

IV.3. Statica procesului de transfer de masa

Statica transferului de masa permite calculul unor marimi importante pentru operarea utilajelor in care se realizeaza operatii de difuzie, prin aplicarea unor relatii de *bilant de materiale si de bilant termic (acolo unde este cazul)*.

Ecuatiile de bilant de materiale permit calculul unor marimi cum ar fi: *debitul de absorbant* – in absorbtie, *debitul de distilat si de reziduu* – in rectificare, *debitul de agent de uscare* – in uscare, *cantitatea sau debitul de solvent* – in extractie etc.

De asemenea ecuatiile de bilant de materiale impreuna cu datele de echilibru si cu ecuatiile cinetice se utilizeaza pentru dimensionarea utilajelor in care se realizeaza operatii ale transferului de masa.

Bilanturile de materiale si termice se aplica in forme specifice fiecarei operatii, deoarece fluxurile materiale si de caldura depind de operatia de separare.

Pentru exemplificare se prezinta modul de intocmire a *bilantului de materiale in absorbtie*. Bilantul termic nu este necesar deoarece absorbtia este de obicei izoterma.

Absorbtia este o operatie simpla de separare motiv pentru care ea va servi ca referinta si exemplu pentru analiza si a altor aspecte ale transferului de masa.

Absorbtia este operatia de separare a unui component sau a unui grup de componentii dintr-un amestec gazos prin dizolvare intr-un lichid cu proprietati selective, denumit absorbant.

Pentru simplificare se considera ca amestecul gazos

este format din doi componenti: un component **A** solubil in lichidul absorbant, si un component **B**, practic insolubil (sau foarte putin solubil) in absorbant. Componentul activ, **A** este denumit *solut*, iar componentul **B**, care nu se transfera in lichid (sau se transfera intr-o cantitate nesemnificativa), este denumit *inert*.

Operatia de absorbtie se realizeaza in utilaje specifice denumite *absorbere*. In practica industrială se utilizeaza diverse tipuri constructive de absorbere, foarte raspandite fiind *coloanele de absorbtie cu umplutura*.

Se considera ca absorbantul care are debitul masic, **L**, circula in contracurent cu gazul. Se noteaza cu **G** debitul masic de gaz inert (sau debitul molar) din amestecul total de gaz. Concentratia solutului in gaz si in lichid se exprima in rapoarte masice (sau molare), deoarece in atfel ecuatiile de bilant de materiale au forma cea mai simpla.

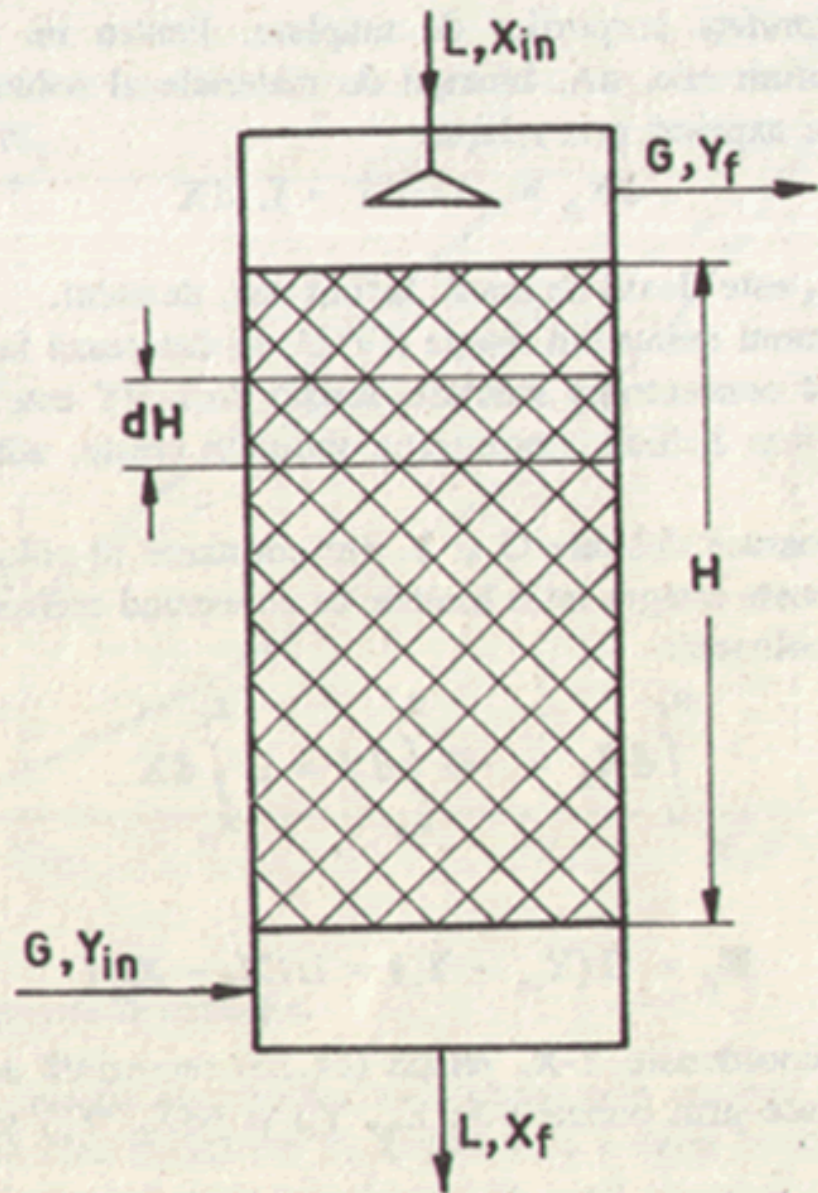


Fig. IV.5
Fluxurile de materiale și compoziția lor la absorbția în contracurent.

Suprafata de transfer de masa la coloanele cu umplutura este data de suprafata corpurilor de umplere. Pentru un element de suprafata infinit mic, dA , bilantul de materiale al solutului in cele doua faze se exprima prin relatia:

$$dN_A = -G \cdot dY = L \cdot dX \quad (IV.14)$$

in care: dN_A este fluxul de masa infinit mic de solut.

Semnul minus din relatia de mai sus se datoreaza faptului ca in faza gazoasa concentratia solutului scade, deci dY este negativ in timp ce in faza lichida concentratia solutului creste, adica dX este pozitiv.

$$\int_0^{N_A} dN_A = -G \int_{Y_{in}}^{Y_f} dY = L \int_{X_{in}}^{X_f} dX \quad (IV.15)$$

sau:

$$N_A = G(Y_{in} - Y_f) = L(X_f - X_{in}) \quad (IV.16)$$

In coordonate **X-Y** relatia de mai sus reprezinta ecuatia unei drepte ce trece prin punctele **M(X_{in}, Y_f)** si **N(X_f, Y_{in})** si care are panta egala cu:

$$\frac{L}{G} = \frac{Y_{in} - Y_f}{X_f - X_{in}} \quad (IV.17)$$

Dreapta a carei ecuatie este data de relatia de mai sus se numeste *linie de operare*. Daca pe acelasi grafic se reprezinta si *curba de echilibru* se constata ca linia de operare este situata deasupra curbei de echilibru.

Panta dreptei de operare **L/G** reprezinta *consumul specific de absorbant*.

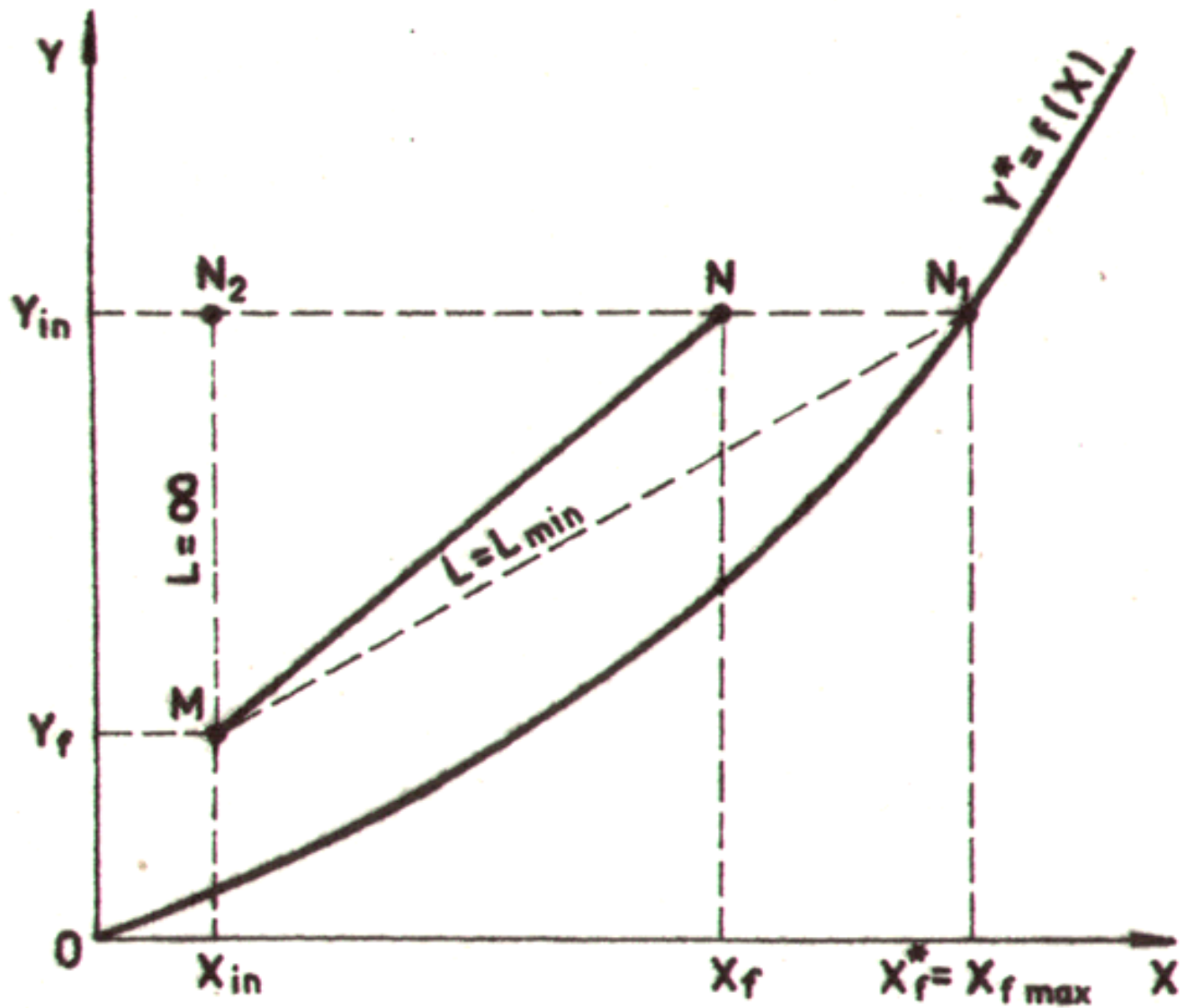


Fig. IV.6
Linia de operare în absorție.

Dreapta de operare poate lua o pozitie oarecare (care depinde de consumul de absorbant, L) intre doua pozitii extreme care corespund segmentelor MN_1 si MN_2 . Pozitia MN_1 corespunde cazului cand dreapta de operare intersecteaza curba de echilibru. In acast caz panta dreptei de operare este minima si deci consumul de absorbant este minim ($L=L_{\min}$), iar concentratia solutului este maxima si egala cu concentratia de echilibru ($X_{f_{\max}} = X_f^*$). Marind debitul de absorbant ceste panta liniei de operare si scade corespunzator X_f . Pozitia limita MN_2 corespunde cazului cand consumul de absorbant este infinit ($L = \infty$) si in aceste conditii $X_f = X_{in}$ adica dreapta de operate este paralela cu ordonata.

Evident operarea coloanei se face la valori $L_{\min} < L < \infty$

Bilantul de materiale in absorbtie permite calculul fluxului de absorbtie N_A si a debitului de absorbant, L .

IV.4. Cinetica transferului de masa

Cinetica transferului de masa are ca obiectiv stabilirea unor relatii care sa exprime cantitativ viteza procesului in conditii de operare date. La stabilirea acestor relatii este necesara cunoasterea mecanismelor care asigura transportul substantei in interiorul unei faze, respectiv a mecanismelor de transport dintr-o faza in alta faza.

IV.4.1. Transferul de masa intr-o singura faza

Transferul de masa in interiorul unei singure faze se realizeaza prin difuzie care poate fi **moleculara (difuzie Fick)** sau **difuzie convectiva**. Deoarece viteza transferului depinde de intensitatea acestor mecanisme este necesara o analiza mai detaliata a lor.

IV.4.1.1. Difuzia moleculara

Difuzia moleculara este rezultatul deplasării individuale și dezordonate a moleculelor, determinată de mișcarea de agitație termică și de ciocnirile elastice cu celelalte molecule dintr-un amestec format din mai multe specii moleculare.

Prin urmare difuzia moleculara este un *mecanism ce are loc la nivel molecular* și constă în transportul unei specii moleculare în interiorul unui amestec atunci când în amestec există o diferență de potențial, ceea ce produce un dezechilibru în interiorul amestecului. Diferența de potențial poate fi determinată de mai multe cauze:

- **existența unui gradient de concentrație în amestec**
– care determină o *difuzie Fick*;

- **existenta unui gradient de temperatura in amestec**
– care determina o *difuzie termica*;
- **existenta unui gradient de presiune in amestec** –
care determina o *difuzie de presiune*.

In operatiile de separare bazate pe difuzie, difuzia moleculara este *cauzata de existenta unui gradient de concentratie* in amestec. Acest gradient de concentratie reprezinta forta motoare a difuziei moleculare ordinare denumita si *difuzie Fick*.

Relatia care exprima cantitativ difuzia moleculara sub gradient de concentratie a fost data de *Fick* si poarta numele de *legea I a lui Fick*:

$$N_A = -D_{AB} A \frac{\partial c_A}{\partial l} \quad (\text{IV.18})$$

Din relatia de mai sus rezulta ca fluxul de difuzie al moleculelor componentului **A** printre moleculele componentului **B** este proportional ca *aria suprafetei* perpendicularare pe directia de transport si cu *gradientul de concentratie*.

Tinand cont de relatia dintre *flux* si *fluxul unitar de masa*:

$$n_A = \frac{N_A}{A} = -D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial l} \quad (\text{IV.19})$$

Coeficientul de proportionalitate D_{AB} se numeste *coeficient de difuzie moleculara* si exprima ca sens fizic capacitatea de deplasare a componentului **A** printr-un mediu gazos, lichid sau solid. Semnul minus arata ca difuzia are loc in directia in care concentratia componentului **A** este mai mica.

Unitatea de masura a coeficientului de difuzie rezulta din expresia legii **I-a** lui Fick. In sistemul intertional :

$$[D_{AB}]_{SI} = \frac{\text{kgA}}{\text{s} \cdot \text{m}^2 \frac{\text{kgA}}{\text{m}^3 \cdot \text{m}}} = \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (\text{IV.20})$$

(Observatie: in S.I. concentratia componentului **A** se exprima in **Kg A/m³ amestec**)

Valorile *coeficientului de difuzie* depind de *temperatura*, de *presiune* si de *compozitia amestecului*. Se recomanda ca in calcule sa se utilizeze coeficientii de difuzie determinati experimental. Cand nu se dispune de valori experimentale, coeficientul de difuzie se calculeaza cu relatii teoretice sau semiempirice, prezentate in literatura de specialitate.

IV.4.1.2. Difuzia convectiva

Fluidele in miscare transporta speciile moleculare pe care le contin, contribuind impreuna cu difuzia moleculara la procesul de transfer de masa. Ca si in cazul celorlalte procese de transfer se deosebeste o *convectie fortata*, atunci cand curgerea este cauzata de un consum de energie din exterior, si o *convectie libera (naturala)*, cand *deplasarea fluidului este determinata de o diferenta de densitate cauzata de o diferenta de concentratie sau de temperatura*.

Transportul de substanta prin *mecanism convectiv* se datoreaza deplasarii globale a fluidului. Fluxul de masa al unei specii moleculare, **A**, transportata prin difuzie convectiva este dat de produsul dintre *debitul total de fluid* si concentratia speciei, **A**, in amestecul fluid:

$$N_A = M_v \cdot c_A = v \cdot S \cdot c_A \quad (\text{IV.21})$$

in care c_A se exprima in kgA/m^3 amestec.

Daca convectiona fluidului are loc in regim turbulent, pe langa cele doua mecanisme de transport care se desfasoara simultan – *difuzia moleculara* si *difuzia convectiva* – se manifesta si al treilea mecanism denumit *difuzia turbulenta*.

Difuzia turbulenta este un mecanism ce se desfasoara la nivel macroscopic, transportul substantei avand loc concomitent cu turbioanele formate in fluid. Difuzia turbulenta este insotita de difuzia moleculara, de aceea fluxul unitar de substanta transferata prin cele doua mecanisme se exprima prin relatia:

$$n_A = -\left(D_{AB} + D_t\right) \frac{\partial c_A}{\partial l} \quad (\text{IV.22})$$

unde D_t este *coeficientul de difuzie turbulenta*.

In concluzie in fluidele in miscare transferul de masa se realizeaza in principal prin *mecanism molecular* (difuzie moleculara) si *prin mecanism convectiv*.

Cele doua mecanisme determina o distributie a concentratiilor speciilor moleculare ale amestecului care asigura anumite valori ale gradientilor de concentratie, valori ce trebuiesc cunoscute in vederea calcularii fluxurilor masice de difuzie.

Funcția de distributie a concentrației in interiorul unui amestec fluid in curgere este data de *ecuatia diferentiala a difuziei*, cunoscuta si sub numele de *legea a II-a a lui Fick*.

IV.4.1.3. Ecuatia diferentiala a difuziei (legea a II-a a lui Fick)

Ecuatia diferentiala a difuziei este expresia legii conservarii masei aplicata pentru o singura specie moleculara dintr-un amestec fluid aflat in curgere.

Fluidul fiind in curgere, transportul speciei considerate (**A**) in interiorul acestuia se face simultan prin *mecanism molecular* (difuzie Fick) si *prin mecanism convectiv*.

Legea de conservare pentru specia **A** se aplica sub forma unui bilant de materiale, intocmit pentru un volum elementar de forma paralelipipedica, delimitat ipotetic din masa fluidului in curgere, raportat la un sistem de referinta ortogonal.

In forma generala, acest bilant se exprima prin relatia:

$$\begin{aligned}
 & \left[\begin{array}{l} \textit{Fluxul de component A} \\ \textit{acumalat in elementul} \\ \textit{de volum prin mecanism} \\ \textit{molecular si convectiv} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \textit{Fluxul de component A} \\ \textit{intrat in elementul} \\ \textit{de volum prin cele} \\ \textit{doua mecanisme} \end{array} \right] - \\
 & \quad - \left[\begin{array}{l} \textit{Fluxul de component A} \\ \textit{iesit din elementul} \\ \textit{de volum prin cele} \\ \textit{doua mecanisme} \end{array} \right] \qquad \qquad \qquad \text{(IV.23)}
 \end{aligned}$$

Fluxul de component **A**, intrat si iese din elementul de volum prin difuzie moleculara se exprima prin legea **I-a** lui Fick, iar fluxul convectiv se exprima prin produsul ($\mathbf{M}_V \mathbf{c}_A$)

Deoarece fluxul este o marime vectoriala ecuatiile generale de bilant se poate aplica pentru fiecare directie a sistemului de coordonate considerat, iar acumularea totala va fi data de suma acumularilor dupa fiecare directie. (In figura IV.7 s-au prezentat numai fluxurile pe directia **x**).

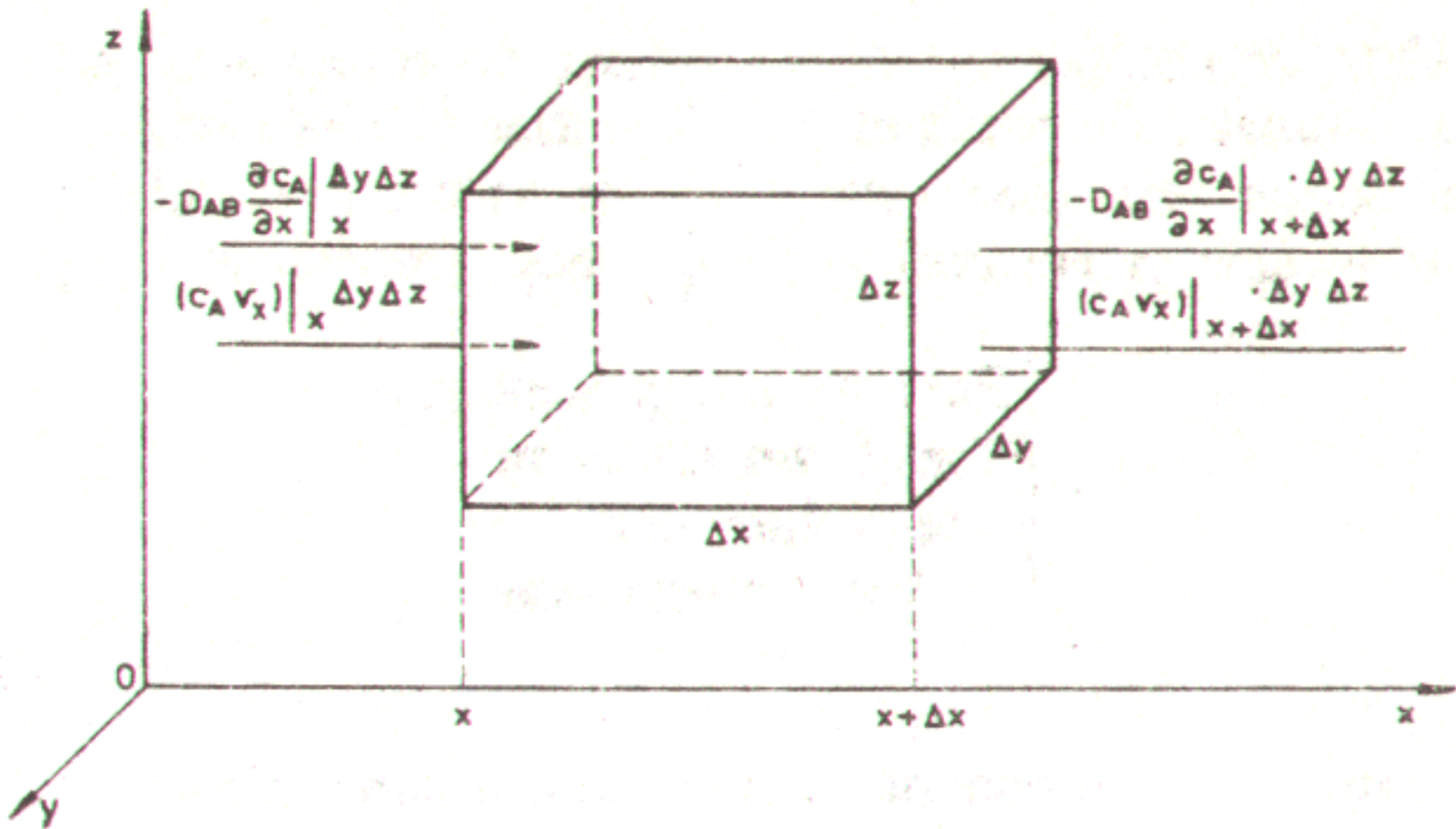


Fig. IV.7

Elementul de volum pentru deducerea ecuației difuziei.

Dar acumularea de component **A** in elementul de volum determina variatia in timp a concentratiei speciei **A** in amestecul din interiorul acestui volum, si deci ecuatie care exprima bilantul de materiale al componentului **A**, in forma explicita devine:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial c_A}{\partial t} \Delta V = & \left[D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \Big|_{x+\Delta x} - D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial x} \Big|_x \right] \Delta y \Delta z + \\
 & + \left[D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial y} \Big|_{y+\Delta y} - D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial y} \Big|_y \right] \Delta x \Delta z + \\
 & + \left[D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z} - D_{AB} \frac{\partial c_A}{\partial z} \Big|_z \right] \Delta x \Delta y + \\
 & + \left[(c_A v_x) \Big|_x - (c_A v_x) \Big|_{x+\Delta x} \right] \Delta y \Delta z + \left[(c_A v_y) \Big|_y - (c_A v_y) \Big|_{y+\Delta y} \right] \Delta x \Delta z + \\
 & + \left[(c_A v_z) \Big|_z - (c_A v_z) \Big|_{z+\Delta z} \right] \Delta x \Delta y
 \end{aligned} \tag{IV.24}$$

Daca se considera \mathbf{D}_{AB} este constant, dupa impartirea relatiei de mai sus prin $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ si trecerea la limita, facand: $\Delta x \rightarrow 0$, $\Delta y \rightarrow 0$ si $\Delta z \rightarrow 0$ se obtine:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = \mathbf{D}_{AB} \left[\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right] - \left[\frac{\partial(c_A v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(c_A v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(c_A v_z)}{\partial z} \right] \quad (\text{IV.25})$$

Efectuand derivarile produselor din paranteza a doua a membrului drept al ecuatiei diferentiale anterioare, rezulta:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_A}{\partial t} + v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} = \\ = D_{AB} \left[\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right] - c_A \left[\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad (\text{IV.26})$$

Primul membru al ecuatiei de mai sus reprezinta *derivata materiala (substantiala) a concentratiei*:

$$\frac{Dc_A}{dt} = \frac{\partial c_A}{\partial t} + v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} \quad (\text{IV.27})$$

Utilizand operatorii cunoscuti, relatia devine:

$$\frac{Dc_A}{dt} = D_{AB} \cdot \nabla^2 c_A - c_A \cdot \nabla v \quad (\text{IV.28})$$

care este forma generala a ecuatiei diferentiale a difuziei, din care rezulta urmatoarele relatii particulare:

a) pentru fluide necompresibile (lichide), $\nabla v = 0$

$$\frac{Dc_A}{dt} = D_{AB} \cdot \nabla^2 c_A \quad (\text{IV.29})$$

b) pentru fluide in nemiscare, $v_x = v_y = v_z = 0$

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \cdot \nabla^2 c_A \quad (\text{IV.30})$$

c) pentru difuzia dupa o singura directie a unui fluid necompresibil, rezulta:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = D_{AB} \cdot \frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} \quad (\text{IV.31})$$

d) daca regimul este stationar in toate relatiile de mai sus:

$$\frac{\partial c_A}{\partial t} = 0 \quad (\text{IV.32})$$

IV.4.1.4. Criterii de similitudine la transferul de masa

Din pacate solutii analitice pentru aceste ecuatii diferentiale sunt posibile numai pentru unele cazuri simple. Pentru situatii mai complicate se apeleaza la similitudine.

Criteriile de similitudine pentru transferul de masa se obtin prin metodele prezentate in capitolul introductiv.

Deoarece se cunoaste ecuatia diferentiala a difuziei in sisteme dinamice, criteriile difuziei se vor deduce pornind de la aceasta ecuatie , parcurgand urmatoarele etape:

- se scrie ecuatia diferentiala a difuziei in forma generala:

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial c_A}{\partial t} + v_x \frac{\partial c_A}{\partial x} + v_y \frac{\partial c_A}{\partial y} + v_z \frac{\partial c_A}{\partial z} = \\
& = D_{AB} \left[\frac{\partial^2 c_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} \right] - c_A \left[\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right] \quad (\text{IV.33})
\end{aligned}$$

- se scrie ecuatia in forma dimensionala generalizata (omitand operatorii de diferentiere si constantele adimensionale):

$$\begin{aligned}
& \left[\frac{c_A}{t} \right] + \left[\frac{v \cdot c_A}{l} \right] + \left[\frac{D_{AB} \cdot c_A}{l^2} \right] + \left[\frac{v \cdot c_A}{l} \right] = 0 \quad (\text{IV.34}) \\
& \quad \text{(I)} \qquad \quad \text{(II)} \qquad \quad \text{(III)} \qquad \quad \text{(IV)}
\end{aligned}$$

- observand ca termenii II si IV sunt identici si dupa ce se pastreaza numai termenii independenti rezulta:

$$\begin{array}{c} \left[\frac{c_A}{t} \right] + \left[\frac{v \cdot c_A}{l} \right] + \left[\frac{D_{AB} \cdot c_A}{l^2} \right] = 0 \\ \text{(I)} \qquad \qquad \text{(II)} \qquad \qquad \text{(III)} \end{array} \quad \text{(IV.35)}$$

- se transforma termenul I pentru a-l exprima in functie de k (coeficientul individual de transfer de masa):

$$\frac{c_A}{t} = \frac{c_A \cdot v}{l} = \frac{n_A}{l} = \frac{k \cdot c_A}{l} \quad \text{(IV.36)}$$

si ecuatiya de mai sus, devine:

$$\left[\frac{k \cdot c_A}{l} \right] + \left[\frac{v \cdot c_A}{l} \right] + \left[\frac{D_{AB} \cdot c_A}{l^2} \right] = 0 \quad (\text{IV.37})$$

(I) (II) (III)

Facand raportul termenilor I si III se obtine *critériul Sherwood*

$$\text{Sh} = \frac{k \cdot c_A}{l} \cdot \frac{l^2}{D_{AB} \cdot c_A} = \frac{k \cdot l}{D_{AB}} = \frac{\text{fluxul de masa total}}{\text{fluxul transferat prin difuzie}} \quad (\text{IV.38})$$

Din raportul termenilor II si III rezulta criteriul *Peclet* pentru transferul de masa.

$$Pe_m = \frac{v \cdot c_A}{l} \cdot \frac{l^2}{D_{AB} \cdot c_A} = \frac{v \cdot l}{D_{AB}} = \frac{\text{flux de impuls convectiv}}{\text{flux de impuls molecular}} \quad (IV.39)$$

De obicei se inlocuieste criteriul Pe_m cu un criteriu derivat denumit **criteriul Schmidt**, definit astfel:

$$Sc = \frac{Pe_m}{Re} = \frac{v \cdot l}{D_{AB}} \cdot \frac{\eta}{\rho \cdot v \cdot l} = \frac{\eta}{\rho \cdot D_{AB}} = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (IV.40)$$

Deoarece transferul de masa si de impuls se desfasoara simultan, functia criteriala include si criteriile curgerii:

$$f\left(Sh, Sc, Re, Fr, \frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \dots\right) = 0 \quad (IV.41)$$

Daca transferul de masa este insotit si de transfer de caldura, functia criteriala include si un criteriu termic denumit **criteriul Lewis**, definit astfel:

$$\text{Le} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p D_{AB}} = \frac{a}{D_{AB}} = \frac{\text{flux de caldura convectiv}}{\text{flux de masa molecular}} \quad (\text{IV.42})$$

si deci:

$$f\left(\text{Sh}, \text{Sc}, \text{Re}, \text{Fr}, \text{Le}, \frac{l_1}{l_0}, \frac{l_2}{l_0}, \dots\right) = 0 \quad (\text{IV.43})$$

Ecuatiile criteriale sunt date de produse de exponentiale de forma generala:

$$\text{Sh} = C \cdot \text{Re}^{m_1} \text{Sc}^{m_2} \text{Pr}^{m_3} \text{Le}^{m_4} \left(\frac{l_1}{l_0}\right)^{m_5} \dots \quad (\text{IV.44})$$

Daca miscarea fluidului este determinata de convectiona fortata, influenta gravitatiei este neglijabila si criteriul Froude nu apare in ecuatiile criteriale:

$$\text{Sh} = C \cdot \text{Re}^{m_1} \text{Sc}^{m_2} \left(\frac{l_1}{l_0} \right)^{m_3} \dots \quad (\text{IV.45})$$

Sistemele particulare pentru care s-au stabilit ecuatii criteriale sunt prezentate in literatura de specialitate.