

METODY DYFUZYJNE W OPISIE PROCESÓW OCHRONY ŚRODOWISKA - RYS HISTORYCZNY

Roman ZARZYCKI

Politechnika Łódzka, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska,
ul. Wólczańska 175, 90-924 Łódź, zarzycki@wipos.p.lodz.pl

Pierwszym i podstawowym prawem, które zapoczątkowało rozwój metod dyfuzyjnych w opisie procesów wymiany masy zachodzących w instalacjach przemysłowych i komunalnych oraz w opisie procesów zachodzących w środowisku naturalnym, było prawo Ficka. Zapisywane ono jest najczęściej w następującej postaci:

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \quad (1)$$

Prawo Ficka odnosi się do nieruchomych makroskopowo lub poruszających się ruchem laminarnym środowisk płynnych (gazów, cieczy), w których występują różnice stężeń poszczególnych składników. Głosi ono, że dla mieszanin dwuskładnikowych (składniki A i B), gęstość strumienia molowego dyfuzji składnika A jest wprost proporcjonalna do gradientu stężenia składnika A . Jest to prawo empiryczne obowiązujące dla procesów ustalonych.

Współczynnik dyfuzji D_{AB} jest wielkością charakterystyczną dla składników A i B i zależy od temperatury, ciśnienia a także stężeń obu składników.

Prawo to pod koniec XIX w. zostało rozszerzone na mieszaniny wieloskładnikowe przez Maxwella. Dla takich mieszanin ma ono postać

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{1}{C D_{ij}} (x_i J_j - x_j J_i) = \text{grad } x_i \quad (i = 1, \dots, n) \quad (2)$$

gdzie: C - stężenie ogólne,
 D_{ij} - współczynnik dyfuzji składnika i przez składnik j ,
 x - ułamek molowy,
 J - gęstość molowego strumienia dyfuzji,
 i, j - składniki i i j .

Dla układów dwuskładnikowych równanie powyższe przechodzi w równanie (1).

Drugim kamieniem milowym w opisie procesów dyfuzyjnych było rozwinięcie koncepcji Nernsta i wprowadzenie przez Whitmana [1] pojęcia współczynników wnikania i przenikania masy. W teorii błonkowej Whitmana przyjmuje się, że dla ruchu turbulentnego w pobliżu powierzchni międzyfazowej w cienkiej warstwie płynu zlokalizowany jest całkowity opór ruchu masy. Molowa gęstość strumienia wnikającej masy opisana jest równaniami

$$N_A = k \cdot \Delta\pi \quad (3)$$

lub

$$N_A = k \cdot A \cdot \Delta\pi \quad (4)$$

gdzie: N_A - gęstość strumienia molowego wnikającej masy,
 k - współczynnik wnikania masy dla danej fazy,
 $\Delta\pi$ - siła napędowa, zależna od rodzaju dyfuzji,
 A - powierzchnia wnikania masy.

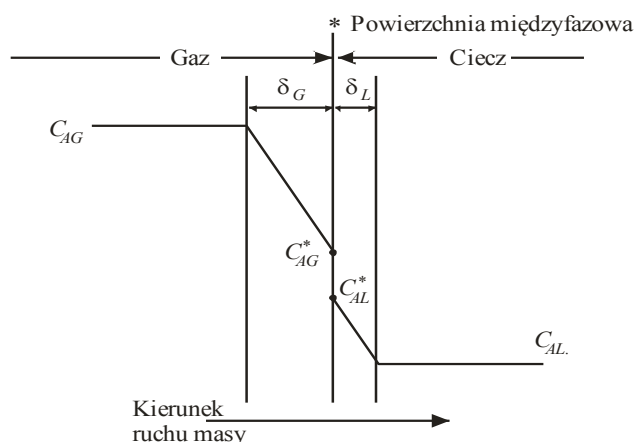
Zależności (3) lub (4) można łatwo rozszerzyć na procesy przenikania masy

$$N_A = K \cdot \Delta\pi \quad (5)$$

gdzie: K - współczynnik przenikania masy będący funkcją obu współczynników

wnikania masy,
 $\Delta\pi$ - odpowiednia siła napędowa.

Ilustracją graficzną teorii Whitmana jest rys. 1, gdzie pokazany jest dla przykładu proces absorpcji gazu.



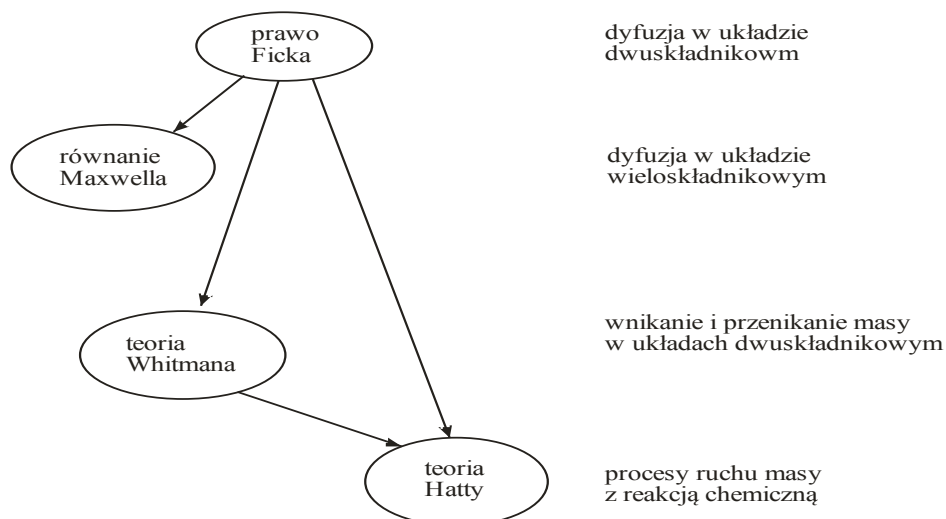
Rys. 1. Interpretacja teorii Whitmana

Dużo nieporozumień, które występują nawet w renomowanych podręcznikach i publikacjach, wynika z istnienia dwóch różnie zdefiniowanych gęstości i strumieni masy. Gęstość strumienia dyfuzji J_A jest zdefiniowana względem płynu poruszającego się ze średnią molową prędkością v , natomiast gęstość strumienia N_A jest zdefiniowana względem nieruchomego układu współrzędnych.

Rozszerzenie teorii Whitmana na układy reagujące chemicznie zostało dokonane po raz pierwszy przez Hattę. Rozważył on proces absorpcji z równoczesną nieskończenie szybką reakcją chemiczną występującą w fazie ciekłej. Wskazał, że procesy ruchu masy z reakcją chemiczną są szybsze od procesów fizycznych i można to uwzględnić poprzez wprowadzenie do równań (3) lub (4) czynnika przyspieszenia E .

$$N_A = K \cdot E \cdot \Delta\pi \quad (6)$$

Te cztery teorie: Fick-Maxwell-Whitman-Hatta dały podstawy do opisu kinetyki procesów dyfuzyjnych.



Rys. 2. Powiązania czterech podstawowych teorii procesów dyfuzyjnych

W latach 20-tych, 30-tych i następnych ubiegłego stulecia nastąpił rozwój metod bilansowania aparatów do wymiany masy.

Wraz z rozwojem technologii i konstrukcji różnych typów aparatów wymiany masy opublikowano w tych latach pierwsze zasady i wzory służące bilansowaniu tych aparatów. Wprowadzono wtedy do literatury pojęcie półki teoretycznej, sprawności półki [2], sprawności lokalnej, sprawności kolumny. Podane zostały wzory służące do obliczeń kolumn wypełnionych, wprowadzono pojęcie wysokości jednostki wnikania masy i przenikania masy. Opracowano odpowiednie wzory służące do obliczeń aparatów pracujących w reżimach nieustalonych.

Po tym okresie określono zależności opisujące współczynniki wnikania masy dla większości najważniejszych przypadków aparatów przemysłowych. Rozwinięto również inne modele wnikania masy. Podsumowanie tych badań dokonane zostało w monografii Sherwooda i Pigforda „Absorption and Extraction” [3].

Po II Wojnie Światowej rozwój teorii dyfuzji wiąże się przede wszystkim z nazwiskami Hirschfelda, Curtissa, Birda i Cranka. Trzej pierwsi uczeni napisali fundamentalną monografię „Molecular Theory of Gases and Liquids” [4]. Monografia Cranka [5] „Mathematics of Diffusion” podaje rozwinięcie problemów dyfuzji dla różnych jej przypadków oraz dyfuzji zachodzącej w różnych układach geometrycznych. Te dwie książki stanowią do chwili obecnej podstawowe kompendium wiedzy na temat dyfuzji.

Jednym z wiodących tematów badawczych w tych latach był proces równoczesnego ruchu masy z reakcją chemiczną. Rozwijany on był przez ośrodek brytyjski, w którym wiodącą postacią był prof. Danckwerts [6]. Obok niego niewątpliwie drugą znaczącą postacią był prof. Astarita [7]. Prowadzone ówczesne badania procesu absorpcji z reakcją chemiczną narzuciły metodykę badań na tę dyscyplinę wiedzy, jak również sposób opisu tych procesów. Zaslugą profesora Danckwerts jest rozwój drugiego kierunku związanego z procesami ruchu masy – uwzględnieniem rozkładu czasów przebywania płynów w bilansowaniu procesów ruchu masy. Uwzględnienie współczynników dyspersji w obliczeniach aparatów stanowiła znaczący postęp w przybliżeniu wielkości rzeczywistych do wielkości obliczonych.

Koniec XX wieku to rozwój badań opisu bilansów masy dla układów wieloskładnikowych. Duży wkład w zapoczątkowanie tych badań miała szkoła gliwicka w szczególności prof. Tadeusz Hobler [8]. Niewątpliwie najlepiej procesy fizyczne ruchu masy opisane są w pracy Kriszny i Taylora [9, 10]. Do opisu procesów zachodzących w fazie gazowej jak i ciekłej zastosowano teorię błonkową w powiązaniu z dyfuzją wieloskładnikową opartą o rozwiązanie Maxwella-Stefana. Przykładowe rozwiązanie opisujące strumienie wnikającej masy dla fazy gazowej ma postać:

$$\bar{y} - y^* = [\exp(\Phi) - I] \cdot (y^* - \varphi) \quad (6)$$

gdzie: \bar{y} - wektor ułamków molowych w fazie gazowej,
 y^* - wektor ułamków molowych na granicy rozdziału faz,
 Φ - macierz bezwymiarowych współczynników wnikania masy,
 I - macierz jednostkowa,
 φ - wektor kolumnowy.

Rozwinięcie tych badań na układy reagujące chemicznie dokonane zostało w pracach [11 i 12].

Obecny stan badań procesów dyfuzyjnych można podsumować następująco: opracowane są metody obliczeń procesów wieloskładnikowego ruchu masy tak fizycznych jak chemicznych dla układów pracujących w warunkach ustalonych dla maxwellowskiego opisu procesu dyfuzji.

Wydaje się, że dalsze badania tak doświadczalne jak i teoretyczne będą zmierzały w kierunku zastosowania technik CFD, w szczególności do opisu procesów zachodzących w układach stężonych. Techniki pozwalają na określenie pola prędkości przepływu w różnych geometriach i wykorzystania go do obliczeń procesów dyfuzyjnych.

Osobnym zagadnieniem w procesach, w których dyfuzja odgrywa znaczącą rolę jest kataliza heterofazowa. Pierwsze prace poświęcone wpływowi dyfuzji na szybkość kontaktowych reakcji chemicznych wiąże się z nazwiskiem Damkoehlera [13]. Jednakże dopiero praca Thiele'go [14] pokazała wpływ dyfuzji wewnętrznej na sprawność wykorzystania kontaktu. Moduł Thiele'go stanowi trwały wkład w pojęcia obowiązujące w katalizie.

Koncepcja uwzględnienia procesów adsorpcyjnych w opisie ogólnej szybkości reakcji chemicznej została opracowana przez Hinshelwooda [15] a rozwinięta w pracach Hougena i Watsona [16]. Również ta koncepcja stanowi trwały wkład w opis procesów kontaktowych.

Osobnym zagadnieniem, nie poruszonym w tym krótkim rysie, są zagadnienia dyspersji płynów, wpływie tej wielkości na szybkość procesów, szczególnie procesów rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w przestrzeni nieograniczonej.

Literatura

1. Whitman W.G.: Chem. Met. Eng., 1923, 29, 147
2. McCabe W.L., Thiele E.W.: Ind. Eng. Chem., 1925, 17, 605
3. Sherwood T.K., Pigford R.L.: Absorption and Extraction, McGraw-Hill, New York, 1952,
4. Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B.: Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1954
5. Crank J.: The Mathematics of Diffusion, (2 wyd.), Clarendon Press, Oxford, 1975
6. Danckwerts P.V.: Gas-Liquid Reaction, McGraw-Hill, New York, 1970
7. Astarita G.: Mass Transfer with Chemical Reaction, Elsevier, Amsterdam, 1967
8. Hobler T.: Dyfuzyjny ruch masy i absorber, (wyd.2), WNT, Warszawa, 1976
9. Krishna R., Taylor R.: Multicomponent Mass Transfer and Applications' in Handbook of Mass Transfer, (ed. N.C. Cheremisionoff), Gulf, Houston, 1986
10. Taylor R., Krishna R.: Multicomponent Mass Transfer, Wiley, New York 1993
11. Zarzycki R., Chacuk A.: Absorption: Fundamentals & Applications, Pergamon Press, Oxford, 1993
12. Zarzycki R., Chacuk A., Starzak M.: Absorpcja i absorber, WNT, Warszawa, 1987
13. Damkoehler G.: Chem. Eng., 1937, 3, 430
14. Thiele E.W.: Ind. Eng. Chem., 1939, 31, 916
15. Hinshelwood C.N.: Kinetics of Chemical Change, Oxford University Press, London, 1940
16. Hougen O.A., Watson K.M.: Chemical Process Principles, Wiley, New York, 1947.