ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΘΕΜΕΛΙΩΔΕΙΣ ΟΡΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ένας σημαντικός αριθμός διεργασιών διαχωρισμού, με τις οποίες κατά κύριο λόγο ασχολείται ο Χημικός Μηχανικός στην πράξη, όπως για παράδειγμα η απόσταξη, η απορρόφηση, η εκχύλιση και η προσρόφηση, βασίζονται στο φαινόμενο της μεταφοράς μάζας. Ο ρυθμός μεταφοράς ενός συστατικού από τη μία φάση στην άλλη, στις περιπτώσεις αυτές, είναι ανάλογος του βαθμού απόκλισης του συστήματος από την κατάσταση ισορροπίας. Η ταχύτητα με την οποία επιτυγχάνεται η ισορροπία – πράγμα που προσδιορίζει τον απαιτούμενο χρόνο διαχωρισμού, συνεπώς και το μέγεθος, άρα και το κόστος των αντίστοιχων συσκευών – εξαρτάται επομένως από τη μεταφορά μάζας μέσα σε μία συγκεκριμένη φάση και από φάση σε φάση μέσω της διεπιφάνειας. Η διακίνηση της ύλης σταματά μόλις επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ των φάσεων.

Η μεταφορά μάζας ενός συστατικού μέσα σε μία φάση οφείλεται συνήθως στη διαφορά συγκεντρώσεως του συστατικού αυτού από θέση σε θέση μέσα στη φάση (διαφορική κλίση συγκεντρώσεως) και λαμβάνει χώρα με μοριακή διάχυση λόγω της τυχαίας κινήσεως των μορίων*. Η διακίνηση μάζας με μοριακή διάχυση θα συνεχίζεται μέχρις ότου η κατανομή της συ-

*Αν και σπάνια, διάχυση προκαλείται επίσης από διαφορική κλίση πιέσεως (διάχυση πιέσεως), από διαφορική κλίση θερμοκρασίας (θερμική διάχυση ή φαινόμενο Soret) ή και κάτω από την επίδραση εξωτερικού πεδίου, όπως π.χ. ενός ηλεκτρικού πεδίου πάνω σε ηλεκτρολυτικά συστήματα (εξαναγκασμένη διάχυση).

γκεντρώσεως κάθε συστατικού γίνει ομοιόμορφη σε όλη την έκταση της φάσεως. Στα ρευστά, εκτός από τη μοριακή διάχυση, μεταφορά μάζας μπορεί να έχουμε και λόγω της κινήσεώς τους. Στην περίπτωση αυτή η διακίνηση της ύλης λαμβάνει χώρα με το σύνδυασμό μοριακής διάχυσης και συναγωγής. Η μεταφορά μάζας με συναγωγή μπορεί να οφείλεται στην καθαρή ροή ολόκληρης της φάσεως ή στην εξαναγκασμένη κυκλοφορία του ρευστού, που θα ρέει με στρωτή ή τυρβώδη ροή (βλ. Κεφ. 1.3).

Ας θεωρήσουμε, για παράδειγμα, ένα διαφανές δοχείο διαμέτρου 20 cm, το οποίο έχουμε γεμίσει μέχρι ύψους 5 cm με πυκνό υδατικό διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, $KMnO_4$, με το έντονο, γνωστό σε όλους μας ιώδες χρώμα, κι ας αφήσουμε πολύ αργά, με μια κατάλληλη τεχνική, να γεμίσει το δοχείο μέχρι ύψους 15 cm με καθαρό νερό, χωρίς να αναταραχθεί καθόλου το αρχικό διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου. Θα παρατηρήσουμε τότε, ότι το ιώδες χρώμα θα αρχίσει να απλώνεται πολύ αργά προς τη μεριά του καθαρού νερού, καθώς τα μόρια του $KMnO_4$ θα διαχέονται προς την κατεύθυνση αυτή (συγχρόνως θα έχουμε βέβαια κατ' αντίθετη κατεύθυνση και διάχυση των μορίων του καθαρού νερού μέσα στο διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου). Λόγω του φαινομένου αυτού, που είναι πολύ αργό, θα χρειαζόταν πάρα πολύ μεγάλος χρόνος μέχρις ότου ληφθεί ένα ομογενές διάλυμα μέσα στο δοχείο, με τελική συγκέντρωση, σε οποιοδήποτε σημείο του χώρου μέσα στο διάλυμα, το 1/3 της συγκεντρώσεως του αρχικού μας διαλύματος. Αν αντιθέτως επαναλάβουμε το πείραμα και χρησιμοποιήσουμε αυτή τη φορά έναν κατάλληλο μηχανικό αναδευτήρα με ταχύτητα περιστροφής έστω 100 rpm, θα παρατηρήσουμε ότι απαιτούνται μερικά μόνο δευτερόλεπτα για να καταστεί το περιεχόμενο του δοχείου ομογενές. Πράγματι, οι δίνες που δημιουργούνται λόγω της τυρβώδους ροής μεταφέρουν πολύ γρήγορα από θέση σε θέση τα μόρια του υπερμαγγανικού καλίου μέσα στο διάλυμα. Η μεταφορά μάζας στην περίπτωση αυτή γίνεται κυρίως με συναγωγή, κάτω από συνθήκες τυρβώδους μεταφοράς*, σε αντίθεση με τη μεταφορά μάζας με μοριακή διάχυση μέσα σε ρευστά που βρίσκονται σε ηρεμία.

Κάνοντας σύγκριση με τα άλλα δύο φαινόμενα μεταφοράς, τη μεταφορά ορμής και τη μεταφορά θερμότητας, διαπιστώνουμε ότι η μεταφορά μά-

*Στην τυρβώδη ροή ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς μάζας είναι αυτός της τυρβώδους μεταφοράς, ενώ συγχρόνως έχουμε πάντα και μία, συγκριτικά μικρή βέβαια, μεταφορά με μοριακή διάχυση. Στη συγκεκριμένη περίπτωση της ανάμιξης η μοριακή διάχυση λαμβάνει χώρα μέσα στις δίνες και αποτελεί το τελικό στάδιο στη μεταφορά μάζας για τη δημιουργία ενός ομογενούς διαλύματος.

ζας είναι ένα πιο πολύπλοκο φαινόμενο, αφού στην περίπτωση αυτή έχουμε συνήθως διάχυση περισσότερων του ενός συστατικών (με διαφορετικές για κάθε συστατικό ταχύτητες διαχύσεως) σε ένα μίγμα, το οποίο μπορεί επίσης να κινείται μακροσκοπικά με μία μέση ταχύτητα. Η ροή (flux) του κάθε συστατικού σε σχέση και με τη μέση ταχύτητα ολόκληρης της φάσεως καθιστά επομένως απαραίτητο τον ορισμό των διαφόρων συγκεντρώσεων, ταχυτήτων και ροών (fluxes).

1.2. ΟΡΙΣΜΟΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ, ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΡΟΩΝ

Τη συγκέντρωση ενός συστατικού i σ' ένα μίγμα μιας φάσεως μπορούμε να την ορίσουμε, ανάλογα με τις διαστατικές μονάδες, με διάφορους τρόπους, καθένας από τους οποίους παρουσιάζει τα δικά του πλεονεκτήματα. Στη βιβλιογραφία, αλλά και στην πράξη, οι κυριότεροι τρόποι εκφράσεως της συγκέντρωσης είναι οι εξής:

α) Μαζική συγκέντρωση, ρ_i, που εκφράζει τη μάζα του συστατικού i ανά μονάδα όγκου του μίγματος.

β) Γραμμομοριακή συγκέντρωση, C_i, που εκφράζει τον αριθμό των γραμμομορίων του συστατικού i ανά μονάδα όγκου του μίγματος. Ισχύει η σχέση $C_i = \rho_i/M_i$, όπου M_i είναι το μοριακό βάρος του συστατικού i.

γ) Κλάσμα μάζας, ω_i, που εκφράζει το λόγο της μαζικής συγκεντρώσεως του συστατικού i προς την ολική πυκνότητα του μίγματος. Ισχύει επομένως η σχέση $\omega_i = \rho_i/\Sigma\rho_i = \rho_i/\rho$.

δ) Μοριακό κλάσμα, x_i, (ή y_i), που εκφράζει το λόγο της γραμμομοριακής συγκεντρώσεως του συστατικού i προς την ολική γραμμομοριακή πυκνότητα του μίγματος. Ισχύει επομένως η σχέση $x_i = C_i/\Sigma C_i = C_i/C_T$ (Το y_i χρησιμοποιείται συνήθως για την αέρια φάση).

Με βάση τα παραπάνω, ορίζουμε για ένα μίγμα συστατικών την τοπική μέση μαζική ταχύτητα του μίγματος, σε σχέση με ακίνητο σύστημα συντεταγμένων, ως:

$$\underline{U} = \frac{1}{\rho}\sum_{i=A}^{n} \rho_i \underline{U}_i = \omega_A \underline{U}_A + \omega_B \underline{U}_B + \ldots + \omega_n \underline{U}_n \qquad (1.2\text{-}1)$$

καθώς και την τοπική μέση γραμμομοριακή ταχύτητα του μίγματος, σε σχέση με ακίνητο σύστημα συντεταγμένων, ως:

$$\hat{\underline{U}} = \frac{1}{C_T}\sum_{i=A}^{n} C_i \underline{U}_i = x_A \underline{U}_A + x_B \underline{U}_B + \ldots + x_n \underline{U}_n \qquad (1.2\text{-}2)$$

όπου με $\underline{U}_i$ συμβολίζουμε το διάνυσμα της ταχύτητας του συστατικού i (ως προς ακίνητο σύστημα συντεταγμένων) και με $\underline{U}$ και $\underline{\hat{U}}$ το διάνυσμα της μέσης μαζικής και της μέσης γραμμομοριακής ταχύτητας του μίγματος αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τους προαναφερθέντες ορισμούς μπορούμε ανάλογα να ορίσουμε και τις αντίστοιχες ροές (fluxes)* για το συστατικό i. Έτσι, η μαζική ροή (flux), σε g/cm^{2}s, ως προς ακίνητο σύστημα συντεταγμένων και η μαζική ροή (flux) ως προς τη μέση μαζική ή τη μέση γραμμομοριακή ταχύτητα ολόκληρης της φάσεως είναι αντίστοιχα:

$$\underline{n}_i = \rho_i \underline{U}_i \tag{1.2-3}$$

$$\underline{j}_i = \rho_i(\underline{U}_i - \underline{U}) = \underline{n}_i - \rho_i \underline{U} \tag{1.2-4}$$

$$\underline{j}'_i = \rho_i(\underline{U}_i - \underline{\hat{U}}) = \underline{n}_i - \rho_i \underline{\hat{U}} \tag{1.2-5}$$

Για τη γραμμομοριακή ροή (flux), σε gmol/cm^{2}s, ως προς ακίνητο σύστημα συντεταγμένων και τη γραμμομοριακή ροή (flux) σε σχέση με τη μέση μαζική ή τη μέση γραμμομοριακή ταχύτητα ολόκληρης της φάσεως θα έχουμε αντίστοιχα τις εξισώσεις:

$$\underline{N}_i = C_i \underline{U}_i \tag{1.2-6}$$

$$\underline{J}_i = C_i (\underline{U}_i - \underline{U}) = \underline{N}_i - C_i \underline{U} \tag{1.2-7}$$

$$\underline{J}'_i = C_i (\underline{U}_i - \underline{\hat{U}}) = \underline{N}_i - C_i \underline{\hat{U}} \tag{1.2-8}$$

Οι ροές (fluxes) $\underline{n}_i$, $\underline{j}_i$, $\underline{N}_i$, και $\underline{J}'_i$ είναι αυτές που χρησιμοποιούνται πιο συχνά σε υπολογιστικά προβλήματα στη Χημική Μηχανική.

1.3. ΟΙ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΔΙΑΧΥΣΕΩΣ ΤΟΥ FICK

Ανάλογα με το Νόμο του Newton για το ιξώδες και το Νόμο του Fourier για τη θερμική αγωγιμότητα, ορίζουμε για ένα δυαδικό σύστημα, όπου το συστατικό A είναι διαλυμένο στο συστατικό B, το συντελεστή διαχύσεως D_{AB}, για μόνιμη κατάσταση και για διάχυση του A στην κατεύθυνση z, με την εξίσωση

$$J'_{Az} = - D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \tag{1.3-1}$$

*Με τον όρο «ροή (flux)» ενός συστατικού εννοούμε το ρυθμό ροής του συστατικού ανά μονάδα επιφάνειας, κάθετης στην κατεύθυνση της ροής.

Η Εξ. (1.3-1) είναι γνωστή ως 1ος Νόμος διαχύσεως του Fick, για διάχυση στην κατεύθυνση z. Η εξίσωση αυτή, που βρίσκει εφαρμογή σε περιπτώσεις μοριακής διάχυσης σε ομοιογενείς φάσεις ρευστών και στερεών, εκφράζει τη γραμμομοριακή ροή (flux) του συστατικού A, λόγω μοριακής διάχυσης του A, διά μέσου του δυαδικού συστήματος A και B, σε σχέση με τη μέση γραμμομοριακή ταχύτητα του μίγματος (diffusion flux). Το J'_{Az} εκφράζεται ως συνάρτηση της διαφορικής κλίσεως της συγκεντρώσεως του A, στην κατεύθυνση διαχύσεως, και του συντελεστή αναλογίας D_{AB}. Το αρνητικό πρόσημο έχει τεθεί στην εξίσωση γιατί η ροή (flux) του συστατικού A κατά τη θετική φορά του z επιτυγχάνεται όταν το διαφορικό dC_A είναι αρνητικό για θετική μεταβολή του z.

Η Εξ. (1.3-1) ισχύει για σταθερή ολική συγκέντρωση του μίγματος (C_T = σταθερό). Σε πιο γενική μορφή, ανεξάρτητα απ' αυτόν τον περιορισμό, ο 1ος Νόμος διαχύσεως του Fick, για διάχυση στην κατεύθυνση z, εκφράζεται από τη σχέση:

$$J'_{Az} = -\,C_T D_{AB} \frac{dx_A}{dz} \qquad (1.3\text{-}2)^*$$

Σε διανυσματική μορφή η Εξ. (1.3-2) γράφεται ως:

$$\underline{J}'_A = -\,C_T D_{AB}\, \underline{\nabla} x_A \qquad (1.3\text{-}3)$$

Χρησιμοποιώντας τη μαζική ροή $\underline{j}_A$ αντί της γραμμομοριακής ροής $\underline{J}'_A$, η Εξ. (1.3-3) γράφεται με τη μορφή:

$$\underline{j}_A = -\,\rho D_{AB}\, \underline{\nabla}\, \omega_A \qquad (1.3\text{-}4)$$

Εκτός από τη μοριακή διάχυση, μεταφορά μάζας μπορεί να έχουμε και λόγω κινήσεως του ρευστού, δηλαδή λόγω καθαρής ροής ολόκληρης της φάσεως, που δημιουργείται από τη μεταφορά μάζας, ή εξαναγκασμένης κυκλοφορίας του ρευστού, που θα ρέει με στρωτή ή τυρβώδη ροή. Έτσι, η γραμμομοριακή ροή (flux) του συστατικού A ως προς ακίνητο σύστημα συντεταγμένων, N_A, θα δίδεται για την κατεύθυνση z από τη σχέση:

$$N_{Az} = -\,C_T D_{AB} \frac{dx_A}{dz} + x_A\,(N_A + N_B)_z = J'_{Az} + x_A\,(N_A + N_B)_z \qquad (1.3\text{-}5)$$

---

*Στην Εξ. (1.3-2) χρησιμοποιούμε για το μοριακό κλάσμα του A το x_A, θεωρώντας προφανώς ότι πρόκειται για ένα υγρό μίγμα. Για ένα αέριο μίγμα θα χρησιμοποιούσαμε ανάλογα το y_A.

όπου το $J'_{Az} = - C_T D_{AB}\, dx_A/dz$ εκφράζει τη γραμμομοριακή ροή (flux) του A λόγω μοριακής διάχυσης του A σε σχέση με τη μέση γραμμομοριακή ταχύτητα του μίγματος (diffusion flux) και το $x_A(N_A + N_B)_z$ εκφράζει τη γραμμομοριακή ροή (flux) του A, ως προς ακίνητο σύστημα συντεταγμένων, λόγω της μέσης γραμμομοριακής ταχύτητας του ρευστού, δηλαδή λόγω καθαρής γραμμομοριακής ροής ολόκληρης της φάσεως*, που δημιουργείται από τη μεταφορά μάζας, ή εξαναγκασμένης γραμμομοριακής ροής ολόκληρης της φάσεως στην κατεύθυνση διαχύσεως z. Ο όρος $x_A(N_A + N_B)_z$ είναι επίσης γνωστός ως γραμμομοριακή ροή (flux) συναγωγής του A ή ως συναγωγική γραμμομοριακή ροή (convective molar flux) του A ή και απλά ως συναγωγή του A για διάχυση στην κατεύθυνση z. Με βάση όσα προαναφέραμε, η γραμμομοριακή ροή (flux) συναγωγής του A θα είναι καθαρή γραμμομοριακή ροή (flux) συναγωγής του A, που δημιουργείται από τη μεταφορά μάζας, ή εξαναγκασμένη γραμμομοριακή ροή (flux) συναγωγής του A, που δημιουργείται από εξαναγκασμένη κυκλοφορία του ρευστού.

Γενικότερα, σε διανυσματική μορφή, η Εξ. (1.3-5) εκφράζεται ως ακολούθως:

$$\underline{N}_A = - C_T D_{AB}\, \underline{\nabla} x_A + x_A(\underline{N}_A + \underline{N}_B) = \underline{J}'_A + x_A(\underline{N}_A + \underline{N}_B) \qquad (1.3\text{-}6)$$

Από το συνδυασμό των Εξ. (1.2-2) και (1.2-6) εύκολα προκύπτει η σχέση:

$$x_A(\underline{N}_A + \underline{N}_B) = C_A \underline{\hat{U}} \qquad (1.3\text{-}7)$$

Επομένως, η Εξ. (1.3-6) μπορεί τελικά να γραφεί και με τη μορφή:

$$\underbrace{\underline{N}_A}_{\substack{\text{ολική}\\ \text{γραμμομοριακή}\\ \text{ροή (flux)}\\ \text{ως προς}\\ \text{ακίνητες}\\ \text{συντεταγμένες}}} = \underbrace{\underline{J}'_A}_{\substack{\text{γραμμομοριακή}\\ \text{ροή (flux)}\\ \text{διαχύσεως}}} + \underbrace{C_A \underline{\hat{U}}}_{\substack{\text{γραμμομοριακή}\\ \text{ροή (flux)}\\ \text{συναγωγής}}} \qquad (1.3\text{-}8)$$

---

*Με τον όρο «καθαρή γραμμομοριακή ροή ολόκληρης της φάσεως» εννοούμε το αλγεβρικό άθροισμα των γραμμομοριακών ροών (fluxes) όλων των συστατικών του μίγματος. Για ισογραμμομοριακή αντιδιάχυση σε ένα δυαδικό μίγμα ($N_{Az} = - N_{Bz}$) η καθαρή γραμμομοριακή ροή ολόκληρης της φάσεως θα είναι επομένως ίση με το μηδέν (άρα και $\underline{\hat{U}} = 0$), ενώ αντιθέτως η καθαρή μαζική ροή ολόκληρης της φάσεως, που εκφράζεται αντίστοιχα από το αλγεβρικό άθροισμα των μαζικών ροών (fluxes) των συστατικών A και B, δεν θα ισούται με το μηδέν (άρα και $\underline{U} \neq 0$), αφού, για $M_A \neq M_B$, το n_{Az} δεν θα είναι ίσο με το $-n_{Bz}$.

Η ολική γραμμομοριακή ροή (flux) του Α ως προς ακίνητο σύστημα συντεταγμένων, $\underline{N}_A$, ισούται επομένως με το άθροισμα της γραμμομοριακής ροής (flux) του Α λόγω διάχυσης του Α σε σχέση με τη μέση γραμμομοριακή ταχύτητα του μίγματος (diffusion flux $\underline{J}'_A$) και της γραμμομοριακής ροής (flux) του Α, ως προς ακίνητο σύστημα συντεταγμένων, λόγω συναγωγής του Α (convective flux $C_A\underline{\hat{U}}$). Η Εξ. (1.3-8) προκύπτει άμεσα και από την Εξ. (1.2-8) αν αυτή λυθεί, για i = A, ως προς $\underline{N}_A$.

Χρησιμοποιώντας όρους που σχετίζονται με τη μαζική ροή (flux) και τη μέση μαζική ταχύτητα του μίγματος, η Εξ. (1.3-6) γράφεται ως:

$$\underline{n}_A = -\rho D_{AB}\,\underline{\nabla}\omega_A + \omega_A(\underline{n}_A + \underline{n}_B) = \underline{j}_A + \omega_A(\underline{n}_A + \underline{n}_B) \qquad (1.3\text{-}9)$$

Αλλά από το συνδυασμό των Εξ. (1.2-1) και (1.2-3) εύκολα προκύπτει ότι:

$$\omega_A(\underline{n}_A + \underline{n}_B) = \rho_A\underline{U} \qquad (1.3\text{-}10)$$

Επομένως, η Εξ. (1.3-9) γράφεται τελικά, κατ' αναλογία προς την Εξ. (1.3-8), ως:

$$\underbrace{\underline{n}_A}_{\substack{\text{ολική}\\ \text{μαζική ροή}\\ \text{(flux) ως προς}\\ \text{ακίνητες}\\ \text{συντεταγμένες}}} = \underbrace{\underline{j}_A}_{\substack{\text{μαζική ροή}\\ \text{(flux)}\\ \text{διαχύσεως}}} + \underbrace{\rho_A\underline{U}}_{\substack{\text{μαζική ροή}\\ \text{(flux)}\\ \text{συναγωγής}}} \qquad (1.3\text{-}11)$$

Η Εξ. (1.3-11) προκύπτει και από την Εξ. (1.2-4) αν αυτή λυθεί, για i = A, ως προ $\underline{n}_A$.

Οι Εξ. (1.3-8) και (1.3-11), που ισχύουν τόσο για στρωτή όσο και για τυρβώδη ροή*, εκφράζουν σε διανυσματική μορφή τη γενική εξίσωση μεταφοράς του Α για μοριακή δυάχυση του Α συν καθαρή ροή (flux) συναγωγής του Α, που δημιουργείται από τη μεταφορά ύλης, ή εξαναγκασμένη ροή (flux) συναγωγής του Α, που οφείλεται στην εξαναγκασμένη κυκλοφορία του ρευστού.

---

*Στην περίπτωση που έχουμε τυρβώδη ροή θα πρέπει στον όρο που εκφράζει τη ροή (flux) διαχύσεως ($\underline{J}'_A$ ή $\underline{j}_A$) να συμπεριλάβουμε για την τυρβώδη μεταφορά μάζας και έναν επιπλέον συντελεστή, που ονομάζουμε συντελεστή τυρβώδους διαχύσεως ή δινοδιαχυτότητα μάζας, ε_D (βλ. Κεφ. 7.1). Ας σημειωθεί πάντως ότι τυρβώδη μεταφορά μάζας μπορεί να έχουμε είτε υπάρχει είτε δεν υπάρχει καθαρή ή εξαναγκασμένη ροή ολόκληρης της φάσεως.