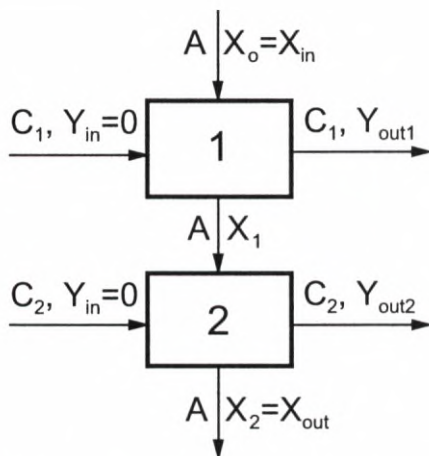


Fig. 5.7. Two-stage extraction in a cross-current

b. Two-stage extraction ($n = 2$)

For two-stage extraction, there is a problem of distribution of the extractant into stages, that is the problem of selection of C_1 and C_2 (Fig. 5.7), while

$$C_1 + C_2 = C \quad (a)$$

The extractant should be distributed in such way that the final mass ratio of the raffinate is minimal. The mass balance of the first stage is as follows

$$A (X_{in} - X_1) = C_1 K X_1 \quad (b)$$

For the second stage

$$A (X_1 - X_{out}) = C_2 K X_{out} \quad (c)$$

It result from equations (b) and (c) that

$$X_{out} = \frac{X_{in}}{\left(\frac{C_1 K}{A} + 1\right) \left(\frac{C_2 K}{A} + 1\right)} \quad (d)$$

Eliminating C_2 by applying equation (a), and differentiating function (d) in relation to C_1 , one obtains

$$\frac{dX_{out}}{dC_1} = \frac{X_{in}K^2(C-2C_1)}{A^2\left[\frac{C_1K}{A}+1\right]^2\left[\frac{(C-C_1)K}{A}+1\right]^2} \quad (e)$$

Equating the derivative to zero and taking formula (a) into consideration, one obtains

$$C_1 = C_2 \quad (f)$$

So the extractant should be distributed evenly among the individual stages. By calculation of the second derivative, it is easy to prove that function X_{out} reaches a minimum then. Distributing the extractant uniformly in order to reach the minimum concentration (mass ratio) of the final raffinate pertains to any number of stages.

Under the conditions described in the example, extraction factors for both stages amount to

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \frac{\varepsilon}{n} = \frac{0.924}{2} = 0.462$$

Two-stage extraction efficiency is calculated from rearranged formula (5.11), relating to uniform distribution of the extractant.

$$\varphi = 1 - \frac{1}{(\varepsilon_1 + 1)^n} = 1 - \frac{1}{(0.462 + 1)^2} = 0.532 \quad (g)$$

Subscript i at ε denotes the number of the stage here. The final acetone mass ratio in the raffinate amounts to

$$X_{out} = X_{in}(1 - \varphi) = 0.0870 \cdot (1 - 0.532) = 0.0407 \frac{\text{kg of acetone}}{\text{kg of water}}$$

The final acetone mass ratio in the extract phase may be calculated in two ways. From the mass balance of the whole system, one obtains

$$Y_m = \frac{A(X_{in} - X_{out})}{C} = \frac{4.6 \cdot (0.0870 - 0.0407)}{3} = 0.0709 \frac{\text{kg of acetone}}{\text{kg of tri}}$$

This is the acetone mass ratio after mixing of both extracts. The second way consists in calculating mass ratios of individual extracts. Based on expression (b), X_1 is calculated

$$X_1 = \frac{X_{in}}{\varepsilon_1 + 1} = \frac{0.0870}{0.462 + 1} = 0.0595 \frac{\text{kg of acetone}}{\text{kg of water}}$$

Acetone mass ratio in the first extract amounts to

$$Y_{out1} = K X_1 = 1.416 \cdot 0.0595 = 0.0842 \frac{\text{kg of acetone}}{\text{kg of tri}}$$

The second extract remains in equilibrium with the final raffinate, hence

$$Y_{out2} = K X_{out} = 1.416 \cdot 0.0407 = 0.0576 \frac{\text{kg of acetone}}{\text{kg of tri}}$$

As the amounts of the inert in the extracts are equal, acetone mass ratio after mixing is an arithmetical average

$$Y_m = \frac{Y_{out1} + Y_{out2}}{2} = \frac{0.0842 + 0.0576}{2} = 0.0709 \frac{\text{kg of acetone}}{\text{kg of tri}}$$

c. Three-stage extraction (n = 3)

At optimum (i.e. uniform) distribution of the extractant between the stages, extraction factors for individual stages amount to

$$\varepsilon_i = \frac{\varepsilon}{n} = \frac{0.924}{3} = 0.308$$

Extraction efficiency is calculated according to formula (g)

$$\varphi = 1 - \frac{1}{(\varepsilon_1 + 1)^n} = 1 - \frac{1}{(0.308 + 1)^3} = 0.553$$

The final acetone mass ratio in the raffinate and mass ratio after mixing the extracts amount to

$$X_{out} = X_{in} (1 - \varphi) = 0.0870 \cdot (1 - 0.553) = 0.0389 \frac{\text{kg of acetone}}{\text{kg of water}}$$

$$Y_m = \frac{A(X_{in} - X_{out})}{C} = \frac{4.6 \cdot (0.0870 - 0.0389)}{3} = 0.0737 \frac{\text{kg of acetone}}{\text{kg of tri}}$$

d. *Extraction at infinite number of stages ($n \rightarrow \infty$)*

Cross-current extraction efficiency at infinite number of stages may be determined based on formula (5.11). The limit of the following function is calculated

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left[n \cdot \ln \left(1 + \frac{\varepsilon}{n} \right) \right] = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[\frac{\ln(1 + \varepsilon/n)}{1/n} \right] = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon/n} \right) = \varepsilon$$

hence

$$\ln \frac{1}{1 - \varphi} = \varepsilon \quad (\text{h})$$

Extraction efficiency for $n \rightarrow \infty$ amounts to

$$\varphi = 1 - \exp(-\varepsilon) = 1 - \exp(-0.924) = 0.603$$

The final acetone mass ratio in the raffinate and mass ratio after mixing the extracts amount to

$$X_{out} = X_{in} (1 - \varphi) = 0.0870 \cdot (1 - 0.603) = 0.0345 \frac{\text{kg of acetone}}{\text{kg of water}}$$

$$Y_m = \frac{A(X_{in} - X_{out})}{C} = \frac{4.6 \cdot (0.0870 - 0.0345)}{3} = 0.0804 \frac{\text{kg of acetone}}{\text{kg of tri}}$$

e. *Discussion*

Based on the calculations carried out, it may be ascertained that in the examined system, efficiencies of cross-current extraction are small. They increase with the number of stages, and application of high (> 3) number of stages is of little expediency, because the increase in efficiency gradually becomes lower.

EXAMPLE 5.8

18 kg of 15% (mass) water solution of acetic acid is subjected to extraction with 40 kg of methylisobutylketone (MIBK). It is required that the water solution after extraction contains 4% of the acid at most. Calculate:

- the necessary number of equilibrium stages and the minimum extractant consumption for a cross-current system and a countercurrent system;
- the change in consumption of the ketone if the number of equilibrium stages calculated for a cross-current system and the same amount of ketone as above are used in a countercurrent system.

Assume total insolubility of ketone and water layers, and distribution coefficient between these layers $K = 0.676$ (related to mass ratios).

The mass of the inert in the raffinate phase (water) amounts to $A = 18(1 - 0.15) = 15.3$ kg, while the mass of the inert in the extract phase (ketone) $C = 40$ kg. Extraction factor amounts to

$$\varepsilon = \frac{K}{A/C} = \frac{0.676}{15.3/40} = 1.77$$

Acid mass ratios of the raffinate phase amount to

$$X_{in} = \frac{0.15}{1 - 0.15} = 0.1765 \frac{\text{kg of acid}}{\text{kg of water}}$$

$$X_{out} = \frac{0.04}{1 - 0.04} = 0.0417 \frac{\text{kg of acid}}{\text{kg of water}}$$

while extraction efficiency

$$\varphi = \frac{X_{in} - X_{out}}{X_{in} - Y_{out}/K} = \frac{0.1765 - 0.0417}{0.1765 - 0} = 0.764$$

Ada. For a cross-current system, assuming even distribution of the extractant among individual stages, their the number may be calculated according to formula (5.11)

$$n = \frac{\ln\left(\frac{1}{1 - \varphi}\right)}{\ln\left(\frac{\varepsilon}{n} + 1\right)} = \frac{\ln\left(\frac{1}{1 - 0.764}\right)}{\ln\left(\frac{1.77}{n} + 1\right)} = \frac{1.44}{\ln\left(\frac{1.77}{n} + 1\right)}$$

The equation has implicit form and numerical method must be used to solve it. However, the obtained result $n = 3.70$ cannot be used directly, since for a cross-current system, the equilibrium stages are identified with the actual stages, and the number of the latter is an integer. Therefore, the closest higher integer i.e. $n = 4$, was accepted as a result. Extraction efficiency is then slightly higher than the required one

$$\varphi = 1 - \left(\frac{\varepsilon}{n} + 1\right)^{-n} = 1 - \left(\frac{1.77}{4} + 1\right)^{-4} = 0.768$$

Using Kremser formula for a countercurrent system yields

$$n = \frac{\ln\left(\frac{1-\varphi/\varepsilon}{1-\varphi}\right)}{\ln \varepsilon} = \frac{\ln\left(\frac{1-0.764/1.77}{1-0.764}\right)}{\ln(1.77)} = 1.55$$

so the number of equilibrium stages in a countercurrent system is more than twice as low.

Ad b. If the number of equilibrium stages calculated for a cross-current system ($n = 4$) was used for a countercurrent system, with the same flow rate of the extractant, higher extraction efficiency would be achieved. Below, an inverse problem is considered, i.e. the amount of extractant, which enables to maintain extraction efficiency is calculated. In order to do this, Kremser equation should be solved

$$\frac{\ln\left(\frac{1-0.768/\varepsilon}{0.232}\right)}{\ln \varepsilon} = 4; \quad \varepsilon \neq 1$$

The equation is satisfied for $\varepsilon = 0.927$, so the amount of extractant searched for amounts to

$$C = \frac{\varepsilon A}{K} = \frac{0.927 \cdot 15.3}{0.676} = 21.0 \text{ kg}$$

This value is lower than the one given for cross-current extraction by approximately 48%. Thus, countercurrent extraction is more favorable than cross-current extraction.

The minimum value of extraction factor while using a cross-current system results from expression (h) in Example (5.7).

$$\varepsilon_{\min} = \ln \frac{1}{1-\varphi} = \ln \frac{1}{1-0.768} = 1.46$$

For countercurrent $\varepsilon_{\min} = \varphi$ (equation (5.10)), so $\varepsilon_{\min} = 0.768$.

The above values of extraction factors correspond to the following amounts of extractant: for a cross-current system – 33.1 kg, and for a countercurrent system – 17.4 kg.

An increase in extraction efficiency is accompanied by an increase in the difference between the minimum amounts of extractant for both systems.

EXERCISE 5.1

Water at the temperature of 20°C, containing 0.14% by wt. of carbon dioxide flows into a column. A reduction of concentration of the gas in water to 0.001% is required. Air with the pressure of 0.1 MPa, containing 0.2% by vol. of carbon dioxide at the inlet, is the absorbent. Calculate the number of theoretical plates of the desorbing agent with two-fold excess of air in relation to the minimum amount. The equilibrium equation under conditions of the process has the following form: $Y^* = 895 X$.

Answer: $n = 6.77$.

EXERCISE 5.2

A mixture of tetrachloromethane and toluene with relative volatility coefficient $\alpha = 2.70$ is separated in a rectification column. Bottoms contains 95.8% by wt. of toluene. Calculate the value of mass fraction of tetrachloromethane in the distillate, for which the minimum number of theoretical plates will amount to 5.0.

Answer: 94.4%.

EXERCISE 5.3

Derive the dependence between the number of overall transfer units and absorption efficiency for the case when relation $Y^* = 0$ corresponds to absorption equilibrium. What is the number of equilibrium stages then?

Answer: $N_{0G} = \ln \frac{1}{1-\psi}$; $n = 0$.

EXERCISE 5.4

Acetone is to be extracted from its 10% (by wt.) solution in chlorobenzene using water, in a way ensuring at least 80% recovery of acetone. Assuming the ratio of the raw material amount to that of the extractant as 1:2, calculate the number of equilibrium stages for a cross-current system. Moreover, calculate the efficiency of a countercurrent stage, for which the number of the actual stages in this system equals to the number of equilibrium stages in a cross-current system. Assume that the extraction equilibrium of the system is described by relation $Y^* = 0.9 X$, and that water and chlorobenzene layers are insoluble.

Answer: Stage efficiency for the extract phase $E_M = 0.320$.

EXERCISE 5.5

Find the relation between desorption factor and local efficiency, for which in the case of piston flow of the liquid on the plate, plate efficiencies are higher than one.

Answer: $E_{0G} > \frac{\ln(D+1)}{D}$.

EXERCISE 5.6

Carbon dioxide is washed from an air mixture at 20°C and under pressure the of 1 MPa in a plate absorption column, using water containing practically no CO₂. Under these conditions, absorption equilibrium is described by equation: $Y^* = 89.5X$. Ratio of mass flow rates of water and air amounts to $L_i/G_i = 100.2$, and initial volume fraction of carbon dioxide in the gas amounts to 5%. Assuming that the total efficiency of the column amounts to $E_c = 0.6$ and the degree of carbon dioxide recovery is $\eta = 0.90$, calculate carbon dioxide mass ratios in both phases leaving the first plate of the column.

Answer: $Y_1 = 0.07024$ kg of CO₂/kg of air,
 $X_1 = 0.0007172$ kg of CO₂/kg of water.

6. HUMID GASES

Humid gases are mixtures of gases with vapors. A mixture of air and water vapor is of highest practical importance.

6.1. BASIC PARAMETERS OF HUMID AIR

Absolute humidity Y is a ratio of water vapor mass m_A to dry air mass m_B

$$Y = \frac{m_A}{m_B} \frac{\text{kg of water vapor}}{\text{kg of dry air}} \quad (6.1)$$

Using the equation of ideal gas state and Dalton's law, the following expression is obtained after rearrangements

$$Y = \frac{M_A}{M_B} \frac{P_A}{P - P_A} = 0.622 \frac{P_A}{P - P_A} \quad (6.2)$$

where:

- M_A – molar mass of water vapor (= 18 kg/kmol),
- M_B – average molar mass of dry air (= 29 kg/kmol),
- P – total pressure, Pa,
- P_A – partial pressure of water vapor, Pa.

Relative humidity of air ϕ is a ratio of partial pressure of water vapor in air P_A to the pressure of saturated water vapor P_{Asat} at humid air temperature

$$\phi = \left(\frac{P_A}{P_{Asat}} \right)_T \quad (6.3)$$

Inserting (6.3) to (6.2), relation between Y and ϕ is obtained

$$Y = 0.622 \frac{\phi P_{Asat}}{P - \phi P_{Asat}} \quad (6.4)$$

Enthalpy of humid air, similarly as absolute humidity, is related to a unit of mass of dry air. Enthalpy of humid air i , calculated in relation to the reference temperature 0°C , for $\phi \leq 1$, is a sum of enthalpies of dry air i_B and of the moisture contained in air Yi_A

$$i = i_B + Y i_A = c_B T + (c_A T + r_0) Y \quad (6.5)$$

or

$$i = (c_B + c_A Y) T + r_0 Y \quad (6.6)$$

where:

- c_A – average heat capacity of water vapor (= 1.88 kJ/(kg·K)),
- c_B – average heat capacity of dry air (= 1.01 kJ/(kg·K)),
- r_0 – heat of evaporation of water at 0°C (= 2501 kJ/kg).

The following expression present in (6.6)

$$c_H = c_B + c_A Y \quad (6.7)$$

is called heat capacity of humid air.

Dew point T_d is the temperature at which humid air reaches a saturation state ($\phi = 1$) during cooling under constant pressure, without any contact with liquid phase.

Wet-bulb temperature T_w is the temperature of air indicated by a thermometer with thermometric sensor covered with wetted wick. A wet-bulb thermometer indicates temperature reached in equilibrium state by a small amount of water evaporating to a large amount of unsaturated humid air.

If the temperature of humid air amounts to T_1 , and a wet-bulb thermometer indicates T_w , then the absolute humidity of air Y_1 may be determined based on Sprung psychrometric equation

$$\frac{Y_w - Y_1}{T_1 - T_w} = \frac{h}{k_Y} \cdot \frac{1}{r_w} \cong \frac{c_{H1}}{r_w} \quad (6.8)$$

where:

- Y_w – absolute humidity of air at $\phi = 1$ and temperature T_w ,
- r_w – heat of evaporation of water at temperature T_w ,
- h – coefficient of heat transfer from the air to the surface of evaporating water, W/(m²·K),
- k_Y – coefficient of mass transfer from the water surface to the air, kg/(m²·s),
- c_{H1} – heat capacity of humid air at absolute humidity Y_1 .

While deriving equation (6.8), the following relation between coefficients of heat and mass transfer was used (Lewis's law)

$$\frac{h}{k_y} \cong c_{H1} \quad (6.8a)$$

valid only for air-water systems. Formulas (6.4) and (6.8) lead to a conclusion that

$$p_A = p_{Asat} - A \cdot (T - T_w) \cdot P \quad (6.9)$$

where p_{Asat} is the pressure of saturated water vapor at temperature T_w , and A is a coefficient determined for $u > 0.5$ m/s from an empirical formula

$$A = \left(65 + \frac{6.75}{u} \right) \cdot 10^{-5} \quad (6.10)$$

In the above formula, u is the velocity of air in m/s.

6.2. ADIABATIC HUMIDIFICATION

Equation of a line (adiabate) characterizing the process of adiabatic humidification of air has the following form

$$\frac{Y_2 - Y_1}{T_1 - T_2} = \frac{c_{H1}}{r_2} \quad (6.11)$$

Subscripts 1 relate to the inlet, and subscripts 2 – to the outlet of the apparatus.

If humidification is carried out till a state of saturation of air with water vapor ($\varphi = 1$) is achieved, then equation (6.11) has a form identical with (6.8).

6.3. MIXING OF AIR WITH VARIOUS PARAMETERS

If G_{D1} kg of air (referred to dry air) with parameters Y_1, i_1 and G_{D2} kg of air (referred to dry air) with parameters Y_2, i_2 are mixed under adiabatic conditions, then balance equations have the following form (subscript M denotes the mixture)

$$G_{D1} + G_{D2} = G_{DM} \quad (6.12)$$

$$G_{D1} \cdot Y_1 + G_{D2} \cdot Y_2 = G_{DM} \cdot Y_M \quad (6.13)$$

$$G_{D1} \cdot i_1 + G_{D2} \cdot i_2 = G_{DM} \cdot i_M \quad (6.14)$$

A notion of stream fractions in relation to the stream after mixing is introduced

$$l_1 = \frac{G_{D1}}{G_{D1} + G_{D2}}; \quad l_2 = \frac{G_{D2}}{G_{D1} + G_{D2}}; \quad l_1 + l_2 = 1 \quad (6.15)$$

Based on equations (6.12)-(6.15), the following expression is obtained:

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{Y_2 - Y_M}{Y_M - Y_1} = \frac{i_2 - i_M}{i_M - i_1} \quad (6.16)$$

which enables to determine the parameters of point M .

6.4. DRYING GRAPHS

Drying graphs of the following dependences: enthalpy-absolute humidity i - Y (Mollier graphs – Figs. 6.1, 6.3) and absolute humidity-temperature Y - T (Garber graphs – Fig. 6.2) found broad application in theory and practice of the processes with humid gases.

Mollier graphs are prepared in an oblique-angle coordinate system (i - Y) with angle of 135° between coordinate axes, in order to obtain a clearer arrangement of curves. Most often, the following grids: enthalpy i , absolute humidity Y , temperature T and relative humidity φ are plotted in the graph. Furthermore, directional scale may be plotted at the edge of the graph, and on Y -axis – a pole. Some graphs have also a plot of partial pressure of vapor corresponding to given absolute humidity.

In Garber graphs, plots of absolute humidity, relative humidity, enthalpy and adiabatic saturation vs. temperature are plotted in a Cartesian coordinate system Y - T . Often, plots of heat of evaporation and specific volume vs. temperature and heat capacity of humid air vs. absolute humidity are additionally plotted in these graphs.

It should be noted that during psychrometric and drying calculations, specialist software applications are often used.

Note: In all Examples and Exercises, total pressure $P = 10^5$ Pa was assumed.

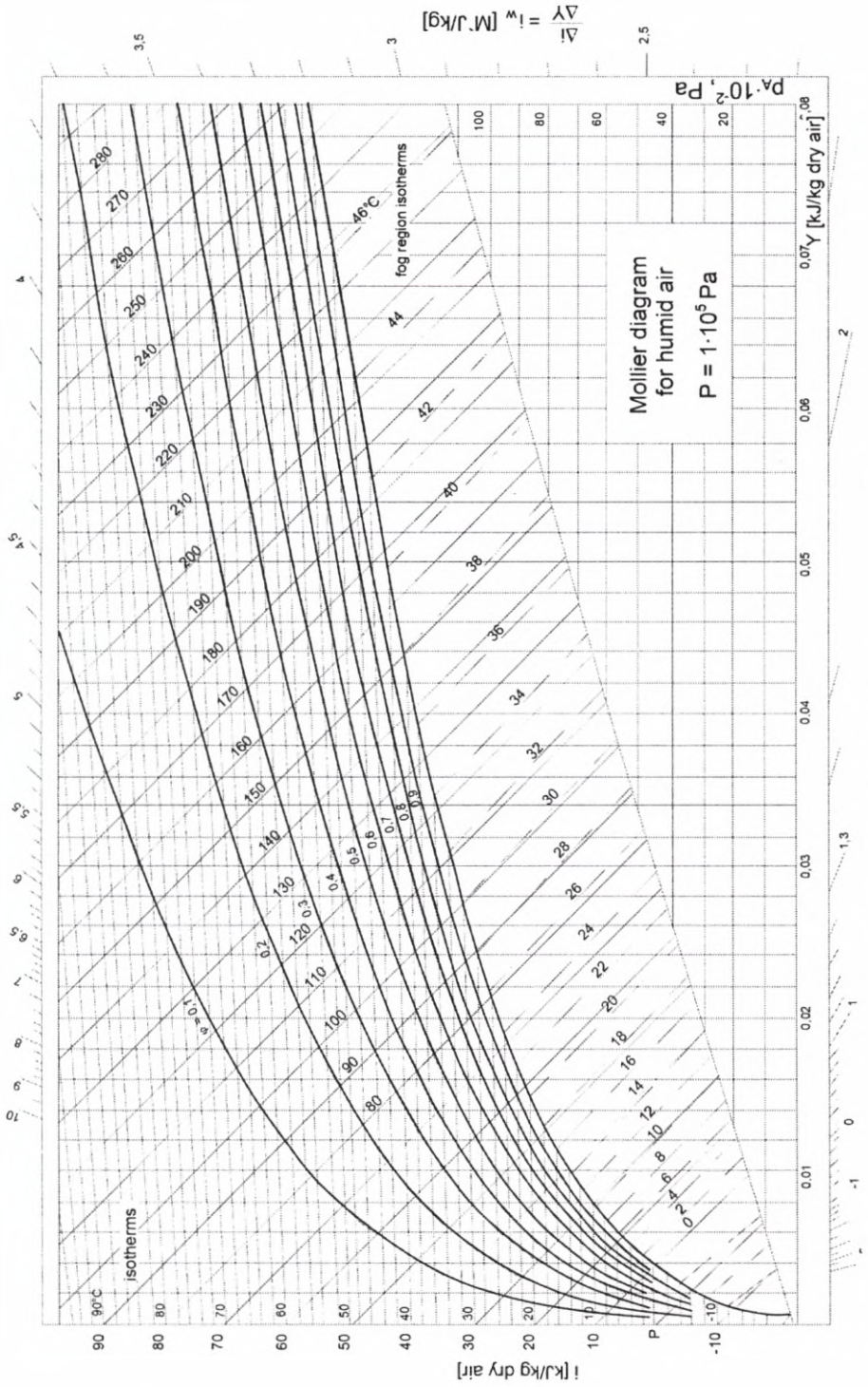


Fig. 6.1. Plot i - γ for air-water vapor system

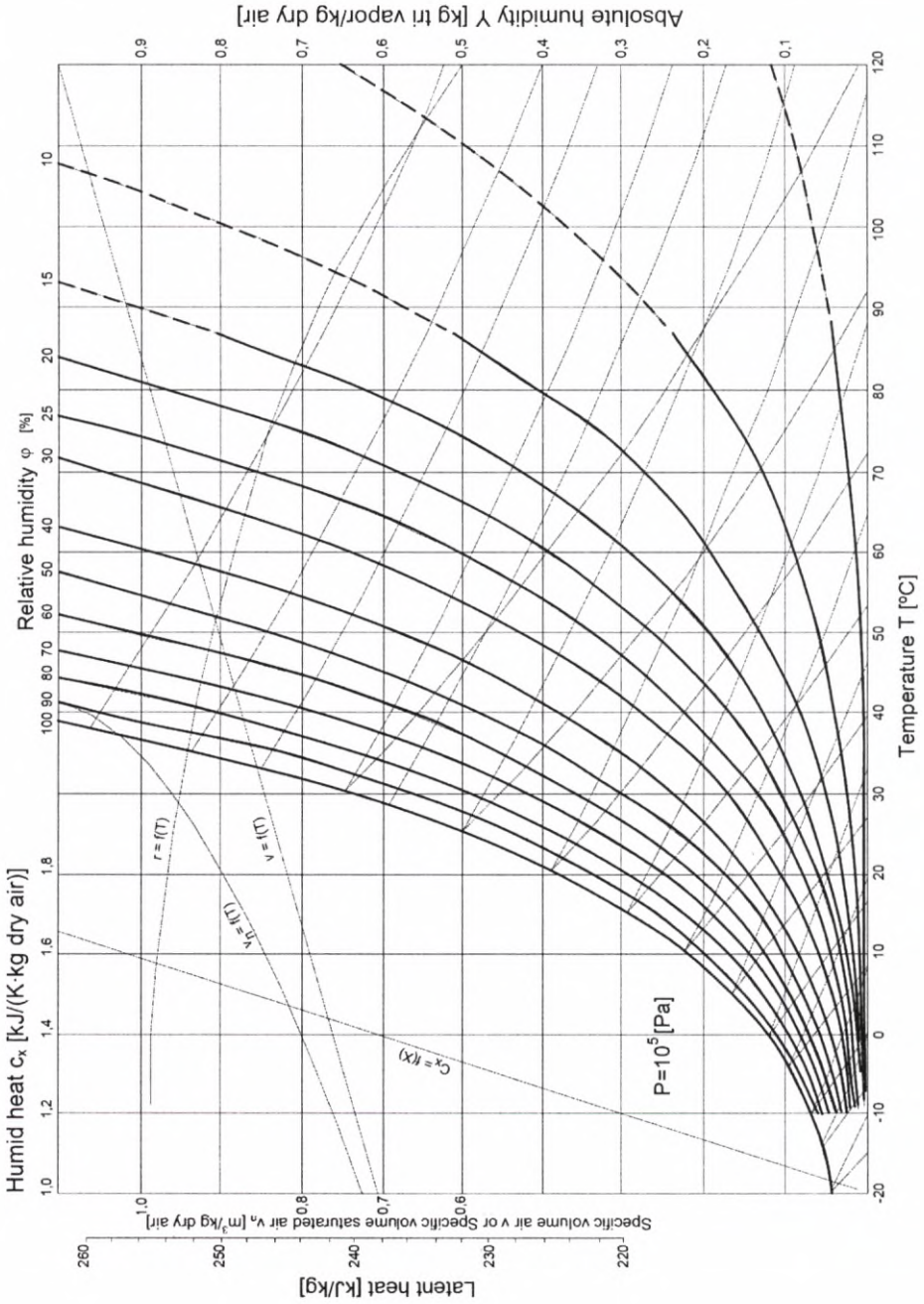


Fig. 6.2. Plot i - Y for air-tri vapor system

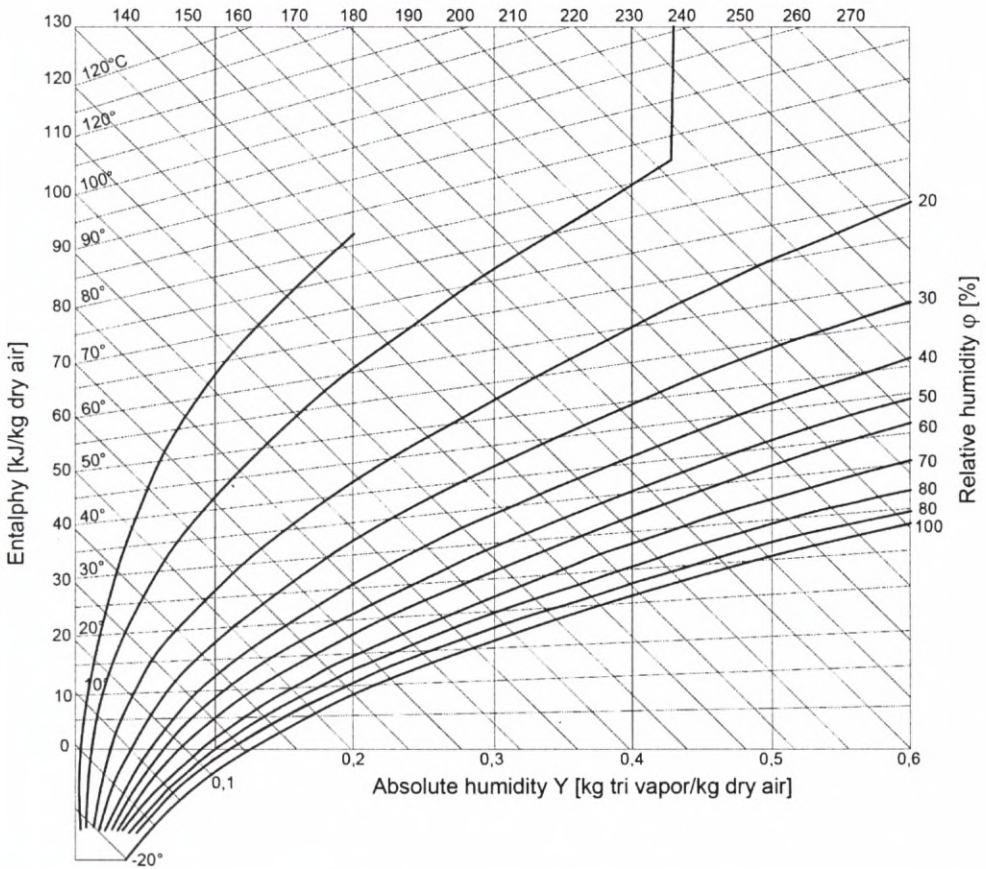


Fig. 6.3. Plot Y - T for air-tri vapor system

EXAMPLE 6.1

Air at the temperature $T_0 = 15^\circ\text{C}$ and relative humidity $\phi_0 = 50\%$ (state 0) is heated to the temperature $T_1 = 42^\circ\text{C}$ (state 1) in a heater. Determine the following parameters of air before and after heating: $Y_0, Y_1, i_0, i_1, \phi_1, T_{d0}, T_{d1}, T_{w1}, P_{A0}, P_{A1}$. What is the influence of air heating on the value of psychrometric temperature difference? Solve the Example graphically, using Mollier graph (Fig. 6.1).

Fig. 6.4 schematically shows the way of finding parameters of air in a Mollier graph.

Knowing two parameters of air before heating T_0 and ϕ_0 , point 0, being the point of intersection of lines $T_0 = 15^\circ\text{C}$ and $\phi_0 = 0.5$, was found in the i - Y graph (Fig. 6.4). By projecting point 0 onto Y -axis, the value of absolute humidity was found as $Y_0 = 0.005 \text{ kg/kg}$.

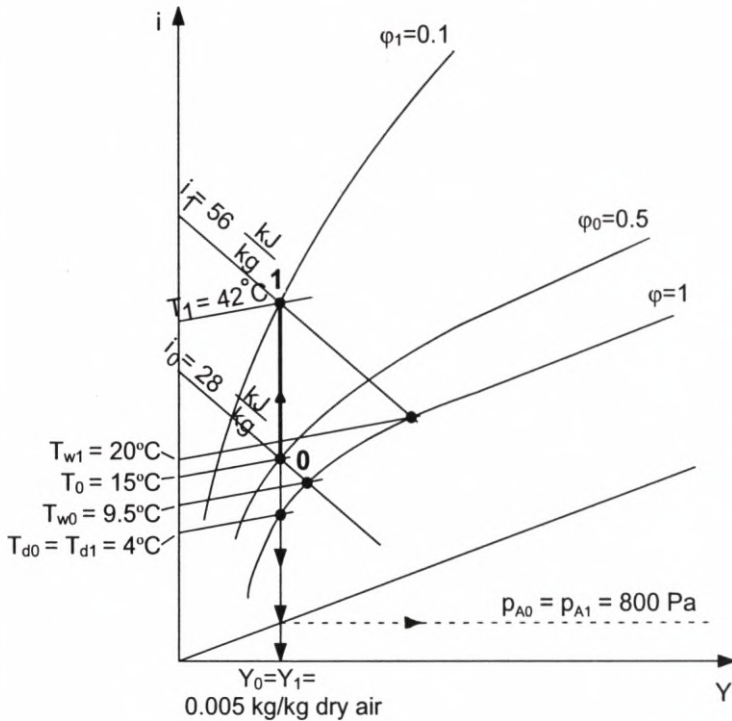


Fig. 6.4. Scheme of solution for Example 6.1

Enthalpy line running through point 0 determines the value of enthalpy of air in state 0: $i_0 = 28 \text{ kJ/kg}$. Dew point temperature was found based on the point of intersection of line $Y_0 = 0.005 \text{ kg/kg}$ with line $\phi = 1$; $T_{d0} = 4^\circ\text{C}$ was obtained.

The enthalpy line $i_0 = 28 \text{ kJ/kg}$ was extended to an intersection with the line $\phi = 1$, and the value of temperature for an isotherm running through the intersection point was read. In this way, wet-bulb temperature $T_{w0} = 9.5^\circ\text{C}$ was determined. The described way of finding wet-bulb temperature of air is slightly simplified. An exact way of determination of wet-bulb temperature requires defining an isotherm from the mist zone (dashed lines in Fig. 6.1).

In order to find the partial pressure p_{A0} of water vapor in air in state 0, one should find the point of intersection of the line $Y_0 = \text{const.}$ with an auxiliary line of partial pressure, and project this point onto the right Y -axis of the graph, hence $p_{A0} = 800 \text{ Pa}$.

Heating of humid air occurs at $Y_0 = Y_1 = \text{const.}$ A point of intersection of the line $Y_0 = Y_1 = 0.005 \text{ kg/kg}$ with $T_1 = 42^\circ\text{C}$ isotherm was found. It is the point 1, characterizing the state of air after heating. The found parameters of air in state 1 are as follows

$$i_1 = 56 \text{ kJ/kg}$$

$$\varphi_1 = 0.1$$

$$T_{w1} = 20^\circ\text{C}$$

$$T_{d0} = T_{d1} = 4^\circ\text{C}$$

$$P_{A0} = P_{A1} = 800 \text{ Pa}$$

Psychrometric temperature difference, or the difference between dry-bulb and wet-bulb temperatures, characterizes the ability of air to absorb moisture. For air before heating, this quantity amounts to

$$\Delta T_0 = T_0 - T_{w0} = 15 - 9.5 = 5.5 \text{ K}$$

For air after heating

$$\Delta T_1 = T_1 - T_{w1} = 42 - 20 = 22 \text{ K}$$

By heating air from 15 to 42°C, its relative humidity decreased from $\varphi_0 = 0.5$ to $\varphi_1 = 0.1$ (5 times), and its ability to absorb moisture increased 4 times.

EXAMPLE 6.2

The air at $T_0 = 15^\circ\text{C}$ and relative humidity $\varphi = 50\%$ (state 0) is heated to the temperature $T_1 = 42^\circ\text{C}$ (state 1) in a heater. Calculate the absolute humidity and enthalpy of air before heating, and relative and absolute humidities and enthalpy of heated air.

The pressure of saturated water vapor at temperature 15°C is read from Table AT-6: $P_{Asat0} = 1704 \text{ Pa}$. The absolute humidity of air Y_0 is calculated based on formula (6.4)

$$Y_0 = 0.622 \frac{\varphi_0 P_{Asat0}}{P - \varphi_0 P_{Asat0}} = 0.622 \frac{0.5 \cdot 1704}{10^5 - 0.5 \cdot 1074}$$

$$Y_0 = 0.0053 \frac{\text{kg of water vapor}}{\text{kg of dry air}}$$

Enthalpy of air before heating is calculated based on formula (6.5)

$$i_0 = 1.01 \cdot T_0 + (1.88 \cdot T_0 + 2501) \cdot Y_0 = 1.01 \cdot 15 + (1.88 \cdot 15 + 2501) \cdot 0.0053$$

$$i_0 = 28.55 \frac{\text{kJ}}{\text{kg of dry air}}$$

Absolute humidity of air after heating does not change, so

$$Y_1 = Y_0 = 0.0053 \frac{\text{kg of water vapor}}{\text{kg of dry air}}$$

Enthalpy of air after heating amounts to, according to formula (6.5)

$$i_1 = 1.01 \cdot T_1 + (1.88 \cdot T_1 + 2501) \cdot Y_1 = 1.01 \cdot 42 + (1.88 \cdot 42 + 2501) \cdot 0.0053$$

$$i_1 = 56.1 \frac{\text{kJ}}{\text{kg of dry air}}$$

The pressure of saturated water vapor at $T_1 = 42^\circ\text{C}$, according to the data presented in Table AT-6, amounts to $p_{Asat1} = 8198 \text{ Pa}$. Hence, according to equation (6.4), φ_1 is calculated

$$\varphi_1 = \frac{PY_1}{0.622p_{Asat1} + Y_1p_{Asat1}} = \frac{10^5 \cdot 0.0053}{0.622 \cdot 8198 + 0.0053 \cdot 8198}$$

$$\varphi_1 = 0.11$$

EXAMPLE 6.3

Air containing vapors of trichloroethylene at the temperature of $T_1 = 32^\circ\text{C}$ and the relative humidity $\varphi_1 = 0.3$ (state 1) was heated to the temperature $T_2 = 61^\circ\text{C}$ (state 2), then humidified adiabatically to state 3, in which the absolute humidity was $Y_3 = 0.3 \text{ kg/kg}$.

Calculate the absolute humidity Y_1 and enthalpy i_1 of air in state 1, the relative humidity φ_2 after heating, and the enthalpy i_3 as well as the temperature T_3 of air after adiabatic humidification. Assume that the pressures of saturated trichloroethylene vapors amount to: 12768 Pa at 32°C and 41629 Pa at 61°C . The heat of evaporation of trichloroethylene at 0°C amounts to 255.3 kJ/kg, average heat capacity of

trichloroethylene vapors $c_A = 0.638 \text{ kJ}/(\text{kg K})$, molar mass of trichloroethylene $M_A = 131.4 \text{ kg}/\text{kmol}$.

The following designations are used: A – tri, B – dry air. The absolute humidity of air in state 1 is calculated based on formula (6.4)

$$Y_1 = \frac{M_A}{M_B} \frac{\varphi_1 P_{Asat1}}{P - \varphi_1 P_{Asat1}} = \frac{131.4}{29} \cdot \frac{0.3 \cdot 12768}{10^5 - 0.3 \cdot 12768}$$

$$Y_1 = 0.179 \frac{\text{kg of tri}}{\text{kg of dry air}}$$

Enthalpy is calculated based on formula (6.5)

$$i_1 = 1.01 \cdot T_1 + (0.638 \cdot T_1 + 255.3) \cdot Y_1 = 1.01 \cdot 32 + (0.638 \cdot 32 + 255.3) \cdot 0.179$$

$$i_1 = 81.7 \frac{\text{kJ}}{\text{kg of dry air}}$$

As absolute humidity does not change during heating of air, $Y_2 = Y_1$, hence φ_2 is calculated based on formula (6.4)

$$\varphi_2 = \frac{PY_2}{\frac{M_A}{M_B} P_{Asat2} + Y_2 P_{Asat2}} = \frac{10^5 \cdot 0.179}{\frac{131.4}{29} \cdot 41629 + 0.179 \cdot 41629}$$

$$\varphi_2 = 0.099$$

Enthalpies of air in the states 2 and 3 are equal, because a process of adiabatic humidification occurs between the states 2 and 3. Enthalpies $i_2 = i_3$ are calculated based on expression (6.5)

$$i_3 = i_2 = 1.01 \cdot T_2 + (0.638 \cdot T_2 + 255.3) \cdot Y_2 = 1.01 \cdot 61 + (0.638 \cdot 61 + 255.3) \cdot 0.179$$

$$i_3 = 114.3 \frac{\text{kJ}}{\text{kg of dry air}}$$

The temperature of air T_3 after adiabatic humidification is calculated based on expression (6.11), assuming $r_0 \cong r_3$

$$\frac{Y_3 - Y_2}{T_2 - T_3} = \frac{c_B + c_A \cdot Y_2}{r_3}$$

$$T_3 = T_2 - \frac{(Y_3 - Y_2) \cdot r_3}{c_B + c_A \cdot Y_2} = 61 - \frac{(0.3 - 0.179) \cdot 255.3}{1.01 + 0.638 \cdot 0.179}$$

$$T_3 = 33.8^\circ\text{C}$$

The obtained calculated values indicate a good accordance with the results read from the graphs (Figs. 6.2, 6.3). The values read from the graph are as follows: $Y_1 = 0.18$ kg/kg, $i_1 = 82$ kJ/kg, $\varphi_2 = 0.1$, $T_3 = 35^\circ\text{C}$, $i_3 = 115$ kJ/kg.

EXAMPLE 6.4

The air leaving a vitamin C dryer contains moisture in the form of trichloroethylene vapors. The temperature of air amounts to $T_0 = 52^\circ\text{C}$ and wet-bulb temperature $T_{w0} = 20^\circ\text{C}$ (state 0). This air should be cooled to $T_1 = 25^\circ\text{C}$ (state 1). Determine values of Y_0 , φ_0 , i_0 , Y_1 , φ_1 , i_1 using drying graphs for an air-trichloroethylene system (Figs. 6.2, 6.3) and calculate the amount of heat (per 1 kilogram of dry air) that should be taken away from the air in order to complete the cooling process.

Considering the high discrepancy between adiabates and lines of constant wet-bulb temperature (Fig. 6.2), simplifications used for the mixture of air with water vapor cannot be applied to the air-trichloroethylene system. It results from the fact that Lewis's law (6.8a) is valid only for air-water systems.

In Y - T graph (Fig. 6.5), absolute humidity Y_0 is found based on the known values of temperature of dry-bulb and wet-bulb thermometers. First of all, an intersection point of temperature line $T_{w0} = 20^\circ\text{C}$ with the line of $\varphi = 1$ is found. Then, a line of constant wet-bulb temperature running through this point is located. Finally, an intersection point of this line with the vertical line corresponding to dry-bulb temperature $T_0 = 52^\circ\text{C}$ is found. The value of humidity $Y_0 = 0.14$ kg/kg is determined by projecting this point onto the axis of absolute humidity.

If the method used for air-water vapor system, i.e. utilizing adiabat, was applied in this case, then a completely incorrect result would be obtained: $Y'_0 = 0.24$ kg/kg.

From Fig. 6.5, it is read that the intersection point of line $Y_0 = 0.14$ kg/kg with line $T_0 = 52^\circ\text{C}$ corresponds to relative humidity $\varphi_0 = 0.1$. The line of constant enthalpy $i_0 = 92$ kJ/kg runs through the point defining the state of air leaving the dryer.

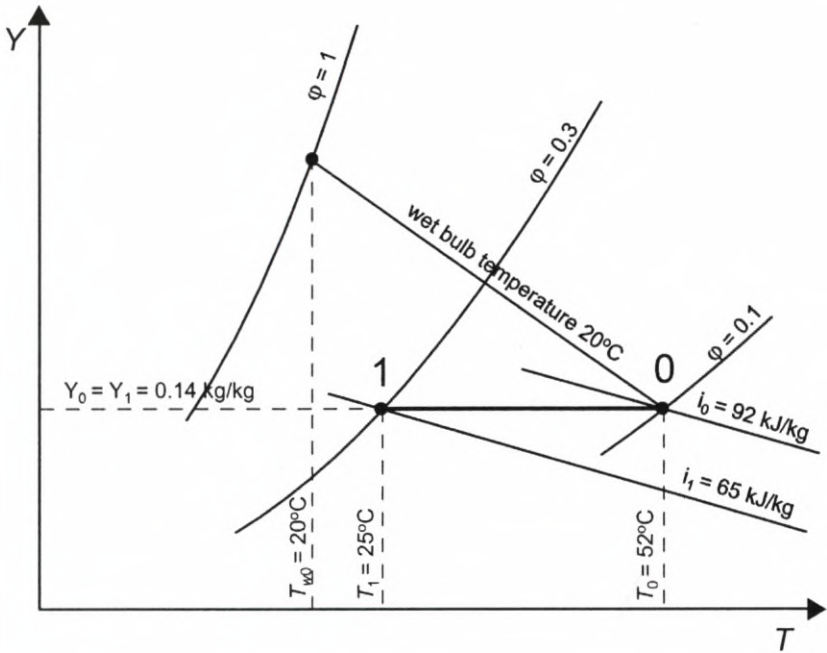


Fig. 6.5. To Example 6.4

The absolute humidity of the air does not change in the result of cooling it to $T_1 = 25^\circ\text{C}$, so $Y_0 = Y_1$. Parameters of air in state 1 are read from the graphs (Fig. 6.2, 6.3). These parameters are as follows: $Y_1 = 0.14 \text{ kg/kg}$, $\phi_1 = 0.3$, $i_1 = 65 \text{ kJ/kg}$.

During cooling of the air, the following amount of heat is taken

$$\Delta i = i_0 - i_1 = 92 - 65 = 27 \frac{\text{kJ}}{\text{kg of dry air}}$$

EXAMPLE 6.5

$G_1 = 1008.7 \text{ kg}$ of humid air with parameters $T_1 = 20^\circ\text{C}$ and $\phi_1 = 0.6$ were mixed with $G_{D2} = 3000 \text{ kg}$ of air (referred to dry air) with parameters $T_2 = 50^\circ\text{C}$ and $Y_2 = 0.040 \text{ kg/kg}$. Determine the following parameters of air after mixing: T_M , Y_M , i_M . Solve the problem analytically and graphically, using a drying graph (Fig. 6.1).

The pressure of saturated water vapor at temperature 20°C is read from Table AT-6: $p_{Asat1} = 2337 \text{ Pa}$. The absolute humidity of air in state 1 results from the following equation (6.4)

$$Y_1 = 0.622 \frac{\phi_1 P_{Asat1}}{P - \phi_1 P_{Asat1}} = 0.622 \cdot \frac{0.6 \cdot 2337}{10^5 - 0.6 \cdot 2337}$$

$$Y_1 = 0.0087 \frac{\text{kg of water vapor}}{\text{kg of dry air}}$$

Humid air consists of dry air and water vapor (moisture). Therefore

$$G_1 = G_{D1} + W_1 \quad (\text{a})$$

By dividing both sides of (a) by G_{D1} and using (6.1), the following expression is obtained

$$G_1 = G_{D1} \cdot (1 + Y_1)$$

hence

$$G_{D1} = \frac{G_1}{1 + Y_1} = \frac{1008.7}{1 + 0.0087} = 1000 \text{ kg of dry air}$$

Enthalpies i_1 and i_2 are calculated based on expression (6.5)

$$i_1 = 1.01 \cdot T_1 + (1.88 \cdot T_1 + 2501) \cdot Y_1 = 1.01 \cdot 20 + (1.88 \cdot 20 + 2501) \cdot 8.3 \cdot 10^{-5}$$

$$i_1 = 41.2 \frac{\text{kJ}}{\text{kg of dry air}}$$

$$i_2 = 1.01 \cdot T_2 + (1.88 \cdot T_2 + 2501) \cdot Y_2 = 1.01 \cdot 50 + (1.88 \cdot 50 + 2501) \cdot 0.04$$

$$i_2 = 154 \frac{\text{kJ}}{\text{kg of dry air}}$$

Using equations (6.12)–(6.15), the following expression is obtained

$$Y_M = l_1 \cdot Y_1 + (1 - l_1) \cdot Y_2$$

$$Y_M = \frac{G_{D1}}{G_{D1} + G_{D2}} \cdot Y_1 + \left(1 - \frac{G_{D1}}{G_{D1} + G_{D2}}\right) \cdot Y_2 = 0.25 \cdot 0.0087 + 0.75 \cdot 0.040$$

$$Y_M = 0.032 \frac{\text{kg of water vapor}}{\text{kg of dry air}}$$

$$i_M = 0.25 \cdot i_1 + 0.75 \cdot i_2 = 0.25 \cdot 41.2 + 0.75 \cdot 154$$

$$i_M = 125.8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg of dry air}}$$

Parameters Y_M and i_M may be also calculated in a different way. As

$$\frac{G_1}{G_{D2}} = a = \frac{1008.7}{3000} = 0.336$$

considering relation $G_1 = G_{D1} (1 + Y)$ and equations (6.12)–(6.14), the following expressions are obtained

$$Y_M = \frac{\frac{a \cdot Y_1}{1 + Y_1} + Y_2}{\frac{a}{1 + Y_1} + 1} = \frac{\frac{0.336 \cdot 0.0087}{1 + 0.0087} + 0.04}{\frac{0.336}{1 + 0.0087} + 1}$$

$$Y_M = 0.032 \frac{\text{kg of water vapor}}{\text{kg of dry air}}$$

$$i_M = \frac{\frac{a \cdot i_1}{1 + Y_1} + i_2}{\frac{a}{1 + Y_1} + 1} = \frac{\frac{0.336 \cdot 41.2}{1 + 0.0087} + 154}{\frac{0.336}{1 + 0.0087} + 1}$$

$$i_M = 125.8 \frac{\text{kJ}}{\text{kg of dry air}}$$

The temperature of air after mixing is calculated based on (6.6)

$$i_M = (1.01 + 1.88 \cdot Y_M) \cdot T_M + 2501 \cdot Y_M$$

hence

$$T_M = \frac{i_M - 2501 \cdot Y_M}{1.01 + 1.88 \cdot Y_M} = \frac{125.8 - 2501 \cdot 0.032}{1.01 + 1.88 \cdot 0.032}$$

$$T_M = 43^\circ\text{C}$$

EXERCISE 6.1

The temperature of air amounts to $T_0 = 20^\circ\text{C}$, and wet-bulb temperature $T_{w0} = 10^\circ\text{C}$. Determine graphically (Fig. 6.1) and analytically the following quantities for this state of air: Y_0 , φ_0 , T_{d0} , p_{A0} , i_0 . For which value of absolute humidity the difference between dry-bulb and wet-bulb temperatures will be maximum?

Answer: $Y_0 = 0.004 \text{ kg/kg}$, $\varphi_0 = 0.25$, $T_{d0} = 1.8^\circ\text{C}$, $p_{A0} = 500 \text{ Pa}$, $i_0 = 30 \text{ kJ/kg}$.

The maximum difference between dry-bulb and wet-bulb temperatures (psychrometric difference) corresponds to the state of completely dry air $Y = 0$: $\Delta T_{0\text{max}} = 20 - 5.8 = 14.2^\circ\text{C}$.

EXERCISE 6.2

$G_{D1} = 40 \text{ kg}$ of air (referred to dry air) containing vapors of trichloroethylene with parameters $T_1 = 30^\circ\text{C}$, $i_1 = 45 \text{ kJ/kg}$ was mixed with $G_{D2} = 120 \text{ kg}$ of air (referred to dry air) with parameters: $Y_2 = 0.23 \text{ kg/kg}$, $T_2 = 35^\circ\text{C}$. Determine the parameters of the obtained mixture: i_M , Y_M , T_M by graphical method.

Answer: $Y_M = 0.2 \text{ kg/kg}$, $i_M = 87 \text{ kJ/kg}$, $T_M = 32^\circ\text{C}$.

EXERCISE 6.3

Air containing vapors of trichloroethylene at the temperature of $T_1 = 32^\circ\text{C}$ and with relative humidity $\varphi_1 = 0.3$ was heated to a state, in which $\varphi_2 = 0.099$, then humidified adiabatically to absolute humidity $Y_3 = 0.3 \text{ kg/kg}$. Calculate the enthalpy of air i_3 , at which the process of adiabatic humidification occurs, and the temperature T_2 , to which the air should be heated.

Physical properties of trichloroethylene-air system are found in Example 6.3.

Answer: $T_2 = 61^\circ\text{C}$, $i_3 = 114.3 \text{ kJ/kg}$.

EXERCISE 6.4

Air at the temperature $T_0 = 50^\circ\text{C}$ and with relative humidity $\varphi_0 = 0.3$ was obtained in a technological process. Determine the following quantities: Y_0 , i_0 , T_{d0} , T_{w0} , p_{A0} analytically and graphically.

Answer: $Y_0 = 0.0024 \text{ kg/kg}$, $i_0 = 112.1 \text{ kJ/kg}$, $T_{d0} = 27.5^\circ\text{C}$, $T_{w0} = 32^\circ\text{C}$, $p_{A0} = 3500 \text{ Pa}$.

EXERCISE 6.5

Determine parameters of a mixture (Y_M , i_M , T_M) formed by mixing two streams of air with the following parameters: stream one: $G_{D1} = 3.6 \text{ kg}$ (referred to dry air), $T_1 = 10^\circ\text{C}$, $\varphi_1 = 0.5$; stream two: $G_{D2} = 2.24 \text{ kg}$ (referred to dry air) $T_2 = 30^\circ\text{C}$, $\varphi_2 = 0.2$. Solve the problem by graphical and analytical methods.

Answer: $Y_M = 0.0044 \text{ kg/kg}$, $i_M = 28.8 \text{ kJ/kg}$, $T_M = 17.5^\circ\text{C}$.

EXERCISE 6.6

Derive a formula for calculation of density of humid air and calculate the density for air temperature $T_0 = 55^\circ\text{C}$ and relative humidity $\varphi = 0.7$.

Answer:

$$\rho_W = \rho_0 \cdot \frac{T_0}{T \cdot P_0} \cdot (P - \varphi \cdot p_{sat}) \cdot \left(1 + 0.622 \cdot \frac{\varphi \cdot p_{sat}}{P - \varphi \cdot p_{sat}} \right)$$

$$\rho_W = 1.02 \text{ kg/m}^3$$

EXERCISE 6.7

A raindrop with the diameter of 1 mm falls with speed of 2.5 m/s in air at the temperature of 30°C and with relative humidity of 30%. Calculate the final temperature of the raindrop.

Answer: $T \approx 18^\circ\text{C}$.

7. POLISH TEXTS

7.1. BILANS MASOWY

7.1.1. Definicje stężeń

Przyjmuje się oznaczanie stężeń w fazie ciekłej literą x , a w fazie gazowej literą y . Wielkość litery oraz indeksy oznaczają rodzaj stężenia. W przykładach najczęściej rozważane będą układy dwuskładnikowe A - B . W przypadku gdy nie budzi to wątpliwości, obowiązuje umowa, iż stężenie dotyczy składnika A i litera ta nie jest umieszczana w indeksie.

Dla układów dwuskładnikowych definicje stężeń są następujące. Zależność (1.1) definiuje ułamek masowy dla fazy ciekłej (gazowej), zależność (1.2) definiuje zaś ułamek molowy dla fazy ciekłej (gazowej). Definicję stosunku masowego dla fazy ciekłej (gazowej) przedstawia zależność (1.3), a stosunku molowego dla fazy ciekłej (gazowej) – zależność (1.4). Ponadto stosowane są stężenia odniesione do objętości roztworu: stężenie masowe (koncentracja masowa) określone wzorem (1.5) oraz stężenie molowe (koncentracja molowa) określone wzorem (1.6).

Najczęściej stosowane stężenia (również dla układów wieloskładnikowych) zestawiono w tabeli 1.1. W tej tabeli symbole m_i oraz n_i oznaczają:

m_i – masa i -tego składnika ($i = A, B, \dots, k$),

n_i – liczba moli i -tego składnika ($i = A, B, \dots, k$).

Wzajemne przeliczanie stężeń wynika z ich definicji. Stężenie molowe dla cieczy nazywa się też molarnością roztworu. W chemii stosuje się także pojęcie normalności roztworu, definiowane jako liczba kilogramorównoważników (kilovali) w 1 m³ roztworu, oznaczane literą n (np. $2n$ HCl).

W praktyce obliczeniowej dla gazów często stosowane są prawa gazów doskonałych (Avogadry, Clapeyrona, Daltona). Na mocy prawa Daltona–Avogadry stężenie składnika w gazie można też wyrazić przez jego ciśnienie cząstkowe p_A , przy czym słuszna jest zależność (1.7), w której P jest całkowitym ciśnieniem mieszaniny gazowej.

Zgodnie z prawami gazu doskonałego, dla gazów ułamek molowy jest równy ułamkowi objętościowemu.

7.1.2. Bilans materiałowy

Ogólny bilans materiałowy wynika z prawa zachowania masy i może być ujęty zależnością

$$\left[\begin{array}{c} \text{ilość substancji znajdujących się} \\ \text{początkowo w układzie} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{ilość substancji doprowadzanych} \\ \text{do układu} \end{array} \right] =$$

$$= \left[\begin{array}{c} \text{ilość substancji pozostających} \\ \text{w układzie} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{ilość substancji odprowadzanych} \\ \text{z układu} \end{array} \right]$$

(1.8)

Dla procesów ciągłych bilans można zapisać wzorem (1.9), w którym lewa strona oznacza akumulację masy w układzie, a prawa różnicę masowych natężeń przepływu na wlocie (*in*) i wylocie (*out*).

Podobnie dla składnika *A* mieszaniny (bez uwzględniania reakcji chemicznych tego składnika) bilans zapisuje się równaniem (1.10).

PRZYKŁAD 1.1

Skład powietrza jest następujący:

Tabela 1.2

| <i>i</i> | Składnik | Masa molowa | % obj. |
|----------|-----------------|-------------|--------|
| 1 | N ₂ | 28 | 78,08 |
| 2 | O ₂ | 32 | 20,95 |
| 3 | Ar | 40 | 0,93 |
| 4 | CO ₂ | 44 | 0,03 |
| | | razem | 99,99 |

Zaniedbując zawartość pozostałych składników (inne gazy szlachetne, wodór), podać skład powietrza w ułamkach masowych *y*, w stężeniach masowych *c* oraz obliczyć gęstość powietrza w warunkach normalnych.

PRZYKŁAD 1.2

Gęstość wodnego roztworu HNO₃ w temperaturze 20°C przy stężeniu 30% masowych wynosi 1180 kg/m³, a przy stężeniu 35% – 1214 kg/m³. Ile wynosi gęstość *6n* roztworu HNO₃?

PRZYKŁAD 1.3

Jakie ilości roztworów 30% i 98% H_2SO_4 należy zmieszać, aby otrzymać 25 kg 75% roztworu H_2SO_4 ? (podane są procenty masowe).

PRZYKŁAD 1.4

Gęstość roztworu wodnego zawierającego $x_1 = 22\%$ kwasu octowego wynosi w 20°C $\rho_1 = 1028,8 \text{ kg/m}^3$. Ile wynosi gęstość roztworu o stężeniu $x_2 = 15\%$? Założyć brak kontrakcji objętości przy mieszaniu kwasu octowego z wodą.

PRZYKŁAD 1.5

Zbiornik z mieszadłem o pojemności $V = 3 \text{ m}^3$ napełniony jest roztworem wodnym o stężeniu masowym $x_m = 2,5\%$. W pewnym momencie do zbiornika zaczyna dopływać $\dot{m} = 1,2 \text{ kg/s}$ czystej wody i taka sama ilość roztworu odpływa ze zbiornika. Zakładając, że gęstość roztworu jest równa gęstości wody i wynosi $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$ oraz że ciecz w zbiorniku jest idealnie wymieszana (co oznacza, że w danym momencie skład cieczy w każdym punkcie zbiornika jest jednakowy i równy składowi odpływającej cieczy), obliczyć, jakie będzie stężenie roztworu po upływie 5 minut oraz po jakim czasie stężenie to osiągnie wartość $0,1\%$ masowego.

PRZYKŁAD 1.6

Zbiorniki (rys. 1.1) zawierały odpowiednio $V_1 = 1 \text{ m}^3$, $V_2 = 2 \text{ m}^3$ i $V_3 = 3 \text{ m}^3$ wody i były wyposażone w mieszadła zapewniające praktycznie całkowite mieszanie. W pewnej chwili do pierwszego zbiornika zaczęto dodawać $\dot{V} = 1 \text{ dm}^3/\text{s}$ rozcieńczonego kwasu octowego o stężeniu $c_0 = 200 \text{ kg/m}^3$ i taka sama objętość cieczy przepływała do drugiego zbiornika, z drugiego do trzeciego i z trzeciego na zewnątrz. Jakie jest stężenie kwasu octowego w każdym zbiorniku po 10 minutach takiego przepływu?

ZADANIE 1.1

Wyrazić stężenie wodnego roztworu $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$ w ułamkach i stosunkach masowych i molowych, jeżeli jego gęstość wynosi $1060,5 \text{ kg/m}^3$.

Odpowiedź: $x = 0,0924$; $x_{\text{mol}} = 0,0184$; $X = 0,1018$; $X_{\text{mol}} = 0,0187$.

ZADANIE 1.2

W jakich ilościach należy zmieszać wodne roztwory A , B i C , aby otrzymać 10 kg mieszaniny zawierającej masowo: 28% etanolu, 40% metanolu i 32% wody? Składy roztworów są następujące:

| roztwór składnik | A | B | C |
|------------------|----|----|----|
| etanol | 10 | 50 | 30 |
| metanol | – | 50 | 60 |
| woda | 90 | – | 10 |

Odpowiedź: $m_A = 3$ kg, $m_B = 2$ kg, $m_C = 5$ kg.

ZADANIE 1.3³

Do zbiornika z mieszadłem, stanowiącego fragment uproszczonej instalacji do produkcji kwasu fosforowego, dodaje się w sposób ciągły 4500 kg/h $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oraz kwas siarkowy i taką ilość wody, że wytworzony H_3PO_4 ma stężenie 40%. Odpowiednia ilość produktów reakcji opuszcza układ, a całkowita masa w zbiorniku nie ulega zmianie. Zakładając stechiometryczny przebieg reakcji i całkowite mieszanie, obliczyć, jakie będzie stężenie H_3PO_4 w zbiorniku po 1 godzinie od chwili początkowej, kiedy to zbiornik zawierał 4500 kg zawiesiny, w której fazą ciekłą był 20% kwas fosforowy.

Odpowiedź: 35,9%.

ZADANIE 1.4

Dwa zbiorniki z mieszadłami o pojemności 2 m³ każdy są napełnione roztworem o stężeniu 20%. W pewnej chwili do pierwszego zbiornika zaczyna dopływać 3 kg/s czystej wody. Taka sama ilość roztworu przepływa z pierwszego do drugiego zbiornika i taka sama ilość roztworu opuszcza drugi zbiornik. Zakładając idealne mieszanie cieczy i gęstość roztworu równą gęstości wody (1000 kg/m³), obliczyć stężenie cieczy w drugim zbiorniku po 20 minutach. Znaleźć też zależność ogólną zmian stężenia cieczy w drugim zbiorniku. Zadanie rozwiązać analitycznie.

Odpowiedź: $x = 9,26\%$; $x = 20 \cdot (5,4 \cdot t + 1) \cdot \exp(-5,4 \cdot t)$ [%].

7.2. RÓWNOWAGA MIĘDZYFAZOWA

7.2.1. Równowaga para–ciecz

Zależność między ciśnieniem cząstkowym składnika A w parze nad roztworem a stężeniem tego składnika w roztworze dla układów doskonałych ujmuje prawo Raoult'a (zależność (2.1)), gdzie: P_A , P_B – prężności par nasyconych substancji A i B . Łącząc prawo Raoult'a z prawem Daltona dla układu dwuskładnikowego (2.2),

³ Wg C.O. Bennett, J.E. Myers, *Przenoszenie pędu, ciepła i masy*, WNT, Warszawa 1966.

w którym P oznacza ciśnienie całkowite, można obliczyć skład cieczy wrzącej w danej temperaturze i równowagowy do niego skład pary nad roztworem. Te składy są określone odpowiednio zależnościami (2.3) i (2.4).

Zależność prężności pary nasyconej czystej substancji od temperatury w niewielkim przedziale temperatury dobrze opisuje równanie Antoine'a (2.5), w którym a , b , c oznaczają stałe charakterystyczne dla danej substancji.

Jeżeli znana jest zależność prężności par składników mieszaniny A i B od temperatury, to linię równowagi $y_{\text{mol}} = f(x_{\text{mol}})$ można wyznaczyć, stosując równania (2.3), (2.4) lub stosując konstrukcję graficzną (zob. przykład (2.3)). Warunkiem jest jednak, aby mieszanina spełniała prawo Raoult'a.

Współczynnikiem lotności względnej (lotnością względną) α dla układu dwuskładnikowego A - B (A jest składnikiem wrzącym w niższej temperaturze), podlegającego prawu Raoult'a, nazywa się stosunek prężności par czystych składników w tej samej temperaturze (wzór (2.6)). Dla układów zbliżonych do doskonałych wartość α w całym zakresie temperatur wrzenia można uważać w przybliżeniu za stałą.

Łącząc definicję (2.6) z równaniami (2.1) i (2.2), otrzymuje się po przekształceniu równanie Fenskego (2.7), opisujące równowagę ciecż–para, w którym stężenia dotyczą składnika wrzącego w niższej temperaturze (A). Przykładem roztworu dobrze spełniającego prawo Raoult'a jest mieszanina benzenu i toluenu.

Dla mieszanin rzeczywistych, czyli znacznie odbiegających od prawa Raoult'a, często stosowane są współczynniki aktywności γ , które stanowią poprawki prawa Raoult'a (wzory (2.8) i (2.9)).

Współczynniki γ dla układów dwuskładnikowych A - B można obliczać z równań van Laara ((2.10) i (2.11)). W tych równaniach: T – temperatura, K; A , B – stałe van Laara, charakterystyczne dla danego układu, obliczane na podstawie znanych punktów równowagowych lub z równań van der Waalsa (niezależne od temperatury).

Szczególne znaczenie mają równania van Laara dla układów tworzących azeotropy. Z równań (2.8)–(2.11) można, znając dane punktu azeotropowego, obliczyć stałe A , B i znaleźć przebieg linii równowagowej dla innych składów roztworu. Można też przewidywać skład azeotropu w różnych temperaturach lub określać temperaturę wrzenia azeotropu pod różnymi ciśnieniami, co ma duże znaczenie praktyczne (destylacja azeotropowa).

7.2.2. Obliczanie temperatury wrzenia i kondensacji

Temperaturę wrzenia roztworu wieloskładnikowego, spełniającego prawo Raoult'a, można wyznaczyć z warunku (2.12).

Temperaturę kondensacji mieszaniny par, spełniającej prawo Raoult'a, można wyznaczyć z warunku (2.13).

7.2.3. Równowaga gaz–ciecz

Dla niektórych układów gazowych, znajdujących się powyżej temperatury krytycznej składnika A , obowiązuje prawo Henry’ego (2.14), gdzie: H – stała Henry’ego zależna od temperatury, Pa.

Równanie (2.15) dotyczy najczęściej układów o niskim stężeniu składnika A . Zaniedbując wartość p_A wobec całkowitego ciśnienia P , można w przybliżeniu zapisać równowagę układów podlegających prawu Henry’ego równaniem (2.15), gdzie: $m = HM_{iL}/(PM_{iG})$; M_{iL} – masa molowa inerty ciekłego, kg/kmol; M_{iG} – masa molowa inerty gazowego, kg/kmol.

Zależność stałej Henry’ego od temperatury można zapisać w postaci (2.16), gdzie: q – ciepło rozpuszczenia substancji, J/kmol; R – stała gazowa, J/(kmol·K); C – stała charakterystyczna.

7.2.4. Równowaga ciecz–ciecz

Jeżeli do układu zawierającego dwie ciecze wzajemnie nierozpuszczalne doda się trzecią substancję B , która się w nich rozpuszcza, to stosunek stężenia tej substancji w warstwie lepiej rozpuszczającej y_{mol} do stężenia w drugiej warstwie x_{mol} jest w danej temperaturze wielkością stałą, określoną zależnością (2.17).

Równanie to nosi nazwę prawa podziału (prawa Nernsta) i w pewnym zakresie obowiązuje też dla stężeń wyrażonych przez stosunki masowe i molowe, a także ułamki masowe i koncentracje. Można je zatem zapisać w postaci $m_c = C_y/C_x$, $m_x = Y/X$ itd. Oznaczenie y lub Y dotyczy tu umownie fazy lepiej rozpuszczającej składnik A (jest nią na ogół faza ekstraktowa), a x lub X – fazy gorzej rozpuszczającej (zwykle faza rafinatuwa).

Równanie (2.17) stosuje się ściśle tylko do roztworów rozcieńczonych oraz gdy substancja rozpuszczona nie ulega dysocjacji lub asocjacji.

Prawa wyrażone równaniami (2.1), (2.14) i (2.17) dotyczą także każdego innego składnika mieszaniny wieloskładnikowej, o ile jej składniki nie reagują chemicznie między sobą. Dla układów niestosujących się do podanych równań dane równowagowe bierze się z wykresów lub tabel, ujmujących wyniki doświadczeń.

PRZYKŁAD 2.1

Układ benzen–toluen spełnia w przybliżeniu prawo Raoult’a. Stałe w równaniu Antoine’a (2.5) wynoszą:

| | a | b | c |
|--------|--------|---------|--------|
| benzen | 20,774 | −2777,7 | 220,24 |
| toluen | 20,903 | −3094,4 | 219,38 |

dla temperatury wyrażonej w °C i ciśnienia wyrażonego w Pa. Znaleźć skład mieszaniny ciekłej wrzącej pod ciśnieniem $1,013 \cdot 10^5$ Pa w temperaturze 100°C. Jaki będzie skład pary w równowadze z tą cieczą?

PRZYKŁAD 2.2

Obliczyć temperaturę wrzenia mieszaniny ciekłej złożonej z 25% molowych etanolu, 25% molowych metanolu i 50% molowych wody pod ciśnieniem $1,013 \cdot 10^5$ Pa.

PRZYKŁAD 2.3

Wykorzystując tabelę prężności par z przykładu 2.2, wyznaczyć linię równowagi $y_{\text{mol}} = f(x_{\text{mol}})$ układu metanol–woda metodą graficzną dla ciśnienia $1,013 \cdot 10^5$ Pa i porównać z równaniem Fenskego dla średniej wartości α .

PRZYKŁAD 2.4

Stała Henry’ego dla roztworu wodoru w wodzie wynosi w temperaturze 0°C 5,87 GPa, a w temperaturze 20°C – 6,92 GPa. Ile wynosi stała Henry’ego w temperaturze 30°C?

PRZYKŁAD 2.5

Współczynnik podziału acetonu (B) między wodę i 1,1,2-trójchloroetan wynosi $m_x = 1,65$ dla stężeń wyrażonych w stosunkach masowych. Porównać dane równowagowe doświadczalne podane w tabeli AT-7 z danymi obliczonymi według prawa Nernsta.

PRZYKŁAD 2.6

Obliczyć, przy jakiej zawartości benzenu w jego mieszaninie z toluenem różnica między zawartością benzenu w parze i cieczy wrzącej pod ciśnieniem $1,013 \cdot 10^5$ Pa będzie największa. Należy założyć, że układ benzen–toluen stosuje się do prawa Raoula, a średni współczynnik lotności względnej $\alpha = 2,9$.

PRZYKŁAD 2.7

Układ etanol–woda ($A-B$) tworzy pod ciśnieniem $1,013 \cdot 10^5$ Pa mieszaninę azeotropową o składzie $x_{\text{mol}} = y_{\text{mol}} = 0,8943$, wrzącą w temperaturze 78,17°C. W tej temperaturze prężności par czystych składników wynoszą $P_A = 1,004 \cdot 10^5$ Pa i $P_B = 0,44 \cdot 10^5$ Pa. Znaleźć temperaturę, w której wrze azeotrop pod ciśnieniem $0,5 \cdot 10^5$ Pa oraz skład tego azeotropu. Wykorzystać dane z przykładu 2.2, a prężności pary w temperaturach pośrednich interpolować liniowo.

ZADANIE 2.1

W tablicach znaleziono równanie Antoine'a dla ortoksyleny w postaci

$$\lg P = 7,0 - \frac{1477,5}{214,0 + T}; \quad T [^{\circ}\text{C}], \quad P [\text{mm Hg}]$$

dla temperatury wyrażonej w $^{\circ}\text{C}$ i ciśnienia wyrażonego w mm Hg. Przeliczyć stałe równania dla układu SI (N/m^2 , K) oraz logarytmu naturalnego.

O d p o w i e d ź: $\ln P = 21,01 - \frac{3402,1}{T - 59,0}; \quad T [K], \quad P [\text{Pa}].$

ZADANIE 2.2

Wykorzystując tabele prężności par z przykładu 2.2, znaleźć temperaturę, w której kondensować będzie para zawierająca 30% etanolu, 40% metanolu i 30% wody pod ciśnieniem 10^5 Pa.

O d p o w i e d ź: około $83,5^{\circ}\text{C}$.

ZADANIE 2.3

Znając punkt azeotropowy układu etanol–woda (przykład 2.7), obliczyć metodą van Laara skład cieczy wrzącej i równowagowy skład pary nad roztworem w temperaturze 80°C (dane o prężności par znajdują się w tabeli do przykładu 2.2).

Wskazówka: Zastosować metodę prób i błędów, kontrolując sumę ułamków mольowych.

O d p o w i e d ź: $x_{\text{mol}} = 0,5; y_{\text{mol}} = 0,68$.

ZADANIE 2.4

Butelkę o pojemności $0,33 \text{ dm}^3$ napełniono wodą sodową. W zamkniętej butelce nad wodą sodową znajdował się czysty dwutlenek węgla pod ciśnieniem 120 kPa. Zakładając, że po otwarciu butelki ustalił się stan równowagi w temperaturze 20°C z otaczającym powietrzem o ciśnieniu 100 kPa, zawierającym 0,15% objętościowych CO_2 , obliczyć, ile dwutlenku węgla zdesorbuje się z wody sodowej. Należy przyjąć, że niewielka ilość rozpuszczonego CO_2 nie zmienia znacząco gęstości wody. Stała Henry'ego w temperaturze 20°C jest równa 144 MPa.

O d p o w i e d ź: $0,668 \cdot 10^{-3} \text{ kg CO}_2$.

ZADANIE 2.5

100 cm^3 roztworu alkoholu amyłowego, zawierającego 0,411 g kwasu borowego H_3BO_3 , wytrząsano w rozdzielaczu z 50 cm^3 wody w temperaturze 25°C . Ile gramów kwasu borowego przejdzie do warstwy wodnej po ustaleniu się równowagi, jeżeli założy się, że alkohol jest zupełnie nierozpuszczalny w wodzie, a współczynnik po-

działu H_3BO_3 między wodę i alkohol amyłowy wynosi $m_c = 3,34$ dla stężeń wyrażonych w kmol/m^3 ?

Odpowiedź: 0,257 g H_3BO_3 .

ZADANIE 2.6

W mieszalniku umieszczono 1 kg wody, 1 kg czterochlorku węgla i 4,38 g jodu. Po dokładnym zmieszaniu i rozdzieleniu warstw okazało się, że w warstwie czterochlorkowej stężenie jodu wynosi 0,00428 kg I_2/kg roztworu. Do układu dodano jeszcze 6,1 g jodu i dokładnie zmieszano. Zakładając zupełną nierozpuszczalność CCl_4 i wody oraz przyjmując stosowalność prawa rozdziału dla ułamków masowych, obliczyć, jakie będzie po ustaleniu się równowagi stężenie jodu w każdej warstwie.

Odpowiedź: W warstwie czterochlorkowej 0,01018 kg I_2/kg roztworu, w warstwie wodnej 0,000194 kg I_2/kg roztworu.

7.3. DYFUZJA

7.3.1. Dyfuzja ustalona

Jeśli w płynie dwu- lub wieloskładnikowym występuje gradient stężenia jednego ze składników, zachodzi wówczas samorzutny ruch cząsteczek tego składnika w kierunku malejącego stężenia, zwany dyfuzją.

Gęstość strumienia dyfuzji N_A oznacza liczbę moli składnika A dyfundującą w jednostce czasu przez jednostkową powierzchnię prostopadłą do kierunku ruchu tego składnika.

Wyróżnia się dwa szczególne przypadki dyfuzji składnika A w gazie B między punktami indeksowanymi przez I i II (przy czym stężenie w punkcie I jest większe od stężenia w punkcie II):

- dyfuzję równomolową przeciwkierunkową, której gęstość strumienia można zapisać równaniem Ficka (3.1), które po scałkowaniu przybiera postać (3.2),
- dyfuzję składnika A przez drugi składnik nieruchomy (dyfuzja jednokierunkowa), dla której można zapisać równanie (3.3), które po scałkowaniu przybiera postać (3.4).

W tych równaniach: D_{AB} – współczynnik dyfuzji składnika A przez składnik B , m^2/s ; C_{AG} , C_{BG} – stężenia składników A i B , kmol/m^3 ; z – współrzędna położenia, m ; s – droga dyfuzji, m ; $\Sigma C_G = C_{AG} + C_{BG}$ – sumaryczne stężenie gazu, kmol/m^3 ; $(1 - y_{\text{mol}})_m$ – średnie stężenie składnika B . Średnie stężenie składnika B jest definiowane jako średnia logarytmiczna (wzór (3.5)).

Analogicznie, zastępując y przez x oraz indeks G przez L , można zapisać równania dyfuzji w fazie ciekłej. Stężenie sumaryczne można obliczać następująco:

dla gazu ze wzoru (3.6), zaś dla cieczy ze wzoru (3.7). W tych wzorach: P – ciśnienie całkowite, Pa; R – stała gazowa, J/(kmol·K); T – temperatura, K; ρ – gęstość mieszaniny, kg/m³; M – masa molowa mieszaniny, kg/kmol.

Równania (3.6) i (3.7) są dla gazu równoważne, lecz postać (3.6) jest wygodniejsza w stosowaniu.

Należy zauważyć, że dla gazu ΣC_G jest wielkością stałą wzdłuż drogi dyfuzji, natomiast dla cieczy ΣC_L zależy od stężenia, stąd w dokładnych obliczeniach należy stosować wartości średnie ΣC_L dla początku i końca drogi dyfuzji.

7.3.2. Dyfuzja nieustalona

Dla dyfuzji składnika A nieustalonej w czasie można zapisać równanie różniczkowe (II prawo Ficka) w postaci (3.8), gdzie t – czas, s.

Równanie może być rozwiązane dla poszczególnych przypadków po wprowadzeniu odpowiednich warunków granicznych. Zachodzi tu pełna analogia do równań przewodzenia ciepła, można więc wykorzystać rozwiązania i wykresy dotyczące procesów cieplnych.

Odpowiednie wielkości dla przewodzenia ciepła i masy zestawiono w tabeli.

| | Dyfuzyjny ruch masy | Przewodzenie ciepła |
|---------------------------------------|--|---------------------------------|
| Bezwymiarowe stężenie lub temperatura | $Y = \frac{C_A - C_{A0}}{C_{Ai} - C_{A0}} \quad (3.9)$ | $Y = \frac{T - T_0}{T_i - T_0}$ |
| Bezwymiarowy czas | $\tau = \frac{D_{AB} t}{s^2} \quad (3.10)$ | $\tau = \frac{a t}{s^2}$ |
| Liczba Biota | $Bi = \frac{k_{G(L)} s}{D_{AB}} \quad (3.11)$ | $Bi = \frac{h s}{k}$ |

Rozpatrując np. proces rozpuszczania substancji stałej, znajdującej się na dnie zbiornika z cieczą, dla warstwy cieczy o dużej wysokości („półnieskończony”) można znaleźć rozwiązanie równania (3.8) w postaci (3.12), gdzie:

C_{A0} – stężenie na granicy warstwy cieczy i ciała stałego, tzn. dla $s = 0$ (np. nasycony roztwór substancji na dnie zbiornika), kmol/m³,

erf – funkcja błędu (rys. 3.1).

Wzór ten zachowuje też aktualność dla stężeń wyrażonych w kg/m³.

Jeśli warstwa cieczy ma niewielką wysokość w porównaniu z drogą dyfuzji, stosuje się rozwiązanie jak dla dyfuzji w płycie nieskończonej o grubości równej wysokości warstwy cieczy.

7.3.3. Współczynnik dyfuzji

Wartości współczynników dyfuzji dla układów występujących w przykładach i zadaniach zestawiono w tablicach AT-4 i AT-5.

W przypadku braku danych tablicowych do obliczania współczynnika dyfuzji w gazach zalecane jest równanie Wilkego i Lee (3.13), gdzie:

- M_A, M_B – masy molowe składników A i B , kg/kmol,
- P – ciśnienie całkowite, Pa,
- T – temperatura, K,
- $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$ – stała Lennarda–Jonesa, Å,
- Ω – funkcja wyznaczona na podstawie argumentu $T \cdot k/\epsilon$, obliczonego według (3.14),
- k – stała Boltzmana,
- ϵ – stała sił, J.

Wartości ϵ/k oraz σ dla kilku substancji zestawiono w tabeli 3.1. Funkcja $\Omega = f(T \cdot k/\epsilon)$ podana jest w formie wykresu na rysunku 3.2.

Tabela 3.1

| Składnik | ϵ/k [K] | σ [Å] |
|------------------|------------------|--------------|
| Powietrze | 97 | 3,617 |
| Dwutlenek węgla | 190 | 3,996 |
| Dwutlenek siarki | 252 | 4,290 |
| Azot | 91,5 | 3,681 |
| Wodór | 33,3 | 2,968 |
| Tlen | 113 | 3,433 |
| Chlor | 357 | 4,115 |
| Jod | 550 | 4,982 |
| Etanol | 391 | 4,455 |
| Metanol | 507 | 3,585 |
| Woda | 356 | 2,649 |
| Benzen | 440 | 5,270 |
| Metan | 136,5 | 3,822 |

Wartości ϵ/k i σ dla wielu substancji można obliczać z równań empirycznych (3.15) i (3.16), w których:

- T_{cr} – temperatura krytyczna, K,
- v_{cr} – objętość krytyczna, cm^3/mol .

Współczynnik dyfuzji w cieczach można obliczać z zależności Wilkego i Changa (3.17), gdzie:

- μ_L – współczynnik lepkości, $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$,
- v_A – objętość molowa składnika A w stanie wrzenia pod ciśnieniem 0,1013 MPa, m^3/kmol ,

$\chi = 1$ dla cieczy niezasocjowanych (np. benzen, heptan, eter etylowy),
 $= 1,9$ dla metanolu,
 $= 1,5$ dla etanolu,
 $= 2,6$ dla wody.

Przeliczenie współczynnika dyfuzji w gazie dla innego ciśnienia i temperatury można wykonać według proporcjonalności (3.18). Przy nieznaczących różnicach temperatur można nie uwzględniać w wyrażeniu (3.18) zmian wartości Ω .

Zależność współczynnika dyfuzji w cieczy od temperatury wynika z proporcjonalności (3.19).

Współczynnik dyfuzji składnika A przez mieszaninę gazów inertnych, złożoną ze składników B, C, \dots, n , oblicza się ze wzoru Wilkego (3.20).

PRZYKŁAD 3.1

Przez dolną część otwartej pionowej rury o średnicy $d = 0,1$ m i wysokości $h = 0,5$ m (rys. 3.3) przepływa z niewielką prędkością stężony kwas siarkowy. Powietrze w otoczeniu o temperaturze $T = 20^\circ\text{C}$ ma wilgotność bezwzględną $Y_1 = 0,01$ kg wilgoci/kg suchego powietrza. Ciśnienie całkowite wynosi $P = 0,1$ MPa. Zakładając, że transport masy odbywa się wyłącznie przez dyfuzję, obliczyć, ile wody pochłania kwas siarkowy w ciągu godziny. Jaka jest wilgotność powietrza w połowie rury? Wyznaczyć profil stężeń.

PRZYKŁAD 3.2

Zbiornik gazowy z pływającym dzwonem (rys. 3.4) zawiera czysty amoniak pod ciśnieniem $P = 1,03 \cdot 10^5$ Pa. Cieczą stanowiącą zamknięcie hydrauliczne jest woda. Szerokość szczeliny zamknięcia wewnątrz i na zewnątrz dzwonu wynosi $a = 50$ mm. Średnica dzwonu jest równa $\Phi = 1,5$ m, przy czym grubość jego ścianek można zaniedbać. Wysokość słupa cieczy $h_2 = 1,5$ m, odległość $h_0 = 50$ mm, a ciśnienie atmosferyczne wynosi $P_b = 10^5$ Pa. Obliczyć straty amoniaku wynikłe z dyfuzji przez wodę w temperaturze 20°C , zakładając, że wskutek ruchu powietrza zewnętrznego amoniak jest natychmiast odbierany z powierzchni wody.

PRZYKŁAD 3.3

W wysokim szklanym cylindrze umieszczono na dnie warstwę kryształów CuSO_4 , po czym ostrożnie napełniono cylinder wodą, zamknięto szczelnie i pozostawiono w spokoju w temperaturze 20°C . Przyjmując, że transport soli odbywa się wyłącznie w wyniku dyfuzji, a nasycony roztwór siarczanu miedzi w temperaturze 20°C ma stężenie $c_0 = 230$ kg/m³, znaleźć stężenie w odległości 0,1 m od kryształów po upływie 100 dni. Obliczyć też, po jakim czasie stężenie w tym miejscu osiągnie wartość 50% stężenia roztworu nasyconego.

PRZYKŁAD 3.4

Niewielką ilość ceramicznych porowatych cylindrów o średnicy 4 mm i wysokości 5 mm, nasączonych wodnym roztworem kwasu octowego o stężeniu 100 kg/m^3 , wrzucono do dużego zbiornika z wodą o temperaturze 20°C i intensywnie mieszano zawartość. Przyjmując, że stężenie kwasu na powierzchni cylindrów wynosi w każdej chwili $c_2 = 0$, obliczyć, po jakim czasie stężenie kwasu w środku geometrycznym cylindrów spadnie do 10 kg/m^3 , jeśli współczynnik dyfuzji w materiale porowatym przyjmie się 10-krotnie mniejszy niż dla swobodnej dyfuzji w cieczy.

PRZYKŁAD 3.5

Obliczyć współczynnik dyfuzji pary wodnej w powietrzu w temperaturze 0°C pod ciśnieniem $0,1 \text{ MPa}$ na podstawie równania Wilkego–Lee i porównać go z wartością z tabeli AT-4.

PRZYKŁAD 3.6

Współczynnik dyfuzji pary A w gazie B mierzy się w tzw. rurce Stefana (rys. 3.7). Jest to wąska cylindryczna probówka otwarta na jednym końcu, napełniona cieczą A i termostatowana. Składnik B (gaz) przepływa nad otwartym końcem rurki z niewielką prędkością. Para składnika A dyfunduje z wnętrza ku otwartemu końcowi. W trakcie procesu mierzony jest spadek poziomu cieczy w czasie. Planuje się wyznaczenie tą metodą współczynnika dyfuzji benzenu w azocie w temperaturze 27°C . W tej temperaturze prężność pary benzenu wynosi $13,34 \text{ kPa}$. Pomiar ma trwać 24 godziny przy ciśnieniu otoczenia $P = 0,1 \text{ MPa}$. Gęstość benzenu wynosi $\rho_A = 827,2 \text{ kg/m}^3$. O ile obniży się poziom benzenu, jeżeli rurka na początku była całkowicie napełniona?

ZADANIE 3.1

Wąska probówka była napełniona acetonem tak, że odległość od powierzchni cieczy do wylotu wynosiła 11 mm . Temperatura otaczającego powietrza wynosiła 20°C , przy czym wewnątrz probówki było ono praktycznie nieruchome, a nad wylotem przedmuchiwane z niewielką prędkością. W czasie 5 godzin powierzchnia acetonu obniżyła się o $9,5 \text{ mm}$. Ciśnienie barometryczne wynosiło 10^5 Pa . Ciśnienie nasyconej pary acetonu w temperaturze 20°C wynosi 2400 Pa . Gęstość acetonu jest równa 810 kg/m^3 . Obliczyć współczynnik dyfuzji acetonu w powietrzu.

O d p o w i e d ź: $D_{AB} = 1,033 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

ZADANIE 3.2

Obliczyć współczynnik dyfuzji CO_2 w wodzie w temperaturze 20°C z równania Wilkego–Changa i porównać z wartością tablicową, jeśli objętość molowa CO_2 w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem $0,1013 \text{ MPa}$ wynosi $0,034 \text{ m}^3/\text{kmol}$.

O d p o w i e d ź: $D_{AB} = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

ZADANIE 3.3

Tlen (A) dyfunduje przez nieruchomą warstwę tlenku węgla (B) w sposób stacjonarny. Całkowite ciśnienie układu wynosi 0,1 MPa, a temperatura 0°C. Ciśnienie cząstkowe tlenu w dwóch płaszczyznach odległych od siebie o 0,2 cm wynosi 100 i 50 mm Hg. Obliczyć gęstość strumienia dyfuzji tlenu w kmol/(m²s).

Odpowiedź: $N_A = 3,018 \cdot 10^{-5}$ kmol/(m²s).

ZADANIE 3.4

Obliczyć gęstość strumienia dyfuzji tlenu (A) jak w zadaniu 3.3, jeśli gazem inertywnym (B) jest mieszanina metanu i wodoru w stosunkach objętościowych 2:1.

Wskazówka: W równaniu (3.20) należy wyeliminować $y_{\text{mol}A}$ i skorzystać z danej o stosunku objętości metanu do wodoru.

Odpowiedź: $N_A = 3,98 \cdot 10^{-5}$ kmol/(m²s).

ZADANIE 3.5.

Znaleźć stężenie CuSO₄ po upływie 100 dni w odległości 0,1 m od warstwy kryształów jak w przykładzie 3.3, wiedząc, że wysokość warstwy cieczy wynosi:

- 0,5 m,
- 0,15 m.

Wskazówka: Wykorzystać rysunek 3.6.

Odpowiedź: a) 32,40 kg/m³, b) 33,16 kg/m³.

7.4. WNIKANIE I PRZENIKANIE MASY

7.4.1. Teoria dwóch warstw granicznych Lewisa–Whitmana

Procesy przenoszenia masy polegają na transporcie składnika z głębi jednej fazy (np. gazowej) do drugiej (np. ciekłej) przez powierzchnię międzyfazową. Stwierdzono, że opór przenoszenia przez powierzchnię międzyfazową jest znikomy. Przyjmuje się zatem, że na granicy faz stężenia substancji są w równowadze. Na rysunku 4.1 przedstawiono uproszczony rozkład stężeń dla przypadku transportu składnika A z fazy gazowej do ciekłej. Teoria warstw granicznych zakłada, że stężenia przenieszonego składnika w głębi faz są wyrównywane na skutek ruchów konwekcyjnych, a przenoszenie masy odbywa się wyłącznie w wyniku ustalonej dyfuzji cząsteczkowej przez laminarną warstwę graniczną, do której formalnie stosują się równania (3.2) i (3.4).

Najczęściej zamiast stosunku współczynnika dyfuzji do grubości warstwy w równaniach (3.2) i (3.4) wprowadza się współczynniki wnikania masy, określone wzorem (4.1) dla fazy gazowej oraz wzorem (4.2) dla fazy ciekłej, gdzie:

$D_{A\text{-gaz}}, D_{A\text{-ciecz}}$ – współczynniki dyfuzji składnika A w gazie i w cieczy, m^2/s ,
 s_G, s_L – grubości hipotetycznych warstw granicznych, m .

7.4.2. Model penetracyjny Higbiego

Modele wynikające z teorii penetracji zakładają, że wiry konwekcyjne występujące w głębi płynu nie są tłumione w pobliżu granicy faz, lecz dochodzą do jej powierzchni, powodując ciągłe jej odnawianie. Według tych modeli nie istnieją laminarne warstwy graniczne. Model Higbiego przyjmuje, że po upływie czasu t każdy element powierzchni międzyfazowej zostaje odnowiony, a wynikające stąd współczynniki wnikania masy można obliczyć z zależności (4.3) i (4.4).

Czas odnawiania t w przypadku ruchu pęcherzyków (barboż) lub kropeł w płynie zwartym jest równy czasowi, w którym pęcherzyk (kropla) przebędzie drogę równą swojej średnicy. W kolumnach, w których po ściankach sływa grawitacyjnie warstwa cieczy (aparaty o ściankach zraszanych), t oznacza czas przebywania elementu cieczy w kolumnie.

7.4.3. Równania wnikania masy

Dla przypadku, gdy składnik A przechodzi z fazy gazowej do ciekłej, można – w myśl teorii warstw granicznych – zapisać równanie na strumień masy przenoszonej dla dyfuzji równomolowej przeciwkierunkowej (por. równanie (3.1)) w fazie gazowej w postaci (4.5), zaś w fazie ciekłej – w postaci (4.6).

Dla dyfuzji składnika A przez nieruchomy składnik B (por. równanie (3.3)) w fazie gazowej równanie ma postać (4.7), zaś w fazie ciekłej – postać (4.8), gdzie stężenie C_{BGm} jest określone wzorem (4.9) (analogicznie dla fazy ciekłej). W równaniach tych k_G i k_L mają wymiar

$$\left[\frac{\text{kmol } A}{\text{m}^2 \text{s}} \frac{\text{kmol } A}{\text{m}^3} \right] = \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

i oznaczają ilość kilomoli składnika A przeniesionego przez m^2 powierzchni międzyfazowej w ciągu sekundy przy jednostkowej różnicy stężeń. Indeks Σ odnosi się do stężeń na granicy faz (rys. 4.1), a stężenia bez tego indeksu odnoszą się do stanu w głębi fazy. Stężenia ΣC_G i ΣC_L są zdefiniowane wzorami (3.6) i (3.7).

Ilość masy przenoszonej w jednostce czasu można zapisać równaniem (4.10), gdzie:

M_A – masa molowa składnika A , kg/kmol ,
 A – pole powierzchni międzyfazowej, m^2 .

7.4.4. Siła napędowa wnikania masy

Różnica stężeń, pod wpływem której następuje ruch masy, nazywa się siłą napędową wnikania masy. Można ją wyrazić w różnych stężeniach, np. w fazie gazowej obowiązuje postać (4.11), gdzie:

R – stała gazowa, $J/(kmol \cdot K)$,

T – temperatura, K ,

i analogicznie w fazie ciekłej (z wyjątkiem siły napędowej Δp).

Zwykle wyrażenia stojące przed różnicą stężeń łączą się ze współczynnikami k_G i k_L , tworząc współczynniki wnikania masy, oznaczone odpowiednimi indeksami, spełniające równania (4.12) i (4.13). Przeliczenie współczynników jest zestawione w tabeli 4.1.

Wartości z indeksem m są obliczane jako średnia logarytmiczna wyrażeń dla wartości stężeń w głębi fazy i na powierzchni międzyfazowej. W przykładach i zadaniach w celu uproszczenia zapisu stosowane będzie skrócone oznaczenie wymiaru,

np. dla k_y zamiast $\left[\frac{kmol A}{m^2 s \ kg A/kg B} \right]$ także $\left[\frac{kmol A}{m^2 s [Y]} \right]$ i podobnie dla innych współczynników.

7.4.5. Współczynnik przenikania masy

Jeśli zachowane są stałe warunki hydrodynamiczne wzdłuż drogi przepływu faz (co oznacza także na tyle niewielkie stężenia składnika A , że zmiany strumieni wynikające z ruchu masy są nieznaczne), można przyjąć, iż współczynniki wnikania masy k_G i k_L są stałe. Jeśli dodatkowo linia równowagi może być przybliżona prostą, wprowadza się pojęcie współczynnika przenikania masy, odniesionego do stężeń fazy gazowej (wzór (4.14)) oraz odniesionego do stężeń fazy ciekłej (wzór (4.15)), gdzie współczynnik m jest tangensem kąta nachylenia linii równowagowej (dla układu $Y-X$ współczynnik jest równy wartości m w równaniu (2.15)).

Na rysunku 4.2 przedstawiono interpretację rozkładu stężeń, gdy kontaktujące się fazy mają stężenia X, Y (punkt A), przy czym $Y > Y^*$. Stężenie na powierzchni międzyfazowej wynika z zależności (4.16). Współczynniki przenikania masy z równań (4.14) i (4.15) spełniają zależności (4.17).

W obliczeniach procesów przenoszenia masy zalecane jest stosowanie współczynników i stężeń dotyczących tej fazy, dla której opór dyfuzyjny jest większy. Opór ten jest wyrażony przez składniki w mianownikach wyrażeń (4.14) i (4.15), a więc np. $1/k_y$ oraz m/k_x .

Współczynniki przenikania masy oblicza się także dla siły napędowej, wyrażonej w innych stężeniach, np. na podstawie współczynników wnikania $k_{y,mol}$, $k_{x,mol}$ lub $k_{y,mol}^*$, $k_{x,mol}^*$. Przeliczenia wykonuje się wówczas analogicznie jak dla wnikania masy (tab. 4.1), a m oznacza wówczas nachylenie linii równowagowej w danym układzie stężeń.

Gdy linia równowagi nie jest prosta, można podzielić ją na kilka przedziałów (najczęściej równych), dla których zakłada się prostoliniowy przebieg. Każdy przedział charakteryzowany jest innym nachyleniem m . Następnie dla każdego przedziału oblicza się oddzielnie współczynnik przenikania masy.

Siła napędowa przenikania masy może być obliczana ze wzorów (4.11), przy czym zamiast stężenia na granicy faz (z indeksem z) występuje tu stężenie równowagowe w stosunku do stężenia w głębi drugiej fazy, np. wzór (4.18), gdzie $Y^* = mX$.

7.4.6. Liczba jednostek i wysokość jednostkowa wnikania i przenikania masy

Jeśli obliczenia ruchu masy dotyczą pewnej drogi przepływu faz pomiędzy punktami 1 i 2, to niezbędną powierzchnię A kontaktu faz można obliczyć przez scałkowanie równań bilansujących ilość przenoszonych masy. Biorąc przykładowo przypadek przechodzenia składnika z fazy gazowej do ciekłej przez nieruchomy inert (absorpcja), można zapisać dla przeciwnapędowego przepływu faz zależność (4.19), gdzie: G_i, L_i – masowe natężenie przepływu inerty gazowego i ciekłego, kg/s.

Scałkowanie tych równań daje: przy użyciu stężeń fazy gazowej – zależność (4.20), zaś przy użyciu stężeń fazy ciekłej – wzór (4.21).

Dla przepływu przez kolumnę z wypełnieniem można zapisać zależność (4.22), gdzie:

S – pole powierzchni przekroju poprzecznego kolumny, m^2 ,

h – wysokość warstwy wypełnienia, m ,

a – powierzchnia właściwa wypełnienia, m^2/m^3 ,

φ – współczynnik wykorzystania powierzchni wypełnienia.

Dla niewielkich stężeń można uznać, że współczynniki k_x i k_y są stałe wzdłuż drogi przepływu faz i mogą być wyprowadzone przed całkę. Obowiązują wówczas zależności (4.23) oraz (4.24). Wielkość przed całką nazywa się wysokością jednostkową wnikania masy i jest ona określona wzorami (4.25) i (4.26). Całka nazywa się liczbą jednostek wnikania masy i jest określona wzorami (4.27) i (4.28).

Całkowanie równań (4.23), (4.24), (4.27) i (4.28) przeprowadza się zwykle numerycznie lub graficznie, wyznaczając dla kilku stężeń wzdłuż drogi przepływu odpowiadające im stężenia na powierzchni międzyfazowej.

Dla dużych stężeń współczynniki wnikania masy są zmienne z powodu zmian: masowego natężenia przepływu faz, gęstości molowej mieszaniny ΣC oraz stężeń Y i Y_e wzdłuż drogi przepływu (tab. 4.1), i wówczas muszą one pozostać pod znakiem całki.

Współczynniki wnikania masy, pomnożone przez powierzchnię kontaktu faz w jednostce objętości wypełnienia $k_y a \varphi_e$ oraz $k_x a \varphi_e$, mające wymiar

$$\left[\frac{\text{kmol } A}{\text{m}^3 \text{s kg } A/\text{kg } B} \right]$$

noszą nazwę objętościowych współczynników wnikania masy.

Zamiast wyznaczania stężeń na granicy rozdziału faz (równanie (4.16)) można posłużyć się współczynnikiem przenikania masy, otrzymując wysokości jednostkowe przenikania masy, określone wzorami (4.29) i (4.30), oraz liczby jednostek przenikania masy, określone wzorami (4.31) i (4.32), gdzie X^* , Y^* oznaczają stężenia równowagowe w stosunku do Y i X . Obowiązują tu zależności (4.33) i (4.34).

Dla dużych stężeń (zmiennie współczynniki wnikania) lub dla krzywoliniowej równowagi (zmienny współczynnik m w równaniach (4.14) i (4.15)) współczynnik przenikania masy musi być włączony pod całkę, analogicznie do równań (4.20) i (4.21).

Związki między wysokościami jednostkowymi wnikania i przenikania masy można zapisać w postaci (4.35) i (4.36), gdzie: D , A – współczynniki desorpcji i absorpcji (równania (5.2) i (5.7)).

7.4.7. Średnia siła napędowa

W celu uniknięcia numerycznego lub graficznego całkowania, w przypadku gdy w zakresie drogi przepływu pomiędzy punktami 1 i 2 linie równowagową i operacyjną można uważać za proste, wykonuje się przekształcenie (4.37), gdzie

$$\Delta Y_m = (Y - Y^*)_m = \frac{(Y_1 - Y_1^*) - (Y_2 - Y_2^*)}{\ln \frac{Y_1 - Y_1^*}{Y_2 - Y_2^*}}$$

jest średnią siłą napędową.

Ponieważ słuszna jest równość (4.38), ilość przenoszonej masy wynika ze wzoru (4.39), gdzie $A = a\varphi Sh$ jest powierzchnią kontaktu międzyfazowego. Zależność (4.39) nosi nawet równania przenikania masy.

7.4.8. Obliczanie współczynników wnikania masy

Współczynniki wnikania masy, podobnie jak współczynniki wnikania ciepła, dla wielu przypadków należy obliczać z zależności empirycznych w postaci funkcji liczb bezwymiarowych (modułów podobieństwa) (4.40), gdzie Sh_G i Sh_L – liczby Sherwooda, zaś Sc_G i Sc_L – liczby Schmidta. W definicjach tych liczb:

L – charakterystyczny wymiar liniowy, m,

μ_G, μ_L – współczynnik lepkości, kg/(m·s),

ρ_G, ρ_L – gęstość, kg/m³.

Poniżej podano niektóre równania korelacyjne używane w przykładach. Bogaty przegląd równań korelacyjnych można znaleźć w literaturze⁴.

Zależności empiryczne do obliczania współczynników wnikania masy

| Faza gazowa | | Warunki | L | |
|--------------------------------|--|--|--|--------|
| Przepływ burzliwy gazu w rurze | $Sh_G = 0,023 Re_G^{0,83} Sc_G^{0,44}$ | $2000 < Re_G < 35\ 000$ | średnica rury | (4.41) |
| Przepływ przez wypełnienie | $Sh_G = 0,11 Re_G^{0,8} Sc_G^{0,33}$ | | d_w dla Sh $1/a$ dla Re | (4.42) |
| Faza ciekła | | | | |
| Spływ po ścianie pionowej | $Sh_L = 0,725 Re_z^{0,66} Sc_L^{0,5} \left(\frac{\vartheta_z}{h}\right)^{0,5}$ | $Re_z^{0,66} Sc_L^{0,5} \left(\frac{\vartheta_z}{h}\right)^{0,5} > 5,17$ | ϑ_z dla Sh $Re_z = \frac{4\Gamma}{\mu_L}$ | (4.43) |
| Spływ po wypełnieniu | $Sh_L = 0,015 Re_L^{0,66} Sc_L^{0,33}$ | $u_L \rho_L > 3000 \text{ kg/(m}^2\text{h)}$ | ϑ_z dla Sh $1/a$ dla Re | (4.44) |

gdzie:

a – powierzchnia właściwa wypełnienia, m²/m³,

d_w – średnica elementu wypełnienia, m,

$$\vartheta_z = \left(\frac{\mu_L^2}{\rho_L^2 g} \right)^{1/3}.$$

7.4.9. Szczególne przypadki przepływu faz

Zależnie od charakteru przepływu w aparacie oblicza się siłę napędową, uwzględniając stopień przemieszania (dyspersji wzdłużnej) faz, charakteryzowany liczbą Pecleta. Wyróżnić można szczególne przypadki:

a) całkowite przemieszanie faz $Pe_X = Pe_Y = 0$,

b) przepływ tłokowy jednej fazy i całkowite przemieszanie drugiej, np. $Pe_X = 0$,
 $Pe_Y \rightarrow \infty$,

c) przepływ tłokowy obu faz $Pe_X \rightarrow \infty$, $Pe_Y \rightarrow \infty$.

⁴ T. Hobler, *Dyfuzyjny ruch masy i absorbercy*, WNT, Warszawa 1976.

Rozkład stężeń w powyższych przypadkach pokazano na wykresach dla przeciwwprądowego przepływu faz (rys. 4.3–4.6). W kolumnach z wypełnieniem przyjmuje się na ogół przepływ tłokowy faz.

PRZYKŁAD 4.1

Do pewnego aparatu absorpcyjnego, w którym powierzchnia kontaktu faz wynosi $A = 0,4496 \text{ m}^2$, dopływa $G_i = 54 \text{ kg/h}$ powietrza, zawierającego amoniak o stężeniu $Y_{in} = 0,0695$, oraz woda zawierająca amoniak o stężeniu $X_{in} = 0,03475$. Stężenia amoniaku w wyływających strumieniach są odpowiednio równe $Y_{out} = 0,06275$ oraz $X_{out} = 0,03875$. Na krzywej równowagi znaleziono stężenia równowagowe $X_{in}^* = 0,0430$, $X_{out}^* = 0,04075$, $Y_{out}^* = 0,0566$ i $Y_{in}^* = 0,0466$. Znaleźć średnie siły napędowe w obu fazach oraz liczbę jednostek przenikania masy odniesioną do gazu, biorąc pod uwagę:

- przepływ przeciwwprądowy (tłokowy) faz,
- idealne przemieszanie obu faz,
- idealne mieszanie cieczy i przepływ tłokowy gazu,
- idealne mieszanie gazu i przepływ tłokowy cieczy,
- przepływ współprądowy (tłokowy) faz.

PRZYKŁAD 4.2

Obliczyć, ile kilogramów CO_2 w ciągu godziny może ulec absorpcji w wodzie z mieszaniny z powietrzem w kolumnie wypełnionej pierścieniami Raschiga $25 \times 25 \times 4$ o powierzchni kontaktu międzyfazowego $A = 4000 \text{ m}^2$. Średnia napędowa różnica ciśnień cząstkowych CO_2 w gazie $\Delta p_m = 1,47 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Obliczone z równań kryterialnych liczby Sherwooda wynoszą $Sh_G = 8,27$ i $Sh_L = 657,6$, przy czym wymiarem liniowym w obu liczbach jest średnica pierścienia. W temperaturze procesu 25°C stała Henry'ego jest równa $1,653 \cdot 10^8 \text{ Pa}$. Masę molową i gęstość mieszaniny ciekłej można przyjąć jak dla czystej wody. Ciśnienie procesu wynosi $0,1 \text{ MPa}$.

PRZYKŁAD 4.3

Dla procesu absorpcji amoniaku wodą w kolumnie o średnicy $\Phi = 2 \text{ m}$, wypełnionej układanymi pierścieniami Raschiga o wymiarach $50 \times 50 \times 4,4 \text{ mm}$ ($a = 141 \text{ m}^2/\text{m}^3$), natężenie przepływu gazu wynosiło średnio $G = 4,79 \text{ kg/s}$, a cieczy $L = 7,41 \text{ kg/s}$. W kolumnie panowało średnie ciśnienie $P = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ i temperatura 20°C . W rozpatrywanym zakresie stężeń linię równowagi amoniak–woda można przybliżyć równaniem $p = 1,333 \cdot 10^5 \cdot x_{\text{mol}}$ [Pa], a właściwości fizyczne gazu i cieczy przyjąć jak dla powietrza i wody. Znaleźć, jaki udział w całkowitym oporze dyfuzyjnym ma opór fazy gazowej.

PRZYKŁAD 4.4

W aparacie laboratoryjnym zachodzi ciągły proces ruchu masy składnika A z dwuskładnikowej fazy ciekłej do dwuskładnikowej fazy gazowej. Z równań kryterialnych obliczono współczynniki wnikania masy $k_G = 2,36$ m/s i $k_L = 5,5 \cdot 10^{-3}$ m/s. Stężenie składnika A w fazie ciekłej wynosi 40% mol, a w fazie gazowej 32% mol. Równowagę w warunkach prowadzenia procesu przedstawia równanie

$$y_{\text{mol}}^* = 2,2 \cdot x_{\text{mol}}$$

Właściwości składników przedstawiono w tabeli.

| Składnik | A | B |
|----------------------------|-------------|-----|
| Masa molowa, kg/kmol | 45 | 18 |
| Gęstość, kg/m ³ | 790 (ciecz) | 992 |

Uznając siłę napędową procesu za stałą, obliczyć współczynniki wnikania masy $k_{y_{\text{mol}}}$ i $k_{x_{\text{mol}}}$ dla przypadku:

- dyfuzji równomolowej przeciwkierunkowej,
- dyfuzji jednokierunkowej.

Proces zachodzi pod ciśnieniem 101,3 kPa w temperaturze 40°C.

PRZYKŁAD 4.5

Woda zawierająca aceton jest kontaktowana z czystym powietrzem w niewielkiej, termostатовanej kolumnie ze ściankami zwilżanymi spływającą grawitacyjnie warstwą cieczy (rys. 4.13). Przepływający gaz jest w obrębie kolumny dokładnie mieszany. Wysokość kolumny wynosi $h = 0,1$ m, a jej średnica wewnętrzna $d_w = 0,01$ m. Czyste powietrze nasycone parą wodną wpływa do kolumny z natężeniem przepływu $\dot{V} = 8,0 \cdot 10^{-7}$ m³/s. Roztwór o gęstości $\rho_L = 992$ kg/m³ i współczynnika lepkości $0,88 \cdot 10^{-3}$ kg/(m·s), zawierający na wlocie 2% molowe acetonu, spływa po ściankach kolumny w ilości $L = 20,66$ kg/h. Temperatura procesu wynosi 25°C, a ciśnienie $P = 10^5$ Pa. Równowagę gaz–ciecz można opisać równaniem

$$y_{\text{mol}}^* = 4,2 \cdot x_{\text{mol}}$$

Wykorzystując model Higbiego, znaleźć ułamek molowy acetonu w gazie odlotowym.

PRZYKŁAD 4.6

Woda o temperaturze 20°C rozpylana jest na krople o średnicy 2,5 mm w zbiorniku zawierającym czysty tlen, gdzie opadają one z prędkością 6,4 m/s, przebywając drogę 3,2 m. Stężenie tlenu w wodzie przed dyszą rozpylającą wynosi

10^{-5} kmol O_2 /kmol roztworu. Ciśnienie tlenu w zbiorniku jest równe 10^5 Pa, a stała Henry'ego dla układu tlen-woda w temperaturze 20°C wynosi $4,01 \cdot 10^9$ Pa. Obliczyć stężenie tlenu w wodzie po przejściu kropli przez warstwę tlenu, stosując model Higbiego.

PRZYKŁAD 4.7

Benzen zawierający 2% molowe kwasu octowego jest zdyspergowany w wodnym roztworze kwasu octowego o stężeniu 2% molowe. Powstałe krople o przeciętnej średnicy 4 mm unoszą się z prędkością 0,1 m/s ku górze. W temperaturze prowadzenia doświadczenia, tj. 20°C , z 2% roztworem kwasu octowego w benzenie jest w równowadze 22% roztwór kwasu octowego w wodzie (udziały molowe). Gęstość benzenu wynosi 879 kg/m^3 . Obliczyć strumień przenoszonej masy, wykorzystując model Higbiego.

PRZYKŁAD 4.8

Benzen jest zdyspergowany w fazie wodnej podobnie jak w przykładzie 4.7. Równowagę dla małych stężeń kwasu octowego można zapisać równaniem $x_{\text{molc}} = 9,3 x_{\text{mol d}}$ (gdzie c dotyczy fazy zwartej, a d – rozproszonej). Obliczyć, jak długo powinna się unosić pojedyncza kropla benzenu w roztworze wodnym, aby stężenie kwasu octowego w niej zmalało z 1% molowego do 0,5% molowego. Współczynniki wnikania masy przyjmując z przykładu 4.7.

PRZYKŁAD 4.9

Podczas badań absorpcji amoniaku z powietrza wodą w kolumnie z wypełnieniem otrzymano dla prędkości masowej gazu $g_G = 2440 \text{ kg/(m}^2\text{h)}$ następujące dane dotyczące zależności pomiędzy wysokością jednostki przenikania masy h_{0G} a gęstością zraszania cieczą (prędkością masową) g_L :

| g_L [kg/(m ² h)] | h_{0G} [m] |
|-------------------------------|--------------|
| 9906 | 0,65 |
| 14640 | 0,49 |
| 24400 | 0,37 |
| 37088 | 0,30 |
| 48800 | 0,27 |

Proces prowadzono w temperaturze 25°C pod ciśnieniem 0,1 MPa. W tych warunkach dla stosowanego zakresu niewielkich stężeń linię równowagi można przybliżyć prostą

$$Y_{\text{mol}}^* = 1,154 X_{\text{mol}}$$

Znaleźć wysokości jednostkowe wnikania masy h_G i h_L oraz objętościowy współczynnik wnikania masy $k_y a$.

PRZYKŁAD 4.10

Kolumna o średnicy $\Phi = 1$ m jest wypełniona pierścieniami Raschiga o wymiarach $16 \times 16 \times 2$. Parametry złoża utworzonego z takich pierścieni są następujące: powierzchnia właściwa $a = 300 \text{ m}^2/\text{m}^3$, porowatość $\varepsilon = 0,73$. W kolumnie zachodzi absorpcja dwutlenku siarki z mieszaniny powietrznej o zawartości 15% objętościowych SO_2 pod ciśnieniem $P = 0,1013 \text{ MPa}$ w stałej temperaturze 20°C . Stężenie SO_2 w gazie wylotowym wynosi 0,5% objętościowych. Do kolumny dopływa $\dot{V} = 0,1276 \text{ m}^3/\text{s}$ gazu i przeciwprądowo do niego woda w ilości $4,165 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$. Współczynnik lepkości SO_2 w warunkach procesu wynosi $1,254 \cdot 10^{-5} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$. Obliczyć współczynniki wnिकania masy k_G i k_L .

ZADANIE 4.1

Obliczyć, ile wyniosą współczynniki wnिकania masy obliczone w przykładzie 4.2, przy uwzględnieniu ścisłych zależności według tabeli 4.1, jeżeli stężenia są równe:

- a) $Y_1 = 0,1$; $Y_2 = 0,01$; $X_1 = 6,28 \cdot 10^{-5}$; $X_2 = 4,73 \cdot 10^{-6}$,
 b) $Y_1 = 0,01$; $Y_2 = 0,001$; $X_1 = 4,73 \cdot 10^{-6}$; $X_2 = 3,691 \cdot 10^{-7}$.

Ciśnienie całkowite gazu wynosi $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, pozostałe dane jak w przykładzie 4.2. Przy obliczeniach średnich stężeń inertów można stosować średnią arytmetyczną stężeń w skrajnych przekrojach i stężeń równowagowych.

O d p o w i e d ź:

- a) $k_p = 2,185 \cdot 10^{-9} \text{ kmol CO}_2/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, $k_{x\text{mol}} = 0,00296 \text{ kmol CO}_2/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot [x_{\text{mol}}])$;
 b) $k_p = 2,129 \cdot 10^{-9} \text{ kmol CO}_2/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, $k_{x\text{mol}} = 0,00296 \text{ kmol CO}_2/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot [x_{\text{mol}}])$.

ZADANIE 4.2

Porównać współczynnik wnिकania masy $k_{x\text{mol}}$ otrzymany w przykładzie 4.5 z wartością obliczoną na podstawie równania (4.43).

O d p o w i e d ź: $k_{x\text{mol}} = 0,005802 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot [x_{\text{mol}}])$.

ZADANIE 4.3

W laboratoryjnej kolumnie rektyfikacyjnej o średnicy 100 mm, wypełnionej w górnej części do wysokości 0,8 m pierścieniami o powierzchni właściwej $210 \text{ m}^2/\text{m}^3$, skład cieczy na półce zasilanej wynosi 53% mol acetonu i 47% mol benzenu, a pary – 60% mol acetonu i 40% mol benzenu. Destylat zawiera 96% mol acetonu. Natężenie przepływu pary w górnej części kolumny wynosi $2 \cdot 10^{-5} \text{ kmol/s}$. Znaleźć współczynniki przenikania masy $K_{y\text{mol}}$ i $K_{x\text{mol}}$ dla górnej części kolumny. Proces prowadzony jest pod ciśnieniem 101,3 kPa.

Wskazówka: Można zastosować pojęcie średniej siły napędowej, gdyż linia równowagi w rozważanym zakresie stężeń jest praktycznie prosta.

O d p o w i e d ź: $K_{y\text{mol}} = 1,47 \cdot 10^{-4} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot [y_{\text{mol}}])$;
 $K_{x\text{mol}} = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot [y_{\text{mol}}])$.

ZADANIE 4.4

W kolumnie o średnicy wewnętrznej 4,28 m, wypełnionej pierścieniami o wymiarach $50 \times 50 \times 4,4$ mm i powierzchni właściwej $95 \text{ m}^2/\text{m}^3$ na wysokość 5,5 m, osuszano gaz o zawartości wilgoci $Y_1 = 0,010$, dopływający do kolumny w ilości 2,0 kg/s. Czynnikiem suszącym był stężony kwas siarkowy. Stwierdzono, że gaz odlotowy zawiera $Y_2 = 0,002$ wilgoci. Przyjmując, że równowagowe stężenie wilgoci w gazie na powierzchni międzyfazowej jest praktycznie równe zeru, obliczyć liczbę Sherwooda na podstawie doświadczalnie wyznaczonego współczynnika wnikania masy. Średnia temperatura procesu wynosi 40°C , a ciśnienie $1,013 \cdot 10^5$ Pa.

Odpowiedź: $Sh_G = 11,89$.

7.5. PROCESY WIELOSTOPNIOWE

W procesach przenoszenia masy fazy są często kontaktowane ze sobą wielokrotnie w kolejnych stopniach, przy czym przepływ faz odbywa się przeciwprądowo lub w układzie krzyżowoprądowym. Często stopniem jest półka kolumny, ale może też nim być zestaw mieszalnik-odstojnik. Stopniem teoretycznym nazywa się taki stopień, w którym składy faz na wylocie odpowiadają stanowi równowagi. Przy obliczaniu liczby stopni teoretycznych lub rzeczywistych stosuje się metody analityczne lub graficzne. Metody graficzne opierają się na pojęciu linii operacyjnej i linii równowagowej.

Równanie linii operacyjnej wynika z bilansu masowego procesu i przedstawia związek między stężeniami składnika w kontaktowanych fazach. Układ stężeń dobiera się tak, aby linia operacyjna miała przebieg prostoliniowy.

Równanie linii równowagi przedstawia związek między stężeniami składnika w obu fazach znajdujących się w stanie równowagi. Linia równowagi jest często przybliżana linią prostą, co znacznie upraszcza zależności obliczeniowe.

Metody graficzne wyznaczania liczby stopni teoretycznych (równowagowych) dotyczą określonych konstrukcji geometrycznych wykonywanych na wykresach z naniesionymi liniami operacyjnymi i równowagowymi.

W niniejszym rozdziale rozważone są metody analityczne wyznaczania liczby półek teoretycznych (stopni równowagowych) i rzeczywistych.

7.5.1. Liczba stopni równowagowych

Podstawowym problemem obliczeniowym dla procesów wielostopniowych jest wyznaczanie liczby stopni równowagowych, niezbędnych do osiągnięcia żądanej zmiany składu faz.

7.5.1.1. Absorpcja

Jeżeli linia równowagi jest prostą o równaniu $Y^* = mX$, to liczbę stopni równowagowych n dla absorpcji oblicza się według równania Kremsera (5.1).

Występująca w tym wzorze wielkość A nazywana jest współczynnikiem absorpcji. Wyraża ona stosunek nachylenia linii operacyjnej do nachylenia linii równowagi (wzór (5.2)).

Oznaczenia stężeń wyjaśnia rysunek 5.1. Wielkość ψ ($\psi < A$), nazywana sprawnością absorpcji, jest stosunkiem rzeczywistej zmiany stężeń gazu w aparacie do zmiany maksymalnej, tj. odpowiadającej osiągnięciu stanu równowagi na wylocie gazu (z cieczą zasilającą) (wzór (5.3)).

Dla $A = 1$ (w interpretacji graficznej odpowiada to równoległości linii operacyjnej i równowagowej) wyrażenie (5.1) staje się nieokreślone (symbol nieoznaczony). Zastosowanie reguły de l'Hopitala prowadzi wtedy do wzoru (5.4).

Równanie (5.1) pozwala zinterpretować wielkość $(L_i/G_i)_{\min}$, tj. graniczną wartość L_i/G_i , dla której $n \rightarrow \infty$. Analiza równania prowadzi do wniosku, że dla $\psi = \text{const}$ liczba stopni równowagowych dąży do nieskończoności, gdy $A \rightarrow \psi^+$, co prowadzi do wzoru (5.5).

Powyższe zależności są identyczne przy posługiwaniu się stosunkami molowymi i molowymi natężeniami przepływów w miejsce masowych.

7.5.1.2. Desorpcja (ekstrakcja)

Obowiązuje w tym przypadku zależność analogiczna do (5.1), z tym że przy desorpcji częściej operuje się stężeniami w fazie ciekłej (przy ekstrakcji – stężeniami w fazie rafinowanej). Tak więc sprawność desorpcji jest definiowana wzorem (5.6).

Zamiast współczynnika absorpcji używa się współczynnika desorpcji D , będącego odwrotnością współczynnika absorpcji (wzór (5.7)).

Oznaczenia stężeń wyjaśnia rysunek 5.2. Równanie Kremsera ma postać (5.8).

Analogicznie do równania (5.4) dla $D = 1$ liczbę stopni równowagowych oblicza się według zależności (5.9).

Graniczną wartość $(G_i/L_i)_{\min}$ dla desorpcji, odpowiadającą $n \rightarrow \infty$, oblicza się, wykorzystując fakt, że wtedy $D \rightarrow \varphi^+$ ($\varphi < D$), co prowadzi do zależności (5.10).

Przedstawione zależności dla desorpcji można wykorzystać do obliczeń procesu ekstrakcji. Stężenie w fazie ekstraktowej oznacza się symbolem Y , a w fazie rafinowanej – symbolem X . Współczynnik ekstrakcji (analogiczny do współczynnika desorpcji) oznaczany jest symbolem ε . Dla ekstrakcji zamiast L_i stosuje się symbol A (masa lub natężenie przepływu rozpuszczalnika pierwotnego), a zamiast G_i – symbol C (masa lub natężenie przepływu czystego ekstrahentu).

Ekstrakcję często prowadzi się w układzie krzyżowoprądowym, tj. na każdym stopniu doprowadza się świeży rozpuszczalnik (ekstrahent) i odprowadza ekstrakt.

Gdy ogólna ilość ekstrahentu jest równomiernie rozłożona na każdy stopień, ich liczbę określa się według zależności (5.11), gdzie ε_i ($= \varepsilon/n$) oznacza współczynnik ekstrakcji dla jednego stopnia, przy czym $\varepsilon = mC/A$.

7.5.1.3. Rektyfikacja

Gdy równowagę destylacyjną opisuje równanie Fenskego (2.7), liczbę pólk teoretycznych można określić analitycznie. Warunkom pracy kolumn rektyfikacyjnych odpowiadają dwie linie operacyjne: dolna i górna (rys. 5.3), dlatego też oddzielnie oblicza się liczbę stopni równowagowych dla poszczególnych części kolumny z równania Smokera (5.12), gdzie: k – odcięta punktu przecięcia linii równowagi z odpowiednią linią operacyjną, wyrażoną zależnością $y_{\text{mol}} = ax_{\text{mol}} + b$. Wielkość P oblicza się następująco

$$P = \frac{ac(\alpha - 1)}{\alpha - ac^2}$$

gdzie: $c = 1 + (\alpha - 1)k$. Symbol α oznacza lotność względną (rozdz. 2).

Dla górnej części kolumny: $x_{\text{mol}1} = x_{\text{mol}S}$, $x_{\text{mol}2} = x_{\text{mol}D}$, a dla części dolnej: $x_{\text{mol}1} = x_{\text{mol}W}$, $x_{\text{mol}2} = x_{\text{mol}S}$. Symbole $x_{\text{mol}S}$, $x_{\text{mol}W}$ i $x_{\text{mol}D}$ oznaczają odpowiednio udziały molowe składnika bardziej lotnego w surowcu, w produkcie dolnym (cieczy wy-czerpanej) i produkcie górnym (destylacie).

Gdy linie operacyjne pokrywają się, znajdując się w skrajnym położeniu odpowiadającym równaniu $y_{\text{mol}} = x_{\text{mol}}$ ($R \rightarrow \infty$), liczbę pólk dla całej kolumny oblicza się według jednego wzoru (Fenskego), będącego szczególnym przypadkiem równania Smokera (5.13). Wielkość n_{min} jest minimalną liczbą pólk teoretycznych.

7.5.2. Zależności pomiędzy liczbą stopni równowagowych a liczbą jednostek przenikania masy

Zgodnie z definicją N_{OG} (4.33), gdy linia równowagi jest prosta, wielkość tę można wyrazić zależnością (5.14). Przy operowaniu stężeniami fazy ciekłej zależność jest analogiczna (5.15), przy czym między N_{OG} i N_{OL} zachodzi związek (5.16).

Łącząc (5.1) i (5.14) oraz (5.8) i (5.15), otrzymuje się związki (5.17) pomiędzy liczbą stopni teoretycznych a liczbą jednostek przenikania masy.

Niekiedy dogodnie jest operować tzw. wysokością równoważną półce teoretycznej (HETP), tzn. wysokością warstwy wypełnienia dającą efekt przenoszenia masy równy jednemu stopniowi równowagowemu. Łącząc (4.33) i (5.17), otrzymuje się zależność (5.18), gdzie h_{OG} i h_{OL} oznaczają odpowiednio jednostkowe wysokości przenikania masy dla fazy gazowej i ciekłej. W szczególnym przypadku $A = D = 1$ wzory (5.17) i (5.18) upraszczają się do postaci (5.19) i (5.20).

7.5.3. Definicje sprawności

Ponieważ w rzeczywistości podczas kontaktowania faz na stopniach stan równowagi nie jest osiągnięty, wprowadzono pojęcia sprawności. Znajomość sprawności pozwala na przeliczenie liczby półek teoretycznych na liczbę rzeczywistą.

Sprawność kolumny (układu stopni) E_c jest stosunkiem liczby półek teoretycznych n do liczby półek rzeczywistych N (wzór (5.21)).

Znane są rozmaite zależności empiryczne do obliczania E_c . Jedną z nich jest zależność O'Connella dla sprawności kolumn rektyfikacyjnych półkowych (5.22), gdzie:

- α – średni współczynnik lotności względnej rozdzielanego układu,
- μ – współczynnik lepkości fazy ciekłej na półce zasilanej, kg/(m·s).

Sprawnością półki (sprawnością Murphree'go) nazywany jest stosunek zmiany stężeń fazy na danej półce rzeczywistej do zmiany, która zaistniałaby na półce teoretycznej (wzór (5.23)). Najczęściej sprawność półki jest odnoszona do stężeń fazy gazowej (rys. 5.4).

Wielkość Y_i^* jest stężeniem równowagowym względem stężenia składnika w cieczy opuszczającej półkę (X_i), a stężenia oznaczone indeksem i dotyczą wartości na wylocie z i -tej półki.

Sprawność stopnia można też wyrazić dla fazy ciekłej (wzór (5.24)), gdzie X_i^* jest stężeniem równowagowym składnika w fazie ciekłej względem stężenia składnika w fazie gazowej opuszczającej stopień (Y_i). Stosunki masowe w powyższych wzorach można zastąpić stosunkami molowymi lub udziałami molowymi. Te ostatnie stosuje się w rektyfikacji.

Definicje (5.23) i (5.24) oparto na numeracji stopni jak na rysunku (z dołu do góry). Niekiedy stopnie numeruje się odwrotnie (rektyfikacja), skąd wynikają odpowiednie zmiany w indeksowaniu stężeń. Pomiędzy E_{MG} i E_{ML} zachodzi związek (5.25).

Operacje wielostopniowe gaz–ciecz prowadzi się z reguły na półkach. Faza ciepla przedostaje się przy tym na niższe półki przez przelewy umieszczone przemienienie, co powoduje ruch cieczy w kierunku poprzecznym do ruchu gazu. Gaz opuszczający poszczególne elementy półki ma różne stężenia składnika, tak więc stężenia Y_{i-1} i Y_i we wzorze (5.23) należy traktować jako uśrednione dla całej powierzchni przekroju poprzecznego półki. Stężenia Y_i^* nie należy uważać, np. dla absorpcji, jako minimalnego możliwego do osiągnięcia na danej półce przez gaz, jest ono bowiem równowagowe do stężenia składnika w cieczy wylotowej, a nie do średniego stężenia w cieczy na półce. W trakcie przepływu cieczy w poprzek półki przy absorpcji stężenie składnika rośnie, a więc stężenie na wylocie jest maksymalne spośród stężeń na półce. W konsekwencji wartości E_M mogą być większe od jedności.

Sprawność lokalna dotyczy poszczególnych elementów półki, na których stężenie składnika w cieczy jest stałe. Dla półek o przekroju prostokątnym element taki

pokazano na rysunku 5.5. Sprawność lokalna dla fazy gazowej E_{0G} jest stosunkiem rzeczywistej zmiany stężeń składnika w fazie gazowej w elemencie półki do zmiany maksymalnie możliwej, tj. odpowiadającej osiągnięciu równowagi z cieczą znajdującą się w danym elemencie półki (o stężeniu składnika X) (wzór (5.26)).

Wartości sprawności lokalnej są zawsze mniejsze od jedności. Dla fazy ciekłej definicja E_{0L} jest analogiczna. Związek między E_{0G} i E_{0L} ma analogiczną postać jak dla sprawności półki.

Sprawność lokalna jest bezpośrednio związana ze współczynnikiem przenikania masy lub z liczbą jednostek przenikania masy dla półki. Zależność dla fazy gazowej ma postać (5.27). W tym wzorze:

$(K_y a)$ – objętościowy współczynnik przenikania masy dla fazy gazowej, $\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$,

V – objętość faz na półce, m^3 ,

G_i – natężenie przepływu inerty w fazie gazowej, kg/s ,

N_{0Gp} – liczba jednostek przenikania masy dla fazy gazowej dla jednej półki.

Zamiast wielkości K_y i G_i można też używać odpowiednich wielkości molarowych.

7.5.4. Związki pomiędzy sprawnościami

Związek pomiędzy sprawnością półki i sprawnością lokalną można przedstawić znając charakter przepływu cieczy. Istnieją dwa skrajne modele przepływu. Dla idealnego wymieszania cieczy na półce stężenie cieczy na półce jest jednorodne i równe stężeniu wylotowemu, zachodzi zatem równość (5.28).

Dla przepływu tłokowego cieczy w poprzek półki, dla $D = \text{const}$, obowiązuje wzór (5.29). Analiza tego wzoru prowadzi do wniosku, że $E_{MG} > E_{0G}$.

Związek między sprawnością kolumny (układu stopni) i sprawnością półki (stopnia) dla $D = \text{const}$ przedstawia zależność (5.30). Sprawności E_c i E_{MG} są sobie równe tylko dla $D = 1$ lub $E_{MG} = 1$.

PRZYKŁAD 5.1

Należy odzyskać 90% dwutlenku węgla z jego mieszaniny z powietrzem przez absorpcję czystą wodą, w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 1 MPa. W tych warunkach równowagę absorpcyjną można opisać równaniem $Y^* = 89,5 X$. Absorpcja ma być prowadzona w kolumnie 10-półkowej. Obliczyć niezbędne zużycie wody przypadające na 1 kg powietrza doprowadzanego do absorbera. O ile natężenie przepływu wody jest większe od wartości minimalnej? Ile wynosiłaby wysokość warstwy wypełnienia, gdyby wysokość jednostkowa przenikania masy wynosiła $h_{0G} = 0,5$ m. Przyjmując sprawność ogólną kolumny $E_c = 0,6$.

PRZYKŁAD 5.2

W aparacie czteropółkowym absorbowany jest amoniak z mieszaniny powietrznej przy użyciu wody jako absorbentu. Temperatura procesu wynosi 20°C , a na każdy kg powietrza doprowadzane jest 0,55 kg wody. Przyjmując sprawność lokalną dla fazy gazowej $E_{OG} = 0,77$, obliczyć stopień absorpcji amoniaku dla przypadku całkowitego wymieszania oraz dla przepływu tłokowego cieczy na półkach. Przyjając, że równowagę absorpcyjną opisuje zależność $Y^* = 0,47 X$.

PRZYKŁAD 5.3

W kolumnie półkowej należy usunąć (odzyskać) 98% acetonu z jego mieszaniny z powietrzem. Aceton wymywany jest przez absorpcję czystą wodą w temperaturze 20°C . Linię równowagi w tych warunkach można przybliżyć równaniem

$$Y_{\text{mol}}^* = 18,6 X_{\text{mol}}$$

Znaleziono, że dla prędkości molowej powietrza $80 \text{ kmol}/(\text{m}^2\text{h})$ objętościowy współczynnik przenikania masy dla fazy gazowej wynosi

$$K_{Y \text{ mol}} a = 853 \frac{\text{kmol acetonu}}{\text{m}^3\text{h}} \frac{\text{kmol acetonu}}{\text{kmol powietrza}}$$

- Zakładając 20% nadmiar absorbentu w stosunku do ilości minimalnej, określić:
- liczbę półek teoretycznych niezbędnych do usunięcia 98% acetonu z powietrza,
 - ile wyniesie stopień odzysku, gdy liczba półek teoretycznych wzrośnie o 3,
 - liczbę półek rzeczywistych, jeżeli wysokości warstw kontaktowych na poszczególnych półkach wynoszą 0,06 m, a ciecz na półkach jest całkowicie wymieszana,
 - jw. przy przepływie tłokowym cieczy na półce,
 - jw. przy ściśle przeciwnym przepływie faz przez półki absorbera.

PRZYKŁAD 5.4

Obliczyć rzeczywistą liczbę półek w górnej i dolnej części kolumny rektyfikacyjnej, w której rozdzielana jest mieszanina benzenu z toluenem. Na wlocie do kolumny mieszanina zawiera $x_{\text{molS}} = 48\%$ molowych benzenu i znajduje się w stanie wrzenia. Produkt górny (destylat) zawiera $x_{\text{molD}} = 96\%$ molowych benzenu, a produkt dolny (ciecz wyczerpana) zawiera $(1 - x_{\text{molW}}) = 97\%$ molowych toluenu. Współczynnik lotności względnej układu jest w przybliżeniu stały i wynosi $\alpha = 2,42$. Liczba oroszenia wynosi $R = 4,0$. Przyjając współczynnik lepkości mieszaniny na półce zasilanej $\mu = 0,28 \cdot 10^{-3} \text{ kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$.

PRZYKŁAD 5.5

W kolumnie rektyfikacyjnej półkowej rozdzielana jest mieszanina czterochloru węgla (składnik bardziej lotny) z toluenem. Produkt górny (destylat) zawiera $x_{\text{molD}} = 95\%$ molowych czterochloru węgla, a liczba powrotu wynosi $R = 5,0$. Obliczyć skład cieczy spływającej z półki szczytowej na półkę sąsiednią (drugą), jeżeli wiadomo, że sprawność półek odniesiona do stężeń fazy parowej wynosi $E_{MG} = 0,62$, a współczynnik lotności względnej rozdzielanej mieszaniny $\alpha = 2,70$.

PRZYKŁAD 5.6

Do 1 kg 15% wodnego roztworu dioksanu dodano 1,5 kg benzenu w celu wyekstrahowania dioksanu. Zakładając całkowitą nierozpuszczalność faz benzenowej i wodnej oraz przyjmując, że współczynnik podziału między te fazy wynosi $K = 1,30$ (odniesiony do stosunków masowych), obliczyć równowagowe stężenia faz po ekstrakcji.

PRZYKŁAD 5.7

Z 5 kg 8% wodnego roztworu należy wyekstrahować aceton przy użyciu 3 kg trójchloroetanu. Przeanalizować wpływ liczby stopni ekstrakcji krzyżowoprądowej na skład produktów i sprawność ekstrakcji przy założeniu nierozpuszczalności trójchloroetanu w wodzie i przyjęciu, że równowagę ekstrakcyjną można opisać zależnością $Y^* = 1,416 X$.

PRZYKŁAD 5.8

Wodny 15% (masowo) roztwór kwasu octowego w ilości 18 kg poddaje się ekstrakcji metyloizobutyloketonem (MIBK) w ilości 40 kg. Wymagane jest, aby wodny roztwór po ekstrakcji zawierał maksymalnie 4% kwasu. Obliczyć:

- niezbędną liczbę stopni równowagowych oraz minimalne zużycie ekstrahentu dla układu krzyżowoprądowego i przeciwprądowego,
- jak i o ile zmieni się zużycie ketonu, jeżeli w układzie przeciwprądowym zastosuje się liczbę stopni równowagowych obliczonych dla układu krzyżowoprądowego i ilości ketonu jak wyżej.

Przyjąć całkowitą nierozpuszczalność warstwy ketonowej i wodnej oraz współczynnik podziału pomiędzy te warstwy $K = 0,676$ (odniesiony do stosunków masowych).

ZADANIE 5.1

Do kolumny dopływa woda o temperaturze 20°C , zawierająca 0,14% masowych dwutlenku węgla. Wymagane jest zmniejszenie zawartości tego gazu w wodzie do poziomu 0,001%. Czynnikiem desorbującym jest powietrze o ciśnieniu 0,1 MPa, zawierające na wlocie 0,2% objętościowego dwutlenku węgla. Obliczyć liczbę półek

teoretycznych desorbera przy dwukrotnym nadmiarze powietrza w stosunku do ilości minimalnej. W warunkach procesu równanie równowagi ma postać: $Y^* = 895 X$.
O d p o w i e d ź: $n = 6,77$.

ZADANIE 5.2

W kolumnie rektyfikacyjnej rozdzielana jest mieszanina czterochlorek węgla – toluen o współczynniku lotności względnej $\alpha = 2,70$. Ciecz wyczerpana zawiera 95,8% masowego toluenu. Dla jakiej wartości udziału masowego czterochloru węgla w destylacie minimalna liczba pólki teoretycznych wyniesie 5,0?

O d p o w i e d ź: 94,4%.

ZADANIE 5.3

Wyprowadzić związek między liczbą jednostek przenikania masy a sprawnością absorpcji dla przypadku, gdy równowadze absorpcyjnej odpowiada zależność $Y^* = 0$. Ile wynosi wtedy liczba stopni równowagowych?

O d p o w i e d ź: $N_{0G} = \ln \frac{1}{1-\psi}$; $n = 0$.

ZADANIE 5.4

Należy wyekstrahować aceton z jego 10% (masowo) roztworu z chlorobenzenem za pomocą wody, tak aby odzyskać co najmniej 80% acetonu. Przyjmując stosunek ilości surowca do ekstrahentu 1:2, obliczyć liczbę stopni równowagowych dla układu krzyżowoprądowego. Obliczyć też, przy jakiej sprawności stopnia przeciwaprądowego liczba stopni rzeczywistych w tym układzie jest równa liczbie stopni równowagowych w układzie krzyżowoprądowym. Przyjąć, że równowagę ekstrakcyjną układu opisuje zależność $Y^* = 0,9 X$ oraz że warstwy wodna i chlorobenzenowa są nierozpuszczalne.

O d p o w i e d ź: Sprawność stopnia dla fazy ekstraktowej $E_M = 0,320$.

ZADANIE 5.5

Znaleźć relację między współczynnikiem desorpcji a sprawnością lokalną, przy której dla przepływu tłokowego cieczy na półce sprawności półki są większe od jedności.

O d p o w i e d ź: $E_{0G} > \frac{\ln(D+1)}{D}$.

ZADANIE 5.6

W kolumnie absorpcyjnej półkowej dwutlenek węgla wmywany jest wodą niezawierającą praktycznie CO_2 z mieszaniny powietrznej w temperaturze 20°C i pod ciśnieniem 1 MPa. W tych warunkach równowagę absorpcji opisuje równanie $Y^* = 89,5 X$. Stosunek masowych natężeń przepływów wody i powietrza wynosi

$L_i/G_i = 100,2$, a stężenie początkowe dwutlenku węgla w gazie wynosi 5% objętościowych. Przyjmując, że sprawność ogólna kolumny wynosi $E_c = 0,6$, a stopień absorpcji dwutlenku węgla $\eta = 0,90$, obliczyć stężenia faz opuszczających pierwszą półkę kolumny.

O d p o w i e d ź: $Y_1 = 0,07024 \text{ kg CO}_2/\text{kg powietrza}$,
 $X_1 = 0,0007172 \text{ kgCO}_2/\text{kg wody}$.

7.6. GAZY WILGOTNE

Gazami wilgotnymi nazywane są mieszaniny gazów z parami. Największe znaczenie praktyczne ma mieszanina powietrza i pary wodnej.

7.6.1. Podstawowe parametry powietrza wilgotnego

Wilgotność bezwzględna (zawartość wilgoci) Y to stosunek masy pary wodnej m_A do masy suchego powietrza m_B (zależność (6.1)).

Wykorzystując równanie stanu gazu doskonałego i prawo Daltona, po przekształceniach otrzymuje się wyrażenie (6.2), w którym:

M_A – masa molowa pary wodnej (= 18 kg/kmol),

M_B – zastępcza masa molowa suchego powietrza (= 29 kg/kmol),

P – ciśnienie całkowite, Pa,

p_A – ciśnienie cząstkowe pary wodnej, Pa.

Wilgotność względna powietrza φ jest stosunkiem ciśnienia cząstkowego pary wodnej w powietrzu p_A do ciśnienia nasyconej pary wodnej p_{Asat} w temperaturze powietrza (wzór (6.3)). Wstawiając (6.3) do (6.2), otrzymuje się zależność (6.4) między wilgotnością względną i bezwzględną.

Entalpia powietrza wilgotnego, podobnie jak wilgotność bezwzględna, jest odniesiona do jednostki masy powietrza suchego. Entalpia powietrza wilgotnego i , obliczana względem temperatury odniesienia 0°C , dla $\varphi \leq 1$, jest sumą entalpii powietrza suchego i_B oraz entalpii zawartej w nim wilgoci $Y_i A$ (wzór (6.5) lub (6.6)), gdzie:

c_A – średnie ciepło właściwe pary wodnej (= 1,88 kJ/(kg·K)),

c_B – średnie ciepło właściwe suchego powietrza (= 1,01 kJ/(kg·K)),

r_0 – ciepło parowania wody w temperaturze 0°C (= 2501 kJ/kg).

Występujące w (6.6) wyrażenie (6.7) nosi nazwę ciepła właściwego powietrza wilgotnego (tzw. ciepło wilgotne).

Temperatura punktu rosy T_d to temperatura, przy której powietrze wilgotne osiąga stan nasycenia ($\varphi = 1$) podczas chłodzenia pod stałym ciśnieniem, bez kontaktu z fazą ciekłą.

Temperatura mokrego termometru T_w to temperatura powietrza wskazywana przez taki termometr, którego czujnik termometryczny jest pokryty wilgotną tkaniną. Termometr mokry wskazuje temperaturę osiąganą w stanie równowagi przez małą ilość cieczy odparowującej do dużej ilości nienasyconego powietrza wilgotnego.

Jeżeli temperatura wilgotnego powietrza wynosi T_1 (według wskazań tzw. termometru suchego), a termometr mokry wskazuje T_w , to wilgotność bezwzględną powietrza Y_1 można wyznaczyć z równania psychrometrycznego Sprunga (6.8), gdzie:

Y_w – wilgotność bezwzględna powietrza przy $\varphi = 1$ w temperaturze T_w ,

r_w – ciepło parowania wody w temperaturze T_w ,

h – współczynnik wnikania ciepła od powietrza do powierzchni odparowującej wody, $W/(m^2 \cdot K)$,

k_y – współczynnik wnikania masy od powierzchni wody do powietrza, $kg/(m^2 \cdot s)$,

c_{H1} – ciepło właściwe powietrza wilgotnego o wilgotności bezwzględnej Y_1 .

Do wyprowadzenia równania (6.8) wykorzystano związek między współczynnikami wnikania ciepła i masy (prawo Lewisa): $h/k_y \cong c_{H1}$, słuszny tylko dla układu powietrze – woda. Ze wzorów (6.4) i (6.8) wynika zależność (6.9), gdzie p_{Asat} jest ciśnieniem nasyconej pary wodnej w temperaturze T_w , zaś A jest współczynnikiem, którego wartości dla $u > 0,5$ m/s można wyznaczać z empirycznego wzoru (6.10). W tym wzorze u jest liniową prędkością przepływu powietrza.

7.6.2. Adiabaticzne nawilżanie

Równanie prostej (adiabaty) charakteryzującej proces adiabaticznego nawilżania powietrza ma postać (6.11), przy czym indeksy 1 odnoszą się do wlotu, zaś indeksy 2 – do wylotu z aparatu.

Jeżeli nawilżanie jest prowadzone do osiągnięcia stanu nasycenia powietrza parą wodną ($\varphi = 1$), to równanie (6.11) ma postać identyczną z (6.8).

7.6.3. Mieszanie powietrza o różnych parametrach

Jeżeli w warunkach adiabaticznych zmieszaniu ulegają G_{D1} kg powietrza (w przeliczeniu na powietrze suche) o parametrach Y_1, i_1 oraz G_{D2} kg powietrza (w przeliczeniu na powietrze suche) o parametrach Y_2, i_2 , to równania bilansowe mają postać (6.12), (6.13) i (6.14), przy czym indeks M oznacza mieszaninę.

Wprowadza się pojęcia udziałów strumieni w stosunku do strumienia po zmieszaniu zgodnie z zależnościami (6.15). Z zależności (6.12)–(6.15) otrzymuje się wyrażenie (6.16), pozwalające wyznaczyć parametry punktu M .

7.6.4. Wykresy suszarnicze

Szerokie zastosowanie w teorii i praktyce procesów z udziałem gazów wilgotnych znalazły wykresy suszarnicze: wykres entalpia – wilgotność bezwzględna $i - Y$ (Molliera – rys. 6.1, 6.3) oraz wykres wilgotność bezwzględna – temperatura $Y - T$ (Garbera – rys. 6.2).

Wykresy Molliera sporządza się w układzie współrzędnych ukośnokątnych ($i - Y$) o kącie między osiami współrzędnych 135° w celu otrzymania bardziej przejrzystego układu krzywych. Na wykres naniesione są najczęściej siatki linii: i , Y , T , $\varphi = \text{const}$.

Na wykresach Garbera w układzie współrzędnych prostokątnych $Y - T$ wykreślone są zależności od temperatury linie wilgotności względnej, entalpii oraz adiabatycznego nasycania. Często na wykresach tych umieszcza się dodatkowo zależności ciepła parowania i objętości właściwej od temperatury oraz ciepła właściwego powietrza wilgotnego od wilgotności bezwzględnej.

Przy obliczeniach psychrometrycznych i suszarniczych często wykorzystywane są specjalistyczne aplikacje komputerowe.

Uwaga: We wszystkich przykładach i zadaniach przyjęto ciśnienie ogólne $P = 10^5$ Pa.

PRZYKŁAD 6.1

Powietrze o temperaturze $T_0 = 15^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $\varphi_0 = 50\%$ (stan 0) jest ogrzewane w grzejniku do temperatury $T_1 = 42^\circ\text{C}$ (stan 1). Określić następujące parametry powietrza przed i po ogrzaniu: Y_0 , Y_1 , i_0 , i_1 , φ_1 , T_{d0} , T_{d1} , T_{w1} , P_{A0} , P_{A1} . Jak wpływa ogrzanie powietrza na wartość psychrometrycznej różnicy temperatur? Przykład rozwiązać graficznie, wykorzystując wykres Molliera.

PRZYKŁAD 6.2

Powietrze w temperaturze $T_0 = 15^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $\varphi = 50\%$ (stan 0) jest ogrzewane w grzejniku do temperatury $T_1 = 42^\circ\text{C}$ (stan 1). Obliczyć wilgotność bezwzględną i entalpię dla powietrza przed ogrzaniem oraz wilgotność względną i bezwzględną oraz entalpię dla powietrza ogrzanego.

PRZYKŁAD 6.3

Powietrze zawierające pary trójchloroetylenu o temperaturze $T_1 = 32^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $\varphi_1 = 0,3$ (stan 1) ogrzano do temperatury $T_2 = 61^\circ\text{C}$ (stan 2), a następnie nawilżono adiabatycznie do stanu 3, w którym wilgotność bezwzględna wynosiła $Y_3 = 0,3$ kg/kg. Obliczyć wilgotność bezwzględną Y_1 i entalpię i_1 powietrza w stanie 1, wilgotność względną φ_2 po ogrzaniu oraz entalpię i_3 i temperaturę T_3 powietrza po adiabatycznym nawilżeniu. Przyjąć, że ciśnienia nasyconej pary trójchloroetylenu wynoszą: 12 768 Pa w temperaturze 32°C oraz 41 629 Pa w temperaturze

61°C. Ciepło parowania trójchloroetyleny w temperaturze 0°C wynosi 255,3 kJ/kg, średnie ciepło właściwe par trójchloroetyleny $c_A = 0,638$ kJ/(kg K), masa molowa trójchloroetyleny $M_A = 131,4$ kg/kmol.

PRZYKŁAD 6.4

Powietrze opuszczające suszarkę witaminy C zawiera wilgoć w postaci par trójchloroetyleny. Temperatura powietrza wynosi $T_0 = 52^\circ\text{C}$, a temperatura mokrego termometru $T_{w0} = 20^\circ\text{C}$ (stan 0). Powietrze to należy ochłodzić do temperatury $T_1 = 25^\circ\text{C}$ (stan 1). Określić wartości $Y_0, \varphi_0, i_0, Y_1, \varphi_1, i_1$, wykorzystując wykresy suszarnicze dla układu powietrze–trójchloroetylen oraz obliczyć ilość ciepła (przypadającą na 1 kilogram powietrza suchego), jaką należy odebrać od powietrza, aby zrealizować proces chłodzenia.

PRZYKŁAD 6.5

Zmieszano $G_1 = 1008,7$ kg powietrza wilgotnego o parametrach $T_1 = 20^\circ\text{C}$ i $\varphi_1 = 0,6$ z $G_{D2} = 3000$ kg powietrza (w przeliczeniu na powietrze suche) o parametrach $T_2 = 50^\circ\text{C}$ i $Y_2 = 0,04$ kg/kg. Wyznaczyć parametry powietrza po zmieszaniu: T_M, Y_M, i_M . Zadanie rozwiązać analitycznie i graficznie.

ZADANIE 6.1

Temperatura powietrza wynosi $T_0 = 20^\circ\text{C}$, zaś temperatura mokrego termometru $T_{w0} = 10^\circ\text{C}$. Określić graficznie i analitycznie następujące wielkości dla tego stanu powietrza: $Y_0, \varphi_0, T_{d0}, p_{A0}, i_0$. Dla jakiej wartości wilgotności bezwzględnej różnica wskazań termometrów suchego i mokrego byłaby maksymalna?

O d p o w i e d ź: $Y_0 = 0,004$ kg/kg, $\varphi_0 = 0,25$, $T_{d0} = 1,8^\circ\text{C}$, $p_{A0} = 500$ Pa, $i_0 = 30$ kJ/kg. Maksymalna różnica wskazań termometrów suchego i mokrego (różnica psychrometryczna) odpowiada stanowi powietrza całkowicie suchego:

$$\Delta T_{0\max} = 20 - 5,8 = 14,2^\circ\text{C}.$$

ZADANIE 6.2

Zmieszano $G_{D1} = 40$ kg powietrza (w przeliczeniu na powietrze suche) zawierającego pary trójchloroetyleny o parametrach $T_1 = 30^\circ\text{C}$, $i_1 = 45$ kJ/kg z $G_{D2} = 120$ kg powietrza (w przeliczeniu na suche) o parametrach: $Y_2 = 0,23$ kg/kg, $T_2 = 35^\circ\text{C}$. Określić graficznie parametry otrzymanej mieszaniny: i_M, Y_M, T_M .

O d p o w i e d ź: $Y_M = 0,2$ kg/kg, $i_M = 87$ kJ/kg, $T_M = 32^\circ\text{C}$.

ZADANIE 6.3

Powietrze zawierające pary trójchloroetyleny o temperaturze $T_1 = 32^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $\varphi_1 = 0,3$ ogrzano do stanu, w którym $\varphi_2 = 0,099$, a następnie adiabatycznie nawilżono do osiągnięcia wilgotności bezwzględnej $Y_3 = 0,3$ kg/kg.

Obliczyć entalpię powietrza i_3 , przy której zachodzi proces adiabatycznego nawilżania i temperaturę T_2 , do której należy ogrzać powietrze. Właściwości fizyczne dla układu trójchloroetylen–powietrze zamieszczono w przykładzie 6.3.

Odpowiedź: $T_2 = 61^\circ\text{C}$, $i_3 = 114,3 \text{ kJ/kg}$.

ZADANIE 6.4

W procesie technologicznym otrzymano powietrze o temperaturze $T_0 = 50^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $\phi_0 = 0,3$. Wyznaczyć graficznie i analitycznie następujące wielkości: $Y_0, i_0, T_{d0}, T_{w0}, P_{A0}$.

Odpowiedź: $Y_0 = 0,0024 \text{ kg/kg}$, $i_0 = 112,1 \text{ kJ/kg}$, $T_{d0} = 27,5^\circ\text{C}$, $T_{w0} = 32^\circ\text{C}$, $P_{A0} = 3500 \text{ Pa}$.

ZADANIE 6.5

Wyznaczyć parametry mieszaniny (Y_M, i_M, T_M) powstałej przez zmieszanie dwóch strumieni powietrza o następujących parametrach: strumień 1: $G_{D1} = 3,6 \text{ kg}$ (w przeliczeniu na powietrze suche), $T_1 = 10^\circ\text{C}$, $\phi_1 = 0,5$ oraz strumień 2: $G_{S2} = 2,24 \text{ kg}$ (w przeliczeniu na powietrze suche), $T_2 = 30^\circ\text{C}$, $\phi_2 = 0,2$. Zadanie rozwiązać graficznie i analitycznie.

Odpowiedź: $Y_M = 0,0044 \text{ kg/kg}$, $i_M = 28,8 \text{ kJ/kg}$, $T_M = 17,5^\circ\text{C}$.

ZADANIE 6.6

Wyprowadzić wzór do obliczania gęstości powietrza wilgotnego i obliczyć gęstość dla temperatury powietrza $T = 55^\circ\text{C}$ i wilgotności względnej $\phi = 0,7$.

Odpowiedź:

$$\rho_W = \rho_0 \cdot \frac{T_0}{T \cdot P_0} \cdot (P - \phi \cdot P_{sat}) \cdot \left(1 + 0,622 \cdot \frac{\phi \cdot P_{sat}}{P - \phi \cdot P_{sat}} \right)$$

$$\rho_W = 1,02 \text{ kg/m}^3$$

ZADANIE 6.7

Kropla deszczu o średnicy 1 mm opada z prędkością 2,5 m/s w powietrzu o temperaturze 30°C i wilgotności względnej 30%. Obliczyć końcową temperaturę kropli.

Odpowiedź: $T \approx 18^\circ\text{C}$.

Auxiliary Tables

Table AT-1

Properties of water

| Temperature T [°C] | Density ρ [kg/m ³] | Heat capacity c_p [J/(kg·K)] | Heat conduction coefficient k [W/(m·K)] | Viscosity μ 10 ³ [kg/(m·s)] |
|-------------------------|--|-----------------------------------|---|---|
| 0 | 999.9 | 4226 | 0.558 | 1.7936 |
| 5 | 1000.0 | 4206 | 0.568 | 1.5347 |
| 10 | 999.7 | 4195 | 0.577 | 1.2964 |
| 15 | 999.1 | 4187 | 0.587 | 1.1356 |
| 20 | 998.2 | 4182 | 0.597 | 0.9934 |
| 25 | 997.1 | 4178 | 0.606 | 0.8806 |
| 30 | 995.7 | 4176 | 0.615 | 0.7924 |
| 35 | 994.1 | 4175 | 0.624 | 0.7198 |
| 40 | 992.2 | 4175 | 0.633 | 0.6580 |
| 45 | 990.2 | 4176 | 0.640 | 0.6051 |
| 50 | 988.1 | 4178 | 0.647 | 0.5551 |
| 55 | 985.7 | 4179 | 0.652 | 0.5099 |
| 60 | 983.2 | 4181 | 0.658 | 0.4717 |
| 65 | 980.6 | 4184 | 0.663 | 0.4354 |
| 70 | 977.8 | 4187 | 0.668 | 0.4040 |
| 75 | 974.9 | 4190 | 0.671 | 0.3766 |
| 80 | 971.8 | 4194 | 0.673 | 0.3521 |
| 85 | 968.7 | 4198 | 0.676 | 0.3285 |
| 90 | 965.3 | 4202 | 0.678 | 0.3089 |
| 95 | 961.9 | 4206 | 0.680 | 0.2922 |
| 100 | 958.4 | 4211 | 0.682 | 0.2775 |
| 110 | 951.0 | 4224 | 0.684 | 0.2550 |
| 120 | 943.5 | 4232 | 0.685 | 0.2354 |
| 130 | 934.5 | 4250 | 0.686 | 0.2118 |
| 140 | 926.3 | 4257 | 0.684 | 0.2010 |
| 150 | 916.9 | 4270 | 0.680 | 0.1853 |
| 160 | 907.6 | 4285 | 0.679 | 0.1716 |

Properties of dry air at 98,1 kPa (1 at)

| Temperature T [°C] | Density ρ [kg/m ³] | Heat capacity c_p [J/(kg·K)] | Heat conduction coefficient k [W/(m·K)] | Viscosity μ 10 ⁵ [kg/(m·s)] |
|-------------------------|--|-----------------------------------|---|---|
| -100 | 1.948 | 1022 | 0.0163 | 1.187 |
| -50 | 1.534 | 1013 | 0.0198 | 1.481 |
| -20 | 1.365 | 1005 | 0.0226 | 1.628 |
| 0 | 1.252 | 1011 | 0.0237 | 1.746 |
| 10 | 1.206 | 1010 | 0.0244 | 1.785 |
| 20 | 1.164 | 1012 | 0.0251 | 1.824 |
| 30 | 1.127 | 1013 | 0.0258 | 1.868 |
| 40 | 1.092 | 1014 | 0.0265 | 1.912 |
| 50 | 1.057 | 1016 | 0.0272 | 1.952 |
| 60 | 1.025 | 1017 | 0.0279 | 1.991 |
| 70 | 0.996 | 1018 | 0.0286 | 2.040 |
| 80 | 0.968 | 1019 | 0.0293 | 2.079 |
| 90 | 0.942 | 1021 | 0.0300 | 2.123 |
| 100 | 0.916 | 1022 | 0.0307 | 2.167 |
| 120 | 0.870 | 1025 | 0.0320 | 2.256 |
| 140 | 0.827 | 1027 | 0.0333 | 2.334 |
| 150 | 0.810 | 1028 | 0.0336 | 2.373 |
| 160 | 0.789 | 1030 | 0.0344 | 2.412 |
| 180 | 0.755 | 1032 | 0.0357 | 2.491 |
| 200 | 0.723 | 1035 | 0.0370 | 2.569 |
| 250 | 0.653 | 1043 | 0.0400 | 2.756 |
| 300 | 0.596 | 1047 | 0.0429 | 2.932 |
| 350 | 0.549 | 1055 | 0.0457 | 3.099 |
| 400 | 0.508 | 1059 | 0.0485 | 3.275 |

Densities of water solution of some substances, kg/m³

Table AT-3a

Ammonia (NH₃)

| x [%] | 0°C | 10°C | 20°C |
|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 995.9 | 995.5 | 993.9 |
| 2 | 991.9 | 991.3 | 989.5 |
| 4 | 984.2 | 983.2 | 981.1 |
| 8 | 969.5 | 967.7 | 965.1 |
| 12 | 956.1 | 953.4 | 950.1 |
| 16 | 943.5 | 940.2 | 936.2 |
| 20 | 931.6 | 927.5 | 922.9 |
| 24 | 920.2 | 915.5 | 910.1 |
| 28 | 909.4 | 904.0 | 898.0 |
| 30 | 904.0 | 898.3 | 892.0 |
| 34.35 | — | — | 880.0 |

Table AT-3b

Sulfuric acid (H₂SO₄)

| x [%] | 10°C | 20°C | 25°C | 30°C |
|-------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 1034.4 | 1031.7 | 1030.0 | 1028.1 |
| 10 | 1070.0 | 1066.1 | 1064.0 | 1061.7 |
| 15 | 1106.9 | 1102.0 | 1099.4 | 1096.8 |
| 20 | 1145.3 | 1139.4 | 1136.5 | 1133.5 |
| 25 | 1184.8 | 1178.3 | 1175.0 | 1171.8 |
| 30 | 1225.5 | 1218.5 | 1215.0 | 1211.5 |
| 35 | 1267.2 | 1259.9 | 1256.3 | 1252.6 |
| 40 | 1310.3 | 1302.8 | 1299.1 | 1295.3 |
| 45 | 1355.3 | 1347.6 | 1343.7 | 1339.9 |
| 50 | 1402.9 | 1395.1 | 1391.1 | 1387,2 |
| 55 | 1453.5 | 1445.3 | 1441.2 | 1437.2 |
| 60 | 1506.7 | 1498.3 | 1494.0 | 1489.8 |
| 65 | 1562.3 | 1553.3 | 1549.0 | 1544.6 |
| 70 | 1619.8 | 1610.5 | 1605.9 | 1601.4 |
| 75 | 1678.9 | 1669.2 | 1664.4 | 1659.7 |
| 80 | 1737.6 | 1727.2 | 1722.1 | 1717.0 |
| 85 | 1789.7 | 1778.6 | 1773.2 | 1767,8 |
| 90 | 1825.2 | 1814.4 | 1809.1 | 1803.8 |
| 95 | 1843.9 | 1833.7 | 1828.6 | 1823.6 |
| 100 | 1840.9 | 1830.5 | 1825.5 | 1820.5 |

Table AT-3c

Acetic acid (CH_3COOH)

| x [%] | 10°C | 20°C | 25°C | 30°C |
|---------|--------|--------|--------|--------|
| 5 | 1007.6 | 1005.5 | 1004.1 | 1002.4 |
| 10 | 1015.6 | 1012.5 | 1010.7 | 1008.9 |
| 15 | 1023.2 | 1019.5 | 1017.2 | 1015.1 |
| 20 | 1030.5 | 1026.3 | 1023.5 | 1021.0 |
| 25 | 1037.5 | 1032.6 | 1029.5 | 1026.7 |
| 30 | 1044.0 | 1038.4 | 1035.0 | 1032.0 |
| 35 | 1050.1 | 1043.8 | 1040.2 | 1037.1 |
| 40 | 1062.1 | 1048.8 | 1045.0 | 1041.6 |
| 45 | 1060.8 | 1053.4 | 1049.5 | 1045.6 |
| 50 | 1065.4 | 1057.5 | 1053.4 | 1049.2 |
| 55 | 1069.4 | 1061.1 | 1056.8 | 1052.5 |
| 60 | 1072.8 | 1061.1 | 1059.7 | 1055.2 |
| 65 | 1075.7 | 1066.6 | 1062.1 | 1057.5 |
| 70 | 1077.9 | 1068.5 | 1063.7 | 1059.0 |
| 75 | 1079.4 | 1069.6 | 1064.7 | 1059.7 |
| 80 | 1079.8 | 1070.0 | 1064.7 | 1059.6 |
| 85 | 1079.0 | 1068.9 | 1063.5 | 1058.2 |
| 90 | 1076.6 | 1066.1 | 1060.5 | 1054.9 |
| 95 | 1071.4 | 1060.6 | 1055.1 | 1049.1 |
| 100 | – | 1049.8 | 1044.0 | 1038.0 |

Table AT-3d

Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

| x [%] | 10°C | 20°C | 25°C | 30°C |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| 5 | 991.0 | 989.4 | 988.2 | 986.7 |
| 10 | 983.9 | 981.9 | 988.4 | 978.8 |
| 15 | 978.0 | 975.1 | 973.3 | 971.3 |
| 20 | 972.5 | 968.6 | 966.4 | 964.0 |
| 25 | 966.6 | 961.7 | 959.0 | 956.1 |
| 30 | 959.8 | 953.8 | 950.7 | 947.4 |
| 35 | 951.6 | 944.9 | 941.5 | 937.9 |
| 40 | 942.4 | 935.2 | 931.5 | 927.7 |
| 45 | 932.3 | 924.7 | 920.8 | 916.9 |
| 50 | 921.3 | 913.8 | 909.8 | 905.8 |
| 55 | 910.6 | 902.6 | 898.5 | 894.4 |
| 60 | 899.3 | 891.1 | 887.0 | 882.8 |
| 65 | 887.7 | 879.5 | 875.3 | 871.0 |
| 70 | 876.0 | 867.7 | 863.4 | 859.1 |
| 75 | 864.1 | 855.6 | 851.3 | 847.0 |
| 80 | 852.0 | 843.4 | 839.1 | 834.7 |
| 85 | 839.5 | 831.0 | 826.6 | 822.2 |
| 90 | 826.5 | 822.3 | 813.6 | 809.2 |
| 95 | 812.9 | 808.5 | 799.9 | 795.6 |
| 100 | 797.8 | 789.3 | 785.1 | 780.8 |

Table AT-4

Diffusion coefficients in gas phase in low concentration
of A component
 $T = 0^{\circ}\text{C}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$

| A-B system | $D_{AB} \cdot 10^5 \text{ [m}^2/\text{s]}$ |
|--------------------------|--|
| Water – air | 2.20 |
| Acetone – air | 1.09 |
| CO_2 – air | 1.38 |
| NH_3 – air | 1.98 |
| SO_2 – air | 1.22 (20°C) |
| Ethanol – air | 1.01 |
| Oxygen – carbon monoxide | 1.85 |
| Oxygen – hydrogen | 6.97 |
| Oxygen – methane | 1.84 |
| Iod– air | 0.97 |

Table AT-5

Diffusion coefficients in liquid phase in low concentration
of A component
 $T = 0^{\circ}\text{C}$

| A-B system | $D_{AB} \cdot 10^9 \text{ [m}^2/\text{s]}$ |
|------------------------|--|
| Acetone – water | 1.11 |
| CO_2 – water | 1.77 |
| NH_3 – water | 1.76 |
| SO_2 – water | 1.47 |
| Acetic acid – benzene | 1.92 |
| Ethanol – water | 1.00 |
| Oxygen – water | 1.80 |
| Nitrogen – water | 1.64 |
| Acetic acid – water | 0.88 |
| Copper sulfate – water | 0.267 |

Properties of saturated water vapour

| Temperature T [°C] | Pressure p [kPa] | Enthalpy of vapour i'' [kJ/kg] | Enthalpy of condensate i' [kJ/kg] |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------------------|---|
| 0 | 0.611 | 2500.8 | 0.0 |
| 1 | 0.656 | 2502.4 | 4.2 |
| 2 | 0.705 | 2504.5 | 8.4 |
| 3 | 0.757 | 2506.2 | 12.6 |
| 4 | 0.813 | 2508.3 | 16.8 |
| 5 | 0.872 | 2510.0 | 21.1 |
| 6 | 0.935 | 2511.7 | 25.2 |
| 7 | 1.001 | 2513.8 | 29.4 |
| 8 | 1.072 | 2515.4 | 33.7 |
| 9 | 1.147 | 2517.5 | 37.8 |
| 10 | 1.227 | 2519.2 | 42.0 |
| 11 | 1.312 | 2521.3 | 46.2 |
| 12 | 1.402 | 2523.0 | 50.4 |
| 13 | 1.497 | 2525.0 | 54.6 |
| 14 | 1.597 | 2526.7 | 58.8 |
| 15 | 1.704 | 2528.4 | 63.0 |
| 16 | 1.817 | 2530.1 | 67.2 |
| 17 | 1.936 | 2531.8 | 71.3 |
| 18 | 2.062 | 2533.4 | 75.5 |
| 19 | 2.196 | 2535.5 | 79.7 |
| 20 | 2.337 | 2537.2 | 83.9 |
| 21 | 2.486 | 2538.9 | 88.1 |
| 22 | 2.643 | 2541.0 | 92.3 |
| 23 | 2.808 | 2542.6 | 96.5 |
| 24 | 2.982 | 2544.7 | 100.6 |
| 25 | 3.166 | 2546.4 | 104.8 |
| 26 | 3.360 | 2548.1 | 109.0 |
| 27 | 3.564 | 2550.2 | 113.2 |
| 28 | 3.778 | 2551.8 | 117.4 |
| 29 | 4.004 | 2553.9 | 121.5 |
| 30 | 4.241 | 2555.6 | 125.7 |
| 31 | 4.491 | 2557.7 | 129.9 |
| 32 | 4.753 | 2559.4 | 134.1 |
| 33 | 5.029 | 2561.1 | 138.2 |
| 34 | 5.318 | 2563.2 | 142.4 |
| 35 | 5.622 | 2564.8 | 146.6 |

Table AT-6 (continued)

| Temperature T [°C] | Pressure P [kPa] | Enthalpy of vapour i'' [kJ/kg] | Enthalpy of condensate i' [kJ/kg] |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------------------|---|
| 36 | 5.940 | 2566.5 | 150.8 |
| 37 | 6.274 | 2568.6 | 155.0 |
| 38 | 6.624 | 2570.3 | 159.1 |
| 39 | 6.991 | 2572.0 | 163.3 |
| 40 | 7.375 | 2573.6 | 167.5 |
| 41 | 7.778 | 2575.3 | 171.6 |
| 42 | 8.198 | 2577.0 | 175.8 |
| 43 | 8.639 | 2578.6 | 180.0 |
| 44 | 9.100 | 2580.7 | 184.2 |
| 45 | 9.582 | 2582.4 | 188.4 |
| 46 | 10.08 | 2584.5 | 192.6 |
| 47 | 10.61 | 2586.2 | 196.8 |
| 48 | 11.16 | 2587.7 | 200.9 |
| 49 | 11.74 | 2590.0 | 205.1 |
| 50 | 12.33 | 2591.6 | 209.3 |
| 51 | 12.96 | 2593.3 | 213.5 |
| 52 | 13.61 | 2595.0 | 217.7 |
| 53 | 14.29 | 2597.1 | 221.8 |
| 54 | 15.00 | 2598.7 | 226.0 |
| 55 | 15.74 | 2600.4 | 230.2 |
| 56 | 16.51 | 2602.1 | 234.4 |
| 57 | 17.31 | 2604.2 | 238.6 |
| 58 | 18.15 | 2605.9 | 242.8 |
| 59 | 19.02 | 2607.5 | 246.9 |
| 60 | 19.92 | 2609.2 | 251.1 |
| 61 | 20.86 | 2610.9 | 255.3 |
| 62 | 21.84 | 2612.6 | 259.5 |
| 63 | 22.85 | 2614.2 | 263.7 |
| 64 | 23.91 | 2615.9 | 267.9 |
| 65 | 25.01 | 2618.0 | 272.0 |
| 66 | 26.14 | 2619.3 | 276.2 |
| 67 | 27.33 | 2621.4 | 280.4 |
| 68 | 28.56 | 2623.0 | 284.6 |
| 69 | 29.84 | 2624.7 | 288.8 |
| 70 | 31.16 | 2626.4 | 293.0 |
| 71 | 32.54 | 2628.0 | 297.2 |
| 72 | 33.96 | 2629.7 | 301.4 |
| 73 | 35.43 | 2631.4 | 305.6 |

Table AT-6 (continued)

| Temperature T [°C] | Pressure p [kPa] | Enthalpy of vapour i'' [kJ/kg] | Enthalpy of condensate i' [kJ/kg] |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------------------|---|
| 74 | 36.96 | 2633.1 | 309.8 |
| 75 | 38.55 | 2634.8 | 314.0 |
| 76 | 40.19 | 2636.4 | 318.2 |
| 77 | 41.89 | 2638.1 | 322.3 |
| 78 | 43.65 | 2639.8 | 326.6 |
| 79 | 45.47 | 2641.4 | 330.8 |
| 80 | 47.36 | 2643.1 | 334.9 |
| 81 | 49.31 | 2644.8 | 339.1 |
| 82 | 51.32 | 2646.5 | 343.4 |
| 83 | 53.42 | 2648.2 | 347.5 |
| 84 | 55.57 | 2649.8 | 351.7 |
| 85 | 57.80 | 2651.5 | 356.0 |
| 86 | 60.10 | 2653.2 | 360.1 |
| 87 | 62.49 | 2654.8 | 364.4 |
| 88 | 64.95 | 2656.1 | 368.6 |
| 89 | 67.49 | 2657.8 | 372.8 |
| 90 | 70.11 | 2659.4 | 377.0 |
| 91 | 72.80 | 2661.1 | 381.2 |
| 92 | 75.61 | 2662.4 | 385.4 |
| 93 | 78.43 | 2664.1 | 389.6 |
| 94 | 81.46 | 2666.2 | 393.8 |
| 95 | 84.52 | 2667.8 | 398.0 |
| 96 | 87.69 | 2669.5 | 402.2 |
| 97 | 90.95 | 2671.2 | 406.4 |
| 98 | 94.30 | 2672.8 | 410.7 |
| 99 | 97.78 | 2674.1 | 414.9 |
| 99.1 | 98.07 (1 at) | 2674.5 | 415.3 |
| 100 | 101.3 | 2675.8 | 419.1 |
| 105 | 120.8 | 2683.3 | 440.2 |
| 110 | 143.3 | 2691.3 | 461.3 |
| 115 | 169.0 | 2698.8 | 482.5 |
| 119,6 | 196.1 (2 at) | 2705.9 | 502.2 |
| 120 | 198.5 | 2706.4 | 503.7 |
| 125 | 232.1 | 2713.5 | 525.0 |
| 130 | 270.1 | 2720.6 | 546.4 |
| 132.9 | 294.2 (3 at) | 2724.4 | 558.5 |
| 135 | 313.0 | 2727.3 | 567.7 |
| 140 | 361.4 | 2734.0 | 589.1 |

Table AT-6 (continued)

| Temperature T [°C] | Pressure p [kPa] | Enthalpy of vapour i'' [kJ/kg] | Enthalpy of condensate i' [kJ/kg] |
|----------------------------|--------------------------|-------------------------------------|---|
| 142.9 | 392.3 (4 at) | 2737.7 | 601.6 |
| 145 | 415.5 | 2740.3 | 610.4 |
| 150 | 476.0 | 2746.5 | 632.2 |
| 151.1 | 490.3 (5 at) | 2747.8 | 636.8 |
| 155 | 543.3 | 2752.8 | 654.0 |
| 158.1 | 588.4 (6 at) | 2756.2 | 667.0 |
| 160 | 618.0 | 2757.8 | 675.3 |
| 164.2 | 686.5 (7 at) | 2762.9 | 693.8 |
| 165 | 700.8 | 2763.3 | 697.1 |
| 169.6 | 784.5 (8 at) | 2768.3 | 717.6 |
| 170 | 792.0 | 2768.7 | 719.3 |
| 175 | 892.5 | 2773.3 | 741.1 |
| 180 | 1002 | 2778.4 | 763.2 |
| 185 | 1123 | 2782.5 | 785.4 |
| 190 | 1255 | 2786.3 | 807.6 |
| 195 | 1399 | 2789.7 | 829.8 |
| 200 | 1555 | 2793.0 | 852.4 |

Table AT-7

Equilibrium in liquid-liquid system
trichloroethane – acetone – water, 25°C

| Acetone mass fraction in trichloroethane phase [%] | Acetone mass fraction in water phase [%] |
|---|---|
| 10.3 | 6.5 |
| 20.8 | 14.0 |
| 27.7 | 19.0 |
| 37.1 | 26.0 |
| 43.0 | 30.9 |
| 48.2 | 35.7 |
| 54.0 | 40.9 |
| 57.4 | 46.1 |
| 60.3 | 51.8 |

Solubility of NH_3 in water

| Mass ratio in liquid phase X [kg NH_3 /kg of water] | Partial pressure of NH_3 [kPa] Temperature [°C] | | | |
|--|---|-------|-------|-------|
| | 0 | 10 | 20 | 30 |
| 1.00 | 126.3 | | | |
| 0.90 | 104.7 | | | |
| 0.80 | 84.79 | 131.6 | | |
| 0.70 | 66.66 | 104.0 | | |
| 0.60 | 50.66 | 80.0 | 126.0 | |
| 0.50 | 36.66 | 58.53 | 91.46 | |
| 0.40 | 25.33 | 40.13 | 62.66 | 95.86 |
| 0.30 | 15.87 | 25.33 | 39.73 | 60.53 |
| 0.25 | 11.93 | 19.20 | 30.26 | 46.93 |
| 0.20 | 8.532 | 13.80 | 22.13 | 34.66 |
| 0.15 | 5.693 | 9.346 | 15.20 | 23.86 |
| 0.10 | 3.346 | 5.573 | 9.279 | 14.66 |
| 0.075 | 2.360 | 3.986 | 6.666 | 10,63 |
| 0.05 | 1.493 | 2.546 | 4.226 | 6.799 |
| 0.04 | | 2.146 | 3.320 | 5.346 |
| 0.03 | | 1.507 | 2.426 | 3.946 |
| 0.025 | | | 2.000 | 3.253 |
| 0.02 | | | 1.600 | 2.573 |
| 0.016 | | | | 2.040 |
| 0.012 | | | | 1.533 |



A LIST OF RECOMMENDED LITERATURE SUPPORTING

- [1] C.O. Bennet, J.E. Myers, *Przenoszenie pędu, ciepła i masy*, WNT, Warszawa 1966.
- [2] R.B. Bird, W.E. Steward, E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, J. Wiley&Sons Inc., 1965.
- [3] J. Ciborowski, *Inżynieria chemiczna – inżynieria procesowa*, WNT, Warszawa 1973.
- [4] T. Hobler, *Dyfuzyjny ruch masy i absorbery*, WNT, Warszawa 1976.
- [5] Z. Kembłowski, S. Michałowski, C. Strumiłło, R. Zarzycki, *Podstawy teoretyczne inżynierii chemicznej i procesowej*, WNT, Warszawa 1985.
- [6] R. Koch, A. Koziół, *Dyfuzyjno-ciepłny rozdział substancji*, WNT, Warszawa 1994.
- [7] T. Kudra (red.), *Zbiór zadań z podstaw teoretycznych inżynierii chemicznej i procesowej*, WNT, Warszawa 1985.
- [8] K.G. Pawłow, P.G. Romankow, A.A. Noskow, *Przykłady i zadania z zakresu aparatury i inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa 1974.
- [9] R.H. Perry, C.H. Chilton, *Chemical engineers' handbook*, McGraw Hill, New York 1995.
- [10] R. Pohorecki, S. Wroński, *Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa 1979.
- [11] P.G. Romankow, N.B. Raszkowska, W.F. Frołow, *Procesy wymiany masy w technologii chemicznej – układy z fazą stałą*, WNT, Warszawa 1980.
- [12] J.D. Seader, E.J. Henley, *Separation Process Principles*, J. Wiley&Sons Inc., 2006.
- [13] M. Serwiński, *Zasady inżynierii chemicznej i procesowej*, WNT, Warszawa 1999.
- [14] T.K. Sherwood, R.L. Pigford, C.R. Wilke, *Mass Transfer*, McGraw Hill, New York 1975.
- [15] C. Strumiłło, *Podstawy teorii i techniki suszenia*, WNT, Warszawa 1983.
- [16] S. Wroński, R. Pohorecki, J. Siwiński, *Przykłady obliczeń z termodynamiki i kinetyki procesów inżynierii chemicznej*, WNT, Warszawa 1979.
- [17] R. Zarzycki, *Wymiana ciepła i ruch masy w inżynierii środowiska*, WNT, Warszawa 2005.
- [18] R. Zarzycki (red.), *Zadania rachunkowe z inżynierii chemicznej*, Politechnika Łódzka, Łódź 1974.



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



II-343347

*Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej
Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki
ul. Warszawska 24
31-155 Kraków
tel.: +48 12 628 27 01
fax: +48 12 628 20 35*

*e-mail: wiitch@chemia.pk.edu.pl
<http://www.chemia.pk.edu.pl>*

ISBN 978-83-7242-760-1

Publikacja bezpłatna

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000283072

Publikacja współfinansowana przez Unię Europejską
w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego