

ANATOL SELECKI, LEON GRADOŃ

Podstawowe procesy przemysłu chemicznego



Wydawnictwa
Naukowo-Techniczne

66.021

ANATOL SELECKI
LEON GRADON

Podstawowe procesy przemysłu chemicznego



Wydawnictwa Naukowo-Techniczne
Warszawa 1985

Opiniodawca
prof. dr hab. inż. Jerzy Roszak
Redaktor
mgr inż. Urszula Sianko

66.021(021)

Okladkę projektował
Tadeusz Pietrzyk
Redaktor techniczny
Bogumił Marczak

W książce opisano podstawowe procesy przemysłu chemicznego jako ciąg współzależnych zjawisk elementarnych, mający na celu realizację określonego etapu przetwarzania materii. W części pierwszej i drugiej omówiono procesy mechaniczne i fizykochemiczne, w trzeciej typowe procesy chemiczne. Osobny, wstępny rozdział przeznaczono na przypomnienie zasad sporządzania bilansów. Część czwartą poświęcono podstawowym zagadnieniom ochrony środowiska, które są nierozdzielnie związane z działalnością przemysłową, a tym samym z problemami inżynierii procesowej.

Książka jest podręcznikiem przeznaczonym dla studentów wydziałów inżynierii chemicznej, o specjalizacji inżynieria chemiczna i procesowa. Mogą z niej również korzystać pracownicy inżynieryjno-techniczni zatrudnieni w instytutach przemysłowych i zakładach produkcyjnych, zainteresowani zawodowo problemami inżynierii chemicznej i procesowej.

Książka wydana z dotacją
Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego



© Copyright by
Wydawnictwa Naukowo-Techniczne
Warszawa 1985

All rights reserved
Printed in Poland

ISBN 83-204-0650-1

Spis treści

| | |
|-----------|---|
| Przedmowa | 9 |
|-----------|---|

| | |
|---|----|
| Oznaczenia i wymiary ważniejszych wielkości stosowanych w tekście | 12 |
|---|----|

| | |
|-------|----|
| Wstęp | 15 |
|-------|----|

| | |
|--|----|
| a. Ogólne zasady obliczeń bilansowych | 15 |
| b. Bilans masy | 17 |
| c. Bilans energii | 21 |
| d. Informacje o literaturze uzupełniającej | 24 |

| | |
|------------------------|----|
| I. Procesy mechaniczne | 25 |
|------------------------|----|

| | |
|--|----|
| A. Metody kontaktu faz | 25 |
| Wprowadzenie | 25 |
| 1. Rozdrabnianie fazy stałej i ciekłej | 26 |
| a. Rozdrabnianie fazy stałej | 26 |
| b. Charakterystyka procesu | 27 |
| c. Energia rozdrabniania i rozkład rozmiarów cząstek | 28 |
| d. Rozdrabnianie cieczy (atomizacja) | 31 |
| e. Rozkłady rozmiarów kropeł | 34 |
| f. Informacje o literaturze uzupełniającej | 36 |
| 2. Aglomeracja | 37 |
| a. Uwagi ogólne | 37 |
| b. Mechanizm wiązania (sklejania) cząstek | 38 |
| c. Metody ciśnieniowe | 40 |
| d. Koagulacja | 41 |
| e. Koalescencja | 43 |
| f. Informacje o literaturze uzupełniającej | 45 |
| 3. Przepływy płynów przez rozdrobnioną fazę stałą | 45 |
| a. Uwagi ogólne | 45 |
| b. Przepływy jednofazowe — fluidyzacja, transport pneumatyczny | 45 |
| c. Przepływy wielofazowe | 56 |

| | |
|--|-----|
| d. Fluidyzacja trójfazowa | 59 |
| e. Informacje o literaturze uzupełniającej | 61 |
| 4. Przepływy dwufazowe ciecz-gaz i ciecz-ciecz | 61 |
| a. Uwagi ogólne | 61 |
| b. Tworzenie pojedynczych pęcherzy | 62 |
| c. Pęcherze parowe | 66 |
| d. Półka barbotażowa | 67 |
| e. Przepływ dwufazowy ciecz-gaz (para) w rurze | 68 |
| f. Spływająca warstwa cieczy | 70 |
| g. Układ dwufazowy ciecz-ciecz | 71 |
| h. Informacje o literaturze uzupełniającej | 73 |
| 5. Mieszanie faz | 74 |
| a. Uwagi ogólne | 74 |
| b. Mieszanie ciał stałych | 75 |
| c. Mechanizmy mieszania | 76 |
| d. Układy, w których jedną z faz ciągłych jest gaz lub ciecz | 78 |
| e. Wytwarzanie układów wielofazowych | 79 |
| f. Moc mieszania cieczy w zbiornikach | 81 |
| g. Mieszalniki statyczne | 83 |
| h. Informacje o literaturze uzupełniającej | 84 |
| B. Metody rozdzielania faz | 84 |
| Wprowadzenie | 84 |
| 6. Metody klasyfikacji rozdrobnionej fazy stałej | 85 |
| a. Uwagi ogólne | 85 |
| b. Przesiewanie | 86 |
| c. Metody grawitacyjne | 88 |
| d. Swobodne opadanie brył | 88 |
| e. Klasyfikacja we wznoszącym się strumieniu cieczy | 91 |
| f. Rozdzielanie w spływającej warstwie cieczy | 92 |
| g. Flotacja mineralna | 93 |
| h. Klasyfikacja w polu siły odśrodkowej | 95 |
| i. Klasyfikacja w polu elektrycznym i magnetycznym | 97 |
| j. Informacje o literaturze uzupełniającej | 99 |
| 7. Sedymentacja | 100 |
| a. Uwagi ogólne | 100 |
| b. Opadanie zakłócone | 100 |
| c. Osadniki ciągłe | 103 |
| d. Informacje o literaturze uzupełniającej | 106 |
| 8. Filtracja | 106 |
| a. Uwagi ogólne | 106 |
| b. Filtracja z tworzeniem osadów ściśliwych i nieściśliwych | 107 |
| c. Filtracja pod stałym ciśnieniem | 108 |
| d. Filtracja dwustopniowa | 111 |
| e. Filtracja z substancją pomocniczą | 116 |
| f. Filtracja wgłębna | 117 |
| g. Filtracja dynamiczna | 119 |
| h. Informacje o literaturze uzupełniającej | 121 |
| 9. Odpylanie gazów | 121 |
| a. Uwagi ogólne | 121 |
| b. Filtracja aerozoli | 122 |
| c. Komory osadcze | 126 |
| d. Cyklon | 127 |
| e. Elektrofiltry | 129 |
| f. Odpylanie mokre | 130 |
| g. Informacje o literaturze uzupełniającej | 132 |

| | |
|---|-----|
| A. Procesy cieplne | 133 |
| Wprowadzenie | 133 |
| 1. Odparowanie | 134 |
| a. Uwagi ogólne | 134 |
| b. Odparowalniki | 134 |
| c. Inne sposoby zateżenia | 138 |
| d. Informacje o literaturze uzupełniającej | 141 |
| B. Procesy wymiany masy | 142 |
| Wprowadzenie | 142 |
| 2. Adsorpcja | 145 |
| a. Uwagi ogólne | 145 |
| b. Równowaga adsorpcyjna | 146 |
| c. Sposób realizacji procesu | 147 |
| d. Charakterystyka różnych metod kontaktowania faz | 148 |
| e. Aparaty półkowe | 150 |
| f. Kolumny z wypełnieniem | 155 |
| g. Wpływ ciśnienia i temperatury na proces | 161 |
| h. Desorpcja | 162 |
| i. Informacje o literaturze uzupełniającej | 164 |
| 3. Adsorpcja | 164 |
| a. Uwagi ogólne | 164 |
| b. Szybkość adsorpcji | 166 |
| c. Sposoby realizacji procesu | 167 |
| d. Metody regeneracji | 169 |
| e. Stosowane adsorbenty | 169 |
| f. Czynniki wpływające na adsorpcję | 170 |
| g. Zastosowanie adsorpcji | 170 |
| h. Informacje o literaturze uzupełniającej | 170 |
| 4. Ekstrakcja | 171 |
| a. Uwagi ogólne | 171 |
| b. Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz | 171 |
| c. Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz | 184 |
| d. Ekstrakcja za pomocą gazów w stanie nadkrytycznym | 187 |
| e. Informacje o literaturze uzupełniającej | 191 |
| C. Procesy wymiany masy połączone z przemianą fazową i wymianą ciepła | 191 |
| Wprowadzenie | 191 |
| 5. Krystalizacja | 192 |
| a. Uwagi ogólne | 192 |
| b. Równowaga krystalizacyjna | 193 |
| c. Kinetyka i mechanizmy krystalizacji | 196 |
| d. Metody krystalizacyjne | 199 |
| e. Sublimacja | 200 |
| f. Informacje o literaturze uzupełniającej | 202 |
| 6. Destylacja | 202 |
| a. Uwagi ogólne | 202 |
| b. Równowaga destylacyjna | 202 |
| c. Destylacja równowagowa | 205 |
| d. Destylacja różniczkowa | 206 |

| | |
|---|-----|
| e. Rektyfikacja | 208 |
| f. Destylacja w układzie o ograniczonej mieszalności składników | 218 |
| g. Destylacja cząsteczkowa | 222 |
| h. Informacje o literaturze uzupełniającej | 225 |
| 7. Suszenie i nawilżanie gazów | 226 |
| a. Uwagi ogólne | 226 |
| b. Równowaga fazowa i podstawowe definicje | 226 |
| c. Nawilżanie powietrza | 227 |
| d. Suszenie gazu | 230 |
| e. Psychrometria | 231 |
| f. Chłodzenie wody | 232 |
| g. Informacje o literaturze uzupełniającej | 234 |
| 8. Suszenie ciał stałych | 235 |
| a. Uwagi ogólne | 235 |
| b. Równowaga suszarnicza | 235 |
| c. Mechanizm procesu suszenia | 237 |
| d. Obliczanie suszarek konwekcyjnych | 240 |
| e. Suszenie kontaktowe | 243 |
| f. Suszenie radiacyjne | 245 |
| g. Suszenie dielektryczne | 246 |
| h. Suszenie ekstrakcyjne | 248 |
| i. Liofilizacja | 250 |
| j. Informacje o literaturze uzupełniającej | 253 |

III. Procesy chemiczne 255

| | |
|---|-----|
| 1. Procesy chemiczne zachodzące w reaktorach | 255 |
| a. Uwagi ogólne | 255 |
| b. Klasyfikacja reaktorów chemicznych | 257 |
| c. Elementy teorii reaktorów chemicznych | 259 |
| d. Reaktor zbiornikowy z idealnym mieszaniem | 263 |
| e. Kaskada reaktorów zbiornikowych | 264 |
| f. Inne typy reaktorów opisywane na podstawie bilansu składnika | 267 |
| g. Klasyfikacja i charakterystyka reaktorów oparta na bilansie cieplnym | 267 |
| h. Informacje o literaturze uzupełniającej | 276 |
| 2. Procesy katalityczne | 277 |
| a. Uwagi ogólne | 277 |
| b. Mechanizm katalizy heterogenicznej | 278 |
| c. Katalizatory stałe i ich własności | 286 |
| d. Makrokinetyka katalizy heterogenicznej | 293 |
| e. Kataliza homofazowa | 297 |
| f. Ważniejsze przemysłowe procesy katalityczne | 300 |
| g. Informacje o literaturze uzupełniającej | 301 |
| 3. Procesy elektrochemiczne | 302 |
| a. Uwagi ogólne | 302 |
| b. Elementy teorii | 303 |
| c. Reaktory elektrolityczne (elektrolizery) | 313 |
| d. Procesy elektrolityczne | 316 |
| e. Procesy elektrotermiczne | 317 |
| f. Procesy elektrochemiczne zachodzące w gazach | 321 |
| g. Informacje o literaturze uzupełniającej | 321 |
| 4. Procesy fotochemiczne | 322 |
| a. Uwagi ogólne | 322 |

| | | |
|----|--|-----|
| b. | Podstawy fizykochemiczne procesów | 322 |
| c. | Ważniejsze procesy fotochemiczne | 328 |
| d. | Fotoreaktory | 330 |
| e. | Procesy fotochemiczne a technika laserowa | 331 |
| f. | Informacje o literaturze uzupełniającej | 338 |
| 5. | Chemiczne procesy radiacyjne | 339 |
| a. | Uwagi ogólne | 339 |
| b. | Mechanizm oddziaływania promieniowania jonizującego z materią | 342 |
| c. | Źródła promieniowania i reaktory radiacyjne | 350 |
| d. | Zastosowanie promieniowania jonizującego w procesach chemicznych | 355 |
| e. | Efekty biochemiczne | 363 |
| f. | Stosowanie promieniowania jonizującego dla ochrony środowiska | 364 |
| g. | Wieloprosesowe instalacje radiacyjne | 365 |
| h. | Informacje o literaturze uzupełniającej | 366 |
| 6. | Procesy chemiczne realizowane za pomocą plazmy | 367 |
| a. | Uwagi ogólne | 367 |
| b. | Własności plazmy | 367 |
| c. | Metody generowania plazmy | 369 |
| d. | Elementy plazmochemii | 373 |
| e. | Procesy plazmochemiczne | 375 |
| f. | Informacje o literaturze uzupełniającej | 382 |
| 7. | Procesy biochemiczne | 383 |
| a. | Uwagi ogólne | 383 |
| b. | Podstawowe wiadomości o drobnoustrojach | 385 |
| c. | Enzymy | 396 |
| d. | Procesy ciągłe | 401 |
| e. | Niektóre operacje swoiste | 406 |
| f. | Reaktory biochemiczne | 413 |
| g. | Przemysłowe zastosowania procesów biochemicznych | 414 |
| h. | Informacje o literaturze uzupełniającej | 418 |

IV. Ochrona środowiska naturalnego 419

| | | |
|----|---|-----|
| 1. | Charakterystyka problemu | 419 |
| a. | Uwagi ogólne | 419 |
| b. | Wpływ działalności cywilizacyjnej na atmosferę | 421 |
| c. | Wpływ działalności cywilizacyjnej na hydrosferę | 424 |
| d. | Wpływ działalności cywilizacyjnej na litosferę | 428 |
| e. | Inne rodzaje zagrożeń | 430 |
| f. | Techniczne środki ochrony środowiska naturalnego | 431 |
| g. | Homeostaza i niektóre jej mechanizmy | 432 |
| h. | Informacje o literaturze uzupełniającej | 435 |
| 2. | Techniczne środki ochrony atmosfery | 435 |
| a. | Ogólne wiadomości o zanieczyszczeniach atmosfery | 435 |
| b. | Zmniejszanie emisji pyłów i mgieł | 440 |
| c. | Zmniejszanie emisji zanieczyszczeń gazowych | 442 |
| d. | Zmniejszanie emisji związków siarki | 443 |
| e. | Odsiarczanie paliw | 444 |
| f. | Odsiarczanie gazów spalinowych | 447 |
| g. | Informacje o literaturze uzupełniającej | 448 |
| 3. | Techniczne środki unieszkodliwiania ścieków przemysłowych | 449 |
| a. | Uwagi ogólne | 449 |
| b. | Podstawowe wskaźniki jakości ścieków | 449 |

| | |
|--|------------|
| c. Metody unieszkodliwiania ciekłych odpadów przemysłowych | 451 |
| d. Postępowanie z niektórymi szczególnymi ściekami | 457 |
| e. Informacje o literaturze uzupełniającej | 461 |
| 4. Techniczne środki unieszkodliwiania odpadów stałych | 462 |
| a. Uwagi ogólne | 462 |
| b. Charakterystyka odpadów stałych | 462 |
| c. Postępowanie z odpadami stałymi | 463 |
| d. Informacje o literaturze uzupełniającej | 469 |
| Skorowidz rzeczowy | 470 |



Przedmowa

Książka, którą przekazujemy studentom oraz szerszemu ogółowi Czytelników zainteresowanych zawodowo problemami inżynierii chemicznej i procesowej, stanowi pomoc dydaktyczną dla jednego z ogniw pięcioletniego kursu nauczania prowadzonego między innymi w Instytucie Inżynierii Chemicznej Politechniki Warszawskiej, w ramach kierunku nauczania „inżynieria chemiczna i procesowa”.

W początkowym okresie rozwoju tej dyscypliny w naszym kraju inżynieria chemiczna stanowiła jedynie jeden z wielu technicznych przedmiotów uzupełniających, wykładany w nader ograniczonym wymiarze czasu. Podstawową pomocą dydaktyczną w tym okresie był ciąg podręczników prof. J. Ciborowskiego, którego ostatnim — jak dotychczas — dziełem jest „Inżynieria procesowa”, oraz podręcznik prof. M. Serwińskiego „Zasady inżynierii chemicznej i procesowej”. Na podręcznikach tych wychowały się powojenne pokolenia budowniczych i kierowników naszego przemysłu chemicznego.

Wraz z rozwojem i gwałtownym wzrostem skali produkcji przemysłu chemicznego wśród specjalistów ugruntowała się wpajana w ciągu lat przez prekursorów inżynierii chemicznej w naszym kraju — Bretsznajdera, Ciborowskiego, Hoblera, Serwińskiego — świadomość, że dla odpowiadającej współczesnym wymogom realizacji koncepcji chemicznych nie wystarcza „sztuka” inżynierska operująca empirycznymi kategoriami o charakterze pólnościowym, że w tym celu jest niezbędny duży, zazwyczaj przeważający udział koncepcji procesowej opartej na solidnych naukowych podstawach.

Doceniając znaczenie inżynierii chemicznej dla rozwoju nowoczesnego przemysłu chemicznego i przemysłów pokrewnych powołano specjalność „inżynieria chemiczna i procesowa” z pięcioletnim programem nauczania. Umożliwiło to znaczne rozszerzenie nie tylko zakresu teoretycznych podstaw dyscypliny, lecz także jej wielu obecnie niezbędnych elementów nauczania, jak specjalne działy matematyki, termodynamika i kinetyka procesowa, inżynieria procesowa, dynamika, optymalizacja, niekonwencjonalne metody rozdzielania, inżynieria reaktorów, inżynieria systemów, mikrobiologia techniczna. W poprzednim układzie programu tylko niewiele z nich można było zasygnalizować. Ale nawet i w nowym programie podstawowe wiadomości z fizyki, chemii i fizykochemii wykładane na pierwszych latach studiów na skutek potrzeby ogólnego potraktowania przedmiotu nie są w pełni wystarczające do zrozumienia fizycznego i fizykochemicznego sensu procesów omawianych na dal-

szych latach. Uwzględnia się tę okoliczność między innymi w wykładzie o podstawowych procesach w inżynierii chemicznej. W przedkładanym podręczniku, który temu wykładowi odpowiada, kładzie się zasadniczy akcent na zrozumienie fizycznej bądź fizykochemicznej strony problemu, na wyjaśnienie wzajemnych powiązań między elementarnymi zjawiskami składającymi się na proces oraz na poznanie prawidłowości ich wzajemnych oddziaływań wynikających z praw fizycznych bądź fizykochemicznych.

Zgodnie z tytułem jest to zatem książka o podstawowych procesach przemysłu chemicznego. Sformułowanie tytułu wymaga paru słów komentarza. Stosowany w poprzednich dziesięcioleciach podział zabiegów technicznych realizujących określoną koncepcję chemiczną na operacje jednostkowe i procesy jednostkowe nie wytrzymał — zdaniem wielu — próby czasu. Wprowadzał on bowiem zbyt daleko idące i często nie przystające do praktyki ograniczenia pojęciowe. Podział ten — jak się wydaje — wychodzi z użycia również w tych zachodnich kołach naukowych, które go poprzednio wylansowały. Toteż tytuł książki mówi ogólnie o procesach, pod którymi autorzy rozumieją ciąg współzależnych zjawisk elementarnych — bez względu na ich naturę fizyczną czy chemiczną — mający na celu realizację określonego etapu przetwarzania materii.

Komentarza wymaga również zawarte w tytule ograniczenie zakresu treści do przemysłu chemicznego. Ograniczenie to jest tylko częściowo słuszne i może odnosić się jedynie do III części książki, zatytułowanej „Procesy chemiczne”. Przyjęty tytuł między innymi ma na celu wskazanie głównego adresata książki. Ale jest oczywiste, że nie jest to adresat jedyny. Inżynieria chemiczna i procesowa uformowała się jako dyscyplina naukowa głównie w wyniku rozwoju przemysłu chemicznego, ale nietrudno zauważyć jak wiele procesów spotykanych w przemyśle stricte chemicznym występuje w innych przemysłach, jak w farmaceutycznym, fermentacyjnym i innych opartych na przemianach biochemicznych, w rolno-spożywczym, materiałów budowlanych, w hutnictwie żelaza i metali nieżelaznych, w przemyśle surowcowym oraz wielu innych.

Zasadniczy materiał podręcznika podzielono na procesy mechaniczne (cz. I), fizykochemiczne (cz. II) oraz chemiczne (cz. III). Umowność takiego podziału jest oczywista. Ma on na celu jedynie porządkowanie materiału. Procesy mechaniczne i fizykochemiczne stanowią tradycyjną treść podręcznika inżynierii chemicznej. Włączenie — zgodnie z realizowanym programem wykładów — procesów chemicznych narusza ten tradycyjny układ. Doborowi materiału do tej części można by zarzucić, iż jest arbitralny i nie w pełni konsekwentny. Tłumaczy go jednak intencja autorów, by materiał zawarty w podręczniku odpowiadał treści wykładu.

Zamieszczone opisy procesów są programowo oparte głównie na bilansach pędu, masy i energii. Z doświadczenia dydaktycznego wynika, iż w takim przypadku bardzo pożyteczne jest przypomnienie zasad bilansowania. Zamieszczono zatem krótkie, syntetyczne ujęcie zagadnienia jako rozdział wstępny „Zasady bilansowania”.

Wyjaśnienia wymaga również umieszczenie w podręczniku rozdziałów poświęconych podstawowym zagadnieniom ochrony środowiska naturalnego. Omawia się w nich — w sygnalizacyjnym skrócie — bardzo obszerny problem stanowiący temat dla niejednego dzieła. Zamieszczenie obejmującej to zagadnienie części IV narusza spójność treściową książki, z czego autorzy zdawali sobie sprawę. Aktualny stan

środowiska naturalnego i wymagania, które stawia jego ochrona, nie mogą być bowiem obce inżynierom chemikom pracującym zazwyczaj w przemyślach, których wpływ na stan środowiska naturalnego jest niemal dominujący. W aktualnym programie nauczania inżynierii chemicznej ochrona środowiska naturalnego jako wydzielony przedmiot nie jest wykładana i poruszanie chociażby w tym miejscu tego problemu stanowi w chwili obecnej jedyną sposobność przybliżenia studentom podstaw tego zagadnienia i wskazania na jego bezpośrednio powiązania z inżynierią procesową.

Ze zrozumiałych względów zamieszczenie bibliografii poruszanych tematów nie było celowe. Autorzy ograniczyli się jedynie do informacji o niektórych pracach monograficznych i przeglądowych, które mogłyby stanowić punkt wyjścia do samodzielnych, głębszych studiów. Uznano za słuszne zwrócić również uwagę na starsze, klasyczne prace, które mimo upływu czasu nie straciły swej aktualności.

Rozdział wstępny oraz części I i II podręcznika napisał Leon Gradoń, części III i IV — Anatol Selecki.

Autorzy poczuwają się do milego obowiązku podziękowania prof. zw. dr. hab. Januszowi Ciborowskiemu za inspirację, niektóre wskazówki oraz stworzenie warunków sprzyjających pisaniu tej pracy.

Autorzy

Oznaczenia i wymiary ważniejszych wielkości stosowanych w tekście

| | |
|-------|---|
| a | powierzchnia właściwa wypełnienia, m^2/m^3 współczynnik |
| B | ruchliwość cząstki |
| c | stężenie, % |
| C_D | współczynnik oporu przepływu |
| c_p | ciepło właściwe, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ |
| d_z | średnica ziarna, m |
| D | współczynnik dyfuzji, m^2/s średnica zbiornika, m |
| E | energia, J |
| E_L | natężenie pola elektrycznego, V/m |
| E_p | sprawność półki |
| F | powierzchnia, m^2 |
| G | gęstość strumienia masy gazu, $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ strumień masy gazu (masowe natężenie przepływu), kg/s |
| H | wysokość złoża, ładunku fluidalnego, m |
| i | entalpia, J |
| I | natężenie prądu elektrycznego, A |
| J | liczba kwantowa rotacji |
| k | stała szybkości reakcji chemicznej dla reakcji rzędu n , $\text{m}^{3(n-1)}/(\text{mol}^{n-1}\cdot\text{s})$ stała szybkości mieszania, $1/\text{s}$ |
| k_z | współczynnik wnikania masy w fazie gazowej, $\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{Pa}\cdot\text{s})$ |
| k_c | współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej, m/s |
| K_z | współczynnik przenikania masy w fazie gazowej, $\text{mol}/(\text{m}^2\cdot\text{Pa}\cdot\text{s})$ |
| l | wymiar liniowy, m |
| L | gęstość strumienia masy cieczy, $\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ strumień masy cieczy (masowe natężenie przepływu), kg/s |
| M | masa kryształów, kg masa cząsteczkowa, kg/mol |
| n | częstość obrotów dysku atomizera, mieszadła itp., $1/\text{s}$ |
| N_A | molowy strumień masy (molowe natężenie przepływu), mol/s |
| p | ciśnienie, Pa |
| P | siła, N |
| q | ciepło, J strumień ciepła, W |
| Q | strumień objętości płynu (objętościowe natężenie przepływu), m^3/s |
| r | szybkość reakcji chemicznej, $\text{mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})$ |
| R | strumień masy fazy stałej, kg/s |
| R_b | promień pęcherzyka gazowego, m |
| R_h | promień hydrauliczny, m |

| | |
|---------------|--|
| R_p | opór osadu filtracyjnego, Pa·s/m ³ |
| R_f | opór przegrody filtracyjnej, Pa·s/m ³ |
| S | stopień rozdrobnienia ziarna saturacja |
| t | czas, s temperatura w skali Celsjusza, °C |
| T | temperatura w skali Kelvina, K |
| U | prędkość liniowa płynu, m/s |
| U_r | napięcie rozkładowe, V |
| V | objętość, m ³ |
| x | ułamek molowy składnika w roztworze ciekłym, mol/mol |
| X | ilość składnika w fazie ciekłej przypadająca na 1 kg cieczy inertej, kg/kg |
| y | ułamek molowy składnika w roztworze gazowym, mol/mol |
| Y | ilość składnika w fazie gazowej przypadająca na 1 kg gazu, kg/kg |
| z | wartościowość |
| HTU | wysokość jednostki przenikania masy, m |
| WRPT | wysokość warstwy wypełnienia równoważna półce teoretycznej, m |
| α | współczynnik wnikania ciepła, W/(m ³ ·K) |
| δ | kąt zwilżania |
| ε | porowatość złoza stała dielektryczna |
| ζ | potencjał warstwy rozmytej, V |
| η | sprawność osadzania aerozoli sprawność odpylania wydajność prądowa |
| Θ | kąt otwarcia |
| μ | lepkość dynamiczna, Pa·s |
| ν | lepkość kinematyczna, m ² /s |
| λ | współczynnik oporów przepływu |
| λ_s | współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K) |
| ρ | gęstość, kg/m ³ |
| σ | napięcie powierzchniowe, międzyfazowe, N/m |
| τ_n | naprężenie normalne, Pa |
| φ | czas, s czynnik kształtu ziarna wilgotność względna powietrza |
| Φ | potencjał elektryczny zatrzymanie fazy rozproszonej |
| Γ | strumień masy cieczy, kg/s |
| γ | lepkość powierzchniowa, N/m |
| ξ | współczynnik tarcia |

Indeksy

| | |
|----|--------------------------------|
| c | faza ciągła, także faza ciekła |
| d | faza rozproszona |
| g | faza gazowa |
| s | faza stała |
| '' | para |
| , | ciecz |

Ważniejsze liczby kryterialne (bezwymiarowe)

$$Bi = \frac{\alpha l}{\lambda_s} \text{ liczba Biota}$$

$$Da_t = \frac{rl}{U_x} \text{ liczba Damköhlera}$$

$$\text{Fr} = \frac{U^2}{gl} \text{ liczba Frouda}$$

$$\text{Gr} = \frac{gl^3 \beta \Delta T}{\nu^3} \text{ liczba Grashofa}$$

$$\text{Re} = \frac{ul_0}{\mu} \text{ liczba Reynoldsa}$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D} \text{ liczba Schmidta}$$

$$\text{Sh} = \frac{k_c l}{D} \text{ liczba Sherwooda}$$

$$\text{We} = \frac{U^2 L_0}{\sigma} \text{ liczba Webera}$$

Wstęp

a. Ogólne zasady obliczeń bilansowych

Zasadniczym celem niniejszej książki jest przedstawienie podstaw fizykochemicznych wybranych procesów. Ważne informacje o procesie, oprócz zrozumienia fizyki poszczególnych zjawisk składających się na proces, uzyskujemy z zależności ilościowych między wielkościami charakteryzującymi proces. Z kolei zależności ilościowe otrzymujemy w wyniku bilansu różniczkowego lub algebraicznego tych wielkości. We wstępie do książki chcemy zapoznać Czytelników z ogólnymi zasadami bilansowania procesów lub ich ciągów.

W szczególnym przypadku celem bilansu jest przedstawienie zmian ilościowych wybranej wielkości ekstensywnej, które zachodzą w wyniku przebiegu danego procesu. Wielkością ekstensywną nazywamy wielkość fizyczną lub geometryczną, której akumulacja może być mierzona addytywnie, tzn. być sumą akumulacji występujących w podobszarach składających się na dany obszar. Przez akumulację rozumiemy ilość nagromadzającej się wielkości ekstensywnej w obszarze bilansowania. Obszar jest częścią przestrzeni, w której mieści się wielkość ekstensywna. Przeciwnością wielkości ekstensywnej jest wielkość intensywna, nie tworząca akumulacji w obszarze ponieważ może być przypisana punktowi w przestrzeni. Przykładem skalarnej wielkości ekstensywnej jest masa, objętość, energia, wektorowej — pęd, a wielkościami intensywnymi są ciśnienie, temperatura.

Wszelkie przyczyny zmiany zawartej w obszarze danej wielkości ekstensywnej można podzielić na dwie grupy. Do pierwszej grupy zaliczymy zjawiska zachodzące wyłącznie wewnątrz obszaru, które powodują tworzenie się lub zanikanie wybranej wielkości ekstensywnej. Ta wielkość może powstawać lub znikać na rzecz innej, współistniejącej w tym samym obszarze wielkości ekstensywnej. Zjawisko to nazywa się przemianą. Suma produkcji, przez którą rozumiemy tworzenie lub/i zanikanie zamkniętego zbioru ulegających wzajemnej przemianie wielkości ekstensywnych, w tym samym układzie jest równa zero.

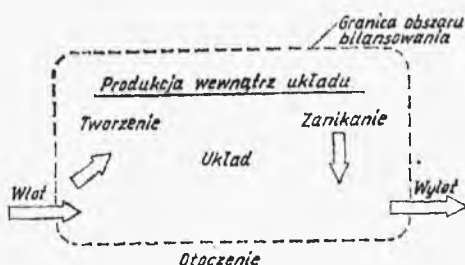
Drugą grupą przyczyn zmian akumulacji ekstensywnej jest oddziaływanie między układem a otoczeniem, zachodzące przez granice układu. W przypadku skalarnych wielkości ekstensywnych oddziaływanie układu z otoczeniem można sobie wyobrazić jako zespół wpływających i wypływających strumieni tej wielkości z układu. Dla takich wielkości ekstensywnych tworzenie i wpływ przyczyniają

się do zwiększenia akumulacji, zaś zanikanie i wypływ — do jej zmniejszenia. Ilustrację przyczyn zmian akumulacji wielkości ekstensywnej podaje rys. W.1.

Aksjomat bilansowy dla wybranej wielkości ekstensywnej można zapisać w następujący sposób:

$$\begin{array}{l} \text{zmiana akumulacji} \\ \text{zawartej} \\ \text{w układzie} \end{array} = \begin{array}{l} \text{produkcja} \\ \text{wewnątrz} \\ \text{układu} \end{array} + \begin{array}{l} \text{wymiana między} \\ \text{układem} \\ \text{a otoczeniem} \end{array} \quad (\text{W.1})$$

W przypadku procesów przemysłu chemicznego przedstawiony aksjomat bilansowania ograniczymy do układów, których elementami będą aparaty lub ich zespoły. Wielkościami ekstensywnymi poddawany bilansowaniu są masa i energia, a przemianą zachodzącą wewnątrz obiektu — reakcja chemiczna. Niżej podajemy zasady bilansowania układów chemicznych, podkreślając sposoby przeprowadzenia bilansu masy i energii. W przypadku bilansowania należy przede wszystkim dokładnie zdefiniować, w jakich jednostkach określa się wiel-



Rys. W.1.
Schemat obrazujący przyczyny zmian akumulacji wielkości ekstensywnej

kości biorące udział w bilansie oraz podać wymiary tych jednostek. Powszechnie obowiązujący jest układ jednostek SI. Ponieważ, zgodnie z wcześniejszymi definicjami, bilansowanie sprowadza się do sumowania udziału danej wielkości w poszczególnych obszarach układu, należy pamiętać, że sumujemy ze sobą te same wielkości, których wartości określone są w tych samych jednostkach.

Aby sporządzić bilans masy i energii należy postąpić w następujący sposób:

a. Zestawić wszystkie dostępne informacje na temat bilansowanego obiektu i wyraźnie określić cel obliczeń.

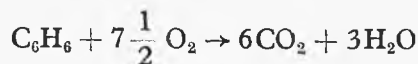
b. Określić, jakie dodatkowe informacje mogą być potrzebne i uzyskać te informacje.

c. Naszkicować bilansowany układ i nanieść na schemat zgromadzone dane.

d. Wybrać wygodną dla danego przypadku podstawę bilansowania. Podstawa bilansu jest odnośnikiem dla wykonującego obliczenia i jej właściwy wybór często ułatwia tok obliczeń. Podstawą może być przedział czasu (np. godzina) lub ilość wybranego składnika (np. 5 kg CaCO_3). Czasami, gdy kilka podstaw wydaje się być odpowiednimi, najlepiej wybrać jednostkową (np. 1 kg, 1 mol/h itp.).

e. Jeżeli w obszarze bilansowym zachodzi reakcja chemiczna, należy ją wpisać na schemacie i sprawdzić prawidłowość bilansową, tzn. stechiometrię reakcji. Z równania reakcji można odczytać m. in. proporcje w jakich jedne

substancje są zużywane, a inne powstają w trakcie procesu chemicznego. Np. z reakcji



można odczytać, że jeden mol benzenu reaguje z siedmioma i pół molami tlenu, w wyniku czego otrzymujemy sześć moli dwutlenku węgla i trzy mole pary wodnej lub że na wytworzenie jednego mola CO_2 jest zużywana $1/6$ mola benzenu.

Jeżeli za podstawę bilansową obiektu, w którym zachodzi reakcja chemiczna przyjęliśmy jednostki masowe (kg), to dla uwzględnienia produkcji zamieniamy je na mole, obliczamy ilość wymaganego produktu zgodnie z reakcją i następnie otrzymaną wartość w molach znów zamieniamy na jednostki masowe (kg).

f. Zapisujemy reakcję ilościową bilansowanego obiektu zgodnie z aksjomatem bilansowym, uwzględniając jednolitość jednostek bilansowanej wielkości i obliczamy wartość nieznanego elementu bilansu.

b. Bilans masy

Bilans masy opiera się na prostej zasadzie zachowania materii.

Jeżeli w rozważaniach pominiemy zagadnienie energii atomowej — kiedy jest potrzebna dodatkowa zależność równoważności masy i energii — prawo to mówi, że w danym układzie materia nie może dodatkowo pojawić się lub zniknąć lub inaczej, że materia zawarta w układzie pozostaje stała.

Jeżeli do układu wpływa i wypływa materia, to samo prawo można zapisać w postaci

$$\text{akumulacja} = \text{wlot} - \text{wylot} \quad (\text{W.2})$$

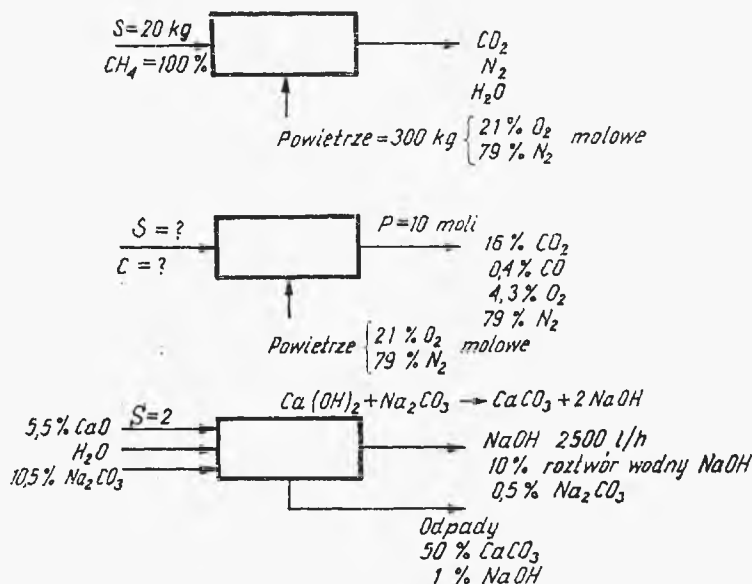
Ograniczymy się tu do przypadków stanów ustalonych, tzn. takich, gdzie akumulacja jest równa zeru. Bilanse sprowadzą się wtedy do zwykłych zależności algebraicznych

$$\text{wlot} = \text{wylot} \quad (\text{W.3})$$

Do wykonania bilansu masy należy dysponować pewnymi informacjami dotyczącymi masy materiału wchodzącego i opisującego układ i obecnego w układzie oraz składów odpowiednich strumieni. Jeżeli w układzie zachodzi reakcja, to dodatkowo potrzebne są informacje związane ze stechiometrią układu.

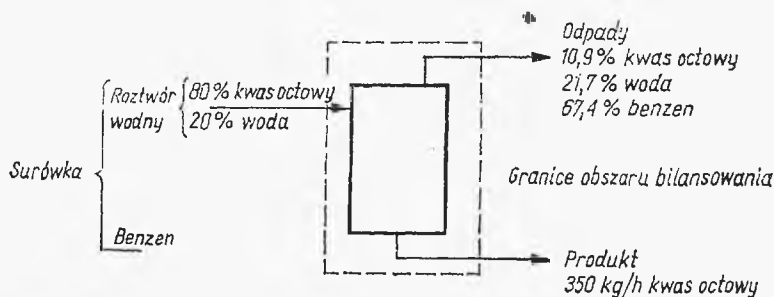
Problem traktujemy jak „czarną skrzynkę”, do której dopływają i odpływają strumienie masowe o danych wartościach i składzie. Obszar wyznaczony przez „czarną skrzynkę” jest naszym obszarem bilansowym. Na rys. W.2 zaznaczono typowe bilanse materiałowe. Znakiem zapytania oznaczono wielkości szukane. Symbole S , C , P oznaczają odpowiednio surówkę, stężenie surówki i produkt. Do rozwiązania zagadnienia stosujemy metodę składnika kluczowego lub układ równań algebraicznych obejmujący bilans masowy i bilans składnika. Składnik kluczowy jest to substancja, która przechodzi z jednego strumienia





Rys. W.2. Typowe bilanse materiałowe

do drugiego bez zmiany ogólnej masy. Często wiele składników przechodzi przez układ w sposób ciągły, wtedy mamy kilka możliwości wyboru składnika kluczowego. W konsekwencji stosowanie metody składnika kluczowego sprowadza się do ułożenia zależności algebraicznych. Są one w takich przypadkach proste, co jest niezwykle istotne dla złożonych układów bilansowych. Rozpatrzmy przypadek rozdzielania w ciągłej kolumnie destylacyjnej mieszaniny trójskładnikowej: benzen — kwas octowy — woda. Dane uzyskane w trakcie doświadczeń zaznaczono na schemacie (rys. W.3). Należy obliczyć ilość benzenu wprowadzonego do kolumny z surówką w jednostce czasu. Jak wynika z analizy schematu przepływów zaznaczonego na rysunku, zestawienie danych byłoby wystarczające do rozwiązania powyższego problemu, gdybyśmy znali jeszcze zawartość benzenu w surówce. Jednak możemy dodać informację uzupełniającą, a mianowicie stwierdzić istnienie dwóch składników kluczowych w układzie. Są nimi woda i benzen, zawarte jedynie w strumieniu surówki i odpadów. Problem można więc rozwiązać stosując metodę składnika kluczowego. Jako podstawę bilansu najwygodniej przyjąć 100 kg odpadów. Niech x oznacza liczbę kilogramów ben-



Rys. W.3. Bilans materiałowy kolumny rektyfikacyjnej

zeniu w surówce przypadającą na 100 kg odpadów. Zestawienie danych jest następujące:

Podstawa bilansu — 100 kg odpadów

| składniki | Surówka kg | Odpady % \equiv kg | Produkt % |
|-------------|----------------|-------------------------|--------------|
| kwas octowy | $(100-x) 0,80$ | 10,9 | 100 |
| woda | $(100-x) 0,20$ | 21,7 | — |
| benzen | x | 67,4 | — |
| | $\Sigma 100$ | $\Sigma 100,0$ | $\Sigma 100$ |

W pierwszej kolejności obliczamy ilość surówki na 100 kg odpadów. W surówce mamy wodę i benzen. Obydwa składniki przechodzą jedynie do odpadów. Do rozwiązania całości zagadnienia potrzebna nam jest ilość kwasu octowego w surówce. Użyjemy więc wody jako składnika kluczowego dla znalezienia tej wielkości. Układamy zatem bilans wody stwierdzający, że ilość wody wchodząca do kolumny w surówce jest równa ilości wody wychodzącej w odpadach. Ponieważ towarzyszy jej kwas octowy, mamy proporcję:

$$\frac{21,7 \text{ kg H}_2\text{O}}{100 \text{ kg odpadów}} \cdot \frac{0,80 \text{ kg kwasu octowego}}{0,20 \text{ kg H}_2\text{O}} = 86,8 \frac{\text{kg kwasu octowego}}{100 \text{ kg odpadów}}$$

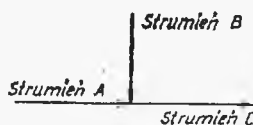
Teraz łatwo możemy zbilansować kwas octowy:

$$\begin{array}{rcccl} 86,8 & - & 10,9 & = & 75,9 \\ \text{surówka} & & \text{odpady} & & \text{produkt} \end{array}$$

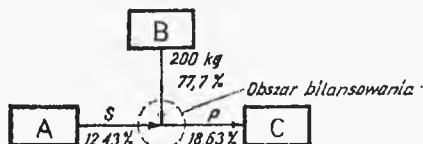
Wybermy teraz nową podstawę bilansu: 350 kg kwasu octowego w produkcie \equiv 1 godzinie (równoważność podstaw bilansowych)

$$\frac{67,4 \text{ kg benzenu w surówce}}{75,9 \text{ kg kwasu octowego w produkcie}} \cdot \frac{350 \text{ kg kwasu octowego w produkcie}}{\text{godzina}} \equiv 311 \frac{\text{kg benzenu}}{\text{godzina}}$$

Jeżeli w obszarze bilansowania znajdzie się więcej niż jeden element układu (np. kilka aparatów), między elementami wystąpi powiązanie. Dla uzyskania informacji bilansuje się każdy element układu, a następnie całość. Przy dekompozycji układu natkniemy się na bilans „punktu zmieszania”, który oznacza połączenie co najmniej trzech strumieni (rys. W.4). Przy analizie bilansu takiego układu nie stosuje się metody składnika kluczowego a zwykle bilansowanie algebraiczne. Pokażmy to na przykładzie. Ze zbiornika A podawany jest roztwór wodny NaCl o stężeniu 12,43%. Strumień ten miesza się z 200 kg/h roztworu NaCl o stężeniu 77,7% podawanego ze zbiornika B. W wyniku zmieszania



Rys. W.4. Punkt zmieszania strumieni



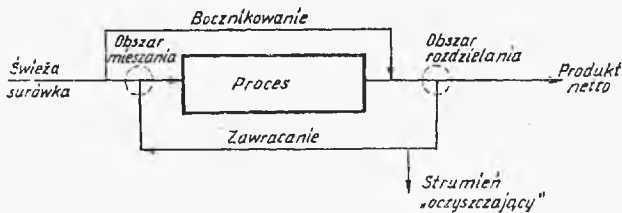
Rys. W.5. Schemat do przykładu bilansu materiałowego w punkcie zmieszania

w zbiorniku C otrzymujemy produkt P o stężeniu 18,63%. Jaki jest strumień produktu (rys. W.5)?

Podstawa bilansu — 200 kg/h 77,7% roztworu NaCl

| | | |
|-----------------|-----------------------------------|--------------------|
| Typ bilansu | Włot | Wylot |
| ogólny | $S+200$ | P |
| składnik (NaCl) | $S \cdot 0,124 + 200 \cdot 0,777$ | $= P \cdot 0,1863$ |

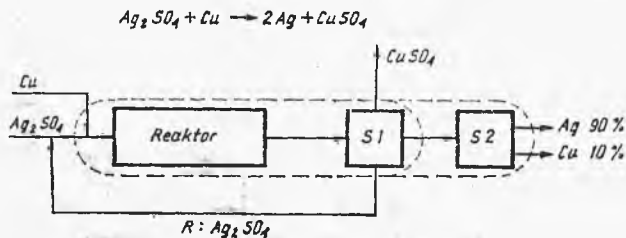
W procesach przemysłu chemicznego często spotykamy się z przypadkami zawracania części produktu do reaktora. W kolumnie rektyfikacyjnej pracującej w sposób ciągły powszechnie stosuje się powrót. W procesie suszenia sterowanie wilgotnością powietrza suszącego odbywa się poprzez zawracanie części wilgotnego powietrza do suszarni. Innym zabiegiem stosowanym w układach przepływowych jest bocznikowanie. Na rys. W.6 przedstawiono schemat przepływów dla przypadku uwzględniającego to dodatkowe sterowanie. Przy analizie układu



Rys. W.6. Proces z bocznikowaniem substratu i zawracaniem produktu

przedstawionego na rys. W.6 należy sobie zdać sprawę z tego, że dotyczy on stanu ustalonego i że powstawanie nowego materiału lub jego znikanie w reaktorze lub strumieniu zawracanym nie ma miejsca. Zaznaczono tu również strumień „oczyszczający”, którego zadaniem jest np. usuwanie akumulacji inerty, tzn. składnika obojętnego z punktu widzenia procesu zachodzącego w obszarze bilansowania lub niepożądanego składnika w układzie reakcyjnym. Rozwiązanie zagadnienia w takim układzie przepływowym uzyskujemy przez bilans charakterystycznych węzłów. Często do bilansu wprowadza się nowe zmienne pomocnicze, rozszerzając układ równań algebraicznych o nowe równania wynikające z bilansu części układu zawierającej tę właśnie zmienną. W miarę możliwości należy unikać wprowadzania nowych zmiennych, a brakujące informacje uzyskać z dodatkowych prostych bilansów.

Zilustrujemy przypadek zastosowania bocznikowania na przykładzie otrzymywania srebra z siarczanu srebra przez redukcję miedzią. Schemat układu jest pokazany na rys. W.7. Dodatkowo zakładamy, że wydajność reakcji wynosi



Rys. W.7. Schemat do przykładu bilansu masy w reaktorze z zawracaniem produktu

75% w stosunku do Ag_2SO_4 . Jaki procent nadmiaru Cu był użyty? Przyjmijmy za podstawę bilansowania 100 kg produktu. Składy strumieni są znane, a jako składnik kluczowy w bilansie można przyjąć Ag. Forma bilansu całości układu ma postać

$$\text{Ag na wlocie} = \text{Ag na wylocie}$$

Biorąc pod uwagę, że w produkcji mamy 900 kg Ag oraz że w wyniku reakcji $2 \text{Ag} \rightarrow 1 \text{Ag}_2\text{SO}_4$, otrzymamy ilość wprowadzanego Ag_2SO_4 (= 1310 kg). Ponieważ nie ma innego składnika kluczowego umożliwiającego obliczenie ilości Cu, należy zrobić bilans reaktora

$$\text{Cu} + \overset{\text{wlot}}{\text{Ag}_2\text{SO}_4} + R = \overset{\text{wylot}}{\text{wylot}}$$

gdzie R oznacza ilość kilogramów zawracanego materiału. Równanie to nic nam nie powie, gdyż zawiera zbyt dużo zmiennych. Zróbmy więc bilans uwzględniający pierwszy separator S_1

$$\overset{\text{wlot}}{\text{Cu}} + \overset{\text{wlot}}{\text{Ag}_2\text{SO}_4} + R = R + \overset{\text{wylot}}{\text{CuSO}_4} + \text{strumień do } S_2$$

To równanie, jak i bilans uwzględniający S_2 , również nie rozwiązują zagadnienia. Musimy więc użyć informacji, jakie niesie nam reakcja chemiczna. Zgodnie z przyjętym stopniem przereagowania, 25% Ag_2SO_4 przechodzi przez proces nie zmienione i idzie do S_1 . Bilans Ag_2SO_4 w obszarze reaktora ma postać

$$(R + \text{Ag}_2\text{SO}_4) 0,25 = R$$

$$(R + 1310) 0,25 = R$$

$$R = 437 \text{ kg}$$

Sumaryczna ilość Ag_2SO_4 wchodząca do układu jest $1310 + 437 = 1747 \text{ kg}$. Teraz można obliczyć ilość Cu potrzebną na taką ilość Ag_2SO_4 . Korzystamy z bilansu reakcji, otrzymując 356 kg Cu. Ogólny nadmiar Cu wynosi 100 kg (10% w produkcji), a procent nadmiaru obliczamy z proporcji

$$\frac{100 \text{ kg Cu w nadmiarze} \cdot 100}{356 \text{ kg Cu wymaganego}} = 28,6\%$$

c. Bilans energii

Ogólna zasada bilansu energii jest taka sama jak zasada bilansu masy. Opierają się one bowiem na tym samym aksjomacie bilansowania. Te wspólne cechy zawierają się w zestawie informacji potrzebnych do bilansu:

a) układ — wyszczególniona masa materiału, część aparatury lub zestaw aparatów, na który jest zwrócona nasza uwaga;

b) stan — materiał z danym zestawem własności;

c) własności — charakterystyka materiału uzyskana na podstawie pomiarów (ciśnienie, temperatura, objętość) lub w sposób dedukcyjny, jeśli nie mogą być zmierzone bezpośrednio; własności układu zależą od jego stanu w danej chwili, a nie od tego co działo się z układem w przeszłości;

d) równowaga — materiał w danym stanie nie zmienia swoich własności (netto).

Energia może być odczuwalna przez jej działanie z materią i może objawiać się w wielu formach, z których każda ma swoją nazwę, np. energia nuklearna, elektryczna, potencjalna, kinetyczna, wewnętrzna, chemiczna, ciepła, termiczna, praca. Wszystkie formy energii mają swoje znaczenie w różnych dziedzinach inżynierii. W bilansach tu sporządzanych będziemy się zajmować obiektami, w których zasadniczą rolę odgrywa energia ciepła (ciepło) i praca.

Ciepło jest to energia transportowana z jednego obszaru (ciała) do drugiego pod wpływem gradientu temperatury. Praca natomiast jest definiowana przez siłę przemieszczającą obiekt na wybranym odcinku przestrzeni. Ważnym pojęciem jest energia wewnętrzna układu; jest ona miarą zawartości materii w układzie i odnosi się do zmagazynowanej energii tego samego typu.

W bilansach energetycznych obiektów przemysłu chemicznego stosuje się pojęcie entalpii będącej sumą dwóch członów występujących w tego typu bilansach

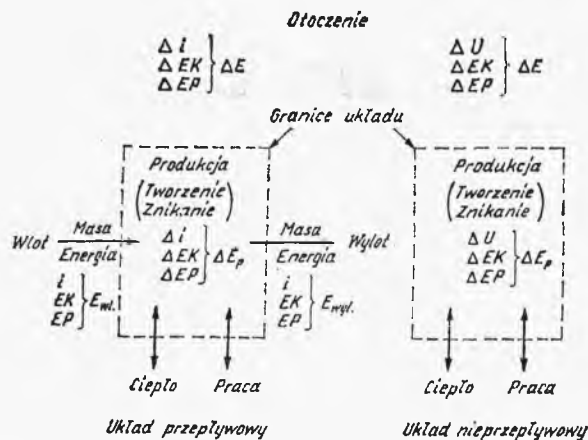
$$i = U + pV \quad (\text{W.4})$$

Czasami entalpię, dla uniknięcia bezpośredniego połączenia z ciepłem, nazywa się „ciepłem całkowitym”. Obliczanie zmian entalpii podaje termodynamika.

Wróćmy do zasady bilansu energetycznego. W ogólnej formie zapiszemy go w postaci:

$$\begin{aligned} &\text{Energia doprowadzona do układu} - \text{Energia odprowadzona z układu} \pm \\ &\pm \text{Energia zużyta lub wytworzona w układzie} = \text{Energia zakumulowana} \\ &\text{w układzie} \end{aligned} \quad (\text{W.5})$$

Na rysunku W.8 przedstawiono schematycznie zasadę bilansu energii dla układu przepływowego i bezprzepływowego. W rozważaniach ilościowych wystarczy zająć się w bilansie energią kinetyczną EK , potencjalną EP , wewnętrzną U , ciepłem wymienionym z otoczeniem q i pracą W (na rysunku E_p oznacza energię produkowaną wewnątrz układu). Innym ważnym elementem, który należy uwzględnić w bilansie energii jest odwracalność bilansowanego procesu. Każdy rzeczywisty proces uwzględniający tarcie, uderzenie, skończoną różnicę temperatur,



Rys. W.8. Bilans energii dla układu przepływowego i nieprzepływowego

mieszanie, nie może być odwracalny. Niemniej jednak w obliczeniach bilansowych wiele procesów rzeczywistych można przybliżyć bilansem słusznym dla procesów odwracalnych. Ważny jest tu następujący wniosek ilościowy: pracę ekspansji dla odwracalnego procesu nieprzepływowego oblicza się z zależności

$$W_{np} = \int p dV \quad (W.6)$$

a dla przepływowego

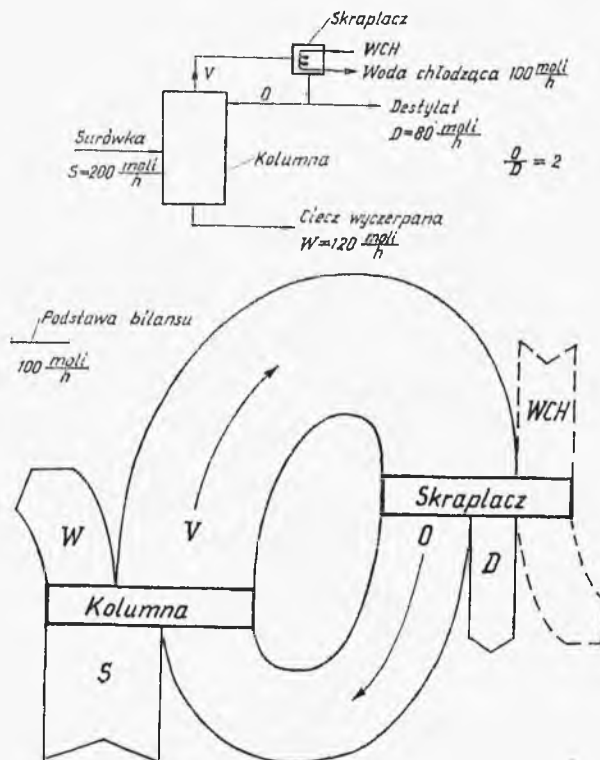
$$W_p = - \int V dp \quad (W.7)$$

Bilans energii układu z uwzględnieniem wspomnianych form energii przedstawi się następująco:

$$\text{układ nieprzepływowy} \quad q - W_{np} = \Delta U + \Delta EK + \Delta EP$$

$$\text{układ przepływowy} \quad q - W_p = \Delta i + \Delta EK + \Delta EP$$

W szczególnym przypadku, gdy ΔEK , ΔEP , q i W_p są równe zero, bilans energetyczny układu przepływowego sprowadza się do bilansu entalpii. Często nazwę „bilans energetyczny” utożsamia się z „bilansem entalpowym”. Należy jednak podkreślić szczególną sytuację tej równoważności. W rozważaniach bilansu energetycznego często pojawia się reakcja chemiczna, która jest źródłem produkcji energii (powstawanie w reakcji egzotermicznej) i zużywanie w endotermicznej).



Rys. W.9. Interpretacja bilansu masowego kolumny rektyfikacyjnej na wykresie Sankeya

Ogólne zasady obliczania ciepła reakcji podane są w podręcznikach termodynamiki. Podamy tu procedurę postępowania:

- a) należy zapisać na schemacie bilansowym reakcję chemiczną uwzględniając stechiometrię, stan skupienia reagentów i temperaturę procesu;
 - b) obliczyć standardowe ciepła tworzenia substratów i produktów;
 - c) odnieść obliczone ciepła do warunków reakcji;
 - d) obliczyć ciepło reakcji jako różnicę ciepła produktów i substratów.
- Innym efektem, który należy uwzględnić w bilansie energetycznym jest ciepło rozpuszczania i mieszania.

Podsumowując tę część należy podkreślić, że przy wykonywaniu bilansu energii stosujemy zasadę bilansowania analogiczną jak w przypadku bilansu masy z tym, że należy zwrócić uwagę na następujące efekty szczegółowe: czy proces jest przepływowy czy nie, czy jest odwracalny, czy zachodzi przemiana fazowa. Ponadto należy wyznaczyć w warunkach procesu ciepło reakcji oraz uwzględnić efekty energetyczne rozpuszczania i mieszania strumieni. Wygodną interpretacją geometryczną bilansu masy i energii jest wykres Sankeya. W przypadku np. bilansu masy wybieramy jednostkę bilansowania (przypuśćmy 100 moli), której odpowiada odcinek odpowiedniej długości. Obiekt bilansowania przedstawia prostokąt, którego szerokość równa jest sumie szerokości odpowiadających poszczególnym strumieniom wpływającym i wypływającym z obiektu. Na rys. W.9 przedstawiono przykładowo wykres Sankeya dla bilansu masowego kolumny rektyfikacyjnej, gdzie, oprócz znanych symboli, V oznacza opary, O — odcinek, WCH — wodę chłodzącą.

d. Informacje o literaturze uzupełniającej

Zarys fenomenologicznej teorii bilansów podany jest w skrypcie J. Rutkowskiego „Podstawy bilansowania pędu, masy i energii”, Warszawa, Politechnika Warszawska 1975. Liczne przykłady szczegółowych bilansów układów przemysłu chemicznego zawarte są w książkach D. M. Himmelblaua „Basic principles and calculations in chemical engineering”, Englewood, Prentice Hall 1962, E. J. Henleya i H. Barbera „Chemical engineering calculation”, New York, McGraw-Hill 1959, D. A. Hougena i K. Watsona „Chemical process principles”, London, J. Wiley 1950, P. L. T. Briana „Staged cascades in chemical processing”, Englewood, Prentice Hall 1972. Podstawy termodynamiczne obliczeń bilansowych zawierają książki St. Wrońskiego i R. Pohoreckiego „Kinetyka i termodynamika procesów inżynierii chemicznej” Warszawa, WNT 1979 i J. Szarawary „Termodynamika chemiczna”, Wyd. 2, Warszawa, WNT 1985.

Procesy mechaniczne



A. METODY KONTAKTU FAZ

Wprowadzenie

W wielu procesach technologicznych występuje konieczność zetknięcia z sobą dwóch lub więcej faz. Na ogół postępuje się tak, aby powierzchnia międzyfazowa była jak największa. W tej części książki zajmiemy się omówieniem procesów przebiegających w kontakcie międzyfazowym. Układy wielofazowe (heterogeniczne) składają się z fazy ciągłej, którą zwykle jest gaz lub ciecz i fazy rozproszonej, którą stanowi rozdrobniona faza stała, ciekła lub gazowa. Biorąc pod uwagę podstawowe stany skupienia materii, dwufazowe układy dyspersyjne dzielimy następująco:

| Faza ciągła | Faza rozproszona | Nazwa układu |
|-------------|------------------|--------------|
| ciecz | ciało stałe | zawiesina |
| ciecz | ciecz | emulsja |
| ciecz | gaz | piana |
| gaz | ciało stałe | dym |
| gaz | ciecz | mgła |

W zależności od wielkości cząstek ciała stałego układy ciecz-ciało stałe dzieli się na cztery grupy:

zawiesiny zgrubne; średnica ziaren $d_z > 100 \mu\text{m}$

zawiesiny subtelne $0,5 < d_z < 100 \mu\text{m}$

męty $0,1 < d_z < 0,5 \mu\text{m}$

roztwory koloidowe $d_z < 0,1 \mu\text{m}$

Podobnie w przypadku układów gaz-ciało stałe i gaz-ciecz, wyróżnia się układy mechaniczne o rozmiarach cząstek fazy rozproszonej powyżej $0,5 \mu\text{m}$ i układy skondensowane — aerozole (dym, mgła) o mniejszych rozmiarach cząstek fazy rozproszonej. Własności mechaniczne układu heterofazowego zależą również od stopnia upakowania fazy rozproszonej. Szczególnym przypadkiem są aparaty

z wypełnieniem, gdzie rozdrobniona faza stała tworzy warstwę statyczną, przez którą przepływa płyn. Takie układy również będziemy omawiać w II części książki.

Zacznijmy od omówienia metod rozdrabniania fazy stałej i ciekłej.

1. Rozdrabnianie fazy stałej i ciekłej

a. Rozdrabnianie fazy stałej

Rozdrabnianie ciał stałych i półstałych polega na podziale brył materiału na mniejsze elementy pod wpływem działania zewnętrznych sił mechanicznych. W technologii chemicznej zasadniczo spotykamy się z *kruszeniem*, którego produktem końcowym są bryłki materiału stałego o stosunkowo dużej wartości wymiaru liniowego, *mieleniem* i *proszkowaniem*, gdzie przeważającą frakcją fazy rozdrobnionej są małe cząstki fazy stałej. Rzadziej natomiast mamy do czynienia z rozdrabnianiem polegającym na cięciu, rozrywaniu czy rozwłóknianiu materiału. Materiał stały rozdrabnia się z wielu powodów, na przykład: a) dla przyspieszenia procesów fizykochemicznych i chemicznych, w których bierze udział faza stała; zwiększona powierzchnia kontaktu faz zwiększa stopień przereagowania, b) dla ułatwienia transportu i składowania produktu, c) dla osiągnięcia wymaganych własności użytecznych produktu reakcji chemicznej czy procesu biologicznego — barwniki, farby, mąka itp.

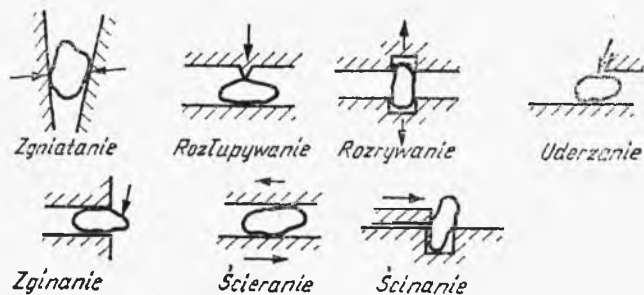
Zależnie od rodzaju sił działających na bryłkę rozdrabnianego materiału wyróżnia się następujące metody rozdrabniania (rys. I.1-1):

a) zgniatanie polegające na stopniowym wzroście siły ściskającej na ziarno umieszczone między dwiema płaszczyznami, z których jedna ma możliwość ruchu w kierunku działania siły;

b) rozłupywanie, gdzie mechanizm działania siły jest podobny jak przy zgniataniu, z tym że płyty dociskowe zaopatrzone są w specjalne występy inicjujące pęknięcia w bryle materiału;

c) rozrywanie, zachodzące pod wpływem sił działających na ziarno, mających przeciwne zwroty;

d) uderzanie, polegające na wykorzystaniu efektu dynamicznego ruchomego, sztywnego elementu;



Rys. I.1-1. Sposób działania sił przy poszczególnych metodach rozdrabniania ciał stałych

- e) zginanie, gdzie wykorzystuje się momenty gnące sił działających na bryłę;
- f) ścieranie, polegające na działaniu sił trących sąsiedniego ziarna lub przesuwających się płytek na powierzchnię ziarna;
- g) ścinanie, zachodzące pod wpływem sił o przeciwnych zwrotach powodujących przesunięcie względem siebie sąsiednich przekrojów rozdrabnianego ziarna.

Wymienione tu mechanizmy nie występują zazwyczaj osobno i w danym urządzeniu efektowi zgniatania towarzyszy np. ścieranie i ścinanie. Zależnie od własności mechanicznych rozdrabnianego materiału tak dobiera się typ urządzenia, aby dany efekt (najkorzystniejszy w rozdrabnianiu) był w nim przeważający.

b. Charakterystyka procesu

Materiały przeznaczone do rozdrabniania charakteryzują się zróżnicowanymi własnościami mechanicznymi, od kruchych do plastycznych. Mogą mieć budowę krystaliczną lub amorficzną, homogeniczną lub heterogeniczną. Zupełnie kruche materiały (jeżeli w ogóle istnieją) w punkcie uplastycznienia zostają zupełnie zniszczone i rozpadają się na zbiór odpowiednio małych elementów. Można wykazać, że dla takich materiałów stosunek naprężeń uplastyczniających do naprężeń niszczących jest równy 1. Z kolei zupełnie plastyczne materiały (ciecze) mają wartość tego stosunku równą 0. Między tymi ekstremami znajduje się szeroki zakres rozmiarów cząstek substancji, które wykazują pewne cechy materiałów plastycznych i kruchych jednocześnie, zależnie od wartości stosowanych sił, gwałtowności ich stosowania i innych warunków zewnętrznych. Skała np. pod wpływem dużej siły działającej latami będzie płynąć jak materiał plastyczny, a pod wpływem gwałtownego wybuchu zachowa się w sposób charakterystyczny dla materiału kruchego.

Z wyjątkiem bardzo wolno wzrastających kryształów czystych substancji, materiały stałe mają defekty w swojej strukturze przestrzennej powodowane przemieszczeniem się atomów lub cząsteczek albo jonów oraz zwyczajnych pęknięć i szczelin spowodowanych istnieniem naprężeń termicznych, fal uderzeniowych itp. Bryła podzielona jest wtedy na strefy większej lub mniejszej wytrzymałości mechanicznej. Kryształ z absolutnie regularną siecią przestrzenną poddawany coraz większym naciskom, w pewnym momencie rozpadnie się na pył krystaliczny lub regularne bloki krystaliczne. Bryła z defektami przestrzennymi będzie rozpadać się na elementy zgodnie z rozkładem miejsc słabszych. Powstające w trakcie procesu mniejsze ziarna zawierające mniej (lub wcale) defektów powodują, że dalsze rozdrabnianie jest znacznie utrudnione. W przemyśle surowcowym i przetwórczym spotyka się głównie materiały heterogeniczne i porowate. Poszczególne elementy połączone są ze sobą na granicy siłami wiązań, które zmieniają się od względnie słabych sił krótkiego zasięgu typu van der Waalsa do silnych wiązań chemicznych. Granica rozdziału ma w większości przypadków słabsze wiązania niż cząsteczka i pęknięcie elementu zachodzi wzdłuż tej granicy.

c. Energia rozdrabniania i rozkład rozmiarów cząstek

Energia dostarczana na rozdrobnienie materiału zużywana jest w części na zmiany wewnętrzne materiału i na tzw. energię zewnętrzną. Wewnątrz struktury materiału energia jest zużywana na: a) deformację elastyczną, b) deformację plastyczną, c) przesunięcia w skali atomów i cząsteczek, d) przekształcenie w energię powierzchniową. Energia zewnętrzna w stosunku do ziaren zużywana jest na: a) tarcie między ziarnami, b) wytworzenie energii kinetycznej elementów rozdrobnionych, c) efekty elektryczne i fale dźwiękowe, d) deformacje materiału w skali całego nowego ziarna. Ogólnie, niewielka ilość energii włożonej jest zużywana na wytworzenie ładunku elektrycznego i dźwięku, a część energii kinetycznej i energii tarcia zostaje zamieniona na ciepło. Na ciepło zamieniają się również pozostałe formy energii, z wyjątkiem części energii sieci krystalicznej i energii powierzchniowej.

Sprawność energetyczna procesu rozdrabniania jest bardzo mała, stąd właściwy dobór metody jest niezwykle ważny.

Zmniejszenie rozmiarów ziaren w wyniku rozdrobnienia charakteryzuje tzw. stopień rozdrobnienia s , który jest stosunkiem charakterystycznego wymiaru liniowego ziarna przed rozdrobnieniem l_1 do wymiaru ziarna po rozdrobnieniu l_2

$$s = \frac{l_1}{l_2} \quad (\text{I.1-1})$$

Dla kul, a więc brył o idealnym kształcie, wymiarem charakterystycznym jest średnica. Dla brył nieregularnych wymiar liniowy określa średnia arytmetyczna długości, szerokości i grubości bryły mierzonych w prostopadłych do siebie kierunkach. W zależności od stopnia rozdrobnienia proces dzielimy na: rozdrobnienie wstępne ($s = 2-6$), rozdrobnienie średnie ($s = 5-10$), drobne ($s = 8-25$), ultradrobne ($s = 50-100$) i koloidalne $s = 100$.

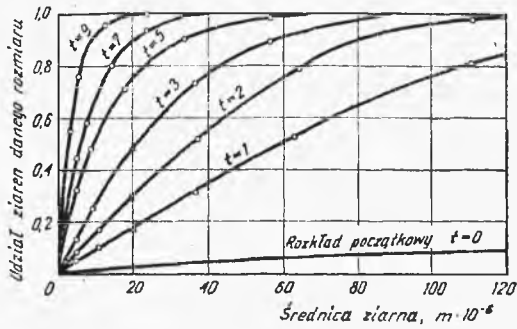
Ze względu na nieregularność kształtów ziaren powstających podczas rozdrabniania wprowadza się pojęcie czynnika kształtu ziarna

$$\varphi = \frac{\text{powierzchnia ziarna}}{\text{powierzchnia kuli o objętości ziarna}}$$

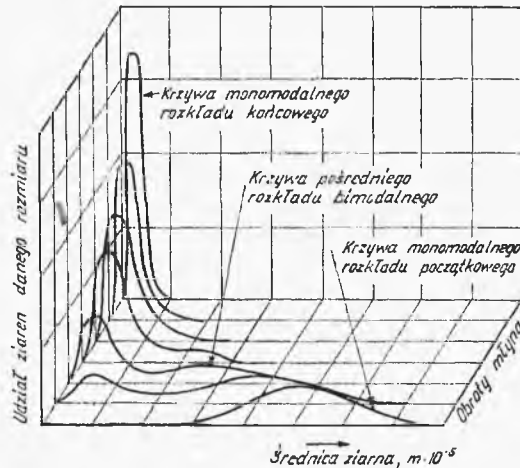
W przypadku elementów o regularnych kształtach do opisu rozkładu rozmiarów cząstek (jak to pokazemy przy omawianiu rozdrabniania cieczy) stosuje się analityczne funkcje rozkładu prawdopodobieństwa. Dla prostoty i wygody, w przypadku materiałów stałych, stosuje się jedną liczbę dla scharakteryzowania rozmiarów ziaren. Jest to wymiar oczka sita, przez które przechodzi 80% wagowych rozdrobnionego materiału. Ta forma jest użyteczna, zwłaszcza w przypadku proszków, ale niewystarczająca do pełnego opisu. Fazę rozdrobnioną charakteryzuje się więc zwykle za pomocą dwóch liczb. Korzysta się przy tym często z równania określonego na podstawie doświadczenia

$$P_m = 100 (l/l_D)^a \quad (\text{I.1-2})$$

gdzie: P_m — masowy udział procentowy materiału o rozmiarze ziarna mniejszym niż l , l_D — rozmiar, poniżej którego określa się arbitralny udział procentowy materiału, a — jest stałą.



Rys. I.1-2. Rozkłady rozmiarów ziaren zależnie od czasu rozdrabniania



Rys. I.1-3. Rozkłady rozmiarów ziaren w czasie procesu rozdrabniania

Materiał, początkowo o równomiernym rozkładzie rozmiarów ziaren, w miarę postępu procesu rozdrabniania, osiąga w regularny sposób coraz mniejsze rozmiary. Udział procentowy małych ziaren stopniowo rośnie. Na rys. I. 1-2 pokazano serię rozkładów rozmiarów cząstek otrzymanych w wyniku mielenia w młynie kulowym. Są substancje, które w trakcie mielenia przechodzą od monomodalnego rozkładu rozmiarów ziarna przez rozkład bimodalny znów do monomodalnego rozkładu w zakresie małych średnic, w młynie o zmieniających się obrotach. Przedstawiono to na rys. I.1-3.

Wróćmy do określenia zużycia energii potrzebnej na rozdrabnianie. Zużycie to jest czynnikiem decydującym o wyborze metody. Istnieje wiele propozycji określenia ilościowego zużycia energii na rozdrabnianie. Najczęściej korzysta się z propozycji, która mówi, że energia niezbędna do wywołania niewielkich zmian w rozmiarach ziarna jest proporcjonalna do rozmiaru pierwotnego ziarna w pewnej potęgze n . W formie różniczkowej przedstawia to równanie

$$dE = -K \frac{dl}{l^n} \quad (I.1-3)$$

gdzie: E — energia włożona, l — rozmiar ziarna, K — stała charakterystyczna dla danego modelu.

Zgodnie z teorią Rittingera zakłada się, że ilość energii włożonej na rozdrobnienie jest proporcjonalna do przyrostu powierzchni obiektu po rozkruszeniu

$$E = k_1(F_2 - F_1) \quad (\text{I.1-4})$$

gdzie: k_1 — stała, F_2 , F_1 — powierzchnie ziaren po rozdrobnieniu i przed rozdrobnieniem.

Pisząc równanie (I.1-4) dla rozmiarów liniowych ziaren mamy

$$E = k_2 \left(\frac{1}{l_2} - \frac{1}{l_1} \right) \quad (\text{I.1-5})$$

gdzie: l_2 , l_1 — rozmiary liniowe ziaren po i przed rozdrobnieniem.

Odnosząc to do równania (I.1-3) widać, że teoria Rittingera zakłada wykładnik $n = 2$.

W zależnościach tych zakłada się, że cała energia rozdrabniania jest zużywana jako energia powierzchniowa, nie uwzględnia się budowy strukturalnej ziarna zakładając jego całkowitą homogeniczność. Stosuje się ją zatem dla ciał bardzo kruchych. Zależność Rittingera daje złe wyniki w przypadku materiałów odkształcalnych plastycznie.

Inny sposób opisu zużycia energii podaje Kick. Zgodnie z jego koncepcją, jeśli jednostka energii dostarczona ziarnom o jednakowych rozmiarach redukuje ich rozmiar liniowy dwukrotnie, to dalej taka sama porcja energii dodana do tych małych ziaren znów zredukuje ich rozmiar dwukrotnie. Odnosząc to do równania (I.1-3) mamy $n = 1$ i zużycie energii do zmniejszenia rozmiarów ziaren od l_1 do l_2 będzie miało postać

$$E = k_3 \log \frac{l_1}{l_2} \quad (\text{I.1-6a})$$

Teoria ta zakłada również homogeniczność struktury i równomierny rozkład pęknięć w ziarnach niezależnie od ich rozmiarów. Stosuje się ją z dobrą zgodnością dla dużych ziaren.

Jak wykazują dane doświadczalne określone na podstawie rozdrabniania ziaren prowadzącego do prawie równych rozmiarów ziaren produktu, praca użyteczna włożona na rozdrabnianie jest odwrotnie proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego ze średnicy ziarna produktu. Zapisując to dla równania (I.1-3), mamy (teoria Bonda), że $n = 3/2$, czyli

$$E = k_4 \left(\frac{1}{\sqrt{l_2}} - \frac{1}{\sqrt{l_1}} \right) \quad (\text{I.1-6b})$$

Z przedstawionych tu wyrażeń nie można jednak obliczyć całkowitego zużycia energii podczas rozdrabniania. Należy uwzględnić rozkłady rozmiarów ziaren powstających w trakcie rozdrabniania. Załóżmy, że rozkład rozmiarów ziaren produktu można zapisać w postaci

$$P_m = f(l) \quad (\text{I.1-7})$$

gdzie: P_m jest procentem wagowym ziaren o rozmiarze mniejszym niż l , f — pewną funkcją rozkładu.

Energia zużyta na redukcję rozmiarów ziaren o masie dm , przy założonym maksymalnym rozmiarze ziarna l_{\max} do rozmiaru l jest równa

$$dE = \int_{l_{\max}}^l -K \frac{d\zeta}{\zeta^n} dm \quad (\text{I.1-8})$$

gdzie ζ — rozmiar najmniejszej cząstki opisanej zależnością (I.1-7).

Całkowita energia redukcji rozmiarów ziaren od rozmiarów l_{\max} do rozkładu danego równaniem (I.1-7) jest sumą po wszystkich rozmiarach rozkładu od 0 do 100% ich udziału, czyli

$$E = \int_0^E \int_0^{100} dE dm \quad (\text{I.1-9})$$

Uwzględniając, że $dm = f'(l) dl$ równanie (I.1-9) można scałkować, mając analityczną postać funkcji rozkładu f . Jeśli np. rozkład ten dany jest zależnością (I.1-8), będziemy mieli

$$E = \int_{l_k}^{l_D} \int_{l_{\max}}^l -K \left(\frac{d\zeta}{\zeta^n} \right) \left[\frac{100a}{(l_D)^a} l^{a-1} dl \right] \quad (\text{I.1-10})$$

przyjmując, że produkt końcowy ma rozmiar $l_k > 0$, otrzymamy

$$E = \frac{ka}{n-1} \left(\frac{l_D^{1-n}}{a-n+1} - \frac{1}{a_{\max}^{n-1}} \right) \quad (\text{I.1-11})$$

Zależność (I.1-11) przyjmuje konkretną postać dla określonego modelu rozdrabniania (wartości n) i rozkładu rozmiarów ziaren (wartość a).

Sprawność rozdrabniania η określona jest stosunkiem teoretycznej energii powierzchniowej E do rzeczywistej energii zużytej na rozdrobnienie. Zwykle równa jest ona ułaskowi procenta. Znając energię E i sprawność η można obliczyć pobór mocy urządzeń rozdrabniających.

Najczęściej stosowanym kryterium klasyfikacji urządzeń rozdrabniających jest wartość uzyskiwanego w nich stopnia rozdrobnienia. Według tego kryterium mamy urządzenia do rozdrabniania: a) wstępnego, b) średniego, c) drobnego, d) bardzo drobnego, e) ultradrobnego, f) koloidalnego. Do poszczególnych grup zaliczymy następujące urządzenia:

- a) łamacze szczękowe, stożkowe i walcowe zębate,
- b) rozdrabniarki stożkowe, młotkowe i walcowe,
- c) rozdrabniarki młotkowe, walcowe, udarowo-prętowe, gniotowniki,
- d) młyny walcowe, tarczowe, kulowe, pierścieniowe, ziarnowe,
- e) młyny wibracyjne i strumieniowe,
- f) młyny udarowe, tarczowe i stożkowe.

Opis i zasada działania tych urządzeń jest zadaniem działu aparatury procesowej

d. Rozdrabnianie cieczy (atomizacja)

Atomizacja cieczy to proces polegający na przekształcaniu określonej masy cieczy, tworzącej fazę zwartą (ciągłą) w krople rozproszone w powietrzu lub innym gazie. Atomizacja (rozpylanie) cieczy jest jednym z ważnych elementów procesu

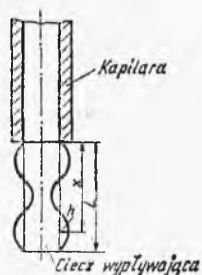
technologicznego, którego celem jest m. in. jak największe rozwinięcie powierzchni kontaktu międzyfazowego gaz-ciecz. Znajduje więc zastosowanie w procesach absorpcji, suszenia rozpryskowego, spalania paliw płynnych, nawilżania, a także w technice malarskiej, lakiernictwie itp.

Częste stosowanie atomizacji do różnego rodzaju płynów, roztworów, emulsji i żelów powoduje, że podejmuje się badania mające na celu bliższe poznanie procesu i opracowanie metod technicznych atomizacji.

Aby rozproszyć ciecz w gazie, należy nadać kroplom odpowiednią szybkość i je rozdzielić. Wytworzenie nowej powierzchni międzyfazowej jest związane z dostarczeniem energii na pokonanie napięcia powierzchniowego cieczy. Na skuteczność i jakość rozproszenia wpływają przede wszystkim własności fizykochemiczne cieczy, ale także konstrukcja aparatu, w którym atomizuje się ciecz, warunki ciśnieniowe, szybkość cieczy itp.

Atomizacja strumieniowa. Kiedy struga nielepkiej cieczy wychodzi z dyszy o przekroju kołowym do gazu i jej szybkość względem gazu jest stosunkowo niewielka, najczęściej spotykana długość słupa cieczy, która ulegnie zerwaniu z utworzeniem kropli cieczy jest równa ok. $4,5 d$, gdzie d jest średnicą strugi cieczy. Średnica kropli otrzymanych na podstawie rozważań geometrycznych wg przedstawionego wyżej mechanizmu jest około dwukrotnie mniejsza od średnicy dyszy, z której wychodzi struga cieczy. Rozważania te prowadzą do dobrej zgodności z doświadczeniem w przypadku cieczy o niewielkiej lepkości i dużym napięciu powierzchniowym.

Zakłócenie cylindrycznego kształtu strugi cieczy odbywa się wskutek oddziaływania sił powierzchniowych i utraty stabilności jej kształtu w wyniku lokalnych zakłóceń energetycznych. Rozważmy taką strugę cylindryczną o promieniu r . Napięcie powierzchniowe cieczy jest równe σ , ciśnienie powierzchniowe



Rys. I.1-4.

Ilustracja mechanizmu tworzenia kropli ze strugi cieczy

we cylindra cieczy jest równe σ/r . Osowo symetryczne zakłócenie będzie powodować zniszczenie struktury cylindra. Odchylenie powierzchni strugi od cylindrycznej może być definiowane jako $h \times x$ (rys. I.1-4), gdzie h jest lokalnym przemieszczeniem powierzchni od cylindra wzdłuż jego długości x . Lokalne ciśnienie powierzchniowe strugi zmienia się wskutek tych zakłóceń. Przy pewnej długości strugi L następuje jej przerwanie i utworzenie kropli. Dokładna analiza stabilności takiego układu prowadzi do ustalenia zależności krytycznej długości strugi od parametrów procesu, tzn. prędkości względnej cieczy i otaczającego

gazu U_r , gęstości cieczy ρ_L i napięcia powierzchniowego σ . Zależność ta ma postać

$$\frac{L}{r} = f \left[\left(\frac{\rho_L r U_r^2}{\sigma} \right) \left(\frac{r U_r \rho_L}{\mu_L} \right) \right] \quad (\text{I.1-12})$$

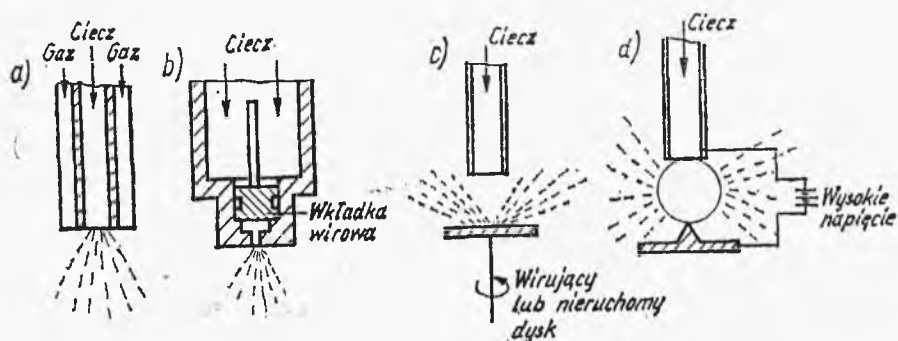
Wyrażenia w nawiasie definiują w kolejności liczbę Webera i Reynoldsa. Liczba Webera reprezentuje stosunek sił bezwładności strumienia do sił powierzchniowych, a liczba Reynoldsa — kryterium podobieństwa dynamicznego (stosunek sił bezwładności do sił lepkościowych). Początkowe deformacje strugi cieczy pochodzą od zawirowań w gazie, które następnie przenoszą się na ciecz, gdzie się wzmacniają (interferencja) i powodują zniszczenie strugi. Przy dużych nadciśnieniach powodujących wypływ cieczy, z zakłóconej powierzchni mogą odrywać się małe kropelki (satelity), które towarzyszą tworzeniu się zasadniczej kropli cieczy; są one o rząd wielkości mniejsze od głównej kropli. Po utworzeniu się pierwotnej kropli może nastąpić jej dalszy podział, zwłaszcza w pobliżu wylotu z dyszy. Ma to miejsce zwłaszcza przy dużych prędkościach U_r i spowodowane jest efektem gwałtownej zmiany ciśnienia i, w konsekwencji, spłaszczenia kropli i jej pęknięcia. Maksymalny rozmiar kropli, która już nie ulegnie powtórnemu rozbiću określa się z zależności

$$r_s = \frac{8\sigma}{\rho_L U_r^2} \quad (\text{I.1-13})$$

W innego typu atomizerach, wypływająca z odpowiedniej kształtki ciecz tworzy postać stożka lub wachlarza złożonego z cienkich strumyków. Rozdrobnienie przestrzenne z tego rodzaju dysz może być zmieniane przez zastosowanie różnych końcówek dyszy. W dyszach uderzeniowych zmusza się strumień cieczy do uderzenia o płaską powierzchnię lub inny strumień cieczy w taki sposób, że tworzy się cienka warstewka cieczy rozpadająca się dalej na kropelki. W atomizerach rotacyjnych ciecz spada na szybko wirującą powierzchnię (np. płaski dysk), jest przyspieszana w kierunku jego obrzeży i odrzucana na zewnątrz tworząc kropelkę. Ponieważ siły przyspieszające ciecz mogą być regulowane niezależnie od innych zmiennych, atomizery rotacyjne mogą pracować w szerokim zakresie zmian parametrów pracy. Mogą być stosowane dla dowolnej wydajności oraz dla cieczy o dużych różnicach lepkości. Są łatwe w obsłudze, czyszczeniu, ale drogie i wymagają dość złożonego osprzętu pomocniczego.

Atomizacja elektrostatyczna. Zjawisko to jest wynikiem niestabilności naelektryzowanej powierzchni cieczy, związanej głównie ze zmniejszeniem napięcia powierzchniowego. Zgromadzony na powierzchni kropli ładunek pochodzący z zewnętrznego źródła o potencjale rzędu kilowoltów wskutek odpychania elektrostatycznego powoduje wzrost ciśnienia powierzchniowego przeciwdziałającego napięciu powierzchniowemu. W pewnych warunkach, określonych przewodnictwem elektrycznym cieczy, jej napięciem powierzchniowym, lepkością, stałą dielektryczną, promieniem kapilary i zastosowanym potencjałem elektrostatycznym następuje rozpad kropli wypływającej z dyszy na drobne kropelki.

Stosowane napięcie zależy głównie od przewodnictwa elektrycznego cieczy. Wyróżnia się tu: izolatory ciekłe o oporności 10^{-18} – 10^{-13} $\Omega \cdot \text{cm}$, np. benzen,



Rys. I.1-5. Metody atomizacji cieczy: a) dwupłynowa, b) w dyszy ciśnieniowej, c) rozpryskowa na nieruchomej lub wirującej powierzchni, d) elektrostatyczna

cieczy o oporności 10^{-11} – 10^{-8} $\Omega \cdot \text{cm}$, np. bromobenzen, chloroform i cieczy o oporności 10^{-8} – 10^{-6} $\Omega \cdot \text{cm}$, np. chlorek etylenu. Zakres przewodnictwa jest ściśle związany z typem stosowanej dyszy i wielkością napięcia, czego rezultatem jest wielkość tworzonych kropeł. Atomizacja izolatorów ciekłych prowadzona pod dużymi napięciami powoduje powstawanie bardzo małych kropeł. Dla pozostałych typów cieczy otrzymuje się większe krople. Rozpad kropeł może nastąpić pod wpływem innych pól energetycznych, np. ultradźwiękowego. Metody atomizacji cieczy przedstawiono schematycznie na rys. I.1-5.

e. Rozkłady rozmiarów kropeł

Zatomizowana ciecz składa się z dużej liczby kulistych kropeł o różnych rozmiarach. Liczba kropeł danego rozmiaru jest funkcją tego rozmiaru i funkcji przedstawiającej zależność między udziałem kropeł danego rozmiaru w ogólnym zbiorze kropeł, którą nazywamy rozkładem. Dla wygody analizy procesu rozkład jest często wyrażany przez średnią średnicę i medianę. Istnieje wiele sposobów określania średniej średnicy. Może się ona odnosić do średniego rozmiaru liniowego, być wyprowadzona z objętości kropli, jej powierzchni lub masy. Średnia liniowa lub arytmetyczna d_L jest definiowana następująco:

$$d_L = \frac{\int_{d_{\min}}^{d_{\max}} d \frac{d(\sum N)}{dd} dd}{\int_{d_{\min}}^{d_{\max}} \frac{d(\sum N)}{dd} dd} = \frac{\sum (dN)}{\sum (N)} \quad (\text{I.1-14})$$

gdzie: d — średnica kropli, N — ilość kropeł tej średnicy, d_{\min} , d_{\max} — minimalny i maksymalny rozmiar kropli w zbiorze, d oznacza różniczkę.

Definicja ta może być uogólniona na różne typy średnich średnic

$$d_{qp}^{q-p} = \frac{\int d^q \frac{d \sum N}{dd} dd}{\int d^p \frac{d \sum N}{dd} dd} \quad (\text{I.1-15})$$

gdzie: q i p — liczby naturalne.

Zależnie od układów fizykochemicznych, w których bierze udział atomizowana ciecz, stosuje się różne definicje średniej średnicy, na przykład: średnica liniowa d_0^1 (odparowanie), średnica powierzchniowa d_0^2 (absorpcja), średnica objętościowa d_0^3 (hydrologia), średnica Sautera d_s^3 (wydajność atomizacji, przeniesienie masy z reakcją chemiczną).

Najczęściej stosowanymi rozkładami stosowanymi do cieczy atomizowanych są: *rozkład normalny*, *logarytmiczno-normalny*, *Rosina-Rammlera* i *Nukiyamy-Tanasawy*.

Krople wytwarzane wskutek kondensacji (mgły), precypitacji i reakcji chemicznej są dobrze opisywane dwoma pierwszymi typami rozkładów. Charakterystyka matematyczna tych rozkładów jest czytelnikowi znana. Krople powstające wskutek atomizacji mechanicznej są opisywane pozostałymi dwoma zależnościami. Jeżeli P_v oznacza procent objętościowy kropeł, których średnica jest większa od średnicy d , to rozkład Rosina-Rammlera ma postać

$$P_v = 100 \exp \left[- \left(\frac{d}{d_R} \right)^m \right] \quad (\text{I.1-16})$$

gdzie: d_R jest tzw. średnią Rosina-Rammlera, m — wykładnikiem dyspersji przyjmującym wartości od 2 do 4. Wyższe wartości m odnoszą się do bardziej równomiernych rozkładów.

Rozkład Nukiyamy-Tanasawy zapisujemy w postaci

$$\lg \left(\frac{1}{d^3} \frac{N}{\Delta d} \right) = \lg k_1 - \frac{(k_2 d)^{k_3}}{2,303} \quad (\text{I.1-17})$$

gdzie oprócz znanych symboli, d — zakres zmian średnic, N — ilość kropeł w tym zakresie, k_1 , k_2 , k_3 — stałe, przy czym stała k_3 jest charakterystyczna dla danego typu dyszy.

Jak już zaznaczyliśmy w opisie mechanizmu procesu, zależnie od zastosowanego sposobu rozdrabniania cieczy mamy różne typy aparatów, w których następuje atomizacja cieczy. Możemy je podzielić na następujące kategorie:

- a) dysze ciśnieniowe, do których zaliczamy aparaty strumieniowe, dysze z wkładką powodującą zawirowanie cieczy wypływającej, dysze uderzeniowe;
- b) atomizery dwupłynowe, w których strumień cieczy jest rozdrabniany wskutek dużej szybkości gazu;
- c) dysze z użyciem energii mechanicznej i ultradźwiękowej;
- d) wirujące dyski, na których rozpryskuje się ciecz;
- e) atomizery elektrostatyczne.

Dokładny opis konstrukcji i zasada działania każdego z typów aparatów są podane w specjalistycznych książkach. Brak jest uogólnionych korelacji charakteryzujących poszczególne typy atomizerów. Z punktu widzenia zastosowań w technologii najważniejszym zadaniem jest otrzymanie zależności określających wpływ parametrów atomizacji na przeciętne średnice kropeł.

Do opisu atomizerów służą następujące parametry:

- a) wymiar charakterystyczny prostopadły do kierunku przepływu D ;
- b) wymiar charakterystyczny równoległy do kierunku przepływu L ,
- c) charakterystyczny kąt wylotowy Φ .

Parametry robocze zależne od typu aparatu można ograniczyć do prędkości cieczy U_c , prędkości gazu U_g , prędkości względnej gazu i cieczy U_r oraz przyspieszenia a nadanego cieczy przez siłę masową.

Na podstawie analizy wymiarowej można sformułować wyrażenie wystarczające do określenia warunków pracy atomizera na rozkład kropel

$$f\left(\frac{d_z^p}{D}, \frac{L}{D}, \frac{U_c^2}{Da}, \Phi, Fr, Re, \frac{\mu_c U_c}{\sigma_c}, \frac{\rho_z}{\rho_c}, \frac{U_g}{U_c}\right) = 0 \quad (\text{I.1-18})$$

gdzie: Fr — liczba Frouda, $Fr = \frac{U_r^2}{Da}$

Na przykład dla atomizacji cieczy w powietrzu atmosferycznym lub w gazach o zbliżonej lepkości i gęstości, równanie korelacyjne dla dyszy ciśnieniowej względem średnicy Sautera ma postać

$$\frac{d_z^3}{D} = A \left(\frac{D \rho_c U_r}{\mu_c}\right)^B \left(\frac{\mu_c U_r}{\sigma_c}\right)^C \quad (\text{I.1-19})$$

gdzie: A, B, C — stałe.

Dla dyszy ciśnieniowej z wkładką wirową stałe w tym równaniu mają odpowiednie wartości: 5, -0,35, -0,20.

Oprócz korelacji podanej równaniem (I.1-19) spotyka się również inne, np. dla atomizera z tarczą wirującą o częstości obrotów n_0 i wydajności przepływu cieczy Q_c równanie korelacyjne ma postać

$$\frac{d_z^3}{D} = A_1 Re^{B'} We^{C'} \left(\frac{Q_c}{n_0 D^3}\right)^{E_1} \quad (\text{I.1-20})$$

gdzie: A_1, B', C', E_1 — stałe.

Wartość stałych zależy od konstrukcji aparatu.

Na podstawie równań korelacyjnych konkretnych typów aparatów można ustalić sposób prowadzenia procesu zależnie od oczekiwanych rezultatów atomizacji.

f. Informacje o literaturze uzupełniającej

Rozdrabnianie fazy stałej nie doczekało się, jak dotąd, osobnego opracowania. Poszczególne aspekty procesu znaleźć można w artykułach specjalistycznych. Stosunkowo interesujący opis zjawiska rozdrabniania znaleźć można w pracy E. L. Pireta „Fundamentals aspects of grinding”, *Chem. Eng. Progr.* 1953, 49, 56. Analiza zjawiska w odniesieniu do wybranego materiału, jakim jest węgiel, jest przedstawiona w książce J. W. Ponomariewa „Droblenje i grochocenje uglej”, Moskwa, Nedra 1970. Ponadto aspekty rozdrabniania znaleźć można w książkach H. Błaśnińskiego i B. Młodzińskiego „Aparatura przemysłu chemicznego”, Warszawa, WNT 1983 i C. Orra „Particulate technology”, New York, McMillan 1966.

Metody mechanicznej atomizacji cieczy są opisane w książce Z. Orzechowskiego „Rozpylenie cieczy”, Warszawa, WNT 1976, metody elektryczne — w artykule B. Vonneguta i R. L. Neubauera „Production of monodisperse liquid particle by electrical atomization”, *J. Colloid Sci.* 1952, 7, 616.

Wytwarzanie mgły aerozolowej jest przedstawione w książce A. G. Amielina „Powstawanie mgły przez kondensację pary”, Warszawa, WNT 1968, a przegląd metod wytwarzania aerozoli można znaleźć w pracy T. T. Mercera „Aerosol technology in hazard evaluation”, New York, Academic Press 1973. Opisy metod statystycznych w zastosowaniu do aerozoli i zatamizowanych cieczy podane są w książce G. Herdana „Small particle statistics”, Amsterdam, Elsevier 1953.

2. Aglomeracja

a. Uwagi ogólne

Agglomeracja jest to proces powstawania geometrycznie większych ciał z pewnej ilości mniejszych ciał, np. drobnych cząstek w ten sposób, że nowa masa powstała w wyniku procesu tworzy zwartą całość, ale wyróżnia się w niej elementy, z których została utworzona. Agglomeracja często towarzyszy procesom rozdrabniania jako proces uboczny, ale jest również bardzo ważnym procesem stosowanym w sposób przemyślny dla usprawnienia transportu, poprawy cyklu technologicznego, ułatwienia odpylania gazów, upodobnienia segregacji składników, tworzenia nowych rozmiarów i kształtów itp. Znajduje zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym, ceramicznym, nawozów sztucznych, ochronie środowiska. Pod pojęciem aglomeracji mieszczą się takie procesy jak agregacja, tabletkowanie, pastylkowanie, spiekanie, zbrylanie, granulacja, a także koagulacja i koalescencja.

Zbrylanie, spiekanie i pastylkowanie wymaga zastosowania energii cieplnej. Ciepło dostarczone do układu cząstek powoduje ich częściowe stopienie i, w konsekwencji, spojenie się poszczególnych elementów w pewną całość, która staje się trwała po ochłodzeniu zaglomerowanego materiału.

Tabletkowanie, brykietowanie jest związane z procesem ciśnieniowym, podczas którego materiał surowy, często z dodatkiem lepiszcza, jest ściskany w odpowiednich formach, przyjmując ich kształt. Podobny mechanizm aglomeracji występuje w przypadku wytłaczania materiału aglomerowanego z dodatkiem lepiszcza z form oraz oddzielania pojedynczych małych kształtek przy odcinaniu (produkcja niektórych lekarstw, makaronu itp.).

Granulacja jest to tworzenie się aglomeratów bez zastosowania zewnętrznego ciśnienia, a przez toczenie lub przesuwanie rozdrobnionego materiału z ewentualnym dodatkiem ciekłego lepiszcza, którym często jest woda.

Koagulacja polega na tworzeniu się stosunkowo luźnych zespołów pojedynczych cząstek wskutek transportu dyfuzyjnego cząstek zawieszonych w płynie oraz oddziaływań sił typu van der Waalsa, elektrostatycznych, magnetycznych i powierzchniowych na te cząstki.

Koalescencja polega na łączeniu się pojedynczych kropeł zawieszonych w gazie lub niemieszającej się cieczy w większe twory, o kształcie często różnym od kulistego.

Obecnie omówimy główne mechanizmy prowadzące do aglomeracji cząstek.

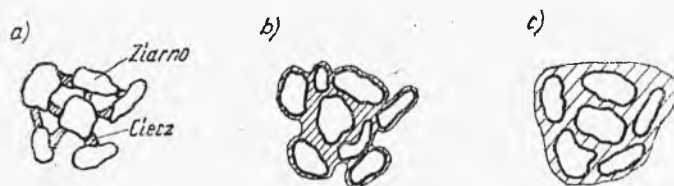
b. Mechanizm wiązania (sklejania) cząstek

Siły oddziaływania pomiędzy pojedynczymi cząstkami trudno zmierzyć ze względu na ich małą wartość. Z drugiej jednak strony wiadomo, że oddziaływanie między dwiema idealnie doszlifowanymi powierzchniami metalicznymi jest bardzo silne. Podstawowe mechanizmy połączeń w tych wyidealizowanych układach dają się wyjaśnić na podstawie oddziaływań atomowych i cząsteczkowych. Jak to się jednak dzieje w przypadku cząstek o nieregularnych kształtach, pomiędzy którymi znajduje się płyn?

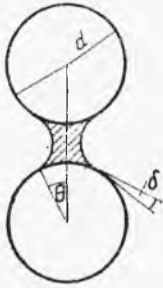
Pojedyncze cząstki są najsilniej związane wtedy, gdy zajdzie wyraźne zlepianie się cząstek w miejscu ich zetknięcia. To zlepianie może zająć wskutek częściowego stopienia fazy stałej i jej zastygnięcia, dyfuzji cząstek w fazie stałej w miejscu zetknięcia, przez zastosowanie dodatkowych czynników (tzw. lepiszcza), wskutek reakcji chemicznej między fazami stałymi lub między fazą stałą i lepiszczem i przez krystalizację rozpuszczonej fazy stałej w cieczy, którą dodajemy do zespołu aglomerowanych cząstek. Łączenie cząstek przez stapianie wymaga dostarczenia takiej ilości ciepła, aby osiągnąć punkt topliwości materiału. Dodatkowo wielkość mostków łączących poszczególne bryłki można zwiększyć przez zastosowanie wysokiego ciśnienia. Podwyższenie temperatury poprawia skuteczność aglomeracji w wyniku dyfuzji atomów metali między stykającymi się powierzchniami metali. Połączenie cząstek może odbywać się również przez zaczepienie między występami, ostrzami i zagłębieniami na poszczególnych cząstkach.

Zajmijmy się bliżej procesem wiązania cząstek fazy stałej przez zastosowanie lepiszcza lub rozpuszczalnika, tworzących mostki cieczy między łączonymi cząstkami.

Adhezja między ziarnami jest wynikiem oddziaływania cieczy. Siły wiązań ziaren przez ciecz pokazano schematycznie na rys. I.2-1. W przypadku (a) ziarna fazy stałej połączone są ze sobą pojedynczymi mostkami cieczy. Przestrzeń międzyziarnową zajmuje głównie gaz. Na granicy międzyfazowej gaz-ciecz-faza stała napięcie międzyfazowe cieczy ukierunkowane jest, w przypadku materiałów zwilżanych, wzdłuż powierzchni fazy ciekłej. Natomiast we wnętrzu mostka wodnego jest wytworzone mniejsze ciśnienie, w stosunku do zewnętrznego, ze względu na efekt kapilarny. Obydwa efekty powodują zlepianie ziaren. W skrajnym przypadku (c) cała przestrzeń międzyziarnowa jest wypełniona cieczą, a jej nadmiar powoduje, że zespół ziaren również jest otoczony warstewką cieczy. O spistości aglomeratu decyduje napięcie powierzchniowe cieczy. W przypadku pośrednim (b) ciecz częściowo lub całkowicie wypełnia przestrzeń międzyziar-



Rys. I.2-1. Schemat różnych typów wiązań ziaren z cieczą: a) mostkowe, b) kapilarne, c) powierzchniowe



Rys. I.2-2.
Schemat mostka cieczy między dwiema kulkami

nową, zwilżając jednocześnie zewnętrzną powierzchnię ziaren. Zespół ziaren zachowuje swój kształt. Jest to tzw. stan kapilarny, gdzie o spójności układu decyduje efekt kapilarny. Analiza teoretyczna spójności granulki wiązanej w wyżej opisany sposób dotyczy układów wyidealizowanych, które składają się z kulek o jednakowej średnicy d , dobrze upakowanych, o porowatości ε . Opierając się na analizie wymiarowej można pokazać, że siła wiązań mostkowych kul (rys. I.2-2) da się przedstawić w postaci

$$P = \sigma d f(\delta, \theta) \quad (\text{I.2-1})$$

gdzie: σ — napięcie powierzchniowe, θ — kąt otwarcia, δ — kąt zwilżania.

Funkcja $f(\delta, \theta)$ przyjmuje wartości 2,2–2,8 dla cieczy całkowicie zwilżających ($\delta \approx 0$) i dla kątów otwarcia $\theta \in (10^\circ, 40^\circ)$. Wytrzymałość aglomeratu ziaren na rozerwanie w jest proporcjonalna do siły wiążącej P i ilości mostków cieczy, a więc ilości ziaren n przypadających na jednostkę powierzchni przekroju aglomeratu. Dla przypadkowo upakowanych ziaren w strukturze o porowatości ε , statystycznie biorąc, średnia ilość ziaren na powierzchni przekroju aglomeratu jest równa $(1-\varepsilon)\frac{1}{F}$, gdzie F jest powierzchnią ziarna.

$$w = kPni \quad (\text{I.2-2})$$

gdzie i — oznacza tzw. liczbę koordynacyjną określającą średnią ilość połączeń mostkowych przypadającą w danym upakowaniu na jedną kulkę.

Uwzględniając w (I.2-2) zależność (I.2-1) otrzymamy

$$w = kin\sigma d f(\delta, \theta) \quad (\text{I.2-3})$$

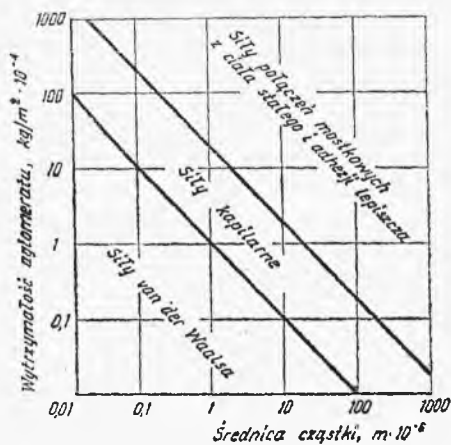
Biorąc pod uwagę wartość n oraz to, że $F = \pi d^2/6$, dla najczęściej spotykanych układów aglomeratów i cieczy dobrze zwilżającej zależność (I.2-3) można przedstawić w postaci

$$w = 4,4 \frac{\sigma}{d} \quad (\text{I.2-4})$$

Dla układu, w którym o wiązaniach ziarna decyduje efekt kapilarny, wytrzymałość zespołu ziaren na rozerwanie jest proporcjonalna do siły ssącej (efektu kapilarnego) określonej spadkiem ciśnienia Δp i powierzchnią kapilar przypadających na jednostkę powierzchni przekroju aglomeratu A

$$w = k_1 A \Delta p \quad (\text{I.2-5})$$

Powierzchnia A z kolei jest proporcjonalna do porowatości ε .



Rys. I.2-3. Obszary dominacji poszczególnych mechanizmów wiązania aglomeratu

Uwzględniając, że zdolność ssącą kapilary określa się zależnością

$$\Delta p = \frac{6\sigma}{d} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cos \delta \quad (I.2-6)$$

mamy

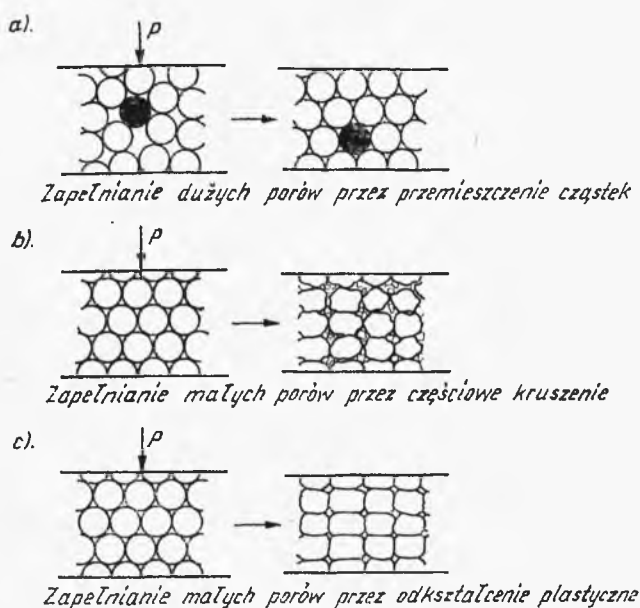
$$w = k_2 6 (1-\varepsilon) \frac{\sigma}{d} \cos \delta \quad (I.2-7)$$

Równocześnie z oddziaływaniami opisywanymi wcześniej lub niezależnie od nich, między cząstkami istnieją oddziaływania typu van der Waalsa i elektrostatyczne. Nadmiar lub brak elektronów na cząstce fazy stałej powstaje w wyniku reakcji chemicznej, na skutek mechanicznego ścierania i innych zjawisk powierzchniowych. Aglomeraty cząstek połączonych siłami van der Waalsa i elektrostatycznymi są o rząd wielkości mniejsze od zespołów połączonych siłami omówionymi wcześniej.

Na rysunku I.2-3 przedstawiono obszary poszczególnych typów oddziaływań, wyrażone jako wytrzymałości aglomeratów dla różnych średnic cząstek tworzących aglomerat.

c. Metody ciśnieniowe

Ściskanie zespołu cząstek, jak to ma miejsce przy tabletkowaniu i brykietowaniu, tworzy nowy układ, w którym elementy rozprzestrzenione początkowo w sposób dyskretny przekształcają się w bardziej zwartą, o większej trwałości masę. Zależnie od porowatości złoża i rozmiarów kawern między ziarnami w porównaniu z wielkością ziaren, można wyróżnić trzy mechanizmy aglomeracji ciśnieniowej. Według pierwszego mechanizmu cząstki prześlizgują się między przestrzeniami i zajmują pozycje zapewniające najlepsze upakowanie cząstek; ma to miejsce w przypadku dużej porowatości początkowej. Przy dobrym początkowym upakowaniu aglomeracja następuje w wyniku deformacji i zwiększenia powierzchni kontaktu oraz częściowemu rozdrobnieniu cząstek i upakowaniu odprysków w przestrzeni wolnej. Pokazano to na rys. I.2-4. Zawartość nowej struktury określa porowatość ε .



Rys. I.2-4. Różne metody otrzymywania układów zwartych

Zależność porowatości ε od przyłożonego ciśnienia p przedstawiana w literaturze ma charakter półempiryczny. Najczęściej stosowana jest postać

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(-kp) \quad (\text{I.2-8})$$

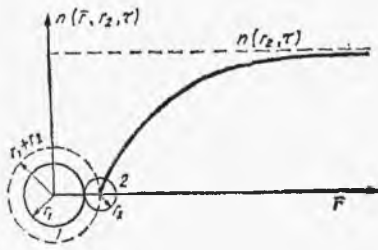
gdzie ε_0 — porowatość pod ciśnieniem zero, k — stała materiałowa.

d. Koagulacja

Koagulacja jest to proces łączenia się cząstek zawieszonych w płynie (aerozol, hydrozol) po ich zetknięciu ze sobą. Jeżeli zbliżenie się cząstek i w konsekwencji połączenie spowodowane jest jedynie przez ruchy Browna, proces nazywa się koagulacją termiczną. Siły zewnętrzne również mogą prowadzić do łączenia się cząstek i tworzenia aglomeratów. Ciągłe łączenie się cząstek zoli powoduje, że pojawia się coraz więcej obiektów o dużych rozmiarach. Celem teorii koagulacji jest opis rozkładu rozmiarów aglomeratów w czasie trwania procesu. Jeżeli założymy, że koagulacji termicznej ulegają cząstki kuliste, to zgodnie z teorią *Smoluchowskiego*, proces prowadzący do połączenia się cząstek opisywany jest równaniem dyfuzji. Ilość $N_{1,2}$ cząstek o promieniu r_2 dyfundujących w jednostce czasu do określonej (o ustalonym w przestrzeni położeniu) cząstki o promieniu r_1 zgodnie z teorią dyfuzji jest równa (rys. I.2-5)

$$N_{1,2} = 4 \pi (r_1 + r_2)^2 D_2 \left. \frac{\partial n}{\partial r} \right|_{r=r_1+r_2} \quad (\text{I.2-9})$$

gdzie: D_2 — dyfuzyjność cząstek o promieniu r_2 , n — stężenie cząstek o promieniu r_2 w czasie jako funkcja odległości r od cząstki o promieniu r_1 ($n = n(\bar{r}, r_2, t)$).



Rys. I.2-5.
Stężenie cząstek 2 jako funkcja odległości od cząstki 1

Dla określenia gradientu $\partial n / \partial \bar{r}$ na granicy absorpcyjnej $\bar{r} = r_1 + r_2$, rozwiązuje się równanie dyfuzji do kuli we współrzędnych sferycznych z uwzględnieniem warunku, że w nieskończonej odległości od kuli 1 stężenie n jest równomierne i wynosi $n(r_2, t)$, a na granicy absorpcji $n = 0$. W takim przypadku po znalezieniu $\partial n / \partial \bar{r}$ szybkość koagulacji będzie równa

$$N_{1,2} = 4\pi D_2(r_1 + r_2) n(r_2, \tau) \quad (\text{I.2-10})$$

Przy wyprowadzaniu powyższej zależności założyliśmy nieruchomość cząstki 1. W przypadku gdy uwzględnimy, że porusza się ona ruchem Browna, a jej dyfuzyjność będzie równa D_1 , otrzymamy:

$$N_{1,2} = 4\pi (D_1 + D_2) (r_1 + r_2) n(r_2, \tau) \quad (\text{I.2-11})$$

Stosując zależność między ruchliwością cząstek B i dyfuzyjnością w postaci

$$D = BkT \quad (\text{I.2-12})$$

otrzymamy

$$N_{1,2} = 4\pi (B_1 + B_2) (r_1 + r_2) kT n(r_2, \tau) \quad (\text{I.2-13})$$

Wprowadzając nowe pojęcie, tzw. stałą koagulacji $K_0(r_1, r_2)$ mamy

$$N_{1,2} = K_0(r_1, r_2) n_2(r_2, \tau) \quad (\text{I.2-14})$$

Ruchliwość cząstek o promieniu r , zgodnie z teorią Knudsen, podaje wzór

$$B = \left(1 - A \frac{\lambda}{r} + E \frac{\lambda}{r} e^{-\frac{b\lambda}{r}} \right) / 6 \pi \mu r \quad (\text{I.2-15})$$

gdzie: λ — średnia droga swobodna cząsteczek płynu, w którym zawieszono są cząstki zolu, μ — lepkość płynu.

W przypadku istnienia dodatkowej siły $P(\bar{r})$ między cząstkami zolu pochodzącej np. z oddziaływań elektrostatycznych, magnetycznych, zewnętrznego pola indukującego ładunek na cząstkach, strumień $N_{1,2}$ będzie określony równaniem

$$N_{1,2} = 4\pi (r_1 + r_2)^2 \left[D \frac{dn}{d\bar{r}} - BP(\bar{r}) n \right] \quad (\text{I.2-16})$$

Znajomość $N_{1,2}$ umożliwia określenie stałej koagulacji i obliczenie zmian rozmiarów i stężeń poszczególnych grup koagulantów. Podstawowe równanie opisujące zmiany w czasie t rozkładu stężenia n cząstek o danej masie m ma

postać

$$\frac{\partial n(m, \tau)}{\partial \tau} = \int_0^{m/2} K(m_1, m-m_1) n(m_1, \tau) n(m-m_1, \tau) dm_1 - n(m, t) \int_0^{\infty} K(m_1, m_2) n(m_1, t) dm_1 \quad (I.2-17)$$

gdzie: $n(m, t) dm$ oznacza liczbę cząstek zolu w jednostce objętości w czasie t , których masy leżą między m a $m+dm$, $K(m_1, m_2)$ — jest stałą koagulacji cząstek o masach m_1 i m_2 . Pierwsza całka w równaniu (I.2-17) oznacza, że aglomerat o masie m może powstać jedynie w wyniku zderzeń obiektów o masie m_1 i $m-m_1$. Druga całka mówi, że każdy aglomerat o masie m „znika”, ponieważ w wyniku zderzeń z masą m_1 powiększa się i nie ma już masy m , a większą.

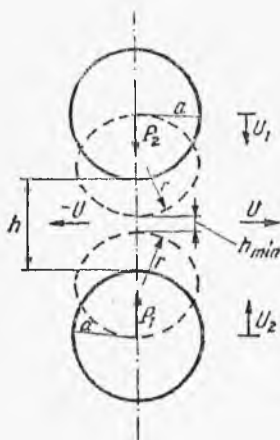
W ogólnym przypadku rozwiązanie równania (I.2-17) jest trudne, niemniej jednak korzystając z niego, można określić zmiany rozmiarów aglomeratów w czasie.

W przypadku roztworów ciekłych koagulację przyspiesza obecność jonów lub śladowych ilości środków powierzchniowo czynnych, a w roztworach gazowych — jonów powstałych podczas jonizacji gazu. W obydwu przypadkach koagulację przyspiesza zewnętrzne pole elektryczne lub magnetyczne oraz wymuszanie mechaniczne np. pole ultradźwiękowe.

e. Koalescencja

W układach dwufazowych, w których rozproszona faza ciekła tworzy kropki, jednym z podstawowych zjawisk jest koalescencja. Ma ona istotne znaczenie zwłaszcza tam, gdzie zachodzi wymiana masy i zmiana rozmiarów kropeł wskutek koalescencji zmniejsza całkowitą powierzchnię wymiany masy. Znajomość procesu jest również ważna przy badaniu stabilności emulsji i rozdzielaniu układów zdyspergowanych.

Stan równowagi termodynamicznej osiąga się w momencie utworzenia dwóch osobnych warstw płynnych.



Rys. I.2-6. Schemat zbliżania się dwóch kropeł prowadzącego do ich koalescencji

Mechanizm procesu jest dość złożony, dlatego pierwsze wyniki analizy dotyczyły prostych układów, w których kropla cieczy rozplywa się na powierzchni rozdziału dwóch faz ciągłych. Nas będzie interesować proces koalescencji większych kropeł między sobą. Głównym celem jest znalezienie czasu koalescencji kropeł, co jest ważne dla prowadzenia zasadniczego procesu, w którym biorą udział krople. Rozpatrzmy to na najprostszym przykładzie zbliżania się do siebie dwóch kropeł o promieniu a (rys. I.2-6). Wyrażenie na prędkość zmniejszania się odległości między kroplami dh/dt może być otrzymane, jeśli przyrówna się pracę sił P_1 i P_2 działających na kroplę z energią rozproszoną w cieczy znajdującej się między kroplami. Krople poruszają się z prędkościami U_1 i U_2 . W przypadku kropeł o jednakowych średnicach $2a$ i wypadkowej sił działających na kroplę równej P równanie wyrażające prędkość zmniejszania się warstewki cieczy między kroplami ma postać

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2P}{3\pi\mu r^4} h^3 \quad (\text{I.2-18})$$

gdzie: μ — lepkość cieczy, r — promień spłaszczonej części kropli.

Okazuje się, że

$$r^3 = \frac{Pa}{2\pi\sigma}$$

gdzie σ — napięcie międzyfazowe.

Scałkowanie równania (I.2-18) do momentu, kiedy warstewka h między kroplami osiąga minimalną wartość krytyczną h_{\min} daje

$$t = \frac{3\mu a^2 P}{16\pi\sigma^2 h_{\min}^2} \quad (\text{I.2-19})$$

Siła P zależy od sposobu oddziaływań między kroplami.

Dla grawitacji

$$P = \frac{4}{3}\pi a^3 \Delta\rho g,$$

dla oddziaływań elektrycznych z polem o natężeniu E

$$P = c \frac{\pi E^2 \epsilon^2 a}{\sigma}$$

gdzie ϵ — stała dielektryczna materiału kropli.

Silne oddziaływania między kroplami powodujące ich koalescencję występują również w polu naprężeń przepływu płynu dwufazowego. Siła oddziaływań hydrodynamicznych jest proporcjonalna do gradientu prędkości w pobliżu kropli. W momencie, kiedy grubość warstewki osiągnie wartość h_{\min} , w wyniku fluktuacji oddziaływań powierzchniowych nastąpi gwałtowne jej przerwanie i utworzenie jednej większej kropli. Trwałość nowego obiektu zależy od ilorazu średnic łączących się kropeł, a związane jest to ze względną zmianą energii powierzchniowej. W pewnych przypadkach może nastąpić ponowne rozerwanie obiektu. Najmniejsze oscylacje połączonego obiektu wystąpią przy znacznych różnicach średnic kropeł.

f. Informacje o literaturze uzupełniającej

Podstawy fizykochemiczne i opis zjawisk podczas aglomeracji podany jest w pracy W. A. Kneppera „Agglomeration”, New York, J. Wiley 1962. Koagulacja opisana jest w książce C. N. Daviesa „Aerosol science”, London, Academic Press 1966 oraz N. A. Fuchsa „Miechanika aerozolej”, Moskwa, Izd. Akad. Nauk ZSRR 1955. Problemy koalescencji, mechanizm procesu opisany jest w kilku rozdziałach pracy zbiorowej pod redakcją C. Hansona „Recent advances in liquid-liquid extraction”, New York 1970.

3. Przepływy płynów przez rozdrobnioną fazę stałą

a. Uwagi ogólne

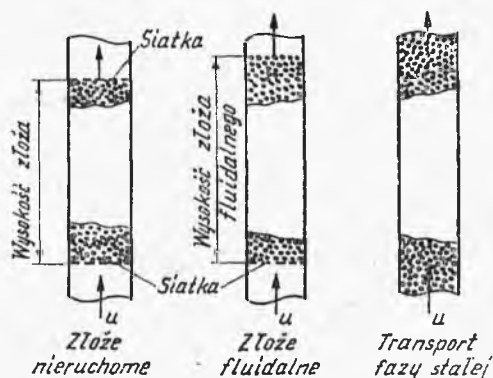
Układ wielofazowy, który zawiera rozdrobnioną fazę stałą, jest często spotykany w technologii chemicznej i innych cyklach wytwórczych. Faza stała może być elementem obojętnym w przebiegu głównego procesu, a jedynie spełniać rolę czynnika umożliwiającego rozwinięcie powierzchni kontaktu faz. Rozdrobnioną fazę stałą stosuje się więc jako wypełnienie w kolumnach destylacyjnych, absorpcyjnych, ekstrakcyjnych itp. Faza stała jako katalizator jest stosowana w reaktorach chemicznych. Może ponadto brać czynny udział w procesie, będąc w nim jednym z reagentów. W innych procesach faza stała może przemieszczać się z płynem i ciągle zmieniać konfigurację upakowania cząstek względem siebie.

Zajmiemy się obecnie omówieniem własności hydrodynamicznych układów, w których występuje faza stała.

b. Przepływy jednofazowe — fluidyzacja, transport pneumatyczny

Uwzględniając sposób transportu cząstek i własności hydrodynamiczne, w przepływach jednofazowych płynu przez rozdrobnioną fazę stałą można wyróżnić trzy układy przedstawione na rys. I.3-1:

a) nieruchome złożo fazy stałej — cząstki fazy stałej nie poruszają się względem siebie i względem ścianek aparatu, utrzymywane siłami spójności i ciężkości lub zatrzymane między dwoma porowatymi ekranami;



Rys. I.3-1.
Rodzaje przepływów jednofazowych przez warstwę rozdrobnionej fazy stałej

b) złoże fluidalne, gdzie faza stała nie jest zamknięta od góry, ale cząstki mogą poruszać się względem siebie nie wychodząc jednak poza pewien określony poziom. Zwiększa się przestrzeń międzyziarnowa wskutek wzrostu prędkości przepływu płynu;

c) transport fazy stałej — w tym stanie zarówno faza stała, jak i płyn przepływają względem ścianek aparatu.

Każdy z wymienionych tu efektów wykorzystywany jest przy różnych typach procesów, np. w reaktorach, suszarkach, filtracji itp. To czy cząstka porusza się w tym samym kierunku co płyn, zależy od bilansu sił. W stanie równowagi przedstawia się on następująco:

$$\text{siła oporu} + \text{siła wyporu} + \text{siła grawitacji} = 0 \quad (\text{I.3-1})$$

Dla pojedynczej cząstki kulistej o średnicy d_p poruszającej się przeciwie do kierunku grawitacji, bilans sił ma postać

$$\frac{\pi d_p^3}{4} C_D \rho \frac{(U - U_s)^2}{2} + \frac{\pi d_p^3}{6} g \rho - \frac{\pi d_p^3}{6} g \rho_s = 0 \quad (\text{I.3-2})$$

gdzie: U_s — prędkość ziarna, U — prędkość płynu, ρ_s , ρ — gęstość odpowiednio fazy stałej i płynu, C_D — współczynnik oporu.

Przekształcając zależność (I.3-2), można obliczyć względną prędkość cząstki kulistej transportowanej w kierunku przeciwnym do grawitacji

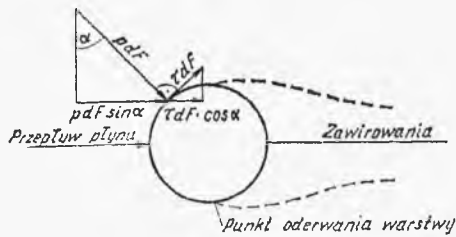
$$U_t = U - U_s = \left[\frac{4gd_p(\rho_s - \rho)}{3\rho C_D} \right]^{1/2} \quad (\text{I.3-3})$$

Osobnym problemem pozostaje określenie współczynnika oporu C_D . Płyn poruszający się wokół przeszkody zachowuje się w pewien szczególny sposób. Jego lokalna prędkość zmienia się od wartości zero na powierzchni przeszkody do pewnej prędkości w rdzeniu płynu. Licząc od powierzchni przeszkody w głąb płynu, ustala się warstwa płynu, gdzie przepływ jest hamowany siłami lepkości. Grubość tej warstwy, zwanej *warstwą graniczną Prandtla*, zależy od własności płynu i jego prędkości. W pewnych warunkach traci ona swoją stabilność i w warstwie rozwija się ruch burzliwy. Nie osiąga ona powierzchni przeszkody. Bezpośrednio z elementem fazy stałej styka się cienka podwarstwa laminarna.

Wyhamowanie płynu na przeszkodzie i utworzenie warstwy granicznej powoduje utratę energii płynu. Mówimy wtedy, że przeszkoda (ziarno) stawia opór dla przepływu zwany oporem tarcia. W przypadku rozwinięcia wirów w pobliżu ziarna następuje dalsza utrata energii, która jest zużywana na utworzenie zawirowań i rozprasza się w postaci ciepła. Ciśnienie w płynie na froncie przeszkody jest wyższe niż za nią. Wskutek tej różnicy płynącemu płynowi jest stawiany dodatkowy opór. Nosi on nazwę oporu ciśnieniowego.

Całkowita siła oporu wywierana na ziarno przez względny ruch płynu wokół ziarna jest sumą oporu tarcia i oporu ciśnieniowego. Dla bardzo małych prędkości płynu opór pochodzi wyłącznie od tarcia. Utworzenie wiru i, w rezultacie, powstanie oporu ciśnieniowego zależy od prędkości płynu, kształtu i orientacji przeszkody, którą opływa ciecz lub gaz.

Źródłem oporu tarcia i ciśnieniowego jest lepkość płynu. Opór tarcia jest rezultatem naprężeń ścinających w warstwie granicznej, podczas gdy opór ci-



Rys. I.3-2.
Schemat działania oporu tarcia i oporu ciśnieniowego

śnieniowy pochodzi od niezrównoważonego ciśnienia między powierzchnią czołową i rufową przeszkody. W dowolnym punkcie na powierzchni ziarna ciśnienie p działa w kierunku normalnym do powierzchni, a naprężenie ścinające w kierunku stycznym. Składowa pozioma (równoległa do kierunku przepływu płynu) ciśnienia jest równa $p dF \sin \alpha$ (rys. I.3-2), a naprężenie ścinające τ jest równa $\tau dF \cos \alpha$.

Całkowity opór jest sumą tych dwóch składowych scałkowanych po całej powierzchni ziarna

$$\text{całkowity opór} = P_D = \int p dF \sin \alpha + \int \tau dF \cos \alpha \quad (\text{I.3-4})$$

Wygodniej jednak operować współczynnikiem oporów C_D , który związany jest z P_D zależnością

$$C_D = \frac{P_D}{(U_t^2/2g) \rho F} \quad (\text{I.3-5})$$

Najwygodniej przedstawić go w postaci zależności od liczby Reynoldsa charakteryzującej przepływ. Wymiar liniowy wprowadzany w definicji liczby Reynoldsa jest wymiarem przeszkody (ziarna), a prędkość — względną prędkością ziarna i płynu

$$\text{Re}_p = \frac{U_t d_p \rho}{\mu} \quad (\text{I.3-6})$$

gdzie μ — lepkość płynu.

W przypadku ziaren kulistych i liczb Reynoldsa mniejszych od 1 współczynnik oporu jest równy

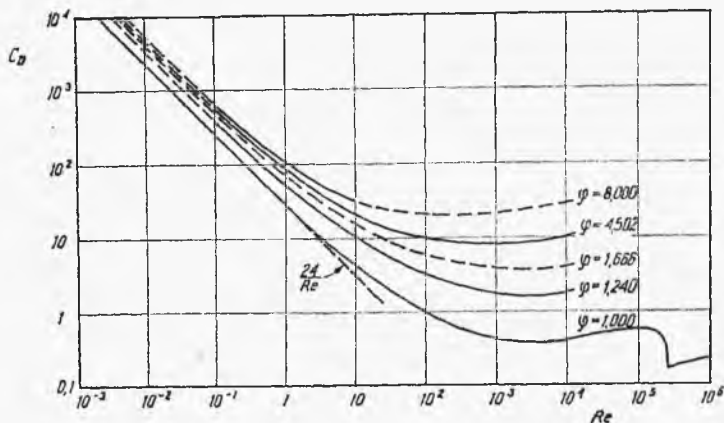
$$C_D = \frac{24}{\text{Re}_p} \text{ (zakres Stokesa)} \quad (\text{I.3-7})$$

Dla liczb Reynoldsa większych, kiedy opływ ziarna przestaje być laminarny, ogólna zależność ma postać

$$C_D = a \text{Re}_p^b \quad (\text{I.3-8})$$

gdzie a, b — stałe.

Wpływ kształtu ziarna na wartość C_D określa się poprzez zdefiniowany wcześniej czynnik kształtu φ . Na wykresie I.3-3 przedstawiono zależność współczynnika oporów C_D od liczby Reynoldsa dla różnych wartości czynnika kształtu φ .



Rys. I.3-3. Zależność współczynnika oporu od liczby Reynoldsa dla pojedynczej cząstki o czynniku kształtu φ

Złoże nieruchome. Złoże nieruchome jest utworzone z losowo lub w sposób uporządkowany ułożonych elementów fazy stałej. Mogą to być ziarna powstałe w wyniku rozdrabniania, mające nieregularne kształty, lub regularne bryły spełniające rolę katalizatora albo elementów wypełnień w kolumnach do wymiany masy. Wielkościami charakteryzującymi złoże są jego porowatość, czynnik kształtu φ i powierzchnia właściwa wypełnienia a .

Porowatość złoża ε definiuje się jako iloraz przestrzeni międzyziarnowej i całkowitej objętości złoża. Zgodnie z tą definicją ułamek objętości złoża zajęty przez fazę stałą ma wartość $1-\varepsilon$.

Powierzchnia właściwa wypełnienia m^2/m^3 jest to powierzchnia ziaren tworzących wypełnienie o objętości złoża $1 m^3$.

Dla analizy zjawisk transportu masy, energii i pędu próbuje się opisać w skali mikro rozkład wielkości, kształtu i orientacji porów (lub ziaren), a następnie na tej podstawie określić zjawiska w skali makro.

W analizie uproszczonej traktuje się układ porowaty w prostszy sposób, jako zespół równomiernie rozłożonych, równoległych cylindrów (rurek) w zwartej fazie stałej, przy czym zostaje zachowana taka porowatość układu modelowego, jaką miał układ rzeczywisty.

Zagadnienie przepływu płynu przez nieruchome złoże porowate traktuje się podobnie jak przepływ przez rurociągi. Do równań oporów przepływu wprowadza się współczynnik oporów λ zależny od liczby Reynoldsa odniesionej do wymiaru liniowego ziarna oraz prędkość liniową płynu U_0 liczoną na pustym aparacie (odniesioną do przekroju pustego aparatu, w którym umieszczone jest wypełnienie). Możemy więc zapisać

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{\lambda}{d_p} \frac{U_0^2 \rho}{2} \quad (I.3-9)$$

gdzie: L — wysokość złoża, ρ — gęstość płynu.

Równanie (I.3-9) może posłużyć jako definicja współczynnika λ . Wyrażenie to jest słuszne dla przepływu laminarnego i burzliwego. Dla cząstek niekulistych d_p oznacza średnicę kuli o tej samej objętości, jaką ma niekuliste ziarno.

Średnicę d_p jest wygodniej przedstawić za pomocą powierzchni właściwej wypełnienia a .

Iloraz powierzchni właściwej ziaren i części objętości złoża zajętej przez ziarna będzie równy takiemu samemu ilorazowi dla pojedynczego ziarna, czyli

$$\frac{a}{1-\varepsilon} = \frac{\pi d_p^2}{(\pi/6) d_p^3} \quad (1.3-10)$$

Z tego mamy średnicę zastępczą ziarna

$$d_p = \frac{6(1-\varepsilon)}{a} \quad (1.3-11)$$

Powierzchnia właściwa jest również wygodna do określenia promienia hydraulicznego R_h . Zgodnie z definicją promień hydrauliczny jest równy ilorazowi przekroju swobodnego przepływu cieczy F i obwodu zwilżania Z

$$R_h = \frac{F}{Z} \quad (1.3-12)$$

Mnożąc licznik i mianownik tego wyrażenia przez wysokość złoża L otrzymamy, że R_h jest ilorazem objętości dostępnej dla przepływu i całkowitej powierzchni zwilżanej. Odnosząc obydwie te wielkości do całkowitej objętości złoża mamy

$$R_h = \frac{\varepsilon}{a} \quad (1.3-13)$$

lub, po wprowadzeniu wymiaru ziarna

$$R_h = \frac{d_p}{6} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \quad (1.3-14)$$

W przypadku przepływu laminarnego przez rurę o promieniu R , spadek ciśnienia na odcinku o długości L opisuje równanie *Hagena-Poiseuilla*

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{8\mu U_{sr}}{R^3} \quad (1.3-15)$$

gdzie: μ — lepkość płynu, U_{sr} — średnia prędkość płynu w przekroju przewodu.

Traktując złożę porowate jako zestaw równoległych rurek o długości L oraz wprowadzając bardziej ogólny parametr R_h zamiast R (dla rury $R_h = R/2$), mamy

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{2\mu U}{R_h^3} \quad (1.3-16)$$

Biorąc pod uwagę, że $U_0 = U\varepsilon$ oraz uwzględniając definicję R_h (1.3-14), otrzymamy

$$\frac{\Delta p}{L} = 72 \frac{U_0 \mu}{d_p^2} \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \quad (1.3-17)$$

To wyrażenie nie jest oczywiście ściśle, nie uwzględnia bowiem krętości kanałów złoża, przez co rzeczywista długość drogi przepływu jest większa od L .

Zgodnie z badaniami doświadczalnymi dobre przybliżenie daje równanie Blake-Kozeny

$$\frac{\Delta p}{L} = 150 \frac{U_0 \mu}{d_p^2} \frac{(1-\varepsilon)^3}{\varepsilon^3} \quad (\text{I.3-18})$$

Jest ono słuszne w zakresie laminarnym określonym przez nierówność $Re/(1-\varepsilon) < 10$, gdzie $Re \equiv U_0 d_p \rho/\mu$ — zmodyfikowana liczba Reynoldsa. Odno-
sząc to do równania (I.3-9), mamy wartość λ dla przepływu laminarnego równą

$$\lambda = \frac{300}{Re} \frac{(1-\varepsilon)^3}{\varepsilon^3} \quad (\text{I.3-19})$$

Stosując tę samą procedurę dla przepływu burzliwego, wychodząc z ogólnego równania oporów przepływu, mamy

$$\frac{\Delta p}{L} = \lambda \frac{1}{4R_h} \frac{\rho U^2}{2} \quad (\text{I.3-20})$$

gdzie $4R_h$ — oznacza średnicę przewodu rurowego D , tak więc

$$D = 4R_h = \frac{2d_p \varepsilon}{3(1-\varepsilon)} \quad (\text{I.3-21})$$

Wprowadzając prędkość $U_0 = U\varepsilon$ otrzymamy

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{3}{2} \lambda \frac{\rho U_0^2 (1-\varepsilon)}{d_p 2\varepsilon^3} \quad (\text{I.3-22})$$

Dla w pełni rozwiniętego przepływu burzliwego $\frac{3}{2} \lambda = 3,5$ i ostatecznie

$$\frac{\Delta p}{L} = 3,5 \frac{1}{d_p} \frac{\rho U_0^2}{2} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \quad (\text{I.3-23})$$

Równanie to jest słuszne dla $Re/(1-\varepsilon) > 1000$. Dla obszaru przejściowego $10 < Re/(1-\varepsilon) < 1000$ Ergun zaproponował równanie będące sumą wyrażen dla przepływu laminarnego i burzliwego

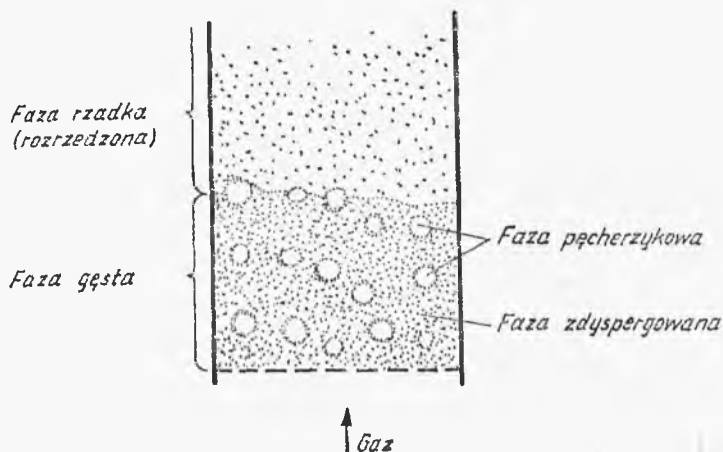
$$\frac{\Delta p}{L} = 150 \frac{U_0 \mu}{d_p^2} \frac{(1-\varepsilon)^3}{\varepsilon^3} + 1,75 \frac{\rho U_0^2}{d_p} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \quad (\text{I.3-24})$$

Prace eksperymentalne Leva pozwoliły na uogólnienie zależności na opory przepływu przez statyczną warstwę wypełnienia. Ma ona postać

$$\frac{\Delta p}{L} = \lambda \frac{1}{d_p} \frac{\rho U_0^2}{2} \left[\frac{(1-\varepsilon)^{3-n}}{\varepsilon^3} \varphi^{3-n} \right] \quad (\text{I.3-25})$$

Wartości n i λ zależą od wartości liczby Reynoldsa. Dla ruchu laminarnego $n = 1$, dla burzliwego $n = 2$, a dla zakresu przejściowego n przyjmuje wartości pośrednie. Współczynnik oporów λ dla ruchu laminarnego jest równy $400/Re$.

Złoże fluidalne. W ostatnich latach można obserwować gwałtowny wzrost przemysłowego znaczenia procesu fluidyzacji. W przemyśle chemicznym stosowany jest w suszeniu, adsorpcji, katalizie heterogenicznej (kraking) itp. Fluidyzacja znalazła również zastosowanie w innych gałęziach przemysłu np. metalurgii, przemyśle spożywczym, ochronie środowiska, procesach zgazowania i spalania węgla.



Rys. I.3-4. Struktura złoża fluidalnego

Do podstawowych cech, którymi charakteryzuje się złożo fluidalne należy „płynność” złoża, upodabniająca je do cieczy, oraz duża ruchliwość cząstek ciała stałego, a co za tym idzie intensywne mieszanie. Pierwsza z tych cech umożliwia wygodne operowanie złożem, jego łatwy transport. Druga cecha ułatwia prowadzenie procesów cieplnych, dyfuzyjnych i chemicznych w takim złożu.

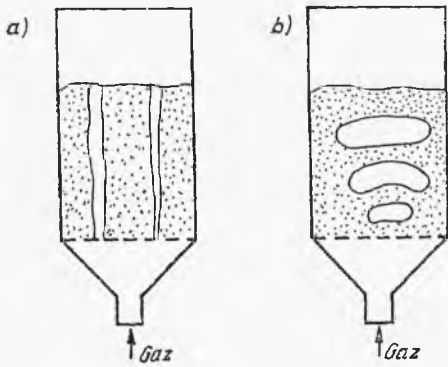
W procesie fluidyzacji możemy wyróżnić kilka etapów:

a) w początkowym okresie, gdy złożo jest nieruchome i ma stałą porowatość ϵ , ze wzrostem prędkości gazu rosną jedynie opory przepływu przez to złożo. Struktura jego nie ulega zmianie;

b) gdy prędkość gazu osiągnie pewną wartość krytyczną, przy której spadek ciśnienia odpowiada parciu hydrostatycznemu słupa złoża, ziarna przestają się stykać i złożo jako całość zaczyna się rozszerzać;

c) przy dalszym wzroście prędkości spadek ciśnienia prawie nie ulega zmianie, natomiast następuje dalsza ekspansja złoża. W przypadku gdy czynnikiem fluidyzującym jest gaz, powstają pęcherze wzrastające w czasie ich przepływu przez warstwę. Ten etap pod wieloma względami przypomina wrzenie cieczy;

d) przy dużych prędkościach przepływu przez złożo zanika powierzchnia swobodna i cząstki są w sposób ciągły unoszone z naczynia przez strumień czynnika fluidyzującego; opory przepływu zaczynają wzrastać. To stadium procesu nosi nazwę fluidyzacji w fazie rzadkiej, w przeciwieństwie do fluidyzacji w fazie gęstej, której cechą charakterystyczną jest występowanie powierzchni swobodnej warstwy. W fazie gęstej wyróżnia się jeszcze fazę pęcherzową. Struktura takiego złoża jest przedstawiona na rys. I.3-4. W przypadku, gdy czynnikiem fluidyzującym jest ciecz, występuje oddzielny ruch każdej cząstki fazy stałej. Warstwa pseudofazy pozostaje jednorodna (fluidyzacja jednorodna). Gdy cząstki złoża przylegają silnie do siebie, gaz omijając pewne ich zespoły toruje sobie w złożu kanały nieprzerwanym strumieniem (kanałowanie). Podrzucanie złoża występuje wtedy, gdy tworzą się duże pęcherze, często zajmujące cały przekrój poprzeczny aparatu. Powstają wtedy ułożone na przemian warstwy



Rys. I.3-5.
Zakłócenia fluidyzacji: a) kanałowanie złoża fluidalnego, b) podrzucanie złoża fluidalnego

fazy zdyspergowanej i gazu (rys. I.3-5). Zarówno kanałowanie jak i podrzucanie należą do zjawisk niepożądanych, powodują bowiem wahania oporów przepływu i pogarszają kontakt między ciałem stałym i gazem. Dla zapewnienia niezakłóconego przebiegu fluidyzacji konieczne jest zachowanie odpowiedniego składu granulometrycznego materiału.

Przejdźmy do omówienia zależności ilościowych. Złoże zaczyna przechodzić w stan fluidalny w momencie, gdy prędkość płynu U_0 przekroczy tzw. krytyczną prędkość fluidyzacji U_f . Wielkość U_f możemy określić na podstawie siły działającej na złoże cząstek o powierzchni F i wysokości L . Siła ta, wynikająca z oddziaływań grawitacyjnych, wynosi

$$P_z = (\rho_s - \rho) gFL(1 - \varepsilon) \quad (I.3-26)$$

Siła wynikająca z naporu płynu na złoże wyniesie

$$P_f = F \Delta p = \left[\frac{150(1 - \varepsilon)}{Re} + 1,75 \right] \frac{\rho U_0^2 L(1 - \varepsilon)F}{d_p \varepsilon^3} \quad (I.3-27)$$

W początkowym momencie fluidyzacji, tzn. gdy siły te się równoważą ($U_0 = U_f$), otrzymujemy równanie stanowiące podstawę do określenia U_f

$$\frac{1,75 \rho U_f^2}{d_p \varepsilon^3} + \frac{150(1 - \varepsilon)\mu U_f}{d_p^2 \varepsilon^3} - (\rho_s - \rho)g = 0 \quad (I.3-28)$$

W wyrażeniu (I.3-28) zastosowano zależność (I.3-24). Jeśli posłużymy się wzorem podanym przez Leva (I.3-25), otrzymamy

$$U_f = \frac{0,005 d_p^2 \rho_s g \varepsilon^3}{\mu \varphi^2 (1 - \varepsilon)} \quad (I.3-29)$$

Równania (I.3-28) i (I.3-29) określają początek ekspansji złoża (pierwszy punkt graniczny) charakteryzujący się minimum porowatości ε . W miarę wzrostu prędkości czynnika fluidyzującego rośnie porowatość układu. Traktując jako ustalone opadanie zakłócone cząstek, przy którym prędkość płynu jest równa prędkości opadania, można powiązać te dwie wielkości funkcją postaci

$$\frac{U_f}{U_{0p}} = \varepsilon^a$$

gdzie $a = f(Re_p)$.

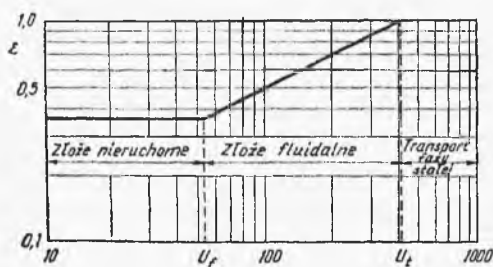
Drugi punkt graniczny otrzymamy, gdy porowatość zacznie osiągać wartość 1 ($\varepsilon \rightarrow 1$). Dla tego przypadku maksimum prędkości jest jednoznaczne z prędkością opadania cząstki w nieruchomym płynie. Będzie to prędkość U_t , określona wcześniej podaną zależnością wzór (1.3-3)

$$U_t = \frac{d_p^2(\rho_s - \rho)g}{18\mu} \quad \text{dla } Re_p < 1 \quad (\text{zakres Stokesa}) \quad (\text{I.3-30})$$

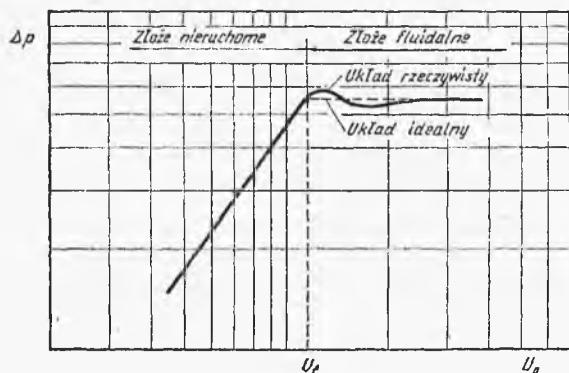
$$U_t = \left[\frac{3d_p(\rho_s - \rho)g}{\rho} \right]^{1/2} \quad \text{dla } 500 < Re_p < 2 \cdot 10^5 \quad (\text{I.3-31})$$

W zależności (I.3-31) wykorzystuje się stałość współczynnika oporu w pełni rozwiniętym ruchu burzliwym; $C_D = 0,44$. Dla pozostałych wartości liczb Re_p , współczynnik C_D określają zależności empiryczne. Złoże fluidalne ekspanduje dla całego zakresu zmian prędkości między U_f i U_t . Pokazano to na rysunku I.3-6.

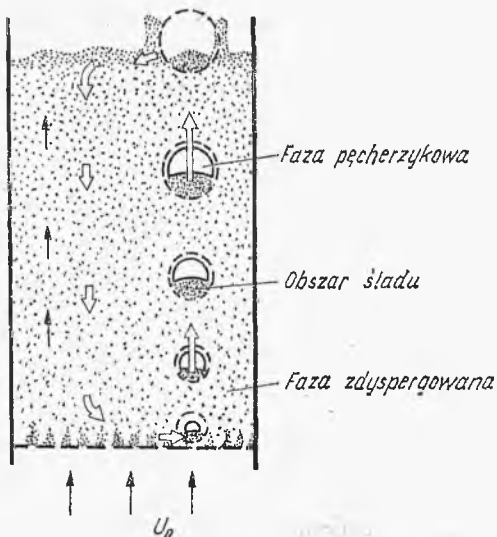
Jak już wspomnieliśmy, zmiana spadku ciśnienia przy przepływie przez złoże nieruchome, opisywana jest, zależnie od charakteru przepływu, *równaniami Darcy'ego* lub *Erguna*. Po osiągnięciu prędkości U_f spadek ciśnienia na złożu nie zmienia się ze wzrostem prędkości przepływu gazu (rys. I.3-7). Niewielki wzrost w początkowym momencie fluidyzacji wynika z pokonania sił spójności między ziarnami. Praktycznie w każdym złożu fluidalnym w trakcie procesu tworzą się pęcherze fluidalne. Powodowane jest to przede wszystkim niejednorodnością złoża (rozmiarów i gęstości cząstek) oraz budowy dystrybutora gazu. Zawarte w złożu pęcherze przeszkadzają w prowadzeniu niektórych procesów,



Rys. I.3-6.
Zmiana porowatości ziaren złoża w zależności od prędkości czynnika fluidyzującego



Rys. I.3-7. Spadek ciśnienia podczas przepływu gazu przez warstwę materiału ziarnistego



Rys. I.3-8.
Przepływ pęcherzyków przez złożo fluidalne

ale sprzyjają mieszaniu. Moment rozpoczęcia pęcherzykowania określa krytyczna wartość liczby Frouda ($Fr \approx 1$)

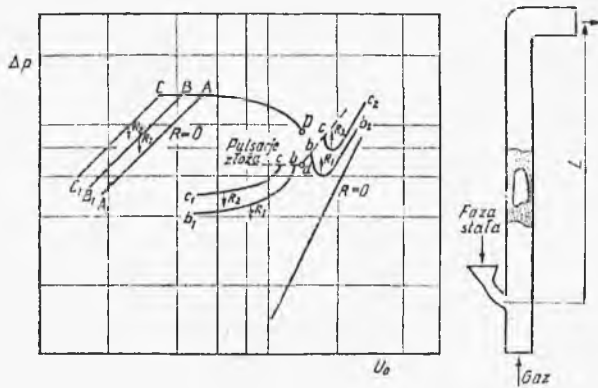
$$Fr = \frac{U_r^2}{gd_p} \quad (\text{I.3-32})$$

Na rysunku I.3-8 pokazano poprawę efektu mieszania wynikającą z obecności pęcherzy w złożu. Całkowity współczynnik mieszania M jest równy sumie współczynnika mieszania w złożu jednorodnym, w określonych warunkach hydrodynamicznych, M_1 , i współczynnika mieszania M_p , określającego wpływ powstawania pęcherzy na proces. Współczynnik M_p jest funkcją rozmiaru pęcherzy i częstości ich powstawania opisywanej procesem Poissona.

Ilościowe zależności wspomnianego efektu opierają się na analizie przemieszczeń cząstek fazy stałej wskutek wzajemnych zderzeń w fazie gęstej (*proces Wienera*) i wskutek oddziaływania cząstki z pęcherzem — „rozpychanie” cząstek, odskoki (*proces Poissona*). Dodatkowo, efekt mieszania cząstek fazy stałej powodowany jest obecnością tzw. śladu (rys. I.3-8), tj. szczególnego zagęszczenia cząstek w części rufowej pęcherza. Zagęszczenie to rozprasza się szczególnie gwałtownie po osiągnięciu przez pęcherz górnego poziomu warstwy fluidalnej.

Transport fazy stałej. Transport fazy stałej w poziomych i pionowych przewodach rurowych jest stosowany w przemyśle tworzyw sztucznych, nawozów i wszędzie tam, gdzie mamy do czynienia z substancjami pylistymi, dla których inna forma transportu jest niedogodna. Procesowi transportu mogą towarzyszyć inne zjawiska np. suszenie, reakcja chemiczna itp.

Dla pełniejszego opisu zjawisk przy transporcie fazy stałej przeanalizujemy dokładniej zależność zmiany spadku ciśnienia na odcinku L pionowej rury, w której znajduje się gaz i rozdrobniona faza stała (rys. I.3-9). Pokazano tu trzy przypadki określone przez natężenie przepływu (masowe) fazy stałej $R_0 = 0$ i $R_1 < R_2$. Spadek ciśnienia staje się największy w momencie rozpoczęcia fluidy-



Rys. I.3-9. Przepływ dwufazowy ciało stałe-gaz w pionowej rurze; zależność spadku ciśnienia przy przepływie od prędkości gazu

zacji złoża nieruchomego (punkt A). Ciało stałe poruszające się do dołu (krzywe $C_1 C$ i $B_1 B$) wskutek grawitacji jest zatrzymane w momencie, gdy spadek ciśnienia osiągnie punkty B i C (odpowiednio dla R_1 i R_2). W trakcie dalszej ekspansji następuje spadek oporów dla przepływu płynu. Po osiągnięciu stanu fluidalnego i dalszym wzroście prędkości przepływu płynu osiągamy punkt D , w którym układ traci swoją stabilność. Zaczynają występować pulsacje złoża. Przy dostatecznie dużych przepływach płynu przekracza się zakres niestabilności i układ staje się ponownie stabilny w punkcie d , gdzie stężenie fazy stałej zmniejsza się od stężenia fazy gęstej do rozrzedzonej. Poczynając od tego punktu, przy zmniejszeniu prędkości przepływu płynu, złoże znów zaczyna opadać grawitacyjnie, ale zgodnie z przebiegiem krzywych bb_1 i cc_1 ; natomiast przy wzroście prędkości przepływu płynu następuje początkowo zmniejszenie spadku ciśnienia, wskutek dalszego rozrzedzenia fazy stałej, do momentu określonego prędkością swobodnego opadania pojedynczej cząstki U_t . Zwiększanie prędkości przepływu płynu powyżej U_t powoduje ruch cząstek do góry z prędkością $U_0 - U_t$, spadek ciśnienia zaczyna być większy, a spowodowane jest to głównie oporami przepływu gazu. Cząstki poruszają się do góry (krzywe bb_2 i cc_2).

W przypadku gdy płynem transportującym jest tylko gaz lub para, pulsacje występują często, zwłaszcza przy mniejszych porowatościach ładunku ($\epsilon < 0,75$). Rzadko natomiast spotykamy się z pulsacjami, gdy nośnikiem jest ciecz.

Właściwy transport pneumatyczny występuje w fazie rzadkiej. Jedną z podstawowych wielkości, którą należy wyznaczyć, jest spadek ciśnienia w transporterze o wysokości L . Potrzebny jest on do określenia zapotrzebowania mocy.

Poślizg definiowany jest jako

$$U_{\text{pośl.}} = U_0 - U_p \quad (\text{I.3-33})$$

gdzie U_p — prędkość transportowanej cząstki przy w pełni rozwiniętym przepływie transportu pneumatycznego.

Hinkle podał empiryczną zależność dla U_p , a ma ona postać

$$U_p = U_0 [1 - 0,042 d_p^{0,3} \rho_s]^{0,5} \quad (\text{I.3-34})$$

gdzie: d_p — średnica ziarna, m, ρ_s — gęstość fazy stałej, kg/m^3 .

Jest ona słuszna dla następującego zakresu parametrów: prędkość powietrza 20–37 m/s, średnica cząstki 0,15–3,5 mm, gęstość fazy stałej 350–600 kg/m³, stosunek natężeń przepływu fazy stałej i płynu $R/G > 5$.

Całkowity spadek ciśnienia w transporcie pochodzący od przepływu gazu i fazy stałej dany jest równaniem

a) dla transportu w rurze poziomej

$$\Delta p = \frac{\lambda U_0^2 \rho L}{2gd_t} \left(1 + \frac{\lambda_s U_p}{\lambda U_0} \frac{R}{G} \right) \quad (\text{I.3-35})$$

gdzie: d_t — średnica rury transportera, λ — współczynnik oporów przepływu przez rurę; dla ruchu laminarnego $\lambda = 64/Re$, dla burzliwego określony jest funkcją $\lambda = a Re^b$, gdzie a i b — stałe, λ_s — współczynnik oporów przepływu fazy stałej, dany równaniem

$$\lambda_s = \frac{3\rho C_D d_t}{2d_p \rho_s} \left(\frac{U_0 - U_p}{U_p} \right)^2 \quad (\text{I.3-36})$$

współczynnik C_D i jego wartości były omówione wcześniej (rys. I.3-3);

b) dla transportu w rurze pionowej

$$\Delta p = \frac{\lambda U_0^2 \rho L}{2gd_t} \left(1 + \frac{\lambda_s U_p}{\lambda U_0} \frac{R}{G} + \frac{2gd_t}{\lambda U_0 U_p} \frac{R}{G} \right) \quad (\text{I.3-37})$$

Największa prędkość fazy stałej nie zależy od stosunku natężeń R/G , ale czas jej osiągnięcia jest zależny od natężenia przepływu fazy stałej.

c. Przepływy wielofazowe

Z przepływami niemieszających się ze sobą faz przez rozdrobnioną fazę stałą mamy do czynienia w wielu procesach wymiany masy i ciepła, np. w ekstrakcji w kolumnach wypełnionych, absorpcji czy bezprzeponowym chłodzeniu wody.

Przestrzeń wolna porowatego materiału może być częściowo zapełniona cieczą, podczas gdy pozostałą część przestrzeni wypełnia powietrze lub inny gaz. W przypadku dwóch niemieszających się ze sobą cieczy obydwie mogą wypełniać wolną przestrzeń. W obu tych przypadkach, jak również w ogólności, gdy dowolna ilość niemieszających się ze sobą płynów wypełnia wolną przestrzeń, powstaje pytanie jaka część wolnej przestrzeni jest zajęta przez dany płyn. *Saturacją* S porowatego materiału dla danego płynu nazywamy część przestrzeni wolnej zajętej przez ten rodzaj płynu

$$S_n = \frac{\text{objętość płynu } n \text{ zawartego w materiale porowatym}}{\text{objętość całej przestrzeni wolnej w materiale porowatym}}$$

Jeżeli dwa płyny n i m wypełniają przestrzeń wolną, zachodzi między nimi prosty warunek

$$S_n + S_m = 1 \quad (\text{I.3-38})$$

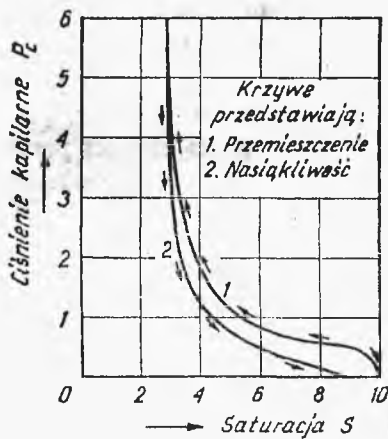
Saturacja jest wielkością charakteryzującą przestrzeń wolną jako całość, nic jednak nie mówi o lokalnym rozkładzie płynów w strukturze porowatej.

Bezpośredni kontakt niemieszających się ze sobą płynów w konfiguracji materiału porowatego powoduje nieciągłość ciśnienia między płynami, zależną od krzywizny powierzchni międzyfazowej, zgodnie z równaniem Laplace'a. Różnica ciśnień zwana ciśnieniem kapilarnym dana jest wzorem

$$P_c = \sigma_{nm} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (\text{I.3-39})$$

gdzie: σ_{nm} — napięcie międzyfazowe płynów n i m , r_1, r_2 — podstawowe promienie krzywizny.

Istnieje ścisły związek pomiędzy ciśnieniem kapilarnym i saturacją. Ogólna analityczna postać tego związku nie jest możliwa do opisanego ze względu na złożony opis struktury porowatej. Na rys. I.3-10 przedstawiono charakterystyczną zależność $P_c(S)$. Krzywa przedstawia histerezę przemieszczania wilgoci i nasiąkliwości materiału. Przepływ dwóch płynów n i m przez ciało poro-



Rys. I.3-10.
Zależność ciśnienia kapilarnego od saturacji

wate jest określany przez przepuszczalność K tej struktury, dla poszczególnych płynów. Jeżeli saturacje S_n i S_m są w danej chwili równomierne wzdłuż całej wysokości wieży wypełnionej, to przekształcając równania Kozeny lub Leva i wyznaczając z nich prędkość płynu U_0 lub objętościowe natężenie przepływu $q = U_0 F$, otrzymamy dla poszczególnych płynów

$$q_n = K_n \frac{F \Delta p_n}{\mu_n L} \quad (\text{I.3-40})$$

$$q_m = K_m \frac{F \Delta p_m}{\mu_m L} \quad (\text{I.3-41})$$

gdzie K — przepuszczalności, które zgodnie z przekształceniem równania (I.3-18) lub (I.3-25) wynoszą

$$K = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{150 (1-\varepsilon)^2} \quad \text{wg równania Kozeny} \quad (\text{I.3-42})$$

lub

$$K = \frac{d_p^2 \varepsilon^3}{200 \varphi^2 (1-\varepsilon)^2} \quad \text{wg równania Leva dla zakresu laminarnego} \quad (\text{I.3-43})$$

Sumaryczny przepływ obu płynów przez wypełnienie $q = q_n + q_m$. Założenie równomierności saturacji S wzdłuż złoża pociąga za sobą stałość ciśnienia kapilarnego, a więc i równość Δp_m i Δp_n . Gdy to założenie nie jest spełnione, nie otrzymamy tak prostych zależności jak (I.3-40) i (I.3-41) i równanie ciągłości dla obu płynów musi być całkowane z uwzględnieniem wspomnianych zmian. Ogólna postać równania (*Buckleya-Leveretta*) nie będzie tu omawiana. Znajduje ono szczególne zastosowanie w procesach osmotycznych.

Zajmiemy się obecnie bliżej, ważnym z punktu widzenia zastosowań w inżynierii procesowej, przypadkiem przeciwprądowego przepływu dwufazowego gaz-ciecz w kolumnie wypełnionej rozdrobnioną fazą stałą. Opory przepływu gazu przez wypełnienie zraszane cieczą będą zależeć od saturacji S , a ta z kolei będzie funkcją natężenia przepływu cieczy. Przy wzroście natężenia przepływu cieczy L saturacja rośnie, osiągając przy pewnej wartości L wartość 1. Zmniejszając teraz natężenie przepływu cieczy do $L = 0$ otrzymamy pewną wartość saturacji (statyczną) S_R . W tym stanie ciecz utrzymywana jest siłami kapilarnymi. Istotną z punktu widzenia procesów wymiany masy jest ta część cieczy zatrzymanej w strukturze porowatej, która nie bierze udziału w przepływie cieczy. Nazywa się ją saturacją związaną S_F . Stosunek objętości zajętej przez ciecz biorącą udział w przepływie, czyli $(S - S_F)$ do objętości czynnej porów, a więc części zajętej przez płynącą ciecz i gaz, czyli $(1 - S_F)$ nazywamy saturacją efektywną. Saturacja, poprzez wartość porowatości ε , i czynnika kształtu „nowej” struktury porowatej, wpływa na lokalną prędkość liniową gazu, a więc i spadek ciśnienia podczas przepływu.

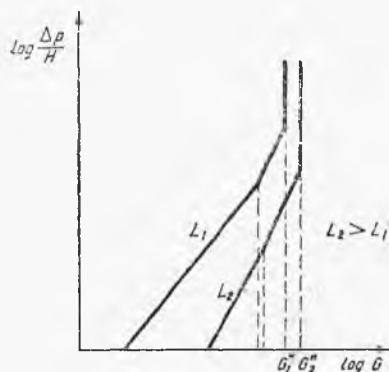
Porowatość zraszanego wypełnienia jest równa $(1 - S)$. Biorąc jednak pod uwagę, że małe kapilary wypełnione są całkowicie cieczą (silny efekt kapilarny), a przepływ gazu odbywa się jedynie częścią dużych kapilar, rzeczywistą porowatość można przedstawić w postaci

$$\varepsilon_r = \frac{1 - S}{1 - S_R} \varepsilon \quad (\text{I.3-44})$$

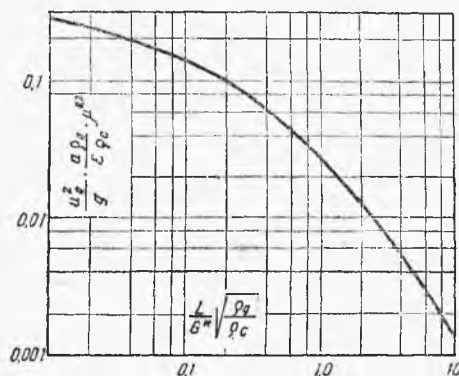
gdzie ε — porowatość suchego wypełnienia.

Czynnik kształtu φ_r jest funkcją saturacji efektywnej S_e . Spadek ciśnienia Δp na wysokości H można obliczyć z analogicznego do (I.3-25) równania, wstawiając w nim zamiast $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_r$, a zamiast $\varphi \rightarrow \varphi_r$.

Przy masowym natężeniu przepływu cieczy L (ustalonym) opory przepływu $\Delta p/H$ zmieniają się zgodnie z kwadratem natężenia masowego przepływu gazu G . Na wykresie w układzie podwójnie logarytmicznym jest to linia prosta (rys. I.3-11). Po przekroczeniu pewnej wartości G_1^* opory $\Delta p/H$ zmieniają się gwałtowniej (większe nachylenie odcinka prostej na wykresie). Spowodowane jest to skokową zmianą saturacji jako efektu większego zatrzymania cieczy w porach. Kiedy natężenie przepływu gazu osiągnie wartość krytyczną G^* , następuje całkowite zalanie porów cieczą, $S = 1$, i spadek ciśnienia gazu jest równy ciśnieniu statycznemu słupa cieczy zatrzymanej w porach. Dla innej wartości natężenia przepływu cieczy opory zmieniają się podobnie. Każdej wartości L odpowiada wartość G , dla której następuje zalanie porów wypełnienia. Zależ-



Rys. I.3-11. Zależność oporów przepływu gazu przez wypełnienie od natężenia przepływu gazu



Rys. I.3-12. Wykres do określania zalewania wypełnienia wg kryterium Sherwooda

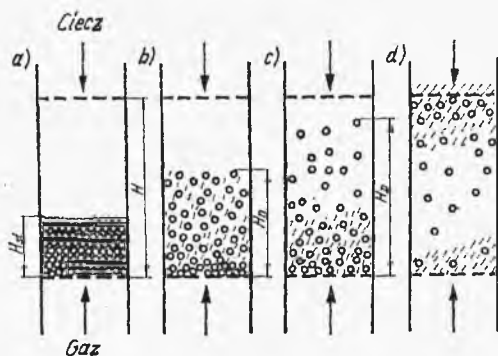
ność między tymi wielkościami podaje wzór Sherwooda

$$\frac{U_0^2}{g} \frac{a}{\varepsilon^3} \frac{\rho_g}{\rho_c} \mu_c^{0,2} = f \left(\frac{L}{G^*} \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_c}} \right) \quad (\text{I.3-45})$$

Na rys. I.3-12 przedstawiono kształt funkcji f . Znając stosunek L/G można odczytać z tego wykresu maksymalną prędkość gazu, przy której nastąpi zalanie wypełnienia. Mając natomiast natężenie przepływu gazu G (a więc i U_0), możemy z kolei określić przepływ L , przy którym nastąpi zalanie kolumny. W przypadku, gdy dane jest tylko natężenie przepływu cieczy, do określenia punktu zalania kolumny stosuje się metodę prób i błędów.

d. Fluidyzacja trójfazowa

Fluidyzacja trójfazowa przeciwnieprądowa polega na zetknięciu fazy ciekłej i gazowej w aparacie, gdzie rozdrobniona faza stała jest w stanie fluidalnym. Czynnikiem fluidyzującym jest gaz. Proces ten znalazł zastosowanie w absorpcji, odpyłaniu i krystalizacji. Szczególną jego zaletą jest intensyfikacja wymiany masy. Wyżej opisaliśmy zjawiska zachodzące w aparatach z nieruchomym złożem wypełnienia, zajmującym pewną wysokość H_{st} w aparacie. Po przekroczeniu prędkości krytycznej gazu (rys. I.3-13) zaczyna się fluidyzacja złoża. Wskutek ekspansji złożo w stanie fluidalnym zajmuje większą wysokość H_D , zwaną wysokością dynamiczną (rys. I.3-13b). Po dalszym zwiększeniu prędkości gazu wypełnienie może być rozłożone na większej wysokości H_D . Wybór optymalnej wartości H_D zależy od charakteru konkretnego procesu zachodzącego w takim aparacie. Przy dużych prędkościach gazu może wystąpić sytuacja, w której część elementów fazy stałej przylega do górnej półki ograniczającej objętość czynną aparatu (rys. I.3-13a). W tym stanie wystąpi zalewanie aparatu spływającą z góry cieczą. Wyróżnia się trzy charakterystyczne stany fluidyzacji w zakresie prędkości przepływu gazu 1–5 m/s: a) początkowy stan fluidyzacji z fontannowym ruchem elementów fazy stałej (wznoszą się one w centralnej części aparatu a opadają przy ściankach), b) przejściowy, w którym ziarna strefy przysięennej przemieszczają się w kierunku środka strumienia gazu, a ruch ich skierowany



Rys. I.3-13.

Schematy stanów pracy aparatów do fluidyzacji trójfazowej:

a) złożenie nieruchome, b) złożenie w stanie fluidyzacji właściwej, c) silna ekspansja złoża, d) zatrzymanie elementów fazy stałej na górnej przegrodzie aparatu

jest z góry na dół, c) stan fluidyzacji pełnej, w którym wszystkie ziarna fazy stałej przechodzą w stan fluidalny, a gaz przepływa równomiernie całym przekrojem aparatu. Poszczególne stany są charakterystyczne dla danej prędkości przepływu gazu i dla danej gęstości zraszania cieczą. Istnieje wiele zależności podających wartość krytycznej prędkości gazu, przy której zaczyna się fluidyzacja. Mają one charakter empiryczny i istnieją między nimi niekiedy duże rozbieżności. Przytoczymy tu często stosowaną zależność podaną przez Bliachera w postaci

$$U_f = U_f^0 + \frac{U_f^0 L_1^{0,9}}{3,75 + L_1^{0,9}}, \text{ m/s} \quad (\text{I.3-46})$$

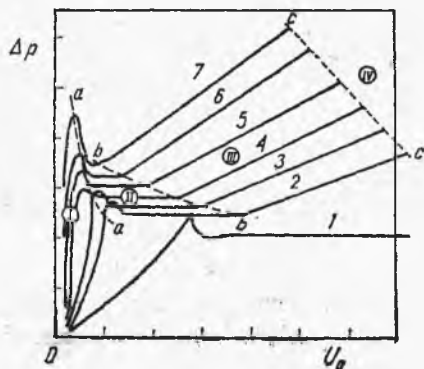
gdzie: U_f^0 – prędkość krytyczna fluidyzacji dla suchego wypełnienia, m/s, L_1 – gęstość strumienia cieczy zraszającego wypełnienie, $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s}$.

Wartość U_f^0 oblicza się z zależności

$$U_f^0 = \left(\frac{2d_p \rho_s \varepsilon^3 g}{\varphi \rho_g \zeta (1 - \varepsilon)} \right)^{1/2} \quad (\text{I.3-47})$$

gdzie: ε – porowatość nieruchomej warstwy wypełnienia, ζ – współczynnik tarcia między elementami wypełnienia (zwykle wynosi $\approx 1,5$).

Spadek ciśnienia w aparacie zależy od własności fizykochemicznych faz biorących udział w procesie, natężeń przepływu gazu i cieczy oraz konstrukcji samego aparatu. Na rys. I.3-14 przedstawiono jakościowo przebieg zależności



Rys. I.3-14.

Zależność spadku ciśnienia podczas fluidyzacji trójfazowej od prędkości przepływu gazu

spadku ciśnienia w aparacie ze złożem ruchomym od prędkości liniowej gazu dla różnych natężeń przepływu cieczy. Wyróżnia się tu charakterystyczne zakresy. Pierwszy (I) odpowiada stanowi nieruchomego wypełnienia i wzrost oporów przepływu ma tu charakter liniowy, do momentu wystąpienia charakterystycznego maksimum. Wielkość lokalnego maksimum zależy od natężenia przepływu cieczy L , wysokości statycznej wypełnienia i własności materiału fazy stałej. Początek fluidyzacji poprzedza zalewanie wypełnienia (linia a-a). W drugim zakresie (II) mamy właściwą fluidyzację. Trzeci zakres (III) charakteryzuje się intensywnym ruchem faz i opory wzrastają tu liniowo ze wzrostem U . W czwartym zakresie (IV) zaczyna się zalewanie wypełnienia zgromadzonego w górnej części aparatu.

Istnieją dość duże rozbieżności w ilościowym ujęciu zjawiska. Spowodowane są głównie niestabilnościami ruchu faz i małą powtarzalnością wyników badań prowadzonych często w nieco innych warunkach. Najczęściej do opisu ilościowego stosuje się korelacje budowane na podstawie doświadczenia. Mają one ogólną postać

$$\Delta p = \Phi(U, L, H) \quad (I.3-48)$$

e. Informacje o literaturze uzupełniającej

Problemy przepływu jednofazowego przez wypełnienie nieruchome przedstawione są w pracy pod red. R. De Wiesta „Flow through porous media”, New York, Academic Press 1969. Opis fluidyzacji znaleźć można w pracach M. Leva „Fluidization”, New York, McGraw Hill 1959, D. F. Othmera „Fluidization”, New York, Reinhold 1965. Transport pneumatyczny i fluidyzacja są przedmiotem analizy w książce J. M. Razumowa „Fluidyzacja i transport pneumatyczny materiałów sypkich”, Warszawa, WNT 1975. Przepływy wielofazowe przez wypełnienie są przedstawione w pracy R. E. Collinsa „Flow of fluids through porous media” New York, Reinhold 1961. Opis fluidyzacji trójfazowej jest przedstawiony w pracy zbiorowej „Krystalizacja i fluidyzacja”, Warszawa, WNT 1973 oraz pracy A. A. Zaminiana i W. M. Ramma „Absorbierers pseudofluidizatsionnoj nasadkoj”, Moskwa, Chimja 1980. Podstawy fizykochemiczne przepływów wielofazowych można znaleźć w książce L. E. Sissoma i D. R. Pitlasa „Elements of transport phenomena”, New York, McGraw Hill 1972 oraz w podręczniku J. Ciborowskiego „Inżynieria chemiczna. Inżynieria procesowa”, Warszawa, WNT 1973.

4. Przepływy dwufazowe ciec-z-gaz i ciec-z-ciecz

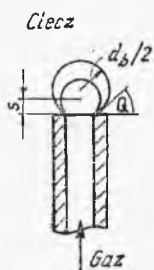
a. Uwagi ogólne

Układy dwufazowe, w których fazą rozproszoną jest gaz, a fazą ciągłą ciec-z spotykamy w wielu procesach technologii chemicznej, rolno-spożywczej, ochrony atmosfery i innych gałęziach gospodarki. Znajac hydrodynamikę takich układów można określić własności obu faz w pobliżu granicy rozdziału, czas kontaktu,

powierzchnię kontaktu i inne parametry. Stanowią one dane do konstrukcji absorberów, kolumn pęcherzykowych i pianowych, aparatów do flotacji jonowej i mineralnej, a w przypadku układu ciecz-ciecz kolumn ekstrakcyjnych.

b. Tworzenie pojedynczych pęcherzy

W najprostszym przypadku pęcherz gazowy tworzy się na wylocie z cylindrycznej kapilary o średnicy d_k zanurzonej pionowo w cieczy. Wylot kapilary jest skierowany do góry, a gaz przepływa przez kapilarę bardzo wolno (rys. I.4-1). W takim przypadku pęcherz będzie wzrastał do momentu, kiedy siła wyporu działająca na pęcherz zrówna się z siłami napięcia powierzchniowego, utrzymującymi pęcherz na wylocie z kapilary. Jest to m. in. metoda pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy. W naszym przypadku, znając napięcie powierzchniowe, będziemy chcieli określić graniczny rozmiar pęcherza.



Rys. I.4-1.
Powstawanie pęcherzyka gazowego
w cieczy

Jeżeli założymy, że pęcherz w momencie odrywania ma kształt kuli o średnicy d_b , siła wyporu będzie równa

$$P_b = \frac{\pi}{6} d_b^3 (\rho_c - \rho_g) g \quad (\text{I.4-1})$$

siła napięcia powierzchniowego

$$P_s = \pi d_k \sigma (\cos \Theta) \varphi (d_k/a) \quad (\text{I.4-2})$$

gdzie σ — napięcie powierzchniowe, Θ — kąt zwilżania, φ — czynnik kształtu, $a \equiv (2\sigma/\rho_g g)^{1/3}$.

Jeżeli kapilara jest wykonana z materiału dobrze zwilżanego przez ciecz ($\Theta \approx 0$) i pęcherz jest kulisty, $f(d_k/a) = 1$, otrzymamy

$$\frac{\pi}{6} d_b^3 (\rho_c - \rho_g) g = \pi d_k \sigma \quad (\text{I.4-3})$$

a stąd średnica pęcherza

$$d_b = \left[\frac{6d_k \sigma}{(\rho_c - \rho_g) g} \right]^{1/3} \quad (\text{I.4-4})$$

W miarę wzrostu natężenia przepływu gazu przez kapilarę średnica pęcherzy w niewielkim zakresie rozmiarów pozostaje stała, zwiększa się natomiast częstość powstawania pęcherzy. Po przekroczeniu pewnej wartości przepływu gazu stabilizuje się częstość powstawania pęcherzy, a rosną ich rozmiary. Przy

dostatecznie dużych natężeniach przepływu gazu nie wytwarzają się już pęcherze jednego rozmiaru; powstaje seria małych pęcherzy. Z badań doświadczalnych wynika, że obszar powstawania pęcherzy o stałej objętości określony jest liczbą Reynoldsa, odniesioną do kapilary, równą 200. W tym zakresie zarówno prędkość wypływu gazu, jak i lepkość cieczy nie mają wpływu na proces powstawania pęcherzy. Równanie (I.4-4) pozostaje słuszne.

W drugim obszarze wytwarzania pęcherzyków równanie (I.4-4) ulega modyfikacji w wyniku uwzględnienia efektu bezwładności powstającego pęcherza w początkowym okresie jego tworzenia.

Proponuje się następujące równanie określające średnicę pęcherza

$$d_b = C \left(\frac{d_k \sigma}{\rho_c - \rho_g} \right)^{1/2} (Q \mu_c)^{1/3} \quad (\text{I.4-5})$$

gdzie: C — stała, Q — strumień objętości gazu, μ_c — lepkość cieczy.

Dla obszaru stałej częstości powstawania pęcherzy, obowiązującego w zakresie liczb Reynoldsa odniesionych do kapilary, z której wypływa gaz ($Re = 1000-2100$), przy wyprowadzaniu równania określającego rozmiar pęcherza zakłada się, że efekt bezwładnościowy cieczy poruszanej wzrastającym pęcherzem jest bardziej istotny niż napięcie powierzchniowe czy pęd gazu. Rozmiar pęcherza określa się z bilansu siły wyporu $\rho_c Vg$ (zakładamy $\rho_g < \rho_c$) i szybkości zmian pędu cieczy otaczającej pęcherz. Jak wykazał *Davidson*, pęd cieczy podnoszonej przez powstający pęcherz jest równy $1/2 \rho_c V \left(\frac{ds}{dt} \right)$, gdzie s jest odległością od ujścia z kapilary do położenia środka pęcherza o objętości V . Równanie ruchu ma postać

$$\rho_c Vg = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \rho_c V \frac{ds}{dt} \right) \quad (\text{I.4-6})$$

Uwzględniając prostą zależność bilansu gazu

$$V = Qt = \frac{4}{3} \pi r_b^3 \quad (\text{I.4-7})$$

i całkując równanie (I.4-6) względem t otrzymamy

$$\frac{ds}{dt} = gt \quad (\text{I.4-8})$$

Uwzględniamy tu fakt, że $\frac{ds}{dt} = 0$ dla $t = 0$.

Całkowanie równania (I.4-8) daje

$$s = 0,5gt^2 \quad (\text{I.4-9})$$

Jeżeli przyjmiemy, że pęcherz oderwie się od kapilary, gdy $s = r_b$, będziemy mogli określić objętość powstającego pęcherza

$$V = \left(\frac{6}{\pi} \right)^{1/3} Q^{5/6} g^{-3/5} \quad (\text{I.4-10})$$

Dla większych wartości liczb Reynoldsa ($Re > 2100$) pęcherze tracą swój pierwotny kulisty kształt i stabilność formy. Pękają już w trakcie tworzenia, dając kilka mniejszych kulistych pęcherzyków.

Wyznaczona z badań doświadczalnych zastępcza średnica pęcherzyka powstającego w zakresie burzliwego przepływu gazu [$Re \in (2100-10\ 000)$] da się wyrazić w postaci

$$d_z = 0,71 Re^{-0,05} \quad (I.4-11)$$

definicję d_z podaje zależność

$$d_z = \frac{\sum nd_b^3}{\sum nd_b^2}$$

Wpływ innych parametrów jak lepkość cieczy, napięcie powierzchniowe, kształt kapilary, zwilżalność materiału kapilary cieczą, jest złożony. Brak jest jednoznacznych zależności umożliwiających ilościowe ujęcie tego wpływu.

Prędkość poruszania się pojedynczego pęcherza zależy od jego rozmiaru oraz własności cieczy oraz gazu. Małe pęcherze, o średnicach ułamka milimetra, można traktować jak sztywne kule. Bilans prowadzący do równania ruchu takiego obiektu przedstawiliśmy w rozdziale I.3. Zgodnie z *równaniem Stokesa* prędkość pęcherza określa się ze wzoru

$$U_b = \frac{(\rho_c - \rho_g) d_b^2 g}{18\mu_c} \quad (I.4-12)$$

Dokładniejsza *analiza problemu* (prędkość względna pęcherzyka i cieczy na granicy faz nie równa się zero) podana przez *Rybczyńskiego i Hadamarda* wskazuje, że dla $Re < 1$ prędkość pęcherza jest równa

$$U_b = \frac{(\rho_c - \rho_g) d_b^2 g}{18\mu_c} \frac{2\mu_c + 3\mu_g}{3\mu_c + 3\mu_g} \quad (I.4-13)$$

Gaz zawarty w pęcherzu cyrkuluje. Problem ten omówimy dokładniej w układach ciecz-ciecz.

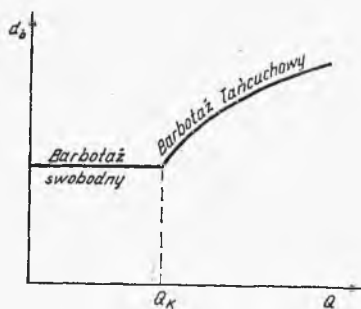
Dla ruchu burzliwego prędkość pęcherza oblicza się z zależności

$$U_b = 0,71 \sqrt{\frac{d_b(\rho_c - \rho_g) g}{\rho_c}} \quad (I.4-14)$$

W przypadku gdy pęcherze osiągają rozmiary powyżej 1 mm, tracą swój kształt kulisty, stają się spłaszczone w kierunku ruchu, przyjmując kształt eliipsoidalny. Powyżej 6 mm mają kształty nieregularnej elipsoidy, a powyżej 1,7 cm — czaszy kulistej. Pęcherze toroidalne tworzące się przy burzliwym wypływie gazu z kapilary, jak to wspomnieliśmy wcześniej, są niestabilne i rozrywają się na mniejsze, stabilne pęcherzyki.

Dotychczas mówiliśmy o swobodnym ruchu pojedynczego pęcherza zakładając, że odległości między kolejnymi pęcherzami są dostatecznie duże. Kiedy objętościowe natężenie przepływu gazu przez kapilarę przekroczy wartość krytyczną Q_k , odległość między pęcherzami spadnie do zera (rys. I.4-2). Spowoduje to powstanie łańcucha pęcherzy — barbotaż łańcuchowy. Z prostego bilansu ilości gazu mamy średnicę pęcherza w barbotażu łańcuchowym

$$d_b = \sqrt{\frac{GQ}{\pi U_b}} \quad (I.4-15)$$



Rys. I.4-2.
Przejście od barbotażu swobodnego do łańcuchowego

Zależnie od tego czy ruch pęcherzy w łańcuchu jest laminarny, czy burzliwy, średnice pęcherzy w barbotażu łańcuchowym wyraża się zależnościami

$$d_b = \left[\frac{108\mu_c}{\pi(\rho_c - \rho_s)g} Q \right]_{\text{laminarny}}^{1/4} \quad (\text{I.4-16})$$

$$d_b = \left[\frac{72\rho_s}{\pi^2(\rho_c - \rho_s)g} Q^2 \right]_{\text{burzliwy}}^{1/5} \quad (\text{I.4-17})$$

Kryterium rozdzielającym te zakresy jest liczba Reynoldsa — dla $Re_b < 9$ mamy ruch laminarny.

Przepływ gazu Q_k rozgraniczający barbotaż swobodny od łańcuchowego można określić przez porównanie w tym momencie średnic pęcherzy dla obu rodzajów przepływu

$$Q_k = \frac{\pi U_b}{6} \left[\frac{6d_k \sigma}{(\rho_c - \rho_s)g} \right]^{2/3} \quad (\text{I.4-18})$$

Znając natężenie przepływu gazu i rozmiary pęcherzy, można określić powierzchnię kontaktu między fazą gazową i ciekłą w barbotażu. Wynosi ona (licząc na jedną kapilarę bełkotki)

$$F = \frac{6Q}{U_b d_b} \quad (\text{I.4-19})$$

Zużycie energii przy barbotażu jest związane z wytworzeniem pewnego nadciśnienia gazu. Nadciśnienie to musi pokonać siły powierzchniowe związane z powstaniem nowej powierzchni międzyfazowej, ciśnienie statyczne słupa cieczy nad bełkotką oraz opory przepływu gazu przez otwory bełkotki.

Sumaryczny spadek ciśnienia wyraża się zależnością

$$\Delta p = \Delta p_s + \Delta p_n + \Delta p_u = \frac{4\sigma}{d_k} + h\rho_c g + \lambda \frac{u^3 \rho_s}{2} \quad (\text{I.4-20})$$

gdzie: h — wysokość słupa cieczy, u — liniowa prędkość gazu w kapilarze bełkotki.

Dotychczas omawialiśmy zjawiska poruszania się pojedynczych pęcherzy w nieograniczonej warstwie cieczy. W rzeczywistych układach rozdzielczych, np. flotacji pęcherzykowej czy separacji pianowej mamy do czynienia z rojem pęcherzy wychodzących z bełkotki, które w szczególnych warunkach tworzą strukturę pianową. Przy analizie hydrodynamiki takich układów należy uwzględ-

nić wzajemne oddziaływania między pęcherzami oraz względny ruch cieczy w szczególnej strukturze porowatej wytworzonej przez pęcherze. Jeżeli ε oznaczać będzie ułamek objętości aparatu zajętej przez gaz, to względna prędkość ruchu cieczy i gazu wyrazi się wzorem

$$U_w = U_{oc} + U_{og}/\varepsilon \quad (\text{I.4-21})$$

gdzie prędkości gazu i cieczy U_{og} i U_{oc} są liczone dla pustego aparatu.

Zależność między prędkością U_w a prędkością poruszania się pojedynczego pęcherzyka U_b ma postać

$$\frac{U_w}{U_b} = \frac{(1-\varepsilon)^2}{1-\varepsilon^{5/3}} \quad (\text{I.4-22})$$

Wzór I.4-22 jest słuszny dla liczb Reynoldsa $Re_b \in (1, 3000)$.

c. Pęcherze parowe

Pęcherze gazowe charakteryzują się m.in. tym, że gaz wewnątrz pęcherza ma inny skład od otaczającej go cieczy i ma zwykle temperaturę znacznie wyższą od temperatury termodynamicznego punktu krytycznego oraz jest nierozpuszczalny lub słabo rozpuszczalny w otaczającej go cieczy. Z inną sytuacją mamy do czynienia, w przypadku gdy gazem wypełniającym pęcherzyk jest para otaczającej go cieczy. Pęcherz parowy ma temperaturę poniżej termodynamicznego punktu krytycznego. Z układami takimi spotkamy się przy destylacji, desorpcji pęcherzykowej, w procesach wrzenia itp. Zagadnienie wzrostu pęcherzyka pary jest zagadnieniem podstawowym. Równanie opisujące wzrost pęcherza pary zostało wyprowadzone przy następujących założeniach:

- a) pęcherz zawiera parę otaczającej cieczy,
- b) ciśnienie pary wewnątrz pęcherza jest niezależne od jego promienia,
- c) faza ciekła jest nieściśliwa,
- d) ruch granicy faz para-ciecz jest ściśle radialny,
- e) siły lepkościowe są pomijalne.

Rozwiązanie równania Naviera-Stokesa dla takich założeń prowadzi do równania Rayleigha

$$R \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{p_b - p_{\infty}}{\rho_c} - \frac{2\sigma}{\rho_c R} \quad (\text{I.4-23})$$

gdzie, oprócz znanych symboli: R — promień pęcherza, p_b — ciśnienie wewnątrz pęcherza, p_{∞} — ciśnienie w otaczającej cieczy.

Rozwiązanie ogólne równania (I.4-23) nie zostało dotychczas poznane; rozpatruje się przypadki szczególne, dzieląc proces wzrostu pęcherza na kilka etapów: izotermiczny, przejściowy, izobaryczny i asymptotyczny. Dwa pierwsze etapy trwają zwykle krótko (rzędu ułamka sekundy dla zwykle spotykanych przegrzań cieczy). Najważniejszy jest etap izobaryczny. Równanie wzrostu pęcherza w tym etapie zostało rozwiązane przez Plesseta i Zwicka, Forstera i Zuberę oraz Łabuncowa. Poszczególne rozwiązania różnią się zastosowaniem odmiennych warunków brzegowych. Rezultat tych rozwiązań da się przedstawić

w postaci równania prędkości poruszania się granicy faz para-ciecz względem środka pęcherza U_p ,

$$U_p = \frac{dR}{dt} = C Ja \quad (\text{I.4-24})$$

gdzie: C — stała, Ja — stała Jacoba, $Ja = \rho_c c_p (T_\infty - T_s) / \rho_v L_p$, c_p — ciepło właściwe cieczy, ρ_v — gęstość pary, L_p — ciepło parowania, T_s — temperatura saturacji, T_∞ — temperatura w głębi cieczy.

Stała C ma wartości

$$C = \sqrt{\frac{3}{\pi}} \quad \text{— Plesset, Zwick}$$

$$C = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad \text{— Forster, Zuber}$$

$$C = 1 \quad \text{— Łabuncew.}$$

Ruch promieniowy granicy faz kontrolują głównie dwa czynniki:

a) działania mechaniczne (przyspieszenia, siły pochodzące od ciśnień i napięć powierzchniowych),

b) działania termiczne (wymiana ciepła, odparowanie, kondensacja).

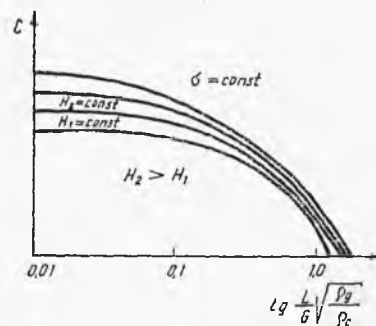
W krótkim okresie izotermicznego wzrostu pęcherza główną rolę odgrywa pierwszy czynnik, a w okresie izobarycznym decyduje czynnik drugi.

d. Półka barbotażowa

Typowym urządzeniem barbotażowym, w którym następuje kontakt między pęcherzykami gazowymi lub parowymi i cieczą jest półka sitowa lub kołpakowa (rys. I.4-3).



Rys. I.4-3. Typy półek barbotażowych



Rys. I.4-4. Zależność wartości funkcji C od przepływu gazu i cieczy na półce (jakościowy charakter zależności)

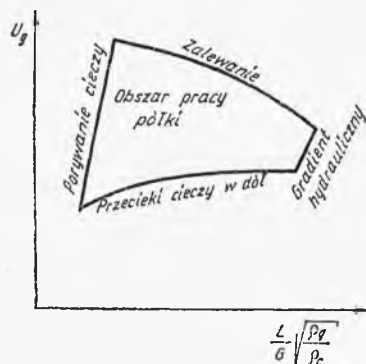
Na półce znajduje się warstwa cieczy, której grubość jest regulowana wysokością przelewu, spływająca z półki wyższej lub dystrybutora cieczy. Gaz, transportowany od dołu, ma pewne nadciśnienie wystarczające do pokonania oporów przepływu warstwy cieczy na półce i sił powierzchniowych związanych z powstaniem pęcherzy. Prędkość liniowa gazu (pary) nie może być zbyt duża,

aby nie porywał on części cieczy z półki. Równanie określające maksymalną dopuszczalną prędkość gazu, przy której nie następuje jeszcze porywanie cieczy, podał *Sonders* w postaci

$$U_{og} = C \sqrt{\frac{\rho_c - \rho_g}{\rho_g}} \quad (I.4-25)$$

gdzie stała C jest funkcją kilku parametrów: wysokości cieczy na półce h_c , odległości między półkami H , natężeń przepływu fazy gazowej i ciekłej, własności cieczy, konstrukcji półki.

Ogólna postać C jako funkcji wymienionych parametrów jest trudna do określenia. Na rys. I.4-4 pokazano szczególny przypadek funkcji C .



Rys. I.4-5. Czynniki ograniczające zakres pracy półki sitowej

Dla półek kapslowych przydatne jest *równanie Kirschbauma* podające prędkość U_{og} , cm/s w postaci

$$U_{og} = 3,4d^{-2/3} \sqrt{H \frac{\rho_c}{\rho_g}} \quad (I.4-26)$$

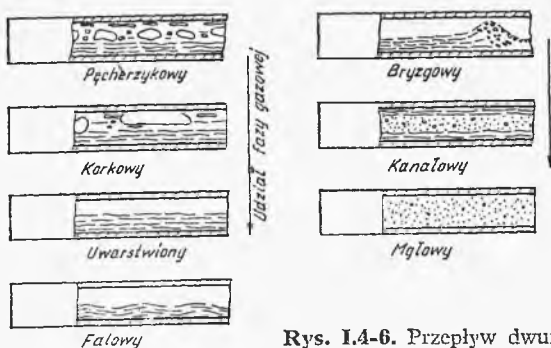
gdzie d — średnica kapsła, cm, H — odległość między półkami, cm.

Czynniki ograniczające pracę półki barbotażowej są: wspomniane porywanie cieczy, gradient hydrauliczny, zalewanie półki, przecieki cieczy w dół. Na rys. I.4-5 przedstawiono schematycznie te ograniczenia dla półki sitowej.

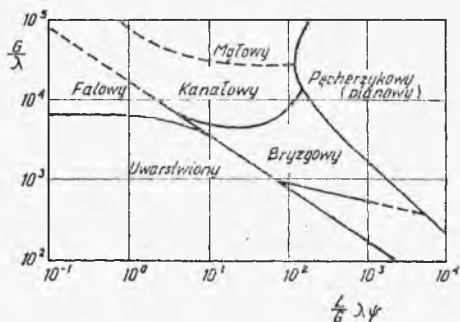
e. Przepływ dwufazowy ciecz-gaz^f (para) w rurze

W wielu przypadkach, zwłaszcza tam gdzie chodzi o regulowany czas kontaktu między gazem i cieczą, stosuje się współprądowy przepływ gazu i cieczy. Spotykamy się z tym w destylacji równowagowej, procesach chłodniczych (chłodziarki), absorpcji itp. Najważniejszym parametrem charakteryzującym przepływ dwufazowy jest stosunek przepływu fazy gazowej (parowej) i cieczy. Ten stosunek określa charakter ruchu oraz mechanizm wymiany masy i ciepła między fazami. Typowe przykłady przepływów dwufazowych przedstawiono na rys. I.4-6 i I.4-7.

Na rysunku I.4-6 pokazano przepływy uporządkowane w miarę wzrostu udziału przepływu fazy gazowej (rosnący stosunek G/L). Dla małych wartości



Rys. I.4-6. Przepływ dwufazowy gaz (para)-ciecz w rurze



Rys. I.4-7. Zakresy przepływów dwufazowych

G/L mamy jedynie małe pęcherze gazowe gromadzące się głównie w górnej części rury. W miarę wzrostu G/L małe pęcherze łączą się, tworząc większe korki gazowe. Przy dalszym wzroście G/L korki gazowe rosną aż do utworzenia jednolitej warstwy gazowej (parowej). Mamy wtedy typowy przepływ uwarstwiony. Struktura przepływu zaczyna zmieniać się w miarę wzrostu prędkości fazy gazowej w stosunku do cieczy. Na powierzchni cieczy zaczynają pojawiać się fale. Przy dalszym wzroście prędkości gazu powstają bryzgi cieczy aż do utworzenia układu, w którym ciecz porusza się warstwą po ściankach rury, a gaz przepływa jej środkiem. W końcu prędkość gazu może być tak duża, że będzie w stanie rozprószyć ciecz do postaci kropeł. Zgodnie z badaniami Bakera, na rys. I.4-7 przedstawiono obszary istnienia poszczególnych rodzajów przepływu. Granice oddzielające poszczególne obszary nie są stałe. Między poszczególnymi obszarami istnieją stadia pośrednie. Na wykresie tym parametry λ i φ definiowane są następująco:

$$\lambda = (\rho_g^p / \rho_c^w)^{1/2}$$

$$\varphi = (\sigma_c^w)^{-1} \{ \mu_c^w / [(\rho_c^w)]^2 \}^{1/3}$$

gdzie: ρ_g^p — gęstość gazu względem powietrza, ρ_c^w — gęstość cieczy względem wody, μ_c^w — lepkość cieczy względem lepkości wody, σ_c^w — napięcie powierzchniowe cieczy względem napięcia powierzchniowego wody.

Różnica między prędkością pozorną gazu (pary) a prędkością pozorną cieczy nosi nazwę poślizgu U .

Wprowadzając porowatość układu ε definiowaną jako stosunek objętości gazu (pary) do objętości całego układu otrzymamy

$$U = \frac{U_{og}}{\varepsilon} - \frac{U_{oc}}{1-\varepsilon} \quad (\text{I.4-27})$$

Zależność pomiędzy porowatością a porowatością można ująć w postaci

$$\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} = 0,60 (\varepsilon \Delta U)^{0,85} \quad (\text{I.4-28})$$

f. Spływająca warstwa cieczy

Inną często stosowaną metodą kontaktu ciecz-gaz jest przepływ warstwy cieczy po sztywnej powierzchni (ścianie) w nieruchomym lub przeciwbieżowo albo współbieżowo płynącym gazie. Z układami tego typu spotkamy się w wyparkach cienkowarstwowych, absorberach i wszędzie tam, gdzie chodzi o niewielkie opory przepływu faz.

Podstawową wielkością, którą należy oznaczyć, jest grubość L warstewki cieczy. Zależać ona będzie przede wszystkim od charakteru ruchu. Rodzaj ruchu określa liczba Reynoldsa. W tym przypadku definiuje się ją za pomocą promienia hydraulicznego

$$\text{Re} = \frac{R_h L}{\mu_c} = \frac{4I'}{\mu} \quad (\text{I.4-29})$$

gdzie I' — masowe natężenie przepływu cieczy na jednostkę szerokości ściany, po której spływa ciecz.

Ruch uwarstwiony ze spokojnym lustrem cieczy mamy dla $\text{Re} < 25$. Powyżej tej wartości zaczyna się falowanie powierzchni cieczy. Rozwinięty ruch burzliwy uzyskujemy dla $\text{Re} > 1500$. W zakresie ruchu laminarnego grubość warstewki cieczy można określić z zależności

$$L = \left(\frac{3\mu I'}{\rho_c^2 g} \right)^{1/3} \quad (\text{I.4-30})$$

Wprowadzając zastępczy wymiar liniowy $d_z = (\mu^2/\rho_c^2 g)^{1/3}$, można przedstawić zależność (I.4-30) w postaci

$$\frac{L}{d_z} = 0,9 \text{Re}^{1/3} \quad (\text{I.4-31})$$

W przypadku, gdy ścianka ustawiona jest do poziomu nie pod kątem 90° a kątem α , zależność (I.4-31) przedstawiamy jako

$$\frac{L}{d_z} = 0,9 \text{Re}^{1/3} (\sin \alpha)^{1/3} \quad (\text{I.4-32})$$

Najmniejsze natężenie przepływu cieczy, przy którym tworzy się regularna warstewka cieczy, oblicza się z zależności

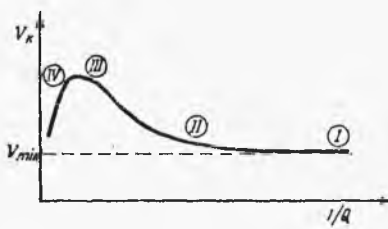
$$I'_{\text{min}} = 0,02\mu_c \quad (\text{I.4-33})$$

g. Układ dwufazowy ciecz-ciecz

Z układem dwufazowym ciecz-ciecz spotykamy się w procesie ekstrakcji oraz w bezprzeponowej wymianie ciepła. Niezależnie od konstrukcji aparatu, w którym przebiega proces, jedna ciecz tworzy fazę ciągłą, druga jest w niej rozproszona w postaci kropeł. Najczęściej stosowanymi aparatami w wymienionych procesach są zbiorniki z mieszadłem, w których ruch i wielkość kropeł są regulowane intensywnością mieszania i aparaty kolumnowe, w których rozproszenie jednej z cieczy odbywa się wskutek jej dozowania przez układ kapilar.

W czasie kontaktu dwufazowego można wyróżnić trzy etapy: tworzenie kropeł, właściwy kontakt międzyfazowy i zanik kropeł przez ich koalescencję na powierzchni rozdziału faz.

Mechanizm powstawania kropli wskutek wypływu cieczy z kapilary zanurzonej w innej cieczy jest analogiczny do omówionego wcześniej barbotażu. Różnice ilościowe i niewielkie jakościowe wynikają z własności fizykochemicznych układów (różnice gęstości, napięcia międzyfazowego, zjawisk adsorpcyjnych na powierzchni rozdziału faz). Również i tu, w zależności od natężenia przepływu cieczy przez kapilarę, można wyróżnić kilka zakresów tworzenia kropeł. Jakościowo przedstawiono to na rys. I.4-8. W obszarach III i IV, obejmujących zakres



Rys. I.4-8. Zależność objętości powstającej kropli od przepływu cieczy przez kapilarę

dużych natężeń przepływu, krople tworzą się przez rozpad strugi. Mechanizm procesu, polegający na utracie stabilności strugi, omówiliśmy w rozdziale dotyczącym atomizacji. Najmniejszą prędkość cieczy w kapilarze, przy której jeszcze tworzy się struga, oblicza się z bilansu sił działających na ciecz wypływającą z kapilary, tzn. bezwładności, ciśnienia i napięcia międzyfazowego. Zależność ta ma postać

$$U_{ks} = 1,73 \left[\frac{\sigma}{\rho_k d_0} \left(1 - \frac{d_0}{d_{k_{min}}} \right) \right]^{1/2}, \text{ m/s} \quad (\text{I.4-34})$$

gdzie: U_{ks} — prędkość cieczy w kapilarze, σ — napięcie międzyfazowe, N/m, d_0 — średnica otworu wypływowego, m, ρ_k — gęstość fazy rozproszonej, kg/m^3 , $d_{k_{min}}$ — średnica kropli, która powstaje przy najmniejszej prędkości cieczy w kapilarze.

W drugim skrajnym przypadku (obszar I) krople tworzą się przy najmniejszej prędkości wypływu. W bilansie sił zaniedbuje się siły bezwładności. Średnicę kropeł określa się z równania

$$\frac{d_{k_{min}}}{d_0} = 2,1 \cdot 10^{0,094} \frac{\rho_c - \rho_k}{\rho_k} \frac{We}{Fr} \quad (\text{I.4-35})$$

Najmniejszą prędkość wypływu $U_{k\min}$ określa się z korelacji

$$We = 4,83 \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_k} \frac{We}{Fr} \right)^{-0,26} \quad (I.4-36)$$

gdzie: $We \equiv \frac{U_{k\min}^2 d_0 \rho_k}{\sigma}$ — liczba Webera,

$$Fr \equiv \frac{U_{k\min}}{d_0 g} \quad \text{— liczba Frouda}$$

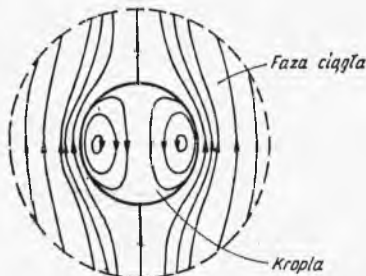
W pośrednim zakresie przepływu fazy rozproszonej, płynącej przez kapilarę, należy uwzględnić siły bezwładności, wyporu, powierzchniowe i tarcia. Równanie, z którego można określić objętość kropli ma postać

$$V_k = \frac{\pi d_k^3}{6} = C \left[\frac{\pi \sigma d_0}{g \Delta \rho} + 2 \cdot 10^{-5} \frac{Q_0 d_0}{d_k^2 g \Delta \rho} - \frac{4 \rho_k Q_0 U_0}{3 g \Delta \rho} + 4,5 \left(\frac{Q_0^2 d_0^2 \rho_k \sigma}{g (\Delta \rho)^2} \right)^{1/3} \right] \quad (I.4-37)$$

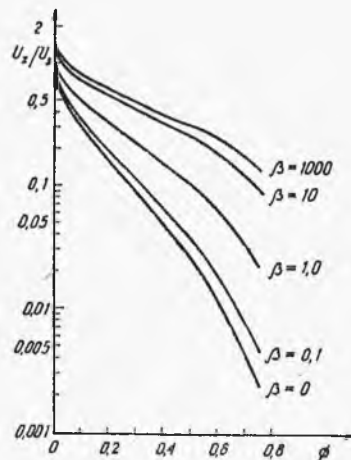
Stała $C \in (1 \pm 0,6)$, indeks c odnosi się do fazy ciągłej, k — do cieczy tworzącej kroplę, Q_0 — strumień objętości cieczy przepływającej przez kapilarę, U_0 — prędkość cieczy w otworze kapilary w stanie równowagi.

Czas kontaktu międzyfazowego zależy od prędkości poruszania się kropeł. Podobnie jak to miało miejsce w przypadku pęcherzy, prędkość małych kropeł określa się z równania Stokesa, a dokładniej z równania Hadamarda-Rybczyńskiego, uwzględniającego cyrkulację wewnętrzną w kropli (rys. I.4-9).

Przy większych prędkościach przepływu większe krople i krople o małym napięciu międzyfazowym ulegają spłaszczeniu, przybierając kształt elipsoidy



Rys. I.4-9. Cyrkulacja wewnątrz kropli; pokazano linie prądu w fazie ciągłej i w kropli



Rys. I.4-10. Zależność szybkości zespołu kropeł od zatrzymania

obrotowej. Odkształcenie mierzone stosunkiem dłuższej h_a i krótszej h_k półosi elipsy może być obliczone ze wzoru

$$\frac{h_a}{h_k} = 1,0 + 0,091 \left(\frac{d_k U_k^2 \rho_c}{\sigma} \right)^{0,95} \quad (\text{I.4-38})$$

gdzie d_k — średnica kropli kulistej o tej samej objętości co elipsoida.

Prędkości kropli przy deformacjach i występujących oscylacjach oblicza się ze szczegółowych zależności słusznych dla wąskich zakresów zmian parametrów płynów.

W przypadku roju kropli należy uwzględnić wpływ sąsiednich kropli na ruch. Upakowanie jest mierzone chwilowym zatrzymaniem fazy rozproszonej Φ . Na rys. I.4-10 pokazano wpływ chwilowego zatrzymania (porowatości) na prędkość kropli. Równanie odpowiadające temu wykresowi ma postać

$$U_z = \frac{3}{2} U_s \cdot \left(\Phi^{1/3} - \frac{A}{B} \right) \quad (\text{I.4-39})$$

gdzie:

$$A = 3 \left(1 + \frac{2}{3} \beta \right) + 2\Phi^{5/3}(1-\beta)$$

$$B = 2(1+\beta) + 3\Phi^{5/3} \left(1 - \frac{2}{3} \beta \right)$$

$$\beta = \frac{\mu_c}{\mu_k + \gamma}$$

U_z — prędkość roju kropli,

U_s — prędkość poszczególnych kropli,

γ — lepkość powierzchniowa wynikająca z obecności zanieczyszczeń (np. detergentów) na powierzchni rozdziału faz.

Inne metody wytwarzania układów dwufazowych ciecz-ciecz i ciecz-gaz omówiono w rozdz. I.5.

h. Informacje o literaturze uzupełniającej

Nie ma literatury przedstawiającej w zwartej formie wyżej omawiany problem. Wiadomości na ten temat można znaleźć w szczegółowych artykułach lub monografiach dotyczących zagadnień wymiany masy lub ciepła. Wśród monografii należy wymienić prace T. Hoblera „Dyfuzyjny ruch masy i absorberzy”, Warszawa, WNT 1976, J. Ciborowskiego „Inżynieria chemiczna. Inżynieria procesowa”, Warszawa, WNT 1973, F. H. M. Valentina „Absorption in gas-liquid dispersions”, London, Spon 1967. Problemy wzrostu pęcherzy parowych są opisane w monografii J. Madejskiego, B. Staniszewskiego „Wymiana ciepła przy wrzeniu i przepływy dwufazowe”, Warszawa, Postępy Techniki Jądrowej 1971. Przepływy dwufazowe ciecz-ciecz są opisane w pracach dotyczących ekstrakcji np. w monografii Z. Ziolkowskiego „Ekstrakcja cieczy w przemyśle chemicznym”, Warszawa, WNT 1980 i w artykule S. Sidemana „Direct contact heat transfer”, *Advan. Chem. Eng.* New York, Academic Press 1966.

5. Mieszanie faz

a. Uwagi ogólne

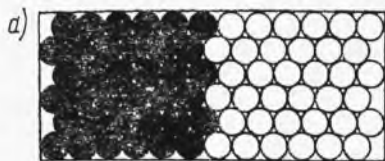
Mieszanie jest jednym z najszerszej stosowanych procesów w technologii. Spotykamy się z nim w gospodarstwie domowym, w budownictwie, w przemyśle chemicznym, spożywczym, a także wielu innych dziedzinach życia. Celem mieszania jest uzyskanie w miarę równomiernego rozproszenia substancji względem siebie. Cel i sposób jego osiągnięcia wydaje się być tak oczywisty, że nie wymaga specjalnych badań. Złożoność procesu ujawnia się dopiero przy dokładniejszej analizie, zwłaszcza w przypadku mieszania dużych ilości substancji i substancji o złożonych własnościach reologicznych, gdzie chodzi o optymalizację procesu ze względu na zużycie mocy niezbędne dla osiągnięcia wymaganego stopnia wymieszania.

Mieszanie można zdefiniować jako wzajemne przemieszczanie się dwóch lub więcej porcji różnych materiałów, w wyniku czego uzyskuje się wymagany poziom ujednoczenia produktu końcowego. W podobnym znaczeniu używa się pojęcia dyspergowania (rozpraszania), z tym że przez to ostatnie rozumie się przypadek, gdzie jedna z faz, będąca w nadmiarze, tworzy fazę ciągłą, a druga jest w niej rozpraszana. Biorąc pod uwagę podstawowe stany skupienia materii można rozróżnić mieszanie (dyspersję) w następujących układach:

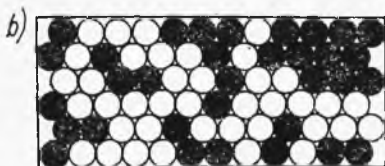
- a) dwóch lub więcej składników rozdrobnionej fazy stałej,
- b) rozdrobnionej fazy stałej w cieczy z utworzeniem zawiesiny,
- c) nie mieszającej się cieczy w drugiej cieczy z utworzeniem emulsji,
- d) gazu w cieczy w postaci pęcherzyków,
- e) rozdrobnionej fazy stałej w gazie — aerozole.

W procesie mieszania można wyróżnić trzy podstawowe mechanizmy decydujące o przemieszczaniu się mieszanych faz. Są to konwekcja, ścinanie w materiale mieszanym i dyfuzja. Zależnie od układu, udział każdego z tych mechanizmów może być różny. Konwekcja dominuje w aparatach z obrotowymi mieszadłami, gdzie mieszanie następuje na skutek fizycznego przemieszczenia porcji materiału z jednego miejsca zbiornika do drugiego. Ścinanie występuje w czystej formie np. tam, gdzie składniki poruszają się z dużą prędkością do góry w centralnej części aparatu, a opadają na zewnątrz tego rejonu (fontanowanie). Dyfuzji podlegają cząsteczki i małe cząstki przemieszczające się ruchem losowym (random walk) wskutek oddziaływań termicznych otoczenia. W przypadku mieszania, przez pewną analogię, stosujemy ten sposób opisu do układów, w których elementy wybranej fazy przemieszczają się w sposób przypadkowy.

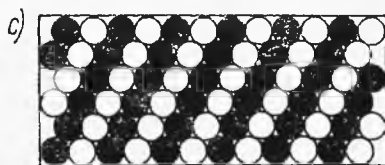
Poziom wymieszania przyjmowany za zadowalający będzie zależał od przyjętej skali obserwacji. Zależnie od mieszanych układów i przeznaczenia, stosujemy odmienne sposoby oceny równomierności wymieszania. Inaczej będziemy oceniać wymieszanie składników przy produkcji betonu a inaczej przy otrzymywaniu specyfików farmaceutycznych. Istota tego problemu jest przedstawiona na rys. I.5-1. Rys. (a) przedstawia stan zupełnej segregacji elementów białych i czarnych, rys. (b) przedstawia sytuację po wymieszaniu; jak widać rozproszenie



a) Układ nie zmieszany



b) Układ zmieszany nierównomiernie



c) Układ w stanie idealnego ułożenia

Rys. 1.5-1.
Charakterystyczne przypadki
zmieszania fazy stałej

nie jest równomierne. Miejscami tworzą się małe zgrupowania kul jednego rodzaju. Zależnie od przyjętej skali obserwacji, niektóre fragmenty można uznać za zupełnie nie wymieszane. Na rysunku (c) mamy stan idealnego wymieszania. Nie osiąga się go jednak w wyniku losowych przemieszczeń mieszanych elementów, ale poprzez określone układanie kul.

b. Mieszanie ciał stałych

Rozdrobniona faza stała ma zdolność „płynięcia”. Mechanizm jej przemieszczania jest jednak inny niż cieczy, a wynika to z odmiennych własności obu faz. Różnica w przebiegu procesu mieszania ciał stałych przejawia się w tym, że naprężenia ścinające występujące w środowisku sypkim można traktować jako niezależne od szybkości ścinania. Zależą one od ciśnienia wewnątrz materiału. Materiały sypkie cechuje lokalna spójność (materiał zachowuje swój kształt) oraz możliwość przenoszenia naprężeń ścinających w stanie spoczynku.

Spójność materiału sypkiego wynika z oddziaływań międzyziarnowych, sił powierzchniowych i elektrostatycznych. Równanie równowagi środowiska sypkiego ma postać

$$\tau = \xi \tau_n + \tau_0 \quad (\text{I.5-1})$$

gdzie: τ — naprężenie ścinające, τ_n — naprężenie normalne, τ_0 — spójność, ξ — współczynnik tarcia wewnętrznego.

Określa ono wartość siły ścinającej, którą należy przyłożyć na jednostkę powierzchni materiału sypkiego obciążonego siłą normalną mierzoną naprężeniem τ_n , aby spowodować przesunięcie ścinające wewnątrz materiału.

Składnik mieszaniny ziarnistej to zbiór ziarn zachowujących się jednakowo podczas operacji dynamicznych. Zbiór ten tworzą ziarna o takich samych roz-

miarach, kształcie i gęstości materiału. Zajmijmy się teraz określeniem stopnia wymieszania ładunku ziarnistego.

Mieszanie ciał stałych uznaje się za będącą w stanie całkowitego zmieszania wtedy, gdy osiągnęła stan równowagi. W stanie równowagi zmiany zachodzą w dalszym ciągu za każdym ruchem w mieszalniku, ale składy pobranych próbek, które mogą się różnić między sobą, w odniesieniu do całego układu, nie wykazują zmian. Stan taki jest odniesiony do układu cząstek o identycznych właściwościach. W przypadku mieszanin niejednorodnych procesowi mieszania będzie towarzyszyć segregacja. Tu również ustali się równowaga, ale mieszanina może być daleka od stanu całkowitego zmieszania. Stopień zmieszania ładunku ziarnistego definiuje się stosunkiem powierzchni wzajemnego kontaktu skupisk ziarn wybranych rodzajów do możliwej maksymalnej powierzchni kontaktu. W praktyce określa się go na podstawie obróbki statystycznej próbek. Parametrami charakterystycznymi stanu mieszanego układu są odchylenia σ i wariancja σ^2 .

Indeks mieszania oparty o definicję średniego odchylenia próbki może być zdefiniowany jako

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^n (C_A - C_{Am})^2}{nC_{Am}^2}} \quad (I.5-2)$$

gdzie: C_A — stężenie składnika A w próbce o objętości V , n — liczba analizowanych próbek, C_{Am} — średnie stężenie A w mieszaninie.

Współczynnik σ_r może być użyty bezpośrednio jako definicja indeksu mieszania, ale jego wartość będzie zależała od bezwzględnej zawartości A. Jeżeli σ_{r0} będzie oznaczać odchylenie dla układu niezmieszanego, definiowane jako

$$\sigma_{r0} = \sqrt{\frac{1 - C_{Am}}{C_{Am}}} \quad (I.5-3)$$

stopień wymieszania można zdefiniować np. wzorem

$$M = 1 - \frac{\sigma_r}{\sigma_{r0}} \quad (I.5-4)$$

Przyjmuje on wartość 1 dla układu zupełnie wymieszanego i wartość 0 dla zupełnej segregacji.

Dla oceny, na podstawie pobranych próbek, stanu wymieszania, należy poddać je analizie statystycznej. Dla materiałów ziarnistych najczęściej stosowanymi są test t (studenta), test „chi kwadrat” i test F . Nie będziemy ich bliżej omawiać odsyłając Czytelnika do wskazanej literatury.

c. Mechanizmy mieszania

W uwagach ogólnych tego rozdziału wspomnieliśmy o podstawowych mechanizmach mieszania. W przypadku ciał sypkich można dodatkowo uwzględnić mieszanie uderzeniowe polegające na rozpraszaniu ziaren wskutek zderzeń ze ściankami mieszalnika oraz rozdrabnianie. Zależnie od typu mieszalnika przeważa jeden z wymienionych mechanizmów. Mieszanie dyfuzyjne dominuje

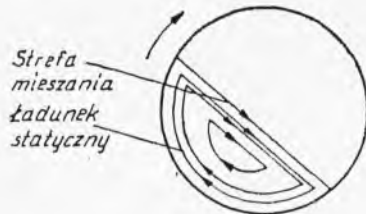
w mieszalnikach obrotowych przy mieszaniu materiałów suchych. Wyróżnia się tu mieszanie osiowe, wzdłuż aparatu, i promieniowe w płaszczyźnie prostopadłej do osi aparatu. Przy obrocie bębna cząstki są obracane razem z nim aż do uzyskania maksymalnego kąta zsypu (rys. I.5-2), po czym cząstki znajdujące się w pobliżu powierzchni pod wpływem sił grawitacji i bezwładności staczają się w dół pochyłości utworzonej z pozostałych ziaren. Po osiągnięciu dolnej granicy zostają włączone do warstwy materiału podnoszonego w tzw. masie statycznej. Mieszanie promieniowe będzie polegać na losowej zmianie toru ruchu indywidualnej cząstki. Mieszanie osiowe polega na przemieszczaniu się cząstki z jednej płaszczyzny cyrkulacji do drugiej.

Przedstawiony obraz mieszania zmienia się zależnie od prędkości obrotowej cylindra. Górną wartością prędkości obrotowej jest prędkość n_c , przy której następuje wirowanie całego ładunku fazy stałej w bębnie przyciskanego siłą odśrodkową do jego ścianek. Prędkość tę można określić z otrzymanej na podstawie bilansu siły odśrodkowej i siły ciężkości działających na materiał w bębnie mieszalnika i mającej postać

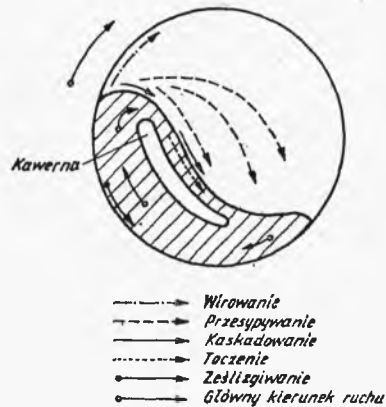
$$n_c = \frac{0,705}{d_b^{1/2}} \quad (\text{I.5-5})$$

gdzie: n_c — obr/s, d_p — średnica bębna, m.

Poniżej tej prędkości występują różne formy przemieszczania materiału w bębnie. Przedstawiono je i opisano na rys. I.5-3. Prędkości, przy których



Rys. I.5-2. Schemat torów ziaren podczas mieszania w bębnie obrotowym



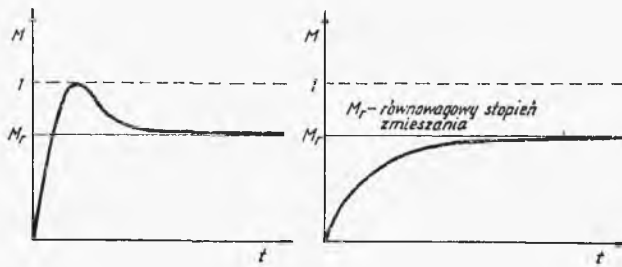
Rys. I.5-3. Rodzaje ruchu fazy stałej w bębnie obrotowym

następuje przejście z jednej formy ruchu materiału w inną, zależą od własności materiału sypkiego i szorstkości ścian bębna.

Szybkość mieszania zależy od wielu parametrów procesu i jest trudna do opisu ilościowego. Jedynie w przypadkach, gdy przeważa mieszanie dyfuzyjne, można obserwować pewne prawidłowości. Ogólne równanie określające stopień zmieszania sprowadza się do postaci

$$M = 1 - \exp(-kt) \quad (\text{I.5-6})$$

gdzie: k — stała szybkości mieszania, t — czas mieszania.



Rys. I.5-4. Zależność stopnia zmięszania od czasu trwania procesu w przypadku segregacji

Zależność ta nie jest słuszna w przypadku układów niejednorodnych, gdzie może występować segregacja poszczególnych składników. Po osiągnięciu stanu całkowitego zmięszania, w dalszym ciągu procesu następuje segregacja lub stan idealnego wymieszania w ogóle nie zostaje osiągnięty (rys. I.5-4).

Zależnie od własności materiału stosuje się mieszalniki różnych typów, które generalnie można podzielić na:

- a) mieszalniki z komorą obrotową (różnych kształtów),
- b) mieszalniki z komorą nieruchomą (wirnikowe, z mieszadłem, gniotownikowe).

Mieszanie rozdrobnionej fazy stałej można przeprowadzać również w aparatach fluidalnych. Mechanizm procesu omówiono przy opisie fluidyzacji.

d. Układy, w których jedną z faz ciągłych jest gaz lub ciecz

Celem mieszania cieczy lub gazów jest wyrównanie w określonej przestrzeni temperatury lub stężenia składnika. W przypadku mieszanin niejednorodnych o nieograniczonej (w warunkach prowadzenia procesu) rozpuszczalności, mieszanie prowadzi się do trwałego wyrównania stężenia. W przypadku mieszanin wielofazowych niejednorodnych, o różnych ciężarach właściwych, mieszanie prowadzi do stanu równowagi dynamicznej, który trwa tak długo, dopóki trwa mieszanie. Po zaprzestaniu mieszania układ wraca do stanu początkowego.

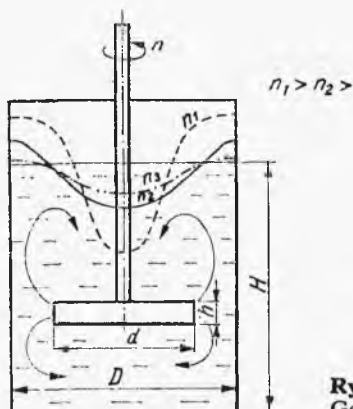
Na proces mieszania wpływają zarówno własności cieczy (gazu), jak i charakter ruchu powodującego mieszanie związany z konstrukcją aparatu i prędkością obrotów mieszadła. Rozpatrując wpływ własności cieczy, należy wskazać trzy istotne przypadki charakteryzujące się różną zmianą lepkości cieczy zależnie od prędkości obrotowej mieszadła:

a) ciecze niutonowskie — intensywność mieszania nie wpływa na zmianę lepkości płynu zależnej jedynie od temperatury procesu,

b) ciecze pseudoplastyczne Bingham — lepkość maleje przy dużych obrotach mieszadła i energetycznie korzystne jest prowadzić proces przy większej prędkości obrotowej mieszadła,

c) ciecze zwertowane — lepkość wzrasta w miarę zwiększania liczby obrotów mieszadła; mieszanie prowadzi się przy pewnym optimum obrotów.

Typowym mieszalnikiem dla układów, w których fazą ciągłą jest ciecz, jest zbiornik zaopatrzony w mieszadło. Na rys. I.5-5 przedstawiono charakterystyczny układ profilu cieczy podczas mieszania oraz lokalnych kierunków



Rys. I.5-5.
Geometryczny układ cieczy w mieszalniku podczas mieszania

przemieszczeń płynów. Obraz ten będzie się zmieniał zależnie od wymiarów względnych mieszadła (wysokości h i średnicy d) i zbiornika (o średnicy D), budowy mieszadła i jego położenia względem ścian zbiornika oraz prędkości obrotowej mieszadła n i wysokości słupa cieczy w zbiorniku H . W pewnych warunkach wytworzony lej może osiągnąć poziom łapy mieszadła i procesowi mieszania będzie towarzyszyć napowietrzanie układu, co często jest zjawiskiem korzystnym.

Charakter ruchu cieczy w zbiorniku określa liczba Reynoldsa. Nie jest ona kryterium uniwersalnym, gdyż nie uwzględnia rodzaju mieszadła. Zastępczą liczbę Reynoldsa dla mieszania przyjmuje się równą

$$Re_m = \frac{nd^2\rho}{\mu} \quad (I.5-7)$$

gdzie: n — prędkość obrotowa mieszadła, d — średnica mieszadła, ρ , μ — gęstość i lepkość cieczy.

Obszar przejściowy, w którym przepływ cieczy w mieszalniku zmieni się z uwarstwionego na burzliwy jest znacznie szerszy niż w przypadku przepływu przez rury i leży w granicach $Re_m \in (10-10^4)$. Są jednak mieszalniki, w których przepływ burzliwy zaczyna się przy $Re_m = 10^3$, a przy innych przepływ laminarny utrzymuje się jeszcze przy $Re_m = 10^2$.

Przejście od ruchu laminarnego do burzliwego określa się na ogół na podstawie wartości mocy pobieranej na mieszanie. Na podstawie analizy wymiarowej stwierdzamy, że czas mieszania t_m można określić z korelacji

$$t_m = \frac{c}{n} \quad (I.5-8)$$

gdzie c — stała.

e. Wytwarzanie układów wielofazowych

Wytworzenie zawiesiny w mieszalniku jest możliwe przy uzyskaniu odpowiednich wartości prędkości osiowych cieczy w zbiorniku, poniżej których cząstki fazy stałej będą opadać, tworząc osady na dnie aparatu. Ocena momentu, w którym

ziarna utworzą właściwą zawiesinę nie jest jednoznaczna. Posługujemy się tu zwykle analizami doświadczalnymi. Zależnie od celu wytwarzania zawiesiny wymagane są różne stopnie równomierności rozłożenia fazy stałej w zbiorniku.

Stosując metodę analizy wymiarowej, można wyprowadzić ogólną funkcję opisującą najmniejszą prędkość obrotową n_0 , przy której powstaje zawiesina. Ogólna forma korelacji może być przedstawiona wzorem

$$\frac{n_0 d^2 \rho_c}{\mu_c} = C \left(\frac{d^3 \rho_c^2 g}{\mu_c^2} \right)^a \left(\frac{\rho_s - \rho_c}{\rho_s} \right)^b X^e \left(\frac{d_z}{d} \right)^f \left(\frac{h}{d} \right)^i \frac{D^j}{d^j} \quad (\text{I.5-9})$$

gdzie, oprócz znanych symboli: X — stosunek masy fazy stałej do masy cieczy, d_z — średnica ziaren zawiesiny, C, a, b, e, f, i, j — stałe zależne od układu geometrycznego zbiornika, budowy mieszadła i własności fizykochemicznych układu, indeks c odnosi się do cieczy, a s — do fazy stałej.

Mieszanie cieczy wzajemnie nierozpuszczalnych prowadzi do wytworzenia, w odpowiednich warunkach, układu dwufazowego, w którym fazą ciągłą jest ciecz będąca w nadmiarze. Wytworzone krople fazy rozproszonej mają dość szeroki zakres zmian rozmiarów. Większe krople, znajdujące się blisko mieszadła, ulegają rozbiciu, a małe krople, będące w dużym stężeniu w pewnych obszarach, ulegają koalescencji. Dla danych warunków prowadzenia procesu ustala się stan równowagi dynamicznej wszystkich występujących procesów. Przy obliczaniu mieszalników do wytwarzania emulsji należy wyznaczyć prędkość obrotową potrzebną do wytworzenia emulsji, średnicę kropeł i powierzchnię międzyfazową.

Na podstawie badań doświadczalnych prowadzonych dla takich układów wyznaczono korelacje określające najmniejszą prędkość obrotową mieszadła niezbędną do wytworzenia emulsji. Ma ona postać

$$\frac{n_0 d^2 \rho_c}{\mu_c} = C \left(\frac{d^3 \rho_c^2 g}{\mu_c^2} \right)^a \left(\frac{d \rho_c \sigma}{\mu_c} \right)^b \left(\frac{\rho_c - \rho_r}{\rho_c} \right)^e \left(\frac{\mu_r}{\mu_c} \right)^f \quad (\text{I.5-10})$$

gdzie, oprócz znanych symboli: σ — napięcie międzyfazowe, indeks r — faza rozproszona.

Maksymalny rozmiar kropli w burzliwym strumieniu cieczy określa się stosunkiem ciśnienia dynamicznego dążącego do rozbicia kropli do sił napięcia międzyfazowego. Jeżeli rozmiar kropli d_k jest duży w porównaniu z tzw. wewnętrzzną skalą burzliwości, to wymieniony stosunek sił określa zdefiniowaną wcześniej liczbę Webera We .

Wielkość kropeł można określić z korelacji

$$d_k = C \left(\frac{\sigma}{n^2 d^3 \rho_c} \right)^a d \quad (\text{I.5-11})$$

gdzie a — stała zależna od rodzaju mieszalnika.

Wielkość powierzchni międzyfazowej określa się na podstawie udziału masowego fazy rozpraszanej oraz wielkości wytworzonych kropeł.

f. Moc mieszania cieczy w zbiornikach

Przez moc mieszania rozumie się ilość energii przekazanej w jednostce czasu do cieczy mieszanej przez mieszadło. Moc silnika napędzającego mieszadło musi być odpowiednio większa, należy bowiem uwzględnić sprawność kinematyczną układu mieszadło-silnik.

Obliczanie mocy mieszania można przeprowadzić na podstawie analizy wymiarowej lub bilansu energetycznego mieszania. Na moc mieszania wpływają następujące zmienne:

- wielkości fizyczne układu mieszanego (gęstość ρ , lepkość μ),
- parametry kinetyczne i dynamiczne układu (prędkość obrotowa mieszadła n , grawitacja g),
- parametry geometryczne mieszadła i zbiornika (średnica mieszadła d , średnica zbiornika D , wysokość cieczy w zbiorniku H , szerokość mieszadła h).

W przypadku układów geometrycznie podobnych, w celu przeprowadzenia analizy wymiarowej, wystarczy wziąć jeden parametr liniowy z ostatniej grupy. Najczęściej jest to średnica mieszadła (długość łapy, śmigła).

Zgodnie z zasadą analizy wymiarowej moc mieszania N można przedstawić w postaci zależności

$$N = C n^a \rho^b \mu^c g^e d^f \quad (\text{I.5-12})$$

Biorąc moc w watach i sprawdzając wymiar do podstawowych wielkości kg, m, s, otrzymamy

$$\left[\frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^3} \right] = \left[\frac{1}{\text{s}} \right]^a \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right]^b \left[\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \right]^c \left[\frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right]^e [\text{m}]^f \quad (\text{I.5-13})$$

Po uporządkowaniu otrzymujemy

$$\text{kg}^1 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3} = \text{kg}^{b+c} \cdot \text{m}^{-3b-c-e+f} \cdot \text{s}^{-a-c-2e} \quad (\text{I.5-14})$$

Przyrównując wykładniki przy odpowiednich wielkościach po obu stronach zależności (I.5-14) mamy układ 3 równań z 5 niewiadomymi. Jako znane przyjmujemy dwa wykładniki, np. c i e . Rozwiązując układ równań z parametrami c i e otrzymujemy

$$\begin{aligned} a &= 3 - 2e - c \\ b &= 1 - c \\ f &= 5 - 2c - e \end{aligned} \quad (\text{I.5-15})$$

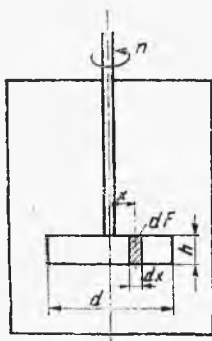
Sprowadzając zależność (I.5-12) do postaci bezwymiarowej możemy zapisać

$$\frac{N}{n^3 d^5 \rho} = C \left(\frac{n d^3 \rho}{\mu} \right)^{-c} \left(\frac{n^2 d}{g} \right)^{-e} \quad (\text{I.5-16})$$

Wprowadzając moduły bezwymiarowe będące odpowiednio zmodyfikowanymi liczbami Eulera, Reynoldsa i Frouda oraz zmieniając oznaczenia wykładników mamy

$$\text{Eu} = C \text{Re}^A \text{Fr}^B \quad (\text{I.5-17})$$

Przy stosowaniu mieszalników niestandardowych w zależności (I.5-17) należy uwzględnić te parametry podobieństwa geometrycznego mieszalnika, które nie ulegają zmianie.



Rys. I.5-6.
Wyznaczanie mocy mieszania — schemat mieszalnika

Badania doświadczalne nad mocą mieszania w zbiornikach wykazały niewielki wpływ liczby Frouda na moc mieszania ($B \approx 0$).

W obliczeniach przyjmuje się więc zależność

$$Eu = C Re^4 \quad (I.5-18)$$

Podobny rezultat otrzymuje się wychodząc z bilansu siły.

Weźmy pod uwagę mieszadło łopowe o długości d i wysokości h (rys. I.5-6). Różniczkowa powierzchnia mieszadła dF napiera na fragment płynu z siłą dP równoważoną oporem środowiska dR . Jeżeli prędkość liniowa elementu dF wynosi U , to moc zużyta na mieszanie płynu będzie równa

$$dN = U dR \quad (I.5-19)$$

Biorąc pod uwagę, że

$$dR = \lambda \frac{U^3}{2} dF \quad (I.5-20)$$

$$U = 2\pi x n$$

oraz obowiązują zależności geometryczne przedstawione na rysunku, otrzymamy po scałkowaniu równania (I.5-19)

$$N = C_0 \lambda n^3 d^5 \quad (I.5-21)$$

gdzie C — obejmuje wszystkie dotychczasowe stałe lub, przekształcając

$$Eu = C \lambda \quad (I.5-22)$$

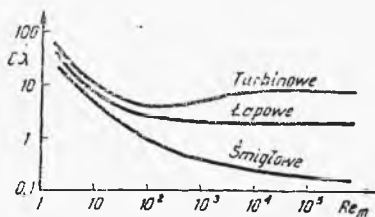
Ponieważ λ jest funkcją liczby Reynoldsa postaci

$$\lambda = \frac{a}{Re_m^b} \quad (I.5-23)$$

otrzymamy ostatecznie zależność analogiczną do (I.5-18). Biorąc pod uwagę, że dla ruchu laminarnego wykładnik b w wyrażeniu (I.5-23) jest równy 1, a dla rozwiniętego ruchu burzliwego $b \rightarrow 0$, uwzględniając definicję Re_m otrzymamy:

$$N = C_1 d^3 n^3 \mu \quad \text{— dla ruchu laminarnego}$$

$$N = C_2 d^5 n^3 \rho \quad \text{— dla ruchu burzliwego.}$$

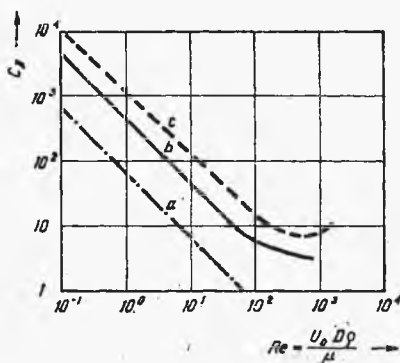


Rys. 1.5-7.
Zależność współczynnika oporu mieszania od liczby Reynoldsa dla różnych typów mieszadeł

Z ostatnich równań wynika, od jakich parametrów zależy moc mieszania i jaki jest ich wpływ ilościowy. Zależność parametru $C \cdot \lambda$ od liczby Re_m dla różnych typów mieszadeł przedstawiono na rys. 1.5-7. W przypadku mieszania rozdrobnionych ciał stałych trudno wyznaczyć uogólnione zależności na moc mieszania. Wpływają na nią bowiem elementy nieregularnej struktury materiału.

g. Mieszalniki statyczne

W mieszalnikach dynamicznych przemieszczanie elementów płynu odbywa się przez poruszające się elementy (mieszadła). W mieszalnikach statycznych przemieszczenie płynu odbywa się wskutek gwałtownych zmian kierunku przepływu płynu spowodowanych umieszczeniem specjalnych, stacjonarnych wkładek w rurze lub kanale, przez który przepływa mieszane medium. Efekt mieszania zależy od sposobu rozdziału i rozkładu w przestrzeni przewodu strumienia płynu oraz ponownego jego łączenia. Mieszalniki statyczne mogą być stosowane zarówno dla laminarnego, jak i burzliwego przepływu płynu. Skuteczność mieszania zależy od natężenia przepływu płynu i konstrukcji wkładek. Spotyka się najróżniejsze konstrukcje wkładek. Ogólna zasada ich budowy polega na zmuszaniu płynu do gwałtownych zmian kierunku przepływu płynu od ścianki do osi przewodu i następnie na kolejnym odcinku elementu mieszalnika, wymuszeniu przepływu w kierunku odwrotnym. Konstrukcja mieszalnika polega na ustawieniu wspomnianych wkładek na odpowiedniej długości L kanału. Wzorcowy stopień wymieszania M można osiągnąć na różnej długości L . Na przykład dla gazu płynącego ruchem burzliwym przez rurę osiąga się go na drodze $L = 90 D$ (gdzie D — średnica), przy przepływie przez rurę zakrzywioną pod kątem 90° na drodze $L = 60 D$, w rurze z wkładkami mieszalnika o 5-krotnej zmianie kierunku przy $L = 4 D$, a przy 9-krotnej zmianie kierunku dla $L = 2 D$.



Rys. 1.5-8.
Zależność współczynnika oporu od liczby Reynoldsa dla mieszalników statycznych

Zapotrzebowanie mocy w tego typu mieszalnikach określa się na podstawie spadku ciśnienia na jednostkowej długości mieszalnika

$$\frac{2\Delta p D}{U_0^2 \rho L} = C_D \quad (I.5-24)$$

gdzie U_0 — prędkość płynu liczona dla pustego aparatu, Re — liczba Reynoldsa dla przepływu przez pustą rurę, C_D — jest funkcją Re i geometrii układu.

Na rysunku I.5-8 przedstawiono zależność C_D od liczby Reynoldsa dla pustej rury (a), rury z kształtką o 9-krotnej zmianie kierunku (b) i rury z kształtką o 5-krotnej (c) zmianie kierunku (helikoidalnie skręcone paski).

Mieszalniki statyczne znajdują szerokie zastosowanie w procesach homogenizacji płynów, wytwarzania zawiesin i emulsji, napowietrzania gazów, w reaktorach do polimeryzacji itp.

h. Informacje o literaturze uzupełniającej:

Omówienie podstaw mieszania z uwzględnieniem teorii podobieństwa Czytelnik może znaleźć w monografiach F. Stręka „Mieszanie i mieszalniki”, Warszawa, WNT 1981 oraz Z. Sterbacka i P. Tauska „Mixing in the chemical industry”, Oxford, Pergamon Press 1965. Zastosowanie mieszania w układach wielofazowych przedstawia S. Nagata w „Mixing — principles and applications”, Tokyo, Kodansha 1975. Podstawy mieszania ze szczególnym uwzględnieniem wymiany masy i ciepła w mieszalnikach różnego typu omówione są w książce F. A. Mollanda, F. S. Clapmana „Liquid mixing and processing”, New York, Reinhold 1966 i w pracy pod red. V. Uhla „Mixing — theory and practice”, New York, Acad. Press 1966. Mieszalniki statyczne, ich cechy i zastosowanie są omówione w artykule zbiorczym H. Błasińskiego i in. w Zeszytach Naukowych WSI Opole, Mechanika 1981, Z.15. Obróbka statystyczna wyników doświadczalnych, m. in. w procesach mieszania, przedstawiona jest w książce W. Volka „Statystyka stosowana dla inżynierów”, Warszawa, WNT 1965.

B. METODY ROZDZIELANIA FAZ

Wprowadzenie

Wcześniej omówiliśmy własności układów heterofazowych i sposoby kontaktowania się faz. W tej części będziemy się zajmować metodami rozdzielania faz tworzących układy wielofazowe. Ograniczymy się do mieszanin, w których rozdzielaną lub oddzielaną fazą jest faza stała i rozproszona faza ciepla tworząca emulsję lub aerozol. W większości procesów będziemy ograniczać się do rozdrobionej fazy stałej.

Dla rozdzielania mieszaniny heterofazowej należy użyć odpowiedniej siły. Mogą tu być stosowane siły grawitacyjne, odśrodkowe, ciśnieniowe, magnetyczne, elektrostatyczne lub powierzchniowe.

Wybór siły i metody rozdzielania będą zależeć od indywidualnych wła-

sności rozdzielanej mieszaniny. Wybiera się tę metodę, która daje największy efekt (sprawność) rozdziału.

Omawiane metody podzielimy na dwie grupy:

a) klasyfikacja polegająca na rozfrakcjonowaniu mieszaniny rozdrobnionej fazy stałej na grupy, różniące się rozmiarami i własnościami fizykochemicznymi,

b) oddzielanie mające na celu oddzielenie fazy stałej lub ciekłej od nośnika, czyli fazy ciekłej lub fazy gazowej.

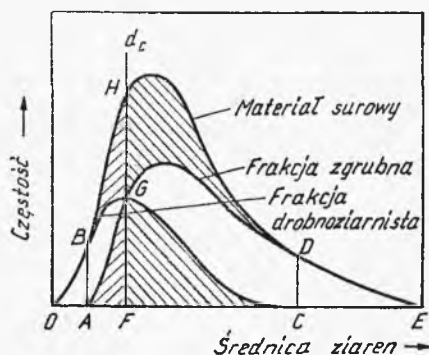
6. Metody klasyfikacji rozdrobnionej fazy stałej

a. Uwagi ogólne

Mieszanina rozdrobnionej fazy stałej może zawierać cząstki tego samego materiału ale o różnych rozmiarach ziaren lub ziarna o różnych rozmiarach dwóch lub więcej rodzajów materiału. Rozdzielanie mieszaniny na poszczególne frakcje następuje w wyniku klasyfikacji. Zasadniczym celem klasyfikacji jest wydzielenie części mieszaniny, która będzie się charakteryzować wybranymi, z góry narzucenymi cechami.

Różnice między składem poszczególnych frakcji mogą wynikać z rozmiarów i kształtu cząstek, gdy do klasyfikacji stosuje się np. przesiewanie (izometryczne metody rozdziału), z własności hydrodynamicznych i aerodynamicznych (rozdzielanie izokinetyczne), grawimetrycznych (rozdzielanie izobaryczne) i składu chemicznego.

Sprawność klasyfikacji będzie zależeć od przyjętej metody. Istnieje wiele metod wyrażenia sprawności w sposób ilościowy. Sprawność odnoszona do składu chemicznego rozdzielanych składników informuje o ilości materiału danego rodzaju uzyskanego w trakcie procesu we frakcji wzbogaconej, w stosunku do jego zawartości w mieszaninie surowej lub w stosunku do ilości materiału potencjalnie możliwej do wydzielenia z mieszaniny surowej. W przypadku klasyfikacji mieszaniny względem rozmiarów ziaren w niej występujących, mieszanina rozdziela się na dwie lub więcej części różniących się zawartością ziaren o dużych i małych rozmiarach. Na rys. I.6-1 przedstawiono typowy wynik rozdzielania. Zaznaczono na nim pierwotny rozkład średnic ziaren w surowce i rozkłady średnic we frakcji zgrubnej i drobnoziarnistej. W metodach klasyfikacji prakty-



Rys. I.6-1.
Zmiana składu ziaren mieszaniny
po przesianiu

cznie zawsze wystąpi przypadek pokrywania się zakresów rozmiarów w poszczególnych frakcjach. Ziarna mniejsze od d_c znajdują się zarówno we frakcji zgrubnej jak drobnoziarnistej. Podobnie jest z ziarnami większymi od d_c . Najbardziej wyczerpującą i ogólnie stosowaną w tego typu przypadkach jest definicja sprawności Newtona.

Sprawność klasyfikacji Newtona w formie algebraicznej można zapisać jako

$$N = 100 \left[\frac{\left(\begin{array}{c} \text{liczba dużych cząstek} \\ \text{we wzbogaconej frakcji} \\ \text{zgrubnej} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} \text{liczba dużych cząstek} \\ \text{w mieszaninie surowej} \end{array} \right)} - \frac{\left(\begin{array}{c} \text{liczba małych cząstek} \\ \text{we wzbogaconej frakcji} \\ \text{zgrubnej} \end{array} \right)}{\left(\begin{array}{c} \text{liczba małych cząstek} \\ \text{w mieszaninie surowej} \end{array} \right)} \right] \quad (\text{I.6-1})$$

Podział na cząstki małe i duże odbywa się wg przyjętego kryterium (d_c). Posługując się wykresem I.6-1 i definicją (I.6-1) możemy, posługując się polami pod odpowiednimi krzywymi, zapisać wyrażenie określające sprawność

$$N = 100 \left[\frac{(FGDECF)}{(FGHDECF)} - \frac{(AFGA)}{(OAFGHBO)} \right] \quad (\text{I.6-2})$$

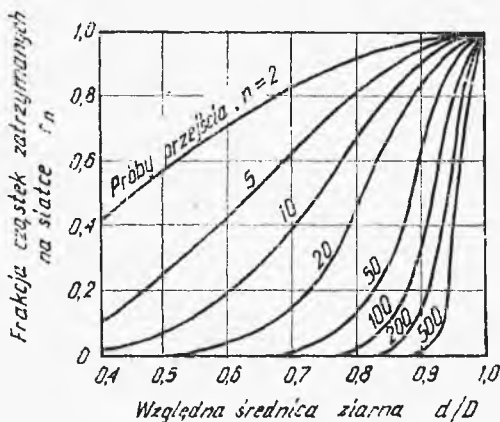
b. Przesiewanie

Przesiewanie jest jedną z najczęściej stosowanych metod klasyfikacji materiałów ziarnistych. Przewagę nad innymi metodami daje mu prosta zasada działania i niewielkie koszty eksploatacyjne. Przesiewacz, czyli urządzenie, w którym odbywa się proces, składa się, zależnie od konstrukcji, ze stacjonarnych, oscylujących lub obrotowych siatek wykonanych z plecionego drutu lub perforowanych blach. Półki przesiewacza stacjonarnego lub oscylującego ustawione są pod pewnym kątem do poziomu. Rozdrobniony materiał podawany jest w górnym końcu półki i pod wpływem ruchów siatki przesuwa się w dół, a jego część spada na niższą półkę lub do odpowiedniego odbieralnika. Ziarna o rozmiarach większych od rozmiarów oczka siatki przesuwały się wzdłuż półki i spadają z niej w dalszej części aparatu. Energiczne ruchy półki powodują nie tylko przesuwanie się materiału, ale mają również za zadanie zmniejszenie do minimum prawdopodobieństwa zablokowania oczek siatki przez ziarno o nieregularnych kształtach współmiernych z wymiarem oczka. Pojedyncza siatka rozdziela surówkę na dwie frakcje, zgrubną i drobnoziarnistą, rozgraniczone rozmiarem oczka siatki. Stosując kaskadowy zestaw siatek o zmniejszających się rozmiarach oczek będzie można rozdzielić surówkę na kilka frakcji o rozmiarach określonych rozmiarami oczek wyższej i niższej siatki kaskady.

Dla sprawnego przeprowadzenia przesiewania wymagane są odpowiednie warunki określone wilgotnością rozdzielanego materiału, rozmiarami siatki, natężeniem podawania surówki, kątem nachylenia siatki i budową siatki (kształtem oczek).

Prawdopodobieństwo przejścia cząstki o średnicy d przez siatkę o średnicy oczka D jest równe

$$P = \frac{(D-d)^2}{D^2} \quad (\text{I.6-3})$$



Rys. I.6-2.
Przebieg prawdopodobieństwa zatrzymania frakcji ziaren na sitach w zależności od średnicy dla różnych prób przejść

($1-P$) będzie oznaczać prawdopodobieństwo pozostania cząstki na siatce. Jeżeli mamy n prób przejścia przez siatkę materiału o średnicy cząstek d (próba jest przeprowadzana za każdym razem gdy ziarno odskakuje od powierzchni siatki i ponownie na nią wraca), frakcja cząstek zatrzymanych na siatce jest określona wzorem

$$r_n = \left[1 - \left(\frac{D-d}{D} \right)^2 \right]^n \quad (\text{I.6-4})$$

Zależność (I.6-4) jest pokazana na wykresie I.6-2. Z wykresu natomiast można odczytać, że stosunkowo małe ziarna, w porównaniu z rozmiarem oczka siatki, mają dużą szansę przejścia przez siatkę już po kilku próbach (wcześniej zdefiniowanych). Prawdopodobieństwo zatrzymania gwałtownie rośnie ze wzrostem rozmiarów ziarna. Logarytmując obustronnie (I.6-4) otrzymamy

$$\ln r_n = n \ln \left[1 - \left(\frac{D-d}{D} \right)^2 \right] \quad (\text{I.6-5})$$

Biorąc pod uwagę, że $(D-d)/D$ jest mniejsze od 1 i rozwijając funkcję $\ln x$ w szereg możemy zapisać (I.6-5) jako

$$\ln r_n = -n \left(\frac{D-d}{D} \right)^2 \quad (\text{I.6-6})$$

Wyrażając średnicę cząstki $d_{0,5}$ jako tę, której 50% pozostało na siatce (50% przeszło) otrzymamy

$$\ln 0,5 = -n \left(1 - \frac{d_{0,5}}{D} \right)^2 \quad (\text{I.6-7})$$

lub, po przekształceniu

$$d_{0,5} = D - \frac{0,832D}{\sqrt{n}} \quad (\text{I.6-8})$$

Jeżeli założymy, że liczba prób przejść n na jednostkę długości siatki jest równa k i jest stała na całej długości siatki L , ($n = kL$) to zależność (I.6-8) przekształci się do postaci

$$d_{0,5} = D - \frac{1}{\sqrt{L}} \left(\frac{0,832D}{\sqrt{k}} \right) \quad (\text{I.6-9})$$

Korzystając z wykresu $d_{0,5} = f(1/\sqrt{L})$ wykonanego na podstawie badań doświadczalnych (prosta w tym układzie współrzędnych), będzie można znaleźć charakterystyczne parametry D i k , określające urządzenie przesiewające, przy czym k charakteryzuje m. in. kąt nachylenia sita i intensywność wibracji.

Traktując przesiewanie jako operację dynamiczną, prędkość przesiewania w przybliżeniu można określić ze wzoru

$$\frac{dm}{dt} = -Km \quad (\text{I.6-10})$$

gdzie: K — stała charakterystyczna, t — czas, m — masa frakcji pozostająca na sicie lub

$$m = M \exp(-Kt) \quad (\text{I.6-11})$$

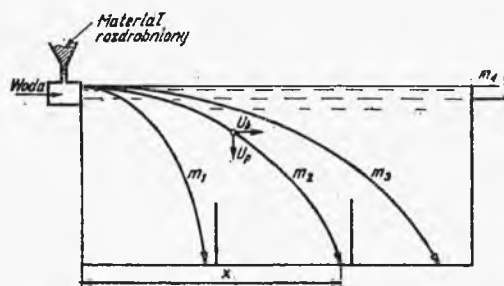
gdzie M — masa początkowa materiału z ziaren mogących przejść przez sito.

c. Metody grawitacyjne

W grawitacyjnych metodach klasyfikacji wykorzystuje się różnice w prędkościach swobodnego opadania ziaren o różnych rozmiarach i o różnych gęstościach materiału. Do metod grawitacyjnych można również zaliczyć wymywanie, polegające na stosowaniu takiej prędkości przepływu płynu w kierunku przeciwnym do grawitacji, aby wymywać z mieszaniny frakcję ziaren o określonych rozmiarach. Często jest stosowana kombinacja obu wspomnianych metod. Metodą klasyfikacji związaną z metodami grawitacyjnymi jest flotacja mineralna, w której o rozdziale materiału decyduje efekt powierzchniowy na granicy faz ciało stałe-gaz. We wspomnianych metodach musi być zastosowany czynnik dyspergujący rozdrobnioną fazę stałą. Jeśli jest to gaz, mówimy o klasyfikacji pneumatycznej, gdy ciecz — o klasyfikacji hydraulicznej.

d. Swobodne opadanie brył

Na rysunku I.6-3 przedstawiono schematycznie zasadę klasyfikacji hydraulicznej. Surówka będąca mieszaniną cząstek o masach $m_1 > m_2 > m_3 > m_4$ jest podawana do cieczy przepływającej w górnej części zbiornika w kierunku poziomym, prostopadle do kierunku podawania fazy stałej. W takim układzie



Rys. I.6-3.
Zasada klasyfikacji hydraulicznej wykorzystującej różnicę w prędkości opadania ziaren

ruch cząstki jest dwuwymiarowy. Składowa pozioma prędkości cząstki U_h pochodzi od przepływającej cieczy, a pionowa U_p od efektu grawitacyjnego i różnicy gęstości materiału fazy stałej i cieczy.

W rozdziale I.3 omówiliśmy podstawowe zależności prowadzące do określenia prędkości opadania brył w płynie. Zatrzymaliśmy się tam nad opadaniem swobodnym, mającym miejsce w przypadku gdy odległości między sąsiednimi cząstkami są duże (rzędu 10 średnic cząstki). Obliczyliśmy prędkości poruszania się cząstki o średnicy d w nieruchomym płynie. Dla ruchu laminarnego (zakres Stokesa) prędkość względna cząstki wyraża się wzorem

$$U_t = \frac{d^2(\rho_s - \rho_c)g}{18\mu} \quad (\text{I.6-12})$$

czyli $U_t \sim d^2$

a dla burzliwego (zakres Newtona)

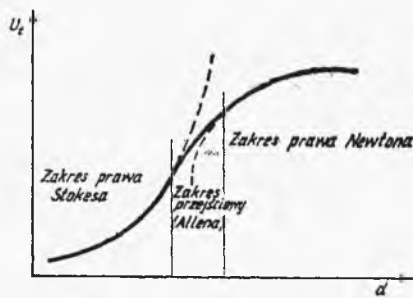
$$U_t = 1,74 \left[\frac{d(\rho_s - \rho_c)g}{\rho_c} \right]^{1/2} \quad (\text{I.6-13})$$

czyli $U_t \sim d^{1/2}$.

Dla zakresów pośrednich ruchu cząstki w płynie (zakres Allena) ogólna zależność prędkości U_t od średnicy cząstki jest podana wzorem

$$U_t \sim d^n, \quad \text{gdzie} \quad 1/2 < n < 2 \quad (\text{I.6-13a})$$

Na rysunku I.6-4 przedstawiono wykres zależności U_t od d dla szerokiego zakresu zmian średnic cząstek w przypadku stałej gęstości materiału ρ_s i fazy ciągłej ρ_c .



Rys. I.6-4.
Zależność prędkości opadania swobodnego ziaren w płynie od ich średnicy

Ustaloną prędkość ruchu U_t uzyskuje się w stosunkowo krótkim czasie od momentu rozpoczęcia opadania ziarna fazy stałej. Długość początkowego odcinka nieustalonego opadania określa się ze wzoru

$$L = \int_0^t U \, d\tau = \frac{\mu}{d\rho} \int_0^t \text{Re} \, d\tau \quad (\text{I.6-14})$$

Dla scałkowania równania (I.6-14) należy znać zależność $\text{Re}(\tau)$. Otrzymuje się ją z bilansu sił działających na cząstkę poruszającą się ruchem przyspieszonym w polu siły grawitacyjnej. Siłą równoważącą jest opór środowiska. Zależność

ma postać

$$\frac{3\mu}{4\rho_s d^2} t = \int_{Re_0}^{Re} \frac{dR}{\Phi - \lambda Re^2} \quad (I.6-15)$$

gdzie Re_0 — liczba Reynoldsa odpowiadająca prędkości początkowej ziarna (zwykle $Re_0 = 0$).

Na podstawie (I.6-14) i (I.6-15) oblicza się długość początkowego odcinka, na którym osiąga się stałą prędkość opadania ziarna. Znając tę długość oraz prędkość ziaren w ruchu ustalonym można określić głębokość h zbiornika, w którym prowadzi się klasyfikację hydrauliczną.

Zasięg x ziarna w zbiorniku odpowiadający rzutowi poziomemu (rys. I.6-3), potrzebny do obliczenia położenia zbiorników poszczególnych frakcji, oblicza się z układu równań opisujących tor ruchu cząstki

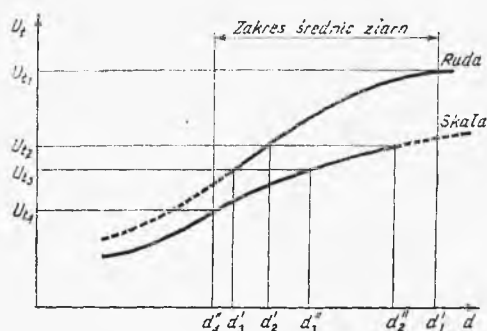
$$\frac{dU_h}{dt} = - \frac{C_D F \rho}{2m} U U_h \quad (I.6-16)$$

$$\frac{dU_p}{dt} = \frac{(\rho_s - \rho) g}{\rho_s} - \frac{C_D F \rho}{2m} U U_p$$

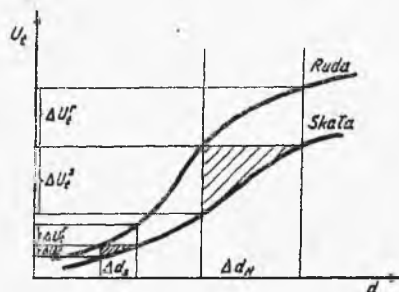
gdzie, oprócz znanych symboli: C_D — współczynnik oporu, U — wypadkowa prędkość cząstki.

Układ równań (I.6-16) tylko w niektórych przypadkach da się rozwiązać analitycznie. Najczęściej rozwiązuje się go metodą aproksymacyjną. Opisana wyżej metoda służy również do rozdzielania mieszanin rozdrobnionej fazy stałej składającej się z materiałów o różnych rozmiarach cząstek i różnej gęstości. Omówimy tę metodę na przykładzie rozdzielania ziaren rudy od ziaren skały. Załóżmy, że mamy rozdzielić mieszaninę ziaren skały i rudy zmieszanych w granicach rozmiarów ziaren ($d'_1 - d'_4$). Na rys. I.6-5 przedstawiono zależność prędkości opadania ziaren U_i dwóch różnych materiałów od średnicy ziarna. Najbliżej miejsca zasilania układu surówką będą opadać duże ziarna materiału o większej gęstości (rudy), najdalej — małe ziarna materiału lekkiego. Zakres prędkości opadania ($U_{i1} - U_{i2}$) mają tylko ziarna rudy o średnicach ($d'_1 - d'_2$), czyli najbliżej wlotu osiadą ziarna rudy o takich rozmiarach. Zakresowi prędkości opadania ($U_{i2} - U_{i3}$) odpowiadają ziarna rudy o średnicach ($d'_2 - d'_3$) oraz ziarna skały ($d''_2 - d''_3$). Zakresowi prędkości opadania $U_{i3} - U_{i4}$ odpowiadać będzie frakcja ziaren skały ($d''_3 - d''_4$).

Z opisanej metody można wyciągnąć konstruktywne wnioski dotyczące zasad prowadzenia procesu. Przede wszystkim widać, że maksymalny zakres rozmiarów ziaren umożliwiający pełne rozdzielanie na czyste frakcje odpowiada schodkowi wrysowanemu między krzywe $U_i(d)$ (rys. I.6-6). W przypadku zachodzenia na siebie zakresów prędkości opadania obu materiałów, uzyskana frakcja składa się z dużych ziaren materiału lekkiego i małych ziaren materiału ciężkiego. Można je rozdzielić np. przez przesiewanie. Skuteczność rozdziału zależy od różnicy prędkości opadania, a więc odległości między krzywymi na wykresie I.6-5. Różnice odległości są większe w zakresie większych prędkości



Rys. I.6-5. Rozdzielanie ziaren rudy i skały w procesie klasyfikacji



Rys. I.6-6. Pełny rozdział frakcji ziaren w wyniku klasyfikacji (zakres Stokesa i Newtona)

opadania (zakres Newtona). W tym właśnie zakresie prowadzenie klasyfikacji jest najkorzystniejsze.

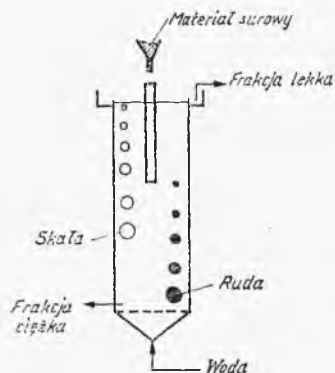
Na skuteczność rozdziału wpływa również gęstość cieczy, w której jest prowadzona klasyfikacja. W granicznym przypadku, gdy ziarna rudy i skały mają te same średnice, stosunek prędkości opadania w zakresie Newtona jest równy

$$\frac{U_i^r}{U_i^s} = C \left(\frac{\rho_r - \rho}{\rho_s - \rho} \right)^{1/2} \quad (\text{I.6-17})$$

i gdy $\rho \rightarrow \rho_s$, otrzymamy całkowite rozdzielanie (ziarna skały nie będą opadać).

e. Klasyfikacja we wznoszącym się strumieniu cieczy

Schemat instalacji pokazany jest na rys. I.6-7. Kolumna zaopatrzona w perforowane dno jest zasilana za każdym razem surówką zawierającą rozdrobniony materiał (lub różne, np. dwa materiały). Od dołu aparatu podawana jest woda, której przepływ można regulować. Po przekroczeniu krytycznej prędkości fluidyzacji (patrz rozdz. I.3) i dalszym wzroście prędkości nastąpi rozwarstwianie złoża na frakcje różniące się rozmiarami cząstek. Każda warstwa złoża, licząc wzdłuż aparatu, będzie składać się z ziaren o różnej średnicy. Zwiększając stopniowo



Rys. I.6-7. Klasyfikacja we wznoszącym się strumieniu cieczy

prędkość przepływu wody, na szczycie kolumny będziemy odbierać frakcje materiału o wzrastającej średnicy ziaren. Tą samą metodą można również rozdzielać ziarna o różnym ciężarze właściwym. We frakcji środkowej mamy ziarna obu rodzajów, ale różniące się rozmiarami. Ziarna o średnicach spełniających zależność

$$\frac{d_r}{d_s} = \frac{\rho_r - \rho}{\rho_s - \rho} \quad (\text{I.6-17a})$$

będą miały taką samą prędkość unoszenia.

Opisaną metodę stosuje się dla uwarstwionego przepływu cieczy przez zbiornik.

f. Rozdzielanie w spływającej warstwie cieczy

Metodę tę również możemy zaliczyć do grawitacyjnych, aczkolwiek ważnym efektem wykorzystywanym w niej jest oddziaływanie cząstki z płynem. Zasada procesu jest wyjaśniona na rys. I.6-8. Rozdrobniona faza stała spływa wraz z cieczą po pochylej powierzchni nachylonej do poziomu pod kątem α . Na cząstkę fazy stałej działają siły

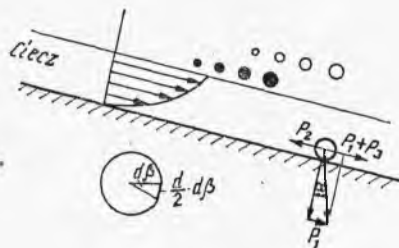
$$P_1 = \frac{\pi d^3}{6} (\rho_s - \rho) g \sin \alpha - \text{składowa siła ciężkości}$$

$$P_2 = k \frac{\pi d^3}{6} (\rho_s - \rho) g \cos \alpha - \text{siła tarcia o powierzchnię}$$

$$P_3 = \frac{3}{2} \mu \int_0^{2\pi} (U_c - U_z) d \, d\beta - \text{siła oddziaływania ziarna z płynem}$$

gdzie: U_c — lokalna prędkość cieczy, U_z — prędkość ziarna, β — kąt.

Wyrażenie na P_3 opiera się na prawie Stokesa dla kul płynących współprądowo z płynem. W stanie równowagi siły równoważą się i cząstki poruszają się ruchem ustalonym. Jeżeli mamy cząstki tego samego rodzaju o różnych rozmiarach, większa cząstka ma większy zasięg, głównie wskutek efektu działania siły P_3 . Jeżeli mamy cząstki o tej samej średnicy, ale różnych gęstościach, cząstki fazy lekkiej będą poruszały się szybciej. Decyduje tu efekt tarcia określony siłą P_2 .



Rys. I.6-8.
Rozdzielanie w spływającej warstwie

Istotny wpływ na proces ma kąt nachylenia α , który określa równowagę sił. Jest to parametr, którym można sterować i za jego pomocą regulować zakresy poszczególnych frakcji rozdzielanego materiału.

g. Flotacja mineralna

Flotacja mineralna jest procesem stosowanym do klasyfikacji rozdrobnionej fazy stałej z jej zawiesiny w roztworze ciekłym. W procesie wykorzystuje się efekt grawitacyjny, polegający na unoszeniu z roztworu zespołu ziarno-pęcherzyk oraz efekt powierzchniowy na granicy faz ciecz-ciało stałe-gaz.

Zasada procesu polega na tym, że do roztworu zawierającego środki powierzchniowo czynne umożliwiające wytworzenie trwałej piany, np. metodą barbotażu, dozuje się drobno zmieloną mieszaninę minerałów w postaci pulpy. Przepuszczając przez taką kąpiel gaz, wytwarza się pianę. Ziarna poszczególnych minerałów przylegają do pęcherzyków z różną siłą, zależnie od zwilżalności ich powierzchni przez otaczającą ciecz. Wyjaśnia to rys. I.6-9. W przypadku słabej zwilżalności kąt θ między stycznymi na granicy faz jest duży. Ziarno

Słaba zwilżalność ziarna

Dobra zwilżalność ziarna



Rys. I.6-9. Zasada flotacji mineralnej

fazy stałej jest dość głęboko wciągnięte do wnętrza pęcherzyka. Obwód zwilżania jest duży. Wzdłuż tego obwodu o średnicy d działa siła napięcia powierzchniowego. Pierwszy warunek zachodzenia procesu flotacji wymaga, aby wspomniana siła była większa od ciężaru pozornego ziarna, gdyż wtedy zostaje ono w sposób względnie trwały podwieszane do pęcherza gazowego. Można to wyrazić następująco:

$$\pi d \sigma > \frac{\pi d_p^3}{6} (\rho_s - \rho_c) g \quad (\text{I.6-18})$$

gdzie σ — napięcie powierzchniowe.

Drugi warunek graniczny dotyczy wyniesienia tak powstałego zespołu na powierzchnię cieczy. Siły wyporu pęcherzyka muszą być większe od ciężaru pozornego ziarna

$$\frac{\pi d_p^3}{6} (\rho_s - \rho_c) < \frac{\pi \delta^3}{6} (\rho_c - \rho_g) \quad (\text{I.6-19})$$

Inny obraz mamy w przypadku dobrej zwilżalności ziarna przez ciecz. Kąt zwilżania (kąt na granicy faz) będzie mały. Obwód zwilżania, a tym samym

siły powierzchniowe będą zbyt małe, aby utworzyć trwałe zespoły pęcherzyk-ziarno. Ziarno pozostanie w roztworze ciekłym i będzie w nim sedymentować.

Zwilżalność różnych minerałów można regulować za pomocą tzw. kolektorów. Są to substancje, które adsorbując się na powierzchni ziaren minerałów, zazwyczaj w postaci warstewki jednocząsteczkowej, modyfikują właściwości powierzchniowe minerału. Naturalną flotowalność mają tylko takie ciała stałe, których zewnętrzna powierzchnia ma charakter niejonowy. Taką powierzchnię mają węglowodory. Częsteczki kolektora muszą zatem składać się przynajmniej częściowo z grup węglowodorowych lub z grup do nich podobnych. Dodatkowo kolektor powinien być hydrofobowy i selektywny w stosunku do minerałów, które należy rozdzielać. Najczęściej stosowane są tu kwasy organiczne i ich sole oraz zasady organiczne.

Omówiliśmy stronę statyczną procesu flotacji, wypuklając warunki konieczne, które muszą być spełnione, aby proces przebiegał. W praktyce flotacja przebiega w ten sposób, że do pojedynczego pęcherza przyczepiają się różne minerały. Ilość przyczepionego materiału zależy od powinowactwa powierzchniowego, kształtu ziarna i jego rozmiarów w stosunku do rozmiaru pęcherza flotującego. Okazuje się, że dla ziaren odbiegających kształtem od kuli prawdopodobieństwo przyczepienia się do pęcherza jest tym większe, im większa jest wartość czynnika kształtu ziarna. W tym przypadku istotny jest również sposób dotarcia pęcherza do miejsca zgrupowania ziaren. Prawdopodobieństwo przyczepienia powiększa się przez zaburzenia ruchu zawiesiny i pęcherza. Graniczna ilość ziaren o średnicy zastępczej d_z przyczepionych do pęcherza o średnicy δ jest równa

$$n = \frac{\pi \delta^2}{2\sqrt{3} d_z^2} \quad (\text{I.6-20})$$

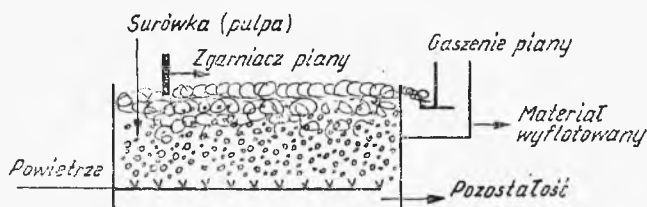
Stopień mineralizacji pęcherza przechodzącego przez warstwę zawiesiny, z której następuje flotacja, o wysokości h , stężeniu objętościowym minerałów c i współczynnika kanciastości K jest równy

$$f = \frac{9\sqrt{3}}{4} \frac{chK}{\delta} \quad (\text{I.6-21})$$

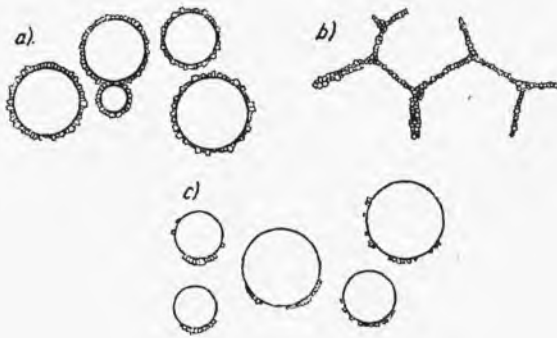
Współczynnik kanciastości ziarna K definiuje się jako

$$K = \frac{D-d}{d} \quad (\text{I.6-22})$$

gdzie: D — średnica kuli opisanej na ziarnie, d — średnica kuli o objętości równej objętości ziarna.



Rys. I.6-10. Schemat urządzenia do flotacji ciągłej



Rys. I.6-11. Rodzaje piany zmineralizowanej: a) przeflokulowana, b) wielościenna, c) mokra

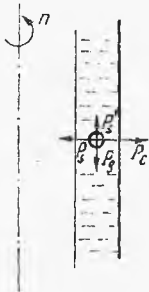
Na rysunku I.6-10 pokazano schemat urządzenia do prowadzenia flotacji ciągłej. Utworzona na powierzchni warstwa piany z wyflotowanymi materiałami jest zgarniana do bocznego zbiornika i gaszona, a uzyskany minerał suszony i zmagazynowany. Ilość wyflotowanego materiału zależy od czasu i struktury piany.

Na rysunku I.6-11 pokazano rodzaje piany zmineralizowanej (a) i (b) oraz stopień mineralizacji pęcherzyków na dnie warstwy pianowej aparatu flotacyjnego (c).

h. Klasyfikacja w polu siły odśrodkowej

Siła odśrodkowa jest siłą, która działa w kierunku promieniowym na ciało obracane wokół wybranej osi. Urządzenia, w których do przebiegu procesu wykorzystuje się działanie siły odśrodkowej nazywają się wirówkami. Przyspieszenie, jakiego doznaje cząstka pod wpływem siły odśrodkowej będzie zależać od położenia cząstki względem osi obrotu oraz prędkości obrotowej. W takim przypadku mamy możliwość sterowania procesem, zmieniając wymienione parametry; dlatego metody wirówkowe mają przewagę nad grawitacyjnymi, gdzie przyspieszenie jest stałe. Stosuje się je do klarowania cieczy, rozdzielania emulsji, filtracji ciągłej i klasyfikacji.

Mechanizm procesu klasyfikacji wirówkowej jest analogiczny do klasyfikacji grawitacyjnej z tym, że w metodzie wirówkowej ruch cząstki odbywa się w kierunku ścianek wirówki. Stosuje się ją dla frakcji drobnoziarnistych fazy stałej. Dobiera się więc parametry pracy wirówki tak, aby przyspieszenie odśrodkowe



Rys. I.6-12. Układ sił działających na ziarno w polu obrotów wirówki

naczenie przewyższało grawitacyjne. Na rys. I.6-12 przedstawiono bilans sił działających na ziarno o objętości v i masie m . W przypadku gdy $P_c \gg P_s$, o prędkości ruchu ziarna decydować będzie siła odśrodkowa P_c i siła oporu przepływu ziarna P_s . Wartość siły oporu dla małych ziaren, dla których stosuje się metody wirówkowe, określić można z równania Stokesa. W stanie ustalonym mamy $P_c = P_s$. Przyspieszenie odśrodkowe a równe jest ilorazowi kwadratu prędkości obwodowej cząstki u^2 i odległości cząstki od osi obrotu (promienia toru cząstki). Dla cząstki kulistej o średnicy d mamy więc

$$P_c = \frac{\pi d^3}{6} (\rho_s - \rho) \frac{u^2}{r} \quad (\text{I.6-23})$$

lub, wprowadzając wielkość prędkości obrotowej n ($u = 2\pi r n$)

$$P_c = \frac{\pi d^3}{6} 4\pi^2 (\rho_s - \rho) n^2 r \quad (\text{I.6-23a})$$

Pod wpływem tej siły ziarno porusza się w kierunku promieniowym z prędkością liniową U . Siła oporu Stokesa jest równa

$$P_s = 3\pi\mu d U \quad (\text{I.6-24})$$

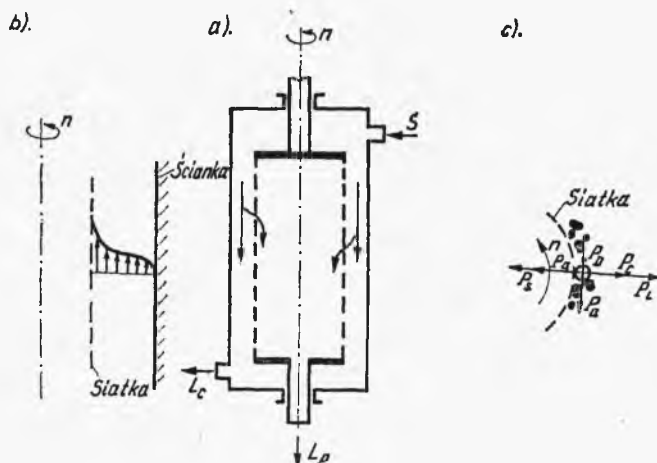
W stanie równowagi $P_c = P_s$, a więc prędkość cząstki ma wartość

$$U = \frac{2\pi^2 (\rho_s - \rho) n^2 r d^2}{18\mu} \quad (\text{I.6-25})$$

Klasyfikacja cząstek będzie zależeć od rozkładu ich średnic oraz od położenia względem osi obrotu i ustawienia miejsca odbioru cząstek względem osi obrotu. Zasięg cząstki wyznacza jej prędkość U oraz czas przebywania w wirowce od chwili wlotu do momentu odbioru

$$L = Ut \quad (\text{I.6-26})$$

Do metod klasyfikacji w polu sił odśrodkowych można zaliczyć klasyfikację dynamiczną. Urządzenie, w którym prowadzi się proces jest przedstawione schematycznie na rys. I.6-13. Składa się ono z dwóch umieszczonych współosiowo



Rys. I.6-13. Dynamiczna klasyfikacja zawiesin: a) schemat aparatu, b) rozkład prędkości w szczelinie, c) bilans sił działających na ziarno

cyldrów. Zewnętrzny, nieruchomy cylinder stanowi obudowę aparatu, a wewnętrzny, zbudowany z siatki o określonym rozmiarze oczek, ma możliwość obrotu. Strumienie zawiesiny przepływającej osiowo przez aparat zaznaczono na rysunku. W pewnych warunkach, przy określonym przepływie zawiesiny, rozmiarach cząstek i prędkości obrotowej cylindra, na jego powierzchni wytwarza się warstwa ziaren o grubości zależnej od prędkości obrotowej. Bilans sił działających na ziarno znajdujące się na zewnętrznej stronie warstwy jest następujący:

$$aP_a + P_s = bP_D + P_C + P_L \quad (I.6-27)$$

gdzie: P_a — siła spójności warstwy, P_s — siła oporu czołowego, P_D , P_L — siły wypierające, wynikające z gradientu prędkości w szczelinie (rys. I.6-13), a , b — współczynniki, P_C — siła odśrodkowa.

Przy odpowiednio dużej wartości P_C na siatce nie tworzy się warstwa osadu. W tym samym momencie zostaje naruszona równowaga sił określona równaniem (I.6-27) i przez siatkę będzie przepływała zawieszona cząstka o średnicy mniejszej od rozmiarów oczka siatki. Rozpocznie się proces klasyfikacji. Na cząstkę znajdującą się wewnątrz wirującego cylindra działać będą siły P_s i P_C ; w obszarze klasyfikacji $P_s \ll P_C$. Może się zdarzyć, że $P_s > P_C$, wtedy na wewnętrznej stronie siatki wytworzy się warstwa osadu. W obszarze klasyfikacji skuteczność rozdzielania będzie zależać od prędkości obrotowej walca, składowej promiennej prędkości przepływu zawiesiny L_p oraz efektów hydrodynamicznych w szczelinie aparatu. Odpowiedni dobór warunków procesowych umożliwi całkowite wydzielenie ziaren o rozmiarach mniejszych od oczka siatki. Wymiar oczka jest również jednym z parametrów określających proces klasyfikacji dynamicznej.

i. Klasyfikacja w polu elektrycznym i magnetycznym

W metodach klasyfikacji z udziałem zewnętrznego pola elektrycznego lub magnetycznego wykorzystuje się oddziaływania między elektrycznie i magnetycznie naładowaną cząstką i polem, wskutek czego cząstka w sposób właściwy dla tego oddziaływania porusza się po określonym torze. Tor cząstki będzie zależał od własności magnetoelektrycznych materiału cząstki, jej rozmiarów i natężenia zewnętrznego pola.

Klasyfikacja elektryczna. Proponowane rozwiązania konstrukcyjne separatorów elektrycznych zmierzają do wykorzystania różnych mechanizmów wytwarzania ładunku na cząstce. Spośród tych mechanizmów największe znaczenie praktyczne mają: ładowanie przez indukcję przewodnościową, przez bombardowanie jonami lub elektronami, przez indukcję dipoli oraz przez zderzenia i tarcie.

Załóżmy, że cząstka rozdrobionego materiału wskutek jednego z wymienionych mechanizmów uzyskała n_p jednostek elektrostatycznych ładunku. Całkowity ładunek cząstki wynosi $q = n_p e$. Cząstka znajduje się w zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu \bar{E} , doznaje dodatkowego dryfu zgodnie z kierunkiem oddziaływania pola. Siła oddziaływania jest równa

$$\bar{F} = q\bar{E} \quad (I.6-28)$$

Wypadkowa prędkość cząstki będzie zależeć od pierwotnej prędkości \bar{V} nadanej jej w polu przepływu grawitacyjnego lub hydrodynamicznego oraz siły \bar{F}

$$\bar{U} = \bar{V} + B\bar{F} \quad (\text{I.6-29})$$

gdzie B — ruchliwość cząstki.

Ruchliwość B dla małych cząstek kulistych określa się ze wzoru

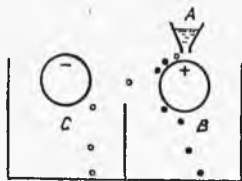
$$B = \frac{C}{3\pi\mu d_p} \quad (\text{I.6-30})$$

gdzie C — współczynnik poślizgu.

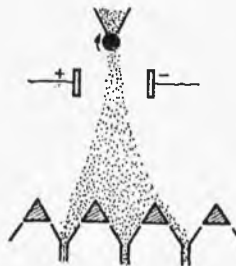
Zależnie od kombinacji \bar{V} i charakteru oddziaływań elektrycznych, tory różnych cząstek będą odmienne. Stanowi to podstawę ich segregacji.

Na rysunku I.6-14 przedstawiono schemat typowego separatora przewodnościowego. Mieszanina cząstek przewodzących (puste kółka) i nieprzewodzących (zaciemnione) jest dozowana z leja zsykowego A na elektrodę nośną w formie cylindra obrotowego B. W pewnej odległości od B znajduje się elektroda aktywna C naładowana wysokim ładunkiem elektrycznym. Cząstki przewodzące pobierają bezpośrednio z elektrody nośnej ładunek o tym samym znaku i po jej opuszczeniu są gwałtownie przyciągane do elektrody C. Cząstki złego przewodnika ładują się słabo i odchylenie ich toru lotu jest małe. Separację poprawia intensywne ładowanie przez zastosowanie np. iskrowników.

Typowy separator, w którym następuje ładowanie materiału przez indukowanie w nim dipoli jest przedstawiony na rys. I.6-15. Strumień cząstek złożony z materiałów o różnej stałej dielektrycznej opada swobodnie pomiędzy



Rys. I.6-14. Separator przewodnościowy



Rys. I.6-15. Separator indukcyjny

dwiema przeciwnie naładowanymi elektrodami. Cząstki materiału przewodzącego ulegają polaryzacji do dipoli i są przyciągane do bliższej elektrody, stąd ich tor lotu odchyła się poprzecznie w jednym lub drugim kierunku. Cząstki złego przewodnika też indukują dipol, ale trwa to długo i nie uzyskuje się ładunku na tyle dużego, aby spowodować odchylenie w polu elektrycznym. Na podobnej zasadzie działają urządzenia, w których ładunek na cząstce wywołuje się w inny sposób.

Klasyfikacja magnetyczna. W klasyfikacji magnetycznej wykorzystuje się oddziaływania zewnętrznego pola magnetycznego na cząstki charakteryzujące się odmiennymi własnościami magnetycznymi. Podstawowe wielkości charakteryzu-

jące materiał cząstki to natężenie magnetyzacji I definiowane jako ilość biegunów jednostkowych przypadających na jednostkę powierzchni przekroju poprzecznego elementu i podatność magnetyczna χ będąca miarą wzrostu momentu magnetycznego wywołanego przyłożeniem pola magnetycznego o natężeniu H ; $\chi = I/H$. Na cząstkę poruszającą się w niejednorodnym polu magnetycznym o natężeniu H działa siła

$$P = \mu_0 H \text{ grad } HV \frac{\chi}{1+N\chi} \quad (\text{I.6-31})$$

gdzie, oprócz znanych symboli: μ_0 — przenikalność magnetyczna próżni, V — objętość cząstki, N — czynnik odmagnesowania (dla kuli $N = 0,3$).

Zakłada się, że medium wypełniającym szczelinę jest powietrze.

Dla cząstek zbudowanych z materiałów o różnych własnościach magnetycznych mamy

dla silnych magnetyków ($\chi \gg 1$)

$$P = \mu_0 VH \text{ grad } H \quad (\text{I.6-32})$$

dla słabych magnetyków ($\chi \approx 0$)

$$P = \mu_0 \chi VH \text{ grad } H \quad (\text{I.6-33})$$

Zasada konstrukcji separatorów magnetycznych pracujących w sposób ciągły polega na różnym odchyleniu toru cząstki w polu magnetycznym, zależnie od jej własności magnetycznych. Ich konstrukcja jest zbliżona do indukcyjnych separatorów elektrostatycznych.

j. Informacje o literaturze uzupełniającej

Zasada rozdzielania mieszanin przez przesiewanie jest opisana w książce C. Orra „Particulate technology”, New York, McMillan 1966, a także w książce H. Błaśnińskiego i B. Młodzińskiego „Aparatura przemysłu chemicznego”, Warszawa, WNT 1983. Opis metod grawitacyjnych i wirówkowych można znaleźć w pracy J. Ciborowskiego „Inżynieria chemiczna. Inżynieria procesowa”, Warszawa, WNT 1973 i M. C. Lariana „Fundamentals of chemical engineering operation”, Englewood, Prentice Hall 1958. Zasady dynamicznej klasyfikacji zawieszin są podane w artykule S. Wrońskiego i A. Mroza — „Prace IChPW”, T. IX, 1980 z.3. Przegląd metod separacji i klasyfikacji elektrostatycznej opisano w obszernej monografii O. C. Ralstona „Electrostatic separation of mixed granular solids”, Amsterdam, Elsevier 1961 i w pracy J. Lutyńskiego „Elektrostatyczne odpylanie gazów”, Warszawa, WNT 1965. Separacja magnetyczna materiałów ziarnistych jest przedstawiona w pracach W. W. Karmazina „Magnitnaja riegienieracja i separacja priobogaszczeni rud i uglej”, Niedra, Moskwa 1968 i „Nowyje fiziceskije metody separacji minieralnowo syrja”, Moskwa, Nauka 1969. Obszerne informacje na temat flotacji mineralnej są zawarte w pracy A. M. Gaudina „Flotacja”, Katowice, Wyd. Śląsk 1963, a jej zastosowanie praktyczne w książce P. Rabone „Flotation plant practice”, London, Min. Publ. 1957 i J. J. Blikermana „Foams: Theory and industrial applications”, New York, Reinhold 1953.

7. Sedymentacja

a. Uwagi ogólne

Sedymentacją nazywamy rozdzielanie zawiesiny na czystą ciecz i ziarna fazy stałej na skutek opadania ziaren na nieporowatą powierzchnię zbiornika pod wpływem sił grawitacyjnych lub innego wymuszonego ruchu ziaren, np. siły odśrodkowej. Podkreślenie nieporowatości powierzchni, na której zbiera się osad ma istotne znaczenie, bowiem porowatość powoduje, że ciecz nie przepływa przez warstwę tworzonego osadu. Odróżnia to sedymentację od filtracji, o której będzie mowa dalej.

Do klasy procesów sedymentacyjnych należą:

a) zagęszczanie — uzyskiwanie zawiesiny o większej gęstości przez częściowe usunięcie z niej cieczy;

b) klarowanie — usuwanie z cieczy niewielkiej ilości ciał stałych, aby uczynić ją przezroczystą;

c) rozwarstwianie — rozdzielenie ciekłego, niejednorodnego układu na dwie lub więcej warstw różniących się jakością fazy rozproszonej w nich zawartej. Bardzo często celem sedymentacji jest uzyskanie czystej cieczy i zagęszczonej fazy stałej. Procesy te omówimy na przykładzie zagęszczania zawiesin pod wpływem opadania ziaren w polu grawitacyjnym.

b. Opadanie zakłócone

W poprzednich rozdziałach omawialiśmy ruch ziaren fazy rozproszonej w płynach, zakładając brak oddziaływań między sąsiednimi ziarnami. Zależności opisujące prędkość poruszania się cząstek w płynie były wyprowadzane przy założeniu, że ziarno porusza się w cieczy (lub gazie) nieograniczonej powierzchnią. W przypadku zawiesin, gdzie stężenie cząstek i ich upakowanie jest duże, takiego założenia nie można przyjąć. Własności zawiesiny w istotny sposób wpływają na charakter ruchu poszczególnych ziaren.

Rozróżniamy zawiesiny ziarniste, w których obserwuje się poszczególne ziarna, i zawiesiny kłaczkowate, charakterystyczne dla układów koloidalnych. W zawiesinach kłaczkowatych nie sedymentują poszczególne ziarna, ale całe agregaty mające różną strukturę przestrzenną. Ich prędkość opadania jest niewielka, dodatkowo zmniejszona przez efekt okluzji w takiej strukturze pęcherzyków gazowych. Osad utworzony w układach kłaczkowatych jest silnie rozpułchniony i zawiera znaczne ilości cieczy. Opadanie zakłócone będziemy omawiać na przykładzie układów ziarnistych (nieflokulacyjnych).

Do wyznaczenia wysokości aparatu sedymentacyjnego jest niezbędna znajomość prędkości opadania zawiesiny. Istnieją próby analitycznego określenia tej prędkości. Najczęściej jednak wyznacza się ją na podstawie doświadczalnej analizy sedymentacji okresowej. Omówimy obydwie te metody.

Prędkość ziaren sedymentującej mieszaniny względem cieczy można określić zależnością analogiczną do wzoru Stokesa z tym, że zamiast parametrów płynu ρ_c i μ_c należy użyć zastępczych parametrów zawiesiny ρ_z i μ_z . Przy takim

uproszczeniu ρ_z i μ_z zawierają w sobie wszystkie efekty związane z dużym upakowaniem cząstek, a więc zderzenia międzyziarnowe, wpływ efektów powierzchniowych na granicy faz cząstka-płyn i ich interferencja w przypadku małej odległości między cząstkami, efekty zmiany lokalnego ciśnienia przy przepływie płynu, wywołanego zbliżaniem się ziaren itp.

$$U = \frac{d^2(\rho_s - \rho_z)g}{18\mu_z} \quad (I.7-1)$$

Gęstość zawiesiny oblicza się addytywnie, biorąc udział objętości płynu i fazy stałej oraz gęstości obu faz. Jeżeli ε będzie oznaczać ułamek objętości zawiesiny zajętej przez ciecz, to

$$\rho_z = (1 - \varepsilon)\rho_s + \varepsilon\rho_c \quad (I.7-2)$$

Lepkość zawiesiny jest również funkcją ε :

$$\mu_z = \frac{\mu}{f(\varepsilon)} \quad (I.7-3)$$

Funkcję $f(\varepsilon)$ wyznaczano na podstawie badań empirycznych. Stosunkowo dobrą zgodność z doświadczeniem daje funkcja zaproponowana przez *Steinoura* postaci

$$f(\varepsilon) \cong 0,123 \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (I.7-4)$$

W przypadku opadania zawiesiny interesuje nas przede wszystkim ruch ziaren względem ścianek naczynia, a nie cieczy. Dla zawiesin o dużym stężeniu fazy stałej opadające ziarna powodują wypychanie cieczy do góry. Prędkości względne obu faz są tu znaczne. Prędkość względną wyznacza się z bilansu objętości wypieranego płynu i opadających ziaren. Z tego bilansu mamy

$$U_t = U\varepsilon \quad (I.7-5)$$

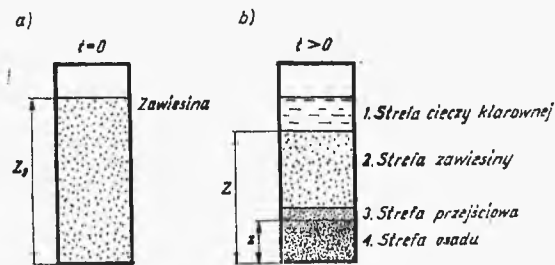
gdzie U_t — prędkość opadania zawiesiny względem ścianek naczynia. Uwzględniając (I.7-1), (I.7-2) i (I.7-3) w równaniu (I.7-5) otrzymamy

$$U_t = \frac{d^2(\rho_s - \rho_c)g\varepsilon^2}{18\mu_c} f(\varepsilon) = U_{st} \varepsilon^2 f(\varepsilon) \quad (I.7-6)$$

gdzie U_{st} — prędkość opadania swobodnego pojedynczego ziarna w płynie, w zakresie Stokesa.

Tak więc prędkość opadania pojedynczego ziarna oraz stężenie zawiesiny (którego miarą jest ε) wyznaczają nam prędkość sedimentacji.

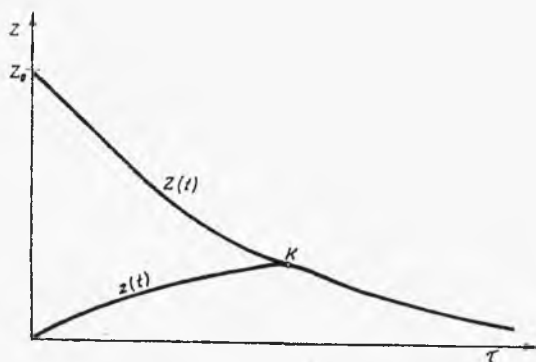
Przejdźmy do omówienia doświadczalnych metod analizy sedimentacji. W cylindrze, w chwili początkowej t_0 , mamy zawiesinę rozdrobioną fazy stałej w cieczy. Zawiesina wypełnia cylinder do wysokości Z_0 (rys. I.7-1a), a stężenie ziaren w całej objętości jest równomierne. Zakładamy, że ziarna fazy stałej mają taki sam rozmiar. Ziarna fazy stałej zaczynają opadać. Jeżeli zawiesina jest dostatecznie stężona, na osadzanie będzie wskazywać wyraźna granica między czystą cieczą, powstającą w górnej części zbiornika, a opadającą zawiesiną. W trakcie procesu granica przesuwa się w dół, a na dnie zbiornika zaczyna się tworzyć warstwa osadu. W dowolnej chwili t w omawianym układzie można



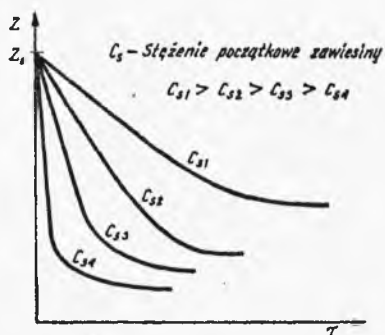
Rys. I.7-1. Opadanie zakłócone w periodycznej sedymentacji zawiesin: a) stan zawiesiny w chwili początkowej $t = 0$, b) stan w chwili $t > 0$

wyróżnić cztery charakterystyczne strefy, różniące się między sobą stężeniem fazy stałej: 1) strefę czystej, klarownej cieczy, 2) strefę zawiesiny, 3) strefę przejściową, 4) strefę osadu. Zaznaczono je na rys. I.7-1b.

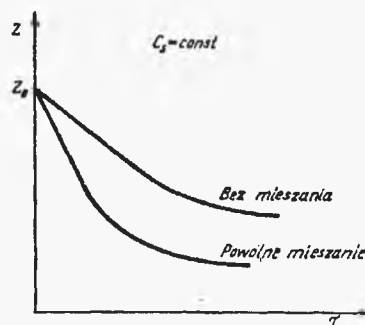
Nie licząc pierwszego, krótkiego okresu opadania przyspieszonego, granica między strefą cieczy klarownej i zawiesiny przesuwa się ze stałą prędkością. Zjawisko to można obserwować również w przypadku zawiesin o różnych rozmiarach ziaren. Wskutek wzajemnego oddziaływania w takiej mieszaninie mniejsze ziarna są przyspieszane, a większe spowalniane. Stała prędkość przesuwania się granicy między strefą cieczy klarownej i zawiesiny będzie się utrzymywać do momentu dużego zagęszczenia cząstek fazy stałej, kiedy to zaczyna znikać strefa zawiesiny, przechodząc w strefę przejściową. Prędkość opadania zaczyna się tu zmniejszać. Trwa to do momentu utworzenia warstwy osadu, którego grubość zaczyna zmniejszać się w czasie pod wpływem zgniatania. Omówione wyżej etapy sedymentacji przedstawiono na rys. I.7-2. Punkt *K* na tym rysunku oznacza moment utworzenia osadu i początek procesu zgniatania osadu. W przypadku sztywnych cząstek osadu zmniejsza się również wysokość osadu, co powodowane jest przez lepsze upakowanie ziaren i tworzenie osadu bardziej zwartej. Jest to proces bardzo powolny. Na prędkość opadania zawiesiny ma również wpływ stężenie początkowe. Na rys. I.7-3 pokazano wpływ początkowego stężenia zawiesiny na prędkość jej opadania. Widać wyraźnie zmniejszanie się prędkości sedymentacji ze wzrostem początkowego stężenia zawiesiny. W przypadku zawiesin kłaczkowatych, spotykanych w procesach biochemicznych,



Rys. I.7-2. Zmiana wysokości warstw zawiesiny i osadu podczas sedymentacji periodycznej



Rys. I.7-3. Wpływ stężenia początkowego zawiesiny na zmianę wysokości warstwy sedymentującej w czasie



Rys. I.7-4. Wpływ powolnego mieszania na zmianę wysokości warstwy sedymentującej w czasie dla osadów kłaczkowatych

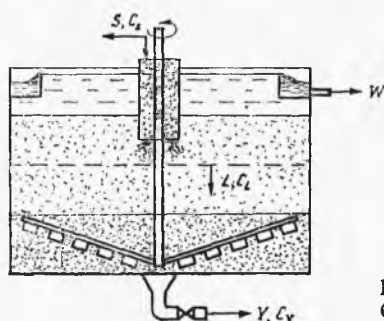
poprawę prędkości osadzania zawiesiny uzyskuje się podczas powolnego mieszania zawiesiny. Pod wpływem mieszadła następuje rozbijanie aglomeratów i uwalnianie przyczepionych do nich małych pęcherzyków gazu.

Na rysunku I.7-4 przedstawiono wpływ powolnego mieszania na zmiany wysokości warstwy sedymentującej dla osadów kłaczkowatych powstających w zakładach papierniczych. Prędkość obwodowa krańca mieszadła grabkowego wynosiła 10^{-3} m/s.

c. Osadniki ciągłe

Osadniki przemysłowe pracują w sposób ciągły, wymagają więc zasilania surowką i odbioru klarowanej cieczy oraz zagęszczonego osadu. Główna różnica między sedymentacją ciągłą i okresową polega na tym, że w układzie ciągłym trudno wyróżnić strefę zawiesiny (2), której stężenie byłoby równe stężeniu surowki. Zbliżone warunki (stężenia) panują na wylocie z rury zasilającej przy założeniu, że granica strefy przejściowej znajduje się poniżej końca rury wlotowej dla surowki.

Na rysunku I.7-5 pokazano typowy osadnik ciągły. Zasadniczą jego część stanowi zbiornik cylindryczny. W górnej części zbiornika znajduje się koryto przelewowe klarowanej cieczy, w dnie umieszczony jest przewód odprowadzający zagęszczony szlam. Ponadto osadnik zaopatrzony jest w rurę doprowadzającą surowkę i zgarniacz umożliwiający przesuwanie powstałego osadu do wylotu



Rys. I.7-5. Osadnik pracujący w sposób ciągły

w dnie zbiornika. W osadnikach ciągłych wyróżnić można trzy podstawowe strefy: klarowania cieczy, sedymentacji i kompresji osadu.

Podstawowymi parametrami, które niezbędnie trzeba znać do opracowania konstrukcji osadnika są jego powierzchnia i głębokość. Zgodnie z *analizą Coe i Clevengera*, powierzchnia czynna osadnika jest wyznaczana w oparciu o proces zachodzący w strefie sedymentacji, ponieważ zjawiska w strefie zagęszczonej (kompresji) są określone pracą zgarniacza i mogą być sterowane. Strefa sedymentacji osadnika ciągłego odpowiada strefom (2) i (3) sedymentacji okresowej. Stężenie ziaren w strefie przejściowej wzrasta od stężenia odpowiadającego strefie sedymentacji do stężenia w górnej warstwie strefy osadu. Tak więc powierzchnia osadnika powinna być wystarczająco duża dla zapewnienia układowi pojemności niezbędnej do przebiegu właściwej sedymentacji na wszystkich poziomach stężenia cząstek fazy stałej. Wymagana powierzchnia powinna być obliczona dla różnych stężeń i odpowiednich dla nich prędkości opadania. Do konstrukcji osadnika stosuje się największą wartość obliczonej powierzchni. Obliczenia prowadzi się korzystając z bilansu materiałowego cieczy i fazy stałej na różnych poziomach osadnika. Jeżeli S będzie oznaczać natężenie objętościowe surowki podawanej do osadnika, m^3/s , L — natężenie przepływu w dowolnym przekroju strefy sedymentacji, m^3/s , W — natężenie przepływu cieczy opuszczającej osadnik, Y — natężenie przepływu fazy zagęszczonej, a C — stężenie objętościowe fazy stałej, m^3/m^3 , to całkowity przepływ fazy stałej na poszczególnych poziomach osadnika będzie następujący

$$SC_s = LC_1 = YC_Y \quad (I.7-7)$$

Bilans cieczy dla dowolnych przekrojów między dnem osadnika a strefą sedymentacji ma postać

$$L(1-C_1) - Y(1-C_Y) = W \quad (I.7-8)$$

Wykorzystując (I.7-7) w (I.7-8) otrzymamy

$$SC_s \left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_Y} \right) = W \quad (I.7-9)$$

Dzieląc obydwie strony równania (I.7-9) przez powierzchnię przekroju osadnika F otrzymamy:

$$\frac{SC_s}{F} \left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_Y} \right) = \frac{W}{F} = u \quad (I.7-10)$$

Z ostatniego równania mamy powierzchnię osadnika F :

$$F = \frac{SC_s}{u} \left(\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_Y} \right) \quad (I.7-11)$$

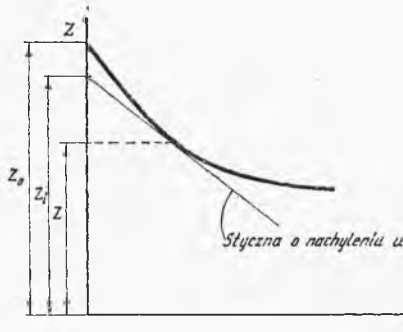
Z wyrażenia (I.7-11) widać, że F będzie zależna od prędkości liniowej cieczy u wypieranej do góry pod wpływem opadających cząstek. Wyznaczamy ją na podstawie krzywej $Z(t)$, podającej zależność położenia granicy strefy klarownej i sedymentacji od czasu w procesie doświadczalnej sedymentacji periodycznej osadu, którego sedymentację przeprowadza się w obliczonym osadniku ciągłym. Nachylenie stycznej do krzywej $Z(t)$ dla dowolnego poziomu

Z wyznaczy nam lokalną wartość u (rys. I.7-6). Odpowiadające tej wartości u stężenie C_1 oblicza się z bilansu fazy stałej

$$Z_1 C_1 = Z_0 C_s \quad (\text{I.7-12})$$

Geometryczne definicje Z_1 i Z_0 są przedstawione na rys. I.7-6. Tak obliczona wartość u (i C_1) umożliwi obliczenie przekroju osadnika F .

Na głębokość osadnika składają się długości strefy klarowania, sedimentacji i zagęszczania. Długość dwóch pierwszych stref określa się na podstawie badań doświadczalnych. Długość strefy klarowania jest wyznaczana również przez głębokość zanurzenia rury doprowadzającej surówkę poniżej powierzchni cieczy. Wartość tę przyjmuje się arbitralnie, zostawiając pewien zapas bezpieczeństwa,



Rys. I.7-6.

Wyznaczanie parametru u w równaniu (I.7-10)

aby ewentualne zakłócenia w przepływie cieczy nie spowodowały zaburzeń zawiesiny i „ucieczki” cząstek zawiesiny do strefy klarowania. Najwięcej kłopotu sprawia obliczanie długości strefy zagęszczania. Wyznacza się ją na podstawie charakteru krzywej $Z(t)$ (rys. I.7-2) pomiędzy punktem krytycznym K i punktem określającym dany stopień zagęszczenia C_y . Jeżeli przez X oznaczymy ułamek objętości cieczy zawartej w strefie zagęszczonej (kompresji), to zmiany X w czasie opisać można równaniem

$$-\frac{dX}{d\tau} = k(X - X_\infty) \quad (\text{I.7-13})$$

gdzie: k — stała charakterystyczna dla danego osadu, X_∞ — ułamek cieczy w osadzie maksymalnie zagęszczonym.

W chwili początkowej

$$X = X_k \text{ (punkt krytyczny)} \quad (\text{I.7-14})$$

Rozwiązanie zagadnienia daje

$$\ln \frac{X - X_\infty}{X_k - X_\infty} = -k\tau \quad (\text{I.7-15})$$

Podstawiając w równaniu (I.7-15) $X = X_y$ (zawartość wody w osadzie opuszczającym osadnik) obliczymy czas zagęszczania (zatrzymania w tej części osadnika). Znajomość tego czasu umożliwi nam obliczenie całkowitej objętości tej strefy, na którą będą się składać: objętość fazy stałej, objętość cieczy w osadzie (dla X_∞) i średnia objętość cieczy wyzwolona w czasie zagęszczania. Mając

objętość i powierzchnię osadnika, oblicza się długość strefy zagęszczania. Przedstawione tu metody obliczania osadników mają charakter przybliżony. Proces jest złożony, trudny do opisu analitycznego, za każdym razem wymaga dodatkowych badań doświadczalnych w skali laboratoryjnej. Dokładność przedstawionej metody jest jednak wystarczająca dla obliczeń projektowych.

d. Informacje o literaturze uzupełniającej

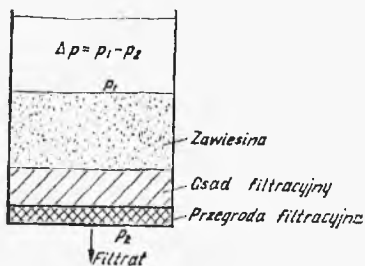
Procesowi sedymentacji nie poświęcono osobnych monografii. Opis procesu można znaleźć w większości podręczników, w których opisuje się procesy dynamiczne, np.: J. Ciborowski „Inżynieria chemiczna. Inżynieria procesowa”, Warszawa, WNT 1973, M. G. Larian „Fundamentals of chemical engineering operation”, Englewood, Prentice Hall 1958, G. G. Brown „Operacje jednostkowe”, Warszawa, PWT 1960. Sedymentacji w hydrocyklonach dotyczy fragment monografii D. Bradleya „The hydrocyclone”, Oxford, Pergamon Press 1965.

8. Filtracja

a. Uwagi ogólne

Filtracja jest to proces rozdzielania zawiesiny fazy stałej w płynie (zwykle cieczy) za pomocą przegród porowatych zatrzymujących fazę rozproszoną i przepuszczających fazę ciągłą. Na rys. I.8-1 schematycznie przedstawiono przebieg procesu filtracji z zaznaczeniem poszczególnych strumieni i czynników filtracyjnych. Aparaty, w których przeprowadza się filtrację nazywamy filtrami. W pierwszej chwili procesu cząstki fazy stałej osiadają na przegrodzie, a w dalszej kolejności zatrzymują się na już osadzonej warstwie fazy stałej, tworząc porowatą strukturę osadu filtracyjnego. Siłą napędową procesu jest różnica ciśnień w rozdzielanej zawieszynie i za przegrodą filtracyjną. Ten spadek ciśnienia jest wykorzystany na pokonanie oporu hydraulicznego przepływu cieczy przez osad filtracyjny oraz przegrodę filtracyjną. Niezbędna różnica ciśnień jest wytwarzana przez ciśnienie hydrostatyczne słupa cieczy nad przegrodą (filtracja grawitacyjna), przez zastosowanie podciśnienia po stronie filtratu (filtracja próżniowa), przez użycie pompy tłoczącej zawieszynę lub sprężonego powietrza (filtracja ciśnieniowa) bądź też zastosowanie siły odśrodkowej (filtracja wirówkowa).

Proces filtracji zawiesin, w zależności od rozmiarów i stężenia cząstek fazy stałej oraz rozmiarów porów przegrody filtracyjnej, może przebiegać według



Rys. I.8-1.

Schemat prostego układu filtracyjnego

różnych mechanizmów. Jeśli rozmiary cząstek zawiesiny przekraczają rozmiary porów przegrody, to cząstki fazy stałej nie przenikają w głąb przegrody, a tworzą osad, którego grubość wzrasta w miarę wzrostu ilości przefiltrowanej zawiesiny. W przypadku, gdy rozmiary cząstek są mniejsze od rozmiarów porów, cząstki przenikają do wnętrza przegrody, zatrzymując się w sposób mechaniczny lub wskutek różnych oddziaływań między cząstką, płynem i materiałem przegrody. Część cząstek przechodzi przez przegrodę wraz z filtrem. Po odpowiednio długim czasie, rozmiary porów zmniejszają się, skuteczność filtracji rośnie. Powstają dogodne warunki dla tworzenia się osadu filtracyjnego. Duże znaczenie ma w tym przypadku stężenie cząstek fazy stałej w zawieszynie. Omówiony wyżej mechanizm filtracji nosi nazwę filtracji z tworzeniem osadu.

W przypadku niewielkich stężeń cząstek fazy stałej w zawieszynie i rozmiarach mniejszych niż średnica porów, cząstki osadzają się tylko w głębi porowatej przegrody filtracyjnej, zmieniając w trakcie procesu strukturę przegrody. Nie dochodzi tu do tworzenia się osadu filtracyjnego. Tego typu filtrację nazywamy filtracją wgłębną; zachodzi ona przy stężeniach objętościowych zawiesiny poniżej 0,1%. Osobnym typem filtracji, w którym również nie dochodzi do tworzenia się osadu filtracyjnego jest filtracja dynamiczna.

b. Filtracja z tworzeniem osadów ściśliwych i nieściśliwych

Analiza procesu filtracji sprowadza się przede wszystkim do analizy przepływu płynów przez struktury porowate. W rozdziale I.3 omówiono podstawowe zależności między spadkiem ciśnienia podczas przepływu a parametrami warstwy filtracyjnej oraz własnościami płynu. Można założyć, że w warunkach filtracji zawiesin ciekłych przepływ filtratu przez pory przegrody i osadu filtracyjnego ma charakter laminarny. Tak więc, zgodnie z równaniem Poiseuille'a, szybkość filtracji jest wprost proporcjonalna do spadku ciśnienia Δp , będącego siłą napędową procesu.

Jeżeli przez F oznaczmy powierzchnię filtracji, V — objętość uzyskanego przesączu w czasie τ , to szybkość filtracji określimy ze wzoru

$$U = \frac{dV}{F d\tau} = \frac{\Delta p}{\mu (R_0 + R_f)} \quad (I.8-1)$$

gdzie: μ — lepkość przesączu, R_0 — opór osadu filtracyjnego, R_f — opór przegrody filtracyjnej.

Opór osadu R_0 jest to opór, jaki stawia przepływającemu filtratowi utworzona warstwa porowatej fazy stałej zatrzymanej na przegrodzie. Liczony jest on na jednostkę powierzchni przy założeniu, że lepkość filtratu nie zmienia się w czasie procesu. W miarę wzrostu ilości uzyskanego przesączu wzrasta grubość osadu filtracyjnego, a więc wzrasta również opór filtracji R_0 . Aby znaleźć zależność między objętością uzyskanego filtratu V i czasem trwania τ , czyli aby scałkować równanie I.8-1, należy znaleźć zależność R_0 od objętości filtratu V .

Zakładając, że jednostka objętości uzyskanego filtratu pozostawia w trakcie procesu taką samą grubość osadu — tzn. zakładając stały skład granulometryczny

awiesiny — opór R_0 możemy przedstawić w postaci

$$R_0 = r \frac{xV}{F} \quad (\text{I.8-2})$$

gdzie: x — objętość osadu powstającego z jednostki objętości filtratu, r — opór właściwy osadu.

Opór właściwy r zależy od struktury powstającego osadu, rozmiaru cząstek zawiesiny i efektu deformacji ziaren pod wpływem stosowanego ciśnienia filtracji.

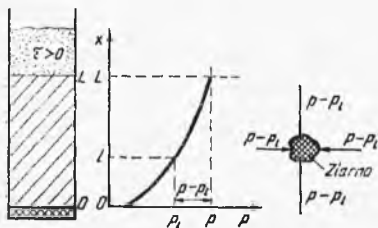
Opór przegrody R_i określa się z pomiarów doświadczalnych filtracji. Dla scałkowania równania (I.8-1) założymy, że ma on wartość stałą. Podstawiając równanie (I.8-2) do (I.8-1), po uporządkowaniu zmiennych, otrzymamy

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{F^2 \Delta p}{\mu (rxV + FR_i)} \quad (\text{I.8-3})$$

Równanie (I.8-3) będziemy mogli scałkować, gdy znajdziemy zależność pomiędzy oporem właściwym r i spadkiem ciśnienia Δp . Jak już wspomnieliśmy, między obydwoma wielkościami istnieje ścisły związek. Zajmijmy się bliżej analizą tego zjawiska. Jeżeli struktura osadu filtracyjnego w trakcie procesu pozostaje nie zmieniona, mówimy że osad jest nieściśliwy. Ma on stałą gęstość i porowatość. Takie osady tworzą się z zawiesin węgla, piasku i innych nieorganicznych materiałów. Jeżeli struktura osadu zmienia się podczas procesu i osad staje się bardziej zbity, przez co zmienia się jego porowatość, mówimy że tworzy się osad ściśliwy.

c. Filtracja pod stałym ciśnieniem

Rozważmy tworzenie się osadu filtracyjnego podczas filtracji zawiesiny pod stałym ciśnieniem. W dowolnej chwili τ grubość osadu wyniesie L . Ciśnienie w cieczy przy powierzchni osadu będzie równe p podobnie jak ciśnienie w głębi dopływającej surówki, zakładając niewielką wartość ciśnienia hydrostatycznego w porównaniu z ciśnieniem wymuszającym proces (rys. I.8-2). Wskutek oporów przepływu przez porowatą strukturę osadu filtracyjnego, ciśnienie filtratu będzie spadać w miarę przesuwania się w kierunku wypływu filtratu. W dowolnej odległości L od powierzchni osadu ciśnienie w płynie będzie równe p_i . W tym przekroju cząstki osadu ulegają zgnieceniu pod wpływem naprężeń ściskających równych $(p-p_i)$. Cząstki znajdujące się w pobliżu przegrody filtracyjnej podlegają największym naprężeniom ściskającym. Pod wpływem tych naprężeń mogą



Rys. I.8-2.
Rozkład ciśnienia cieczy wzdłuż warstwy osadu filtracyjnego

następować zmiany kształtu i pękanie cząstek bądź zbijanie osadu. W przypadku osadów nieściśliwych, cząstki przenoszą naprężenia na konstrukcję zewnętrzną filtra, a same się nie odkształcają. Struktura osadu i jego własności dla przepływu filtratu pozostają niezmiennie. W takim przypadku równanie (I.8-3) można scałkować, zakładając stałość oporu właściwego r w trakcie przyrostu osadu (wzrostu V).

Założmy, że filtrację prowadzimy pod stałym ciśnieniem Δp . Natężenie przepływu filtratu w miarę przyrostu warstwy osadu będzie spadać. Całkując równanie (I.8-3) od momentu $\tau = 0$ do wybranej chwili τ , kiedy to objętości filtratu były równe odpowiednio 0 i V , otrzymamy zależność między objętością otrzymanego filtratu i czasem w postaci

$$\frac{\tau}{V} = \frac{r\mu x V}{2F^2 \Delta p} + \frac{\mu R_t}{F \Delta p} \quad (\text{I.8-4})$$

Często wymagane jest prowadzenie filtracji ze stałą, zadaną szybkością $(dV/d\tau) = \text{const.}$ W takim przypadku musi zmieniać się ciśnienie, pod jakim należy prowadzić proces. Zależność między wymaganym ciśnieniem a objętością V (lub czasem τ) podają kolejne równania

$$\Delta p = \left[\frac{r\mu x}{F^2} \left(\frac{dV}{d\tau} \right) \right] V + \frac{\mu R_t}{F} \left(\frac{dV}{d\tau} \right) \quad (\text{I.8-5})$$

lub

$$\Delta p = \left[\frac{r\mu x}{F^2} \left(\frac{dV}{d\tau} \right)^2 \right] \tau + \frac{\mu R_t}{F} \left(\frac{dV}{d\tau} \right) \quad (\text{I.8-6})$$

Jeżeli osad jest ściśliwy, jak już to zaznaczyliśmy, zmieniają się w czasie procesu jego właściwości. Ziarna ulegają zgniataniu, zmniejsza się wolna przestrzeń dla przepływu cieczy, rośnie opór przepływu filtratu. Zmienia się więc opór właściwy r wraz ze zmianą ciśnienia Δp . Należy to uwzględnić w równaniu (I.8-3). Przepuszczalność osadu będzie zależeć od naprężeń wewnątrz ziaren oraz plastyczności materiału, z którego zbudowane jest ziarno. Ostatecznie opór właściwy r możemy wyrazić następująco:

$$r = a (\Delta p)^s \quad (\text{I.8-7})$$

gdzie: a – stały parametr charakteryzujący opór właściwy osadu pod wpływem jednostkowego naprężenia ($\Delta p = 1$), s – parametr charakteryzujący ściśliwość osadu pod wpływem naprężeń normalnych. $s \geq 0$; dla $s = 0$ mamy do czynienia z materiałem nieodkształcalnym (nieściśliwym).

Uwzględniając wyrażenie (I.8-7) w (I.8-4) po scałkowaniu mamy

$$\frac{\tau}{V} = \frac{a\mu x V}{2F^2 (\Delta p)^{1-s}} + \frac{\mu R_t}{F \Delta p} \quad (\text{I.8-8})$$

Wprowadzając tzw. stałe filtracyjne K i C definiowane jako

$$K = \frac{2 (\Delta p)^{1-s} F^2}{a x \mu} \quad (\text{I.8-9})$$

$$C = \frac{R_t F}{a x (\Delta p)^s} \quad (\text{I.8-10})$$

równanie (I.8-8) można będzie zapisać w postaci

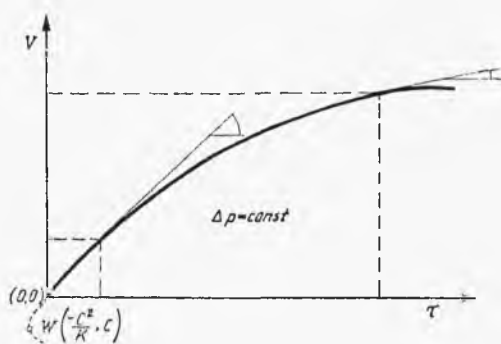
$$V^2 + 2CV = K \quad (\text{I.8-11})$$

Równanie (I.8-11) podaje zależność pomiędzy objętością uzyskiwanego przesączu V i czasem filtracji pod stałym ciśnieniem. W układzie współrzędnych (V, τ) jest to parabola o wierzchołku w punkcie $(-C^2/K, C)$, który otrzymamy po sprowadzeniu równania (I.8-11) do postaci kanonicznej. Nachylenie stycznej do paraboli w punkcie określonym przez ilość uzyskanego przesączu V (lub czas operacji τ) jest miarą szybkości procesu w danej chwili (rys. I.8-3). Postać kanoniczna równania (I.8-11) daje nam interpretację fizyczną stałej C , gdyż

$$(V + V_0)^2 = K(\tau + \tau_0) \quad (\text{I.8-12})$$

$$V_0 \equiv C, \quad \tau_0 = \frac{C^2}{K}$$

Stała C będzie to objętość przesączu, z której utworzona zostanie warstwa osadu filtracyjnego o takiej grubości, że jej opór hydrauliczny będzie równy oporowi przegrody. τ_0 jest czasem tworzenia takiej warstwy osadu.



Rys. I.8-3.
Filtracja pod stałym ciśnieniem; zależność ilości otrzymanego filtratu od czasu operacji

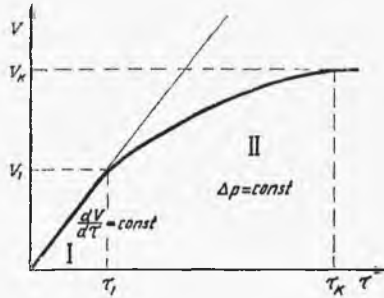
Z zależności (I.8-9) i (I.8-10) można dodatkowo określić wpływ poszczególnych parametrów na szybkość filtracji pod stałym ciśnieniem. Podczas filtracji ze stałą szybkością dla osadów ściśliwych ciśnienie procesu będzie zmieniać się w dość złożony sposób w funkcji czasu (lub objętości przesączu). Wynika to z tego, że opór właściwy osadu zmienia się proporcjonalnie do wzrostu ciśnienia do potęgi s . Podaje to zależność

$$\Delta p = \frac{aux(\Delta p)^s}{F^2} \left(\frac{V}{\tau}\right)^2 \tau + \frac{R_1 \mu}{F} \left(\frac{V}{\tau}\right) \quad (\text{I.8-13})$$

Podczas filtracji pod stałym ciśnieniem na początku procesu szybkości filtracji są duże. Może to powodować powstawanie nieklarownego przesączu lub szybkie zatykanie się porów przegrody i powstającej warstwy osadu. Są to zjawiska niekorzystne dla procesu. Aby tego uniknąć, na początku prowadzi się proces ze stałą, umiarkowaną szybkością, a po uzyskaniu osadu o odpowiedniej grubości, utrzymuje się stałe ciśnienie procesu.

d. Filtracja dwustopniowa

Przebieg filtracji dwustopniowej przedstawiono na rys. I.8-4. Od chwili początkowej ($\tau = 0$) do momentu zakończenia filtracji ze stałą szybkością ($\tau = \tau_1$) uzyskuje się przesącz w ilości $V = V_1$. Szybkość filtracji w tym etapie jest równa (V_1/τ_1). Od chwili $\tau = \tau_1$ zaczyna się filtracja pod stałym ciśnieniem Δp . Ponieważ nie rozpoczynamy procesu z punktu zerowego (brak osadu filtracyjnego), ale wtedy kiedy istnieje już warstwa osadu filtracyjnego stwarzająca określony opór hydrauliczny, nie możemy już stosować równania (I.8-11). Połączenie



Rys. I.8-4.
Filtracja dwustopniowa

obydwu etapów w punkcie (V_1, τ_1) odbywa się na zasadzie równości szybkości filtracji w tym punkcie. Przez zróżniczkowanie równania (I.8-11) otrzymamy zależność na szybkość filtracji pod stałym ciśnieniem od ilości uzyskanego przesączu V

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{K}{2(V+C)} \quad (\text{I.8-14})$$

W punkcie (V_1, τ_1) musi zachodzić zgodność szybkości, czyli

$$\frac{V_1}{\tau_1} = \frac{K}{2(V_1+C)} \quad (\text{I.8-15})$$

Prosta opisująca filtrację ze stałą szybkością jest w tym punkcie styczna do krzywej opisującej filtrację pod stałym ciśnieniem. Równanie tej ostatniej otrzymujemy przez scałkowanie równania (I.8-14) od punktu (V_1, τ_1) do dowolnego punktu $(V(\tau), \tau)$.

$$\int_{V_1}^V (V+C) dV = \frac{K}{2} \int_{\tau_1}^{\tau} d\tau \quad (\text{I.8-16})$$

Równanie drugiego okresu filtracji będzie miało postać

$$V^2 + 2CV - (V_1^2 + 2CV_1) = K(\tau - \tau_1) \quad (\text{I.8-17})$$

W wybranym momencie (V_k, τ_k) kończymy proces. Na przegrodzie zebrała się warstwa osadu o określonej grubości.

Następnym etapem filtracji jest przemywanie osadu w celu wypłukania z porów warstwy osadu resztek filtratu. Przemywanie osadu, z punktu widzenia mechanizmu zjawiska, jest procesem bardziej złożonym od filtracji. Mechanizm przemywania zależy od sposobu wiązania cieczy z ziarnami osadu. Filtrat może

zalegać w porach w postaci cieczy swobodnej lub być związany siłami adhezji z powierzchnią ziaren bądź zalegać w głębi ziarna osadu. Dla większości osadów wszystkie trzy sposoby związania cieczy odgrywają znaczącą rolę. Ze względu na sposób usuwania filtratu, przemywanie dzielimy na filtracyjne (wypierające) i repulsacyjne. W pierwszym przypadku osad przemywany jest cieczą przemywającą bezpośrednio na filtrze, a w drugim osad po zdjęciu z filtra przenosi się do osobnego zbiornika z mieszadłem, gdzie po dodaniu cieczy przemywającej zostaje wytworzona pulpa, którą następnie się suszy. Zajmiemy się bliżej pierwszym sposobem przemywania osadów filtracyjnych.

Najprostszy model przemywania filtracyjnego oparty jest na założeniu, że osad jest nieściśliwy. Struktura osadu w czasie przemywania nie zmienia się, a cała odmywana ciecz znajduje się między cząstkami osadu i przestrzeń międzyziarnowa stanowi równomierną, z punktu widzenia hydrodynamicznego, siatkę. W takim przypadku przemywanie polega na wypieraniu filtratu przez ciecz przemywającą i przebiega według mechanizmu idealnego wypierania. Związek między ilością cieczy przemywającej V_m i czasem przemywania znajdujemy z podstawowego równania filtracji (I.8-1) lub (I.8-3) przy założeniu, że opór przepływu przez cały czas przemywania jest stały, jako że osad nie zmienia swojej grubości

$$U = \frac{V_m}{\tau_m} = \frac{\Delta p F}{\bar{\mu} (R_p + R_t)} \quad (\text{I.8-18})$$

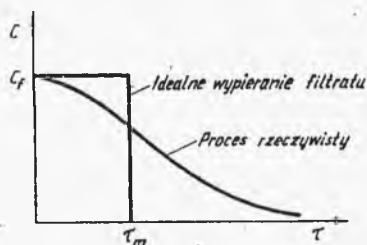
gdzie $\bar{\mu}$ – średnia arytmetyczna lepkości filtratu i cieczy przemywającej.

Dobór cieczy myjącej zależy od rodzaju filtratu. Jeżeli np. filtrem są roztwory wodne, najczęściej cieczą przemywającą jest woda. Objętość użytej cieczy myjącej równa jest objętości przestrzeni międzyziarnowej. Jeżeli średnia porowatość osadu wynosi ε , jego grubość h , to

$$V_m = \varepsilon h F \quad (\text{I.8-19})$$

Mając V_m z równania (I.8-18) możemy wyznaczyć czas przemywania wypierającego τ_m . Zależność składu c wmywanego filtratu od czasu podaje rys. I.8-5. W rzeczywistym procesie tylko część cieczy (filtratu) jest usuwana z osadu poprzez wypieranie. Czas τ_m tego etapu jest znacznie krótszy od czasu przemywania w drugim etapie, kiedy o procesie decyduje dyfuzja filtratu z głębi porów. Stężenie filtratu w trakcie tego etapu ulega ciągłemu zmniejszaniu.

Analiza przemywania „dyfuzyjnego” opiera się na założeniu stałości następujących parametrów: spadku ciśnienia cieczy przemywającej, grubości warstwy osadu, struktury osadu co w sumie zapewnia stałą szybkość przemywa-



Rys. I.8-5.
Przemywanie osadu filtracyjnego; zmiana składu filtratu w czasie

nia. Zakłada się również, że stężenie roztworu wymywanego c jest proporcjonalne do średniej zawartości filtratu wypełniającej przestrzeń swobodną w warstwie osadu y ; $c = ky$. Uwzględniając podane tu zależności stężenie cieczy c , określa się z równania

$$c = - \frac{\varepsilon F h \, dy}{dV_m} \quad (\text{I.8-20})$$

Znak „-” w wyrażeniu (I.8-20) wynika stąd, że (dy/dV_m) jest ujemne. Szybkość przemycania związana jest z szybkością filtracji U zależnością

$$\frac{dV_m}{d\tau} = UF \quad (\text{I.8-21})$$

lub ogólniej, uwzględniając zmianę lepkości cieczy przemycającej w stosunku do lepkości filtratu

$$\left(\frac{dV_m}{d\tau} \right) = UF \frac{\mu}{\mu_m} = U'F \quad (\text{I.8-22})$$

gdzie: μ — lepkość filtratu, μ_m — lepkość cieczy przemycającej. Łącząc (I.8-20) i (I.8-22), otrzymamy po przekształceniu

$$\frac{dc}{c} = - \frac{kU'}{\varepsilon h} d\tau \quad (\text{I.8-23})$$

Całkując to równanie przy warunku początkowym $\tau = 0$, $c = c_f$, mamy

$$c = c_f \exp\left(- \frac{kU'\tau}{\varepsilon h}\right) \quad (\text{I.8-24})$$

gdzie c_f — oznacza stężenie filtratu w porach osadu po zakończeniu filtracji. Czas przemycania $\tau = \tau_m$ będzie zależał od wymaganego stężenia wymywanej cieczy c . Określmy go z równania I.8-24.

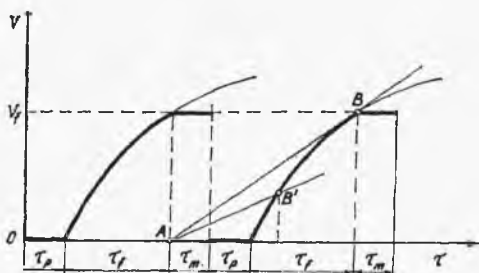
Jak widać z przedstawionego materiału, filtracja z tworzeniem osadu z natury ma charakter periodyczny. Czas martwy dla uzyskiwanego filtratu obejmuje dwa okresy. Pierwszy, to początkowy okres przygotowania filtra τ_p , na który składa się czas czyszczenia przegrody, usuwania osadu i przygotowania nowej przegrody filtracyjnej. Drugi okres martwy to czas przemycania osadu τ_m na końcu procesu filtracji. Czas τ_p ma wartość stałą i można przyjąć, że nie zależy od czasu filtracji. Czas τ_m jest ściśle związany z czasem filtracji τ_f . Przy wzroście τ_f otrzymujemy więcej filtratu, ale rośnie również grubość osadu, co wymaga dłuższego czasu przemycania.

Na rysunku I.8-6 przedstawiono dla przykładu dwa kolejne cykle filtracyjne. W czasie $(\tau_p + \tau_f + \tau_m)$ uzyskuje się objętość filtratu o stężeniu c_f w ilości V_f .

Wydajność średnia z cyklu pracy filtra wyniesie

$$\eta = \frac{V_f}{\tau_p + \tau_f + \tau_m} \quad (\text{I.8-25})$$

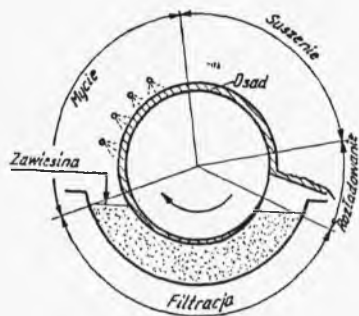
Problem optymalizacyjny w tym przypadku polega na dobraniu takiego czasu τ_f , a tym samym pośrednio czasu τ_m , aby wydajność osiągnęła wartość maksymalną. Problem ten można rozwiązać analitycznie, traktując jako zmienną niezależną czas τ_f . Należy dodatkowo znać postać analityczną $V_f(\tau)$ i związek



Rys. I.8-6.
Interpretacja geometryczna wydajności
cyklu filtracyjnego

między τ_f i τ_m . W konsekwencji należy znaleźć ekstremum funkcji $\eta(\tau_f)$. Prościej można to zrobić geometrycznie (rys. I.8-6). Z punktu A wyprowadzamy promień do przecięcia z krzywą $V(\tau_f)$. Rzut odcinka AB na oś τ oznacza średnią wydajność. Widać, że maksymalną wartość η otrzymamy, w przypadku gdy promień wychodzący z punktu A będzie styczny do krzywej $V(\tau)$. Czas τ_f będzie optymalnym czasem filtracji.

Proces filtracji można doprowadzić do operacji ciągłej czy kwazyciągłej. W przypadku pras filtracyjnych czyni się to w ten sposób, że przez połączenie kilku aparatów w cykl przemienny w danej chwili w którymś z nich będziemy otrzymywać wymagany produkt. Innym rozwiązaniem jest zastosowanie filtra obrotowego. Jest to aparat pracujący przy podciśnieniu wytwarzanym w komorze odbioru przesącza. Poszczególne fazy pracy takiego filtra przedstawia schematycznie rys. I.8-7.



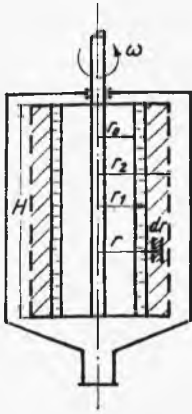
Rys. I.8-7.
Filtr obrotowy

Jak już wspominaliśmy na początku tego rozdziału, jedną z metod prowadzenia filtracji z tworzeniem osadu jest filtracja w wirówkach. Aparat składa się z obudowy i wirującego perforowanego bębna wyłożonego przegrodą filtracyjną. Aparat wypełnia się zawiesziną i wprawia w ruch obrotowy. W stanie ustalonym otrzymuje się rozłożoną równomiernie na ściankach zawieszinę. Ciśnienie wytworzone w płynie pod wpływem siły bezwładności jest siłą napędową procesu filtracji wirówkowej.

Rozpatrzmy pierścieniowy wycinek płynu o grubości dr w odległości r od osi wirówki (rys. I.8-8). Siła odśrodkowa działająca na ten wycinek, przy założeniu prędkości kątowej wirówki równej ω , wyniesie

$$dP = 2\pi r H \rho \omega^2 r dr \quad (\text{I.8-26})$$

gdzie H — wysokość wirówki ($2\pi r \varepsilon \cdot H \rho dr \equiv m$ — masa płynu). Spadek ciśnie-



Rys. I.8-8.
Wirówka filtracyjna

nia wytworzony pod wpływem różniczkowej siły jest równy

$$dp = \frac{dP}{F} = \frac{dP}{2\pi r H} = \omega^2 \cdot \varepsilon \cdot \rho r \, dr \quad (\text{I.8-27})$$

Jeśli wewnętrzny promień cieczy wynosi r_0 , a promień wirówki r_2 , to różnica ciśnień, pod wpływem której następuje filtracja, jest równa

$$\Delta p = \omega^2 \rho \int_{r_0}^{r_2} r \, dr = 0,5 \omega^2 \cdot \varepsilon \cdot \rho (r_2^2 - r_0^2) \quad (\text{I.8-28})$$

Ta różnica ciśnień jest wykorzystana na pokonanie oporów hydraulicznych osadu i nadania filtratowi energii kinetycznej proporcjonalnej do kwadratu szybkości filtracji. Z tego względu, że szybkość filtracji nie jest duża, drugi człon bilansu energetycznego można pominąć.

Związek między szybkością filtracji i spadkiem ciśnienia podaje *prawo Darcy'ego*. Możemy je zapisać

$$U_w = \frac{Q}{F} = \frac{1}{r_w \mu} \frac{dp}{dr} \quad (\text{I.8-29})$$

gdzie: Q — strumień objętości filtratu, r_w — opór właściwy osadu

$$\frac{Q}{2\pi r H} = \frac{1}{r_w \mu} \frac{dp}{dr} \quad (\text{I.8-30})$$

Po scałkowaniu równania (I.8-30) otrzymamy

$$\Delta p = \frac{r_w \mu Q}{2\pi H} \ln \frac{r_2}{r_0} \quad (\text{I.8-31})$$

Przez porównanie ostatniego wyrażenia z wartością otrzymaną z równania (I.8-28) można obliczyć wydatek objętościowy filtracji

$$Q = \frac{\pi \omega^2 \rho \cdot \varepsilon \cdot H}{r_w \mu} \frac{r_2^2 - r_0^2}{\ln \frac{r_2}{r_0}} \quad (\text{I.8-32})$$

Równanie to jest słuszne dla przypadku, gdy $r_0 \geq r_1$, tzn. dla stopniowego uzupełniania wirówki surówką i filtracji periodycznej od momentu, gdy poziom cieczy zejdzie poniżej powierzchni osadu.

e. Filtracja z substancją pomocniczą

Substancje pomocnicze stosuje się w celu intensyfikacji procesu filtracji zawiesin, w których cząstki fazy stałej ulegają deformacji. Szczególnie potrzebne są w przypadku zawiesin o cząstkach mniejszych od $5 \mu\text{m}$ i stężeniu objętościowym fazy stałej do 0,5%. Kiedy podstawowym produktem jest filtrat, jako substancje pomocnicze stosuje się wysokoporowate sproszkowane materiały, jak diatomit, perlit, węgiel itp. W celu podwyższenia efektywności działania, materiał klasyfikuje się dobierając frakcje monodispersyjne. Zasadniczym celem substancji pomocniczej jest obniżenie oporów filtracji. Mechanizm działania substancji pomocniczych nie jest jeszcze zupełnie poznany. Można przyjąć, że podstawową rolę odgrywa wzajemne oddziaływanie cząstek zawiesiny z cząstkami substancji pomocniczych wskutek występowania efektów powierzchniowych i elektrostatycznych. Pewne naświetlenie tych problemów znajdzie Czytelnik przy omawianiu filtracji wgłębnej. Wyboru substancji pomocniczych dokonuje się na drodze doświadczalnej. Należy uwzględnić dwa podstawowe wymagania: dodanie substancji pomocniczej powinno prowadzić do wytworzenia nieściśliwego osadu i rozmiary cząstek substancji pomocniczej powinny być tym mniejsze, im mniejsze są rozmiary cząstek zawiesiny. Ważnym elementem jest również stężenie cząstek pomocy filtracyjnej w zawiesinie. Przy większych stężeniach substancji pomocniczej rośnie również grubość osadu filtracyjnego. Istnieje więc optymalne stężenie substancji pomocniczej w zawiesinie. Technicznie postępuje się tak, że na początek pewną ilość substancji pomocniczej umieszcza się na przegrodzie, resztę dodaje się do filtrowanej zawiesiny. Ilość substancji pomocniczej przypadającej na jeden cykl filtracyjny G_p jest równa sumie masy substancji pomocniczej wyściełającej przegrodę i masy dodanej do zawiesiny

$$G_p = mF + a(x_p + 1)V \quad (\text{I.8-33})$$

gdzie: m — masa substancji pomocniczej na przegrodzie przypadająca na jednostkę powierzchni cyklu, a — masa substancji pomocniczej na jednostkę objętości zawiesiny, x_p — stężenie objętościowe cząstek zawiesiny.

Będziemy określać warunki, przy których ilość filtratu otrzymanego w cyklu przypadająca na jednostkę masy substancji pomocniczej będzie największa

$$V_p = \frac{V}{G_p} = \frac{V}{mF + a(x_p + 1)V} = \frac{1}{(m/U\tau_t) + a(x_p + 1)} \quad (\text{I.8-34})$$

Wprowadzając gęstość substancji pomocniczej ρ_p i średnią porowatość ε_p , zagadnienie możemy sprowadzić do postaci następującej funkcji:

$$\frac{1}{V_p} = \frac{m}{U\tau_t} + \frac{a\rho_p(1-\varepsilon_p)}{\rho_p(1-\varepsilon_p)-a} \quad (\text{I.8-35})$$

gdzie zmienną niezależną jest a .

$$\frac{d}{da} \left(\frac{1}{V_p} \right) = \frac{m}{U^2\tau_t} \frac{dV}{da} + \frac{\rho_p^2(1-\varepsilon_p)^3}{[\rho_p(1-\varepsilon_p)-a]^2} = 0 \quad (\text{I.8-36})$$

Równanie (I.8-36) jest podstawą do obliczania optymalnej wartości a . Do szczegółowej dyskusji tego równania potrzebne są bliższe informacje o za-

leżności szybkości filtracji U od struktury osadu (stężenie a). Te informacje uzyskuje się po przeprowadzeniu uzupełniających doświadczeń w skali laboratoryjnej.

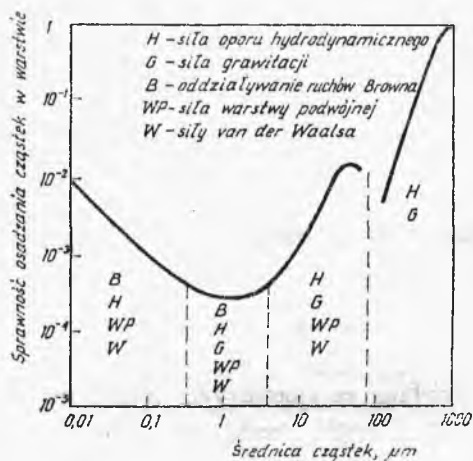
Trudności w prowadzeniu filtracji mogą również wynikać ze zbyt dużych lepkości filtratu. Zależnie od własności reologicznych filtratu, jego lepkość obniża się przez dodanie rozcieńczalnika lub podwyższenie temperatury procesu.

f. Filtracja wgłębna

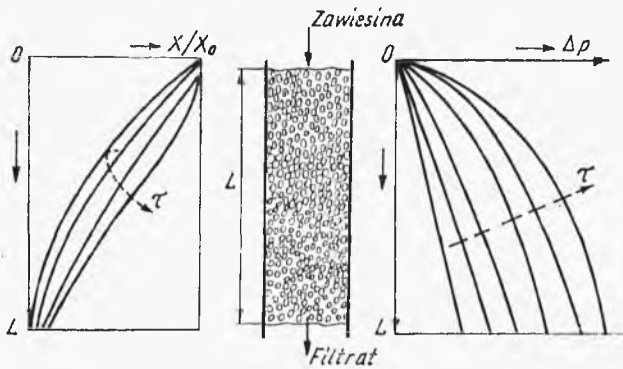
Filtracja wgłębna polega na usuwaniu cząstek fazy stałej z zawiesiny przepływającej przez porowatą warstwę filtrującą. Cząstki penetrują w głąb porowatej struktury, osadzając się na ziarnach warstwy na różnej jego głębokości. Stąd nazwa procesu. W literaturze anglosaskiej stosuje się termin „deep bed filtration”. W ogólnym przypadku filtracja wgłębna jest korzystna do oczyszczania dużych objętości zawiesin o niewielkim stężeniu objętościowym ziaren, których średnica jest również mała (nie przekracza $20 \mu\text{m}$). Opis inżynierski procesu będzie sprostawał się do podania zależności stężenia filtratu oraz spadku ciśnienia na warstwie od parametrów procesu.

Kiedy zawiesina przepływa przez warstwę filtrującą, na cząstkę działa kilka rodzajów sił, odchyłając jej tor ruchu od linii prądu fazy ciągłej (cieczy). Wskutek odchylenia cząstka znajdzie się bliżej ziarna warstwy i zostaje na niej zatrzymana wskutek działania sił adhezji. Główne siły działające na cząstkę to opór hydrauliczny (H), grawitacja (G), siła oddziaływań ruchów Browna (B), oddziaływania warstwy podwójnej (WP) oraz siły van der Waalsa (W). Od trzech pierwszych oddziaływań zależy transport cząstki, od dwóch ostatnich – utrzymanie cząstki przy ziarnie. W przypadku zawiesin ciekłych, ze względu na dużą lepkość fazy ciągłej, do pominięcia są siły bezwładności. Na rys. I.8-9 przedstawiono wpływ poszczególnych sił na sprawność filtracji w warstwie η_0 , zależnie od średnicy cząstek tworzących zawiesinę. Zaznaczono obszary dominacji poszczególnych grup sił.

Dla cząstek o średnicach powyżej $80 \mu\text{m}$ oddziaływania van der Waalsa zaczynają być słabsze w porównaniu z siłą oporu hydraulicznego, stąd gwałtowne załamanie się sprawności w tym zakresie średnic. Teoretyczne obliczenie spr-



Rys. I.8-9.
Obszary dominacji różnych typów sił działających na cząstkę podczas filtracji wgłębnej



Rys. 1.8-10.
Zmiany zawartości cząstek fazy stałej x oraz spadku ciśnienia w warstwie filtracyjnej w zależności od grubości warstwy

wności filtracji wgłębnej opiera się na koncepcji trajektorii pojedynczej cząstki. Umożliwia ona wyznaczenie zależności podstawowych wielkości, tzn. stężenia cząstek w filtracie x oraz spadku ciśnienia w warstwie od głębokości warstwy i czasu operacji (rys. 1.8-10).

Inny sposób podejścia do analizy filtracji wgłębnej opiera się na ilościowym ujęciu procesu, podobnie jak w przypadku filtracji z tworzeniem osadu. Zakłada się, że przestrzeń międzyziarnową można przybliżyć zespołem kapilar o jednakowej średnicy i długości. Rozróżnia się tu przypadek a) zupełnego blokowania porów przez najmniejsze nawet cząstki zawiesiny i otrzymywanie klarownego przesączu, b) stopniowego blokowania porów warstwy.

Rozpatrzmy przypadek (a). Niech N oznacza liczbę kapilar na jednostkę powierzchni filtracyjnej, a n — liczbę cząstek w jednostce objętości filtratu. Objętość otrzymanego filtratu V jest proporcjonalna do liczby kapilar otwartych w danym momencie dla przepływu cieczy, a odwrotnie proporcjonalna do lepkości płynu, czyli

$$\frac{dV}{d\tau} = k \frac{(FN - nV)}{\mu} \quad (\text{I.8-37})$$

gdzie k — stała proporcjonalności.

Oznaczając przez $U \equiv (dV/d\tau)$; $U_0 \equiv kFN/\mu$ i $A = kn/\mu$ otrzymamy

$$U = U_0 - AV \quad (\text{I.8-38})$$

a całkując w granicach $(0, V)$ i $(0, \tau)$

$$\tau = \frac{1}{A} \ln(U_0 - AV) \quad (\text{I.8-39})$$

Stosując pojęcie oporu $R \equiv 1/U$, równanie filtracji z całkowitą blokadą porów można zapisać

$$\frac{dR}{dV} = AR^2 \quad (\text{I.8-40})$$

Zajmijmy się teraz opisem filtracji wgłębnej ze stopniowym blokowaniem porów — przypadek (b). Niech c oznacza objętość osadu przypadającą na

jednostkę objętości czystego filtratu, L — długość kapilar, r_0 — początkowy promień kapilar, r — promień kapilar w dowolnym momencie τ . Kiedy w różniczkowym czasie $d\tau$ przefiltruje się dV filtratu, otrzyma się $c \cdot dV$ osadu na ściankach, co zredukuje promień kapilary o dr . Z bilansu (zakładając, że wszystkie cząstki są wychwycone na długości warstwy l) otrzymamy

$$-2\pi LFN \int_{r_0}^r r dr = C \int_0^V dV \quad (\text{I.8-41})$$

Po scałkowaniu

$$FNL \pi (r_0^2 - r^2) = CV \quad (\text{I.8-42})$$

Zgodnie z prawem Poiseuille'a, dla stałego ciśnienia filtracji Δp mamy

$$\frac{dV}{d\tau} = U = \frac{\Delta p FN \pi r^4}{8\mu L} \quad \text{i}$$

$$\left(\frac{dV}{d\tau_0} \right) = U_0 = \frac{\Delta p FN \pi r_0^4}{8\mu L}$$

Podstawiając wartości r_0^2 i r^2 w równaniu (I.8-42) otrzymamy

$$U = U_0 \left[1 - \frac{bV}{2} \right]^2 \quad (\text{I.8-43})$$

gdzie $b = \frac{2c}{FNL \pi r_0^4}$

Podobnie jak w poprzednim przypadku zależność oporu filtracji R od ilości otrzymanego przesączu podaje równanie

$$\frac{dR}{dV} = b \sqrt{U_0} R^{3/2} \quad (\text{I.8-44})$$

W podobny sposób można podejść również do omówionej wcześniej filtracji z tworzeniem osadu. Równanie zmian oporu filtracji z ilością otrzymanego przesączu podaje zależność, oparta na równaniu (I.8-3)

$$\frac{dR}{dV} = b' R^0 \quad (\text{I.8-45})$$

gdzie $b' = \frac{rx\mu}{F^2 \Delta p}$

W ten sposób przedstawiony wyżej globalny opis filtracji wgłębnej można połączyć z opisem filtracji z tworzeniem osadu ogólną zależnością

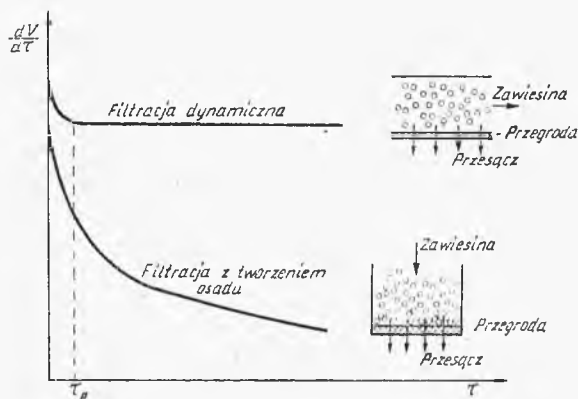
$$\frac{dR}{dV} = BR^n \quad (\text{I.8-46})$$

gdzie B , n — parametry zależne od mechanizmu filtracji.

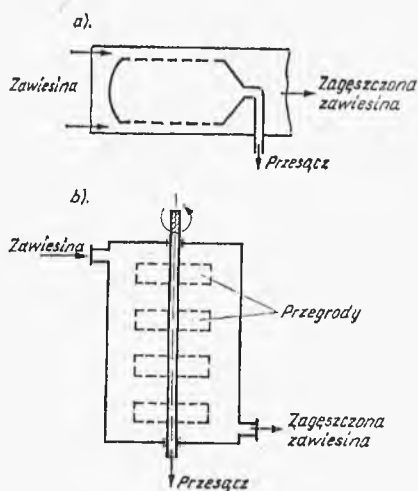
g. Filtracja dynamiczna

Zarówno w filtracji z tworzeniem osadu, jak i wgłębnej zawiesina przepływa w kierunku normalnym do powierzchni przegrody. Tworzący się osad filtracyjny czy stopniowo blokowane pory przegrody powodują, że w trakcie procesu zmie-

nią się wielkości charakteryzujące filtr — ciśnienie lub natężenie przepływu filtratu. Niedogodności te są wyeliminowane w filtrach dynamicznych. Głównym zadaniem filtra dynamicznego jest otrzymanie zawiesiny zagęszczonej do konsystencji pasty. Nie otrzymuje się tu zwartego, w miarę suchego osadu. Podczas filtracji dynamicznej zawiesina przepływa w kierunku stycznym do powierzchni przegrody. Warunki przepływu są tak dobrane, aby na przegrodzie nie wytwarzała się osad, a na drugą jej stronę przedostawał się jedynie klarowny filtrat. Podstawy fizykochemiczne zachowania się cząstki zawiesiny w polu naprężeń ścinających przepływającej cieczy opisano wcześniej w rozdziale dotyczącym klasyfikacji zawiesin. Na rys. I.8-11 porównano zmiany szybkości filtracji z czasem operacji dla filtracji z tworzeniem osadu i dynamicznej. Widać z niego, że w przypadku filtracji dynamicznej szybkość ustala się prędko. Początkowy, krótki odcinek ($0-\tau_p$) odpowiada okresowi tworzenia się szcążkowego osadu na przegrodzie, co w praktyce zawsze ma miejsce. Wymagane pole naprężeń ścinających w filtrowanej zawieszynie jest wywołane przez względny ruch zawiesiny i przegrody. Możemy to uzyskać np. w aparacie przedstawionym na rys. I.8-12a, gdzie przegroda walcowa jest umieszczona w koncentrycznej rurze, a zawiesina przepływa



Rys. I.8-11. Porównanie szybkości filtracji z tworzeniem osadu i filtracji dynamicznej



Rys. I.8-12. Przykłady rozwiązań prowadzenia filtracji dynamicznej: a) aparat z przegrodą statyczną, b) aparat z przegrodą obrotową

osiowo w przestrzeni pierścieniowej. Inne rozwiązanie polega na zastosowaniu intensywnego mieszania zawiesiny w bezpośredniej bliskości przegrody. Względny ruch może wywołać obrót przegrody filtracyjnej (rys. I.8-12b). Filtrację dynamiczną najkorzystniej prowadzi się w wielostopniowych aparatach tarczowych. Służą głównie do zagęszczania, klarowania i przemywania zawiesin.

Osobną grupę metod filtracyjnych stanowi rozdzielanie mieszanin na przegrodach o porowatości cząsteczkowej. Rozmiary cząstek oddzielanych od fazy ciągłej mają wymiary poniżej $0,1 \mu\text{m}$. Wyróżniamy tu ultrafiltrację i osmozę odwrotną. Metody te nie są przedmiotem rozważań niniejszej książki.

h. Informacje o literaturze uzupełniającej

O filtracji traktuje wydana w języku polskim książka St. Leszczyńskiego „Filtracja w przemyśle chemicznym”, Warszawa, WNT 1972, podstawy filtracji z tworzeniem osadu i filtracji wirówkowej przedstawia w sposób szeroki i przejrzysty książka W. A. Żużikowa „Filtrowanie”, Moskwa, Chimija 1971. Techniczne aspekty procesu filtracji, konstrukcje i zasady działania różnego typu aparatów, własności tkanin itd. podane są w dwóch obszernych monografiach: G. D. Dickey „Filtration”, New York, Reinhold 1961 i D. B. Purchas „Industrial filtration of liquids”, London, L. Hill 1971. Mechanizmy przemywania osadów filtracyjnych przedstawione są w książce W. B. Kogana „Tieoreticzeskije osnovy tipowych processow chemiczeskoj technologii”, Leningrad, Chimija 1977. Brak jest zebranego materiału dotyczącego filtracji wgłębnej. Podsumowanie problematyki związanej z tym zagadnieniem podaje A. C. Payatakes w opracowaniu „Deep bed filtration. Theory and practice”, *Summer School for Chem. Eng. Faculty*, Colorado, August 1977. Podobnie jest z filtracją dynamiczną. Niewielki materiał na ten temat zawiera wspomniana książka D. B. Purchasa. Nowsze informacje podaje praca doktorska A. Mroza „Filtracja dynamiczna w dynamicznych filtrach tarczowych”, Politechnika Warszawska 1981 i artykuły St. Wrońskiego i A. Mroza w *Inżynieria i Aparatura* 1980, nr 5. Omówienie wspomnianych metod membranowych można znaleźć w pracy A. Seleckiego „Rozdzielanie mieszanin — metody niekonwencjonalne”, Warszawa, WNT 1972.

9. Odpylanie gazów

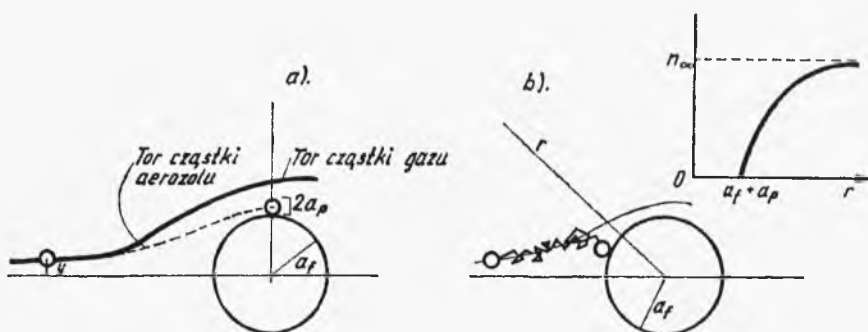
a. Uwagi ogólne

W tym rozdziale będziemy się zajmować procesami prowadzonymi do usuwania cząstek fazy stałej (dym) lub ciekłej (mgła), zawieszonych w gazie. Są to procesy szczególnie ważne w ochronie środowiska naturalnego człowieka. Jakość życia w warunkach współczesnej cywilizacji przemysłowej w znacznym stopniu zależy od ochrony tego środowiska. Aerozole (dymy i mgły) powstają w wyniku rozdrabniania cieczy lub ciał stałych, jak i przez konwersję gazów do szczególnej postaci fizykochemicznej materii (np. kondensacja, reakcja redukcji). Odpylanie prowadzi się w urządzeniach odpylających o różnych konstrukcjach.

Generalnie procesy odpylania można podzielić na dwie grupy: odpylanie suche, gdzie w proces nie ingeruje inny czynnik i odpylanie mokre, w którym dla poprawienia skuteczności odpylania do układu doprowadza się dodatkowo fazę ciekłą. Zaczniemy od pierwszej grupy, a w niej od procesu nawiązującego bezpośrednio do poprzedniego rozdziału.

b. Filtracja aerozoli

Filtracja aerozoli polega na zatrzymywaniu cząstek fazy rozproszonej na warstwie filtracyjnej, którą stanowią luźno i losowo upakowane włókna cylindryczne (filtry włókniste) lub specjalnie pleciona jednowarstwowa tkanina (filtry tkaninowe, workowe). Dla określenia efektywności wychwytywania cząstek aerozolu w warstwie filtra włóknistego należy najpierw zbadać sprawność osadzania cząstek na pojedynczym włóknie, w przeliczeniu na jednostkę długości tego włókna. W analizie mechanizmu procesu rozważa się pojedyncze włókno (cylinder) ustawione normalnie do kierunku przepływu aerozolu (rys. I.9-1).



Rys. I.9-1. Schemat osadzania cząsteczek aerozolu na włóknie: a) mechanizm bezwładnościowy, b) mechanizm dyfuzyjny

Podstawowe mechanizmy prowadzące do osadzania są następujące:

a) bezpośrednie zaczepienie — cząstka poruszająca się wzdłuż linii przepływu w pewnym momencie znajduje się w odległości nie większej niż jej promień od włókna i pozostaje na nim;

b) mechanizm bezwładnościowy — cząstka o skończonej masie i wymiarach wskutek swej bezwładności określonej liczbą Stokesa i wywołanej odkształceniem toru gazu przez obecność włókna nie porusza się już wzdłuż trajektorii cząsteczek gazu, a bliżej włókna i osiada na nim przez bezpośrednie zaczepienie;

c) ruchy Browna (dyfuzja) — cząstki wskutek ruchów termicznych nałożonych na główny prąd konwekcyjny osiadają na włóknie utrzymywane siłami adhezji. Stężenie aerozolu na powierzchni jest więc równe zero, wytwarza się więc gradient stężenia w kierunku powierzchni cylindra. Parametrem względem którego określa się efektywność osadzania dla tego mechanizmu jest liczba Pecleta. Jako wymiar liniowy w jej definicji stosuje się średnicę cząstki aerozolowej;

d) siły oddziaływań zewnętrznych — najistotniejsze w warunkach naturalnych są oddziaływania grawitacyjne i siły elektrostatyczne.

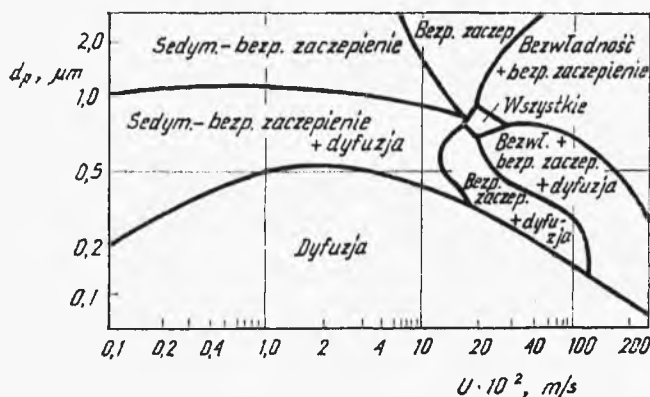
Parametrami mającymi wpływ na proces osadzania są temperatura i ciśnienie. W wyższych temperaturach ruchy Browna są bardziej aktywne; rośnie dyfuzyjność cząstek, a tym samym skuteczność osadzania. Dla większych cząstek, dla których istotna jest bezwładność, ważne jest, że ze wzrostem temperatury wzrasta lepkość gazów i opór hydrodynamiczny środowiska. Sprawność osadzania obniża się. Dla ciśnień wyższych od atmosferycznego nie obserwuje się znaczących zmian efektywności osadzania przy zmianie ciśnienia. Bardziej skomplikowana sytuacja jest w przypadku ciśnień niższych, wzrasta wtedy średnia droga swobodna cząstek gazu i istotne stają się oddziaływania gazu z cząstkami aerozolu. Wielkością charakteryzującą te oddziaływania jest liczba Knudsena definiowana jako

$$Kn = \frac{\lambda}{a}$$

gdzie: λ — średnia droga swobodna cząsteczek gazu, a — średnica cząstki lub włókna.

Wraz ze zmianą wartości Kn zmienia się równanie ruchu. Wyróżnia się następujące zakresy:

- ciągły $Kn < \sim 10^{-2}$
- z poślizgiem $1 > Kn > 10^{-2}$
- molekularny $Kn > 1$



Rys. I.9-2. Obszary dominacji poszczególnych mechanizmów podczas filtracji na filtrach włóknistych

W każdym z tych zakresów sprawność osadzania jest inna; oczywiście w warunkach rzeczywistych mamy do czynienia z jednoczesnym występowaniem kilku mechanizmów jednocześnie. Na rys. I.9-2 przedstawiono obszary dominacji poszczególnych mechanizmów osadzania w zależności od prędkości liniowej gazu i rozmiarów cząstki aerozolu. Na sprawność ogólną składają się poszczególne sprawności cząstkowe, które wyznacza się dla wyidealizowanych przypadków dominacji pojedynczego mechanizmu.

W przypadku dominacji mechanizmu bezwładności i oddziaływań zewnętrznych obliczanie sprawności sprowadzi się do wyznaczenia toru ruchu cząstki z równania

$$m \frac{dV}{dt} = - \frac{6\pi\mu a_p}{C} (V-U) + \sum P_e \quad (I.9-1)$$

gdzie: m — masa cząstki, a_p — promień cząstki, μ — lepkość gazu, V — wektor prędkości cząstki aerozolu, U — wektor prędkości cząsteczki gazu, P_e — siły zewnętrzne działające na cząstkę.

Sprawność osadzania definiuje się następująco:

$$\eta_i = \sigma \frac{y}{a_f} \quad (I.9-2)$$

gdzie y — graniczna trajektoria cząstki, która zostaje zatrzymana (rys. I.9-1a), a_f — promień włókna, σ — współczynnik.

W przypadku osadzania dyfuzyjnego dla wyznaczenia skuteczności osadzania należy znaleźć profil stężeń cząstek aerozolowych wokół włókna zakładając, że powierzchnia włókna ma własności bariery adsorpcyjnej. Profile te znajduje się z rozwiązania równań dyfuzji z konwekcją dla poszczególnych typów opływu włókna przez aerozol. W przypadku przepływu ciągłego wokół włókna i przepływu z poślizgiem mamy (rys. I.9-16)

$$\eta_d = \frac{2}{Pe_f} \int_0^\pi \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)_{r=a_f+a_p} d\theta \quad (I.9-3)$$

gdzie: n — stężenie cząstek aerozolowych, cząstki/m³, Pe_f — liczba Pecleta, f, p — indeksy odnoszące się do włókna i cząstki.

Mając sprawności obliczone dla poszczególnych mechanizmów można wyznaczyć sprawność sumaryczną η

$$\eta = f(\eta_i, \eta_d) \quad (I.9-4)$$

W przypadku równoczesnej dyfuzji i efektów bezwładności z uwzględnieniem bezpośredniego zaczepienia (przez modyfikację warunków brzegowych przy wyznaczaniu η_i i η_d cząstka ma skończony wymiar a_p), funkcja f z równania I.9-4 ma postać

$$\eta = \eta_i + \eta_d - \eta_i \eta_d \quad (I.9-5)$$

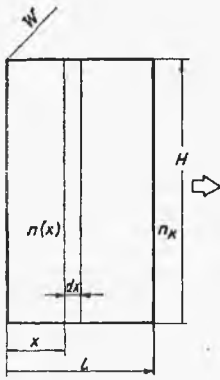
Na podstawie znajomości η możemy wyznaczyć skuteczność osadzania na warstwie filtracyjnej. Załóżmy, że filtr włóknisty jest złożony z włókien tworzących matę o wymiarach: szerokość W , wysokość H i grubość L (rys. I.9-3). Załóżmy, że włókna mają średnicę d_f i są upakowane z gęstością C . Pozorna prędkość liniowa gazu wynosi U_0 . W dowolnym przekroju x strumień cząstek wynosi

$$J = n(x) WHU_0 \quad (I.9-6)$$

gdzie n oznacza stężenie cząstek aerozolu w przekroju x . Strumień cząstek osadzonych na grubości maty dx wyniesie

$$dJ = -\eta n(x) \frac{U_0}{1-C} d_f L_f WH dx \quad (I.9-7)$$

gdzie L_f — całkowita długość włókien w jednostce objętości filtra.



Rys. I.9-3.
Filtracja aerozoli; zmiana stężenia podczas procesu

Uwzględniając (I.9-6) i (I.9-7) po przekształceniach, otrzymujemy zmianę stężenia postaci

$$\frac{dn}{n} = - \frac{4C\eta dx}{\pi(1-C)d_f} \quad (\text{I.9-8})$$

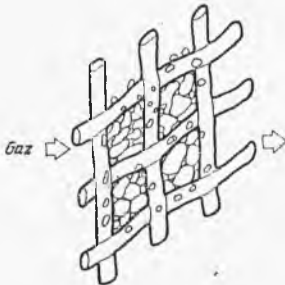
Po scałkowaniu równania (I.9-8) w granicach zaznaczonych na rysunku mamy sprawność ogólną filtra

$$\eta_0 = 1 - \frac{n_k}{n_0} = 1 - \exp \left[- \frac{4C\eta L}{\pi d_f (1-C)} \right] \quad (\text{I.9-9})$$

Filtry włókniste stosuje się do filtracji bardzo drobnych pyłów. Odznaczają się wysoką sprawnością odpylania przy jednoczesnych małych oporach przepływu. Oblicza się je jak dla przepływu przez warstwę filtracyjną

$$\Delta p = \frac{16C}{Ku} \frac{\mu L U_0}{d_f^3} \quad (\text{I.9-10})$$

gdzie $Ku = f(C)$ — współczynnik Kuwabary, określający sposób upakowania włókien.



Rys. I.9-4.
Filtr tkaninowy

Filtry tkaninowe dość powszechnie stosowane w praktyce przemysłowej, przeznaczone są do filtracji dużych cząstek. Odpylenie polega na mechanicznym zatrzymaniu cząstki na włóknach tkaniny lub między nimi (rys. I.9-4). W początkowej fazie sprawność filtracji nie jest duża. Po pewnym czasie, kiedy zostanie utworzona wstępna warstwa osadu, sprawność odpylania gwałtownie wzrasta i osiąga wartość do 0,99. Prędkości liniowe gazu wynoszą w tego typu filtrach

do 2 cm/s. Opory przepływu przez filtr zmieniają się w czasie i w przybliżeniu, można je obliczyć z zależności

$$\Delta p = (K_1 + K_2 C U_0 t) U_0 \quad (\text{I.9-11})$$

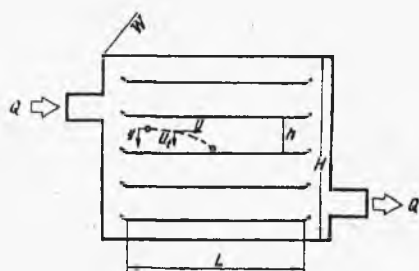
gdzie, oprócz znanych symboli, C — stężenie masowe cząstek w gazie, K_1, K_2 — stałe charakterystyczne dla konkretnego filtra, zwykle

$$12\ 000 < K_1 < 120\ 000, \text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^3$$

$$10\ 000 < K_2 < 130\ 000, \text{ s}^{-1}$$

c. Komory osadcze

Komory osadcze są jednymi z najprostszymi urządzeń odpylających. Często służą jako pierwszy element odpylający. Usuwa się w nich duże cząstki, o rozmiarach większych od 100 μm (w specjalnych przypadkach powyżej 50 μm). Zasada działania komór osadczych polega na wykorzystaniu grawitacyjnego opadania cząstek w zbiorniku, w którym zostaje zmniejszona liniowa prędkość przepływu zapyłonego gazu. Uzyskuje się to przez zwiększenie powierzchni przekroju przepływu zapyłonego gazu. Dodatkowo w komorze umieszcza się odpowiednio ułożone elementy sztywne, na których mogłyby osadzać się cząstki. Upakowanie elementów zależy od wielkości cząstek i wymaganej sprawności osadzania. Jedną z prostszych konstrukcji jest komora Howarda. Jest to prostopadłościenny zbiornik zaopatrzonego w króćce wlotowy i wylotowy, wewnątrz którego umieszczone są półki. Na rys. I.9-5 przedstawiono schemat takiej komory z zaznaczonymi wymiarami. W jest szerokością komory. Przy przepływie laminarnym na cząstkę



Rys. I.9-5.
Komora osadcza

wchodzącą na półkę działa siła grawitacji, nadająca cząstce prędkość opadania U_t i różnica ciśnień na wlocie i wylocie płynu z komory, powodująca przepływ zawiesiny z prędkością U . Wypadkowy tor ruchu cząstki jest zaznaczony na rysunku. Ruch laminarny określa liczba Reynoldsa, w której jako wymiar liniowy bierzemy średnicę hydrauliczną d_h . W naszym przypadku

$$d_h = \frac{4Wh}{2W + 2h} \quad (\text{I.9-12})$$

W warunkach pracy należy uwzględnić zmianę h spowodowaną opadaniem pyłu.

Założmy, że cząstka wchodzi na n -tą półkę w odległości y od półki niższej. Czas τ , po którym cząstka opadnie na półkę, wyniesie

$$\tau = \frac{y}{U_t} \quad (\text{I.9-13})$$

Z drugiej strony czas przebywania cząstki w komorze jest wyznaczony przez jej prędkość unoszenia U i długość komory L

$$\tau = \frac{L}{U} \quad (\text{I.9-14})$$

Dwa ostatnie wyrażenia dają nam

$$y = \frac{LU_t}{U} \quad (\text{I.9-15})$$

Sprawność odpylania dla cząstek mających prędkość opadania U_t , określa się z równania

$$\eta = \frac{y}{h} = \frac{nWLU_t}{Q} \quad (\text{I.9-16})$$

gdzie Q — strumień objętości gazu.

Prędkość opadania U_t określa się wg jednej z zależności wyprowadzanej w rozdziale I.3.

W przypadku przepływu burzliwego przez komorę, rozpatruje się osadzanie w podwarstwie laminarnej jak to przedstawiono wyżej i uwzględnia się różniczkową zmianę stężenia pyłu w gazie w każdym przekroju poprzecznym półki. Prowadzi to do określenia sprawności komory w postaci

$$\eta = 1 - \exp[-nLWU_t/Q] \quad (\text{I.9-17})$$

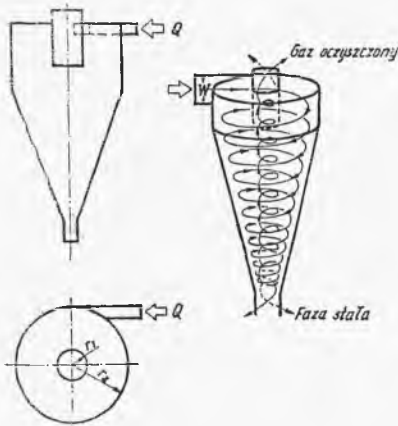
d. Cyklon

Wyżej omówiliśmy przypadek usuwania cząstek fazy rozproszonej z gazu przy wykorzystaniu sił grawitacji. Znacznie bardziej efektywne odpylanie polega na wykorzystaniu siły odśrodkowej działającej na cząstki, gdy strumień zapyłonego gazu przepływa wzdłuż zakrzywionego toru. Ten mechanizm rozdzielania jest wykorzystywany w cyklonach i przewodach w kształcie litery U . Rzeczywisty przepływ w cyklonie (rys. I.9-6) jest bardzo złożony. Gaz doprowadzony do cyklonu styknie do przestrzeni walcowej ulega wielokrotnemu zawirowaniu, po czym opuszcza urządzenie wewnętrzną centralną rurą. Cząstki pyłu odrzucone na ściankę są usuwane dolnym króćcem, który stanowi zakończenie stożkowej części cyklonu. Analiza teoretyczna procesu, na podstawie której określa się skuteczność odpylania wymaga uproszczeń. Na rys. I.9-7 pokazano trajektorię cząstki o średnicy d , która wpada do cyklonu po stycznej do koła o promieniu r_3 i osiąga zewnętrzną ściankę cyklonu w miejscu określonym przez kąt θ . Skuteczność odpylania cząstek o średnicy d jest określona zależnością

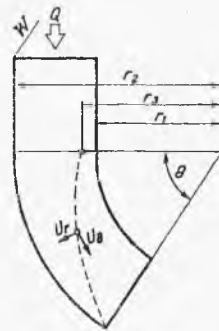
$$\eta = \frac{r_2 - r_3}{r_2 - r_1} \quad (\text{I.9-18})$$

Prędkość cząstki równą jej składowej radialnej określa wzór

$$U_t = U_r = \frac{P}{3\pi\mu d} \quad (\text{I.9-19})$$



Rys. I.9-6. Budowa cyklonu i schemat przepływu gazu przez cyklon



Rys. I.9-7. Trajektoria cząstki w cyklonie

wynikający z bilansu siły odśrodkowej P działającej na cząstkę i oporu ośrodka określonego z prawa Stokesa

$$P = \rho_p \frac{\pi d^3}{6} \frac{U_0^2}{r} = \rho_p \frac{\pi d^3}{6} \frac{Q^2}{W^2 r^3 (\ln r_2/r_1)^2} \quad (\text{I.9-20})$$

gdzie: Q — strumień objętości gazu, W — wysokość przewodu wlotowego do cyklonu.

Zależność (I.9-20) otrzymuje się z całkowania równań ruchu w zakrzywionym przewodzie przy założeniu przepływu potencjalnego. Sprawność η obliczymy przez znalezienie trajektorii ruchu cząstki. Otrzymamy ją z rozwiązania równania ruchu cząstki postaci

$$\frac{r d\theta}{dr} = \frac{U_\theta}{U_r} \quad (\text{I.9-21})$$

Rozwiązanie równania (I.9-21) z uwzględnieniem (I.9-18)–(I.9-20) daje nam zależność na sprawność lokalną cyklonu w postaci

$$\eta = \frac{1 - \sqrt{1 - \rho_p Q d^2 \theta / 9 \mu r_2^2 W \ln(r_2/r_1)}}{1 - r_1/r_2} \quad (\text{I.9-22})$$

W praktyce inżynierskiej stosuje się dalej idące uproszczenia w określaniu sprawności cyklonu. Uproszczenia sprowadzają się do założenia, że prędkość obwodowa pyłinki U_θ jest stała i równa prędkości wlotowej gazu do cyklonu, szerokość spirali gazowej w cyklonie jest równa szerokości na wlocie ($r_2 - r_1$), a długość toru przelotu gazu jest określona na podstawie ilości N zwojów, jakie wykonuje gaz przy przejściu przez cyklon ($L = 2\pi r N$). Czas „opadania” pyłinki na ściankę określa wzór

$$\tau = \frac{r_2 - r_1}{U_r} = \frac{(r_2 - r_1) 18 \mu r}{d^2 \rho_p U^2} \quad (\text{I.9-23})$$

Czas przebywania w cyklonie

$$\tau = \frac{2\pi r N}{U} \quad (\text{I.9-24})$$

Z dwóch ostatnich zależności można obliczyć graniczny rozmiar pylinek d^* , które w tych warunkach zastają usunięte z gazu

$$d^* = \sqrt{\frac{9\mu(r_2 - r_1)}{\pi NU \rho_p}} \quad (I.9-25)$$

Równanie (I.9-25) ma charakter przybliżony i stosuje się je dla wstępnych oszacowań sprawności.

Ogólne wnioski, jakie można wysnuć z dotychczasowej analizy, wskazują, że polepszenie sprawności odpylania w cyklonie można osiągnąć przez zmniejszenie promienia cyklonu i wzrost liniowej prędkości wlotowej gazu do urządzenia. Dla zapewnienia zadanej wydajności urządzeń odpylających stosuje się baterie cyklonów, tzw. multicyklony.

e. Elektrofiltry

Elektrofiltry, zwane też odpylaczami elektrostatycznymi, są jednymi z najczęściej stosowanych urządzeń odpylających. Do ich zalet należy wysoka sprawność odpylania cząstek dowolnych rozmiarów, możliwość stosowania urządzeń w dowolnej skali. Mogą one pracować w szerokim zakresie zmian temperatury i ciśnienia zapyłonego gazu. Zużycie mocy w elektrofiltrach jest niewielkie. Urządzenia te mają jednak i wady — elektrofiltrów nie można zastosować do pewnych materiałów i niektórych gazów nośnych. W odpylaczach elektrostatycznych podstawową siłą, która działa na cząstkę i usuwa ją z gazu jest siła elektrostatycznego przyciągania. W pierwszej fazie procesu na cząstce wywołuje się ładunek elektryczny. Oczywiście w wielu przypadkach cząstki płynu już są naładowane elektrycznie (np. podczas rozdrabniania, przepływu), ale ładunek ten zwykle jest zbyt mały dla praktycznego zastosowania. Kiedy cząstki są dostatecznie naładowane, dostają się w obszar działania pola elektrostatycznego powodującego przyciąganie cząstek i ich ruch w kierunku przeciwnie naładowanej elektrody. Cząstki zbierają się na tej elektrodzie. Jeżeli cząstki utworzone są z cieczy, po zebraniu na elektrodzie spływają w postaci warstwy pod wpływem grawitacji. Jeżeli fazę rozproszoną tworzy faza stała, pył zebrany na elektrodzie jest usuwany z niej przez wstrząsanie.

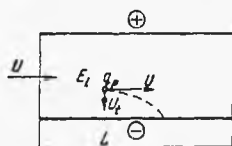
Rozpatrzmy ruch cząstki posiadającej ładunek q_p w polu elektrostatycznym wytworzonym między dwiema elektrodami (rys. I.9-8). W miejscu, gdzie natężenie pola wynosi E_1 , siła działająca na cząstkę jest równa

$$P = q_p E_1 \quad (I.9-26)$$

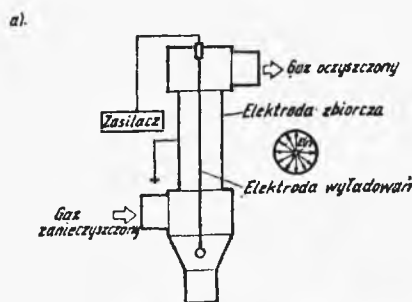
Prędkość cząstki w kierunku elektrody, uwzględniając opór ośrodka Stokesa, wyniesie

$$U_1 = \frac{PC}{3\pi\mu d} = \frac{q_p E_1 C}{3\pi\mu d} \quad (I.9-27)$$

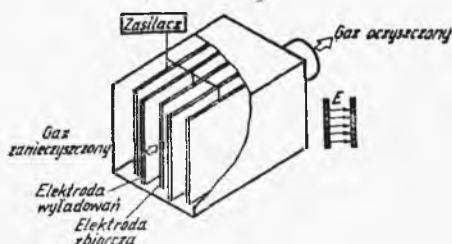
Określenie miejsca, w którym cząstka spadnie na elektrodę polega na porównaniu czasu „opadania” pod wpływem siły P i prędkości ruchu gazu wzdłuż elektrody U . Należy uwzględnić zmianę natężenia E_1 w zależności od położenia cząstki względem elektrody. Charakter zmian będzie zależeć od kształtu elektrod.



Rys. I.9-8. Ruch naładowanej cząstki w polu sił elektrostatycznych



b).



Rys. I.9-9. Odpylacze elektrostatyczne:
a) z elektrodą cylindryczną,
b) z elektrodą płaską

W przypadku ruchu burzliwego gazu i uwzględnienia zmian natężenia pola elektrostatycznego wzdłuż długości strefy osadzania sprawność osadzania określa się wzorem

$$\eta = 1 - \exp \left[- \frac{q_p CF}{3\pi\mu dQ} E_s \right] \quad (I.9-28)$$

gdzie: F — powierzchnia przekroju dla przepływu gazu, E_s — średnie całkowite natężenie pola wzdłuż elektrody zbiorczej.

Na rysunku I.9-9 przedstawiono schemat dwóch odpylaczy elektrostatycznych — jednego z cylindrycznymi, drugiego z płaskimi elektrodami. Wstępne ładowanie cząstek przed wejściem do urządzenia polega na stworzeniu warunków adsorpcji jonów znajdujących się w gazie na cząstkach. Odbywa się to poprzez dyfuzję jonów do cząstek lub migrację tych jonów w silnym polu elektrostatycznym.

f. Odpylanie mokre

W odpylaniu mokrym bierze udział dodatkowa faza — faza ciekła. Ogólna zasada procesu polega na wytrąceniu cząstki fazy stałej z gazu przez jej zetknięcie z cieczą. Cząstka przyczepiona jest do fazy ciekłej powierzchniowo lub też jest przez nią wchłaniana albo rozpuszczana.

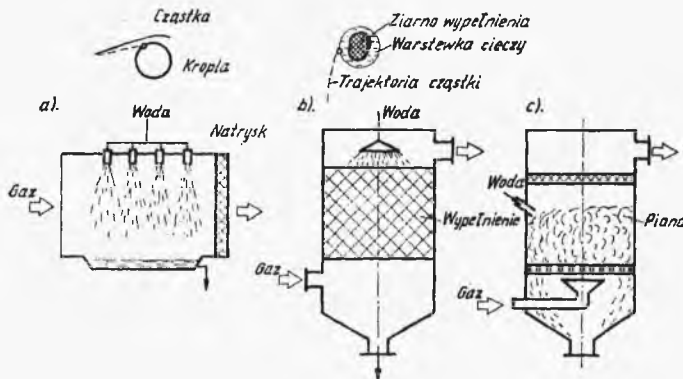
Odpylacze natryskowe — w urządzeniach tego typu faza ciekła jest rozpraszana w postaci kropeł w zbiorniku, w którym następuje odpylanie. Przez utworzoną warstwę zawiesziny kropeł przepływa zapyłony gaz. Zależnie od konstrukcji urządzenia stosuje się tu krzyżowy, współ- i przeciwpładowy przepływ fazy ciekłej i zapyłonego gazu. Cząstka pyłu osadza się na kropli według jednego z me-

chanizmów omówionych w części dotyczącej filtracji aerozoli. Może to być więc bezwładność, dyfuzja, bezpośrednie zaczepienie i, w mniejszym stopniu dla tego przypadku, oddziaływanie elektrostatyczne. Kropla jest w tym przypadku znacznie większa od pojedynczej pyłinki i w dalszym ciągu łatwo może być usunięta z gazu.

Sprawność odpylania w urządzeniu natryskowym zależy od sprawności lokalnej dla pojedynczej kropli η_k oraz natężeń przepływu fazy gazowej i ciekłej, wysokości warstwy natryskowej i średnicy kropeł oraz kierunku przepływu obu faz.

Odpylacze z wypełnieniem nieruchomym są stosowane w przypadku, gdy cząstki pyłu są dobrze rozpuszczalne w cieczy. Cząstki pyłu są wychwytywane przez ciecz spływającą po wypełnieniu. Gaz przepływając w przeciwnym kierunku wielokrotnie zmienia kierunek. Częstość zmian kierunku ruchu i promieni krzywizny zależy od rodzaju wypełnienia.

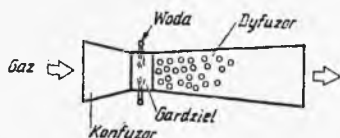
Odpylanie można również prowadzić w kolumnie pianowej. Zapyłony gaz jest czynnikiem generującym pianę. Odpylanie odbywa się w trzech etapach. W pierwszym etapie część cząstek fazy stałej jest wychwytywana pod dnem półki sitowej, na której generowana jest piana przez krople cieczy spływającej z półki. W drugim etapie cząstki są wychwytywane podczas tworzenia się pę-



Rys. I.9-10. Typy odpylaczy mokrych: a) odpylacz natryskowy, b) kolumna ze zraszaniem wypełnieniem, c) kolumna pianowa

cherza piany, a w trzecim — podczas przemieszczania się pęcherza wypełnionego zapyłonym gazem w warstwie piany na półce. Na rys. I.9-10 przedstawiono schematy tego typu aparatów. W większości rozwiązań o sprawności odpylania decyduje mechanizm bezwładnościowy omówiony w pierwszej części tego rozdziału.

Odpylacze Venturiego stanowią osobną grupę odpylaczy mokrych; są to urządzenia o dużej sprawności odpylania, stosowane do usuwania z gazu cząstek o rozmiarach submikronowych. Wysoką sprawność odpylania osiąga się tu dzięki dużym nakładom energii, stąd zastosowanie tego typu aparatów jest ograniczone. Odpylacz Venturiego składa się z trzech podstawowych elementów (rys. I.9-11): konfuzora — elementu przewodu o malejącej średnicy w kierunku przepływu gazu, gardzieli — odcinka przewodu o największym przewężeniu i dyfuzora —



Rys. I.9-11. Schemat odpylacza Venturiego

odcinka przewodu o zwiększającej się średnicy. Zapyłony gaz przepływa kolejno przez poszczególne odcinki odpylacza. W gardzieli do gazu jest podawana ciecz. Następuje gwałtowne jej rozpylenie w gazie przepływającym z dużą prędkością. W tym rejonie następuje właściwy proces odpylania. W obszarze dyfuzora następuje zmniejszenie prędkości gazu i kropel z wychwyconym pyłem i przygotowanie strumienia do usunięcia z niego kropel cieczy. Ogólnie sprawność odpylania dla tej grupy procesów można przedstawić w postaci zależności

$$\eta = 1 - \exp[-f/Q, d_k, \tau, L/\eta_k] \quad (\text{I.9-29})$$

gdzie: d_k — średnica kropel, τ — czas kontaktu gazu i cieczy, L — natężenie przepływu cieczy, η_k — sprawność odpylania dla pojedynczej kropli.

g. Informacje o literaturze uzupełniającej

Przegląd metod odpylania gazów można znaleźć w pracy pod red. R. G. Dormana „Dust control and air cleaning”, Oxford, Pergamon Press 1974. Zasada działania filtrów włóknistych, określanie sprawności, przedstawiono w książce pod red. D. T. Shawa „Fundamentals of aerosol science”, New York, J. Wiley 1978. Zasada działania cyklonów, przepływu w cyklonach i sprawność usuwania cząstek z fazy stałej jest zawarta w książce D. Bradleya „The hydrocyclone”, Oxford, Pergamon Press 1965. Odpylanie elektrostatyczne omówiono w książce H. J. White’a „Industrial electrostatic precipitation”, Reading Mass., Addison-Wesley 1963. Metody odpylania mokrego opisane są w książce J. Warycha „Odpylanie gazów metodami mokrymi”, Warszawa, WNT 1979 i W. N. Użowa „Oczyszczanie gazów mokrymi filtrami”, Moskwa, Chimija 1972.

A. PROCESY CIEPLNE

Wprowadzenie

Większości procesów zachodzących w przemyśle chemicznym towarzyszy wymiana ciepła. Aby osiągnąć wymagany stopień przemiany w reaktorach chemicznych, należy dostarczać lub odbierać ciepło ze strefy reakcji. Ciepło jest również niezbędne przy przeprowadzaniu procesów podstawowych, gdzie jest istotnym elementem procesu.

Ogólnie procesy cieplne można podzielić na dwie zasadnicze grupy: procesy bez zmiany fazy medium ogrzewanego lub chłodzonego i procesy z towarzyszącą przemianą fazową. Do pierwszej grupy będą należały procesy ogrzewania lub chłodzenia surowców lub produktów reakcji, spiekanie i aglomerowanie fazy stałej. Do drugiej grupy zaliczymy kondensację, odparowanie, zateżnianie roztworów, sublimację, topienie i zestalanie.

Mechanizmy dostarczania i odbierania ciepła są Czytelnikowi znane. W tym miejscu przypomnijmy tylko ich najistotniejsze cechy. W fazie stałej transport ciepła odbywa się przez przewodnictwo. Cząsteczki materiału mają ustalone położenie, a w nim określoną energię kinetyczną. Miarą intensywności energii kinetycznej cząsteczek jest temperatura. Transport ciepła z miejsca o wyższej temperaturze do miejsca o niższej temperaturze zachodzi wskutek wymiany energii podczas zderzeń międzycząsteczkowych. Należy zaznaczyć, że sposób przekazywania energii zależy od budowy fazy stałej, od jej struktury przestrzennej i ma na ogół charakter anizotropowy.

W płynach zasadniczym czynnikiem transportu ciepła jest konwekcja naturalna lub wymuszona. W głównym strumieniu płynu prądy konwekcyjne przenoszą porcje płynu z obszarów o wyższej temperaturze do obszarów o niższej temperaturze. Prądy konwekcyjne powstają w głównym strumieniu płynu wskutek różnicy temperatur i wynikającej stąd różnicy gęstości lub wymuszeń mechanicznych ruchu płynu.

Trzecim sposobem przenoszenia ciepła jest promieniowanie. Wymiana ciepła między powierzchniami o różnych temperaturach jest wynikiem emisji fal elektromagnetycznych i zamiany ich energii na ciepło na powierzchni całko-

wicie lub częściowo absorbującej promieniowanie elektromagnetyczne. Bardzo często mamy do czynienia z przypadkiem, kiedy wszystkie trzy mechanizmy zachodzą równocześnie.

W przypadku przewodnictwa i konwekcji strumień ciepła jest proporcjonalny do spadku temperatury, a nie zależy od temperatury, w której proces przebiega. Strumień ciepła netto wymieniony przez promieniowanie jest proporcjonalny do różnicy temperatur powierzchni gorącej i zimnej w czwartych potęgach, a wypromieniowany z dużej powierzchni jest proporcjonalny do temperatury powierzchni w czwartej potęgze. Istotną różnicą jest również to, że dla promieniowania intensywność wymiany ciepła nie zależy od odległości, a dla przewodnictwa i konwekcji jest odwrotnie proporcjonalna do odległości między obszarami wymiany ciepła.

W tym opracowaniu zajmiemy się omówieniem problematyki wymiany ciepła na przykładzie procesów ze zmianą fazy (procesów cieplnych i procesów z jednoczesną wymianą masy i ciepła).

1. Odparowanie

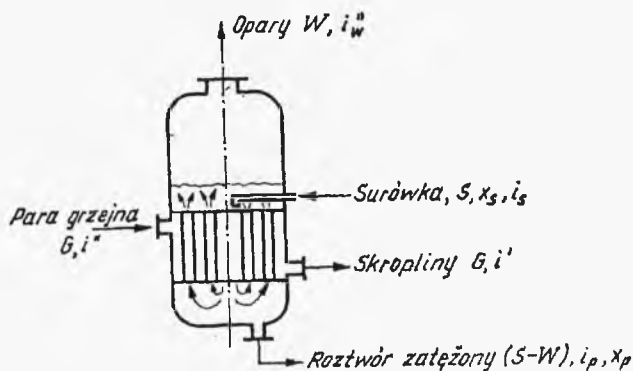
a. Uwagi ogólne

Przez odparowanie będziemy rozumieć usuwanie cieczy z roztworu przez spowodowanie wrzenia tego roztworu. Wskutek odparowania możemy uzyskać z roztworu rozpuszczalnik lub zatężyć substancję rozpuszczoną albo inny nielotny składnik roztworu. Rozpuszczalnik będzie odparowywał, gdy ciśnienie jego pary nasyconej będzie wyższe od ciśnienia cząstkowego par rozpuszczalnika nad roztworem w danej temperaturze wrzenia. Kiedy oba ciśnienia stają się równe, zostaje osiągnięty stan równowagi i odparowanie ustaje. Aby utrzymać stan wrzenia roztworu należy dostarczać do układu ciepło. Wytworzone w trakcie wrzenia pęcherze pary rosną wskutek dyfuzji cząstek rozpuszczalnika z cieczy bezpośrednio otaczającej pęcherzyk. W tym obszarze ciecz jest lokalnie przegrzana, tzn. jej temperatura jest wyższa od temperatury tworzenia pęcherzyka pary. Dodatkowe przegrzanie może wystąpić wskutek trudności tworzenia zarodków pary w punkcie wrzenia. Ma to miejsce w przypadku szczególnie czystych cieczy lub powierzchni przepon, przez które ciepło jest dostarczane do układu. Ciepło może być dostarczone do roztworu właśnie poprzez przeponę lub bezpośredni kontakt z nośnikiem ciepła — inną nie mieszającą się z roztworem cieczą lub gazem.

b. Odparowalniki

W technologii chemicznej obecnie są najbardziej rozpowszechnione odparowalniki przeponowe. Konstrukcja aparatu zależy od źródła ciepła. Mogą to być spaliny, pary, wysoko wrzące ciecze, prąd elektryczny itp.

Omówimy teraz proces odparowania prowadzony w wyparce przeponowej rurkowej, gdzie stosowanym czynnikiem grzeijnym jest para. Schemat takiej wyparki pokazano na rys. II.1-1. Zaznaczono tu również strumienie czynników



Rys. II.1-1. Schemat wyparki przeponowej z zaznaczeniem strumieni cieplnych

doprowadzanych i odprowadzanych z aparatu. Powierzchnia grzejna składa się z układu rur pionowych umieszczonych w wydzielonej części parowej wyparki. Odparowywany roztwór znajduje się w dolnej części aparatu i w rurkach. Ciepło dostarczane przez ścianki rurek do roztworu doprowadza roztwór do stanu wrzenia. W wyparce zostaje wytworzona naturalna konwekcja wrzącego roztworu, który cyrkuluje w obszarze rurkowym aparatu. Charakterystyczny rozkład temperatury wrzącego roztworu wzdłuż rurki wymiennika jest podany na rys. II.1-2. Można tu wyróżnić strefę ogrzewania i strefę wrzenia roztworu. Wytworzone pęcherze pary intensyfikują cyrkulację roztworu. Para rozpuszczalnika jest odprowadzana z odparownika górnym króćcem, a dolnym jest usuwany roztwór zateżony. Najczęściej stosowanym źródłem ciepła w takich konstrukcjach jest para nasycona, która kondensując oddaje ciepło do zateżanego roztworu.

Bilans materiałowy zateżanego składnika w wyparce jednostopniowej jest następujący:

$$Sx_s = (S-W)x_p \quad (\text{II.1-1})$$

stąd

$$W = S \left(1 - \frac{x_s}{x_p} \right) \quad (\text{II.1-2})$$

Strumień masy surówki S oraz jego stężenie x_s są wartościami wstępnie ustalonymi, natomiast stężenie produktu x_p wynika z potrzeb procesu produkcyjnego. Tak więc za pomocą równania (II.1-2) można obliczyć ilość cieczy, którą należy odparować, aby uzyskać potrzebne stężenie.

Bilans cieplny wyparki jednodziałowej pracującej w warunkach ustalonych, z uwzględnieniem strat cieplnych Q_{str} , ma niżej podaną postać (wykres Sankeya) rys. II.1-3.

Przychód ciepła:

- a) ciepło dostarczane z surówką $S i_s$,
- b) ciepło dostarczane z parą grzejącą $G i''$;

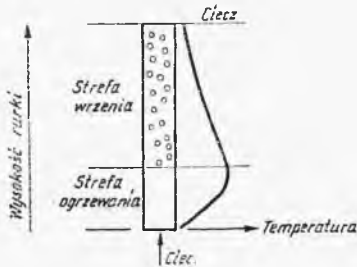
Rozchód ciepła:

- a) ciepło odprowadzone z oparami $W i_w''$
- b) ciepło odprowadzone z roztworem zateżonym $(S-W) i_p$

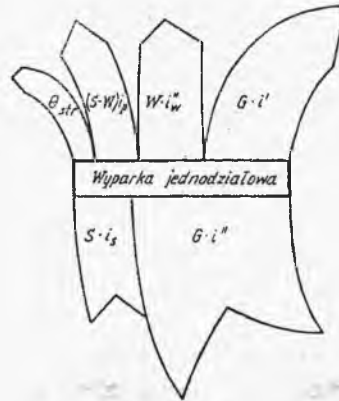
- c) ciepło odprowadzone z kondensatem $G'i'$
 d) ciepło strat przez ścianki aparatu Q_{str}
 czyli

$$Gi'' + S'i_s = Wi''_w + (S-W)i_p + G'i' + Q_{str} \quad (II.1-3)$$

Z równania bilansowego (II.1-3) możemy wyznaczyć wybraną wielkość, np. zapotrzebowania na parę grzejącą G , ciepło na 1 kg rozcieńczonego roztworu $q = G(i'' - i')/S$ itp. Wielkość strat ciepłych Q_{str} zależy od powierzchni aparatu, rodzaju izolacji i warunków termicznych na zewnątrz i wewnątrz aparatu.



Rys. II.1-2. Rozkład temperatury w rurce wyparki



Rys. II.1-3. Bilans ciepła wyparki na wykresie Sankeya

Aby w wyparce zachodziła użyteczna wymiana ciepła, temperatura pary grzejącej powinna być wyższa od temperatury wrzenia odparowywanej cieczy. Jeżeli temperatura wrzenia zatężanego roztworu o składzie x_p będzie równa t_{wrz} , to wskutek ciśnienia hydrostatycznego słupa cieczy w wyparce oraz dodatkowego nadciśnienia niezbędnego do zapewnienia cyrkulacji roztworu w pęku rur, rzeczywista temperatura wrzenia roztworu w wyparce będzie wyższa i wyniesie t_m . Jeżeli dodatkowo przez t'_w oznaczymy temperaturę skraplania oparów W otrzymywanych w wyparce, to dla prawidłowej pracy wyparki musi być spełniona następująca relacja między temperaturami:

$$t_G > t_m > t_{wrz} > t'_w \quad (II.1-4)$$

gdzie t_G oznacza temperaturę pary grzejącej.

Ponieważ zwykle energia oparów W jest również wykorzystywana (wyparki wielodziałowe, zagrzewanie surówki), całkowity wykorzystany w wyparce spadek temperatur wynosi

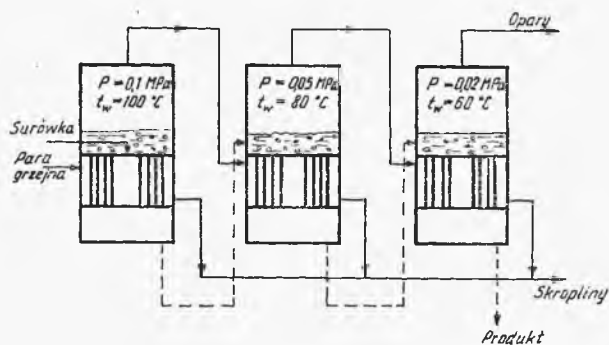
$$\Delta t = t_G - t'_w \quad (II.1-5)$$

Użyteczna różnica temperatur powodująca przenikanie ciepła od pary grzejącej do roztworu, według której liczy się powierzchnię wymiany ciepła wynosi

$$\Delta t_u = t_G - t_m \quad (II.1-6)$$

Na stratę ciepła powstałą z różnicy temperatur ($t_m - t'_w$) składa się spadek ($t_m - t_{wrz}$) wynikający z podwyższenia ciśnienia w układzie grzejnym i spadek ($t_{wrz} - t'_w$) związany z podwyższeniem temperatury wrzenia.

Jeżeli temperatura surówki wprowadzanej do wyparki t_s jest niższa od jej temperatury wrzenia, to roztwór należy wstępnie ogrzać. Wykorzystuje się do tego celu energię cieplną kondensatu lub oparów uzyskiwanych w aparacie wyparnym. Bardzo często, w przypadku odparowywania jednodziałowego, dla poprawienia bilansu cieplnego aparatu i wykorzystania oparów, stosuje się ich kompresję w podwyższonej temperaturze i łączy się ze strumieniem pary grzejnej doprowadzanej do aparatu. Operacja w wyparce jednodziałowej jest kosztowna. Aby obniżyć koszty zateżania, głównie przez zmniejszenie zużycia pary, stosuje się wyparki wielodziałowe (baterie wyparne). Schemat takiego rozwiązania jest przedstawiony na rys. II.1-4. Opary wytworzone w dziale poprzednim są wykorzystane jako para grzejna w dziale następnym. Wskutek wymienionych wcześniej strat temperatury energia oparów jest niewystarczająca, aby odparować roztwór następnego działu. Żeby było to możliwe, należy obniżyć temperaturę wrzenia roztworu w następnej wyparce przez obniżenie ciśnienia nad roztworem lub podwyższyć energię oparów przez sprężanie. W instalacji wielodziałowej



Rys. II.1-4.
Bateria wyparna

każdy aparat może być traktowany jako samoistna wyparca jednostopniowa. Sposób połączenia obiegu pary grzejnej jest pokazany na rys. II.1-4. Roztwór może przepływać, w stosunku do kierunku przepływu pary, w sposób współprądowy (jak na rys. II.1-4), przeciwprądowy, równoległy lub mieszany. Każdy z tych systemów ma swoje wady i zalety. Wadą systemu współ- i przeciwprądowego jest wzrost lepkości roztworu w kolejnych aparatach, spowodowany tym, że roztwór staje się coraz bardziej zagęszczony. Pogarsza to warunki przepływu roztworu i przenikania ciepła. Dla przepływu współprądowego możliwe jest stosowanie samoistnego przepływu roztworu, w układzie przeciwprądowym należy stosować pompy międzystopniowe.

W każdej wyparce układu wielodziałowego występują straty temperatury, o których wspomniano wcześniej. Dodatkowo, dla baterii wyparnej jako całości, należy uwzględnić straty temperatury spowodowane oporami przepływu oparów między stopniami. Miarą wydajności aparatu wyparnego jest ilość cieczy od-

parowanej w jednostce czasu. Jest ona proporcjonalna do ilości ciepła dostarczonego do roztworu

$$q = kF \Delta t_u \quad (\text{II.1-7})$$

gdzie: k — współczynnik przenikania ciepła, F — powierzchnia wymiany masy, Δt_u — użyteczna różnica temperatur.

Jak więc widać, wydajność zależy od wartości współczynnika przenikania ciepła i użytecznej różnicy temperatur. Z kolei współczynnik przenikania zależy od współczynników wnikania od kondensującej pary do powierzchni rurki, przewodnictwa cieplnego materiału rurki, jej grubości oraz od współczynnika wnikania na powierzchni rurka-roztwór. Materiał rurki dobiera się z grupy dobrych przewodników ciepła. Na wartość współczynników wnikania wpływają natomiast:

- konwekcja cieczy w przestrzeni rurkowej i lepkość tej cieczy,
- mechanizm kondensacji pary na powierzchni rurki (blonkowa, kropelkowa),
- zawartość nie skraplających się gazów (zapowietrzenie).

Istotny wpływ na wymianę ciepła ma odkładanie się osadu na powierzchni grzejnej. Na użyteczną różnicę temperatur, oprócz wymienionych wcześniej czynników, wpływa:

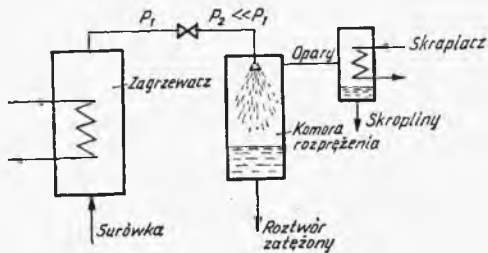
- temperatura wejściowa czynnika grzewczego (zwykle zadana),
- temperatura wyjściowa, na którą można wpływać poprzez regulację ciśnienia.

Omówione aparaty wyparne stosuje się do zateżniania roztworów substancji stałych (sole, ługi), soków, zagęszczania mleka i innych suspensji organicznych. Zasadniczą ich wadą są stosunkowo duże straty temperatury i kłopoty z usuwaniem osadzonej substancji zateżnianej wewnątrz rurek. Pogarsza to cyrkulację roztworu oraz wymianę ciepła.

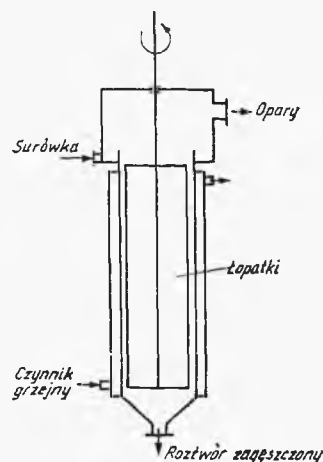
c. Inne sposoby zateżniania

Zateżnianie przez samooodparowanie. Schemat procesu jednostopniowego jest pokazany na rys. II.1-5. Roztwór surowy jest ogrzewany w wymienniku ciepła (zagrzewaczu) do odpowiedniej temperatury pod ciśnieniem p_1 , a następnie przesyłany do komory rozpryskowej, w której ciśnienie wynosi p_2 ($p_1 \gg p_2$). Wskutek dekompresji gorącego roztworu następuje jego gwałtowne odparowanie. Opary przesyła się do skraplacza, a zateżniony roztwór odbiera się z dna komory rozpryskowej. Zaletą tej metody są zmniejszone straty temperatury (głównie wpływ dekompresji) oraz niskie koszty inwestycyjne. Na powierzchni grzejnej nie tworzy się trudny do usunięcia osad. Wadą jest skomplikowany układ mechaniczno-regulujący.

Zateżnianie w aparatach ze spływającym filmem roztworu. Odparowywanie cieczy wrażliwych na długotrwałe działanie temperatur wymaga zastosowania takich aparatów, w których odparowanie zachodzi przy małych wartościach siły napędowej procesu, a czas przebywania odparowywanego elementu cieczy w aparacie jest krótki. Takie warunki uzyskuje się w odparownikach cienkowarstewkowych. Istota działania polega na wytworzeniu na powierzchni grzejnej aparatu cienkiej warstewki zagęszczanego roztworu. Film



Rys. II.1-5. Schemat instalacji do odparowania przez rozprężanie



Rys. II.1-6. Odparownik cienkowarstwowkowy

cieczy pobiera ciepło od przepony, ogrzewa się szybko w całej swojej masie ze względu na niewielką grubość. Przepływ warstewki osiąga się w naturalny sposób w polu grawitacyjnym lub w sposób wymuszony w zewnętrznym polu sił. Typowy aparat składa się z trzech zasadniczych części (rys. II.1-6): głowicy, gdzie znajduje się oddzielacz kropeł oraz króciec do odprowadzania powstałych oparów, cylindra lub stożka stanowiącego część środkową, która jest właściwą częścią wyparną i części dolnej, służącej do odbierania produktu. Dodatkowo wyparki mogą być zaopatrzone w urządzenie mechaniczne do regulacji grubości filmu cieczy, składające się z wału napędowego i łopatek.

Wyparki z mechanicznie wytwarzanym filmem mogą być używane do zagęszczania roztworów lepkich i mogą pracować przy różnym obciążeniu cieczą. Współczynniki przenikania ciepła są duże i dla wyparek odśrodkowych osiągają wartość aż do $19 \text{ kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s})$. Aparaty grawitacyjne są znacznie tańsze, proste w obsłudze i trwałe, ale współczynniki przenikania ciepła są tu mniejsze, wynoszą ok. $4 \text{ kJ}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{s})$. Poprawienie efektywności odparowania wiąże się z rozwinięciem czynnej powierzchni grzejnej aparatu.

Odparowanie z cienkiej warstewki stosuje się w przemyśle spożywczym, tłuszczowym, farmaceutycznym, do zagęszczania, odwadniania, otrzymywania czystych rozpuszczalników itp.

Zasadniczą wadą omówionych wyżej metod przeponowego odparowania i zatężania jest zarastanie powierzchni grzejnych osadem i wysokie koszty inwestycyjne. Coraz powszechniej stosuje się obecnie metody odparowania bezprzeponowego.

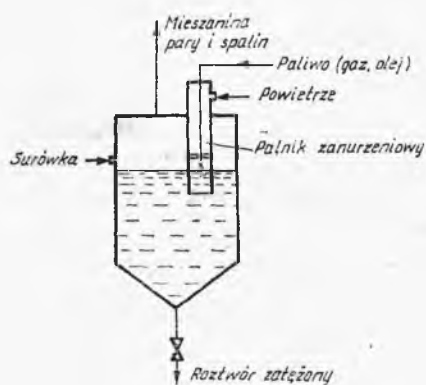
Odparowanie za pomocą palnika zanurzeniowego. Polega ono na tym, że mieszanina paliwa gazowego lub ciekłego z powietrzem jest spalana w komorze, której wylot znajduje się pod powierzchnią odparowywanej cieczy lub zatężanego roztworu. Pary rozpuszczalnika ze spalinami opuszczają aparat. Dla poprawienia bilansu cieplnego operacji wykorzystuje się energię cieplną

pary zawartej w mieszaninie tej pary ze spalinami, odbierając ją w skraplaczu lub kolumnie natryskowej. Schemat instalacji takiego procesu jest pokazany na rys. II.1-7.

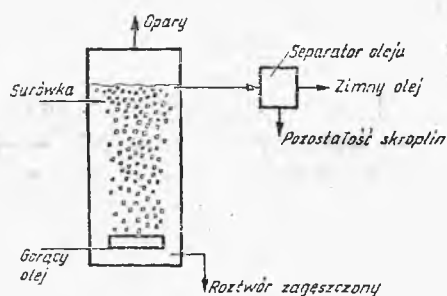
Spalanie zanurzeniowe, dzięki wyzwaniu ciepła bezpośrednio w środowisku, w którym jest wykorzystywane, cechuje duża sprawność odparowania i duże wartości współczynników przenikania ciepła. Instalacja wyparna z palnikami zanurzeniowymi jest zazwyczaj mniejsza niż większość wyparek przeponowych i charakteryzuje się ekonomiczniejszą budową. Palniki zanurzeniowe mogą być stosowane w szczególnie trudnych przypadkach zateżenia i ogrzewania, np. przy dużych stężeniach substancji rozpuszczonej, wytrącaniu soli, spalaniu ścieków itp.

Jak już wspomniano, w palnikach zanurzeniowych stosuje się paliwo ciekłe lub gazowe. W palnikach gazowych do komory spalania doprowadza się gaz palny i powietrze w postaci jednorodnej mieszaniny. Dzięki temu osiąga się dużą intensywność spalania, które przebiega w obszarze kinetycznym reakcji. Zalecane obciążenie cieplne spalania wynosi ok. $70 \cdot 10^3 \text{ kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$. Stosowanie większych obciążeń nie jest wskazane, ze względu na możliwości odbioru ciepła przez środowisko. Jego miarą jest np. różnica temperatur między mieszaniną pary i spalin a roztworem, która nie powinna być większa niż $2-5^\circ\text{C}$.

W palnikach na paliwo ciekłe, paliwo doprowadzane do komory spalania musi ulec rozpyleniu, częściowemu odparowaniu i wymieszaniu z powietrzem. Proces spalania przebiega w obszarze dyfuzyjnym reakcji co powoduje mniejszą intensywność spalania niż w przypadku paliwa gazowego. Obciążenie cieplne komory spalania wynosi ok. $11,6 \cdot 10^3 \text{ kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$.



Rys. II.1-7. Zasada pracy palnika zanurzeniowego



Rys. II.1-8. Odparownik bezprzeponowy

Odparowanie w procesie bezpośredniego kontaktu roztwór–nie mieszająca się z nim ciecz. W tym przypadku odparowanie zachodzi w tzw. wymiennikach trójfazowych (bezprzeponowych). Trzy fazy tworzą: roztwór, nośnik ciepła, opary. Ze względu na sposób przepływu czynników rozróżniamy tu wymienniki współ- i przeciwpądowe. Nośnikiem ciepła w wymiennikach może być faza ciągła lub faza rozproszona.

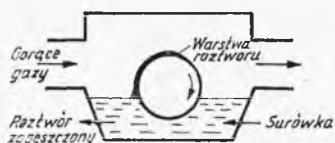
Schemat odparownika przedstawiono na rys. II.1-8. Sprawność cieplną aparatu charakteryzuje m.in. objętościowy współczynnik przenikania ciepła definiowany następująco:

$$U_v = \frac{q}{V_k(\Delta T)_m} \quad (\text{II.1-8})$$

gdzie: q — ilość ciepła przeniesiona między fazami w jednostce czasu, V_k — objętość aparatu, $(\Delta T)_m$ — średnia logarytmiczna różnica temperatur między fazą ciągłą i rozproszoną na wlocie i wylocie z aparatu.

Szczególny wpływ na wartość U_v mają prądy naturalnej konwekcji w kolumnie, konwekcja wewnątrz każdej z faz i lokalny współczynnik przenikania ciepła. Ten ostatni, w przypadku bezpośredniego kontaktu ciecz-ciecz, jest o rząd wielkości większy niż dla wymiennika przeponowego. Istotnym elementem procesu jest sposób podania do wymiennika cieczy odparowywanej, tzn. czy ma ona być fazą rozproszoną, czy ciągłą. Zależy to od mechanizmu odparowania, który jest określony wartością napięć powierzchniowych cieczy tworzących obie fazy.

Zaletą układu jest bardzo duża wartość objętościowego współczynnika przenikania ciepła, niskie koszty inwestycyjne. Dotychczas proces ten znalazł zastosowanie do odsalania wody morskiej.



Rys. II.1-9.
Odparowanie do strumienia
przepływającego gazu

Przykładem rozwiązania połączonych metod odparowania przeponowego i bezprzeponowego może być zagęszczanie roztworów w strumieniu gorących gazów. Istota procesu polega na wytworzeniu filmu zagęszczonego roztworu na powierzchni gorącego elementu i ogrzewaniu dodatkowo tej warstewki płynu gorącym gazem.

Przykład rozwiązania jest pokazany na rys. II.1-9. Na obracającym się bębnie zostaje utworzona siłami adhezji i napięcia międzyfazowego warstewka płynu zabierana ze zbiornika. W przeciwnym kierunku przepływają gorące gazy. Tego typu proces znalazł praktyczne zastosowanie przy produkcji zagęszczonego mleka.

d. Informacje o literaturze uzupełniającej

Podstawy teoretyczne wymiany ciepła ze szczególnym uwzględnieniem przemian fazowych podaje praca J. P. Holmana „Heat transfer”, New York, McGraw Hill 1972, a w języku polskim praca B. Staniszwskiego „Wymiana ciepła. Podstawy teoretyczne”, Warszawa, PWN 1963. Sposób obliczania wymienników przeponowych zamieszczony jest w książce T. Hoblera „Ruch ciepła i wymien-

niki”, Warszawa, WNT 1979. Podstawy wymiany ciepła w przypadku wymienników bezprzeponowych zawarte są w pracy L. Gradonia „O mechanizmach odparowania kropli zanurzonej w nie mieszającej się z nią cieczy”, Praca doktorska, Politechnika Warszawska 1976.

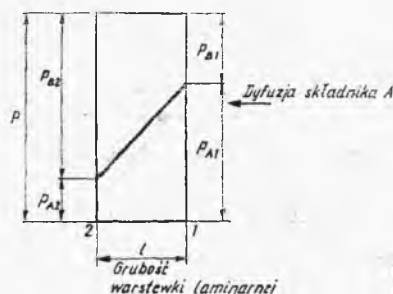
B. PROCESY WYMIANY MASY

Wprowadzenie

W procesach przemysłu chemicznego najczęściej spotykamy się z układami wielofazowymi. W zależności od stanu skupienia kontaktujących się faz wyróżniamy układy: ciało stałe-gaz, ciało stałe-ciecz, ciecz-gaz, ciecz-ciecz.

Kiedy substancje tworzące układ dwufazowy kontaktują się ze sobą, może nastąpić transport masy między fazami aż do momentu osiągnięcia przez układ stanu równowagi. Wynikiem tego procesu jest zmiana składu obu faz. W przypadku gdy między fazami istnieje różnica temperatur, procesowi towarzyszy wymiana ciepła. Zjawisko to jest wykorzystywane do rozdzielania niektórych mieszanin, zmiany struktury jednej z faz, przemian fazowych, przemian chemicznych itp.

Mechanizm transportu masy zależy od rodzaju układu dwufazowego i stanu hydrodynamicznego układu. Jeżeli jedną z faz jest płyn (gaz lub ciecz), to w cienkiej warstewce przylegającej bezpośrednio do powierzchni drugiej fazy ruch cząsteczek jest uporządkowany. Nie powstają tu prądy wirowe. W warstewce laminarnej lub nieruchomej transport masy odbywa się poprzez dyfuzję czą-



Rys. II.B-1.
Model warstewkowy dyfuzji

steczkową. Szybkość dyfuzji oblicza się m.in. z równania *Maxwella-Stefana*. Dla układu dwuskładnikowego ($A+B$), przy założeniu że rozpatrujemy dyfuzję składnika A , szybkość dyfuzji przez warstwę laminarną o grubości l (rys. II.B-1) na jednostkę powierzchni (dla gazu) podają poniższe równania:

dla dyfuzji jednokierunkowej składnika A

$$N_A = \frac{pD(p_{A1} - p_{A2})}{1RTp_{Bm}} \quad (\text{II.B-1a})$$

dla dyfuzji równomolowej składników w przeciwnych kierunkach

$$N_A = \frac{D(p_{A1} - p_{A2})}{RT} \quad (\text{II.B-1b})$$

gdzie: N_A — gęstość strumienia masy (molowego), $\frac{\text{mol}}{(\text{m}^2 \cdot \text{s})}$, D — współczynnik dyfuzji, p — ciśnienie całkowite w gazie, p_{A1} , p_{A2} — ciśnienia cząstkowe składnika A , p_{Bm} — średnia logarytmiczna ciśnienia cząstkowego składnika B , R — stała gazowa, T — temperatura.

Równanie Maxwella-Stefana jest szczególnie przydatne w przypadku obliczania strumieni dyfuzyjnych mieszanin gazowych wieloskładnikowych. W większości przypadków obliczeń strumieni dyfuzyjnych stosuje się jako podstawowe prawo Ficka, dla którego precyzyjnie można określić siłę napędową procesu. W podobny sposób oblicza się szybkość dyfuzji w warstewce cieczy, z tym że posługujemy się tu stężeniami, a nie ciśnieniami cząstkowymi.

Transport masy w głównym strumieniu płynu odbywa się na zasadzie transportu konwekcyjnego. Konwekcja naturalna występuje w płynie wskutek różnicy stężeń lub temperatur. Kiedy dla wzmożenia wymiany masy lub ze względów hydrodynamicznych intensyfikujemy ruch płynu siłami zewnętrznymi, mówimy o konwekcji wymuszonej. W warstwie przejściowej, występującej między warstwą laminarną i głównym strumieniem płynu, transport masy odbywa się poprzez konwekcję i dyfuzję cząsteczkową.

W układach rzeczywistych często istnieją wszystkie trzy warstwy stwarzające opór wnikania masy. Sumaryczny opór wyznacza się za pomocą współczynnika wnikania masy do powierzchni międzyfazowej, charakteryzującego opór warstwy laminarnej, przejściowej i burzliwej

$$\text{opór wnikania} = \frac{1}{k} \quad (\text{II.B-2})$$

gdzie k — współczynnik wnikania masy.

Szybkość transportu masy określa się podobnie jak przy dyfuzji cząsteczkowej, jako stosunek siły napędowej procesu (różnicy stężeń na krańcach warstwy) do oporu wnikania.

Załóżmy teraz, że mamy układ dwufazowy, oznaczmy stężenia składnika w jednej fazie przez y , a w drugiej przez x , zaś współczynniki wnikania odpowiednio przez k_y i k_x . Szybkość wymiany masy może być wyznaczona na podstawie szybkości wnikania w jednej lub drugiej fazie

$$N = k_y(y - y_i) \quad (\text{II.B-3})$$

$$N = k_x(x_i - x) \quad (\text{II.B-4})$$

Szybkość wymiany masy można wyznaczać również w oparciu o stężenia składnika w głównych strumieniach obu faz. Należy wtedy operować współczynnikiem przenikania masy, którego odwrotność jest sumą oporów wnikania masy w warstwie jednej i drugiej fazy

$$N = K_y(y - y_e) = K_x(x_e - x) \quad (\text{II.B-5})$$

gdzie K_y — współczynniki przenikania masy, $\frac{\text{mol}}{(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{jedn. siły napędowej})}$, x — stężenie w fazie x , y — stężenie w fazie y , y_e — stężenie składnika w fazie x

w jednostkach wyrażających stężenie w fazie y (rys. II.B-2), x_e — stężenie składnika w fazie y w jednostkach wyrażających stężenie w fazie x.

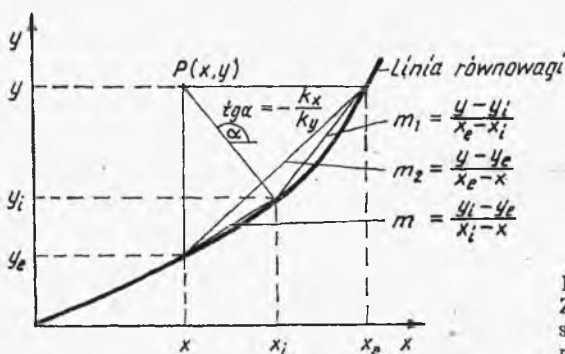
Zależność między współczynnikami wnikania i współczynnikiem przenikania wynika z tego, że odwrotności ich są miarą oporu transportu masy. Tak więc

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \quad (\text{II.B-6})$$

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{m_1 k_y} + \frac{k}{k_y} = \frac{1}{m_2 K_y} \quad (\text{II.B-7})$$

Interpretacje geometryczne współczynników m , m_1 i m_2 są pokazane na rys. II.B-2.

Omówione wcześniej mechanizmy transportu składnika z jednej fazy do drugiej nie uwzględniały oporu przenikania przez powierzchnię międzyfazową. Jak wiadomo z badań nad fizykochemią powierzchni międzyfazowych, nawet niewielkie ilości zanieczyszczeń czy innych dodatków rozpuszczonych w jednej z faz mają tendencję do gromadzenia się w obszarze powierzchni międzyfazowej. Najczęściej spotykanym efektem występowania dodatków (zanieczyszczeń) na powierzchni międzyfazowej jest obniżenie napięcia międzyfazowego. Parametr



Rys. II.B-2.
Zależność między stężeniem składnika w parze i cieczy dla roztworów idealnych

ten ma istotny wpływ na hydrodynamikę obu faz, powoduje np. zafalowanie czy odrywanie pakietów cieczy z powierzchni międzyfazowej gaz-ciecz. W układzie ciecz-ciecz, gdzie jedna z faz jest rozproszona w postaci kropli, obniżenie napięcia międzyfazowego wzmacnia cyrkulację wewnątrz kropli, poprawiając warunki wymiany masy. Z drugiej jednak strony, dodatkowe substancje na powierzchni rozdziału faz pogarszają kinetykę procesu wymiany masy, stwarzając dodatkowy opór przenikania (obniżenie współczynnika dyfuzji w tym obszarze). Zależnie od konkretnego przypadku istnieje pewne optymalne stężenie substancji powierzchniowo czynnej, dla którego warunki przenoszenia masy są najlepsze. Innym czynnikiem odgrywającym bardzo ważną rolę, szczególnie w obszarze powierzchniowym, jest reakcja chemiczna.

Procesy wymiany masy zachodzą w aparatach, gdzie istnieją bardzo dobre warunki kontaktu faz. Dla osiągnięcia dużych szybkości wymiany masy w konstrukcji aparatu musi być uwzględniona dynamika kontaktu faz, własności fizykochemiczne faz oraz dyfuzyjność transportowanych składników. Generalnie,

procesy wymiany masy zachodzą w aparatach stopniowych, gdzie własności fizykochemiczne faz zmieniają się skokowo ze stopnia na stopień i aparatach ciągłych, gdzie zmiana własności jest ciągła, np. zmienia się wraz z wysokością aparatu.

Wydajność aparatu stopniowego dla danego procesu wymiany masy jest oceniana na podstawie liczby stopni teoretycznych potrzebnych do osiągnięcia danego efektu rozdzielczego. W aparatach ciągłych wprowadza się pojęcie wysokości jednostki przenikania masy (HTU). Pojęcia te omówimy dla konkretnych procesów wymiany masy.

2. Absorpcja

a. Uwagi ogólne

Absorpcja jest procesem wymiany masy między fazą gazową i fazą ciekłą. Celem absorpcji jest rozdział mieszaniny gazowej lub usunięcie z niej jednego ze składników. Dla uproszczenia analizy procesu będziemy zakładać, że faza gazowa jest mieszaniną dwuskładnikową, w której jeden ze składników jest absorbowany, a drugi składnik jest w procesie inertny. Inerternem może być również wieloskładnikowa mieszanina gazów obojętnych dla głównego procesu absorpcji, np. powietrze. Faza ciekła jest natomiast jednoskładnikowa. Rozpuszczalnik, w którym następuje absorpcja składnika jest tak dobrany, aby spełniał warunek selektywności absorpcji, tzn. aby rozpuszczał się w nim tylko jeden ze składników mieszaniny gazowej.

Jeżeli mieszanina gazowa zawiera pary jakiejś cieczy, to będą one absorbowane w tej cieczy, np. nadmiar wilgoci zawartej w powietrzu może być zeń usunięty przez absorpcję w wodzie w odpowiedniej temperaturze. Niewielkie ilości np. par alkoholu metylowego zawarte w powietrzu mogą być zaabsorbowane w wodzie, ponieważ alkohol dobrze rozpuszcza się w wodzie a powietrze słabo. Woda w tych przypadkach spełnia warunek selektywności.

Oprócz selektywności, rozpuszczalnik powinien mieć dużą pojemność absorpcyjną, tzn. umożliwiać rozdział danej mieszaniny gazowej w stosunkowo niewielkiej objętości płynu. Jest to związane z techniczną realizacją procesu i stosowaniem dużych przepływów, nakładami energetycznymi, kosztami surowca itp. Ważną cechą rozpuszczalnika jest możliwość odzyskania z mieszaniny ciekłej zaabsorbowanego gazu. Sposób odzyskiwania gazu jest ściśle związany z charakterem absorpcji.

Absorpcję można podzielić na absorpcję fizyczną, polegającą na rozpuszczeniu absorbowanego składnika w rozpuszczalniku i absorpcję chemiczną, gdzie składnik mieszaniny gazowej reaguje z fazą ciekłą, tworząc nowe związki podczas odwracalnej lub nieodwracalnej przemiany chemicznej. W przypadku absorpcji fizycznej odzyskanie zaabsorbowanego składnika z fazy ciekłej polega na jego desorpcji przeprowadzanej w odpowiednio wysokiej temperaturze. Odzyskanie składnika zaabsorbowanego w wyniku reakcji chemicznej będzie zależało już od konkretnego przypadku i własności reakcji chemicznej. Dla reakcji odwracalnej

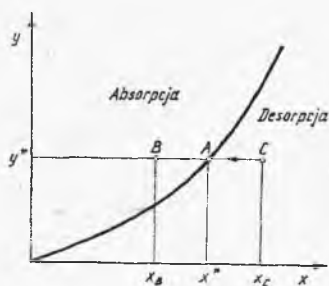
może to być np. zmiana pH roztworu i przesunięcie równowagi w odwrotnym kierunku niż zachodziła absorpcja chemiczna. W przypadku reakcji nieodwracalnej może to być np. podwyższenie temperatury mieszaniny cieplej i rozkład związku chemicznego, np.



Innym rozwiązaniem może być dodanie do roztworu ciepłego nowego związku, który reagując z produktem absorpcji chemicznej wyzwala z roztworu zaabsorbowany składnik. W dalszym ciągu będziemy się zajmować głównie procesami absorpcji fizycznej. Przypadki absorpcji chemicznej będą specjalnie podkreślone.

b. Równowaga absorpcyjna

Każda z dwóch faz układu absorpcyjnego składa się co najmniej z trzech składników. Faza gazowa zawiera składnik absorbowany, składnik inertny i pewne ilości par rozpuszczalnika, w którym następuje absorpcja. Faza ciepla natomiast składa się z rozpuszczalnika, rozpuszczonego gazu absorbowanego i częściowo rozpuszczonego gazu inertnego. Ze względu na wcześniej wspomnianą własność selektywności rozpuszczalnika i niskich, w stosunku do temperatury krytycznej, temperatur absorpcji w większości układów absorpcyjnych zawartość par rozpuszczalnika w gazie i gazu inertnego w cieczy jest pomijalna. Każdą z faz traktujemy jako jednoskładnikową. Równowagę absorpcji można wtedy przedstawić na płaszczyźnie w postaci krzywej zależności stężenia składnika absorbowanego w gazie (y) i w cieczy (x), dla zadanej temperatury układu (rys. II.2-1). Każdy punkt krzywej (y^* , x^*) oznacza, że dla takich składów fazy gazowej i cieplej szybkości absorpcji składnika z roztworu gazowego do cieczy i desorpcji tego



Rys. II.2-1.
Krzywa równowagi absorpcyjnej

składnika z roztworu cieplego są sobie równe. Jeżeli dla ustalonej zawartości składnika absorbowanego y^* jego stężenie w cieczy będzie równe x_B , to będzie się on absorbował do osiągnięcia stanu równowagi. Podobnie, jeśli dla tego samego y^* stężenie w cieczy będzie równe x_C , nastąpi desorpcja składnika z cieczy do gazu w takiej ilości, aż zostanie osiągnięty stan równowagi. W szczególnym przypadku roztworów doskonałych, w których zdolność przechodzenia składnika z jednej fazy do drugiej zależy tylko od zawartości składnika w roztworach,

równowagę opisuje *prawo Raoult*. Zgodnie z nim ciśnienie cząstkowe składnika nad roztworem jest proporcjonalne do ułamka molowego tego składnika w cieczy

$$p = p'x \quad (\text{II.2-1})$$

gdzie p' — ciśnienie pary nad czystym roztworem składnika ciekłego w danej temperaturze.

Prawo Raoult odnosi się do tych gazów (par), których temperatura krytyczna jest wyższa od temperatury procesu, a więc które mogą kondensować w tej temperaturze. Dla układów doskonałych, w których temperatura krytyczna gazu absorbowanego w cieczy jest niższa od temperatury procesu, stosuje się odpowiednik prawa Raoult — *prawo Henry'ego*. Ponieważ stężenia transportowanego składnika w obu fazach można wyrazić w różnych jednostkach stężeń, ogólnie prawo to ma postać

$$Y = HX \quad (\text{II.2-2})$$

gdzie: Y — stężenie składnika w gazie, X — stężenie składnika w cieczy, H — stała Henry'ego.

Współczynniki przenikania masy dla procesu absorpcji (odpowiedniki K_y i K_x we wzorach II.B-6 i II.B-7) będziemy odpowiednio opatrywać indeksami: g — faza gazowa, c — faza ciekła. Współczynnik proporcjonalności m występujący w równaniach dla K_y i K_x zastąpimy stałą Henry'ego.

W układach rzeczywistych spotykamy się z mniejszymi lub większymi odchyleniami układów absorpcyjnych od własności roztworów doskonałych. Zwłaszcza ma to miejsce wówczas, gdy składnik rozpuszczony reaguje z jednym ze składników fazy ciekłej. Przy obliczaniu równowag należy uwzględnić rodzaj reakcji chemicznej charakteryzowany przez stałą równowagi reakcji K . W przypadku absorpcji chemicznej rozpuszczalność gazu w cieczy jest wyższa niż w przypadku absorpcji fizycznej i obszar absorpcji powiększa się w stosunku do obszaru desorpcji.

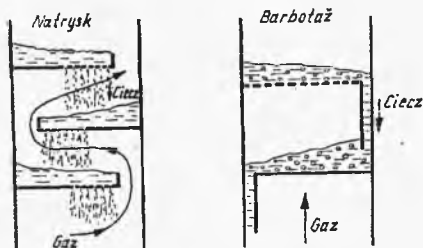
c. Sposób realizacji procesu

W celu zaabsorbowania odpowiedniej ilości gazu z fazy gazowej do ciekłej należy stworzyć kontakt między tymi fazami. Przy doborze sposobu kontaktu faz trzeba pamiętać o dobrym rozwinięciu powierzchni kontaktu i stworzyć warunki do wymuszenia ruchu konwekcyjnego faz, aby poprawić transport składnika w warstwie burzliwej i przejściowej oraz zmniejszyć grubość podwarstwy laminarnej. Spełnienie tych warunków spowoduje zwiększenie wartości współczynników wnikania masy w obu fazach.

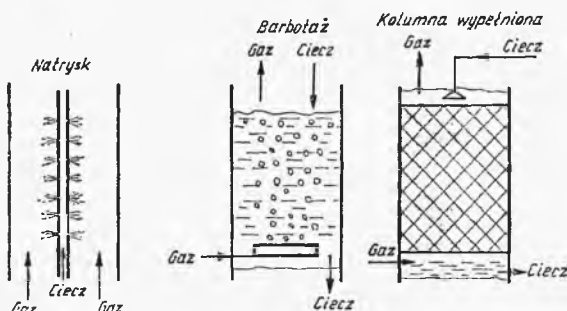
W procesie absorpcji kontakt międzyfazowy można uzyskać przez:

- a) barbotaż gazu w ciągłej warstwie fazy ciekłej,
- b) natrysk ciągłej fazy gazowej kroplami cieczy,
- c) kontakt układu gaz-ciecz w kolumnach wypełnionych,
- d) kontakt układu gaz-ciecz w kolumnach ze zwilżalnymi ściankami.

Wybór metody kontaktu zależy od własności fizykochemicznych układu absorpcyjnego. Pierwszy sposób kontaktu stosuje się w przypadku, gdy absor-



Rys. II.2-2.
Aparaty stosowane do absorpcji w układzie stopniowym



Rys. II.2-3.
Aparaty stosowane do absorpcji przy ciągłym kontakcie faz

bowany składnik gazu źle rozpuszcza się w cieczy i dla poprawienia kinetyki procesu należy intensywnie mieszać fazę ciekłą pęcherzykami gazowymi. Drugi sposób stosuje się wtedy, gdy główny opór przenikania masy jest po stronie warstewki gazowej i fazę gazową miesza się przez natrysk kroplami cieczy. Sposoby trzeci i czwarty stosuje się w przypadkach pośrednich. Ciecz i gaz mogą ponadto kontaktować się w sposób ciągły lub stopniowy, przy czym na poszczególnych stopniach można kontaktować fazy w różny sposób. Na rys. II.2-2 pokazano przykłady rozwiązania kontaktu międzyfazowego dla układu stopniowego, a na rys. II.2-3 — sposoby kontaktu ciągłego faz.

Innym kryterium podziału aparatów absorpcyjnych jest podział ze względu na wzajemny kierunek przepływu faz. Rozróżniamy tu aparaty współ- i przeciwniprądowe.

d. Charakterystyka różnych metod kontaktowania faz

Kolumny wypełnione elementami ceramicznymi lub metalowymi mają dobrze rozwiniętą powierzchnię do kontaktowania się faz. Powierzchnia właściwa wypełnienia określa w pewnym stopniu rzeczywistą powierzchnię wymiany masy. Na powierzchnię wymiany masy oprócz kształtu geometrycznego powierzchni wypełnienia wpływa sposób upakowania elementów wypełnienia oraz wzajemne przepływy fazy gazowej i ciekłej. Wielkościami charakteryzującymi kolumny wypełnione są współczynniki wnikania masy, zatrzymanie cieczy w kolumnie, punkt zalewania kolumny, opory przepływu przez kolumnę. Współczynniki wnikania masy wyznaczone są z równań korelacyjnych postaci

$$Sh = \alpha Re^m Sc^n \quad (II.2-3)$$

gdzie: Sh — liczba Sherwooda, Re — liczba Reynoldsa, Sc — liczba Schmidta, α — współczynnik liczbowy.

Współczynnik wnikania masy w fazie gazowej jest obliczany z równania, którego szczegółowa postać jest następująca:

$$\frac{k_g p_B}{G} = A \left(\frac{Gd}{\mu_g} \right)^{-0,3} \left(\frac{\mu_g}{\rho_g D_g} \right)^{-0,5} \quad (\text{II.2-4})$$

gdzie, oprócz znanych symboli: G – gęstość strumienia masowego gazu, d – średnica zastępcza ziarna wypełnienia, A – stała charakteryzująca dla kształtu wypełnienia, μ_g – lepkość gazu, ρ_g – gęstość gazu, D_g – dyfuzyjność gazu absorbowanego w fazie gazowej.

W celu obliczenia wysokości wież absorpcyjnych jest potrzebna znajomość powierzchni wymiany masy danej przez powierzchnię właściwą wypełnienia a . Zwykle w literaturze spotyka się tabelaryzowane wartości iloczynu ($k_g \cdot a$) charakterystyczne dla danego typu wypełnień, zwykle wyznaczane doświadczalnie.

Współczynnik wnikania masy po stronie fazy ciekłej z dobrym przybliżeniem można obliczyć z korelacji podanej przez *Shulmana*

$$\frac{k_c d}{D_c} = 25,1 \left(\frac{dL}{\mu_c} \right)^{0,45} \left(\frac{\mu}{\rho_c D_c} \right)^{0,5} \quad (\text{II.2-5})$$

gdzie: L – gęstość strumienia masy cieczy, D_c – współczynnik dyfuzji absorbenta w cieczy.

Wspominaliśmy wcześniej o tym, że zwykle wypełnienie jest charakteryzowane iloczynami ($k_c a$) i ($k_g a$). W niektórych przypadkach można obliczyć rzeczywistą wartość powierzchni właściwej wypełnienia wilgotnego a , jeśli jest znana powierzchnia właściwa wypełnienia suchego a_s . *Krevelen* podaje tu następującą zależność

$$\ln \frac{a_s - a}{a_s} = -C \frac{L}{\rho_c} \quad (\text{II.2-6})$$

gdzie stała C jest równa ok. 5000, m/s.

Wszystkie równania korelacyjne, z których oblicza się współczynniki k_g i k_c wyprowadzane są przy założeniach, że: prędkość przepływu gazu jest mniejsza, niż położenie punktu zalewania, dozowanie gazu na wlocie jest równomierne, nie ma mieszania wstecznego w kolumnie, rozkład cieczy na powierzchni wypełnienia jest równomierny. Zatrzymanie cieczy w kolumnie jest to ilość cieczy zawartej w kolumnie w danej chwili. Jest to niezbędna ilość cieczy spływająca grawitacyjnie po wypełnieniu w przeciwnym kierunku do przepływającego gazu. W zakresie przepływów ograniczonym przez punkt zalewania zatrzymanie rośnie ze wzrostem przepływu cieczy i nie zależy od przepływu gazu. Opis i interpretacja procesu zalewania wypełnienia zostały podane w pierwszej części książki.

W wieżach niewypełnionych i w aparatach stopniowych do kontaktu faz prowadzi się w ten sposób, że jedną fazę podaje się w postaci ciągłej a drugą w rozproszonej. Jak już wspomniano, fazą ciągłą jest faza „kontrolująca” wymianę masy, a więc ta, w której przeważają opory wnikania masy. Elementy fazy rozproszonej (pęcherzyki gazu lub krople cieczy) powinny mieć w miarę równomierny rozkład średnic. Powierzchnia właściwa a wymiany masy w kolumnie będzie większa, gdy średnice te będą małe, ale z drugiej strony prędkość poruszania się elementów fazy rozproszonej, przy zadanej gęstości faz, jest tym

większa im większy jest rozmiar kropli lub pęcherza. Faza rozproszona szybciej poruszająca się względem fazy ciągłej poprawia warunki wymiany masy, zwiększa więc współczynnik przenikania masy K . Tak więc istnieją takie warunki rozproszenia, że iloczyn ($K a$) osiąga maksimum. Powszechnie dostępne korelacje umożliwiające obliczenie współczynników wymiany masy dotyczą aparatów półkowych z półkami dzwonkowymi lub sitowymi.

Współczynniki wnikania masy oblicza się z zależności podanych przez Andrewa

$$k_g = 7u^{0,25} V^{0,5} D_g^{0,5}, \text{ cm/s} \quad (\text{II.2-7})$$

$$k_c = 11u^{0,25} V^{0,5} D_c^{0,5}, \text{ cm/s} \quad (\text{II.2-8})$$

$$a' = 0,7u^{0,5} V^{5/6} \quad (\text{II.2-9})$$

gdzie: u — prędkość liniowa gazu liczona dla pustego aparatu, V — objętość cieczy na półce na jednostkę powierzchni półki, a' — powierzchnia międzyfazowa na jednostkę powierzchni półki.

Nie można podać jednoznacznej oceny poszczególnych sposobów kontaktowania się faz ciekłej i gazowej. Z ekonomicznego punktu widzenia, kolumny wypełnione są kosztowne, ale odznaczają się dużą zdolnością wymiany masy. Nie można w nich stosować, ze względu na możliwość zalania, dowolnych przepływów obu faz. Nie zaleca się używania tych aparatów w przypadku, gdy faza ciekła zawiera zawieszinę fazy stałej. Wskutek osadzania się osadu na powierzchni wypełnienia, może nastąpić zarastanie powierzchni i zmniejszanie przestrzeni dla przepływu płynów. Nie stosuje się tych rozwiązań również w przypadkach, gdy produktem reakcji cieczy i gazu jest faza stała.

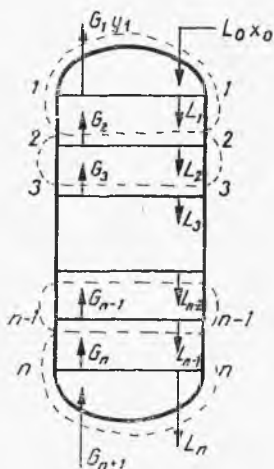
Wieże natryskowe stosuje się zwykle wtedy, kiedy potrzebne jest tylko kilka stopni wymiany masy. Podstawowym kryterium doboru jest kinetyka procesu wymiany masy z uwzględnieniem wyżej wspomnianych uwag. Przejdziemy obecnie do omówienia sposobu obliczania aparatów absorpcyjnych.

e. Aparaty półkowe

Jak już wspomniano wyżej, jednym ze sposobów realizacji procesów absorpcji jest absorpcja w aparatach stopniowych. Na każdym ze stopni wskutek kontaktu fazy gazowej i ciekłej następuje wymiana masy i stopień ten opuszczają odpowiednio — zubożony w składnik absorbowany strumień gazu i wzbogacony w ten składnik strumień cieczy. Gaz przechodzi na wyższy stopień i dalej przekazuje składnik absorbowany cieczy na tym stopniu, a ciecz na niższym stopniu wzbogaca się o kolejną porcję składnika absorbowanego z gazu dopływającego na ten stopień. Po przejściu kolejnych stopni, na wyjściu z kaskady takich stopni kontaktowych, otrzymujemy oczyszczony gaz i wzbogaconą w składnik absorbowany ciecz. Ilość zaabsorbowanego gazu zależy od liczby stopni kontaktowych oraz sprawności absorpcji na każdym ze stopni. Sprawność na każdym stopniu będzie zależeć od warunków kinetycznych procesu, rozwinięcia powierzchni kontaktu i czasu kontaktu fazy gazowej i ciekłej na tym stopniu.

Do wstępnych obliczeń liczby stopni potrzebnych do osiągnięcia wydzielania zadanej ilości składnika absorbowanego z gazu, wprowadza się pojęcie *stopnia teoretycznego*. Ponieważ w omawianych procesach stopień absorpcyjny stanowi półka odpowiedniej konstrukcji (dzwonkowa, sitowa, z natryskiem), będziemy posługiwać się nazwą *półka teoretyczna*.

Na rysunku II.2-4 przedstawiono kaskadę szeregowo połączonych półek teoretycznych absorpcji — kolumnę absorpcyjną. Ponumerowane odcinki poziome oznaczają kolejne półki teoretyczne. Gaz surowy, wzbogacony w składnik absorbowany w ilości G_{n+1} jest podawany na n -tą półkę, a ciecz surowa o zawartości X_0 tego składnika w ilości L_0 jest podawana na najwyższą, 1-szą półkę kolumny. Na półce teoretycznej następuje taki kontakt między fazami, że opu-



Rys. II.2-4.
Schemat przepływów i obszary bilansowania absorpcyjnej kolumny półkowej

szczające ją strumienie gazu i cieczy są ze sobą w stanie równowagi. W kolumnie z półkami teoretycznymi, mając daną równowagę absorpcyjną, można śledzić zmiany składu w strumieniach przechodzących z półki na półkę. Zależność między składem cieczy i gazu między półkami jest dana z bilansu składnika absorbowanego. Bilansując ten składnik między kolejnymi półkami, otrzymujemy

$$\begin{aligned} L_0 x_0 - G_1 y_1 &= L_1 x_1 - G_2 y_2 = \dots = \\ &= L_{n-2} x_{n-2} - G_{n-1} y_{n-1} = L_{n-1} x_{n-1} - G_n y_n \end{aligned} \quad (\text{II.2-10})$$

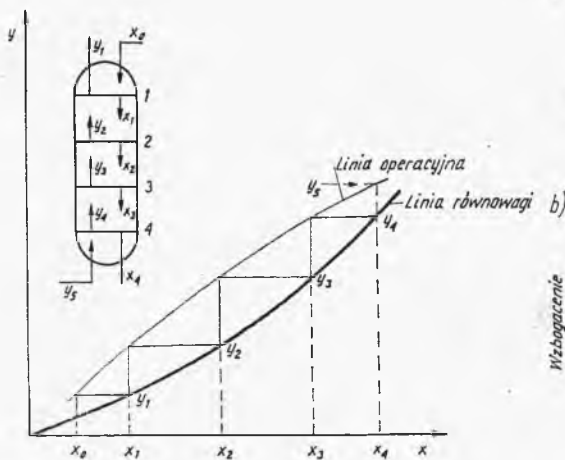
Z tego bilansu równanie linii operacyjnej ma postać

$$y_n = \frac{L_{n-1}}{G_n} x_{n-1} + \frac{G_1 y_1 - L_0 x_0}{G_n} \quad (\text{II.2-11})$$

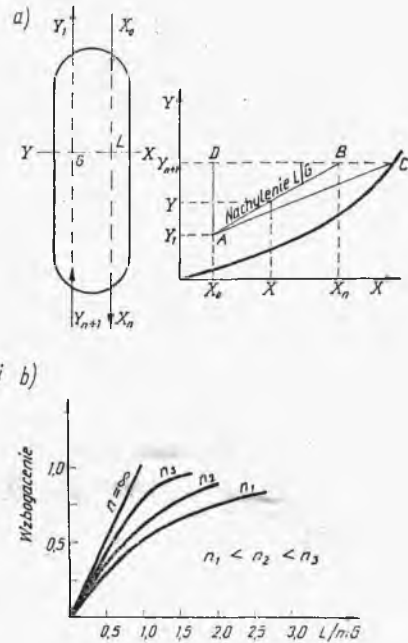
Ponieważ w ogólnym przypadku absorpcji przepływy gazu i cieczy na poszczególnych półkach zmieniają się, współczynnik L_n/G_{n-1} zmienia się z n , a więc linia operacyjna obrazująca zależność między składami gazu i cieczy pomiędzy półkami jest linią krzywą. Kiedy mamy daną linię równowagi i linię operacyjną, liczbę półek teoretycznych potrzebnych do osiągnięcia rozdzielenia mieszaniny gazowej od stężenia y_0 do y_n można wyznaczyć graficznie stosując *metodę McCabe-Thielego* (rys. II.2-5). Polega ona na wysowywaniu schodków

między linią operacyjną i linią równowagi z uwzględnieniem, że skład strumienia wchodzącego na daną półkę jest określony punktem na linii operacyjnej, a skład strumienia opuszczającego daną półkę — punktem na linii równowagi. Na rys. II.2-5 jest pokazany przypadek absorpcji w kolumnie z czterema półkami teoretycznymi.

W większości przypadków absorpcji stężenie gazu absorbowanego w gazie jest niewielkie. Oznaczmy przez G gęstość strumienia masy gazu obojętnego (inertu), przez L — gęstość strumienia masy rozpuszczalnika. Stężenia składnika absorbowanego w gazie, Y , wyrażmy w jednostkach, kg składnika absorbowa-



Rys. II.2-5. Sposób wyznaczania liczby półek teoretycznych



Rys. II.2-6. Bilansowanie kolumny absorpcyjnej: a) wzajemne położenia linii operacyjnych i linii równowagi, b) zależność wzbogacenia uzyskiwanego w kolumnie od przepływu faz

nego/kg inertu, a stężenie tego składnika w cieczy X , w jednostkach, kg składnika absorbowanego/kg rozpuszczalnika. Bilans masowy składnika dowolnego odcinka kolumny (rys. II.2-6) będzie miał postać

$$L(X - X_0) = G(Y - Y_1) \quad (\text{II.2-12})$$

a równanie linii operacyjnej

$$Y = \frac{L}{G}(X - X_0) + Y_1 \quad (\text{II.2-13})$$

Ponieważ zdefiniowane wyżej przepływy L i G są stałe wzdłuż wysokości kolumny, linia operacyjna w układzie współrzędnych (X, Y) jest prostą o nachyleniu L/G przechodzącą przez punkty A i B (rys. II.2-6a). Jak widać z równania (II.2-13), iloraz L/G , oprócz stężeń składników, jest zmienną operacyjną w pro-

cesie absorpcji przeciwprądowej. Oznacza to, że jeżeli w procesie zmienimy przepływ jednej z faz lub obydwu (zmienimy L/G), to przy zadanych trzech składach strumieni zewnętrznych czwarty również ulegnie zmianie. Iloraz L/G nie może zmieniać się w dowolnym zakresie. Jeżeli np. stężenia X_0 , Y_1 i Y_{n+1} są zadane i ustalone, to nachylenie linii operacyjnej jest najmniejsze w położeniu AC , a największe w położeniu AD . Przekroczenie nachylenia minimalnego oznaczałoby wejście w obszar desorpcji, a przekroczenie nachylenia maksymalnego (L/G osiąga wartość ujemną) oznaczałoby, że w absorberze mamy współprądowy przepływ fazy gazowej i ciekłej.

Nachylenie linii operacyjnej wpływa na liczbę pólek teoretycznych niezbędnych do osiągnięcia zadanego rozdziału w kolumnie. Jeżeli nachylenie L/G zbliża się do minimalnego, liczba potrzebnych pólek teoretycznych w kolumnie wzrasta. Dla nachylenia minimalnego $(L/G)_{\min}$ liczba pólek teoretycznych jest nieskończenie duża. Należy zwrócić uwagę, że w przypadku zmniejszania L/G przez zmniejszenie przepływu cieczy przy zachowaniu przepływu gazu G faza ciekła opuszczająca aparat ma odpowiednio duże stężenie zaabsorbowanego składnika. Jest to ważne z ekonomicznego punktu widzenia, powoduje bowiem mniejsze zużycie rozpuszczalnika i ułatwia regenerację stężonego roztworu.

W ogólnym przypadku równowagi absorpcyjnej liczbę pólek teoretycznych potrzebnych do rozdziału mieszaniny gazowej wyznacza się graficznie. W szczególnym przypadku, gdy układ absorpcyjny stosuje się do prawa Henry'ego i linia równowagi w układzie (Y, X) jest prostą o nachyleniu m , liczbę pólki teoretycznych wyznaczyć można analitycznie. Zależność wiążąca liczbę pólki teoretycznych i stężenia strumieni została podana przez *Sondersona* i ma postać

$$\frac{Y_{n+1} - Y_1}{Y_{n+1} - mX_0} = \frac{\left(\frac{L}{mG}\right)^{n+1} - \frac{L}{mG}}{\left(\frac{L}{mG}\right)^{n+1} - 1} \quad (\text{II.2-14})$$

Lewa strona równania (II.2-14) oznacza stosunek zmiany stężenia gazu uzyskanej w kolumnie o n półkach teoretycznych do zmiany stężenia, które byłoby osiągnięte gdyby gaz opuszczający 1-szą półkę absorbera był w równowadze z cieczą wchodzącą do aparatu. Współczynnik $(L/(mG))$ występujący w równaniu jest stosunkiem nachylenia linii operacyjnej do nachylenia linii równowagi. Przykład zależności między wzbogaceniem w kolumnie a liczbą pólki dla wybranych wartości L/mG jest podany na rys. II.2-6b.

Dotychczas omawiane przypadki rozpatrywaliśmy przy założeniu, że strumienie opuszczające półkę są ze sobą w równowadze, to znaczy, iż mamy do czynienia z półką teoretyczną. Tymczasem, ze względu na ograniczony czas kontaktu faz, sposób rozwinięcia powierzchni określony konstrukcją półki, warunki hydrodynamiczne panujące na półce rzeczywistej nie dochodzi tam do równowagi absorpcyjnej między fazami. Liczba pólki rzeczywistych w kolumnie potrzebnych do osiągnięcia zadanego stopnia rozdziału jest większa od obliczonej liczby pólki teoretycznych.

Sprawność półki — istnieją różne definicje sprawności. Omówimy tu tzw. sprawność punktową i sprawność wg Murphreego jako powszechnie przyjęte

w obliczeniach inżynierskich. Sprawność punktowa na n -tej półce E_p jest definiowana jako iloraz (definicja w stosunku do fazy gazowej)

$$E_p = \frac{Y_{n+1} - Y}{Y_{n+1} - Y^*} \quad E_p < 1 \quad (\text{II.2-15})$$

gdzie: Y_{n+1} — średnie stężenie składnika absorbowanego w fazie gazowej na wlocie na półkę (pod półkę), Y — lokalne stężenie składnika absorbowanego w fazie gazowej na wylocie z półki (nad półką), Y^* — stężenie składnika absorbowanego w fazie gazowej, będącej w równowadze z cieczą w danym miejscu na półce.

Ze względu na to, że Y i Y^* są stężeniami lokalnymi, tak zdefiniowana sprawność odnosi się do określonego miejsca i w każdym punkcie półki może być inna. Taka definicja nie daje informacji o sprawności całej półki, potrzebnej w obliczeniach projektowych.

Sprawność n -tej półki (Murphreego) jest zdefiniowana jako

$$E_M = \frac{Y_{n+1} - \bar{Y}_n}{Y_{n+1} - \bar{Y}_n^*} \quad (\text{II.2-16})$$

gdzie: \bar{Y}_n — średnie stężenie składnika absorbowanego w fazie gazowej na wylocie z półki, \bar{Y}_n^* — stężenie składnika absorbowanego w fazie gazowej opuszczającej półkę i będącej w równowadze z cieczą odpływającą z n -tej półki.

W celu określenia wpływu parametrów procesu na wartość sprawności punktowej przyjmuje się następujące założenia:

- a) ciecz w kierunku wysokości półki jest doskonale wymieszana,
- b) gaz między półkami jest doskonale wymieszany,
- c) gaz przepływa przez warstwę cieczy na półce nie mieszając się (przepływ tłokowy),
- d) na powierzchni międzyfazowej jest osiągnięta równowaga opisana prawem Henry'ego,
- e) proces jest izotermiczny.

Wyprowadzona zależność ma postać

$$E_p = 1 - \exp - \frac{k_c a H p h}{G_M (1 + H k_c / k_g)} \quad (\text{II.2-17})$$

gdzie, oprócz znanych symboli: G_M — molowe natężenie przepływu gazu odniesione do jednostki powierzchni półki, h — wysokość warstwy barbotażowej, a — powierzchnia międzyfazowa odniesiona do jednostki objętości piany.

Lewis podał związek między sprawnością punktową i , bardziej użyteczną z punktu widzenia inżynierskiego, sprawnością Murphreego.

Przyjął on następujące założenia:

- a) brak gradientu stężenia w warstwie cieczy na półce wzdłuż wysokości półki,
- b) przepływ tłokowy cieczy na półce,
- c) stałość sprawności punktowej wzdłuż półki,
- d) krzyżowy przepływ faz na półce,

- e) stałość przepływu fazy gazowej i ciekłej,
- f) doskonale wymieszanie gazu w przestrzeni międzypółkowej,
- g) izotermiczność procesu.

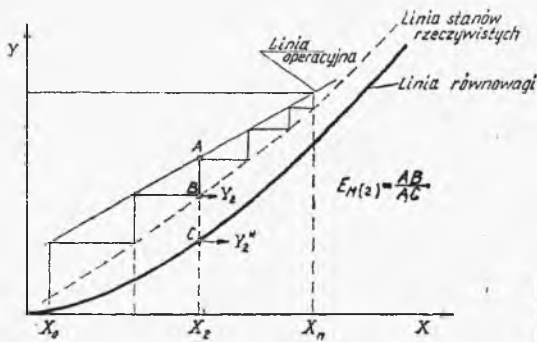
Zgodnie z tymi założeniami sprawność Murphreego wyraża się wzorem

$$E_M = \frac{1}{\lambda} [\exp(\lambda E_p) - 1] \quad (\text{II.2-18})$$

$$\lambda = \frac{\varrho_M G_M}{HPL_M}$$

gdzie: ϱ — gęstość molowa cieczy, L_M — molowe natężenie przepływu cieczy odniesione do jednostki powierzchni półki.

Ze względu na duże ograniczenia przez przyjęte założenia, zwłaszcza przyjęcie braku mieszania wzdłużnego cieczy na półce, zależność (II.2-18) jest modyfikowana i w literaturze można spotkać wyprowadzenie zależności na E_M przy mniej rygorystycznych założeniach. Mając daną sprawność każdej półki pracującej w określonym miejscu kolumny, można określić liczbę półek rzeczywistych potrzebnych do rozdziału danej mieszaniny gazowej.



Rys. II.2-7.
Sposób wyznaczania liczby półek rzeczywistych w kolumnie

Na rysunku II.2-7 przedstawiono metodę graficzną wyznaczania liczby półek rzeczywistych. Jest ona analogiczna do metody McCabe-Thielego tym, że na półce nie osiąga się stanu równowagi. Składy strumieni opuszczających półkę wyznacza linia przerywana na rys. II.2-7. Przechodzi ona przez punkty wyznaczone podziałem odcinka pionowego między linią równowagi i linią operacyjną, w stosunku określonym sprawnością E_M danej półki. Liczba schodków między linią operacyjną i linią stanów pośrednich (przebiegająca) jest równa liczbie półek rzeczywistych w kolumnie.

f. Kolumny z wypełnieniem

Najczęściej kontaktuje się fazę gazową i ciekłą w kolumnach z wypełnieniem. Fazy przepływają w przeciwnym kierunku i kontaktują się na powierzchni ziaren wypełnienia. W obliczeniach projektowych kolumny absorpcyjnej należy wyznaczyć m. in. wysokość i średnicę aparatu. Średnicę wyznacza się na podstawie danego natężenia przepływu faz. Wielkość powierzchni wymiany masy wpływająca na sprawność aparatu zależy od sposobu rozproszczenia cieczy po

wypełnieniu, miejsca dozowania oraz własności wypełnienia. Dla uniknięcia przepływu kanalikowego gazu, średnicę kolumny dobiera się w stosunku do wypełnienia tak, aby była ona ponad 7 razy większa od średnicy elementu wypełnienia. Ze względu na tendencję zbierania się cieczy przy ściankach kolumny, umieszcza się w niej, w pewnej odległości od siebie, wkładki ukierunkowujące ciecz w aparacie. Przepływ cieczy powinien być wystarczający do zwilżenia całego wypełnienia w kolumnie. Średnicę kolumny dobiera się tak, aby uzyskana w niej prędkość gazu nie powodowała zalania kolumny. Zazwyczaj stosuje się prędkość przepływu równą 0,5–0,7 prędkości zalewania.

Podstawowym elementem obliczeń wież absorpcyjnych jest wyznaczenie wysokości wypełnienia. Rozpatrzmy wieżę absorpcyjną, przez którą przepływa gaz o natężeniu zmieniającym się wzdłuż wypełnienia od G'_1 do G'_0 i stężeniu składnika absorbowanego od y_1 do y_0 . W przeciwnym kierunku do gazu przepływa ciecz o natężeniu zmieniającym się od L_0 do L_1 i stężeniu od x_1 do x_0 . Natężenie przepływu wyraża się liczbą moli (kg) na jednostkę czasu i jednostkę powierzchni przekroju poprzecznego aparatu, a stężenie w procentach masowych lub ułamkach molowych. Na wybranym poziomie aparatu przepływu i stężenia wynoszą odpowiednio dla gazu i cieczy G', y i L', x (rys. II. 2-8). Bilans masowy strumieni i składnika na różniczkowym elemencie o wysokości dh wynosi

$$dG' = dL' \quad (\text{II.2-19})$$

$$d(G' y) = d(L' x) \quad (\text{II.2-20})$$

Bilans składnika transportowanego między fazą gazową i ciekłą w wybranym elemencie wypełnienia, zgodnie z wcześniej proponowanym sposobem analizy procesu wymiany masy, przedstawi się następująco:

$$-d(G' y) = k_g(y - y_1) dF = k_c(x_1 - x) dF = d(L' x) \quad (\text{II.2-21})$$

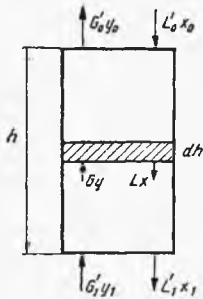
$$-d(G' y) = K_g(y - y_e) dF = K_c(x_e - x) dF = d(L' x) \quad (\text{II.2-22})$$

gdzie: k_g — współczynnik wnikania masy w fazie gazowej, k_c — współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej, K_g — współczynnik przenikania masy wyrażony w jednostkach stężenia y , K_c — współczynnik przenikania masy wyrażony w jednostkach stężenia x , $(y - y_1)$ — siła napędowa procesu wnikania masy w fazie gazowej, $(x_1 - x)$ — siła napędowa procesu wnikania masy w fazie ciekłej, $(y - y_e)$ — siła napędowa procesu przenikania masy (w jednostkach y), $(x_e - x)$ — siła napędowa procesu przenikania masy (w jednostkach x), dF — różniczkowa powierzchnia wymiany masy. Interpretację graficzną poszczególnych sił napędowych przedstawiono na rys. II.2-9. Zakłada się tu, że powierzchnia międzyfazowa nie stwarza dodatkowego oporu przenikania masy.

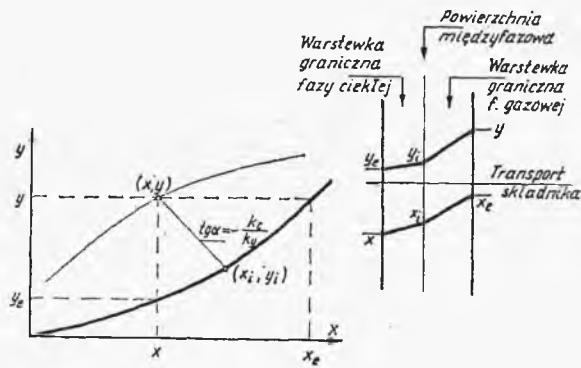
Do obliczenia wysokości wypełnienia potrzebnej do rozdziału mieszaniny gazowej od stężenia y do y_0 należy scałkować jedno z równań, (II.2-21) lub (II.2-22). Równanie wybieramy zależnie od informacji o własnościach fizykochemicznych (równowaga, wartości współczynników przenikania lub wnikania) układu.

Rozpatrzmy dla przykładu następujący bilans różniczkowy:

$$-d(G' y) = aK_g(y - y_e) S dh \quad (\text{II.2-23})$$



Rys. II.2-8. Schemat przepływów i rozkładu stężeń składników do bilansu różniczkowego w kolumnie ciągłej



Rys. II.2-9. Interpretacja graficzna sił napędowych procesu absorpcji

Zastąpiliśmy tu różniczkę dF przez $S a dh$, gdzie: a — powierzchnia właściwa wypełnienia, m^2/m^3 , S — powierzchnia przekroju aparatu, ale wobec tego że przepływy G' i L' liczymy na jednostkę powierzchni, $S = 1$.

Przepływy w kolumnie zmieniają się wyłącznie wskutek absorpcji składnika z gazu do cieczy i uzupełnienia tej ilości parami rozpuszczalnika, czyli

$$dG' = d(G' y) \quad (II.2-24)$$

Z tego równania

$$dG' = \frac{G'}{1-y} dy \quad (II.2-25)$$

Całkując równanie (II.2-24) w granicach od stężeń i przepływów na wlocie do aparatu do ich wartości na wybranym poziomie h , mamy

$$\int_{G'_1}^{G'} dG' = \int_{G'_1 y_1}^{G' y} dG' y, \text{ czyli } G' = G'_1 \frac{1-y_1}{1-y} \quad (II.2-26)$$

Podstawiając równania (II.2-24) — (II.2-26) do równania (II.2-23), otrzymujemy

$$-d(G' y) = -dG' = G'_1 \frac{1-y_1}{1-y} \frac{1}{1-y} dy = aK_s(y-y_e) dh \quad (II.2-27)$$

$$dh = \frac{G'_1(1-y_1)}{K_s a} \frac{dy}{(1-y)^2(y-y_e)} \quad (II.2-28)$$

Całkując to równanie w granicach „wlot-wylot”, mamy

$$h = \frac{G'_1(1-y_1)}{K_s a} \int_{y_0}^{y_1} \frac{dy}{(1-y)^2(y-y_e)} \quad (II.2-29)$$

Z tego względu, że na ogół nie jest znana analityczna postać linii równowagi $y_e(y)$, całkę wyrażenia (II.2-28) oblicza się graficznie.

Jak wspomniano wcześniej, półka aparatu wymiany masy ma pewną pojemność wymiany masy; podobnie kolumna z wypełnieniem charakteryzuje się określoną pojemnością wymiany masy, zależną od współczynników wymiany masy i siły napędowej procesu. Tak więc istnieje pewna wysokość odpowiadająca jednostkowej pojemności (zdolności) przenoszenia. Wysokość tę oznacza się przez HTU (wysokość jednostki przenoszenia masy). HTU jest więc miarą zdolności przenoszenia masy i, podobnie jak współczynnik ($k a$), może służyć do oceny aparatów wymiany masy. Współczynnik występujący przed znakiem całki w wyrażeniu (II.2-29) jest ilościową definicją HTU.

Zależnie od przyjętej w obliczeniach siły napędowej i związanego z nią współczynnika przenikania (wnikania) masy mamy

$$\begin{aligned} \text{HTU}_g &= \frac{G_1(1-y_1)}{k_g a} \\ \text{HTU}_c &= \frac{L_1(1-x_1)}{k_c a} \\ \text{HTU}_{og} &= \frac{G_1(1-y_1)}{K_g a} \\ \text{HTU}_{oc} &= \frac{L_1(1-x_1)}{K_c a} \end{aligned} \quad (\text{II.2-30})$$

Drugi czynnik (całka) iloczynu prawej strony (II.2-29) jest więc liczbą jednostek przenoszenia masy N .

Zależnie od przyjętej siły napędowej i współczynnika przenikania wyróżnia się N_g , N_c , N_{og} , N_{oc} dla odpowiednich sił $(y-y_1)$, (x_1-x) , $(y-y_e)$ i (x_e-x) . Tak więc, wysokość wieży absorpcyjnej = HTU liczba jednostek przenoszenia, $h = \text{HTU}_g N_g = \text{HTU}_c N_c = \text{HTU}_{og} N_{og} = \text{HTU}_{oc} N_{oc}$.

Zależności ilościowe między HTU_{og} , HTU_g i HTU_c są dane poprzez związki między współczynnikami K_g i k_g oraz k_c

$$\text{HTU}_{og} = \text{HTU}_g + \frac{H}{L} \text{HTU}_c \quad (\text{II.2-31})$$

Sposób obliczania wysokości kolumn staje się prostszy w przypadkach takich układów absorpcyjnych, gdzie można założyć stałość przepływu obu faz wzdłuż wysokości, tzn. $G' = \text{const}$ i $L' = \text{const}$. Linia operacyjna jest prostą o nachyleniu L/G . Stosując wyprowadzone wcześniej stężenia X i Y oraz oznaczając przez G natężenie przepływu gazu inertnego, a przez L — natężenie przepływu rozpuszczalnika ciekłego, bilans różniczkowy (II.2-27) będzie miał postać

$$-G dY = K_g a (Y-Y_e) dh = \alpha dX \quad (\text{II.2-32})$$

$$h = \frac{G}{K_g a} \int_Y^{Y_1} \frac{dY}{Y-Y_e} \quad (\text{II.2-33})$$

Wtedy $G/K_g \cdot a$ jest wartością HTU w nowym układzie współrzędnych, a całka wyrażenia (II.2-32) oznacza liczbę takich jednostek przenoszenia. Całkowanie graficzne jest w tym przypadku prostsze.

W przypadku gdy równowaga w rozpatrywanym zakresie stężeń jest linią prostą (znany wartość $Y-Y_e$ dla każdego Y), równanie (II.2-32) można scałkować analitycznie i wtedy

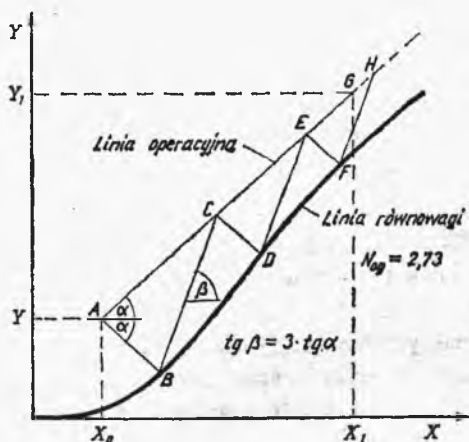
$$G(Y_1 - Y_0) = K_g a (Y - Y_e)_m h \quad (\text{II.2-34})$$

gdzie $(Y - Y_e)_m$ jest średnią logarytmiczną różnic stężeń $(Y - Y_e)$ na dole i górze kolumny

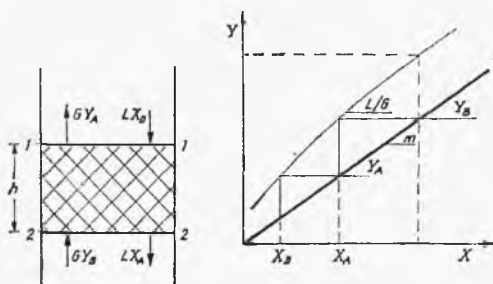
$$(Y - Y_e)_m = \frac{(Y - Y_e)_1 - (Y - Y_e)_0}{\ln \frac{(Y - Y_e)_1}{(Y - Y_e)_0}} \quad (\text{II.2-35})$$

W pewnych przypadkach absorpcji liczbę jednostek przenoszenia masy można wyznaczyć wykreślnie, unikając żmudnego całkowania graficznego. Stosuje się tu metodę zaproponowaną przez White'a. Metoda ta spełnia swoje zadanie w przypadku, gdy linia operacyjna jest prostą (linia równowagi nie musi być prostą) i stosunek najmniejszej i największej siły napędowej w obliczanym zakresie stężeń nie przekracza wartości 2. Sposób postępowania jest tu następujący (rys. II.2-10): z końcowego punktu linii operacyjnej, np. z punktu A kreślimy odcinek AB o nachyleniu równym L/G , ale z przeciwnym znakiem. Dalej kreślimy odcinek BC o nachyleniu $3L/G$, tzn. $\text{tg } \beta = 3 \cdot \text{tg } \alpha$. Z punktu C prowadzimy linię CD równoległą do AB , a z punktu D — linię równoległą do BC . Kreślenie wzajemnie równoległych linii prowadzimy do momentu przekroczenia drugiego końca linii operacyjnej. Ułamkową liczbę stopni obliczamy ze stosunku długości odcinka EG/EH . W tym przypadku stosunek równy jest 0,70 i liczba jednostek przenoszenia jest równa $N_{og} = 2,73$ (rys. II.2-10). Dowodu geometrycznego White'a nie przedstawiamy, jest on bardzo prosty. Powyższą metodę przedstawiamy jako bardzo przydatną w obliczeniach aparatów różnych procesów wymiany masy.

Wysokość aparatów wypełnionych oblicza się również metodą półek teoretycznych. Należy wtedy wprowadzić pojęcie wysokości równoważnej półce teoretycznej, w skrócie oznaczanej WRPT (w literaturze anglosaskiej HETP). Podobnie jak współczynniki przenikania $(K_g a)$, $(K_c a)$ oraz HTU, jest również WRPT miarą możliwości aparatu do przeprowadzenia danego procesu.



Rys. II.2-10.
Obliczanie liczby jednostek HTU
metodą White'a



Rys. II.2-11. Interpretacja graficzna WRPT

Wyobraźmy sobie warstwę wypełnienia o wysokości h (rys. II.2-11), między poziomami 1 i 2, na której zachodzi rozdział mieszaniny gazowej jak na półce teoretycznej. Zgodnie z definicją półki teoretycznej, gaz opuszczający poziom 1-1 jest w równowadze z cieczą opuszczającą poziom 2-2. Zakładając, że w rozpatrywanym zakresie stężeń linia równowagi jest prostą o nachyleniu m , w układzie współrzędnych (Y, X) , to, zgodnie z wcześniejszymi rozważaniami, scałkowane równanie bilansu składnika absorbowanego na wysokości h , analogicznie do (II.2-34), wyniesie

$$G(Y_B - Y_A) = K_g a h \frac{(Y - Y_c)_1 - (Y - Y_c)_2}{\ln \frac{(Y - Y_c)_1}{(Y - Y_c)_2}} = G(Y - Y_c)_2 \quad (\text{II.2-36})$$

oznaczając

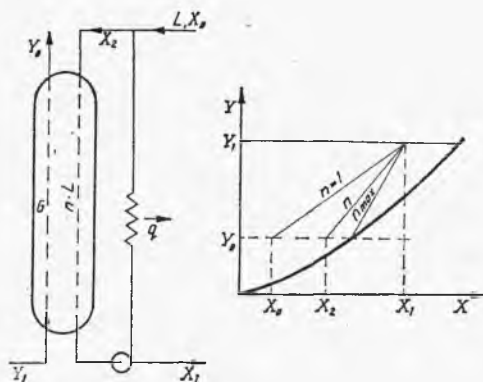
$$\frac{(Y - Y_c)_1}{(Y - Y_c)_2} \equiv Z$$

mamy

$$h = \text{WRPT} = \frac{G}{K_g a} \frac{\ln Z}{Z - 1} = \text{HTU} \frac{\ln Z}{Z - 1} \quad (\text{II.2-37})$$

Współczynnik $Z = m/(L/G)$ jest stosunkiem nachylenia linii operacyjnej do nachylenia linii równowagi. Równanie (II.2-37) podaje związek ilościowy między HTU i WRPT. Widać, że te wielkości stają się równe, gdy $Z \rightarrow 1$ ($\lim_{Z \rightarrow 1} \frac{\ln Z}{Z - 1} = 1$), a więc wtedy gdy linia operacyjna jest równoległa do linii równowagi. HTU jest jednak pojęciem szerszym i powszechniej stosowanym w obliczeniach aparatów z wypełnieniem.

Dotychczas omówiliśmy przypadki absorpcji ciągłej i stopniowej, w których fazy płyną do siebie w przeciwnym kierunku w sposób prosty (kaskada prosta). Często jednak w celu odprowadzenia ciepła z układu absorpcyjnego lub zwiększenia przepływu cieczy przez kolumnę w celu np. prawidłowego zroszenia wypełnienia, przy małym strumieniu cieczy surowej, stosuje się recyrkulację cieczy. Schemat przedstawiono na rys. II.2-12. Część cieczy jest zawracana do kolumny. Stopniem recyrkulacji n nazywamy stosunek natężenia przepływu cieczy przez absorber do natężenia przepływu cieczy surowej. Stopień recyrkulacji nie może być dowolny. Istnieje pewna wartość maksymalna (n_{\max}) dla zadanego zakresu stężeń zewnętrznych w kolumnie. Sposób obliczania aparatów z recyrkulacją jest analogiczny do obliczeń stosowanych w zwykłych aparatach przeciwnieprądowych.



Rys. II.2-12.
Przepływ przez kolumnę absorpcyjną z recyrkulacją cieczy

Przedstawiona analiza procesu absorpcji może być zastosowana do absorpcji fizycznej i absorpcji z odwracalną reakcją chemiczną. W przypadku reakcji nieodwracalnych należy uwzględnić specyfikę reakcji, jej równowagę, kinetykę itp. Ponieważ elementy te są charakterystyczne dla każdej reakcji, nie można podać jakiegos uogólnienia. Problem wymaga wtedy indywidualnego potraktowania.

g. Wpływ ciśnienia i temperatury na proces

Przy ocenie wpływu ciśnienia i temperatury na proces absorpcji należy uwzględnić wpływ tych parametrów na wzajemne położenie linii operacyjnej i linii równowagi oraz na kinetykę procesu. Dla zadanych stężeń zewnętrznych w aparacie absorpcyjnym i natężeń przepływu strumienia gazu i cieczy, linia operacyjna (Y, X) nie zmienia swego położenia ze wzrostem ciśnienia. Linia równowagi natomiast obniża się, powiększając odległość od linii operacyjnej. Zwiększa się siła napędowa procesu. Ciśnienie wpływa również na wartość współczynników kinetycznych K_g i K_c oraz grubość warstwek granicznych. Można udowodnić, że współczynnik K_g maleje ze wzrostem ciśnienia. Wzrost siły napędowej kompensuje spadek wartości K_g . Proces absorpcji zachodzi znacznie łatwiej pod wyższymi ciśnieniami, można wtedy stosować mniejszą wysokość wypełnienia.

Przy podwyższaniu temperatury procesu linia operacyjna nie ulega przemieszczeniu, ale zmienia położenie linia równowagi, zbliżając się do linii operacyjnej. Siły napędowe procesu absorpcji ulegają zmniejszeniu. Temperatura silnie wpływa na kinetykę procesu; zmienia lepkość gazu i cieczy, które to parametry z kolei wpływają na grubość warstwek granicznych. Jeżeli o absorpcji decyduje opór po stronie gazu (gaz dobrze rozpuszcza się w cieczy), to podwyższenie temperatury zmniejsza wydajność procesu. Oprócz tego, że spada siła napędowa procesu, zmniejsza się wartość współczynnika K_g . W przypadku gdy gaz słabo rozpuszcza się w cieczy, podwyższenie temperatury zmniejsza siły napędowe absorpcji, ale jednocześnie spada lepkość cieczy (maleje grubość warstewki granicznej po stronie cieczy) i rośnie dyfuzyjność absorbowanego składnika w cieczy. Rośnie więc wartość K_c . Tak więc istnieje pewna temperatura optymalna, w której proces absorpcji zachodzi najlepiej.

h. Desorpcja

Głównym celem desorpcji jest odzyskanie jednego lub wielu składników gazowych rozpuszczonych w cieczy lub regeneracja roztworu ciekłego przez usunięcie zeń gazu. Proces desorpcji bardzo często jest połączony z absorpcją, jako proces regenerujący. Jest to szczególnie istotne w przypadku absorpcji chemicznej. Regenerację często prowadzi się z jednoczesnym podgrzaniem roztworu i zastosowaniem gazu inertnego lub pary jako czynnika wymywającego. Często, gdy absorpcja, dla zwiększenia skuteczności procesu, jest prowadzona pod zwiększonym ciśnieniem, desorpcja jako proces regeneracyjny jest prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym lub obniżonym w stosunku do atmosferycznego.

Desorpcja może zachodzić równocześnie z absorpcją. Zjawisko to występuje wtedy, gdy w wyniku reakcji gaz-ciecz w fazie ciekłej wytwarza się lotny produkt. Aby zachować warunki równowagi, lotny produkt musi opuścić fazę ciekłą. Z tego typu procesem spotykamy się np. podczas produkcji poliestrów, poliamidów itp. Tak więc proces desorpcji może wystąpić w jednym z trzech układów:

- a) jako proces towarzyszący absorpcji w głównym aparacie,
- b) jako proces główny w kolumnie regenerującej przez rozprężenie cieczy,
- c) jako proces główny w wurniku z jednoczesnym wymywaniem gazem obojętnym lub parą.

Mechanizm desorpcji w każdym z tych trzech przypadków jest różny, zwłaszcza że w przypadku kolumny rozprężającej i ogrzewania przesyconych roztworów, w warstwie cieczy tworzą się pęcherzyki gazu, co ma istotny wpływ na wzrost powierzchni wymiany masy. Inny mechanizm desorpcji mamy gdy, procesowi towarzyszy reakcja chemiczna, a inny gdy przebiega desorpcja fizyczna.

Desorpcja fizyczna w wielu przypadkach jest procesem, który jest lustrzanym odbiciem absorpcji fizycznej. Dotyczy to rozkładu stężeń w warstwach obu faz, kierunku transportu i sposobu opisu. Dane niezbędne do opisu aparatu desorpcyjnego są identyczne z potrzebnymi do obliczeń aparatów absorpcyjnych. Są to: rozpuszczalność desorbowanego gazu, dyfuzyjność w obu fazach, współczynniki przenikania masy oraz typ stosowanego aparatu. Niemniej jednak czasami opis desorpcji fizycznej jest różny od absorpcji fizycznej. Jeżeli rozpuszczony gaz zmniejsza napięcie międzyfazowe, desorpcja tego gazu może powodować konwekcję międzyfazową, co jest znane pod nazwą *niestabilności typu Marangoniego*. Zjawisko to jest obserwowane podczas desorpcji chlorku metylu, acetonu, etylenu z wody. Stwierdzono doświadczalnie, że niestabilność Marangoniego znacznie przyspiesza wymianę masy i sam proces desorpcji. Intensyfikacja desorpcji jest znacząca, kiedy w układzie zostaje przekroczona krytyczna wartość liczby Marangoniego Ma , która jest definiowana jako

$$Ma = \frac{\sigma (C_0 - C_1) d}{\mu D} \quad (\text{II.2-38})$$

gdzie: C_0 — stężenie składnika zaabsorbowanego w głębi fazy ciekłej, C_1 — stężenie na powierzchni rozdziału faz, d — grubość warstewki granicznej po stronie cieczy, μ — lepkość roztworu, D — dyfuzyjność, σ — nachylenie stycznej

do krzywej zależności napięcia międzyfazowego od stężenia składnika absorbowanego, wystawionej w punkcie odpowiadającym danemu stężeniu.

Innym zjawiskiem odróżniającym desorpcję od absorpcji, jest tworzenie się piany na powierzchni międzyfazowej. Przyczyną tego są również zjawiska powierzchniowe. Następuje załamanie regularnej powierzchni międzyfazowej i jednocześnie zwiększają się wartości współczynników przenikania masy, jak również powiększa się powierzchnia międzyfazowa. Desorpcja zachodzi szybciej. Dotychczas nie opracowano jednolitego ujęcia ilościowego tego zjawiska.

Podczas desorpcji w roztworach przesyconych lub przegrzanych, wskutek zmiany ciśnienia lub temperatury takiej, że stężenie substancji rozpuszczonej w cieczy przekracza ciśnienie równowagowe, w cieczy wytwarzają się, a następnie rosną pęcherzyki gazowe. Powiększa się powierzchnia wymiany masy, zwiększają się również współczynniki kinetyczne wskutek intensywnego mieszania. Wzrasta szybkość desorpcji. Oblicza się ją na podstawie szybkości wzrostu pęcherzyków gazowych w cieczy. Kryterium szybkości wzrostu jest uzależnione od założonych warunków wzrostu. Zgodnie z teorią warstwy przyściennej Łabuncow wyprowadził zależność graniczną szybkości wzrostu pęcherzyka w postaci

$$U \equiv Ja \frac{\rho C \Delta T}{\rho_g L} \quad (\text{II.2-39})$$

gdzie: Ja — liczba Jacoba, ρ — gęstość cieczy, ρ_g — gęstość gazu, C — ciepło właściwe, ΔT — przegrzanie cieczy powyżej stanu nasycenia, L — ciepło przemiany fazowej ciec-z-gaz. Zależność ta niewiele różni się ilościowo od kryteriów podanych przez Plesseta i Zwicka oraz Forstera-Zubera. Innym ważnym kryterium oceny wydajności desorpcji pęcherzykowej jest liczba tworzących się pęcherzyków.

Desorpcja z towarzyszącą jej reakcją chemiczną między składnikami gazu i cieczy może zachodzić według różnych mechanizmów. W pewnych warunkach desorpcja i reakcja chemiczna mogą zachodzić w zakresie „powolnym” reakcji. Oznacza to, że jakiś składnik jest wytworzony lub reaguje w głównym strumieniu cieczy i stąd dyfunduje przez warstwę tej cieczy do gazu. Zgodnie z teorią warstewki granicznej procesy reakcji chemicznej i dyfuzji następują po sobie. Desorpcja z reakcją chemiczną przebiega w zakresie „szybkim” reakcji, wtedy kiedy szybkość desorpcji jest niejako zakłócona przez samą reakcję. W tym zakresie desorpcja i reakcja zachodzą równolegle. Jeżeli stężenie jednego lub więcej nielotnych składników biorących udział w reakcji stosunkowo mało zmienia się w pobliżu granicy faz i reakcja jest rzędu m ze względu na ten składnik, to mówimy o reakcji pseudo- m -rzędowej. Jeżeli z kolei stężenia nielotnych składników biorących udział w reakcji zmieniają się znacząco w pobliżu granicy faz ciec-z-gaz mówimy, że „szybka” reakcja zachodzi w warunkach „wyczerpania”. Wtedy gdy w wyniku reakcji składnika zaabsorbowanego z nielotnym składnikiem cieczy powstaje lotny produkt, reakcja może być natychmiastowa. W takim przypadku można osiągnąć maksimum szybkości desorpcji.

Jeżeli wymieniona reakcja jest nieodwracalna, to praktycznie nielotny składnik cieczy i składnik zaabsorbowany nie mogą współistnieć w cieczy. Jeżeli natomiast reakcja między składnikiem zaabsorbowanym a nielotnym składnikiem

cieczy jest odwracalna, nazwa „reakcja natychmiastowa” jest synonimem nazwy „reakcja równowagowa”. Obydwie reakcje „w prawo” i „w lewo” są jednakowo szybkie; wszystkie stężenia rozpatrywane w czasie są ze sobą w równowadze. Desorpcja jest wtedy niezależna od reakcji i jej szybkość zależy od przebiegu procesu dyfuzji.

Wszystkie wspomniane aspekty desorpcji z reakcją chemiczną oraz desorpcji fizycznej z uwzględnieniem zjawisk powierzchniowych powinny być uwzględnione w obliczeniu kinetyki i równowagi procesu. Dopiero wtedy należy przystąpić do obliczenia aparatów desorpcyjnych. Zasada ich konstrukcji jest analogiczna do stosowanej w przypadku aparatów do absorpcji gazów. Dodatkowo należy uwzględnić tu element podwyższenia temperatury i obniżenia ciśnienia w aparatach desorpcyjnych.

i. Informacje o literaturze uzupełniającej

Proces absorpcji jest w sposób przystępny opisany w pracy W. M. Ramma „Absorpcja gazów”, Moskwa, Chimija 1976. Obliczanie liczby stopni w aparatach oraz sposób przeprowadzania desorpcji zawiera książka K. Thormanna „Absorption”, Berlin, Springer Verlag 1954, a techniczna realizacja procesu jest przedstawiona w książce W. M. Ramma „Procesy absorpcyjne w przemyśle chemicznym”, Warszawa, PWT 1954. Podstawy teoretyczne absorpcji chemicznej, obliczanie współczynników przenikania masy podaje praca P. V. Danckwerts „Gas-liquid reaction”, New York, McGraw-Hill 1970.

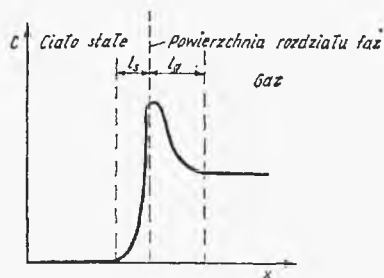
3. Adsorpcja

a. Uwagi ogólne

Omówiony wcześniej proces absorpcji, jak pamiętamy, polegał na przechodzeniu składnika z głębi fazy gazowej do wnętrza fazy ciekłej, będącej z nią w kontakcie.

Adsorpcja, o której będziemy mówić, jest procesem, w którym wykorzystuje się zmiany stężenia składnika na powierzchni rozdziału faz, spowodowane oddziaływaniem sił powierzchniowych. Wyróżnić tu można siły typu van der Waalsa, siły wiązań wodorowych oraz oddziaływanie prowadzące do przemiany chemicznej z utworzeniem nowego związku na powierzchni rozdziału faz. Ze względu na charakter działających sił rozróżniamy adsorpcję fizyczną (adsorpcja) i adsorpcję chemiczną (chemisorpcję). Innym kryterium podziału procesów adsorpcji jest rodzaj kontaktujących się faz. Ograniczymy się do omówienia procesu dla przypadku, gdy jedną fazą jest ciało stałe, a drugą roztwór gazowy.

Cząsteczki, atomy lub jony fazy gazowej znajdujące się w pobliżu granicy rozdziału faz podlegają działaniu cząsteczek lub atomów powierzchniowych fazy stałej, których stan energetyczny jest inny niż tych samych atomów lub cząsteczek w głębi fazy stałej. Te niezrównoważone siły powodują, że na powierzchni granicznej rozdziału faz następuje zmiana koncentracji cząsteczek w porównaniu z ich zawartością w głębi fazy gazowej lub ciekłej.



Rys. II.3-1.
Rozkład stężenia adsorbatu w obszarze powierzchni granicznej ciało stałe-gaz

Na rysunku II.3-1 przedstawiono przykład rozkładu stężenia substancji adsorbowanej (adsorbatu) w pobliżu powierzchni rozdziału faz ciało stałe (adsorbent) – gaz. Jak widać z rysunku, zwiększenie stężenia adsorbatu następuje tuż przy powierzchni granicznej.

Przy dostatecznie długim czasie kontaktu obu faz ustala się równowaga adsorpcyjna. Równanie równowagi adsorpcyjnej opisuje zależność stężenia adsorbatu c od ciśnienia równowagowego p w głębi roztworu w zadanej temperaturze procesu T

$$F(c, p, T) = 0 \quad (\text{II.3-1})$$

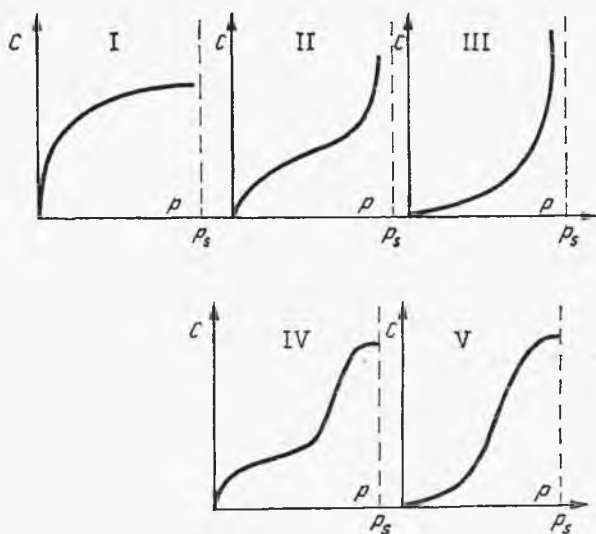
gdzie: c – ilość substancji zaadsorbowanej określana jako ilość moli adsorbatu przypadająca na 1 gram adsorbenta, p – cząstkowe ciśnienie równowagowe składnika gazowego adsorbowanego w rdzeniu fazy gazowej, T – temperatura.

Najczęściej równowagę adsorpcji przedstawia się w postaci izoterm adsorpcji opisywanej równaniem

$$c = f(p)_{T=\text{const}} \quad (\text{II.3-2})$$

Omówienie mechanizmów i ilościowe związki równowag adsorpcyjnych znajdzie Czytelnik w III części książki w rozdziale dotyczącym katalizy heterogenicznej. Tu przedstawimy wykresy typowych równowag adsorpcyjnych.

Według Brenauera, Deminga i Tellera można wyróżnić pięć podstawowych typów izoterm. Przedstawiono je na wykresie II.3-2 w postaci krzywych za-



Rys. II.3-2.
Typy izoterm adsorpcji gazów i par

leżności c od ciśnienia cząstkowego gazu, gdzie p_s oznacza ciśnienie pary nasyconej adsorbowanego gazu. Izoterma adsorpcji typu I wyraża adsorpcję jednocząsteczkową, tzn. taką, kiedy po zaadsorbowaniu gazu na powierzchni adsorbenta znajduje się warstwa odpowiadająca grubości jednej cząsteczki adsorbentu. Krzywe typu II i III dotyczą adsorpcji przy zbliżaniu się do ciśnienia nasylenia p_s .

Krzywe typu IV i V są odpowiednikami krzywych II i III, z tym że maksimum adsorpcji jest osiągnięte przy ciśnieniu niższym od ciśnienia nasylenia p_s . Powodowane jest to efektami kapilarnymi. Taka adsorpcja ma miejsce w mikroporowatych strukturach adsorbenta. Gdy adsorpcja przebiega na porowatych adsorbentach (najczęściej stosowanych ze względu na dobre rozwinięcie powierzchni), należy uwzględnić wpływ krzywizny powierzchni kondensacji. Warstwy adsorbentu zwilżające ściany kapilary tworzą menisk wklęsły. Ciśnienie pary nasyconej nad nimi jest niższe od ciśnienia nad powierzchnią płaską. Dlatego też kondensacja pary na tych zakrzywionych warstwach zachodzi przy ciśnieniach niższych od p_s . Zależność między ciśnieniami kondensacji kapilarnej p i ciśnieniem nasylenia podaje *równanie Kelvina*

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{V}{RT} \quad (\text{II.3-3})$$

gdzie: σ — napięcie powierzchniowe, r — promień kapilarny, V — objętość mola cieczy.

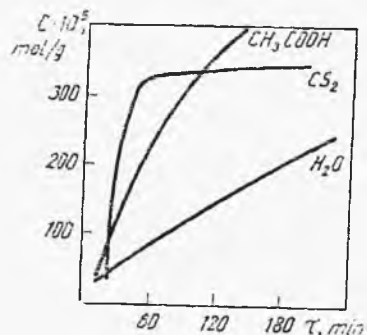
Efekty kapilarne tłumaczą kształt izoterm IV i V.

b. Szybkość adsorpcji

Szybkość ustalania się równowagi adsorpcyjnej zależy od własności fizykochemicznych adsorbowanych cząstek oraz budowy adsorbenta. W procesie adsorpcji można wyróżnić następujące etapy:

- transport adsorbentu z wnętrza roztworu do powierzchni ziarna adsorbenta (dyfuzja wirowa połączona z konwekcją),
- transport dyfuzyjny adsorbentu do wnętrza kapilar adsorbenta,
- adsorpcja na powierzchni aktywnej.

Szybkość procesu jest ograniczona szybkością transportu dyfuzyjnego, gdyż etap trzeci, sama adsorpcja, zachodzi szybko. Ze względu na większe wartości



Rys. II.3-3.
Szybkość adsorpcji par wybranych związków na węglu aktywnym

współczynników dyfuzji, sumaryczna szybkość adsorpcji jest o rząd wielkości większa dla fazy gazowej niż dla fazy ciekłej.

Dotychczas nie istnieje matematyczny opis kinetyki procesu adsorpcji, który uwzględniałby wszystkie czynniki wpływające na szybkość. Najczęściej stosowane równanie kinetyczne ma postać

$$\frac{dc}{dt} = k_a c_0 e^{-k_a t} \quad (\text{II.3-4})$$

gdzie, oprócz znanych symboli k_a — stała szybkości adsorpcji zależna od rodzaju adsorbentu i powierzchni adsorbenta oraz temperatury i ciśnienia, c_0 — równowagowa ilość adsorbentu.

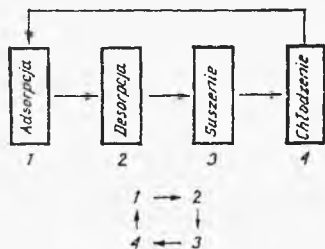
Najczęściej jednak krzywe kinetyczne wyznacza się doświadczalnie. Na rys. II.3-3 przedstawiono przebieg krzywych kinetycznych adsorpcji par nasyconych kwasu octowego, dwusiarczku węgla i wody na węglu.

c. Sposoby realizacji procesu

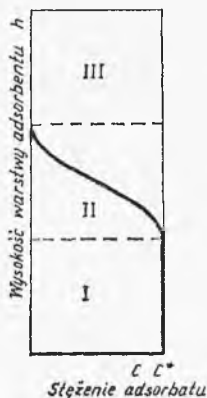
Wybór metody przeprowadzania procesu w skali technicznej zależy od stanu skupienia substratów biorących udział w adsorpcji, stężenia adsorbentu oraz warunków ekonomicznych. Tak np. adsorpcję z gazu w złożu nieruchomym lub fluidalnym można stosować tylko za pomocą gruboziarnistych adsorbentów, podczas gdy adsorpcja z cieczy jest skuteczna przy stosowaniu adsorbentów drobnoziarnistych (pylistych). Najczęściej stosuje się okresowe procesy adsorpcyjne w nieruchomym złożu gruboziarnistego adsorbenta. Ze względu na konieczność regeneracji złoża układ powinien składać się z co najmniej dwóch jednostek: aparatu, w którym przebiega proces główny i urządzenia do regeneracji złoża. Na proces regeneracji złoża składa się etap desorpcji adsorbentu zachodzący w wysokiej temperaturze, suszenia złoża i chłodzenia.

Prędkość i opory przepływu gazu lub cieczy przez złożę w adsorberze oblicza się z poznanych wcześniej zależności hydrodynamicznych. Najczęściej spotykane prędkości przepływu gazu wynoszą 0,2–0,4 m/s, a cieczy 0,3–1,0 cm/s. Jak widać z wcześniejszego opisu, cały proces adsorpcji ma charakter okresowy. Można go jednak realizować tak, aby miał cechy procesu ciągłego. Instalacja składa się wtedy z czterech aparatów. W danej chwili w poszczególnych aparatach mamy: adsorpcję, desorpcję, suszenie złoża i chłodzenie. W następnym etapie w danym aparacie zachodzi proces, który przebiegał w poprzednim (rys. II.3-4).

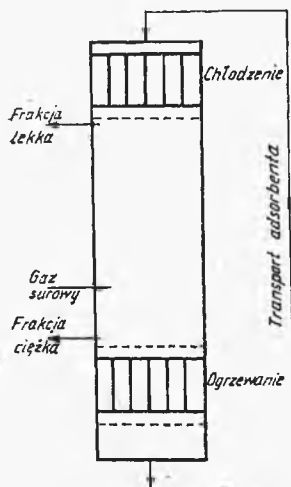
Rozmiary adsorbera oblicza się, uwzględniając wydajność instalacji i dopuszczalne prędkości płynu. Wysokość warstwy adsorpcyjnej można również obliczyć analitycznie. Jednak ze względu na różnorodność izoterm adsorpcji i niedokładność równań kinetycznych, najczęściej korzysta się z danych doświadczalnych. Należy tu uwzględnić charakter profilu stężeń, który najczęściej powstaje w warstwie adsorbenta przy przepływie przez nie oczyszczanego medium. Można tu wyróżnić trzy strefy (rys. II.3-5): pierwsza, w której została osiągnięta równowaga między stężeniem w płynie i stężeniem w adsorbencie. Z chwilą osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej ta część warstwy staje się nieczynna. Na froncie strefy pierwszej zostaje uformowana i przesuwa się do góry strefa



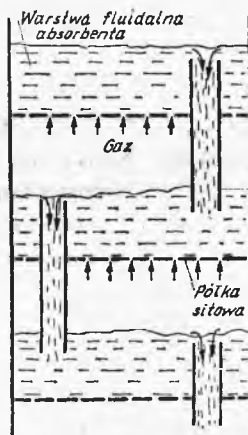
Rys. II.3-4. Zestaw następujących po sobie procesów w adsorpcji kwaziciągłej



Rys. II.3-5. Rozkład stężenia C adsorbentu wzdłuż wysokości złoża h adsorbentu: *I* – strefa adsorpcji równowagowej (C^* – stężenie równowagowe), *II* – strefa adsorpcji nie równowagowej, *III* – strefa martwa



Rys. II.3-6. Aparat do adsorpcji z osuwającym się złożem



Rys. II.3-7. Fragment aparatu do adsorpcji stopniowej w złożu fluidalnym

adsorpcji nie będącej w stanie równowagi. Grubość tej strefy jest w miarę stała i zależy od parametrów procesu. Za strefą adsorpcji nie będącej w stanie równowagi znajduje się strefa nieczynna. Jest to spowodowane znikomym stężeniem składnika aktywnego w przepływającym roztworze. W miarę przebiegu adsorpcji grubość tej strefy maleje i w pewnej chwili strefa adsorpcji nie będącej w stanie równowagi osiąga szczyt warstwy. Nazywa się to przebicciem adsorbentu. Od tej chwili gaz opuszczający adsorber będzie zawierał coraz większe ilości składnika aktywnego.

Oprócz adsorpcji w nieruchomej warstwie stosuje się adsorpcję w aparacie z osuwającym się adsorbentem (rys. II.3-6). Realizacja takiego procesu narażona jest na wiele problemów technicznych. Wskutek ścierania adsorbentu następuje zapylenie gazów odlotowych i straty adsorbentu. Istnieją również rozwiązania tech-

niczne, w których adsorbent tworzy stopniowe złożo fluidalne. Dół kolumny jest desorberem, a głowica służy do chłodzenia złoża. Adsorbent zawracany jest z desorbera do głowicy na zasadzie transportu pneumatycznego. Na półkach adsorbent jest fluidyzowany gazem, z którego adsorbuje składnik aktywny (rys. II.3-7).

Procesy adsorpcji z roztworów ciekłych są prowadzone w dwóch układach zmodyfikowanych:

a) adsorbent pylisty miesza się z roztworem w mieszalniku, a następnie odfiltruje,

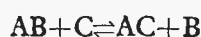
b) oczyszczaną ciecz filtruje się przez osad filtracyjny z adsorbenta.

W obu przypadkach w procesach filtracji stosuje się substancje pomocnicze. Proces można realizować w układzie jedno- i wielostopniowym. Regeneracja adsorbenta w tych procesach jest nieopłacalna.

d. Metody regeneracji

Celem regeneracji adsorbenta jest odzyskanie adsorbentu, jeśli jest on cennym składnikiem, oraz przywrócenie adsorbentowi jego własności adsorpcyjnych. W tym celu adsorbent w odpowiednich warunkach poddaje się działaniu podwyższonej temperatury pod obniżonym ciśnieniem. Wymywanie prowadzi się za pomocą gazu obojętnego lub pary, ewentualnie ciekłych rozpuszczalników.

Jedną z metod regeneracji stosowaną w specjalnych przypadkach jest wymiana adsorpcyjna. Jeżeli przez A oznaczymy adsorbent, B — adsorbat, a C — czynnik wymywający, to równowaga



przy dużym stężeniu składnika C jest przesunięta w prawo. Należy tu podkreślić, że w żadnej metodzie regeneracji adsorbent nie osiąga w pełni swych pierwotnych własności.

e. Stosowane adsorbenty

O jakości adsorbentów stanowi rozwinięcie ich wewnętrznej powierzchni. Zazwyczaj z tą cechą jest związana zdolność adsorpcyjna adsorbenta. Węgla aktywne mają powierzchnię 1000–1500 m²/g, sita molekularne 500–1000 m²/g, żel krzemionkowy 350–850 m²/g, aktywny tlenek glinu — 300 m²/g. Ważną cechą adsorbenta jest rozkład wielkości porów. W strukturze porowatej adsorbentów wyróżnia się mikropory o średnicy do 7,5 nm oraz makropory o średnicy 7,5–7500 nm. Poszczególne adsorbenty odmiennie adsorbują substancje o różnej polarności. Żel krzemionkowy, sita, tlenek glinu adsorbują związki polarne, węgiel — związki o małej polarności nierozpuszczalne w wodzie np. benzen, CCl₄ itp. Działanie adsorbenta w dużej mierze zależy od sposobu jego przygotowania. Mimo tej samej nazwy „węgiel aktywny” — różne jego rodzaje wykazują różne własności adsorpcyjne. Dotyczy to również innych adsorbentów.

Niektóre handlowe nazwy adsorbentów wymagają wyjaśnienia:

ziemie białe są to spreparowane glinokrzemiany — bentonit, kaolinit itp.,

ziemia Fullera to naturalny adsorbent, uwodniony krzemian glinowo magnezowy o składzie SiO_2 — 55%, Al_2O_3 — 14%, MgO — 7%, pozostałość — Fe, Ca, alkalia i lotne związki,

sita molekularne stanowią uwodnione glinokrzemiany ziem alkalicznych grupy zeolitów. Występują w przyrodzie, ale w technice stosowane są preparaty syntetyczne. Po dehydratacji uzyskują swoistą strukturę porowatą o średnicy porów 0,3–0,8 nm.

f. Czynniki wpływające na adsorpcję

Temperatura wpływa zarówno na kinetykę, jak i równowagę adsorpcyjną. W przypadku adsorpcji fizycznej w wyższej temperaturze proces zachodzi słabiej. Krzywa przebiecia staje się spłaszczona, co powoduje konieczność zwiększenia wysokości warstwy adsorbentu. W chemisorpcji wynik adsorpcji zależy od indywidualnego przypadku reakcji chemicznej. Generalnie adsorpcję należy prowadzić w niższej temperaturze. Jeżeli ciepło adsorpcji jest duże i przepływające media nie odprowadzają go w dostatecznej ilości, warstwę adsorbenta należy chłodzić. Gdy adsorpcję prowadzi się z roztworów gazowych proces przebiega łatwiej pod wyższym ciśnieniem.

Szybkość przepływu roztworu nie wpływa na równowagę, ma jednak duży wpływ na kinetykę procesu.

Adsorpcja przebiega korzystniej dla mniejszych ziaren adsorbenta. Wzrost gęstości adsorbentu powoduje zmniejszenie zdolności adsorpcyjnej.

g. Zastosowanie adsorpcji

Adsorpcja jest wykorzystywana w następujących procesach rozdzielania:

- a) rozdzielanie gazów — odświeżanie powietrza, usuwanie gazów toksycznych,
- b) oddzielanie par od gazów — odzyskiwanie rozpuszczalników, suszenie gazów, usuwanie wilgoci,
- c) oddzielanie substancji rozpuszczonych z roztworów — odbarwianie, klarowanie roztworów,
- d) oddzielanie jonów z roztworu — zatężanie metali,
- e) frakcjonowanie składników mieszaniny gdy adsorpcja jest prowadzona selektywnie.

h. Informacje o literaturze uzupełniającej

Opis równowag adsorpcyjnych podany jest w pracy W. Kuczyńskiego „Adsorpcja gazów” Poznań, PAN 1963, a podstawy fizykochemiczne procesu podaje książka J. Ościka „Adsorpcja” Warszawa, PWN 1979. Techniczne wykorzystanie adsorpcji przedstawione jest w książce C. L. Manttella „Adsorption” New York, McGraw Hill 1954.

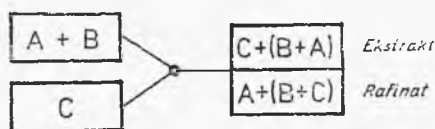
4. Ekstrakcja

a. Uwagi ogólne

Ekstrakcją nazywa się proces selektywnego rozdzielania mieszanin za pomocą rozpuszczalnika ciekłego lub gazu w stanie nadkrytycznym. Rozróżniamy układy ekstrakcyjne typu ciecz-ciecz, ciało stałe-ciecz, ciało stałe-gaz w stanie nadkrytycznym. W zasadniczej części tego rozdziału zajmiemy się omówieniem układu ekstrakcyjnego ciecz-ciecz.

b. Ekstrakcja w układzie ciecz-ciecz

Rozważmy mieszaninę dwóch mieszających się z sobą cieczy. Jedną z nich nazwiemy rozpuszczalnikiem pierwotnym (A), drugą — substancją rozpuszczoną (B). Jeżeli taki roztwór zadamy specjalnie dobranym rozpuszczalnikiem zwanym ekstrahentem (C) nie mieszającym się lub tylko częściowo mieszającym się z A , utworzą się dwie warstwy ciekłe. Dobór rozpuszczalnika ma tu istotne znaczenie. Chodzi bowiem o to, aby stężenie składnika B w nowym rozpuszczalniku C osiągnięte w jednostopniowym procesie było duże. Warstwa ekstrahenta C z wzbogaconym w nim składnikiem B nazywa się ekstraktem, a rozpuszczalnik A



Rys. II.4-1.
Schemat jednostopniowego układu ekstrakcyjnego

z pozostałą zawartością składnika B nosi nazwę rafinatu. Schemat układu ekstrakcyjnego przedstawiono na rys. II.4-1. W stanie równowagi ekstrakt jest roztworem nasyconym ekstrahenta względem substancji rozpuszczonej i rozpuszczalnika pierwotnego. Podobnie rafinat stanowi roztwór nasycony substancji rozpuszczonej i ekstrahenta w rozpuszczalniku pierwotnym. W ten sposób został osiągnięty pewien stopień rozdzielania pierwotnej mieszaniny względem substancji rozpuszczonej. Rozpuszczalnik dobiera się tak, aby w szerokim zakresie zmian stężenia substancji rozpuszczonej jej zawartość w ekstrakcie była znacznie większa niż w rafinacie. Mówimy wtedy o rozpuszczalniku selektywnym.

Jak można zauważyć z wcześniejszych uwag, w ekstrakcji ciecz-ciecz biorą udział co najmniej trzy ciecz. Równowaga ekstrakcyjna dotyczy dwóch faz ciekłych. Trzy ciecz tworzące układy ekstrakcyjne w dwóch fazach tworzą trzy kombinacje układów dwuskładnikowych.

Stosując oznaczenia cieczy A , B , C tymi układami są: mieszanina A i B , B i C oraz A i C . Opierając się na wzajemnej rozpuszczalności, w każdym z trzech układów dwuskładnikowych można wyróżnić następujące trzy typy układów ekstrakcyjnych:

Typ 1

Układ dwuskładnikowy A i B — składniki całkowicie nie mieszające się

Układ dwuskładnikowy B i C — składniki całkowicie nie mieszające się

Układ dwuskładnikowy A i C — składniki częściowo mieszające się;

Typ 2

Układ dwuskładnikowy A i B — składniki całkowicie mieszające się,

Układ dwuskładnikowy B i C — składniki częściowo mieszające się,

Układ dwuskładnikowy A i C — składniki częściowo mieszające się,

Typ 3

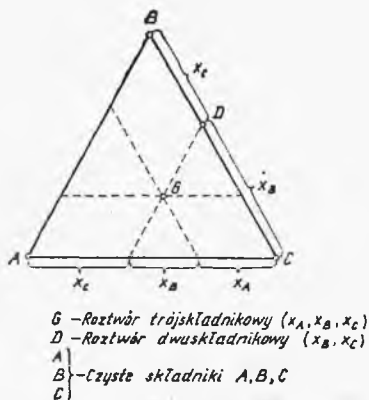
Układ dwuskładnikowy A i B — składniki częściowo mieszające się,

Układ dwuskładnikowy B i C — składniki częściowo mieszające się,

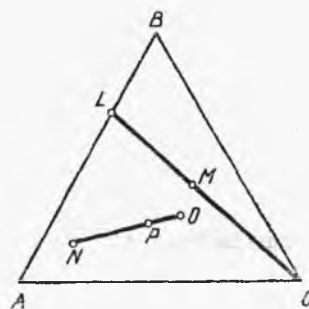
Układ dwuskładnikowy A i C — składniki częściowo mieszające się,

Możliwy jest jeszcze do pomyślenia czwarty typ układu, gdzie każda para cieczy miesza się całkowicie. Rozpatrując proces ekstrakcji, w której muszą istnieć dwie fazy ciekłe, taki przypadek nie jest interesujący.

Równowaga ekstrakcyjna. Składy obu faz ciekłych, z których każda zawiera trzy składniki, najlepiej przedstawić na wykresie trójkątnym (rys. II.4-2). Wierzchołki trójkąta przedstawiają czyste składniki A , B i C . Punkt na wybranym boku trójkąta przedstawia skład mieszaniny dwuskładnikowej składników reprezentowanych przez końce odcinka, do którego ten punkt należy. Punkt leżący w obszarze trójkąta informuje o składzie mieszaniny trójskładnikowej. Sposób odczytu udziału poszczególnych składników w mieszaninie pokazany jest na rys. II.4-2.



Rys. II.4-2. Określenie składów roztworu na wykresie trójkątnym



Rys. II.4-3. Określanie składów mieszanin

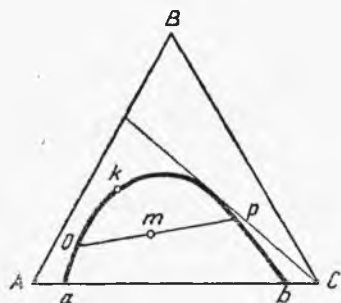
Na takim wykresie można również pokazać, jak wyznacza się skład cieczy otrzymanej po zmieszaniu się dwóch innych cieczy (rys. II.4-3). W wyniku zmieszania cieczy o składzie L z rozpuszczalnikiem C otrzymamy mieszaninę reprezentowaną przez punkt M leżący na odcinku LC . Położenie tego punktu zależy od ilości użytej mieszaniny L i rozpuszczalnika C . Wyznacza się to z proporcji

$$\frac{\text{liczba moli rozpuszczalnika } C}{\text{liczba moli mieszaniny } L} = \frac{ML}{MC}$$

W podobny sposób wyznacza się skład mieszaniny dowolnych cieczy np. N i O , w wyniku czego dostajemy mieszaninę o składzie P

$$\frac{\text{liczba moli mieszaniny } N}{\text{liczba moli mieszaniny } O} = \frac{NP}{PO}$$

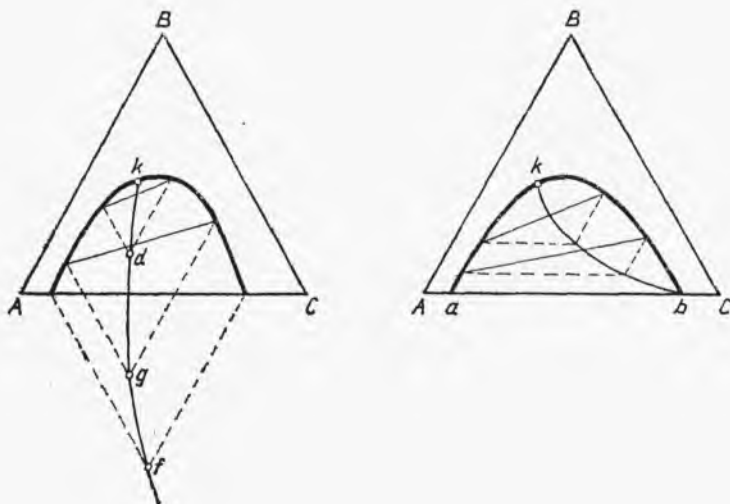
Przejdźmy teraz do określenia równowag ekstrakcyjnych. Na rys. II.4-4 przedstawiono równowagę ekstrakcyjną układu trójskładnikowego odpowiadającego typowi 1 według podanej klasyfikacji. Roztwory dwuskładnikowe cieczy A i B oraz B i C w całym obszarze stężeń tworzą jedną fazę — mieszają się w dowolnych proporcjach. Ciecze A i C natomiast mieszają się z sobą częściowo; w zakresie stężeń określonych punktami na odcinku (ab) będą rozdzielane się na dwie odrębne fazy, jedną o składzie (a) i drugą o składzie (b) . Na tym rysunku zaznaczono również krzywą akb . W stanie równowagi skład mieszanin trójskładnikowych obu kontaktujących się z sobą faz ciekłych jest wskazany przez



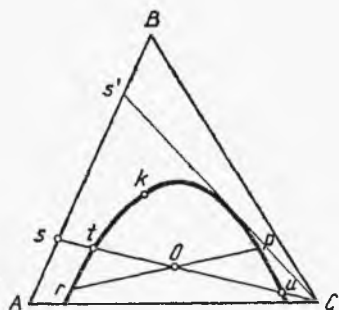
Rys. II.4-4.
Równowaga ekstrakcyjna układu o częściowej mieszalności składników A i C

dwa określone punkty krzywej akb . Ta krzywa jest krzywą równowagi w danej temperaturze i definiuje granicę między trójskładnikowymi mieszaninami o częściowej i całkowitej mieszalności. Na przykład układ trójskładnikowy reprezentowany przez punkt m rozdzieli się na dwie fazy — jedną o składzie p i drugą o składzie o , będące ze sobą w stanie równowagi ekstrakcyjnej. Odcinek łączący punkty p i o nazywa się cięciwą równowagi. Punkt k leżący na krzywej równowagi nazywamy punktem krytycznym układu ekstrakcyjnego w danej temperaturze. Układ dwóch faz będących w równowadze, których skład zbliża się do wartości określonej punktem k , przechodzi w układ jednofazowy. Punkt krytyczny dzieli krzywą graniczną obszarów jedno- i dwufazowego na dwie części: jedną składającą się z mieszanin bogatych w składnik A (rafinaty) i drugą, z której można określić składy ekstraktów. Dla pełnej znajomości równowagi ekstrakcyjnej przedstawianej na wykresie trójkątnym potrzebne są cięciwy równowagi. Zwykle wyznacza się je doświadczalnie (co najmniej kilka).

Istnieją metody interpolacji i ekstrapolacji cięciw równowagi. Metody graficzne przedstawiono na rys. II.4-5. Na podstawie znajomości położenia punktu k oraz kilku cięciw równowagi wyznacza się linię pomocniczą kf . Z dowolnego punktu tej linii np. g prowadzi się równoległe do boku BC i AB , które na przecięciu z krzywą graniczną wyznaczają punkty określające składy ekstraktu i rafinatu będące w równowadze, punkty graniczne cięciwy równowagi.



Rys. II.4-5. Graficzna interpolacja cięciw równowagi

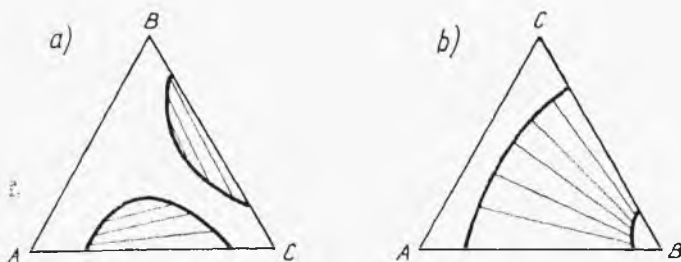


Rys. II.4-6. Przypadki graniczne mieszanin ekstrakcyjnych

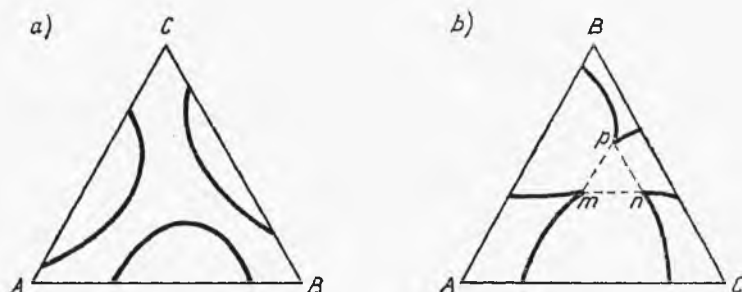
Rozważmy teraz pewne przypadki szczególne układów trójskładnikowych typu 1. Niech będzie dana surowa mieszanina składników A i B o składzie określonym punktem s (rys. II.4-6). Do surowki dodajemy rozpuszczalnika C . Zależnie od ilości surowki możemy znaleźć się ze składem mieszaniny na odcinku st , w przypadku gdy dodamy za mało rozpuszczalnika do utworzenia układu dwufazowego lub na odcinku uC , gdy z powodu nadmiaru rozpuszczalnika znów jesteśmy w obszarze jednofazowym. Dla właściwie dobranej ilości rozpuszczalnika punkt o charakteryzujący mieszaninę znajdzie się w obszarze dwuskładnikowym. Taka mieszanina rozpadnie się na dwie fazy ciekłe p i r będące z sobą w stanie równowagi. Istnieje graniczny skład surowki s' , którą jeszcze można rozdzielić w danej temperaturze przez ekstrakcję. Wyznacza się go poprzez poprowadzenie stycznej z punktu C do krzywej granicznej.

Na rysunku II.4-7a i b przedstawiono przypadki równowag ekstrakcyjnych odpowiadających układom trójskładnikowym typu 2 (wg przyjętej klasyfikacji). Zgodnie z tymi rysunkami składniki A i B mieszają się z sobą w dowolnych proporcjach, podczas gdy A z C oraz B z C mieszają się częściowo w danej temperaturze.

Wcześniejszym, z punktu widzenia realizacji technicznej, procesem jest przypadek przedstawiony na rys. II.4-7b. Teoretycznie taki układ można roz-



Rys. II.4-7. Zmiana równowagi ekstrakcyjnej typu 2 z temperaturą: a) równowaga w temperaturze t_1 , b) równowaga w temperaturze t_2 ($t_1 > t_2$)



Rys. II.4-8. Zmiana równowagi ekstrakcyjnej typu 3 z temperaturą: a) równowaga w temperaturze t_1 , b) równowaga w temperaturze t_2 ($t_1 > t_2$)

dzielić na czyste składniki A i B za pomocą ciekłego rozpuszczalnika C . Krzywe graniczne (rys. II.4-7a i b) mogą przechodzić w siebie zależnie od temperatury procesu.

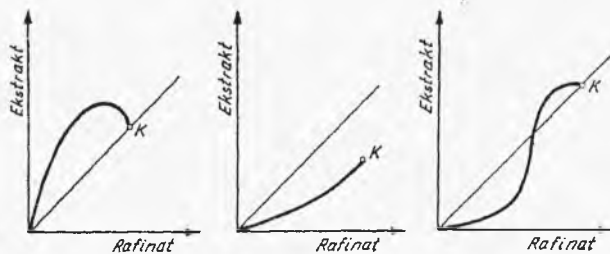
Na rysunku II.4-8a i b przedstawiono równowagi odpowiadające typowi 3. Składniki A , B i C mieszają się wzajemnie tylko częściowo. W szczególnym przypadku (rys. b) mieszanina o składzie wyznaczonym przez punkt wewnątrz obszaru mnp rozdzieli się na trzy ciecze o składach m , n i p .

Czasami, dla wygody obliczeń aparatów ekstrakcyjnych, równowagę przedstawia się w prostokątnym układzie współrzędnych. Na osiach układu nanosi się stężenia substancji rozpuszczonej w rafinacie X i ekstrakcie Y . Kształt krzywych równowagi dla danego układu będzie zależał od definicji stężeń. Stosowane są trzy przypadki:

a) stężenie B oblicza się względem udziałów wszystkich trzech składników $\left(\frac{B}{A+B+C}\right)$ ekstrakt i rafinat,

b) stężenie oblicza się względem udziału składników A i B $\left(\frac{B}{A+B}\right)$, ekstrakt i rafinat,

c) dla każdej fazy ciekłej stężenia definiuje się oddzielnie $X = \frac{B}{B+A}$, $Y = \frac{C}{B+A}$ (tzw. układ Janecke'go).

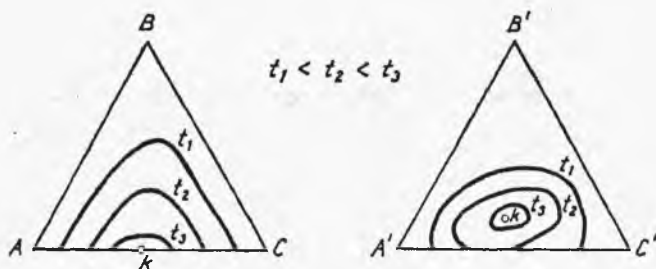


Rys. II.4-9. Równowaga ekstrakcyjna w prostokątnym układzie współrzędnych

Na rysunku II.4-9 przedstawiono przykłady równowagi w układzie prostokątnym typu 1. Wykreśla się je korzystając z trójkątnego układu współrzędnych. W dalszych rozważaniach dotyczących równowagi ekstrakcyjnej będziemy posługiwać się głównie trójkątnym układem współrzędnych.

Wpływ temperatury i ciśnienia na równowagę ekstrakcyjną. Temperatura ma przede wszystkim istotny wpływ na wzajemną rozpuszczalność składników. Rozpuszczalność maleje ze spadkiem temperatury. Tak więc w niższych temperaturach obszar zmiany stężeń, w którym otrzymamy dwie fazy ciekłe jest większy niż w wyższych temperaturach. W szczególnym przypadku możemy otrzymać obszar dwufazowy ograniczony do jednego punktu (rys. II.4-10).

Ciśnienie, ze względu na niewielką ściśliwość cieczy, nie ma większego wpływu na równowagę ekstrakcyjną.



Rys. II.4-10. Wpływ temperatury na równowagę ekstrakcyjną

Dobór rozpuszczalnika. Rozpuszczalnik stosowany do ekstrakcji, oprócz wspomnianej wcześniej selektywności, powinien spełniać jeszcze inne warunki, aby zapewnić ekonomiczny i skuteczny rozdział mieszanin. Ważnym parametrem jest zdolność rozpuszczalnika do rozpuszczania danej substancji. Przy dużej zdolności rozpuszczania wystarczą niewielkie objętości rozpuszczalnika, aby wyekstrahować wymaganą ilość substancji rozpuszczonej. Konsekwencją tego jest niewielkie zużycie rozpuszczalnika oraz niższe koszty eksploatacyjne procesu związane z realizacją przepływu w aparacie ekstrakcyjnym. We wszystkich procesach ekstrakcji cieczy należy odzyskać rozpuszczalnik. Najczęściej stosowaną metodą jest destylacja lub inny proces przemiany fazowej. Miarą odzysku rozpuszczalnika będzie np. lotność względna rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonej. Należy to uwzględnić przy doborze rozpuszczalnika. Istotnym parametrem będzie również różnica gęstości rozpuszczalników, ponieważ wpływa

na skuteczność rozdziału faz. Dużą rolę odgrywa też napięcie międzyfazowe. Przy dużej wartości napięcia międzyfazowego następuje szybka koalescencja fazy rozproszonej i łatwy rozdział faz. Oczywiście własnościami, które należy uwzględnić przy doborze rozpuszczalnika jest ciśnienie par, toksyczność, palność, punkt zamarzania oraz koszty.

Wymiana masy podczas ekstrakcji. Stan równowagi ekstrakcyjnej jest stanem szczególnym, w którym w stałej temperaturze potencjały chemiczne lub aktywności każdej substancji biorącej udział w procesie są w każdym punkcie takie same. W momencie kontaktu surówki z nowym rozpuszczalnikiem istnieje różnica stężeń substancji rozpuszczonej w obu fazach, co jest siłą napędową procesu dyfuzji. Mechanizm transportu masy i sposoby wyznaczania współczynników kinetycznych podano na wstępie tej części książki.

Metody kontaktu faz ciekłych są podobne jak w układzie ciecz-gaz. Jedna z faz jest fazą ciągłą, a druga rozproszoną w postaci kropeł. Obie fazy kontaktują się w aparatach kolumnowych, gdzie jedną z cieczy rozprasza się w dystrybutorze, lub w zbiorniku z mieszadłem, powodującym rozbijanie cieczy na krople. Na granicy kropla-faza ciągła następuje przenikanie składnika zgodnie z warunkiem gradientu stężenia. Zależnie od rozmiaru kropeł, wartości parametrów fizykochemicznych kontaktujących się faz oraz ich wzajemnej prędkości, kropla jest sztywną kulą lub występuje w niej cyrkulacja cieczy.

Podstawowe korelacje, z których można wyznaczyć współczynniki wnikania masy w oparciu o modele warstewkowe procesu, mają ogólną postać $Sh = f(Re, Sh, Gr)$.

Współczynniki wnikania masy w fazie ciągłej dla poszczególnych przypadków obliczamy z następujących równań:

a) faza rozproszona jest sztywną kroplą

$$Sh = \frac{k_c d}{D_c} = Sh' + 0,347 (Re Sc^{0.5})^{0.62} \quad (II.4-1)$$

gdzie: Sh — liczba Sherwooda; Sh' oblicza się dla naturalnej konwekcji w kropli lub zupełnie sztywnej kropli z zależności

$$\begin{aligned} \text{dla } Gr Sc < 10^8 \quad Sh' &= 2 + 0,569 (Gr Sc)^{0.25} \\ Gr Sc > 10^8 \quad Sh' &= 2 + 0,0254 (Gr Sc)^{1/3} Sc^{0.244} \end{aligned} \quad (II.4-2)$$

gdzie: Sc — liczba Schmidta, Gr — liczba Grashofa;

b) faza rozproszona jest cyrkulującą kroplą

$$Sh = 1,13 Pe^{0.5}$$

gdzie: Pe — liczba Pecleta,

a dla przepływu potencjalnego, zachodzącego w przypadku dużych prędkości przepływu kropeł, które dodatkowo ulegają oscylacjom

$$Sh = 5,52 \left(\frac{\mu_c + \mu_d}{2\mu_c + 3\mu_d} \right)^{3.47} \left(\frac{d\sigma\varrho_c}{\mu_c^2} \right)^{0.056} Pe^{0.5} \quad (II.4-3)$$

Wymiarem liniowym przy określaniu liczb kryterialnych w zależnościach (II.4-1)–(II.4-3) jest średnica kropli, prędkością — względna prędkość kropli. Indeks c odnosi się do fazy ciągłej, d — do rozproszonej.

Współczynniki wnikania w fazie rozproszonej dla wymienionych przypadków obliczamy następująco:

a) sztywna kropla; przy założeniu niewielkich oporów wnikania po stronie fazy ciągłej i liniowym spadku stężenia w warstwie granicznej, współczynnik wnikania jest definiowany jako

$$k_a = \frac{2\pi^2 D_d}{3d} \quad (\text{II.4-4})$$

b) cyrkulująca kropla; dla małych liczb Reynoldsa ($Re \leq 1$), kiedy to cyrkulacja jest uporządkowana i linie prądu mają charakter *typu Hadamarda-Rybczyńskiego*

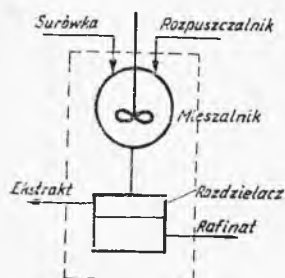
$$k_a = \frac{17,9D_d}{d} \quad (\text{II.4-5})$$

Dla cyrkulacji burzliwej, zachodzącej przy dużych prędkościach kropli v , współczynnik k_a wyznacza się poprzez obliczenie dyfuzyjności wirowej

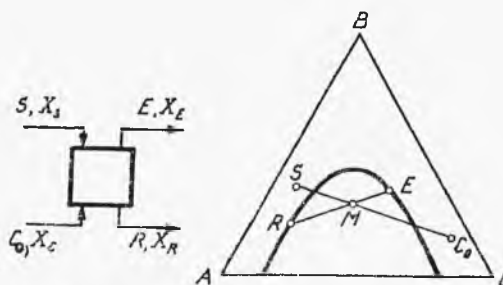
$$k_a = \frac{0,00375v}{1 + \mu_a/\mu_c} \quad (\text{II.4-6})$$

Drugim istotnym elementem w wymianie masy jest rozwinięcie powierzchni kontaktu faz.

Sposoby prowadzenia procesu. Ekstrakcję prowadzi się w sposób stopniowy lub ciągły. W metodzie stopniowej rozdzielana mieszanina i rozpuszczalnik kontaktują się ze sobą przez odpowiednio długi czas, umożliwiający osiągnięcie przez układ stanu równowagi, a następnie są rozdzielane. Proces taki może być kolejno powielany. Aparatura, w której zachodzi proces ekstrakcji ciągłej, umożliwia ciągły rozdział mieszaniny przez kontakt faz w przestrzeni aparatu. Zwykle nie osiąga się tu stanu równowagi. Rozdział faz następuje na zewnątrz aparatu po zakończeniu całego procesu. Stopień ekstrakcyjny to urządzenie mechaniczne lub zespół takich urządzeń, zapewniający wymieszanie oraz odpowiednio długi czas kontaktu cieczy biorących udział w ekstrakcji, a następnie ich rozdział na fazę wzbogaconą w składnik rozpuszczony (ekstrakt) i fazę zubożoną w ten składnik (rafinat). Symbolicznie stopień ekstrakcyjny jako układ mieszalnik i rozdzielacz przedstawiono na rys. II.4-11.



Rys. II.4-11. Idealny stopień ekstrakcyjny



Rys. II.4-12. Bilans pojedynczego stopnia ekstrakcyjnego

Pojedynczy stopień ekstrakcyjny. Załóżmy, że do pojedynczego stopnia ekstrakcyjnego wprowadzamy surówkę w ilości S , mol/s i rozpuszczalnik C , mol/s. Aparat opuszczają ekstrakt E , mol/s i rafinat R , mol/s. Dla ogólności rozważań przyjmijmy, że surówka i rozpuszczalnik zawierają domieszki trzeciego składnika. Składy poszczególnych strumieni wyrażają zawartość substancji rozpuszczonej, a stężenia oznaczymy odpowiednio x_s, x_c, x_E, x_R (rys. II.4-12). Bilans materiałowy ma postać

$$C_0 + S = M \quad (\text{II.4-7})$$

$$M = R + E$$

Bilans składnika (B) wynosi

$$C_0 x_c + S x_s = R x_R + E x_E \quad (\text{II.4-8})$$

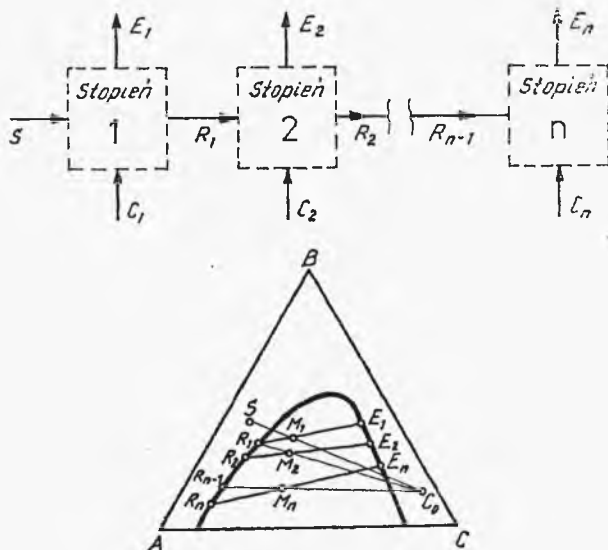
Na wykresie trójkątnym punkt C_0 reprezentujący zanieczyszczony rozpuszczalnik C łączymy z punktem S oznaczającym skład surówki. Punkt M wyznacza ilości używanej surówki i rozpuszczalnika z proporcji

$$\frac{S}{C_0} = \frac{MC_0}{MS} \quad (\text{II.4-9})$$

W punkcie M leżącym w obszarze dwufazowym mieszanina rozdziela się na dwie fazy — ekstrakt E i rafinat R będące z sobą w stanie równowagi termodynamicznej, a ich ilości wyznacza się z proporcji

$$\frac{R}{E} = \frac{ME}{MR} \quad (\text{II.4-10})$$

Ekstrakcja w prądzie skrzyżowanym (współprądzie). Ekstrakcja wielostopniowa współprądowa jest zwielokrotnieniem zachodzącego w pojedynczym stopniu. Polega ono na tym, że rafinat stopnia poprzedniego zasila jako surówkę stopień następny (rys. II.4-13). Na każdym stopniu stosuje się surówkę o tym samym stężeniu x_0 w ilościach C_1, C_2, \dots, C_n . Jak widać z wykresu

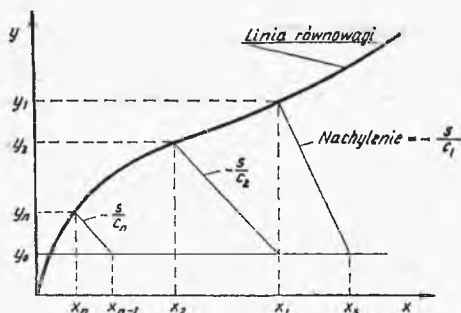


Rys. II.4-13.
Ekstrakcja w prądzie skrzyżowanym — układ o częściowej rozpuszczalności A i C

II.4-13, rafinat przechodząc przez kolejne stopnie ekstrakcyjne zubaża się w substancję rozpuszczoną B . Dla wyznaczenia składów ekstraktu i rafinatu na kolejnych stopniach należy znać ilości rozpuszczalnika zużyte na poszczególnych stopniach. Jeśli mamy do dyspozycji ogólną ilość rozpuszczalnika $C = C_1 + C_2 + \dots + C_n$, to najlepsze wyekstrahowanie (rafinat o najniższej zawartości składnika B) uzyskamy w przypadku równomiernego podziału C na poszczególne stopnie

$$C_1 = C_2 = \dots = C_n = \frac{C}{n}$$

Sposób postępowania jest następujący: łączymy punkt S z punktem C_0 i wyznaczamy M_1 zgodnie z zasadą pokazaną dla układu jednostopniowego. Cięciwa równowagi przechodząca przez M_1 wyznacza składy ekstraktu i rafinatu R_1 i E_1 . Rafinat R_1 jest surówką następnego stopnia, zatem łączymy punkt R_1 z C_0 i wyznaczamy M_2 , dalej z cięciwy równowagi E_2 i R_2 itd. aż do n -tego stopnia kaskady. Zaletą metody jest możliwość otrzymania znacznie zubożonego w składnik B ekstraktu, wadą natomiast, że na każdym stopniu otrzymuje się ekstrakty o różnym składzie substancji B , co sprawia pewien kłopot przy dalszym odzyskiwaniu składników z ekstraktów. Metodę prądu skrzyżowanego stosuje się głównie przy oczyszczaniu pierwotnych rozpuszczalników z zanieczyszczeń. W przypadku gdy rozpuszczalniki A i C zupełnie nie rozpuszczają się w sobie, a więc obydwie fazy zawierają tylko po dwa składniki, analizę procesu jest wygodnie przedstawić na wykresie prostokątnym (rys. II.4-14).



Rys. II.4-14.
Ekstrakcja w prądzie skrzyżowanym – układ o zupełnej nierozpuszczalności A i C

Jeżeli przez y oznaczymy stężenie substancji rozpuszczonej w ekstrakcie, a przez x – jej stężenie w rafinacie, to bilans składnika na pierwszym stopniu jest następujący:

$$Sx_s + C_1 y_0 = Sx_1 + C_1 y_1 \quad (\text{II.4-11})$$

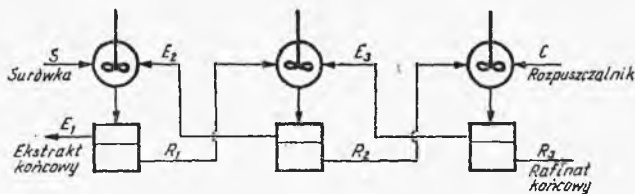
$$E_1 = S$$

$$R_1 = C_1$$

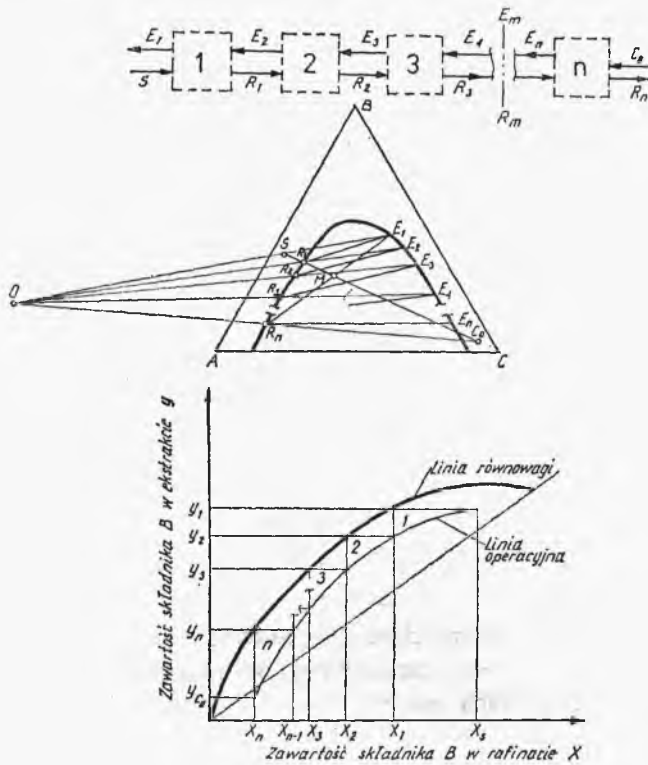
y_0 jest stężeniem substancji rozpuszczonej w rozpuszczalniku wtórnym

$$y_1 = -\frac{S}{C_1} (x_1 - x_s) + y_0 \quad (\text{II.4-12})$$

W podobny sposób postępujemy na kolejnych stopniach ekstrakcyjnych.



Rys. II.4-15. Schemat instalacji przeciwpądowej



Rys. II.4-16. Obliczanie liczby stopni ekstrakcji przeciwpądowej

Ekstrakcja stopniowa przeciwpądowa. Można uniknąć wad, jakie niesie ze sobą ekstrakcja współpądowa. W zmodyfikowanym układzie postępujemy w ten sposób, że ekstrakty ze stopnia następnego zawracamy do stopnia poprzedniego. W powstającym układzie kaskadowym stopni ekstrakcyjnych uzyskujemy pozorny przeciwpąd strumieni ekstraktu i rafinatu. Rozpuszczalnik doprowadzamy do kaskady na przeciwnym krańcu w stosunku do surowki (rys. II.4-15).

Surówkę o składzie określonym punktem S mamy rozdzielić na ekstrakt o składzie E_1 i rafinat o składzie R_n za pomocą rozpuszczalnika o składzie C_0 w przeciwpądowej kaskadzie ekstraktorów. Bilans materiałowy kaskady jest następujący (rys. II.4-16)

$$S + C_0 = E_1 + R_n = M \quad (\text{II.4-13})$$

lub

$$S - E_1 = R_n - C_0 = O \quad (\text{II.4-14})$$

Punkt operacyjny O otrzymuje się na przecięciu linii będących przedłużeniem odcinków $E_1 S$ i $C_0 R_n$.

Bilans materiałowy stopni od 1 do m można przedstawić

$$S - E_1 = R_m - E_{m+1} = 0 \quad (\text{II.4-15})$$

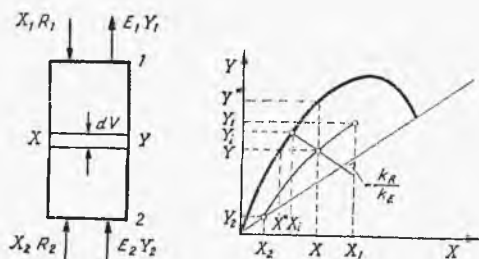
i dla m -tego stopnia

$$R_{m-1} - E_m = R_m - E_{m+1} = 0 \quad (\text{II.4-16})$$

Jak widać z dwóch ostatnich równań, skład dowolnego ekstraktu E_{m+1} można uzyskać z rafinatu R_m przez przedłużenie linii OR_m do przecięcia się z krzywą graniczną w gałęzi ekstraktów. Zgodnie z definicją stopnia idealnego E_m i R_m będą ze sobą w równowadze i będą położone na końcach cięciwy równowagi. Powyższe postępowanie umożliwia wyznaczenie liczby stopni teoretycznych kaskady potrzebnych do osiągnięcia rozdzielania S na E_1 i R_n . Wyznaczanie liczby teoretycznych stopni ekstrakcyjnych, niezbędnych do rozdzielania surówki na ekstrakt E_1 i rafinat R_n , można przeprowadzić w prostokątnym układzie współrzędnych. Jako pomocniczy jest stosowany wykres trójkątny. Na wykres (rys. II.4-16) nanosimy krzywą równowagi wyznaczoną przez cięciwy równowagi. Współrzędna pozioma odpowiada składom rafinatu, a pionowa — składom ekstraktu. Punkty odpowiadające linii operacyjnej uzyskujemy kreśląc z bieguna O promienie do przecięcia z krzywą graniczną. Punkty przecięcia z lewą gałęzią krzywej oznaczają składy rafinatów, a z prawą — składy ekstraktów. Pary punktów należące do promienia określają składy strumieni między stopniami ekstrakcyjnymi, a punkty cięciw równowagi oznaczają składy strumieni opuszczających dany stopień teoretyczny.

Ekstrakcja ciągła. Jak już wspominaliśmy, ekstrakcję można również prowadzić w aparatach kolumnowych, gdzie na całej długości następuje wymiana masy, a rozdział faz następuje na końcach aparatu. Wysokość kolumny, na której następuje wymiana masy między strumieniem ekstraktu i rafinatu nosi nazwę wysokości czynnego kontaktu faz.

Rozważmy kolumnę ekstrakcyjną pracującą bez powrotu (rys. II.4-17), w której strumień masy ekstraktu wynosi E , a rafinatu R . Substancja rozpuszczona dyfunduje z głębi rafinatu przez warstwę graniczną i powierzchnię rozdziału faz do ekstraktu. Siła napędowa procesu z głębi strumienia rafinatu do powierzchni rozdziału faz jest równa $(X - X_i)$, a po stronie ekstraktu $(Y_i - Y)$. Całkowita siła napędowa, w jednostkach stężeń rafinatu, jest równa $(X - X^*)$,



Rys. II.4-17.
Wyznaczanie wysokości kolumny ekstrakcyjnych

a w jednostkach stężeń ekstraktu — $(Y^* - Y)$. Bilans różniczkowy składnika na wysokości dh (lub przy danej średnicy kolumny, na objętości dV) wynosi

$$-d(RX) = \alpha K_x (X - X^*) dV = \alpha K_y (Y^* - Y) dV = d(EY) \quad (\text{II.4-17})$$

lub, stosując współczynniki wnikania

$$-d(RX) = \alpha k_R (X - X_i) dV = \alpha k_E (Y_i - Y) dV = d(EY) \quad (\text{II.4-18})$$

gdzie: α — powierzchnia właściwa kontaktu faz, K — współczynnik przenikania masy, k — współczynnik wnikania masy.

Wybierając dowolne równanie z bilansów (II.4-17) lub (II.4-18), możemy wyznaczyć aktywną objętość ciągłej kolumny ekstrakcyjnej.

Rozważmy np. bilans

$$-d(RX) = \alpha K_x (X - X^*) dV \quad (\text{II.4-19})$$

Postępując podobnie jak w przypadku absorpcji, mamy

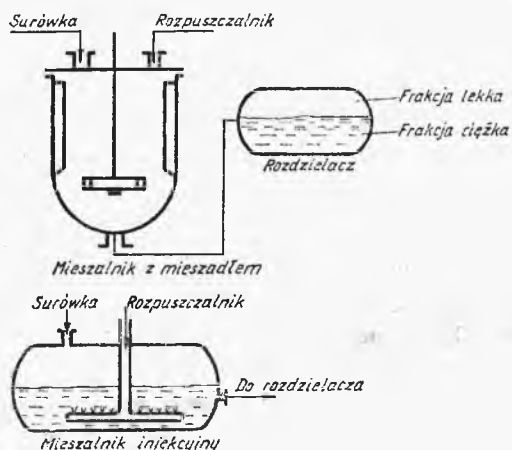
$$d(RX) = \frac{R_1(1-X_1)}{(1-X)^2} dX = dR \quad (\text{II.4-19a})$$

Podstawiając (II.4-19) do (II.4-18) i całkując, otrzymujemy

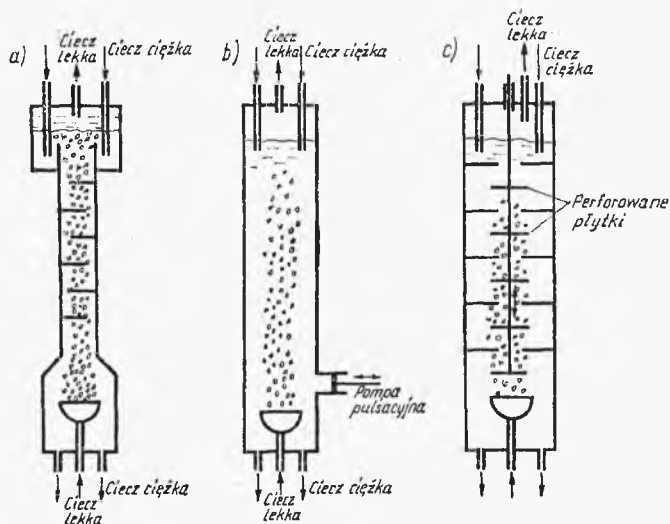
$$V = \frac{R_1(1-X_1)}{K_x} \int_{X_2}^{X_1} \frac{dX}{(1-X)^2(X-X^*)} \quad (\text{II.4-20})$$

Całkę oblicza się metodą graficzną.

Aparaty stosowane do ekstrakcji. Aparaty ekstrakcyjne do ekstrakcji jednostopniowej i wielostopniowej składają się z mieszalnika, w którym następuje kontakt faz przez dyspersję jednej cieczy w drugiej, i z rozdzielacza. Mieszalnik jest to zbiornik z mieszadłem o rozmaitej konstrukcji lub zbiornik z mieszalnikiem iniekcyjnym, w którym następuje mieszanie w wyniku przepływu przez układ odpowiednich dysz cieczy dyspergującej (rys. II.4-18). W przypadku aparatów ciągłych są to na ogół kolumny (rys. II.4-19), w których jedną z faz (cięższą lub lekką) rozprasza się w postaci kropeł. W celu zapobieżenia koalescencji kropeł, przy zbyt wysokich kolumnach, stosuje się pośrednie urządzenia



Rys. II.4-18.
Schemat urządzenia do ekstrakcji okresowej



Rys. II.4-19. Schemat instalacji do ekstrakcji ciągłej: a) kolumna półkowa, b) kolumna pulsacyjna, c) kolumna z oscylującymi płytkami w układzie

rozpraszające (a). Często stosuje się również pulsacje fazy ciągłej w kolumnie wymuszane pompą (b) lub ruchem perforowanych płytek umieszczonych na wspólnej osi wzdłuż kolumny (c).

Ekstrakcja jest procesem powszechnie stosowanym w technologii chemicznej i, w małej skali, w metodach analitycznych. Powszechnie stosuje się ją w przeróbce ropy naftowej przy otrzymywaniu węglowodorów i olejów smarnych oraz przy odsiarczaniu produktów naftowych. Ekstrakcja znalazła również zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym przy produkcji antybiotyków i witamin. W technologii organicznej i nieorganicznej ekstrakcja służy do otrzymywania nowych związków i oczyszczania metali.

c. Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz

Sposób analizy procesu ekstrakcji w układzie ciało stałe-ciecz jest zbliżony do omówionej wcześniej ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz. Specyfika nowego układu polega na tym, że występuje w nim faza stała, która dla procesu ekstrakcji jest inertem. Faza stała tworzy złożoną strukturę porowatą, w której rozproszona jest inna faza stała (składnik aktywny) lub ciecz podlegająca ekstrakcji za pomocą specjalnie dobranego rozpuszczalnika. Dobiera się go tak, aby dobrze rozpuszczał składnik rozpuszczany, a słabo (najlepiej wcale) — inertny nośnik.

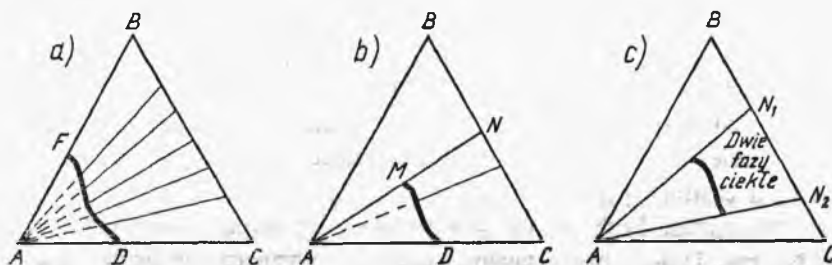
Składnik ekstrahowany musi mieć przede wszystkim dobry kontakt z rozpuszczalnikiem. Fazę stałą, która zwykle występuje w postaci granulek, między którymi jest zawarty składnik ekstrahowany, można ekstrahować po wstępnym rozdrobieniu surowego materiału na dostatecznie małe bryłki. Podobnie jest w przypadku, gdy ciało stałe ma budowę kapilarną i ekstrahent zalega w porach inertu. W przypadku ciał o porowatości komórkowej substancja ekstrahowana jest dostępna dla rozpuszczalnika przez przegrodę — błonę komórkową. Stanowi ona naturalną barierę dla transportu rozpuszczalnika i substancji ekstrahowanej.

Z problemem tego typu spotykamy się przy ekstrakcji olejów z ziaren roślin. Aby ekstrakcja przebiegała właściwie, surowy materiał musi być specjalnie przygotowany, np. przez miażdżenie i rozrywanie tkanki roślinnej.

W procesie ekstrakcji ciało stałe-ciecz zwanej także ługowaniem można wyróżnić następujące etapy: a) transport rozpuszczalnika w głąb struktury porowatej, b) rozpuszczanie substancji ekstrahowanej, c) transport substancji ekstrahowanej na zewnątrz porów do głównej masy rozpuszczalnika.

Równowaga ekstrakcyjna. W przeciwieństwie do ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz, w ekstrakcji ciało stałe-ciecz, gdzie faza stała jest inertem, trudno mówić o dwóch fazach, między którymi jest wyznaczana równowaga termodynamiczna. Jedną fazę tworzy rozpuszczalnik z zawartą w nim substancją ekstrahowaną, natomiast inert z zawartym w jego porach rozpuszczalnikiem i substancją ekstrahowaną jest pseudofazą. Sam inert tworzy szkielet, którego budowa wpływa głównie na procesy kinetyczne.

Równowagę ekstrakcyjną w układzie ciało stałe-ciecz można również przedstawić na wykresie trójkątnym (rys. II.4-20a). Jeżeli przez A oznaczmy zawartość ciała stałego (inertu) w układzie ekstrakcyjnym, B — zawartość substancji ekstrahowanej, a C — zawartość rozpuszczalnika, to składy ekstraktu będą wyznaczone



Rys. II.4-20. Przykłady równowag ekstrakcyjnych ciało stałe-ciecz: a) przypadek zupełnej rozpuszczalności składnika ekstrahowanego, b) składnik ekstrahowany jest ciałem stałym o ograniczonej rozpuszczalności, c) składnik ekstrahowany jest cieczą o ograniczonej rozpuszczalności

przez punkty leżące na boku BC , natomiast składy pseudofazy podane są przez punkty leżące na linii DF . Skład fazy ciekłej zawartej w porach inertu, będącej w równowadze z ekstraktem, jest taki sam jak skład ekstraktu. Cięciwa równowagi jest wyznaczona przez promień wychodzący z punktu A do boku BC . W przypadku gdy składnikiem ekstrahowanym jest ciało stałe, w temperaturze ekstrakcji rozpuszczalność jest ograniczona punktem nasycenia (rys. II.4-20b) N na boku BC . Punkt N oznacza również, że wszystkie mieszaniny trójskładnikowe położone na odcinku AM zawierają roztwory nasycone i inert. Linia AN dzieli powierzchnię trójkąta na obszar roztworów nasyconych i nienasyconych. Gdy składnikiem ekstrahowanym jest ciecz o ograniczonej rozpuszczalności w rozpuszczalniku C , na wykresie trójkątnym oprócz obszarów nienasyconych roztworów B i C wystąpi obszar istnienia dwóch faz ciekłych (rys. II.4-20c).

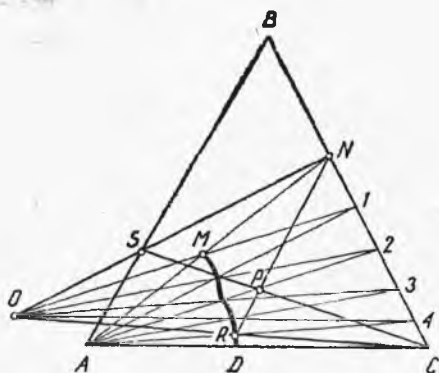
Kinetyka procesu. Kinetyka procesu ekstrakcji w układzie ciało stałe-ciecz jest określona przez budowę wewnętrzną porowatego inertu. W przy-

padku porów o dużej średnicy, wewnątrz nich może wystąpić ruch konwekcyjny płynu i przenoszenie masy odbywa się poprzez konwekcję i dyfuzję. W porach o małej średnicy, gdzie zawarty roztwór jest nieruchomy, składniki są transportowane poprzez dyfuzję cząsteczkową i o szybkości dyfuzji decyduje wartość współczynnika dyfuzji, długość porów oraz różnica stężeń składnika we wnętrzu i na zewnątrz porów. Współczynniki dyfuzji zależą od izotropowości struktury dla transportu dyfuzyjnego oraz własności i budowy składników roztworu. W ciałach stałych o porowatości komórkowej szybkość ekstrahowania zależy od współczynnika dyfuzji składnika ekstrahowanego przez przegrodę komórki. Zależnie od budowy cząsteczkowej ścianki istnieją różne modele transportu umożliwiające określenie wartości współczynników dyfuzji przez takie struktury.

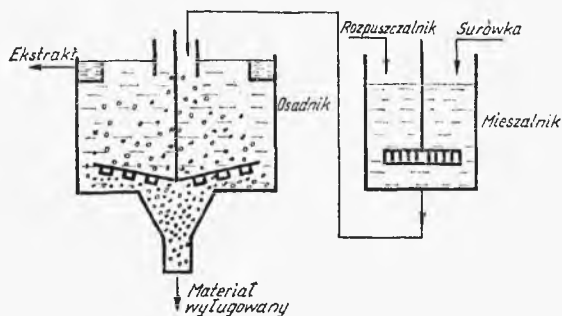
Istotnym etapem w ekstrakcji jest rozpuszczanie składnika ekstrahowanego w rozpuszczalniku. W przypadku gdy etap ten jest powolny w porównaniu z dyfuzją, polepszenie efektów kinetycznych można osiągnąć przez intensywne mieszanie uprzednio rozdrobionej fazy stałej w rozpuszczalniku. Przy doborze warunków prowadzenia procesu należy również uwzględnić efekty cieplne rozpuszczania i odprowadzać ciepło lub dostarczać je do układu w zależności od tego, czy rozpuszczanie jest procesem egzo- czy endotermicznym.

Wyznaczanie liczby stopni ekstrakcyjnych. Obliczanie aparatów do ekstrakcji składnika z fazy stałej opiera się na koncepcji stopnia teoretycznego. Aparaty ługownicze są zbudowane ze stopni, w których następuje kontakt faz z jednoczesnym intensywnym mieszaniem. Proces prowadzi się w przeciw- lub współprądzie. Pojedynczy element ekstrakcyjny składa się ze zbiornika sedymentacyjnego z mieszadłem. Strumienie opuszczające aparat są kierowane do sąsiednich stopni ekstrakcyjnych.

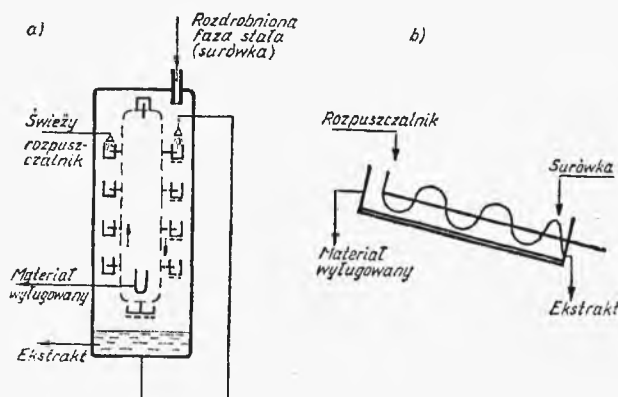
Sposób wyznaczania liczby stopni jest podobny jak w przypadku ekstrakcji ciecz-ciecz. Na rys. II.4-21 przedstawiono graficzne wyznaczanie liczby stopni dla ekstrakcji przeciwprądowej. Jeżeli znamy skład surówki S oraz jej natężenie przepływu i natężenie przepływu używanego rozpuszczalnika C , możemy wyznaczyć punkt P na wykresie. Zakładając dalej, że mamy wymagania co do składu ekstraktu (np. roztwór nasycony) N lub rafinatu R , możemy wyznaczyć punkt operacyjny O . Wykreślenie liczby stopni odbywa się analogicznie jak w przypadku ekstrakcji przeciwprądowej w układzie ciecz-ciecz.



Rys. II.4-21.
Graficzny sposób wyznaczania liczby stopni ekstrakcyjnych



Rys. II.4-22.
Połączenie ługowania z sedymentacją



Rys. II.4-23. Techniczne rozwiązania ługowania ciągłego: a) transport kubelkowy, b) transport ślimakowy

Na rysunku II.4-22 przedstawiono zestaw mieszalnika z osadnikiem tworzących razem złożony zestaw ekstrakcyjny.

Na rysunku II.4-23 przedstawiono przypadki rozwiązania ciągłej ekstrakcji z zastosowaniem różnego transportu fazy stałej: kubelkowym (a) i ślimakowym (b).

d. Ekstrakcja za pomocą gazów w stanie nadkrytycznym

Ekstrakcja gazami w stanie nadkrytycznym jest odmianą ekstrakcji, w której wykorzystuje się zdolność rozpuszczania wielu substancji jaką mają płyny w temperaturach i pod ciśnieniami w pobliżu punktu krytycznego. Omawiamy ten przypadek ekstrakcji oddzielnie, biorąc pod uwagę specyficzne własności termodynamiczne układów rozdzielczych oraz to, że proces ten nie ma opracowań technicznych w kategoriach stosowanych do opisu ekstrakcji ciec-ciecz i ciało stałe-ciecz. W dalszym ciągu tego punktu dla skrótowi posługiwać się będziemy nazwą ekstrakcja.

Ten proces daje najlepsze wyniki dla oddzielania substancji o średniej masie cząsteczkowej i dość niskiej polarności. Znajduje zastosowanie głównie tam, gdzie do rozdzielania nie można stosować zbyt wysokich temperatur. Obecnie stosuje się ten typ ekstrakcji w przemyśle spożywczym i petrochemicznym. Szczególna zaleta metody wynika również z tego, że płyn w stanie nadkrytycznym ma duże wartości współczynnika dyfuzji, małą gęstość i lepkość, a więc sprzyja-

jące własności potrzebne do rozdzielania mieszanin. Dodatkową zaletą jest łatwość oddzielania rozpuszczalnika od produktu końcowego i możliwość odzyskania rozpuszczalnika, przez przeprowadzenie go w stan gazowy.

Zdolność gazu w stanie nadkrytycznym do rozpuszczania substancji zmienia się w szerokim zakresie zależnie od stosowanej temperatury. Poważną wadą metody jest konieczność stosowania wysokich ciśnień rzędu 10 MPa.

Podstawy fizykochemiczne procesu. Jakościowe podstawy zdolności do rozpuszczania substancji przez gaz w stanie nadkrytycznym można wyjaśnić na podstawie wykresu izoterm w układzie ciśnienie-gęstość. Na rys. II.4-24 przedstawiono przebieg izoterm dla CO_2 w układzie współrzędnych zredukowanych T_r , P_r i ρ_r .

W temperaturze poniżej temperatury krytycznej T_c , np. $T_r = 0,9$, izotermiczne sprężenie gazu od A do B spowoduje w konsekwencji wzrost gęstości płynu do wartości oznaczonej punktem C , przy czym na odcinku BC otrzymamy zmianę faz. Kondensacja gazu będzie następować pod stałym ciśnieniem. Dalsza zmiana gęstości cieczy po dalszym sprężeniu będzie przebiegać po linii CD . Tymczasem już powyżej temperatury krytycznej, np. $T_r = 1,06$, małe zmiany ciśnienia powodują duże zmiany gęstości płynu, bez tworzenia drugiej fazy.

W obszarze określonym punktami C , D i E ciekły CO_2 będzie działał jako rozpuszczalnik. Wynika to z tego, że cząsteczki gazu w stanie nadkrytycznym ze względu na gęstość wynikającą z upakowania, podobną jak w cieczach, wzmagają oddziaływanie z cząsteczką substancji rozpuszczonej, powodując jej rozpuszczanie.

Zgodnie z rys. II.4-24 w pobliżu temperatur krytycznych, takie gęstości są osiąmane pod ciśnieniem niewiele przekraczającym krytyczne, podczas gdy w wyższych temperaturach należy stosować również wysokie ciśnienia. Procesy rozdzielania mieszanin za pomocą gazów w stanie nadkrytycznym realizuje się w obszarze zmienności parametrów, na rysunku zaznaczonym kreskami.

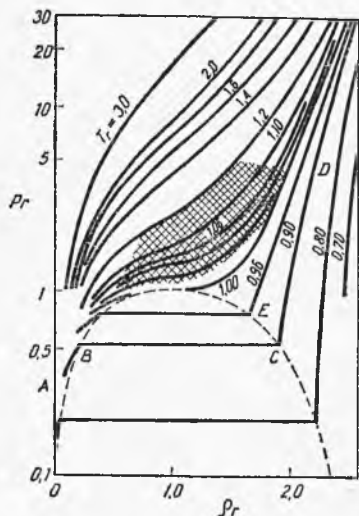
Więcej informacji ilościowych na temat rozpuszczalności w gazach dają zależności termodynamiczne. Jeżeli przez y oznaczymy ułamek molowy substancji rozpuszczonej w gazie, to można go wyznaczyć z zależności

$$y = K \left(\frac{p_s}{p} \right) \quad (\text{II.4-21})$$

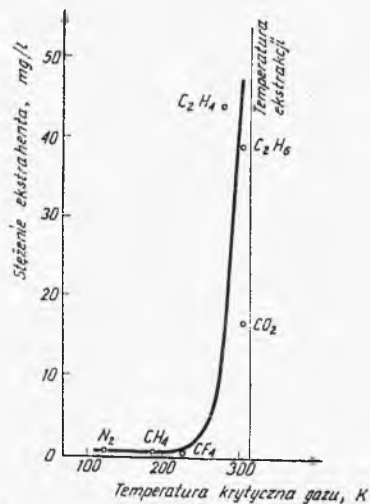
gdzie K — współczynnik określający wzmożenie rozpuszczalności w stosunku do rozpuszczalności w idealnej mieszaninie gazowej, p_s — ciśnienie czystej pary substancji rozpuszczanej, p — ciśnienie ogólne procesu.

Współczynnik K oblicza się z równań wirialnych. Dla znanych substancji przyjmuje on wartości w zakresie 10^4 – 10^{10} . Na podstawie równań wirialnych można również określić wpływ ciśnienia i temperatury na wartość K . Wnioski z tego płynące można podsumować następująco:

a. Zmniejszenie temperatury ekstrakcji powoduje wzrost współczynnika K , przy czym jest on większy dla substancji mających wyższą temperaturę krytyczną. Z drugiej strony, obniżenie temperatury ekstrakcji powoduje spadek p_s , a więc zmniejsza rozpuszczalność.



Rys. II.4-24. Przebieg izoterm w układzie ciśnienie-gęstość dla CO_2



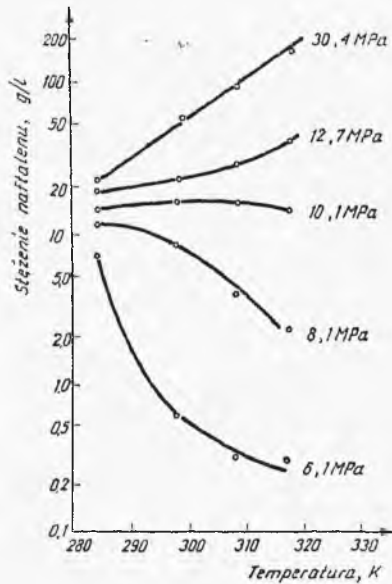
Rys. II.4-25. Zależność stężenia ekstrahenta od temperatury krytycznej

b. W konsekwencji istnieje optymalna temperatura procesu.

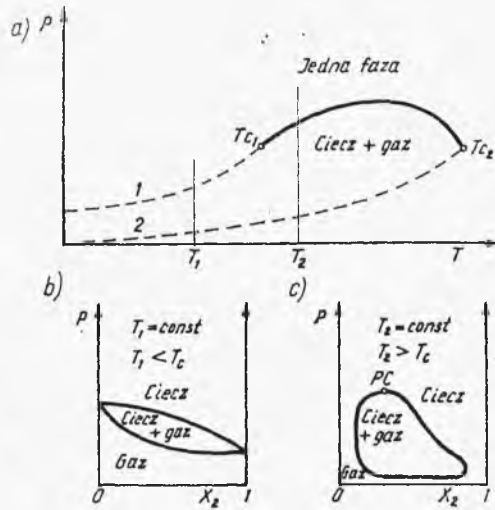
c. Wzrost ciśnienia procesu zwiększa wydajność ekstrakcji, gdyż wzrasta K , a iloraz p_s/p w przybliżeniu pozostaje stały.

Jak istotne jest prowadzenie ekstrakcji w obszarze temperatury krytycznej, pokazuje rys. II.4-25, na którym zaznaczono stężenie substancji ekstrahowanej, którą jest fenantren, w różnych gazach będących w stanie nadkrytycznym. Jako ekstrahenty zastosowano azot ($T_c = 120$ K), metan ($T_c = 191$ K), czterofluorek węgla ($T_c = 222$ K), etylen ($T_c = 283$ K), dwutlenek węgla ($T_c = 304$ K) i etan ($T_c = 305$ K). Proces prowadzono w stałej temperaturze ekstrakcji wynoszącej 313 K. Widać z rysunku, że dużą zdolność rozpuszczania mają gazy, których temperatura krytyczna jest bliska temperatury ekstrakcji. Na rys. II.4-26 przedstawiono wpływ temperatury procesu na zdolność rozpuszczania w przypadku, gdy substancją ekstrahowaną jest naftalen, a rozpuszczalnikiem etylen w stanie nadkrytycznym. Dla wyższych ciśnień rozpuszczalność rośnie ze wzrostem temperatury, natomiast dla niższych ciśnień efekt jest odwrotny.

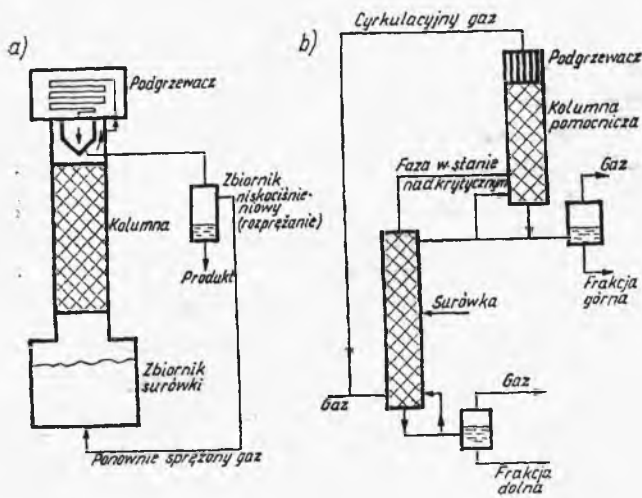
Równowaga ekstrakcyjna. Podobnie jak w poprzednich procesach ekstrakcji również i tu istnieją różne typy równowag ekstrakcyjnych zależnie od krzywych krytycznych substancji biorących udział w procesie. Ponieważ nie ma jasnych kryteriów klasyfikacji (proces nie jest jeszcze całkowicie poznany), zamieścimy przykład typowej równowagi dla ilustracji zjawiska. Na rys. II.4-27 przedstawiono rzut wykresu trójwymiarowego ($x = \text{const}$) w układzie (P, T, x) dla równowagi fazowej ciecz-gaz mieszaniny dwuskładnikowej. Linie przerywane oznaczają prężności par czystych składników 1 i 2, z których 1 jest lotnym rozpuszczalnikiem, a 2 — substancją rozpuszczaną. Krzywe prężności par kończą się w punktach krytycznych odpowiednich składników. Izoterma procesu dla $T < T_c$ (rozpuszczalnika) jest pokazana na rys. II.4-27b. Stany homogeniczne cieczy występują poniżej, a gazu powyżej każdej z izoterm. Dla temperatur procesu wyższych od T_c izotermy nie sięgają osi wykresu (czystych składników),



Rys. II.4-26. Rozpuszczalność naftalenu w etylenie w stanie nadkrytycznym



Rys. II.4-27. Zależność ciśnienia od temperatury oraz przykłady izoterm dla układu nadkrytycznego: a) zmiana ciśnienia z temperaturą, b) równowaga dla $T < T_c$, c) równowaga dla $T > T_c$



Rys. II.4-28. Schematy instalacji ciągłych do ekstrakcji gazami w stanie nadkrytycznym

ale tworzą charakterystyczne pętle (rys. II.4-27c). W warunkach nadkrytycznych ciśnienia i temperatury składniki mieszają się całkowicie w dowolnych proporcjach.

Kinetyka procesu. Dotychczas nie ma danych kinetycznych ekstrakcji w gazach w stanie nadkrytycznym. Dla poszczególnych układów wyznacza się je doświadczalnie. Warunki, w których przeprowadza się doświadczenia są różne, stąd trudności w opracowaniu odpowiednich korelacji ilościowych. Podobnie jak w innych procesach równowagowych, proces ekstrakcji w gazach w stanie

nadkrytycznym można prowadzić w aparatach okresowych i ciągłych. W obliczeniach stosuje się koncepcję stopnia teoretycznego.

Obecnie w świecie istnieje wiele instalacji półtechnicznych do ekstrakcji gazami. Trudności z doбором właściwej aparatury uniemożliwiają stosowanie procesu w dużej skali. Na rys. II.4-28 przedstawiono schematy instalacji ciągłych do ekstrakcji w gazach w stanie nadkrytycznym. Ekstrakcję tego typu stosuje się do usunięcia kofeiny z kawy, usuwania nikotyny i smoły z tytoniu, rozdzielania olefin, rozdzielania ciężkich frakcji ropy, usuwania oleju z węgla w ciągu technologicznym zgazowania węgla. Mimo braku szczegółowych opracowań postanowiliśmy przedstawić ideę tego procesu, rokującego duże nadzieje na wykorzystanie w przyszłości.

e. Informacje o literaturze uzupełniającej

Szczegółowe dane na temat równowagi ekstrakcyjnej można znaleźć w pracy A. W. Francisa „Liquid-liquid equilibria”, New York, J. Wiley 1963. Opis procesu i podstawy fizykochemiczne podaje książka R. Treybala „Liquid extraction”, New York, McGraw-Hill 1963, zaś aspekty inżynierskie są podkreślone w pracy Z. Ziolkowskiego „Ekstrakcja cieczy w przemyśle chemicznym”, Warszawa, WNT 1980.

Ekstrakcja ciecz-ciało stałe jest opisana w książce G. A. Aksielruda i W. M. Łysianskiego „Ekstrakcja w układzie ciało stałe-ciecz”, Warszawa, WNT 1978. Zebrane materiały na temat ekstrakcji gazami w stanie nadkrytycznym można znaleźć w pracy D. F. Williamsa „Extraction with supercritical gases”, *Chem. Eng. Sci.* 1769 (1981), 36.

C. PROCESY WYMIANY MASY POŁĄCZONE Z PRZEMIANĄ FAZOWĄ I WYMIANĄ CIEPŁA

Wprowadzenie

Przejdziemy obecnie do omówienia grupy procesów fizykochemicznych, których istota polega na przejściu fazowym (zmianie fazy) i związaną z nim zmianą składu pierwotnej mieszaniny. Kiedy substancja podlega przemianie fazowej, następuje równoczesna wymiana ciepła między nią a otoczeniem. Zmiana entalpii układu nazywa się ciepłem przemiany. Biorąc pod uwagę trzy podstawowe stany skupienia materii, można rozważyć następujące przejścia fazowe:

ciało stałe \rightleftharpoons ciecz (ciepło topnienia)
ciało stałe \rightleftharpoons gaz (ciepło sublimacji)
ciecz \rightleftharpoons gaz (ciepło parowania)

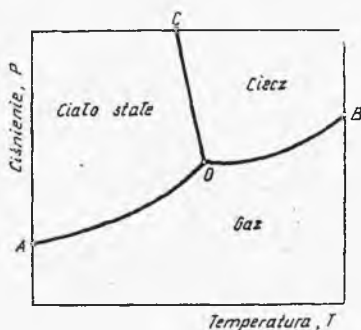
Zależność między dowolnym ciepłem przemiany a parametrami termodynamicznymi układu podaje *równanie Clapeyrona*

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T \Delta V}$$

gdzie: $\frac{dP}{dT}$ oznacza szybkość zmiany ciśnienia ze zmianą absolutnej temperatury

układu, ΔV — zmiana objętości układu podczas zmiany fazy, L — odpowiednie ciepło przemiany fazowej.

Interpretacja graficzna równania Clapeyrona jest przedstawiona na rys. II.C-1. Krzywa sublimacji AO wskazuje na wzrost ciśnienia pary fazy stałej ze wzrostem temperatury, podobnie jak krzywa OB obrazuje wzrost ciśnienia pary cieczy ze wzrostem temperatury układu. Należy tu podkreślić, że krzywa OB nie jest kontynuacją krzywej AO (nie jest różniczkowalna w punkcie O). Wynika to bezpośrednio z równania Clapeyrona, bowiem poszczególne przemiany fazowe są związane z różnymi wartościami ciepła przemiany i objętości właściwych



Rys. II.C-1.
Zależność ciśnienia od temperatury przy przejściach fazowych dla wybranej, czystej substancji

odpowiednich faz. Krzywa topnienia OC wskazuje kierunek zmiany ciśnienia ze wzrostem temperatury. Zależnie od układu możemy obserwować wzrost lub spadek ciśnienia ze wzrostem bezwzględnej temperatury układu. Przy interpretacji graficznej zachowania się układu w szerokim zakresie zmian ciśnienia, temperatury oraz składu należy skorzystać z reguły faz podanej przez Gibbsa. Reguła Gibbsa wiąże zależność między liczbą składników S , faz F i stopni swobody D w postaci równości

$$F + D = S + 2$$

Liczba składników S oznacza najmniejszą liczbę substancji chemicznych niezbędną do wyrażenia składu danej fazy. Przez fazę rozumiemy homogeniczną część układu. Liczba stopni swobody oznacza liczbę zmiennych, których wartość można zmienić bez naruszenia liczby faz.

Omówimy teraz poszczególne procesy przemian fazowych.

5. Krystalizacja

a. Uwagi ogólne

Krystalizacja jest jednym z najstarszych procesów podstawowych stosowanych w technologii. Stosuje się ją do wytwarzania substancji stałych, wydzielania fazy stałej z cieczy i oczyszczania roztworów. Ze względu na prostotę działania jest jedną z najtańszych metod otrzymywania czystej fazy stałej z zanieczyszczonych roztworów. Krystalizację stosuje się również do rozdzielania mieszanin ciekłych, w temperaturze bliskiej ich temperatury krzepnięcia. Osobnym za-

gadnieniem, którym zajmuje się krystalizacja, jest otrzymywanie kryształów o rozmiarach ziaren zawartych w żądanym zakresie oraz „hodowla” kryształów o odpowiednio dużych rozmiarach. W niniejszym punkcie zajmiemy się krystalizacją jako jednym z procesów inżynierii.

b. Równowaga krystalizacyjna

Zgodnie z regułą faz, równowagą krystalizacyjną w przypadku układu jednoskładnikowego (zamarzania) przedstawi wykres w układzie ciśnienie-temperatura. Jako proces podstawowy nie jest to szczególnie interesujący przypadek. Zaczyna on być ważny, gdy istnieją różne formy krystaliczne fazy stałej, tym zagadnieniem bardziej szczegółowo zajmuje się jednak krystalografia. Przejdźmy zatem do przedstawienia równowagi w układach o większej liczbie składników.

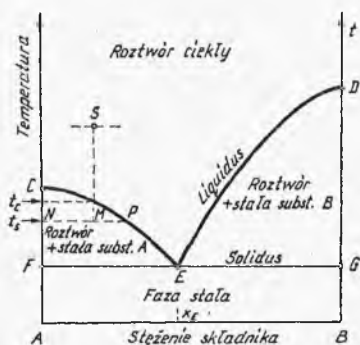
Dla układów dwuskładnikowych równowagą fazową można przedstawić za pomocą trzech zmiennych: ciśnienia, temperatury i stężenia. Charakterystykę układów przedstawia się na wykresie przestrzennym lub w kilku płaskich przekrojach. Jednak ze względu na to, że w krystalizacji faza gazowa nie odgrywa większej roli, a ciśnienie ma niewielki wpływ na równowagę ciec-z-ciało stałe, równowagą krystalizacyjną przedstawia się w układzie skład-temperatura. Na rys. II.5-1 przedstawiono przykład równowagi dla układu dwuskładnikowego tworzącego eutektyk prosty z punktem eutektycznym E . Linie CE i ED przedstawiają temperatury, w których homogeniczny roztwór cieki substancji A i B o odpowiednim składzie zaczyna zamarzać lub krystalizować albo temperatury, powyżej których mieszanina A i B jest całkowicie cieka (liquidus). Linia FEG przedstawia temperaturę, w której topi się mieszanina stała substancji A i B , albo temperaturę poniżej której mieszaniny substancji A i B są zupełnie zestalone (solidus). Pozostałe obszary współistnienia faz również zaznaczono na rysunku.

Jeżeli mamy surówkę w postaci ciekłej mieszaniny określonej przez punkt S , to po ochłodzeniu jej do temperatury t_c , z układu zaczyna krystalizować substancja A , roztwór zaczyna być wzbogacany w składnik B i temperatura równowagowa zmienia się wzdłuż krzywej CE . Jeżeli natomiast roztwór S schłodzimy poniżej temperatury t_c , np. do temperatury t_s , skład układu jako całości pozostanie bez zmiany, ale zmieni się jego stan fizyczny. Będzie się on składał z roztworu ciekłego A i B oraz stałej fazy A . Ilość stałej substancji A wytrąconej z roztworu w stosunku do ilości roztworu określa się z reguły dźwigni

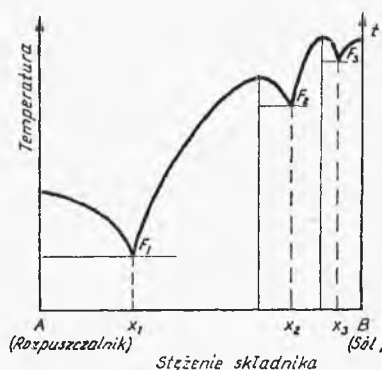
$$\frac{\text{masa substancji stałej } A}{\text{masa roztworu}} = \frac{MP}{MN}$$

Jeżeli surówka zawiera substancję B w ilości większej od x_s , to przy ochładzaniu będzie się wydzielać stała substancja B , a roztwór będzie się wzbogacał w składnik A .

Częstym przypadkiem krystalizacji w układach dwuskładnikowych jest tworzenie solwatów (hydratów), gdzie rozpuszczalnik i substancja rozpuszczona tworzą z sobą jedną lub wiele form krystalicznych. Równowagą w takim przypadku przedstawia rys. II.5-2. W zakresie stężeń x_1 - x_2 krystalizuje sól B o jednym



Rys. II.5-1. Eutektyk prosty

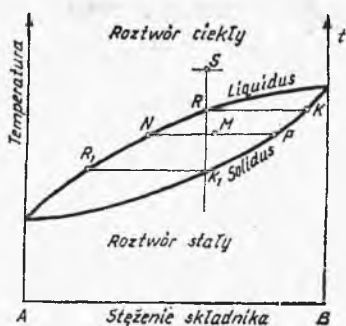


Rys. II.5-2. Równowaga krystalizacyjna z tworzeniem solwatów

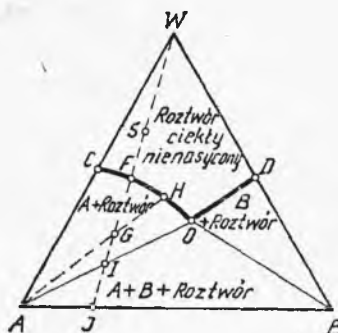
stopniu solwatacji, w obszarze x_2-x_3 o drugim stopniu solwatacji, a w zakresie stężeń x_3-1 bezwodna sól B.

Istnieją również takie układy dwuskładnikowe, które podczas ochładzania poniżej temperatury krzepnięcia dla danego składu, nie wydzielają fazy stałej w postaci czystej substancji. Obydwa składniki wydzielają się z roztworu jednocześnie, tworząc roztwór stały substancji A i B. W takim układzie istnieje tylko jedna faza stała i jedna ciepla.

Na rysunku II.5-3 przedstawiono równowagę fazową takiego układu. Górna linia (liquidus) oznacza krzywą temperatur krzepnięcia, a dolna (solidus) krzywą temperatur topnienia mieszaniny. Dowolny punkt w obszarze między krzywymi oznacza mieszaninę równowagową roztworu ciekłego i stałego. Jeżeli homogeniczny roztwór ciekły substancji A i B wyrażony punktem S będziemy stopniowo ochładzać, to faza stała pojawi się po osiągnięciu punktu R, a skład fazy krystalicznej dany jest punktem K. Przy dalszym ochładzaniu pojawia się więcej kryształów, których skład zmienia się wzdłuż krzywej $K-K_1$, podobnie jak skład roztworu ciekłego zmienia się wzdłuż odcinka liquidusa RR_1 . Mieszanina fazy stałej i ciekłej określona punktem M przedstawia równowagę między roztworem ciekłym N i stałym P, których ilości określa się z reguły dźwigni. Równowagę krystalizacyjną w przypadku układów trójskładnikowych można również przed-



Rys. II.5-3. Dwuskładnikowy układ krystalizacyjny z jedną fazą stałą i ciekłą

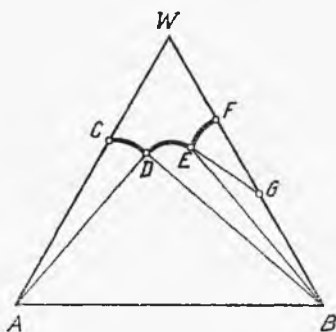


Rys. II.5-4. Równowaga krystalizacyjna układu dwóch soli A i B oraz rozpuszczalnika W bez reakcji chemicznej

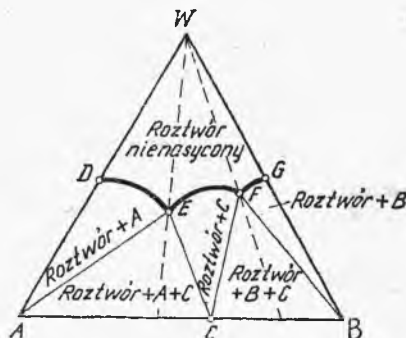
stawić na płaszczyźnie, zakładając że, jak poprzednio, ciśnienie ma niewielki wpływ na przemianę fazową ciec-z-ciało stałe. Równowagę przedstawiamy na wykresie trójkątnym. Zasady konstrukcji i sposób posługiwania się takim wykresem omówiono szczegółowo w punkcie dotyczącym ekstrakcji. Przedstawimy tu charakterystyczne przypadki równowagi krystalizacyjnej dla układów trójskładnikowych.

Na rysunku II.5-4 przedstawiono równowagę układu składającego się z dwóch soli A i B oraz rozpuszczalnika W , w którym to układzie nie zachodzą reakcje chemiczne i temperatura jest ustalona. Krzywa CO oznacza składy nasyconych roztworów trójskładnikowych będących w równowadze z substancją A , a prosta OD oznacza składy roztworów będących w równowadze z substancją B . Obszar określony punktami $CODW$ zawiera roztwory homogeniczne nienasycone A i B w W . Punkt C oznacza rozpuszczalność substancji A w rozpuszczalniku W , a punkt D — rozpuszczalność substancji B w W .

Rozpatrzmy efekt zateżenia roztworu S , np. przez odparowanie rozpuszczalnika W . Stężenie roztworu wzrasta wzdłuż odcinka SF . Kiedy stężenie osiągnie punkt F , w układzie zacznie wydzielać się czysta substancja A . Przy dalszym usuwaniu rozpuszczalnika roztwór zateży się do składu G , skład roztworu wyznaczy rzut punktu G na krzywą CO poprzez punkt A , czyli punkt H . W przypadku zateżenia roztworu do punktu I , roztwór będzie miał skład O . Przy dalszym usuwaniu rozpuszczalnika będzie wydzielać się substancja B .



Rys. II.5-5. Równowaga dla układu, w którym substancja B tworzy solwat z rozpuszczalnikiem W



Rys. II.5-6. Równowaga krystalizacyjna w układzie, gdzie sole A i B tworzą układ podwójny

Na rysunku II.5-5 przedstawiono przypadek równowagi krystalizacyjnej, w którym jedna z substancji rozpuszczonych (B) tworzy z rozpuszczalnikiem W solwat postaci $B \cdot nW$. Punkty C i F określają rozpuszczalności substancji A i B w rozpuszczalniku W , a punkt G skład solwatu $B \cdot nW$. Odcinki krzywych CD , DE i EF określają składy roztworów trójskładnikowych, będących w równowadze z substancjami A , B i $B \cdot nW$. Sposób postępowania przy zateżeniu roztworu jest analogiczny do przedstawionego wyżej.

Często, w przypadku krystalizacji układów trójskładnikowych, dwie sole rozpuszczone w rozpuszczalniku mogą tworzyć układ podwójny o ustalonym składzie. Rys. II.5-6 pokazuje typowy przypadek. Punkt C przedstawia skład

solii podwójnej. Łuki DE , EF i FG wskazują składy roztworów nasyconych będących w równowadze odpowiednio z substancją A , solą podwójną $C(AB)$ i substancją B .

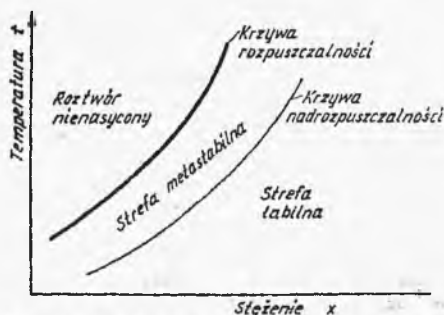
W przypadku roztworów wieloskładnikowych równowagę przedstawia się w kompozycjach rzutów na odpowiednie płaszczyzny.

c. Kinetyka i mechanizmy krystalizacji

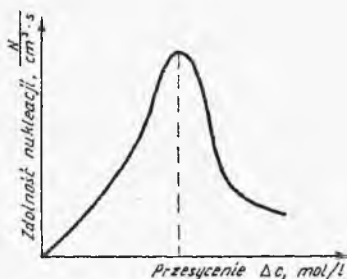
Warunkiem niezbędnym do wydzielania się kryształów z roztworu jest osiągnięcie przez układ pewnego stopnia przesylenia lub przechłodzenia.

Przesycony roztwór lub przechłodzony stop nie będzie spontanicznie osiągał stanu równowagi, jeżeli przesylenie lub przechłodzenie nie osiągnie pewnej (mniej lub bardziej dokładnie zdefiniowanej) granicy wyznaczonej przez krzywą nadrozpuszczalności. Ten zakres stabilności układu nazywa się strefą metastabilną. Poza tą strefą leży obszar „labilności” układu, gdzie warunek metastabilności jest usuwany automatycznie przez spontaniczne generowanie zarodków krystalizującej substancji (rys. II.5-7).

Krzywa nadrozpuszczalności może być nazwana krzywą rozpuszczalności cząstek o rozmiarze krytycznym, podczas gdy krzywa rozpuszczalności będzie odnosić się do cząstek o promieniu nieskończonym (w pewnej granicy). Tak więc, po osiągnięciu pewnego stopnia przesylenia, następnymi etapami w procesie krystalizacji jest tworzenie się zarodków krystalizacji i, w dalszej kolejności, wzrost kryształów. Wszystkie te trzy procesy mogą występować równocześnie w różnych obszarach tego samego aparatu krystalizacyjnego.



Rys. II.5-7. Strefy rozpuszczalności



Rys. II.5-8. Zależność zdolności nukleacji od przesylenia

Warunek przesylenia nie jest wystarczający dla zaistnienia początku krystalizacji. Zanim kryształy zaczną wzrastać, w roztworze muszą istnieć elementarne cząstki fazy stałej, zwane centrami krystalizacji — zarodkami. Nukleacja może zachodzić spontanicznie lub być wywoływana sztucznie, przez obecność innych ciał w roztworze lub oddziaływań zewnętrznych. Dotychczas nie ma jednolitej teorii umożliwiającej ilościowe ujęcie procesu nukleacji. Miarą zdolności układu do tworzenia zarodków jest liczba zarodków N powstająca w jednostce czasu w jednostce objętości układu. Na rys. II.5-8 przedstawiono zależność zdolności krystalizacji od stopnia przesylenia ΔC (przechłodzenia Δt) układu. Zdolność

nukleacji osiąga maksimum. Po przekroczeniu granicznego przesylenia (przechłodzenia) następuje spadek zdolności nukleacji spowodowany głównie wzrostem lepkości roztworu i zmniejszeniem efektu fluktuacji, która powoduje powstawanie obszarów zagęszczeń elementów płynu i, w rezultacie, zarodków nowej fazy. Od momentu gdy w przesyconym roztworze wytworzy się stabilny zarodek, zaczyna się wzrost kryształu. Obecnie istnieje wiele często niespójnych, teorii ilościowego opisu wzrostu kryształów.

Teoria energii powierzchniowej opiera się na postulacie Gibbsa i mówi, że kryształ rosnąc przyjmuje taki kształt, aby jego energia powierzchniowa była najmniejsza. Zgodnie z modyfikacjami tej teorii próbuje się opisać szybkość wzrostu kryształu przez wzrost poszczególnych ścian; szybkość ta jest proporcjonalna do energii powierzchniowej ścian.

Teoria warstw adsorpcyjnych zakłada, że cząsteczki substancji krystalizującej osadzają się na powierzchni kryształu w miejscu, gdzie siły przyciągania są największe, tzn. tam, gdzie jest umieszczona maksymalna liczba takich elementów.

Wspomniane teorie, opierające się w ujęciu ilościowym na modelach probabilistycznych, nie dają zadowalających wyników i są mało użyteczne z inżynierskiego punktu widzenia. Wygodna, ze względu na prosty opis ilościowy, jest teoria dyfuzyjnego wzrostu kryształów. Zgodnie z tą teorią równanie krystalizacji (wzrostu kryształów) ma postać

$$\frac{dm}{dt} = kA(C - C^*) \quad (\text{II.5-1})$$

gdzie: m — przyrost masy fazy stałej w czasie t , k — współczynnik wnikania masy, A — powierzchnia kryształu, C — stężenie składnika w roztworze przesyconym, C^* — stężenie składnika w roztworze nasyconym.

Po uwzględnieniu modyfikacji tej teorii stwierdzamy, że podczas wzrostu kryształu występują dwa etapy: transport dyfuzyjny składnika z głębi fazy ciekłej do powierzchni kryształu i „reakcja” pierwszorzędowa wbudowywania cząsteczek substancji krystalizującej w strukturę kryształu (rys. II.5-9)

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (C - C_i) \quad (\text{II.5-2})$$

$$\frac{dm}{dt} = k_r A (C_i - C^*) \quad (\text{II.5-3})$$

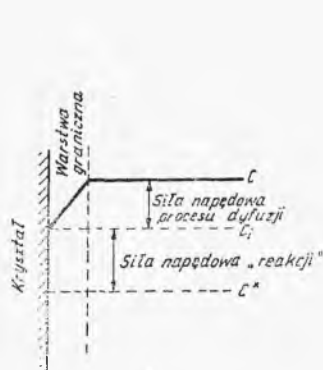
Sumaryczny współczynnik wnikania wyznacza się z zależności

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (\text{II.5-4})$$

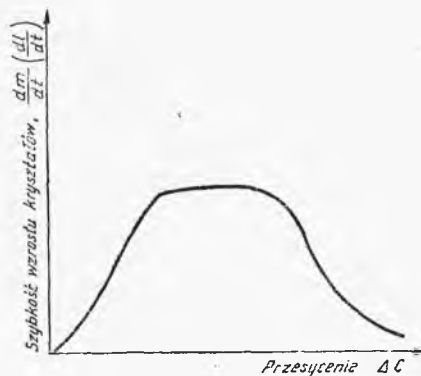
gdzie: k_d — współczynnik wnikania wskutek dyfuzji, k_r — współczynnik szybkości reakcji powierzchniowej.

Szybkość wzrostu kryształów poprawia się przez wymuszenie ruchu kryształów w roztworze przesyconym (mieszanie). Polepszają się wtedy warunki transportu składnika. Wartości współczynnika k_d przy uwzględnieniu mieszania oblicza się z korelacji

$$\text{Sh} = \text{const Re}^a \text{Sc}^b \quad (\text{II.5-5})$$



Rys. II.5-9. Siły napędowe procesu krystalizacji

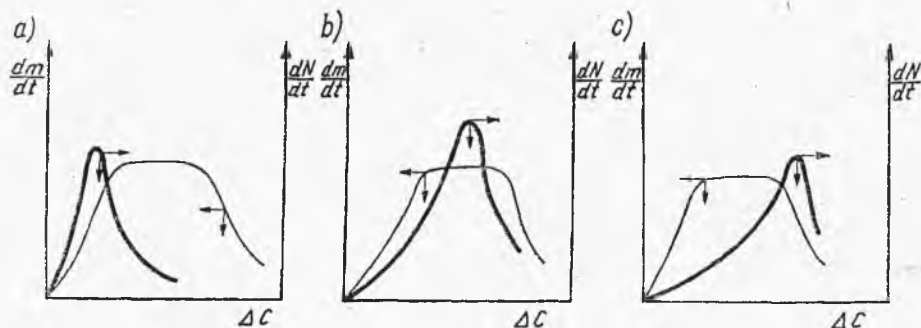


Rys. II.5-10. Zależność wzrostu kryształów od przesycenia

Liczba Reynoldsa wskazuje na efekt wymuszenia ruchu kryształów wskutek mieszania, liczba Schmidta jest stosunkiem szybkości transportu pędu wskutek różnicy prędkości między elementami płynu do szybkości dyfuzyjnego transportu masy wskutek wytworzenia się gradientu stężenia. Liczba Sherwooda opisuje stosunek szybkości transportu masy w układzie wymuszonym w stosunku do szybkości w stanie stacjonarnym. Typowy wykres zależności szybkości wzrostu kryształów od przesycenia podaje rys. II.5-10.

Wzrost szybkości w pierwszym zakresie jest spowodowany wzrostem siły napędowej procesu $C-C^*$ (patrz wzór (II.5-1)). Spadek szybkości wzrostu kryształów dla dużych przesycen jest spowodowany wzrostem lepkości roztworu i spadkiem współczynnika wnikania masy k_d . Spadek wartości k_d przeważa nad wzrostem siły napędowej ($C-C^*$) i w rezultacie szybkość wzrostu kryształów dla szczególnie dużych przesycen maleje. Szybkość krystalizacji i zdolność do krystalizacji mogą osiągać wartości maksymalne przy różnych wartościach przesycenia roztworu. Czasami procesem można sterować, prowadząc heterogeniczną nukleację w roztworze bądź też zmieniając przebieg nukleacji przez oddziaływanie zewnętrznego pola energetycznego (ultradźwięki, promieniowanie α itp.).

Na rysunku II.5-11 pokazano trzy charakterystyczne położenia krzywej wzrostu kryształów i zdolności krystalizacji od przesycenia. Liczba i wielkość otrzymywanych kryształów będzie zależeć od stosowanego przesycenia (pre-

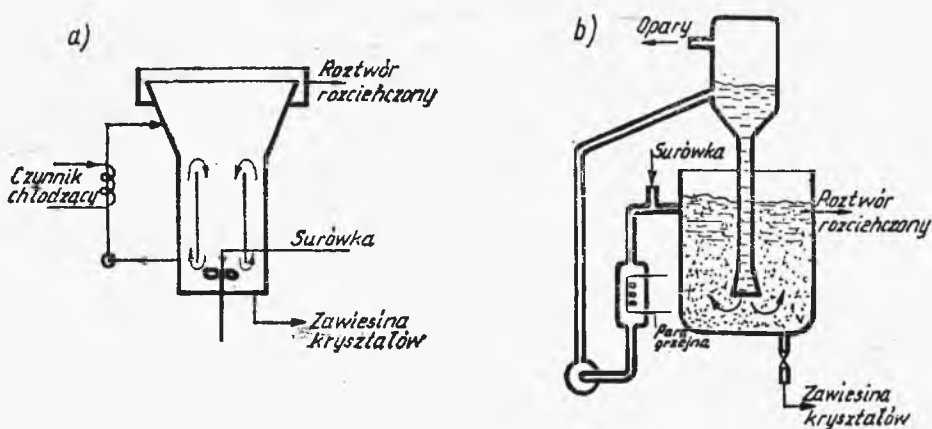


Rys. II.5-11. Zależność szybkości wzrostu kryształów i zdolności krystalizacji od przesycenia roztworu: a) małe przesycenie, b) średnie przesycenie, c) duże przesycenie

chłodzenia) roztworu. W przypadku (a) przy małym przesyceciu otrzymujemy dużą liczbę małych kryształów, a przy większym przesyceciu wynik jest odwrotny. Przypadek (b) odpowiada sytuacji, kiedy małe i duże przesycecie daje kryształy gruboziarniste, a średnie — drobnoziarniste. Przypadek (c) jest lustrzanym odbiciem przypadku (a).

d. Metody krystalizacyjne

Jak już wspomnieliśmy, warunkiem koniecznym do wydzielenia z roztworu kryształów jest przesycecie roztworu. Sposób uzyskania odpowiedniego przesycecia zależy od własności roztworu. Pewne substancje można krystalizować przez ochłodzenie roztworu, inne przez odparowanie części rozpuszczalnika. Z roztworów charakteryzujących się dużą rozpuszczalnością lub dużym ciepłem parowania, krystalizację można wywołać przez dodanie do układu innej substancji, która spowoduje obniżenie rozpuszczalności krystalizującego składnika. W innych procesach wydzielenie substancji krystalizującej z roztworu odbywa się poprzez reakcję chemiczną. W praktyce krystalizacyjnej najczęściej są używane krystalizatory, w których przesycecie osiąga się pierwszą z wymienionych metod.



Rys. II.5-12. Schematy krystalizatorów działających: a) przez schłodzenie mieszaniny, b) przez odparowanie rozpuszczalnika

Gdy zachodzi potrzeba schładzania roztworów, stosuje się zbiorniki z przepornym wymiennikiem ciepła (węzownica) i mieszadłem ułatwiającym wzrost kryształów. Zateżnienie roztworu przez odparowanie prowadzi się w aparatach (odparownikach), których zasadę działania omówiliśmy w rozdziale dotyczącym odparowników. Schematyczne przykłady stosowanych rozwiązań przedstawiono na rys. II.5-12.

Masę wykrystalizowanej substancji uzyskaną omówionymi metodami można obliczyć z zależności

$$M = \frac{Ra(X_1 - X_2)(1 - S)}{1 - X_2(a - 1)} \quad (\text{II.5-6})$$

gdzie: M — masa kryształów, R — początkowa masa rozpuszczalnika, S — masa rozpuszczalnika usuniętego z układu, a — stosunek masy cząsteczkowej

substancji krystalicznej solwatowanej i niesolwatowanej, X_1, X_2 — stężenie początkowe i końcowe roztworu.

Istnieją również propozycje obliczania masy kryształów wydzielanej z roztworu w inny sposób, a mianowicie wskutek dodania do układu inicjującej krystalizację masy zarodków o rozmiarach danych przez analizę sitową

$$M_k = \int_0^{m_s} \left(1 + \frac{\Delta d}{d_s}\right)^3 dm_s \quad (\text{II.5-7})$$

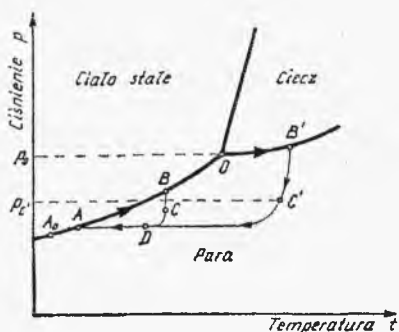
We wzorze (II.5-7) M_k — masa wydzielonych kryształów, m_s — masa heterogenicznych zarodków o rozmiarze charakterystycznym d_s , Δd — przyrost rozmiaru kryształu wskutek wzrostu.

Na podstawie rozkładu rozmiarów zarodków d_s oraz szybkości wzrostu kryształów określającej Δd można obliczyć przyrost masy krystalizującej substancji. Podana zależność dotyczy przypadku szczególnego, gdy warunki wzrostu w całym obszarze krystalizatora są podobne, przesylenie jest stałe i kształt kryształów jest identyczny. Niemniej jednak wzór może służyć do przybliżonej analizy ilościowej procesu. Wydzielanie stałej substancji z roztworu przez reakcję składników roztworu z gazem lub cieczą wprowadzaną do układu jest często spotykane w technologii chemicznej. Za pomocą reakcji chemicznej w kontrolowany sposób można przeprowadzać przesylenie roztworu. Przykładem może tu być proces wydzielania węglanów przez reakcję ciekłego roztworu soli z dwutlenkiem węgla. Aparaty, w których prowadzi się tego typu procesy, to wieżowe lub zbiornikowe reaktory chemiczne zaopatrzone w mieszadła i układ regulacji temperatury.

e Sublimacja

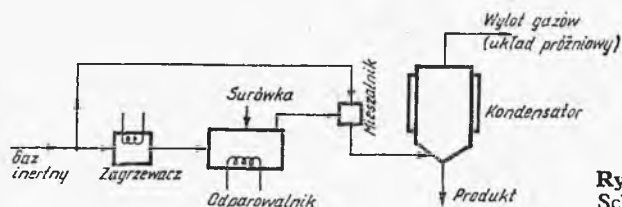
Dotychczas mówiliśmy o krystalizacji z przesyconych lub przechłodzonych roztworów ciekłych. Krystalizacja substancji stałych może przebiegać również z fazy gazowej zawierającej w danych warunkach przesyconą parę krystalizującej substancji. Taki proces nazywa się kondensacją sublimacyjną. W fizykochemii przez sublimację rozumie się przejście fazowe ciało stałe \rightarrow para. W inżynierii procesowej, ze względu na cały proces frakcjonowania i gospodarkę cieplną układu, przez sublimację rozumiemy cykl przejść fazowych: ciało stałe \rightarrow ciecz \rightarrow para \rightarrow ciało stałe. Należy tu podkreślić, że przy przejściu fazowym para \rightarrow \rightarrow ciało stałe nie pojawi się faza ciekła. Jeżeli w omawianym cyklu przejść wystąpi przemiana ciało stałe \rightarrow ciecz, to taki proces nazywamy pseudosublimacją. Przez sublimację właściwą będziemy rozumieć przejścia fazowe ciało stałe \rightarrow para \rightarrow ciało stałe.

Mechanizm procesu najwygodniej przedstawić na wykresie fazowym w układzie ciśnienie-temperatura (rys. II.5-13), którego budowę omówiliśmy na początku tego rozdziału. Jeśli ciśnienie punktu potrójnego O leży powyżej ciśnienia atmosferycznego, to w warunkach zbliżonych do atmosferycznych łatwo można osiągnąć cykl sublimacji właściwej ($A_0 ABCDA$). Pierwotna faza stała określona przez punkt A_0 jest ogrzewana od temperatury określonej punktem B



Rys. II.5-13.
Schemat cyklu przejść fazowych w sublimacji

na drodze AB . Proces kondensacji przebiega wzdłuż linii $BCDA$. Pary związku otrzymane w odparowalniku (przy obniżonym ciśnieniu) przechodzą do kondensatora. Wcześniej są lekko ochładzane i rozcieńczane gazem inertnym. Mieszanina gazowa w stanie określonym przez punkt C jest wpuszczona do kondensatora, gdzie miesza się z większą ilością gazu inertnego i jest schładzana. Ciśnienie cząstkowe par i temperatura mieszaniny spadają do wartości określonej punktem D . W dalszym etapie następuje proces kondensacji par na drodze DA . Kiedy ciśnienie w punkcie potrójnym sublimującego związku jest niższe od atmosferycznego, wskutek ogrzewania fazy stałej A_0 , łatwo przekroczyć punkt potrójny i znaleźć się w punkcie B' . Tak więc w odparowalniku pojawi się faza ciekła, co ma istotny wpływ na opracowanie konstrukcji odparowalnika. Dalej, aby w sposób właściwy przeprowadzić przejście fazowe gaz-ciało stałe, nie można już dowolnie rozcieńczyć par, jak to miało miejsce w pierwszym przypadku. Powstałe pary należy rozcieńczyć inertem tak, aby ciśnienie cząstkowe par było niższe od ciśnienia w punkcie potrójnym ($p_C < p_0$). Punkt C' określa warunki, w których mieszanina jest podawana do kondensatora. Uwzględniając omówione już przejścia fazowe, proces sublimacji możemy podzielić na następujące etapy: ogrzewanie fazy stałej w odparowalniku i otrzymywanie pary, przepływ pary do kondensatora, kondensacja pary do fazy stałej. Para między odparowalnikiem a kondensatorem jest transportowana na skutek dyfuzji spowodowanej różnicą ciśnień pary sublimującego związku między powierzchnią parowania i kondensacji. Odległość między powierzchnią parowania i kondensatorem powinna być jak najmniejsza, aby zredukować do minimum opory przepływu przez układ. Gaz inertny jest dodawany do odparowalnika po to, aby zwiększyć intensywność przepływu pary do kondensatora i, dodatkowo (po wstępnym ogrzaniu), ogrzewać bezprzeponowo sublimującą fazę stałą. Dodatkowe ilości inertu (chłodnego) są dodawane do pary przed wprowadzeniem jej do kondensatora. Schemat stosowanej instalacji przedstawiono na rys. II.5-14.



Rys. II.5-14.
Schemat instalacji do sublimacji

Jeżeli znamy ciśnienie cząstkowe pary substancji sublimującej p_s , to szybkość sublimacji S , kg/s można określić z prostego bilansu

$$S = G \frac{M_s}{M_i} \frac{p_s}{P - p_s} \quad (\text{II.5-8})$$

gdzie: G – strumień masy gazu inertnego, P – ciśnienie sublimacji, M_s , M_i – masy cząsteczkowe sublimatu i gazu inertnego.

f. Informacje o literaturze uzupełniającej

Równowaga ciało stałe-ciecz jest szczegółowo omówiona w pracy J. Nyvltá „Solid-liquid equilibria”, Academia Praha 1976. Teoretyczne podstawy procesu zawierają książki A. Van Hooka „Crystallization”, New York, Reinhold 1963 oraz J. W. Mullina „Crystallization”, London, Butterworths 1961. Praktyczne aspekty zagadnienia porusza praca A. Bamforthá „Industrial Crystallization”, London, Leonard Hill 1965.

6. Destylacja

a. Uwagi ogólne

W tym rozdziale omówimy metodę rozdzielania mieszanin ciekłych, polegającą na wykorzystaniu przejścia fazowego ciecz-gaz. Dla uproszczenia rozważań ograniczymy się do układów dwuskładnikowych. Tu krótkie przypomnienie zagadnień znanych z kursu chemii fizycznej. Rozważmy mieszaninę dwóch cieczy, z których jedna ma niższą temperaturę wrzenia od drugiej lub w danej temperaturze wyższe ciśnienie pary. Kiedy taką mieszaninę częściowo odparujemy do zamkniętej przestrzeni nad cieczą, okaże się, że skład par nad roztworem będzie inny niż skład roztworu pierwotnego i roztworu po odparowaniu części cieczy. Można będzie stwierdzić, że mieszanina gazowa jest wzbogacona w składnik bardziej lotny, a pozostała ciecz wzbogaci się w składnik mniej lotny. W dalszych warunkach uzyska się pewien stopień rozdzielania roztworu wyjściowego. Poziom rozdzielania będzie określony stanem równowagi między cieczą a parą powstającą nad tą cieczą.

b. Równowaga destylacyjna

Równowaga destylacyjna określa zależność między składem cieczy i składem pary będącej nad tą cieczą w stanie równowagi termodynamicznej. Sposób wyrażenia równowagi zależy od własności roztworów. W roztworach idealnych cząsteczki każdego ze składników zachowują się niezależnie od innych cząsteczek. Zgodnie z definicją roztwory idealne mają własności addytywne, tzn. wielkości ekstensywne charakteryzujące mieszaninę są liniową funkcją składu, a ciepło rozpuszczenia lub mieszania takich układów jest równe zeru.

W przypadku układów doskonałych ciśnienie cząstkowe pary składnika nad roztworem jest określone prawem Raoult'a postaci

$$p_1 = p_1^* x_1 \quad (\text{II.6-1})$$

gdzie: p_1 — ciśnienie cząstkowe pary składnika 1 w fazie parowej, p_1^* — ciśnienie pary nad czystym składnikiem 1, x_1 — ułamek molowy składnika 1 w roztworze ciekłym.

Podobną zależność możemy podać dla drugiego składnika. Jeżeli przez p_0 oznaczymy ciśnienie całkowite w fazie parowej, to zgodnie z *prawem Daltona* otrzymamy

$$p_1 + p_2 = p_0 \quad (\text{II.6-2})$$

Skład fazy parowej określamy na podstawie znajomości ciśnień cząstkowych

$$y_1 = \frac{p_1}{p_1 + p_2} = \frac{p_1}{p_0} \quad (\text{II.6-3})$$

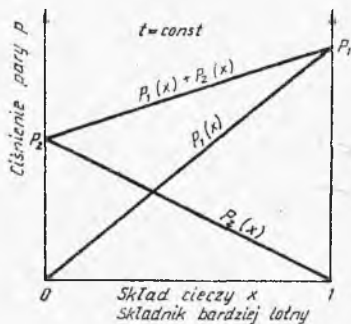
$$y_2 = \frac{p_2}{p_1 + p_2} = \frac{p_2}{p_0}$$

Zgodnie z własnościami roztworów idealnych spełnione są zależności

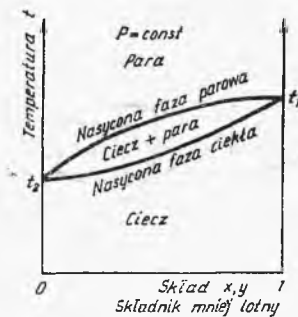
$$x_1 + x_2 = 1$$

$$y_1 + y_2 = 1 \quad (\text{II.6-4})$$

Rysunek II.6-1 przedstawia zależność między ciśnieniami i składem roztworu dla mieszanin idealnych.



Rys. II.6-1. Zależność między ciśnieniem pary składników i składem cieczy dla roztworów idealnych ($t = \text{const}$)



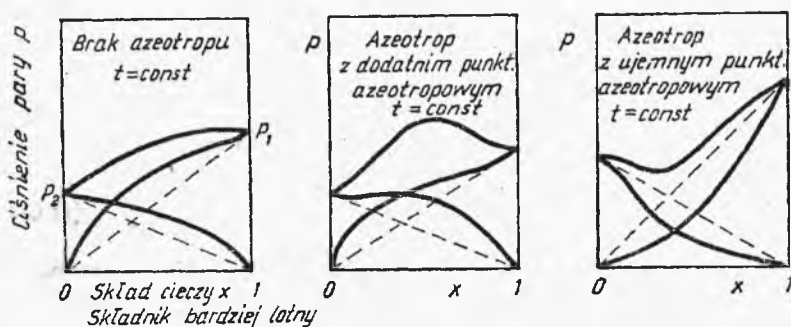
Rys. II.6-2. Izobara równowagi destylacyjnej dla roztworu idealnego

Wprowadzimy jeszcze pojęcie lotności składnika β . Definiuje się ją jako iloraz ciśnienia cząstkowego pary składnika nad roztworem do ułamka molowego tego składnika w roztworze ciekłym. W przypadku czystych cieczy lotność jest synonimem ciśnienia pary. Przez lotność względną α dwóch składników rozumimy iloraz lotności składników. Jest ona miarą rozdzielczości danej mieszaniny w procesie destylacji

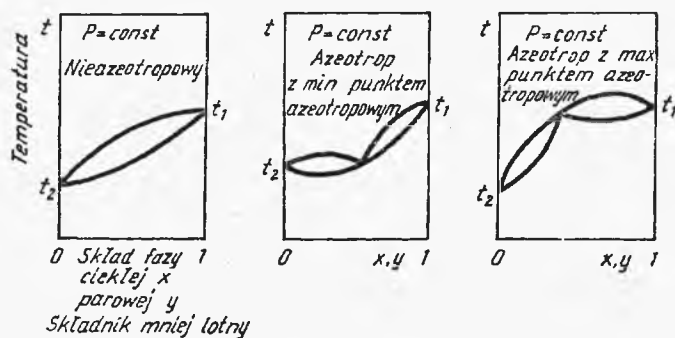
$$\alpha = \frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{p_1/x_1}{p_2/x_2} \cdot \frac{p_1 + p_2}{p_1 + p_2} \cdot \frac{x_1}{x_2} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \quad (\text{II.6-5})$$

Równowagę destylacyjną można również przedstawić w postaci zależności temperatury równowagowej procesu od składu mieszaniny pod stałym ciśnieniem. Typowy wykres izobary przedstawiono na rys. II.6-2.

W roztworach rzeczywistych ciśnienie cząstkowe składnika nad roztworem nie jest jedynie funkcją składu cieczy i ciśnienia pary czystego składnika; zależy ono również od własności roztworu, rodzaju oddziaływań międzycząsteczkowych w fazie gazowej i ciekłej. Dla roztworów będących nieelektrolitami zależności między ciśnieniem pary a składem roztworu określa się wzorem analogicznym do (II.6-1) z tym, że dodatkowo wprowadza się jeszcze współczynnik aktywności, charakteryzujący roztwór. Wartości współczynników aktywności wyprowadza się z zależności termodynamicznych. Zwykle jednak równowagi destylacyjne w przypadku roztworów nieidealnych wyznacza się metodami doświadczalnymi.



Rys. II.6-3. Izotermny równowagi destylacyjnej dla roztworów nieidealnych

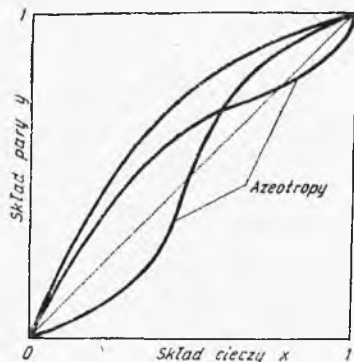


Rys. II.6-4. Izobary równowagi destylacyjnej roztworów nieidealnych

Na rysunku II.6-3 przedstawiono wykresy zależności ciśnienia par nad roztworami nieidealnymi w zależności od składu tych roztworów, przy $t = \text{const}$. Na podstawie wykresów można stwierdzić, że:

a) ciśnienie pary wybranego składnika może być wyższe lub niższe niż wynikałoby to z prawa Raoult'a (linia przerywana),

b) dla roztworów dostatecznie rozcieńczonych w pewnych przypadkach ciśnienie par składnika będącego w nadmiarze jest zgodne z ciśnieniem wynikającym z prawa Raoult'a,



Rys. II.6-5.
Przykłady równowag destylacyjnych w układzie współrzędnych: skład pary (y), skład cieczy (x)

c) w przypadku pewnych roztworów krzywa ciśnienia par ($p_1 + p_2$) może osiągnąć ekstremum lokalne; takie układy nazywamy azeotropowymi, a skład roztworu odpowiadający ekstremum nazywamy azeotropem.

Szczególne własności azeotropu można odczytać z izobar równowagi destylacyjnej. Przedstawiono je na rys. II.6-4. Jak już wspomnieliśmy wcześniej, wygodniejsze do analizy inżynierskiej procesu są równowagi w układzie $y-x$. Można je wyznaczyć analitycznie na podstawie znajomości lotności względnej α i zależności typu (II.6-5) lub wykreślić z izobar lub izoterm równowagi. Na rys. II.6-5 przedstawiono charakterystyczne przypadki równowag destylacyjnych w układzie skład cieczy (x) — skład pary nad cieczą (y).

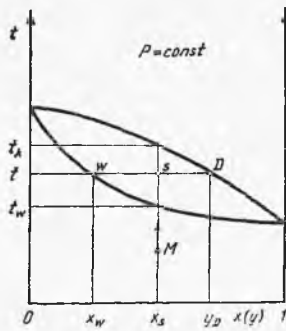
Przejdziemy teraz do omówienia poszczególnych technik destylacyjnych.

c. Destylacja równowagowa

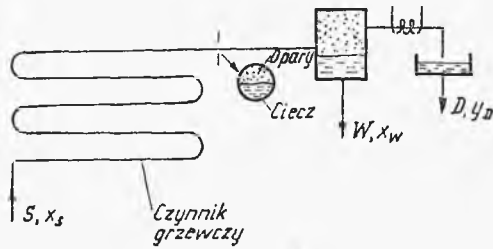
Załóżmy, że dwuskładnikowa mieszanina ciekła zawierająca x_s składnika bardziej lotnego jest odparowywana w zamkniętym zbiorniku tak, aby ciśnienie pary nad roztworem było stałe. W stanie równowagi, kiedy zostanie ustalona temperatura t procesu, faza gazowa i faza ciekła będą zawierać składnik bardziej lotny o stężeniu odpowiednio y_D i x_w (rys. II.6-6). Tak realizowany proces destylacji nazywamy *destylacją równowagową*. Początek procesu jest wyznaczony przez temperaturę wrzenia (t_w) roztworu surowego x_s . W tej temperaturze graniczna ilość powstającej pary jest równa zero. Górną temperaturę procesu wyznacza temperatura kondensacji t_k roztworu gazowego o składzie x_s . W tym przypadku graniczna ilość cieczy pozostająca w układzie jest równa zero. W wybranej temperaturze destylacji t ilość cieczy i ilość pary pozostające ze sobą w równowadze są określone z ilorazu długości odcinków SD i WS

$$\frac{\text{ilość pary, mole, kg}}{\text{ilość cieczy, mole, kg}} = \frac{SD}{WS}$$

Proces destylacji równowagowej można również prowadzić w sposób ciągły w instalacji rurowej. Para i ciecz, po uzyskaniu odpowiedniego stopnia odparowania, kontaktują się ze sobą przepływając w rurze; po odpowiednio długim czasie kontaktu pozostają ze sobą w stanie równowagi. Na zewnątrz przewodu, w rozdzielaczu, oddziela się fazę ciekłą i gazową, którą następnie skrapla się.



Rys. II.6-6. Przebieg destylacji równowagowej na wykresie izobary równowagi



Rys. II.6-7. Schemat instalacji do destylacji równowagowej

Bilans materiałowy procesu zachodzącego w instalacji przedstawionej na rys. II.6-7 jest następujący

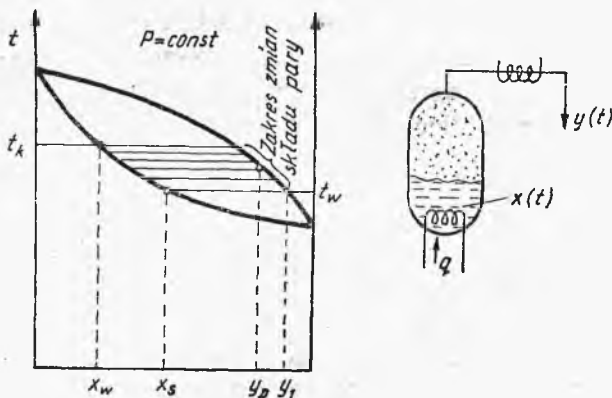
$$S = W + D \quad (II.6-6)$$

$$Sx_s = Wx_w + Dy_D$$

Miarą ilości cieczy odparowanej w procesie jest stopień oddestylowania Z_d definiowany jako iloraz ilości destylatu D do ilości surówki S .

d. Destylacja różniczkowa

Załóżmy teraz, że proces destylacji prowadzimy w ten sposób, że pary otrzymywane w trakcie podgrzewania mieszaniny surowej o składzie x_s usuwane są z nad roztworu. W każdym momencie trwania procesu skład par, wobec zmiany składu cieczy, będzie inny. W temperaturze t_w (rys. II.6-8) pary zawierają y_1 składnika bardziej lotnego. W miarę postępu destylacji skład cieczy zmienia się wzdłuż linii nasycenia cieczy, odpowiednio wzrasta również temperatura destylacji. W końcowym momencie procesu otrzymujemy w kotle ciecz wyczerpaną względem składnika lotnego o stężeniu tego składnika x_w oraz destylat o przeciętnej zawartości lotniejszego składnika y_D . Otrzymany destylat i ciecz



Rys. II.6-8. Przebieg destylacji różniczkowej na wykresie izobary równowagi

wyczerpana nie są ze sobą oczywiście w stanie równowagi. Tak prowadzony proces nazywamy *destylacją różniczkową*. Skład cieczy pozostającej w kotle w dowolnym momencie zatrzymania destylacji może być określony z równania Rayleigha wyprowadzonego z różniczkowego bilansu składnika. Niech L będzie ilością cieczy pozostającą w danej chwili w aparacie. Po oddestylowaniu różniczkowej ilości cieczy dL w kotle pozostanie $(L-dL)$ cieczy i dL pary. Bilans materiałowy składnika bardziej lotnego ma postać

$$Lx = (L-dL)(x-dx) + dL(y+dy) \quad (\text{II.6-7})$$

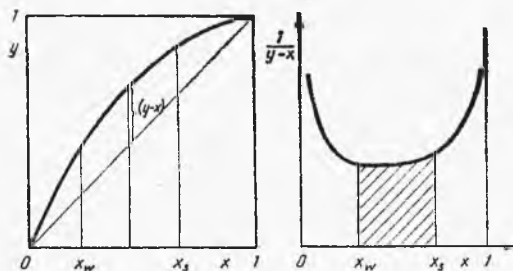
Odrzucając w bilansie składniki zawierające różniczki drugiego rzędu jako małe w porównaniu z pozostałymi i rozdzielając zmienne, otrzymamy

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y-x} \quad (\text{II.6-8})$$

Jeżeli założymy, że w początkowym momencie było S cieczy poddawanej destylacji o składzie x_s , a na końcu W o składzie x_w , to po scałkowaniu równania (II.6-8) otrzymamy

$$\ln \frac{W}{S} = \int_{x_s}^{x_w} \frac{dx}{y-x} \quad (\text{II.6-9})$$

Całkę (II.6-9) można obliczyć analitycznie jedynie w przypadku, gdy znamy analityczną zależność równowagowych składów cieczy i pary, czyli funkcję $y = f(x)$. W większości przypadków wyznacza się ją jednak graficznie. Metodę obliczeń przedstawiono na rys. II.6-9. Procesami odwrotnymi w stosunku do omówionych metod destylacji jest kondensacja równowagowa i różniczkowa.



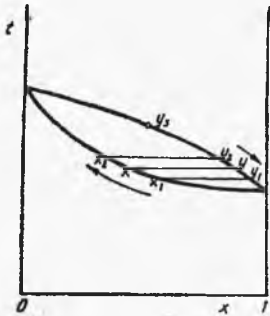
Rys. II.6-9.
Graficzny sposób obliczania bilansu destylacji różniczkowej

Obowiązują te same równowagi fazowe. Opis ilościowy jest analogiczny do opisu stosowanego przy destylacji. Surówką w tym przypadku będzie mieszanina w stanie pary.

Destylacja równowagowa i różniczkowa nie dają jednak pełnej możliwości rozdzielenia mieszaniny dwuskładnikowej. Taką mieszaninę można rozdzielić w szerokim zakresie zmiany stężeń przez zastosowanie ciągu destylacji równowagowych i kondensacji równowagowych. Proces zachodzący w N -stopniowej kaskadzie takich operacji nazywa się rektyfikacją.

e. Rektyfikacja

Załóżmy, że dwuskładnikowa mieszanina ciekła w stanie wrzenia, o stężeniu x_1 składnika lotniejszego, kontaktuje się z pewną ilością pary będącej mieszaniną takich samych składników o stężeniu y_2 składnika lotniejszego. W początkowym momencie obie fazy nie będą ze sobą w stanie równowagi, ale po dostatecznie długim czasie kontaktu stan równowagi będzie osiągnięty. W stanie równowagi faza ciekła będzie miała stężenie x , którego wartość leży między x_1 a x_2 , zaś faza parowa stężenie y o wartości z przedziału y_1 - y_2 (rys. II.6-10). Wartości stężeń



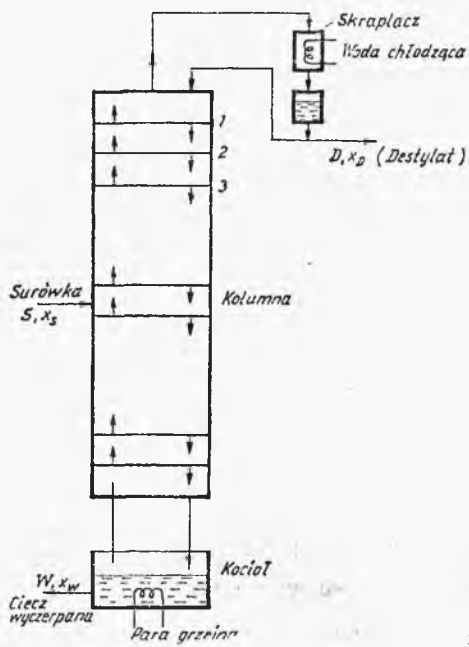
Rys. II.6-10.

Graficzna interpretacja rektyfikacji jako połączony efekt destylacji równowagowych

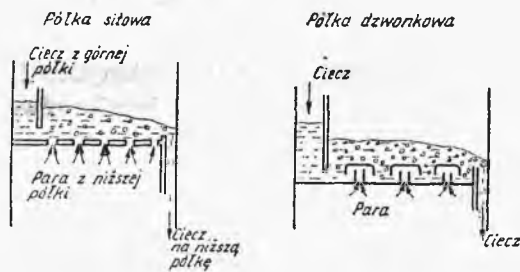
zależą od liczby moli kontaktujących się faz oraz tego czy kontakt międzyfazowy przebiegał w sposób adiabatyczny, czy nie. Stan równowagi uzyskuje się w wyniku wymiany masy i ciepła między obu fazami. Składnik o wyższej lotności przechodzi z fazy ciekłej do pary, a mniej lotny w kierunku przeciwnym. Po osiągnięciu stanu równowagi, taki proces może się powtórzyć.

Faza ciekła o składzie x jest usuwana i kontaktuje się z nową porcją pary o składzie y_3 , która jest uboższa w składnik bardziej lotny niż faza parowa użyta w poprzednim stopniu kontaktu faz. Na kolejnym stopniu znów osiąga się stan równowagi, usuwa się ciecz, kontaktuje ją z nową porcją pary o stężeniu y_4 , itd. Jak można zauważyć, w wyniku ciągu takich operacji faza ciekła stopniowo zuboża się w składnik bardziej lotny. W podobny sposób można postępować z fazą parową o stężeniu y otrzymaną na pierwszym stopniu równowagi. Kontaktując ją kolejno z cieczą o coraz większej zawartości składnika bardziej lotnego, uzyskamy stopniowe wzbogacenie fazy parowej w ten składnik. W wyniku połączonych operacji pierwotna mieszanina o składzie x_1 będzie rozdzielona na produkt ciekły zubożony o składnik bardziej lotny i produkt w postaci pary wzbogacony w ten składnik. Skuteczność rozdzielenia (skład produktów) będzie zależała od liczby użytych stopni rozdzielczych.

W praktyce omówiony ciąg destylacji i kondensacji równowagowych prowadzi się w kolumnach, gdzie fazy parowa i ciekła przepływają do siebie w przeciwnym kierunku, a kontakt międzyfazowy odbywa się na stopniach rozdzielczych. Schemat instalacji jest przedstawiony na rys. II.6-11. Para opuszczająca górną półkę kolumny przepływa do skraplacza, gdzie skrapla się (częściowo lub całkowicie) np. przez kontakt z chłodnicą wodną. Kondensat przepływa do zbiornika,



Rys. II.6-11.
Schemat kolumny
rektyfikacyjnej



Rys. II.6-12.
Schematy półek kontaktowych układu
para-ciecz

skąd część cieczy jest zawracana do kolumny jako orosienie (reflux), a reszta jest odprowadzana na zewnątrz kolumny jako destylat. Orosienie zawracane do kolumny przepływa ze stopnia na stopień, kontaktując się z przepływającymi w przeciwnym kierunku parami. Rys. II.6-12 pokazuje bardziej dokładnie sposób kontaktu fazy parowej i ciekłej na stopniu aparatu. Wskazano tu dwa typowe rozwiązania konstrukcyjne — półkę sitową i dzwonekową. Konstrukcja półek umożliwia uzyskanie dużej powierzchni kontaktu międzyfazowego. Ciecz z dolnej półki spływa do kotła, gdzie jest częściowo odparowana. Część jest odprowadzana z kotła na zewnątrz aparatu jako ciecz wyczerpana. W ustalonych warunkach natężenia strumieni zewnętrznych, ich skład i entalpia są stałe.

Dalsze rozważania na temat rektyfikacji w kolumnach stopniowych (półkowych) będziemy prowadzić przy założeniu równomolowości przepływu. Oznacza to, że molowe natężenia przepływu fazy parowej i fazy ciekłej na wybranym odcinku kolumny, gdzie nie ma strumieni zewnętrznych (doprowadzanych lub odprowadzanych z kolumny), są stałe. Jest to oczywiście przypadek szczególny i będzie on spełniony przy dwóch założeniach: a) obydwa składniki mieszaniny mają identyczne molowe ciepła parowania i kondensacji, b) wszystkie pozostałe

efekty cieplne (ciepło mieszania, rozpuszczania, straty cieplne) są równe zeru. Konsekwencją tych założeń jest to, że z jednego mola pary kondensującej na półce wytwarza się jeden mol nowej pary.

Równania bilansu materiałowego rektyfikacji. Całkowity bilans kolumny rektyfikacyjnej i bilans składnika mają postać

$$\begin{aligned} S &= W + D \\ Sx_s &= Wx_w + Dx_D \end{aligned} \quad (\text{II.6-10})$$

Dalszą analizę pracy kolumny będziemy prowadzić na wykresie równowagowym x - y . Odpowiednie linie na tym wykresie będą ilustracją geometryczną otrzymywanych równań bilansowych.

Sporządzimy teraz bilans materiałowy górnej części kolumny — w obszarze (a) zaznaczonym przerywaną linią (rys. II.6-13). Będzie on następujący

$$V_n y_n = O_{n-1} x_{n-1} + Dx_D \quad (\text{II.6-11})$$

Wobec założonej wcześniej równomolowości przepływu zarówno fazy ciekłej, jak i parowej podobny bilans można ułożyć dla dowolnego przekroju tej części kolumny. Równanie (II.6-11) będzie można zapisać w postaci

$$\begin{aligned} V_{n-1} &= V_{n+1} = V_n = V; & O_{n-1} &= O_n = O_{n+1} = 0 \\ y_n &= \frac{O}{V} x_{n-1} + \frac{Dx_D}{V} \end{aligned} \quad (\text{II.6-12})$$

Jeżeli w bilansowanym obszarze znajdą się oprócz strumienia destylatu D inne strumienie zewnętrzne, to po uwzględnieniu ich w bilansie składnika równanie bilansowe będzie miało postać

$$y_k = \frac{O}{V} x_{k-1} + \frac{Dx_D + Lx_L - Rx_r}{V} \quad (\text{II.6-13})$$

Wróćmy teraz do równania bilansowego górnej części kolumny (II.6-12). W tym zapisie Dx_D oznacza ilość składnika bardziej lotnego odebraną ze szczytu kolumny. Destylat może być odebrany w postaci cieczy, pary lub mieszaniny pary i cieczy. Zależy to od konstrukcji i sposobu działania kondensatora skroplin opuszczających pierwszą półkę kolumny. Skraplacz jest całkowicie skraplający, jeżeli cała para kierowana do niego jest w nim skraplana. Jeżeli ilość ciepła odbierana w skraplaczu jest równa ciepłu skraplania par (punkt rosy), to uzyskana ciecz jest w stanie nasycenia (punkt wrzenia). Jeżeli odbierzemy więcej ciepła, uzyskamy kondensat przechłodzony. Skraplacz przedstawiony na rys. II.6-13 jest całkowicie skraplający i destylat z kolumny odbiera się w postaci cieczy. W tym przypadku $D = D_L$ (destylat ciekły) i $x_c = x_D$.

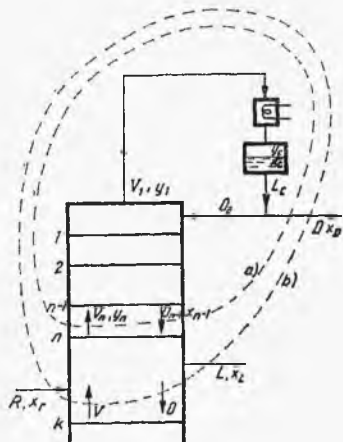
Równanie (II.6-12) opisuje górną linię operacyjną kolumny. Linia ta przecina przekątną układu współrzędnych w punkcie $x = x_D$. Otrzymujemy to przez uwzględnienie w równaniu (II.6-12) zależności $y = x$ (równanie przekątnej)

$$Vx = Ox + Dx_D \quad (\text{II.6-14})$$

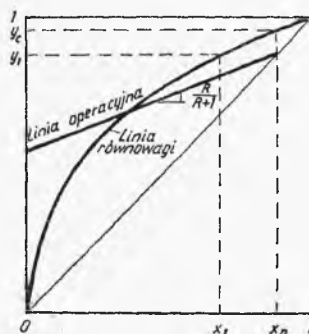
Uwzględniając bilans masowy skraplacza

$$V = O + D \quad (\text{II.6-15})$$

z równania (II.6-14) otrzymamy $x = x_D$.



Rys. II.6-13. Obszary bilansowania górnej części kolumny: a) bez strumieni zewnętrznych. b) ze strumieniem zasilającym i odciągającym z kolumny



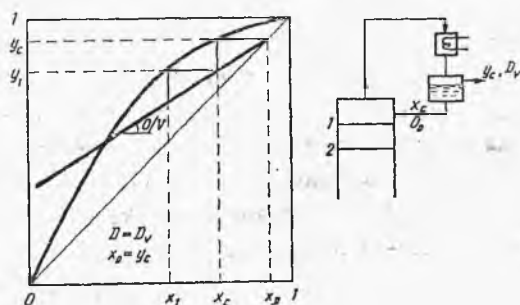
Rys. II.6-14. Górna linia operacyjna w przypadku skraplacza całkowicie skraplającego

W przypadku gdy otrzymany destylat jest cieczą w temperaturze wrzenia, nachylenie linii operacyjnej wynosi

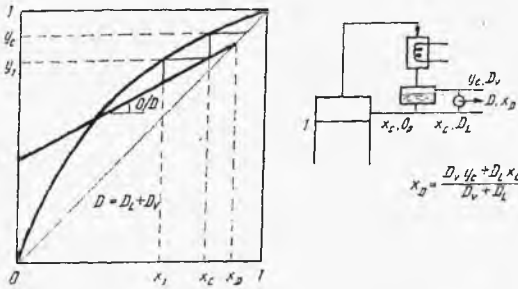
$$\frac{O'}{V} = \frac{O_0}{V_1} = \frac{R}{R+1} \quad (\text{II.6-16})$$

przez R oznaczyliśmy tu iloraz O/D (powrót).

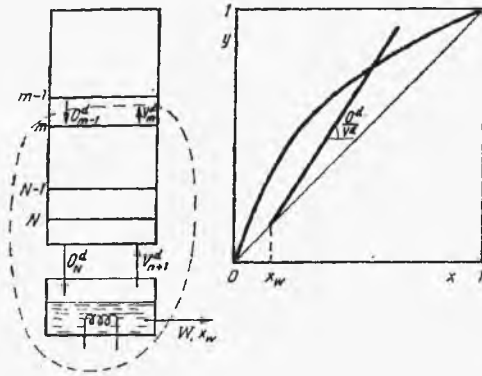
Jeżeli ciecz zawracana do kolumny jest przechłodzona względem jej temperatury wrzenia, to $O \neq O_0$ i $V \neq V_1$ i aby obliczyć nachylenie linii operacyjnej O/V , należy dodatkowo sporządzić bilans ciepły pierwszej półki kolumny. Ponieważ dla przechłodzonego odcieku $O/V \neq O_0/V_1$, punkt określający leżące na zewnątrz kolumny strumienie O_0 i V_1 musi leżeć na linii operacyjnej (położonej powyżej linii operacyjnej dla odcieku w temperaturze wrzenia), ale przecinającej przekątną układu również w punkcie $x = x_D$. Na rys. II.6-14 przedstawiono konstrukcję górnej linii operacyjnej dla $O = O_0$. W skraplaczu częściowo skraplającym wytworzone skropliny i powstała para pozostają ze sobą w stanie równowagi, czyli punkt (x_D, y_C) będzie należał do linii równowagi. Należy tu również rozróżnić dwa przypadki: a) kiedy powstała w wyniku skroplenia ciecz jest kierowana do kolumny a produkt jest odbierany w postaci pary, b) kiedy z kolumny odbiera się część cieczy i powstającą parę. W obydwu przypadkach



Rys. II.6-15. Górna linia operacyjna w przypadku skraplacza częściowo skraplającego z destylatem w postaci pary



Rys. II.6-16. Górna linia operacyjna w przypadku skraplacza częściowo skraplającego z destylatem w postaci mieszaniny cieczy i pary



Rys. II.6-17. Obszar bilansowania dolnej części kolumny z przeponowym ogrzewaniem kotła

orosenie jest zawracane do kolumny w stanie wrzenia i zawsze $O_0/V_1 = O/V$. Konstrukcja górnej linii operacyjnej dla obu przypadków jest pokazana na rys. II.6-15 i II.6-16.

Podobne bilanse można sporządzić również dla dolnej części kolumny. W bilansie można także uwzględnić ewentualne zewnętrzne strumienie doprowadzane lub odprowadzane z tej części kolumny. Bilans składnika w aparacie N -stopniowym w obszarze zaznaczonym na rys. II.6-17 linią przerywaną przedstawia się następująco

$$O_{m-1}^d x_{m-1} = V_m^d y_m + W x_w \quad (\text{II.6-17})$$

górny indeks „d” oznacza przepływy w dolnej części kolumny, poniżej punktu zasilania surówką.

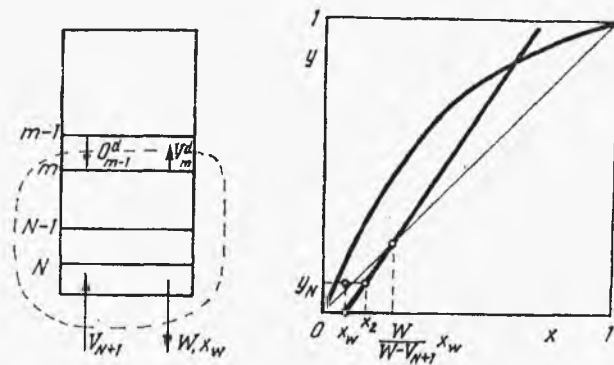
Dla przepływów równomolowych równanie dolnej linii operacyjnej ma postać

$$y_m = \frac{O^d}{V^d} x_{m-1} - \frac{W x_w}{V^d} \quad (\text{II.6-18})$$

Jest to prosta przecinająca przekątną $y = x$ w punkcie $x = x_w$, o nachyleniu O^d/V^d .

W przypadkach gdy składnikiem mniej lotnym (którego stężenie wzrasta w dolnej części kolumny) jest woda, wygodniej stosować bezprzeponowe doprowadzanie ciepła do odparownika ze strumieniem świeżej pary wodnej. Aby spełnić warunki równomolowości przepływu, założymy, że woda ma takie samo molowe ciepło parowania jak i drugi składnik. Bilans składnika bardziej lotnego w obszarze zaznaczonym na rys. II.6-18 ma postać

$$O_{m-1}^d x_{m-1} + V_{N+1} y_{N+1} = V_m^d y_m + W x_w \quad (\text{II.6-19})$$



Rys. II.6-18.
Obszar bilansowania dolnej części kolumny z bezprzeponowym ogrzewaniem kotła

Ponieważ $y_{N+1} = 0$ (podajemy czystą parę składnika mniej lotnego), to

$$y_m = \frac{O_{m-1}^d}{V_m^d} - \frac{Wx_w}{V_m^d} \quad (\text{II.6-20})$$

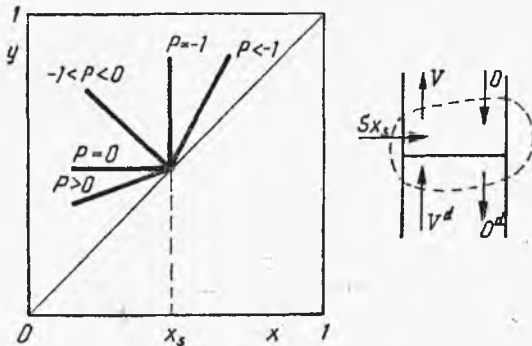
a więc równanie ma postać analogiczną do (II.6-18), ale w ogólnym bilansie masowym tej części kolumny należy uwzględnić doprowadzany do kolumny nowy strumień masy V_{N+1} , którego nie było przy ogrzewaniu przeponowym. W tym przypadku dolna linia operacyjna przecnie przekątną układu w punkcie

$$x = \frac{W}{W - V_{N+1}} x_w \quad (\text{II.6-21})$$

Półka zasilana. Jak to już zaznaczyliśmy, natężenia przepływu pary i cieczy w dolnej i górnej części kolumny są różne, a różnica jest spowodowana obecnością punktu zasilania. Wartość tej różnicy zależy od warunków termicznych, w jakich surówka jest podawana do kolumny; może się ona zmieniać od cieczy przechłodzonej do pary przegrzanej. Pomocnym w opisie analitycznym strumienia surówki jest parametr p definiowany przez następujące równania:

$$\begin{aligned} O &= O^d + pS \\ V &= V^d + (p+1)S \end{aligned} \quad (\text{II.6-22})$$

gdzie O i V odnoszą się do przepływów powyżej, a V^d i O^d — poniżej punktu zasilania strumieniem S (rys. II.6-19).



Rys. II.6-19.
Wartości parametru p dla półki zasilanej surówką

Jeżeli są ustalone warunki ciśnienia i temperatury na płócie zasilanej, wobec równości ciepła molowego roztworów gazowego i ciekłego w obszarze bilansowym, parametr p może być zdefiniowany następująco:

$$p = \frac{\text{ciepło przewodzenia 1 mola surówki w stan pary nasyconej}}{\text{molowe ciepło parowania}}$$

Jest to definicja równoważna określeniu p z równań (II.6-22). Zgodnie z definicją, parametr p może przybierać następujące wartości:

- $p < -1$, dla surówki w postaci przechłodzonej cieczy,
- $p = 1$, dla surówki w postaci cieczy wrzącej,
- $-1 < p < 0$, dla surówki w postaci mieszaniny cieczy i pary,
- $p = 0$, dla surówki w postaci pary nasyconej,
- $p > 0$, dla surówki w postaci pary przegrzanej.

Wartość parametru p określa również zależność między przepływami w dolnej i górnej części kolumny.

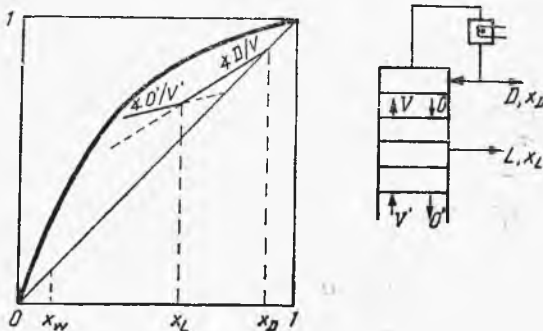
Opierając się na równaniach bilansowych (II.6-22) oraz na zakresach wartości p w zależności od stanu termodynamicznego surówki podanego w powyższym zestawieniu, otrzymamy następujące zależności między przepływami w kolumnie (odpowiednio dla a, b, itd.):

- $O^d > O+S$ $V < V^d$
- $O^d = O+S$ $V = V^d$
- $O < O^d < O+S$ $V^d < V < V^d+S$
- $O^d = O$ $V = V^d+S$
- $O^d < O$ $V > V^d+S$

Zmiana struktury przepływów następuje również w przypadku, gdy w kolumnie stosujemy odciąganie boczne. W tym jednak przypadku stan energetyczny odciąganego strumienia jest łatwiejszy do określenia. Może to być para nasycona lub ciecz wrząca. Parametr p przybiera wtedy wartość $-1,0$ lub $0,0$.

Dla określenia nachylenia linii operacyjnej poniżej punktu odciągania bocznego wykonujemy analogiczne do (II.6-22) bilanse materiałowe z tym, że obejmują one strumienie zewnętrzne górnej (dolnej) części kolumny (rys. II.6-20).

W przypadku gdy mamy tylko jeden strumień odciągania bocznego o natężeniu L i stężeniu x_L , to punkt przecięcia się linii operacyjnej opisującej przepły-



Rys. II.6-20.
Bilansowanie kolumny
z odciąganiem bocznym górnej
części kolumny

wy poniżej punktu odciągania bocznego z przekątną układu $y = x$ ma wartość

$$x = \frac{Lx_L + Dx_D}{L+D} \quad (\text{II.6-23})$$

Podobne obliczenie przeprowadzamy dla dolnej części kolumny.

Wartość parametru p wyznacza również równanie linii prostej będącej miejscem geometrycznym przecięć górnej i dolnej linii operacyjnej. Mówi on również o optymalnym miejscu zasilania kolumny surówką (przejście z górnej na dolną linię operacyjną przy kreśleniu linii schodkowej)

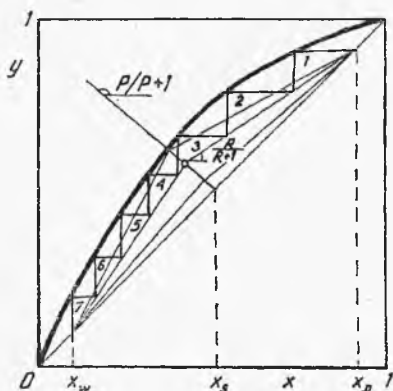
$$y = \frac{O}{V} x + \frac{O}{V} x_D - \text{górna linia operacyjna}$$

$$y = \frac{O^d}{V^d} x - \frac{W}{V^d} x_w - \text{dolna linia operacyjna}$$

Uwzględniając bilans całkowity kolumny oraz równanie (II.6-22) definiujące parametr p , otrzymamy

$$y = \frac{p}{p+1} x + \frac{1}{p+1} x_s \quad (\text{II.6-24})$$

Na rysunku II.6-21 przedstawiono położenie górnej i dolnej linii operacyjnej dla wybranego stanu termodynamicznego surówki (mieszanka cieczy i pary) z zastosowaniem różnej wartości powrotów $R = O/D$ w kolumnie. Liczbę stopni teoretycznych potrzebnych do rozdzielania wybranej mieszaniny na de-

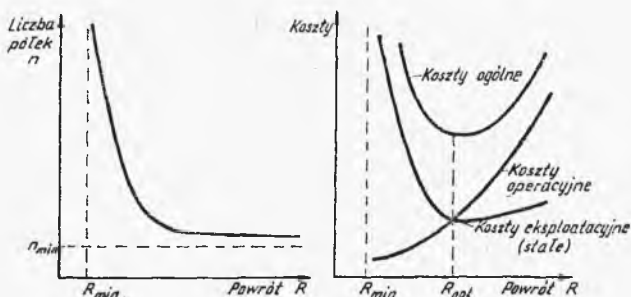


Rys. II.6-21.
Wyznaczanie liczby pól teoretycznych w kolumnie rektyfikacyjnej

stylat o składzie x_D i ciecz wyczerpaną o składzie x_w wyznacza się przez wykreślenie schodków między linią operacyjną i linią równowagi (nie musi to być liczba całkowita). Istnieją tu dwa przypadki graniczne:

a) gdy linie operacyjne przecinają się na linii równowagi, liczba pól teoretycznych potrzebnych do rozdzielenia jest równa nieskończoności; powrót R w takich warunkach odpowiada najmniejszemu powrotowi dopuszczalnemu w takiej kolumnie;

b) gdy linie operacyjne pokrywają się z przekątną układu współrzędnych, mamy do czynienia z powrotem całkowitym $R \rightarrow \infty$. Należy tu rozróżnić przy-



Rys. II.6-22. Wpływ wielkości powrotu w kolumnie na liczbę półek teoretycznych i koszty operacji

padek, kiedy kolumna nie jest zasilana surówką (brak również odbioru) i przypadek, kiedy kolumnę zasila się surówką i produkt odbiera się z kotła kolumny. W pierwszym z tych przypadków liczba półek teoretycznych jest najmniejsza z możliwych.

Między powrotem całkowitym i najmniejszym istnieje pewne optimum. Określa się je na podstawie rachunku ekonomicznego uwzględniającego koszty inwestycyjne związane z budową kolumny i koszty operacyjne związane z prowadzeniem procesu i wydajnością produktu końcowego. Na rys. II.6-22 przedstawiono zależność liczby półek od powrotu stosowanego w kolumnie oraz sposób wyznaczania powrotu optymalnego.

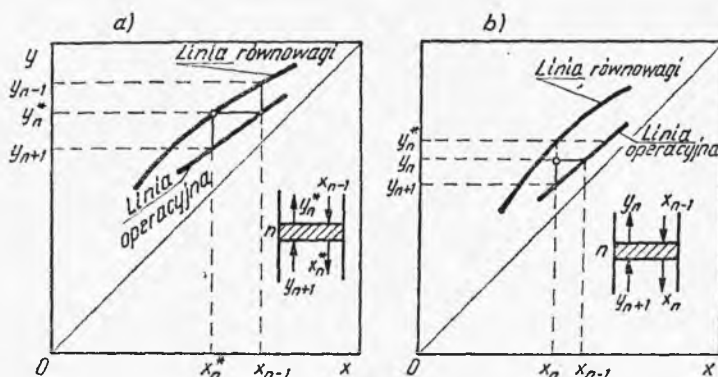
Sprawność półki. Zgodnie z definicją półki teoretycznej, strumienie pary i cieczy opuszczające daną półkę są ze sobą w stanie równowagi. W rzeczywistości stan równowagi na wybranej półce nie jest osiągnięty. W celu uzyskania wymaganego stopnia rozdzielenia mieszaniny surowej w kolumnie należy zastosować więcej półek rzeczywistych niż obliczona liczba półek teoretycznych. Iloraz tych wielkości nosi nazwę sprawności ogólnej

$$E_{og} = \frac{\text{liczba półek teoretycznych}}{\text{liczba półek rzeczywistych}}$$

Oprócz sprawności ogólnej wprowadza się pojęcie sprawności półki. Szczegółowe definicje tych pojęć i ich interpretację fizyczną podano przy omawianiu kolumn absorpcyjnych. Interpretację graficzną półki teoretycznej oraz sprawności lokalnej (Murphreego) pokazano na rys. II.6-23. Sprawność półki zgodnie z oznaczeniami na tym rysunku określona jest następująco

$$E_m = \frac{y_n - y_{n+1}}{y_n^* - y_{n+1}}$$

Kolumny z wypełnieniem. W destylacji, podobnie jak w absorpcji, zamiast kolumn półkowych stosuje się kolumny wypełnione luźnymi, a czasem regularnie ułożonymi kształtkami umożliwiającymi rozwinięcie powierzchni kontaktu między parą a spływającą po wypełnieniu cieczą. Zarówno kształty elementów wypełnienia, jak i materiał z którego się je wytwarza, mogą być różnorodne. Mogą to być: nieregularne kruszywo ceramiczne, koks, metale, a także i regularne kształtki typu pierścieni Raschiga, Palla, siodełek Berla itp. Stosowane



Rys. II.6-23. Interpretacja graficzna: a) półki teoretycznej, b) półki rzeczywistej w kolumnie rektyfikacyjnej

wypełnienia powinny spełniać określone warunki technologiczne i ekonomiczne, a więc: mieć znacznie rozwiniętą powierzchnię, umożliwiać stosowanie dużych przepływów, stawiać małe opory dla przepływu, być tanie i odporne chemicznie i mechanicznie. Dodatkową zaletą takich kolumn jest prostota konstrukcji i niskie koszty.

Sposób obliczania kolumn destylacyjnych z wypełnieniem jest analogiczny do obliczania kolumn absorpcyjnych. Stosuje się pojęcia HTU i WRPT. Definicje tych wielkości podano przy omawianiu absorpcji. Dla różniczkowej wysokości kolumny o przekroju F sporządzamy bilans składnika przenoszonego między fazą parową i ciekłą. Bilans odnosimy do fazy, w której opór wnikania masy jest większy. Bilanse przedstawiają się następująco

$$\begin{aligned} V dy &= (k_g a) (y^* - y) F dh \\ O dx &= (k_c a) (x - x^*) F dh \end{aligned} \quad (\text{II.6-25})$$

Równania te całkujemy w zakresie zmiany stężeń górnej i dolnej części kolumny

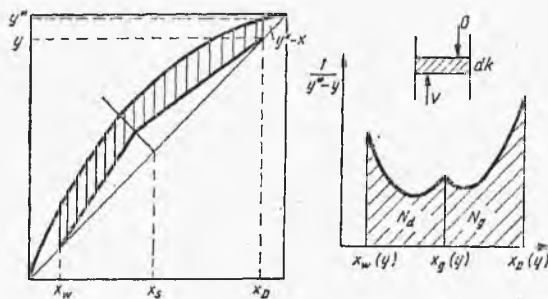
$$h_g = \frac{V}{(k_g a) F} \int_{y_s}^{y_D} \frac{dy}{y^* - y} = \frac{O}{(k_c a) F} \int_{x_s}^{x_D} \frac{dx}{x - x^*} \quad (\text{II.6-26})$$

$$h_d = \frac{V}{(k_g a) F} \int_{y_w}^{y_s} \frac{dy}{y^* - y} = \frac{O}{(k_c a) F} \int_{x_w}^{x_s} \frac{dx}{x - x^*} \quad (\text{II.6-27})$$

$$h = h_g + h_d$$

Współczynniki przed całkami są zdefiniowanymi wcześniej wartościami HTU odniesionymi odpowiednio do fazy gazowej i fazy ciekłej. Całki w wyrażeniach (II.6-26) i (II.6-27) oznaczają liczbę N jednostek przenikania masy na wysokości h . Wartości N , wobec braku możliwości analitycznego rozwiązania całek, wyznacza się graficznie (rys. II.6-24). Również i w tym przypadku można stosować inne metody obliczeń, które omówiono przy absorpcji.

Dotychczas omówiliśmy proces destylacji dla układów prostych, wykazujących całkowitą mieszalność w fazie ciekłej i nie dających azeotropów. Skuteczność rozdzielania w danym aparacie będzie zależała od równowagi destyla-



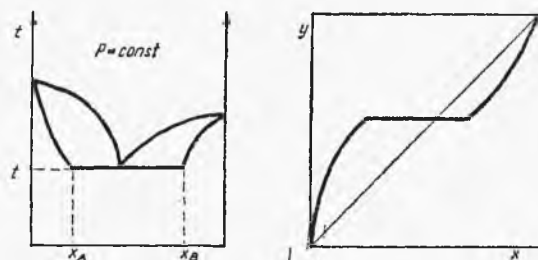
Rys. II.6-24.
Graficzny sposób obliczania liczby jednostek HTU w kolumnie rektyfikacyjnej

cyjnej. Jej miarą będzie współczynnik lotności względnej α . Można go zwiększyć przez zastosowanie ciśnienia destylacji innego niż normalne. Wybór górnej wartości ciśnienia jest ograniczony przez ciśnienie krytyczne. Ogólnie, przy doborze ciśnienia destylacji, należy wybierać takie wartości ciśnienia, przy których nie występują równowagi szczególne (azeotropy). Trzeba także brać pod uwagę i wartość współczynnika lotności względnej α . Często obniżenie ciśnienia destylacji powoduje wzrost α , a więc poprawia skuteczność procesu. Stosowanie obniżonego ciśnienia jest często niezbędne dla uniknięcia przegrzania cieczy, gdyż może to powodować ich rozkład termiczny czy też polimeryzację.

Przejdźmy teraz do omówienia innych technik destylacyjnych, które są stosowane przy rozdzielaniu azeotropów i mieszanin, dla których omówiona wyżej destylacja może być zbyt kosztowna.

f. Destylacja w układzie o ograniczonej mieszalności składników

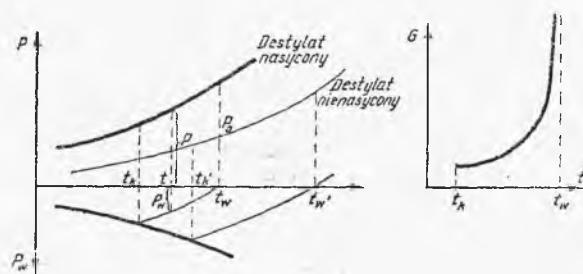
Dwie cieczki należące do układu o ograniczonej rozpuszczalności po połączeniu mogą tworzyć, zależnie od temperatury, jedną fazę ciekłą lub dwie fazy ciekłe. Kiedy wytwarzają się dwie fazy ciekłe, to w stanie równowagi jedna z nich stanowi roztwór nasycony względem głównego składnika drugiej fazy i odwrotnie. Na rys. II.6-25 pokazano izobarę równowagi takiego układu oraz równowagę w układzie x - y . Mieszaniny o składzie między x_A i x_B destylują w stałej temperaturze t , niższej od obu temperatur wrzenia czystych składników. Warunki te są zachowane w obszarze istnienia dwóch faz ciekłych. Stosując destylację dwufazową, można oddestylować pod normalnym ciśnieniem składniki wrażliwe na działanie wysokiej temperatury. Zwykle destylacją dwufazową nazywa się destylację z parą (najczęściej z parą wodną), gdyż woda w wielu przypadkach tworzy drugą fazę ciekłą, a dostarczana do układu para poprawia ekonomikę procesu. Do zbiornika



Rys. II.6-25.
Równowagi destylacyjne układów dwufazowych

z destylowaną mieszaniną doprowadza się parę wodną nasyconą lub przegrzaną. Oddawane w kontakcie bezprzeponowym ciepło (od pary do cieczy) jest wykorzystane do ogrzania cieczy i jej częściowego odparowania. Wytworzona para gromadzi się w pęcherzyku i razem z nim opuszcza warstwę cieczy. Mieszanina par jest odprowadzana na zewnątrz aparatu, gdzie po skropleniu rozwarstwia się na fazę wodną i drugą fazę ciekłą zawierającą oddestylowany składnik.

Zgodnie z regułą faz Gibbsa układ dwóch faz ciekłych i jednej parowej ma jeden stopień swobody. Można to zmienić przez zredukowanie jednej fazy ciekłej; osiągamy to, gdy do cieczy jednofazowe wprowadzamy parę. Wtedy liczba faz wynosi 2, liczba składników 2, a więc liczba stopni swobody również będzie równa 2. Jeżeli teraz ustalimy np. ciśnienie procesu, to można będzie



Rys. II.6-26.
Graficzne wyznaczanie zakresu temperatur destylacji z parą wodną

jeszcze zmieniać jego temperaturę. W momencie gdy destylację prowadzimy z nasyconą parą wodną, w układzie pojawia się druga faza ciekła. Układ ma wtedy tylko jeden stopień swobody i przy ustalonym ciśnieniu destylacja będzie zachodziła w jednej temperaturze. Zakres temperatur, w którym może zachodzić destylacja z przegrzaną parą wodną, można wyznaczyć wg konstrukcji Grabowskiego na wykresie w układzie p_0-t (rys. II.6-26). Pod ustalonym ciśnieniem p_0 ciśnienia par destylowanego składnika p i pary wodnej p_w spełnią równość

$$p_0 = p + p_w$$

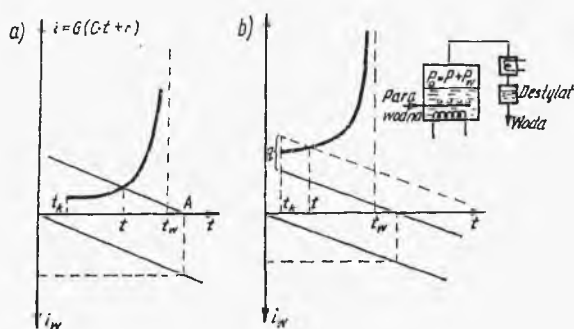
Maksymalna temperatura (graniczna), w której zanika destylacja z parą wodną a zaczyna się odparowanie składnika, jest równa temperaturze wrzenia tego składnika. Prowadząc z tego punktu linię równoległą od krzywej $p(t)$ do przecięcia się z krzywą $p_w(t)$, wyznaczmy zakres temperatur destylacji z parą wodną pod ciśnieniem p_0 . Jeżeli przez wydajność destylacji będziemy rozumieć masę cieczy oddestylowanej na 1 kg pary wodnej

$$G = \frac{N}{N_w} \frac{M}{18} = \frac{p}{p_0 - p} \frac{M}{18}$$

to zależność wydajności destylacji od temperatury procesu będzie wyglądała jak na rys. II.6-26.

Przedstawiona tu metoda graficzna jest również użyteczna przy wyznaczaniu bilansu cieplnego procesu. Na wykres nanosimy wartości entalpii 1 kg pary wodnej i G kg pary nasyconej destylowanego składnika w zależności od temperatury (rys. II.6-27). Jeżeli mamy zadaną entalpię pary wodnej wprowadzanej do układu, to kreśląc przez punkt A linię równoległą do linii entalpii pary wodnej

w przecięciu z krzywą $i(t)$ otrzymamy temperaturę destylacji z parą wodną. C oznacza tu ciepło właściwe a r — ciepło parowania. Może się jednak zdarzyć, że entalpia wniesiona przez parę wodną do układu nie jest w stanie, wobec wysokich entalpii destylowanego składnika, doprowadzić do destylacji. W takim przypadku do kotła destylacyjnego należy doprowadzić dodatkową ilość ciepła q taką, aby destylacja mogła zachodzić. Wykres obrazujący ten zmodyfikowany proces przedstawiono również na rys. II.6-27b.



Rys. II.6-27.
Bilans cieplny destylacji z parą wodną

Przy prowadzonych rozważaniach milcząco zakładaliśmy, że para składnika destylowanego jest w stanie nasycenia. W rzeczywistości stan taki jest rzadko osiągalny, wymaga bowiem aby proces był prowadzony w szczególnych warunkach. Uwzględniając to, na podstawie wyżej opisanej konstrukcji określenia punktu pracy można pokazać, że temperatury destylacji w przypadku nienasyconych roztworów destylatu mają wyższe wartości niż dla roztworów nasyconych.

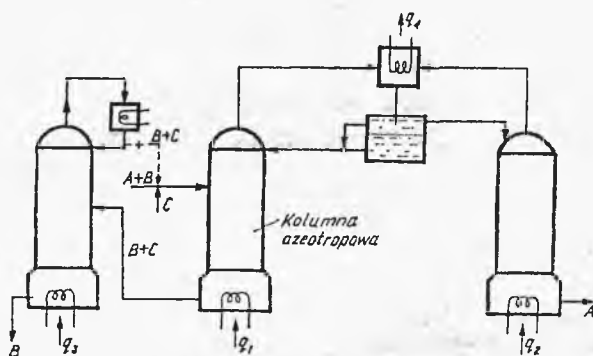
Destylację z parą wodną stosuje się do oczyszczania substancji wysoko wrzących, oddestylowania lotnych składników z mieszanin ze składnikami nie-lotnymi, układów nieazeotropowych trudno rozdzielanych zwykłymi metodami oraz do oddzielania układów azeotropowych. Zasadę tej ostatniej metody omówimy niżej.

Destylacja azeotropowa. Jak już wspominaliśmy przy omawianiu równowag destylacyjnych, przez azeotrop rozumiemy układ destylacyjny, w którym składniki tworzą jedną fazę ciekłą i dla określonego stężenia mieszanina ma stałą temperaturę wrzenia, a otrzymana para ma identyczny skład ze składem cieczy. Wcześniej mówiliśmy o destylacji heterofazowej, gdzie składniki tworzą układ wrzący w stałej temperaturze i mający taki sam skład pary, ale odparowana mieszanina po kondensacji tworzy dwie odrębne fazy ciekłe. Dlatego ten przypadek omawialiśmy oddzielnie, nie traktując go jako przykładu klasycznego azeotropu.

Rozważmy mieszaninę dwuskładnikową $A+B$ nie tworzącą azeotropu w całym zakresie stężeń, ale dla której współczynnik lotności względnej α jest bliski jedności. Dla skutecznego rozdzielania składników mieszaniny w takim przypadku należałoby zastosować dużą liczbę pólek rozdzielczych. Okazuje się, że można dobrać trzeci składnik C tak, aby lotność względna składników A i B

w takim układzie była znacznie większa od jedności. Poza wspomnianym warunkiem selektywności składnik C nie powinien mieszać się ze składnikiem A (bardziej lotnym), a więc tworzyć z nim azeotrop heterogeniczny, mieszać się całkowicie ze składnikiem B (mniej lotnym), nie tworzyć azeotropu trójskładnikowego ABC i, w miarę możliwości, mieć temperaturę wrzenia niższą niż niższej wrzący składnik mieszaniny AB . Jeżeli zdarzy się, że składnik C utworzy azeotrop ze składnikiem B , to przy właściwym wyborze C powinien on destylować w temperaturze leżącej między temperaturą destylacji azeotropu heterogenicznego i składnika B .

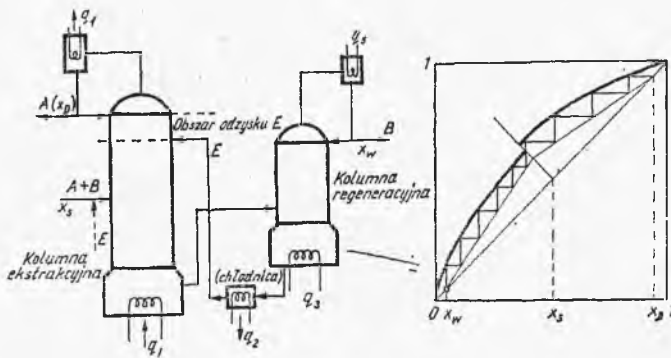
Omówiony sposób prowadzenia destylacji nosi nazwę heterogenicznej destylacji azeotropowej. Oprócz tego, że stosuje się ją do rozdzielania mieszanin o zbliżonych lotnościach, służy ona również do rozdzielania mieszanin tworzących dwuskładnikowe azeotropy. Klasycznym przykładem jest rozdzielanie azeotropu woda-alkohol etylowy. Na rys. II.6-28 przedstawiono schemat instalacji do rozdzielania mieszaniny nie tworzącej azeotropu i mającej mały współczynnik lotności względnej α .



Rys. II.6-28. Schemat instalacji do rozdzielania mieszaniny składników o zbliżonych lotnościach, w procesie destylacji azeotropowej

Strumienie poszczególnych składników są zaznaczone na schemacie. W heterogenicznej destylacji azeotropowej składnik selektywny C tworzy azeotrop i jest częściowo mieszalny z jednym ze składników mieszaniny A i B . W rezultacie otrzymany azeotrop wchodzący do skraplacza jest heterogeniczny. Gdy składnik C całkowicie miesza się z A i B , powstaje azeotrop homogeniczny. Odzyskiwany jest on wtedy z destylatu i zawracany do kolumny azeotropowej. Odbywa się to poprzez zastosowanie omówionej destylacji heterogenicznej, wprowadzając nowy składnik selektywny D .

Destylacja ekstrakcyjna. Podobnie jak destylacja azeotropowa, destylacja ekstrakcyjna zachodzi w obecności trzeciego składnika, który będziemy nazywać rozpuszczalnikiem. W przeciwieństwie do poprzednio omówionego procesu, nie tworzy on azeotropu z niższej wrzącym składnikiem mieszaniny surowej. Rozpuszczalnik stosowany w procesie powinien mieć ograniczoną zdolność rozpuszczania, a jego ilość użyta w procesie musi być taka, aby powstała druga faza. Rozpuszczalnik powinien być poza tym nielotny w porównaniu ze składnikami surowki, wobec tego jego skład na każdym stopniu kolumny ekstrakcyjnej można uznać za stały. Schemat prowadzenia procesu przedstawiony jest na



Rys. II.6-29. Schemat instalacji i sposób wyznaczania liczby stopni teoretycznych w kolumnie ekstrakcyjnej

rys. II.6-29. Rozpuszczalnik E podaje się na jeden z najwyższych stopni kolumny ekstrakcyjnej. Regenerację rozpuszczalnika z mieszaniny z mniej lotnym składnikiem B surówki $(A+B)$ przeprowadza się w oddzielnej kolumnie, z której jest on ponownie zawracany do kolumny ekstrakcyjnej. W destylacji ekstrakcyjnej parametrami określającymi jakość procesu są:

- a) wielkość powrotu stosowanego w kolumnie ekstrakcyjnej,
- b) natężenie przepływu rozpuszczalnika w porównaniu z przepływami pozostałych składników,
- c) temperatura rozpuszczalnika,
- d) stan termodynamiczny surówki,
- e) ciśnienie destylacji.

Należy podkreślić, że przy określonym powrocie R w kolumnie ekstrakcyjnej natężenie strumienia rozpuszczalnika doprowadzanego do kolumny powinno być co najmniej takie, aby w danym ciśnieniu i temperaturze mogła powstać druga faza ciekła. Można to osiągnąć przez dobór stanu termodynamicznego surówki.

Liczbę stopni teoretycznych w kolumnie ekstrakcyjnej wyznacza się podobnie jak w kolumnie rektyfikacyjnej. Należy jednak podkreślić brak ciągłości linii równowagi w obszarze stopnia zasilanego surówką. Odległość linii równowagi od przekątnej w układzie $(y-x)$ zależy od lotności względnej α składników A i B w obecności rozpuszczalnika. Ponieważ E jest nielotny i jest cieczą w całej przestrzeni kolumny, tylko w przypadku gdy surówka jest parą nasyconą, ilość oroszenia nie zmieni się przy przejściu przez stopień zasilany, a więc nie zmieni się jego stężenie. W pozostałych przypadkach nastąpi skokowa zmiana stężenia rozpuszczalnika E i linia równowagi również skokowo zmieni swój przebieg.

Destylacja ekstrakcyjna służy do rozdzielania mieszanin o różnej budowie chemicznej, ale o zbliżonych lotnościach oraz do rozdzielania azeotropów.

g. Destylacja cząsteczkowa

Odparowanie, które towarzyszy procesowi destylacji może zachodzić wskutek wrzenia cieczy, podczas którego powstają pęcherze w cieczy, lub bez wrzenia w temperaturze niższej od punktu wrzenia. W stanie wrzenia proces odparowania

jest bardziej intensywny, również w wyniku dużego rozwinięcia powierzchni parowania i stanu energetycznego cieczy.

W destylacji opierającej się na odparowaniu powierzchniowym szybkość odparowania jest mniejsza niż w przypadku wrzenia. Ponieważ jednak ilość wprowadzonej energii jest również niewielka, liczba cząsteczek opuszczających powierzchnię cieczy w jednostce czasu jest wystarczająca do osiągnięcia ciśnienia zewnętrznego.

Destylacja cząsteczkowa jest szczególnym przypadkiem destylacji z odparowaniem powierzchniowym. Ciecz odparowuje tu bez wrzenia i w tak dobranych warunkach, aby cząsteczki pary docierały do powierzchni skraplacza bez przeszkód. Warunki do destylacji cząsteczkowej są spełnione jeżeli:

- a) ruch cząsteczek w fazie gazowej ma charakter knudsenowski, tzn. średnia droga swobodna cząsteczki pary jest większa od jej średnicy; osiąga się to przez zastosowanie niskich ciśnień procesu (rzędu 10^{-1} Pa);
- b) odległość między powierzchnią parowania i kondensacji powinna być współmierna ze średnią drogą swobodną cząsteczki gazu;
- c) temperatura powierzchni kondensacji powinna być średnio o $50\text{--}100^\circ\text{C}$ niższa od temperatury powierzchni parowania, aby zapobiec ponownemu odparowaniu skondensowanych cząstek.

Destylacja cząsteczkowa stwarza możliwość rozdzielania substancji wrażliwych na działanie temperatury, mających dużą masę cząsteczkową i niewielką lotność. Kiedy cząsteczki odparowują z powierzchni cieczy do przestrzeni ograniczonej, po pewnym czasie para nad cieczą osiągnie stan nasycenia. W tym stanie liczba cząsteczek kondensujących i parujących w danym momencie będzie taka sama. Przy założeniu, że para ma własności gazu doskonałego i liczba cząsteczek w fazie gazowej jest opisana *rozkładem Maxwella-Boltzmannna*

$$N = Ft \frac{p}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (\text{II.6-28})$$

gdzie: N — liczba cząsteczek w jednostce objętości fazy parowej, F — powierzchnia parowania, t — czas, p — ciśnienie pary czystej substancji. Langmuir wyznaczył zależność na szybkość parowania z jednostki powierzchni w jednostce czasu

$$j = 77,5 p_s \sqrt{\frac{M}{T}}, \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s} \quad (\text{II.6-29})$$

gdzie: p_s — ciśnienie pary nasyconej, Pa, T — temperatura, K, M — masa cząsteczkowa.

W przypadku destylacji prowadzonej pod ciśnieniem normalnym i obniżonym do wartości rzędu 100 Pa, lotność względna destylowanej substancji jest proporcjonalna do ciśnienia cząstkowego składnika w danej temperaturze. Pod bardzo niskimi ciśnieniami, kiedy decydują efekty cząsteczkowe (Knudsen), zgodnie z *równaniem Langmuira* szybkość odparowania jest proporcjonalna do wielkości p/\sqrt{M} . Lotność względna substancji 1 i 2 zgodnie z definicją będzie

określona jako

$$\alpha = \frac{p_1^* \sqrt{M_2}}{p_2^* \sqrt{M_1}} \quad (\text{II.6-30})$$

gdzie: p_1^* , p_2^* — ciśnienie par nasyconych substancji czystych, M_1 , M_2 — masy cząsteczkowe.

Tak więc w destylacji cząsteczkowej stopień rozdzielania mieszaniny zależy nie tylko od ilorazu ciśnień nad czystymi składnikami, ale również od ich mas cząsteczkowych. Istotny wpływ na rozdział ma również temperatura procesu. Średnia droga swobodna cząsteczek maleje ze wzrostem temperatury dla obu składników mieszaniny, a więc cząsteczki składnika bardziej lotnego będą zderzały się częściej w wyższej temperaturze niż w niższej i prawdopodobieństwo ich powrotu na powierzchnię parowania maleje. To znacznie obniża skuteczność rozdzielania. Destylacja w niższej temperaturze oznacza mniejszą szybkość parowania, ale lepszą rozdzielczość. Do ilościowego opisu skuteczności rozdzielania wprowadza się pojęcie zdolności destylacji Z i szybkości eliminacji V . Związane są one równaniem

$$V = kxZ$$

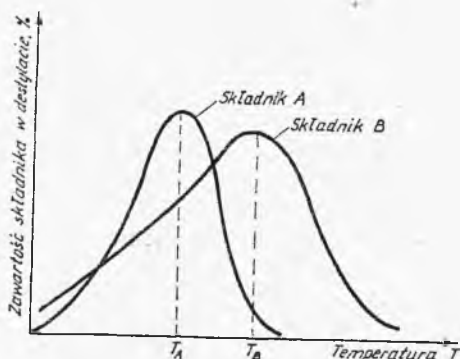
gdzie x — ułamek molowy destylowanego składnika.

Miarą V jest szybkość destylacji określona z równania Langmuira. Uwzględniając powyższe, otrzymamy następujące wyrażenie na zdolność destylacji

$$Z = \varphi \frac{p}{\sqrt{T}}$$

gdzie φ — współczynnik.

W czasie destylacji danego materiału w wybranym aparacie zdolność destylacji wzrasta ze wzrostem temperatury procesu, podczas gdy szybkość eliminacji wzrasta jedynie do momentu, kiedy ilość destylowanej substancji na powierzchni parowania jest wystarczająco duża, aby zapewnić wzrost ciśnienia do wartości odpowiadającej zdolności destylacji. W takich warunkach ilość destylatu uzyskiwanego w jednostce czasu jest największa. Powyżej temperatury zapewniającej takie warunki następuje gwałtowny spadek szybkości eliminacji, która osiąga zero po usunięciu całości destylatu. Na rys. II.6-30 przedstawiono



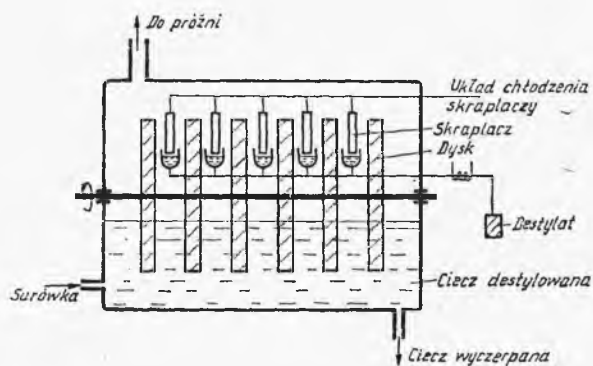
Rys. II.6-30.
Krzywe eliminacji w destylacji cząsteczkowej

przykład krzywej eliminacji. Jej kształt i położenie zależą od początkowego ciśnienia destylacji oraz wybranej temperatury i czasu procesu. Krzywa eliminacji może więc charakteryzować własności rozdzielanej substancji.

Stopień rozdziału uzyskany w danym aparacie, podobnie jak i w innych procesach destylacyjnych, może być charakteryzowany przez liczbę molekularnych półek teoretycznych (TMP). TMP jest to fragment aparatu (kolumny), w której rozdział (skład destylatu i pozostałości) jest osiągnięty przy teoretycznej lotności względnej w danych warunkach ciśnienia oraz temperatury. Należy podkreślić, że ze względu na charakter procesu w destylacji cząsteczkowej nie osiąga się klasycznej równowagi termodynamicznej. Tak więc TMP jest pewną wielkością charakteryzującą maksymalny rozdział w danym aparacie.

Aparaty do destylacji cząsteczkowej dzielimy na:

- a) aparaty ze styczną powierzchnią parowania,
- b) aparaty z ruchomą powierzchnią parowania,
- c) aparaty ze spływającym filmem cieczy,
- d) aparaty odśrodkowe.



Rys. II.6-31. Aparat do ciągłej destylacji cząsteczkowej

Na rysunku II.6-31 przedstawiono przykład rozwiązania konstrukcyjnego aparatu z obracającymi się dyskami, do których siłami adhezji jest przyczepiona warstwa cieczy zabierana z głównego zbiornika cieczy. Dyski tworzą powierzchnię, z której następuje odparowanie cieczy. W skali przemysłowej destylację cząsteczkową stosuje się w przemyśle farmaceutycznym do oczyszczania substancji biologicznie czynnych. Ponadto znalazła ona zastosowanie do oczyszczania i rozdzielania substancji aromatycznych, kwasów tłuszczowych, pochodnych ropy, witamin, protein itp. substancji.

h. Informacje o literaturze uzupełniającej

Równowagi destylacyjne dla różnych układów mieszanin można znaleźć w książce W. B. Kogana i in. „Równowiesze między żidkosciej i parom”, Moskwa, Nauka 1966. Podstawy teoretyczne destylacji azeotropowej i ekstrakcyjnej podane są w monografii E. S. Perrylego, A. Weissberga „Distillation”, New York, J. Wiley 1965. Sposób obliczania kolumn i analiza procesu rektyfikacji podane są w książ-

kach B. D. Smitha „Design of equilibrium stage processes”, New York, McGraw-Hill 1963 i R. J. Hengstenbecka „Distillation — principles and design procedures”, London, Reinhold 1961, a obliczenia i problemy aparatów przemysłowych podaje Z. Ziolkowski w książce „Destylacja i rektyfikacja w przemyśle chemicznym”, Warszawa, WNT 1980. Problemy destylacji cząsteczkowej są poruszane w pracy: J. Hello, E. Kurucz i A. Bordoni „The application of molecular distillation”, Budapest, Univ. Bud. 1971.

7. Suszenie i nawilżanie gazów

a. Uwagi ogólne

Podczas kontaktu fazy gazowej z fazą ciekłą następuje wymiana masy między fazami aż do momentu osiągnięcia przez układ stanu równowagi. W stanie równowagi temperatura obu faz będzie taka sama, a strumienie masy składników fazy ciekłej i gazowej są ustalone.

W dalszych rozważaniach będziemy rozpatrywać układ woda-powietrze-para wodna i założymy, że rozpuszczalność powietrza w wodzie jest pomijalnie mała. Przyjmijmy więc, że faza ciekła jest czystą wodą. W wyniku wymiany masy między wodą i powietrzem będzie następować nawilżanie powietrza lub, wskutek kondensacji części pary wodnej, jego suszenie.

Jednocześnie z wymianą masy między fazami wystąpi wymiana ciepła.

b. Równowaga fazowa i podstawowe definicje

W stanie równowagi ciśnienie pary wodnej jest równe ciśnieniu cząstkowemu pary w fazie gazowej. Można stwierdzić, że w zakresie niezbyt wysokich ciśnień w fazie gazowej równowagowe ciśnienie cząstkowe pary jest takie samo jak ciśnienie pary zmierzone w takich samych warunkach termodynamicznych przy braku gazu obojętnego (nośnika). Innymi słowy, równowaga para — ciecz jest praktycznie niezależna od obecności gazu obojętnego. Tak więc w zakresie niskich ciśnień fazy gazowej równowagę układu określi krzywa zależności ciśnienia pary wodnej od temperatury.

Powiemy, że w stanie równowagi gaz jest nasycony parą wodną. Temperaturę równowagi i ciśnienie cząstkowe w stanie równowagi nazwiemy odpowiednio temperaturą nasycenia i ciśnieniem nasycenia. Częściowo nasycony parą gaz może być doprowadzony do stanu nasycenia w cyklu rozmaitych przemian, których własności i charakterystykę podamy niżej.

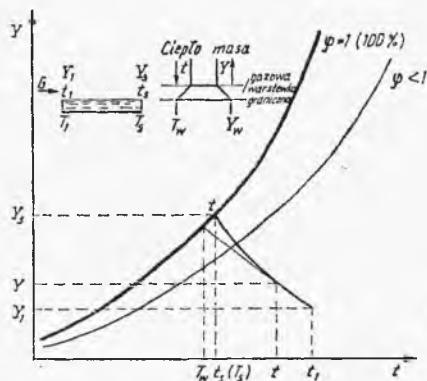
Wprowadzimy obecnie podstawowe definicje stosowane w tym rozdziale. Jak już wspomnieliśmy miarą zawartości pary w gazie jest jego ciśnienie cząstkowe. Graniczne ciśnienie pary jest określone przez ciśnienie pary nasyconej. Przez wilgotność względną gazu będziemy rozumieć iloraz ciśnienia cząstkowego pary do ciśnienia pary nasyconej w danych warunkach termodynamicznych

$$\varphi = \frac{p}{p_s} \quad (\text{II.7-1})$$

Jednak w obliczeniach inżynierskich jest wygodnie operować pojęciem wilgotności względnej gazu, określonej w jednostkach masy wilgoci (pary) przypadającej na jednostkę masy gazu suchego. Związek między ciśnieniem pary p i wilgotnością Y , zgodnie z definicją podaje wzór

$$Y = \frac{p}{1-p} \frac{M_w}{M_0} \quad (\text{II.7-2})$$

W stanie równowagi $Y = Y_s$, p odpowiada ciśnieniu pary nasyconej p_s , M_w i M_0 oznaczają masy cząsteczkowe pary i gazu obojętnego, a p_0 ciśnienie ogólne procesu. W przypadku pary wodnej i powietrza wynoszą one odpowiednio 18 i 29.



Rys. II.7-1.
Interpretacja graficzna temperatury termometru wilgotnego

Na rysunku II.7-1 przedstawiono równowagę nawilżania powietrza w układzie współrzędnych Y - t . Zaznaczono tu również krzywą wilgotności względnej różnej od stanu nasyconia. Ponieważ procesom wymiany masy podczas nawilżania towarzyszą procesy wymiany ciepła, wprowadzimy pojęcie ciepła jednostkowego powietrza wilgotnego, tzw. ciepła wilgotnego c_s . Określa się je addytywnie, a więc jako sumę pojemności cieplnej 1 kg nośnika i Y kg pary

$$c_s = c_p + c_w Y \quad (\text{II.7-3})$$

gdzie: c_p — ciepło właściwe powietrza, c_w — ciepło właściwe pary wodnej.

Entalpię powietrza o wilgotności Y w stanie 2 odniesioną do stanu 1 ($t = t_1$) oblicza się z zależności

$$i = \int_1^2 c_p dt + Y \left(\int_1^2 c_w dt + L \right) = \int_1^2 c_s dt + L_k Y \quad (\text{II.7-4})$$

gdzie L_k jest ciepłem kondensacji w temperaturze t_1 .

c. Nawilżanie powietrza

Na wstępie omówimy proces nawilżania adiabatycznego. Załóżmy, że nienasyconę parą wodną powietrze kontaktuje się z wodą w warunkach adiabatycznych, tzn. że w czasie procesu nie ma wymiany ciepła z otoczeniem. Ponieważ powietrze jest nienasyconę parą wodną, istnieje różnica ciśnień cząstkowych pary między

powietrzem a powierzchnią wody. Wskutek tego woda będzie parować do powietrza, podwyższając jego wilgotność. Zgodnie z definicją adiabatyczności, ciepło potrzebne na odparowanie nie jest dostarczane z zewnątrz, a uzyskiwane jest wskutek równoczesnego z parowaniem obniżenia temperatury powietrza, wody lub obu faz jednocześnie.

Rozważmy przypadek, w którym strumień powietrza nienasyconego parą wodną o wilgotności Y_1 i temperaturze t_1 przepływa nad powierzchnią wody. Jeżeli temperatura początkowa wody będzie w przybliżeniu równa temperaturze początkowej powietrza, odparowanie wody do powietrza spowoduje obniżenie jej temperatury. W przypadku gdy temperatura początkowa wody będzie niższa od temperatury powietrza, ciepło potrzebne na odparowanie będzie pobrane z powietrza i przekazane do wody. Powietrze obniży swoją temperaturę przy jednoczesnym wzroście wilgotności. Parametry powietrza (temperatura i wilgotność) zmieniają się w trakcie procesu. Jeżeli naniesiemy je na wykres w układzie $Y-t$, otrzymamy linię adiabatycznego nawilżania. W szczególnym przypadku powietrze opuszczające nawilżacz może mieć wilgotność nasycenia Y_s .

Zakładając niewielką prędkość liniową powietrza (nieściśliwość gazu) nad powierzchnią wilgotną i stałość ciśnienia w gazie (zerowe opory przepływu), bilans energii w warunkach adiabatycznych określa równość entalpii powietrza na wlocie i wylocie z aparatu.

Zakładając, że nie ma efektów cieplnych mieszania i mamy do czynienia z gazami idealnymi, otrzymujemy zależność

$$c_{s1}(t_1 - t_s) + Y_1 L_{ps} = Y_s L_{ps} \quad (\text{II.7-5})$$

Po przekształceniu otrzymamy

$$\frac{Y_s - Y_1}{t_s - t_1} = - \frac{c_{s1}}{L_{ps}} \quad (\text{II.7-6})$$

Równanie (II.7-6) definiuje jednocześnie temperaturę nasycenia adiabatycznego. W ogólnym przypadku, kiedy powietrze nie osiągnie nasycenia, równanie stanów powietrza opuszczającego nawilżacz ma postać

$$\frac{Y - Y_1}{t - t_1} = - \frac{c_{s1}}{L_p} \quad (\text{II.7-7})$$

Zaznaczmy tu, że ciepło parowania L_p jest odniesione do stanu powietrza odlotowego, a ciepło wilgotne do stanu powietrza wlotowego. Na rys. II.7-1 przedstawiono krzywą adiabatycznego nawilżania. Nachylenie jej w dowolnym punkcie (Y, t) jest określone pochodną dY/dt . W przypadku gdy iloraz c_s/L_p można uznać za stały w rozpatrywanym zakresie zmian stanu powietrza, krzywa adiabatycznego nawilżania będzie prostą. W momencie osiągnięcia ustalonego stanu transportu masy i ciepła między fazą gazową i ciekłą, ciepło dostarczane z gazu na odparowanie bilansuje się z ciepłem pobranym z cieczy. W takich warunkach temperatura powierzchni wilgotnej jest stała. Nazywamy ją temperaturą termometru wilgotnego T_w . Jeżeli początkowa temperatura powierzchni wilgotnej będzie niższa od temperatury termometru wilgotnego, to w trakcie procesu wzrośnie do jej wartości. W tych warunkach temperaturę strumienia gazu nazywamy temperaturą termometru suchego.

Równania lokalnego transportu masy i ciepła dane są równaniami

$$dm = G dY = k_g(Y_w - Y) dF \quad (\text{II.7-8})$$

$$dq = Gc_s dt = \alpha (t_1 - T_w) dF \quad (\text{II.7-9})$$

gdzie, oprócz znanych symboli: k_g — współczynnik wnikania masy, α — współczynnik wnikania ciepła, F — powierzchnia transportu, G — strumień masy powietrza suchego (nośnika).

Uwzględniając bilans ciepła w danym przekroju mówiący o tym, że strumień ciepła pobrany z gazu jest zużywany na odparowanie cieczy i wzrost temperatury pary do temperatury gazu tzn.

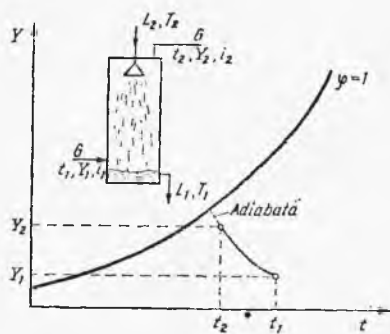
$$Gc_s dt = GL'_p dY \quad (\text{II.7-10})$$

gdzie L'_p — ciepło potrzebne na odparowanie cieczy w temperaturze T_w i ogrzanie pary do temperatury t , otrzymamy

$$\frac{Y_w - Y}{T_w - t} = -\frac{\alpha}{k_g L'_p} = -j \quad (\text{II.7-11})$$

Równanie (II.7-11) definiuje jednocześnie temperaturę termometru wilgotnego. W układzie współrzędnych $Y-t$ jest to linia prosta o nachyleniu $-j$. W ogólnym przypadku temperatura termometru wilgotnego T_w różni się od temperatury stanu nasycenia t_s . W przypadku układu powietrze-woda $t_s > T_w$; w praktycznych zastosowaniach dla tego układu przyjmuje się $t_s = T_w$.

Nawilżanie powietrza w wyniku kontaktu fazy gazowej i ciekłej zależy od początkowej temperatury cieczy i gazu oraz od sposobu prowadzenia procesu. Podobnie jak przy absorpcji można stosować współ- lub przeciwpądowy przepływ gazu i cieczy oraz wprowadzać fazy o różnym stanie rozproszenia.



Rys. II.7-2.
Adiabatyczne nawilżanie gazu

W procesie nawilżania, ze względu na to, że główne opory przenikania masy są po stronie fazy gazowej, najczęściej stosuje się natrysk. Gaz w stanie nasycenia parą można otrzymać różnymi metodami, z których jedną jest nawilżanie adiabatyczne. Rozważmy bliżej ten przypadek. Na rys. II.7-2 przedstawiono przeciwpądowy adiabatyczny nawilżacz gazu. Ciecz podawana do kolumny może być podawana w dowolnej temperaturze powyżej punktu rosy.

Za podstawę bilansu entalpowego nawilżacza przyjmijmy temperaturę t_0 . Bilans cieplny aparatu przedstawi się następująco

$$Gi_1 + L_2 c_L (T_2 - t_0) = Gi_2 + L_1 c_L (T_1 - t_0) \quad (\text{II.7-12})$$

a bilans wilgoci

$$L_2 = L_1 + G (Y_2 - Y_1) \quad (\text{II.7-13})$$

gdzie oprócz znanych symboli c_L oznacza ciepło właściwe cieczy.

Jest to najogólniejszy przypadek nawilżania adiabatycznego. Każdy inny da się wyprowadzić z układu równań (II.7-12) i (II.7-13). W warunkach przemysłowych rzadko można stosować adiabatyczny sposób nawilżania gazów, głównie ze względu na straty ciepłne. Nawilżacz będzie nieadiabatyczny gdy ciecz, gaz lub obydwa czynniki wymieniają ciepło z otoczeniem. Oznaczając przez q strumień ciepła wymienianego z otoczeniem, bilans cieplny nawilżacza wg schematu II.7-2 przedstawi się następująco

$$Gi_1 + L_2 c_L (T_2 - t_0) = Gi_2 + L_1 c_L (T_1 - t_0) \pm q \quad (\text{II.7-14})$$

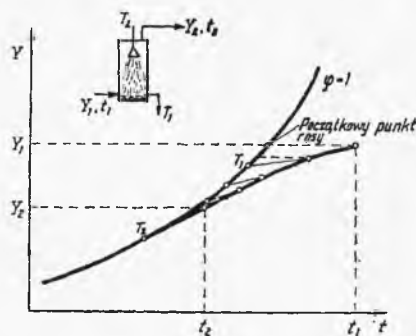
Znak przed q będzie zależał od tego czy ciepło q jest doprowadzane czy odprowadzane z układu.

d. Suszenie gazu

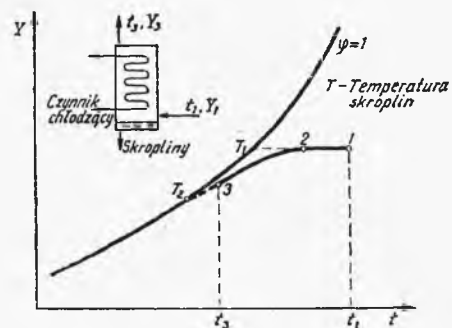
Wilgoć zawarta w gazie może być usunięta z niego wskutek bezpośredniego kontaktu z zimną cieczą. Podstawowym warunkiem realizacji procesu jest to, aby wprowadzana do układu ciecz miała temperaturę niższą od początkowego punktu rosy suszonego gazu. Wskutek kondensacji części wilgoci gaz jest jednocześnie ochładzany, temperatura cieczy natomiast podwyższa się. Ilość wprowadzanej do układu cieczy powinna być wystarczająco duża lub jej temperatura wystarczająco niska, aby końcowa temperatura cieczy była niższa od punktu rosy gazu. Droga stanów powietrza (Y, t) będzie się znajdować poniżej linii stanów chłodzonego i suszonego gazu (linie przerywane pokazane dla przykładu dla dwóch punktów na rys. II.7-3).

Podobnie jak w przypadku nawilżania bilans cieplny będzie miał postać

$$G(i_1 - i_2) = L_2 c_L (T_1 - T_2) + G (Y_1 - Y_2) c_L (T_1 - t_0) \quad (\text{II.7-15})$$



Rys. II.7-3. Bezprzeponowe suszenie gazu



Rys. II.7-4. Przeponowe suszenie gazu

Usunięcie wilgoci z gazu może nastąpić wskutek jego wykroplenia na powierzchni zewnętrznego wymiennika ciepła. Ciepło jest odbierane od wilgotnego gazu w sposób przeponowy. Do węzownicy wymiennika doprowadza się czynnik chłodzący o temperaturze znacznie niższej od temperatury punktu rosy.

W ogólnym przypadku w obszarze wymiennika można wyróżnić dwa okresy (rys. II.7-4): schładzania gazu bez zmiany jego wilgotności (odcinek 1-2) i schładzanie z jednoczesnym wykraplaniem części pary (odcinek 2-3).

Procesy nawilżania i suszenia gazu są stosowane do otrzymywania gazu o określonych parametrach (temperatura i wilgotność). Jest to ważne szczególnie przy klimatyzacji powietrza. Sposób obliczania aparatów jest zbliżony do opisanego w przypadku absorpcji i desorpcji gazów. Bilanse prowadzi się w układzie współrzędnych entalpia-temperatura. W tym też układzie prowadzi się analizę graficzną procesu (linie stanów równowagowych i operacyjnych).

Przykład takiego rozwiązania pokażemy niżej przy omawianiu procesu bezprzeponowego chłodzenia wody powietrzem.

c. Psychrometria

Jedną z podstawowych wielkości, których znajomość jest niezbędna przy analizie procesów suszarniczych jest wilgotność powietrza. Wartość jej często informuje o prawidłowości prowadzonego procesu klimatyzacji powietrza czy pracy suszarki. Stosuje się trzy zasadnicze metody pomiaru wilgotności:

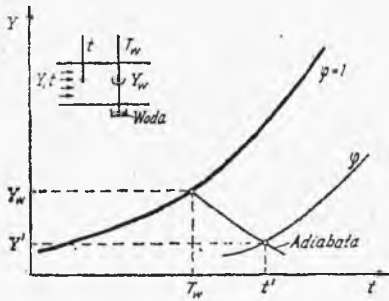
a) grawimetryczna, polegająca na adsorpcji wilgoci na adsorbencie i wagowym pomiarze zaadsorbowanej wody;

b) metoda punktu rosy, gdzie powietrze schładza się do stanu, w którym pojawiają się krople kondensatu; na podstawie znajomości temperatury punktu rosy i krzywej równowagi $Y-t$ określa się wilgotność powietrza;

c) metoda psychrometryczna, najczęściej stosowana, którą teraz omówimy szerzej.

W izolowanym termicznie przewodzie umieszcza się dwa termometry. Jeden z nich jest obłożony zwilżanym materiałem porowatym. Przez układ przepływa powietrze, którego wilgotność chcemy mierzyć. Termometry są ustawiane w stosunku do przepływu gazu tak, że wilgotny znajduje się za termometrem suchym. Warstewka cieczy przylegająca do powierzchni termometru odparowuje do nienasyconego względem pary wodnej powietrza. Jeżeli w sposób stały będziemy dostarczać wilgoć do wody otaczającej termometr, a przepływ powietrza przez układ będzie stały, ustali się stan równowagi dynamicznej. Będzie on wskazywał na to, że ilość ciepła przeniesiona z otoczenia do termometru wilgotnego jest równa ciepłu potrzebnemu na odparowanie cieczy w stałej temperaturze. Temperatura wskazywana przez termometr wilgotny odpowiada temperaturze termometru wilgotnego zdefiniowanego równaniem (II.7-11), a temperatura wskazywana przez termometr suchy odpowiada temperaturze t w tymże równaniu.

Na podstawie znajomości temperatur T_w i t oraz współczynnika j , w oparciu o krzywą stanów powietrza nasyconego umożliwiającą znalezienie stanów Y_w , z równania (II.7-11) można obliczyć wilgotność powietrza Y . Dla zadanej wartości Y' i temperatury t' możemy odczytać wilgotność względną powietrza φ .



Rys. II.7-5.
Zasada pomiaru psychrometrycznego

Całość operacji można prowadzić na wykresie $Y-t$ (rys. II.7-5). W praktyce jednak temperatura rzeczywista mierzona termometrem wilgotnym jest wyższa od temperatury termometru wilgotnego definiowanej równaniem (II.7-11), wskutek efektu cieplnego promieniowania między ściankami obudowy aparatu i otoczką termometru wilgotnego. Równanie (II.7-11) będzie miało postać

$$\frac{Y_w - Y}{T_w - t} = - \frac{\alpha + \alpha_r}{k_g L'_p} = - \frac{\alpha + \alpha_r}{|\alpha|} \frac{|\alpha|}{k_g L'_p} = - \xi j \quad (\text{II.7-16})$$

gdzie α_r — współczynnik przenoszenia ciepła przez promieniowanie.

Na wartość współczynnika ξ wpływać będzie głównie prędkość przepływu gazu decydująca o wartości α . Wartość α_r nie zależy od tego czynnika.

Dla uniknięcia dodatkowych efektów cieplnych zaleca się podawanie wody zwilżającej termometr w temperaturze bliskiej temperaturze termometru wilgotnego.

Urządzenia psychrometryczne są zaopatrzone w wykresy psychrometryczne, na których w układzie współrzędnych $Y-t$ są wykreślone linie wilgotności względnych φ oraz adiabaty.

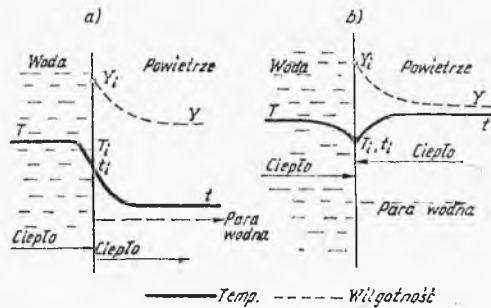
f. Chłodzenie wody

W praktyce spotykamy wiele przypadków, w których gorąca woda wychodząca ze skraplaczy, wymienników ciepła i innych aparatów musi być schłodzona. Woda o niższej temperaturze jest ponownie używana w wymiennikach (obiegi zamknięte) lub odprowadzana na zewnątrz układu w temperaturze bezpiecznej dla środowiska. Chłodzenie wody odbywa się w aparatach podobnych do tych, gdzie nawilża się lub suszy w sposób bezprzeponowy powietrze. W przypadku wież chłodniczych rozwiniecie powierzchni wymiany masy i ciepła odbywa się np. przez sekcyjne rozpylenie wody i zastosowanie kształtek (wypełnień) dla odpowiedniej cyrkulacji i zaburzeń ruchu powietrza. Powietrze przepływa przez wieżę chłodniczą wskutek ciągu naturalnego lub w sposób wymuszony przez nadmuch wentylatorem.

Przy adiabatycznym nawilżaniu powietrza, kiedy woda ma temperaturę adiabatycznego nasycenia T_w , w fazie ciekłej nie mamy żadnego gradientu temperatury i nie ma transportu ciepła zarówno do, jak i od fazy ciekłej. W procesie suszenia i omawianym teraz chłodzeniu wody, gdzie woda zmienia swoją temperaturę, ciepło przepływa do lub od wody i wytwarza się gradient temperatury.

W warstwie granicznej fazy ciekłej wytwarza się opór dla przepływu ciepła; nie występuje tu opór dla transportu masy.

Rozkład temperatur i wilgotności w fazie ciekłej i gazowej przedstawiono na rys. II.7-6. Charakter takiego rozkładu, w przypadku przeciwnieprądowego przepływu w wieży chłodniczej, zależy od tego czy temperatura wody jest wyższa od temperatury powietrza (temperatura termometru suchego), czy jest w zakresie między temperaturą termometru suchego i termometru wilgotnego. W pierwszym przypadku, jak to ma miejsce w górnej części wieży, rozkład temperatur poka-



Rys. II.7-6.
Rozkład temperatur i wilgotności: a) dla górnej i b) dolnej części wieży chłodniczej

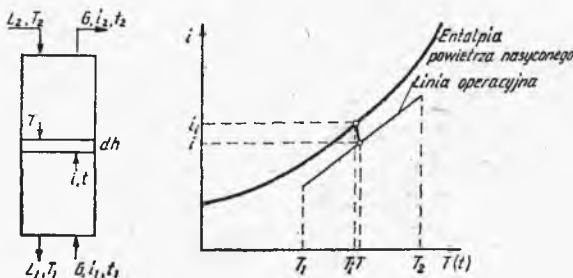
zono na rys. II.7-6a. Przepływ ciepła i masy zgodnie z gradientami odbywa się w tym samym kierunku. Woda jest schładzana przez odparowanie wilgoci (ciepło parowania) i odprowadzenie ciepła wywołanego gradientem temperatury. W dolnej części wieży chłodniczej, gdzie temperatura wody jest wyższa od temperatury termometru wilgotnego powietrza, ale może być niższa od temperatury termometru suchego, rozkład stężeń i temperatur jest pokazany na rys. II.7-6b. W tym przypadku woda w dalszym ciągu jest chłodzona.

Gradient temperatury w warstwie wodnej jest skierowany do powierzchni granicznej. Ponieważ jednak powietrze jest nawilżane adiabatycznie, musi istnieć przepływ ciepła z głębi fazy gazowej do powierzchni rozdziału faz. Wskutek przepływu ciepła z głębi obu faz do powierzchni międzyfazowej następuje odparowanie wody, która dyfunduje w głąb fazy gazowej.

Podamy teraz sposób obliczania wysokości wież chłodniczych. Rozpatrzmy różniczkowy odcinek przeciwnieprądowej wieży chłodniczej, którego wysokość wynosi dh (rys. II.7-7). Bilans przenikania ciepła ma postać

$$G_c dt = (\alpha a) (t_1 - t) F dh \quad (\text{II.7-17})$$

gdzie a — powierzchnia właściwa kontaktu faz.



Rys. II.7-7. Obliczanie wysokości wieży chłodniczej

Różniczkowy bilans transportu wilgoci od powierzchni rozdziału faz do fazy gazowej ma postać

$$G dY = (k_g a) (Y_1 - Y) F dh \quad (\text{II.7-18})$$

Z analogii przenikania masy i ciepła, współczynniki przenikania masy i ciepła związane są równaniami

$$\frac{\alpha}{k_g} = c \left(\frac{Sc}{Pr} \right)^{2/3} \quad (\text{II.7-19})$$

Ponieważ dla układu powietrze-woda iloraz liczby Schmidta i Prandtla jest bliski jedności, a ciepło właściwe c ma wartość zbliżoną do wartości ciepła wilgotnego c_s mamy

$$\alpha = k_g c_s \quad (\text{II.7-20})$$

Mnożąc równanie (II.7-18) przez ciepło parowania L_p i uwzględniając w równaniu (II.7-17) zależność (II.7-10), po dodaniu równań (II.7-17) i (II.7-18) stronami i założeniu stałości ciepła wilgotnego c_s otrzymamy

$$G di = (k_g a) (i_1 - i) F dh \quad (\text{II.7-21})$$

Całkując równanie (II.7-21) w granicach określonych wartościami entalpii gazu, otrzymamy wyrażenie na wysokość wieży chłodniczej

$$h = \frac{G}{(k_g a) F} \int_1^2 \frac{di}{i_1 - i} \quad (\text{II.7-22})$$

Całkę wyrażenia (II.7-22) obliczamy graficznie, podobnie jak w omówionych wcześniej procesach stopniowych (absorpcja, rektyfikacja). Ponieważ zmienną niezależną jest tu entalpia, należy sporządzić wykres w układzie entalpia powietrza-temperatura. Linię równowagi wyznacza linia entalpii nasyconego powietrza, a linię operacyjną wyznacza się z bilansu entalpii odcinka wieży chłodniczej. Zakładając, że natężenie przepływu chłodzonej wody jest duże w porównaniu z ilością wody odparowanej mamy

$$Lc_w(T - T_1) = G(i - i_1) \quad (\text{II.7-23})$$

W układzie współrzędnych entalpia-temperatura jest to prosta o nachyleniu Lc_w/G . Dalszy sposób postępowania przy obliczaniu całki jest analogiczny jak np. przy obliczaniu kolumn absorpcyjnych.

g. Informacje o literaturze uzupełniającej

Literatura dotycząca suszenia i nawilżania gazów traktowanego jako odrębny problem jest uboga. Proces opisywany jest łącznie z procesem suszenia i literatura podana na końcu rozdziału 8 dotyczy również problemów tego rozdziału. Osobna, obszerna praca dotycząca nawilżania i suszenia gazów została opublikowana przez National Bureau of Standards „Humidity and moisture”, red. A. Wildex, New York, Reinhold 1965. W poszczególnych tomach podano: 1. Zasady pomiaru wilgotności gazu, 2. Zastosowanie, 3. Podstawy metod, 4. Wilgotność ciał stałych i cieczy.

8. Suszenie ciał stałych

a. Uwagi ogólne

Suszenie jest to usuwanie wilgoci z fazy stałej przez odparowanie. Stanowi ono zwykle końcowy etap szerzej rozumianego procesu usuwania wilgoci. W przypadku zawieszin fazy stałej w cieczy i układów dwufazowych, w których zawartość wilgoci jest duża, wstępny etap odwadniania ma charakter mechaniczny, np. filtracja, prasowanie, wirowanie itp. Wilgoć opuszcza fazę stałą bez zmiany stanu skupienia. Podczas suszenia woda przechodzi do otoczenia (gazu inertywnego) poprzez etap zmiany fazy ciecz-para. Aby to osiągnąć, zwykle do układu jest dostarczane ciepło. Wybór metody suszenia zależy od własności mechanicznych i fizykochemicznych fazy stałej oraz sposobu wiązania wilgoci z materiałem suszonym.

Wilgotne ciała nieporowate, gruboziarniste i nie ulegające pęcznieniu zatrzymują wilgoć na powierzchni w postaci cienkiej warstwy wody, która bezpośrednio kontaktuje z gazem inertywnym. Jest to tzw. wilgoć powierzchniowa. Ciała porowate zawierają wilgoć w porach i kanalikach swej struktury. Ciecz jest transportowana z wnętrza obszaru wilgotnego do powierzchni kontaktu z gazem siłami kapilarnymi. Jeżeli rozmiary porów są na tyle duże, że zmiany ciśnienia cząstkowego pary wodnej nad powierzchnią cieczy, spowodowane krzywizną menisku są niewielkie, materiał uważa się za niehigroskopijny. W przypadku małych porów, ciśnienie cząstkowe pary wodnej nad wodą w kapilarach jest znacznie niższe niż nad płaską powierzchnią cieczy i zmniejsza się w miarę suszenia i przesuwania się lustra wody w obszar o mniejszej średnicy porów. Takie materiały nazywa się higroskopijnymi. Ogólnie wilgoć zawartą w porach materiału nazywamy wilgocią kapilarną.

Szczególony rodzaj wilgoci stanowi woda krystalizacyjna. Jest ona związana z solą w strukturę krystaliczną, stanowiąc jej istotny element.

Materiały pęczniejące przy kontakcie z wodą zawierają tzw. wilgoć komórkową powodującą wzrost objętości materiału. Wilgoć ta również stanowi element struktury materiału. Powierzchnie oddzielające wilgoć komórkową od gazu inertywnego są jednak przepuszczalne dla wody i pary wodnej.

Często wilgoć typu powierzchniowego i kapilarnego, ze względu na możliwość bezpośredniego kontaktu z gazem, nazywamy nie ograniczoną (nie zamkniętą) fazą ciekłą, a wilgoć komórkową ograniczoną (zamkniętą) fazą ciekłą.

b. Równowaga suszarnicza

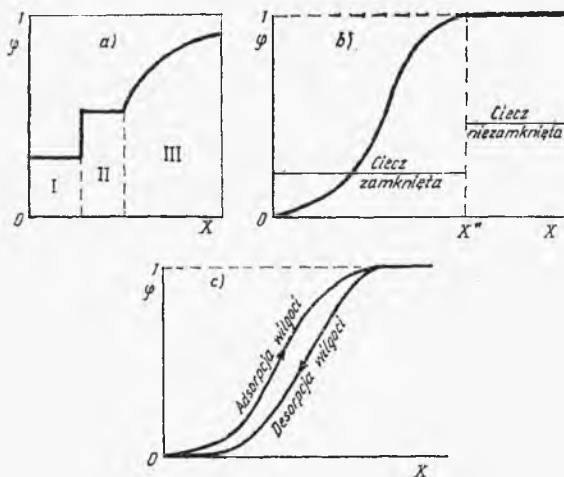
Równowaga suszarnicza określa zależność między wilgocią zawartą w materiale suszonym i wilgocią zawartą w gazie znajdującym się w bezpośrednim sąsiedztwie ciała stałego. Ciało stałe jest tylko nośnikiem wilgoci, ale jego struktura, rozwinięcie powierzchni określa ile jest wilgoci w przestrzeni fazy stałej i jak ta wilgoć jest rozłożona. Gaz inertywny jest tylko „odbieralnikiem” wilgoci opuszczającej fazę stałą w postaci pary.

Własności fazy stałej i gazu inertywnego mają istotny wpływ na zjawiska transportu ciepła i masy podczas suszenia. Ilość wilgoci zawartej w fazie stałej

w stanie równowagi zależy od temperatury i wilgotności gazu, do którego przechodzi para wodna. Te dwa parametry określają więc wilgotność równowagową suszonego materiału.

W dalszej części tego rozdziału przez φ będziemy oznaczać wilgotność względną powietrza, Y — wilgotność powietrza liczoną w kg wilgoci na kg suchego powietrza, a przez X wilgotność materiału suszonego określaną w ilościach kg wilgoci na kg suchej masy. Charakter równowagi suszarniczej będzie zależał od sposobu wiązania wilgoci z fazą stałą.

W przypadku wilgoci powierzchniowej i tworzenia hydratów równowaga ma przebieg przedstawiony na rys. II.8-1a. Przy małych wilgotnościach otaczającego powietrza φ_1 i φ_2 tworzą się np. trwałe hydraty I i II charakteryzujące się liczbą związanych cząsteczek wody z cząsteczką soli krystalicznej. Przy wil-



Rys. II.8-1.

Przypadki równowag suszarniczych: a) układ z tworzeniem hydratów, b) układ z materiałami pęczniejącymi, c) układ z tworzeniem pętli histerezy

gotnościach powietrza większych od φ_2 część soli rozpuszcza się, tworząc roztwór nienasycony soli w wodzie. Tak więc obszary I i II będą odpowiadać układowi trójfazowemu: obszar I to hydraty i para, obszar II stanowi układ hydrat, roztwór nasycony, para. Obszar III odpowiada układowi dwufazowemu roztwór nienasycony, para.

Na rysunku II.8-1b przedstawiono typowy przykład krzywej równowagi suszarniczej dla materiałów pęczniejących i zawierających wilgoć komórkową, jak i materiałów porowatych, zwłaszcza higroskopijnych.

Wilgoć w tego typu materiałach jest utrzymywana siłami kapilarnymi. Ciśnienie pary wodnej nad cieczą w kapilarach jest niższe niż nad lustrem płaskiej warstewki w tej samej temperaturze. Obniżenie ciśnienia będzie zależało od stopnia spęcznienia materiału i rozmiarów kapilar ciała porowatego.

Jak widać z rys. II.8-1b, ciśnienie pary rośnie ze wzrostem wilgotności (spęcznienia) materiału stałego, a krzywa przybiera kształt litery „S”. W procesie suszenia ciecz wchłonięta przez ciało stałe lub zaadsorbowana w jego strukturze porowatej stanowi ciecz zamkniętą. Natomiast ciecz nie zamknięta stanowi zewnętrzną warstewkę cieczy na materiale suszonym. Ciśnienie pary nad cieczą nie zamkniętą jest takie samo jak nad czystą cieczą. Obecność ciała stałego nie

wpływa na równowagę. Wilgotność materiału stałego, przy której następuje przejście z obszaru wilgoci zamkniętej oznaczmy przez X^* . Należy zaznaczyć, że w przypadku ostatniego typu równowag suszarniczych ilość wilgoci zawartej w fazie stałej będzie zależała od sposobu przygotowania materiału, co wpływa na strukturę powierzchniową materiału a więc i na równowagę. Podobny efekt mamy w przypadku innej drogi przejścia wilgoci (adsorpcja-desorpcja). Związane to będzie z mechanizmem zapełniania porów przy kontakcie z wilgocią. Tworzy się wtedy charakterystyczna pętla histerezy (rys. II.8-1c).

c. Mechanizm procesu suszenia

Usuwanie wilgoci z fazy stałej wymaga dostarczenia do obiektu energii cieplnej. W zależności od sposobu dostarczenia energii suszenie dzielimy na:

a) suszenie konwekcyjne, w którym energia cieplna jest transportowana do materiału suszonego za pośrednictwem czynnika grzejącego (powietrze, para przegrzana, spaliny) przepływającego nad powierzchnią ciała stałego lub przez jego warstwę;

b) suszenie kontaktowe, gdzie materiał suszony przylega do powierzchni grzejącej i pobiera od niej ciepło przez przewodzenie;

c) suszenie radiacyjne, kiedy materiał otrzymuje energię cieplną przez promieniowanie z promienników umieszczonych nad materiałem suszonym;

d) suszenie w zewnętrznym polu energetycznym (elektrycznym, dźwiękowym), kiedy to energia cieplna jest wyzwalana w materiale suszonym wskutek oddziaływania z polem zewnętrznym;

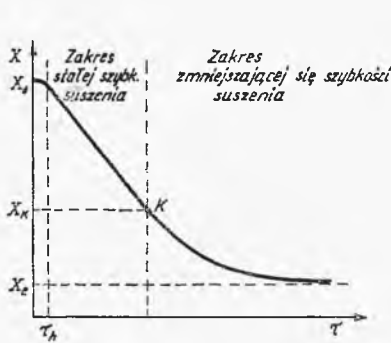
e) grupa specjalnych metod suszenia obejmująca suszenie próżniowe, ekstrakcyjne, suszenie sublimacyjne (liofilizacja).

Najbardziej rozpowszechnione jest suszenie konwekcyjne i dlatego właśnie szerzej omówimy ten rodzaj procesu. W dalszej części podamy cechy charakterystyczne innych rodzajów suszenia. Rozpatrzmy mechanizm procesu suszenia konwekcyjnego materiałów wilgotnych w warunkach ustalonych na przykładzie suszenia powietrzem. Ciepło niezbędne na odparowanie wilgoci jest pobierane z otaczającego materiał gorącego powietrza, które będzie równocześnie nośnikiem wilgoci.

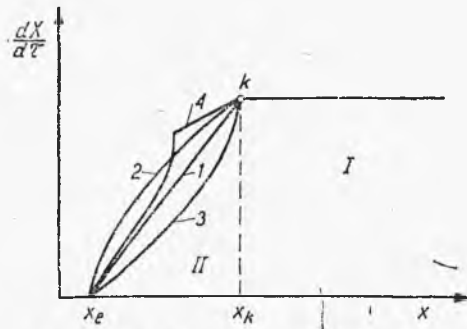
Własności procesu suszenia najwygodniej opisuje się na podstawie wykresu suszarniczego, podającego zależność między wilgotnością materiału X i czasem suszenia τ (rys. II.8-2). Widać z niego, że w początkowym, bardzo krótkim czasie zależność $X(\tau)$ ma charakter krzywoliniowy, następuje tu okres nagrzewania materiału, później przez stosunkowo długi okres zależność ta jest prostopadkowa. Dla cienkich warstw materiału suszonego okres wstępny praktycznie nie występuje i zależność $X(\tau)$ poczynając od $\tau = 0$ ma charakter prostopadkowy.

Liniowy spadek wilgotności w czasie zachodzi do tzw. pierwszego krytycznego momentu suszenia, po czym przechodzi w krzywą, która w sposób asymptotyczny przybliża się do wilgotności równowagowej X_k . Wilgotność odpowiadająca pierwszemu punktowi krytycznemu nazywa się wilgotnością krytyczną X_k .

W procesie suszenia wyróżnić zatem można dwa okresy: pierwszy o stałej szybkości suszenia $dX/d\tau$ i drugi, w którym szybkość suszenia zmniejsza się.



Rys. II.8-2. Krzywa suszarnicza



Rys. II.8-3. Krzywe szybkości suszenia

Zwykle krótki wstępny okres nagrzewania zaliczamy do pierwszego okresu suszenia.

Jeśli na podstawie krzywej suszarniczej sporządzimy wykres zależności szybkości suszenia — $dX/d\tau$ od wilgotności X to okaże się, że w zależności od własności materiału suszonego, przebieg krzywej w obszarze drugiego okresu jest różny. Dla materiałów takich jak papier, tektura szybkość suszenia w drugim okresie zmienia się z wilgotnością w sposób liniowy typ (1), rys. II.8-3. Inny typ krzywej suszenia (2) odnosi się do materiałów takich jak tkaniny, skóry, a krzywa typu (3) do materiałów ceramicznych. Czasami dla bardziej złożonych struktur krzywa suszenia w drugim okresie może być kombinacją krzywych trzech podstawowych typów, dając np. typ (4). W ciałach zawierających wilgoć komórkową, ciecz jest związana z materiałem fazy stałej siłami adsorpcji i osmotycznymi. Transport wilgoci w trakcie suszenia może być nazwany transportem przez dyfuzję wewnętrzną. W ustalonych warunkach, ciśnienie cząstkowe pary w otaczającym materiał powietrzu p_n jest stałe i szybkość suszenia jest określana przez ciśnienie pary przy powierzchni materiału suszonego, które w ogólnym przypadku zależy od wilgotności i temperatury powierzchni materiału suszonego.

W obszarze stałej szybkości suszenia temperatura materiału jest stała i jest równa temperaturze termometru wilgotnego. Ponieważ materiał suszony jest całkowicie pokryty warstewką cieczy, ciśnienie pary wodnej nad materiałem jest równe ciśnieniu pary nasyconej, czemu odpowiada wilgotność względna powietrza Y_w . Siłą napędową odparowania wilgoci jest różnica wilgotności powietrza $Y_w - Y$. Szybkość suszenia w I-szym okresie można wyznaczyć z zależności

$$-\frac{dX}{d\tau} = k_g(Y_w - Y) F = \text{const} = \beta \quad (\text{II.8-1})$$

gdzie k_g jest współczynnikiem wnikania masy od powierzchni wody do powietrza, a F powierzchnią suszenia. Równanie to można scałkować w granicach wilgotności materiału X_0 do X_k i wyznaczyć czas trwania I-go okresu

$$\tau_1 = \frac{X_0 - X_k}{k_g(Y_w - Y) F} \quad (\text{II.8-2})$$

Ze wzoru (II.8-2) można ocenić wpływ parametrów procesowych na τ_1 .

Wpływ rozwinięcia powierzchni kontaktu suszonego materiału z powietrzem jest tu oczywisty. Współczynnik k_g jest w przybliżeniu równy szybkości paro-

wania, gdy $(Y_w - Y) = 1$ i zależy głównie od warunków hydrodynamicznych procesu. Grubość granicznej warstewki dla wnikania masy, która określa współczynnik k_g zależy od prędkości liniowej gazu nad powierzchnią suszonego ciała wg zależności: $k_g \approx U^0.8$. Siłę napędową procesu $Y_w - Y$ można powiększyć, obniżając wilgotność bezwzględną powietrza suszonego Y (przy zachowaniu stałej temperatury) lub przy zachowaniu stałej wilgotności powietrza Y podwyższyć jego temperaturę. Charakter tych zmian pokazano w rozdziale II.7 Kiedy tylko wilgotność suszonego materiału zmniejszy się do wartości X_k , następuje spadek szybkości suszenia. Ciśnienie pary nad materiałem będzie zależało od wilgotności i temperatury powierzchni i będzie zmniejszać się w miarę postępowania suszenia.

W ciałach o porowatości kapilarnej, ciecz zawarta w porach (ciecz zamknięta) jest niemobilna wskutek efektów kapilarno-powierzchniowych i lepkości. Suszenie następuje wówczas wskutek odparowania wilgoci w porach i dyfuzji cząsteczkowej utworzonej pary. Zjawiska te decydują o szybkości suszenia w drugim okresie. Szybkość suszenia II okresu można opisać ogólnie, dla różnego rodzaju ciał suszonych, równaniem

$$-\frac{dX}{d\tau} = KX^n \quad (\text{II.8-3})$$

gdzie: K - współczynnik suszarniczy, n - liczba rzeczywista. Współczynnik K zależy od parametrów procesu: hydrodynamiki opływu ciała, temperatury, budowy suszonego materiału.

Rozpatrzmy przypadek szczególny równania (II.8-3), w którym szybkość suszenia zmienia się liniowo z wilgotnością X

$$-\frac{dX}{d\tau} = K(X - X_e) \quad (\text{II.8-4})$$

Znając K można scałkować równanie (II.8-4) i obliczyć czas trwania drugiego okresu suszenia w zakresie wilgotności od $X \leq X_e$ do dowolnej wilgotności $X' < X_e$.

$$\tau_2 = \frac{1}{K} \ln \frac{X - X_e}{X' - X_e} \quad (\text{II.8-5})$$

Współczynnik suszarniczy K przyjmuje szczególną wartość, gdy o szybkości suszenia decyduje dyfuzja wilgoci w materiale suszonym. Wyznacza się go na podstawie równania dyfuzji dla wybranych parametrów geometrycznych suszonej kształtki. Wykorzystując warunek początkowy mówiący o pierwotnym rozkładzie wilgoci w materiale oraz fakt, że szybkość suszenia na początku drugiego okresu jest równa szybkości suszenia β w pierwszym okresie, można znaleźć zależność na współczynnik K . W przypadku płaskiej płyty o grubości $2L$ suszonej obustronnie K ma postać

$$\frac{1}{K} = L \left(\frac{L}{3D} + \varrho \frac{X - X_e}{\beta} \right) \quad (\text{II.8-6})$$

gdzie oprócz znanych symboli ϱ oznacza gęstość materiału, D - współczynnik dyfuzji wilgoci.

Biorąc pod uwagę (II.8-6), można wyróżnić dwa skrajne przypadki:

a) Jeżeli dyfuzja wilgoci jest łatwa (duża wartość D), wtedy od szybkości suszenia (poprzez ocenę wartości K) zależy drugi składnik wyrażenia (II.8-6). Tak więc o szybkości suszenia w drugim okresie będzie decydować m.in. szybkość suszenia pierwszego okresu, czyli te same wielkości, które powodowały wzrost szybkości suszenia w drugim okresie.

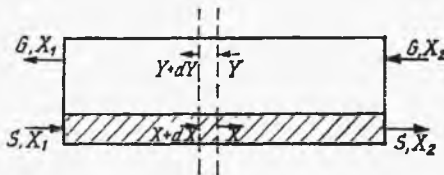
b) Jeżeli dyfuzja wilgoci jest powolna (mała wartość D), stała suszarnicza K jest określona przez wyrażenia $3D/L^2$. Wzrost szybkości suszenia będzie następował w wyniku wzrostu D , a więc podwyższenia temperatury.

d. Obliczanie suszarek konwekcyjnych

W warunkach rzeczywistych gaz przepływający nad materiałem suszonym pobiera wilgoć i w dalszej części aparatu ma już inne własności; zmienia się więc kinetyka procesu.

Najczęściej suszenie przeprowadza się w aparatach przepływowych, gdzie zarówno materiał suszony, jak i gaz poruszają się względem siebie we współprądzie lub w przeciwaprądzie. Częściej stosuje się przeciwaprąd, ze względu na możliwość wysuszenia, lepszego wykorzystania ciepła, lepszego nawilżania gazu. We współprądzie unikamy przypadku, gdy materiał wysuszony, na końcu aparatu styka się z suchym gorącym powietrzem, co może powodować pękanie czy inne formy niszczenia materiału.

Długość suszarki oblicza się poprzez obliczenie czasu trwania procesu suszenia. Dzielimy wtedy obszar suszarki na części, w których suszenie odpowiada pierwszemu i drugiemu okresowi. Sposób postępowania jest analogiczny do stosowanego w przypadku innych procesów ciągłych (rys. II.8-4).



Rys. II.8-4.
Schemat suszarki ciągłej

Szybkość I okresu suszenia podaje zależność

$$-\frac{dX}{d\tau} = k_s F(Y_w - Y)$$

Bilans masy na różniczkowym elemencie suszarki ma postać

$$G dY = S dX \quad (\text{II.8-7})$$

gdzie G — natężenie przepływu suchego powietrza, S — natężenie przepływu suchej fazy stałej.

Uwzględniając w (II.8-7) zależność na szybkość suszenia w I-ym okresie, otrzymamy

$$G dY = -S k_s F(Y_w - Y) d\tau \quad (\text{II.8-8})$$

Całkując to równanie w zakresie zmian wilgotności powietrza od Y_1 do Y_2 otrzymamy czas trwania pierwszego okresu suszenia

$$\tau = -\frac{G}{Sk_g F} \int_{Y_1}^{Y_2} \frac{dY}{Y_w - Y} \quad (\text{II.8-9})$$

W przypadku suszenia izotermicznego i adiabatycznego całkę (II.8-9) można obliczyć w oparciu o wykres ($Y-t$).

Obliczanie czasu trwania drugiego okresu suszenia prowadzonego w zmiennych warunkach rozbijemy na dwa przypadki. Jeżeli o szybkości suszenia decyduje dyfuzja, równanie opisujące szybkość suszenia ma postać

$$\frac{dX_t}{X - X_c} = \frac{3D}{L^2} d\tau \quad (\text{II.8-10})$$

Uwzględniając bilans masowy wilgoci w dowolnym przekroju suszarki względem dowolnego punktu (końca) otrzymamy związek między zawartością wilgoci w gazie i w materiale suszonym

$$G(Y - Y_1) = S(X - X_1) \quad (\text{II.8-11})$$

Z krzywej równowagi suszarniczej można określić wilgotność równowagową X_c w miejscach bilansowania. Mając te informacje, możemy scałkować równanie (II.8-10) i obliczyć czas trwania drugiego okresu. Jeżeli teraz o szybkości suszenia decyduje szybkość parowania równanie szybkości będzie miało postać

$$-\frac{dX}{d\tau} = k_g F \frac{(Y_w - Y)(X - X_c)}{(X^* - X_c)} \quad (\text{II.8-12})$$

Oznaczmy przez Y_0 i X_0 wilgotność obu faz w miejscu wlotu do suszarki w warunkach odpowiadających drugiemu okresowi suszenia. Równanie linii operacyjnej ma wtedy postać

$$Y = Y_0 - \frac{S}{G}(X_0 - X) \quad (\text{II.8-13})$$

Podstawiając do równania (II.8-12) zależność (II.8-13) i wprowadzając oznaczenie $W = X - X_c$, otrzymamy następujące wyrażenie na czas trwania drugiego okresu

$$\tau = a \int_{W_2}^{W_0} \frac{dW}{(b - W)W} \quad (\text{II.8-14})$$

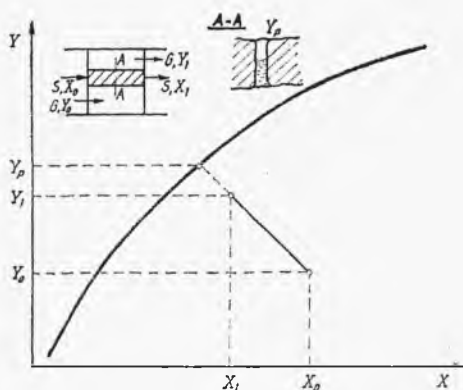
gdzie $a = \frac{(X^* - X_c)}{k_g FS}$, $b = \frac{G}{S}(Y_w - Y_0) + X_0 - X_c$.

Po scałkowaniu równania (II.8-14) otrzymamy

$$\tau = \frac{a}{b} \ln \frac{W_0(b - W_2)}{W_2(b - W_0)} \quad (\text{II.8-15})$$

Mając czasy suszenia oblicza się wymiary suszarki.

W przypadku aparatów stopniowych analizę procesu można prowadzić na wykresach w układzie $Y-X$, podobnie jak to miało miejsce w omówionych



Rys. II.8-5.
Stopień suszarki konwekcyjnej

wcześniej procesach stopniowych. Modyfikacji musi jednak ulec określenie krzywej równowagi.

Rozpatrzmy pojedynczy stopień suszarniczy (rys. II.8-5). Bilans wilgoci pojedynczego stopnia przedstawia się następująco

$$SX_0 + GY_0 = SX_1 + GY_1 \quad (\text{II.8-16})$$

Jeżeli przekształcimy to do postaci zależności zawartości wilgoci w gazie Y od zawartości wilgoci w fazie stałej X , otrzymamy

$$Y = -\frac{S}{G}(X - X_0) + Y_0 \quad (\text{II.8-17})$$

W układzie współrzędnych ($Y-X$) będzie to linia prosta o początku w punkcie (X_0, Y_0) o nachyleniu $-S/G$ i opisująca stany strumieni opuszczających stopień. Zgodnie z wcześniej wprowadzoną nomenklaturą będzie to linia operacyjna. Na skutek transportu wilgoci punkt określający stan powietrza w głównym strumieniu przemieszcza się do punktu odpowiadającego stanowi powietrza w warstewce gazu bezpośrednio przylegającej do materiału suszonego. Wilgotności w tej warstewce oznaczone przez Y_p będą stanami odpowiadającymi stanom równowagowym. Określimy je z równości sił napędowych odniesionych do stanu powietrza w głębi strumienia opuszczającego stopień

$$f = \frac{Y_{p1} - Y_1}{Y_{w1} - Y_1} \quad (\text{II.8-18})$$

gdzie f — względna szybkość suszenia, Y_{w1} — wilgotność odpowiadająca stanowi termometru wilgotnego dla danego stopnia.

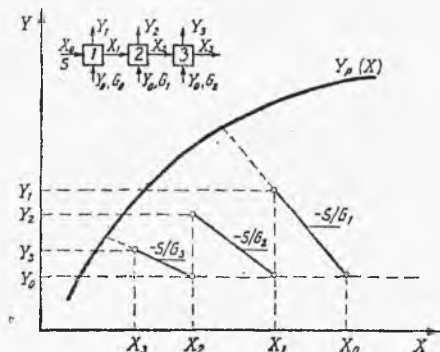
Współczynnik f uwzględnia położenie poziomu cieczy, tzw. lustro wilgoci względem powierzchni suszonego materiału. Kiedy lustro wilgoci pokrywa się z powierzchnią ciała suszonego, $f = 1$ i $Y_p = Y_w$. Dla danych warunków suszenia (rodzaju materiału i własności gazu suszącego) f określa się z zależności

$$f = \Phi(\xi, Bi)$$

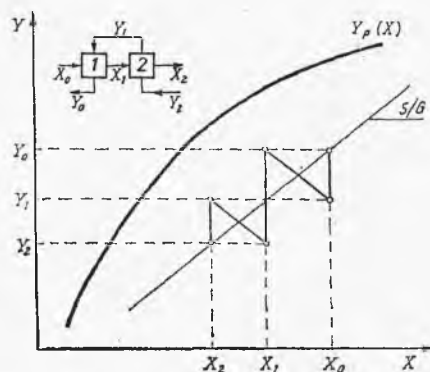
gdzie ξ — względne obniżenie lustro wilgoci poniżej poziomu ciała suszonego, Bi — liczba Biota dla transportu masy.

Na podstawie zależności (II.8-18) można określić krzywą $Y_p(X)$.

Pojedyncze stopnie suszarnicze można łączyć w ciągi różniące się między sobą kierunkiem przepływu strumieni gazu i fazy stałej. Najprostszym połączeniem pojedynczych stopni jest kaskada prosta z krzyżowym przepływem strumieni. Na rys. II.8-6 przedstawiono układ trójstopniowy. Każdy ze stopni zasilany jest powietrzem w tym samym stanie, a do następnego stopnia trafia materiał w stanie, w którym opuścił stopień poprzedni. Analiza graficzna dla przypadku kiedy powietrze i faza stała poruszają się w przeciwnym kierunku jest taka sama jak w prądzie skrzyżowanym, ale jest mniej wygodna, gdyż strumienie wlotowe do pierwszego stopnia nie są końcowymi (zewnętrznymi). Jeden odpo-



Rys. II.8-6. Trójstopniowy układ suszarniczy z krzyżowym przepływem strumieni



Rys. II.8-7. Dwustopniowy układ suszarniczy z przeciwnym przepływem strumieni

wiada wlotowi do układu, drugi wylotowi. Jeśli z bilansu kaskady przeciwnopądowej wyprowadzimy równanie linii operacyjnej, to stany wlotu i wylotu będą znajdować się po przeciwnych stronach tej linii. Zasadę konstrukcji przedstawia rys. II.8-7

$$Y = \frac{S}{G}(X_0 - X_2) + Y_2$$

Przedstawimy teraz podstawowe cechy innych metod suszarniczych. Omówione niżej metody suszenia różnią się od konwekcyjnego sposobem dostarczania ciepła na odparowanie wilgoci.

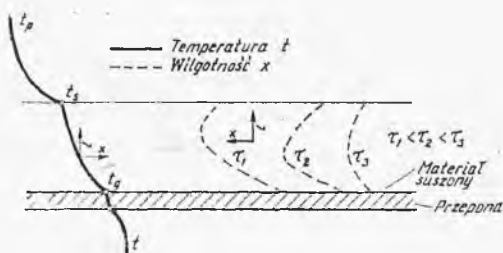
e. Suszenie kontaktowe

W tej metodzie ciepło jest przekazywane do materiału wilgotnego przez przewodnictwo od nagrzonej powierzchni. Jako nośnik ciepła najczęściej jest stosowana para wodna, wysoko wrzące substancje organiczne, stopione sole itp. Przepona, przez którą dostarcza się ciepło, jest wykonana z dobrego przewodnika ciepła. Powinna ona być również odporna na korozję z tego względu, że po drugiej stronie przegrody znajduje się wilgoć w wysokiej temperaturze. Korozja jest jedną z głównych przyczyn ograniczających zastosowanie suszenia kontaktowego.

Rozpatrzmy najogólniejszy przypadek, w którym nieruchoma warstwa wilgotnego materiału znajduje się na gorącej przeponie. Jeśli początkowa temperatura materiału t_0 jest niższa od temperatury powierzchni grzejnej t_g , to wskutek przewodnictwa ciepła następuje wzrost temperatury. Na zewnętrznej powierzchni zachodzi odparowanie wilgoci, ponieważ ciśnienie cząstkowe pary wodnej jest tu wyższe niż w głębi gazu otaczającego suszony materiał. Jeśli teraz temperatura powierzchni materiału t_s jest wyższa od temperatury w głębi fazy gazowej t_p , to część ciepła wskutek konwekcji i promieniowania zostanie przekazana do fazy gazowej. Tak więc ciepło przekazywane od powierzchni grzejnej jest zużywane na odparowanie wilgoci, nagrzanie materiału i straty do otaczającego gazu. Gdy temperatura gazu jest wyższa od temperatury materiału, dodatkowo nagrzewa się on od gazu. Mechanizm procesu suszenia w zasadniczy sposób zależy od temperatury ścianki grzejnej. Okazuje się, że w przypadku usuwania z fazy stałej wody mechanizm procesu dla $t_g < 70^\circ\text{C}$ jest podobny do suszenia konwekcyjnego. Przy wyższych temperaturach ulega zmianie.

Rozważmy pierwszy przypadek. W początkowym okresie wygrzewania materiału mamy stałą szybkość parowania. Temperatura materiału w tym okresie jest wyższa od temperatury termometru wilgotnego. Wilgoć w materiale przemieszcza się do powierzchni parowania. Intensywność suszenia zależy głównie od warunków na granicy powietrze-materiał suszony. Po osiągnięciu wilgotności krytycznej zaczyna się okres zmniejszającej się szybkości suszenia. Temperatura materiału gwałtownie wzrasta i po odparowaniu wilgoci osiąga temperaturę powierzchni grzejnej.

Inaczej przebiega suszenie w czasie (τ), gdy temperatura powierzchni grzejnej jest wysoka. Na rys. II.8-8 przedstawiono rozkład temperatur i wilgotności w warstwie suszonego materiału. Wynikający z niej rozkład wilgotności jest nierównomierny i niesymetryczny. Tuż przy powierzchni grzejnej stężenie wilgoci jest minimalne, osiąga maksimum w warstwach środkowych, po czym



Rys. II.8-8. Rozkład temperatury i wilgotności w materiale suszonym kontaktowo

znów spada przy powierzchni kontaktu z gazem. Charakter krzywych świadczy o tym, że przy wysokich temperaturach powierzchni grzejnej, $t_g > 100^\circ\text{C}$, strumień masy wilgoci w materiale głównie stanowi para wodna. Wytwarza się ona przy powierzchni grzejnej i dyfunduje przez materiał. W obszarze stałej szybkości suszenia proces zależy od przemiany fazowej ciec-z-para. W dalszej części o procesie decyduje dyfuzja, a ciepło jest przekazywane do dalszych warstw suszonego materiału przez przewodnictwo szkieletu fazy stałej. Tempe-

ratura fazy stałej wzrasta. Na skuteczność procesu decydujący wpływ ma więc nie tylko temperatura powierzchni grzejnej, ale także grubość warstwy materiału, jego początkowa wilgotność i sposób przylegania materiału do powierzchni grzejnej.

Suszenie kontaktowe stosuje się do różnych materiałów i dlatego aparaty, w których bierze proces są różnorodnie skonstruowane. Ogólnie suszarki kontaktowe można podzielić na suszarki do materiałów sypkich (bębnowe, walcowe, talerzowe) oraz do past i materiałów ciekłych (walcowe). Obliczanie takich suszarek opiera się na bilansie przewodzenia ciepła.

f. Suszenie radiacyjne

Jest to proces polegający na odparowaniu wilgoci wskutek ogrzania materiału suszonego energią promieni podczerwonych (głównie). Zakres promieniowania podczerwonego obejmuje długości fal do 0,4 mm. Skuteczność nagrzewania promiennikiem wysyłającym promieniowanie świetlne zależy od temperatury i długości fali. Z podwyższeniem temperatury maksimum przesuwa się w kierunku fal krótszych. Gęstość strumienia E promienia określa się z całki

$$E = \int_{\lambda_{\min}}^{\infty} \left(\frac{dE}{d\lambda} \right) d\lambda, \text{ gdzie } \lambda - \text{długość fali}$$

Większość ciał wilgotnych (najczęściej porowatych) jest ciałami szarymi o dość dużym współczynniku absorpcji promieniowania. Przy padaniu energii promieniowania na ciało część jej jest pochłonięta, część odbita, a część przechodzi przez warstwę materiału.

Wykazano doświadczalnie, że fale podczerwone przenikają w głąb materiału, ale głębokość penetracji jest niewielka. Materiały wilgotne poddawane ogrzewaniu w podczerwieni dzieli się na materiały o dużej przenikalności dla promieniowania (tkanina, papier, powłoki lakiernicze) i małej przenikalności (piasek, drewno) oraz na materiały praktycznie nieprzenikalne (głina, cegła itp.). Przechodzenie promieniowania w głąb materiału stwarza anomalny rozkład temperatur w jego wnętrzu. Maksymalna temperatura występuje wtedy nie na powierzchni, a na pewnej głębokości materiału. Duże gradienty temperatur powodują zmianę charakteru procesu.

W tym rodzaju suszenia też wyróżnia się pierwszy i drugi okres suszenia. W pierwszym okresie temperatura materiału jest wyższa od temperatury termometru wilgotnego, ale pozostaje stała wskutek wzrostu temperatury powierzchni. W drugim okresie temperatura suszenia gwałtownie wzrasta, a strefa parowania wilgoci przesuwa się w głąb suszonej warstwy. Wskutek efektów wnikania promieniowania w strukturę materiału, często transport wilgoci odbywa się z obszarów powierzchniowych w głąb materiału. Dla uniknięcia powstawania przeciwnych gradientów wilgoci i temperatury proces suszenia promiennikowego prowadzi się z równoczesnym przepływem gazu nad powierzchnią grzejną.

Zasada suszenia radiacyjnego jest stosowana do cienkich i absorbujących promieniowanie warstw materiałów. Aby zapewnić właściwą gospodarkę ciepłą,

stosuje się promienniki o odpowiedniej charakterystyce promieniowania. Promienniki i suszony materiał umieszcza się w specjalnej komorze, wydajnej energetycznie dzięki zastosowaniu powierzchni odbijających.

Jako źródło promieniowania są stosowane:

a) Lampy elektryczne (promiennikowe), w których żarnikiem jest drut wolframowy o temperaturze ~ 2000 K, a maksimum energii emitowanej odpowiada długości fali $1,1 \mu\text{m}$. Do lampy jest dołączony wykres zależności natężenia strumienia ciepła od odległości od materiału suszonego. Stanowi to charakterystykę lampy.

b) Elektryczne elementy oporowe w postaci płyt i rurek. Temperatura powierzchni elementu wynosi ok. 1000 K, co daje długość fali promieniowania w zakresie $1-8 \mu\text{m}$. Maksimum energii występuje przy długości fali $2,8 \mu\text{m}$.

c) Powierzchnie metalowe ogrzewane gazem: Charakterystyka fal promieniowania cieplnego jest zbliżona do charakterystyki radiatorów ogrzewanych elektrycznie.

Warunki suszenia dobiera się zależnie od konstrukcji komory promiennikowej, rodzaju i własności suszonego materiału. Jedną z podstawowych wielkości, którą należy oznaczyć jest czas trwania procesu. Oblicza się go z równań bilansowych transportu ciepła od promiennika do powierzchni suszonej, uwzględniając rozmieszczenie lamp oraz reflektorów. Uproszczone równanie uwzględniające ruch ciepła i masy ma postać

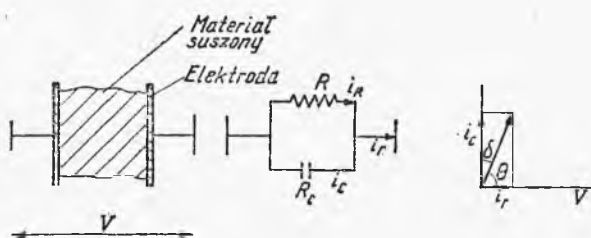
$$q + \alpha (t_p - t) = L_p u + c\rho \frac{V}{F} \frac{dt}{d\tau} \quad (\text{II.8-19})$$

gdzie: q — gęstość strumienia ciepła pochłoniętego przez ciało, α — współczynnik wnikania ciepła, t_p — temperatura otaczającego gazu, t — temperatura ciała suszonego, L_p — ciepło parowania wilgoci, u — średnia szybkość suszenia, c — ciepło właściwe materiału suszonego, ρ — gęstość materiału suszonego, V — objętość materiału, F — powierzchnia, τ — czas.

Gęstość strumienia ciepła q wyznacza się z charakterystyki promienników (moc lampy), ich rozmieszczenia (współczynnik wielokrotności odbicia), położenia (efektywność źródła), własności materiału (współczynnik absorpcji). Warunki wnikania poprzez konwekcję (α) wyznacza się z zależności korelacyjnych liczb kryterialnych.

g. Suszenie dielektryczne

W suszeniu dielektrycznym ciepło do suszonego materiału dostarcza się za pośrednictwem prądu elektrycznego. Materiał w postaci warstwy odpowiedniej grubości jest umieszczony między dwiema elektrodami. Podstawowym warunkiem tego rodzaju suszenia jest to, aby suszony materiał miał własności dielektryczne. Zmienne pole elektryczne powoduje, że atomy i cząsteczki wzajemnie przemieszczają się, wywołując ruchy drgające będące wynikiem tendencji do ustawienia się dipoli dielektryka wzdłuż linii pola elektrycznego. Wzajemne oddziaływanie cząsteczek uniemożliwia jednak osiągnięcie stanu pełnego uporządkowania odpowiadającego natężeniu przyłożonego pola elektrycznego. Powstaje więc różnica



Rys. II.8-9. Suszenie dielektryczne i schemat elektryczny obrazujący dostarczanie ciepła do układu

fazy między przyłożonym natężeniem pola elektrycznego i przesunięciem dielektrycznym. Energia zużyta do osiągnięcia stanu granicznego nie zostaje całkowicie oddana przy przejściu do stanu początkowego (równowagi statycznej), któremu odpowiada zerowe natężenie pola elektrycznego. Na rys. II.8-9 przedstawiono układ kondensatora z dielektrykiem, którym jest materiał suszony oraz równoważny mu układ elektryczny i zależności wektorowe między prądami płynącymi w takim obwodzie. W obwodzie elektrycznym z kondensatorem natężenie prądu jest przesunięte w stosunku do napięcia o 90° . Wskutek strat energii, która zamienia się na ciepło, kąt fazowy θ jest mniejszy od 90° . To odchylenie jest miarą ilości ciepła wyzwolonego w układzie. Współczynnik mocy $\cos \theta$ można w przybliżeniu określić z zależności

$$\cos \theta \cong \text{tg } \delta = \frac{i_R}{i_C} \quad (\text{II.8-20})$$

Ponieważ gałęzie opornościowa i pojemnościowa są równoległe

$$\frac{i_R}{i_C} = \frac{R_c}{R} = \frac{1}{2\pi f C R} \quad (\text{II.8-21})$$

gdzie: R — opór fazy stałej, R_c — impedancja układu, C — pojemność elektryczna, f — częstość prądu.

Opór fazy stałej na podstawie równań (II.8-20) (II.8-21) można przedstawić w postaci

$$R = \frac{1}{2\pi f C \text{tg } \delta} \quad (\text{II.8-22})$$

a moc P zużywaną na ciepło

$$P = 2\pi f C V \text{tg } \delta \quad (\text{II.8-23})$$

Ciepło rozproszone w jednostce objętości (w układzie jednostek SI) przedstawia się zależnością

$$q = 5,5 \cdot 10^{-11} f \varepsilon E \text{tg } \delta \quad (\text{II.8-24})$$

gdzie ε — stała dielektryczna ciała suszonego.

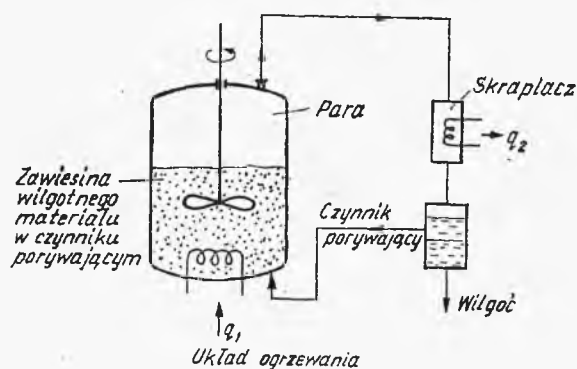
Na podstawie wzoru II.8-24 można ocenić wyniki suszenia dielektrycznego. Należy tu jednak zaznaczyć, że stała dielektryczna ε jak i $\text{tg } \delta$ są silną i złożoną funkcją częstości prądu oraz wilgotności materiału.

Efekt cieplny, prowadzący do suszenia, może być również wywołany działaniem pola ultradźwiękowego. Energia pochłonięta w materiale zamienia się

na ciepło. Sam proces suszenia w polu akustycznym nie jest jeszcze dobrze poznany. Wspominamy jednak o nim, gdyż z badań eksperymentalnych wynika, że jest to metoda suszenia rokująca pomyślnymi rezultatami.

h. Suszenie ekstrakcyjne

Suszenie ekstrakcyjne polega na usuwaniu wilgoci z materiału stałego zanurzonego w cieczy nie mieszającej się z cieczą stanowiącą wilgoć i zdolnej do wytwarzania z nią mieszaniny heteroazeotropowej o minimalnej temperaturze wrzenia. W tej temperaturze następuje odparowanie części cieczy, a para składająca się z pary wilgoci i pary cieczy dyspergującej ulega skropleniu. Ponieważ obydwa składniki nie mieszają się w fazie ciekłej, można je rozdzielić mechanicznie w rozdzielaczu. Schemat ideowy suszenia ekstrakcyjnego przedstawiono na rys. II.8-10. Ciecz dyspergująca jest nośnikiem ciepła pomiędzy zewnętrznym źródłem ciepła i suszonym materiałem. Para tej cieczy pochłania i odprowadza



Rys. II.8-10.
Schemat układu do suszenia ekstrakcyjnego

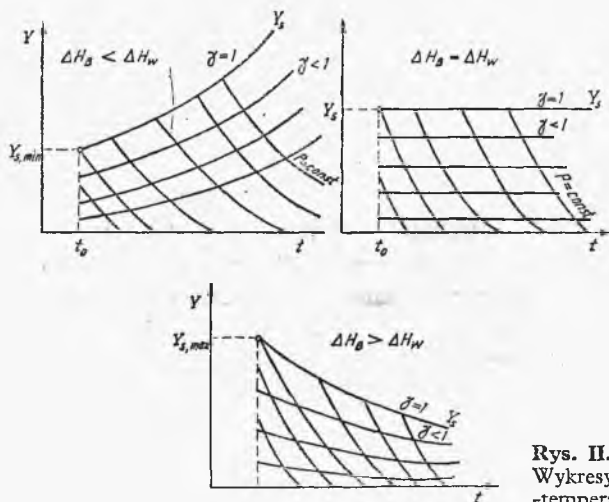
z układu pary wilgoci. Z tego powodu ciecz dyspergująca nazywa się czynnikiem porywającym. Spełnia on podobną rolę jak powietrze przy suszeniu konwekcyjnym, jest więc w suszeniu ekstrakcyjnym czynnikiem suszącym. Dodatkowo jednak czynnik suszący występuje w dwóch fazach, a w trakcie trwania procesu następuje zmiana jego składu skupienia. Dzięki temu można rozróżnić klasyczne suszenie konwekcyjne od ekstrakcyjnego. Jeżeli wilgoć w materiale stałym występuje w postaci wody, jako czynnik porywający stosuje się rozpuszczalniki organiczne nie mieszające się z wodą, o temperaturze wrzenia 30–250°C. Dodatkowo czynnik porywający powinien być trwały chemicznie i bierny względem materiału suszonego.

Do opisu procesu suszenia ekstrakcyjnego jest niezbędna znajomość parametrów termodynamicznych wilgotnego czynnika porywającego, podobnie jak w suszeniu powietrzem wyznaczało się parametry powietrza wilgotnego. Opisy tych dwóch przypadków będą się różnić od siebie, ponieważ przy suszeniu ekstrakcyjnym wilgotna faza gazowa ma temperaturę niższą od temperatury krytycznej. Faza gazowa nad układem suszonym składa się z pary nasyconej czynnika porywającego i pary wodnej w dowolnym stanie nasycenia. Podobnie jak w przypadku powietrza, do opisu procesu wprowadza się pojęcie wilgotności względnej φ , wilgotności bezwzględnej Y . Wartości wilgotności są

określone przez podanie dwóch parametrów niezależnych np. ciśnienia ogólnego i temperatury. Danej temperaturze t wilgotnego czynnika odpowiada określone ciśnienie pary nasyconej czynnika p_A^0 , a mając ciśnienie ogólne p_0 można określić ciśnienie cząstkowe pary wodnej p_B^0 . Na podstawie definicji obu rodzajów wilgotności można wyprowadzić zależność pomiędzy tymi parametrami

$$Y = \varphi \frac{M_w}{M_B} \frac{p_A^0}{p_B^0} \quad (\text{II.8-25})$$

Wykonując obliczenia dla różnych wartości parametrów stanu, sporządza się wykres zależności $Y(t)$. Różni się on od takiego wykresu dla powietrza, gdyż może uwzględnić szeroki zakres zmian ciśnienia w fazie gazowej i można na nim przedstawić przebieg izobar. Różnica jest spowodowana mniejszą liczbą parametrów niezależnych definiujących stan czynnika wilgotnego, w porównaniu z powietrzem wilgotnym. Inna różnica polega na tym, że dla powietrza wilgotnego wilgotność bezwzględna ($\varphi = \text{const}$) rośnie z temperaturą, a dla czynnika porywającego możliwe są trzy charakterystyczne przypadki, zależnie od relacji między ciepłami parowania czynnika porywającego ΔH_B i wody ΔH_w . Przedstawiono je na rys. II.8-11.



Rys. II.8-11.
Wykresy w układzie wilgotność-
-temperatura dla suszenia ekstrakcyjnego

Entalpię fazy gazowej oblicza się addytywnie z zależności

$$i_g = i_B + Y i_A \quad (\text{II.8-26})$$

gdzie: i_B — entalpia 1 kg pary nasyconej czynnika porywającego, i_A — entalpia 1 kg pary wodnej.

Analizę procesu można prowadzić na wykresach $Y(i)$ i $i(Y)$.

Badając kinetykę suszenia, podobnie jak poprzednio, można wyróżnić dwa okresy. W pierwszym okresie szybkość nie zależy od własności materiału suszonego i charakterystycznego parametru z określanego jako stosunek ilości ciekłego czynnika porywającego i materiału suszonego. Istotny wpływ na wartość tej szybkości mają: rodzaj stosowanego czynnika porywającego, ciśnienie procesu

i temperatura wlotowa czynnika porywającego t_0 . Temperatura procesu w tym okresie równa jest temperaturze nasycenia t_s wilgotnego czynnika porywającego.

Na charakter procesu w drugim okresie suszenia wpływa wartość lotności czynnika porywającego i ciśnienie procesu. Dla czynników lotnych korzystne są wysokie ciśnienia procesu, dla mało lotnych — niskie (suszenie pod próżnią), a dla pośrednich wartości lotności jest najwygodniej stosować zmienne ciśnienie, zależnie od aktualnej wilgotności materiału suszonego. Istotny wpływ na szybkość suszenia w drugim okresie ma wartość parametru z . Mniejszym wartościom z odpowiadają większe wartości szybkości suszenia.

Suszenie ekstrakcyjne stosuje się do suszenia materiałów porowatych (przygotowanie katalizatorów, drewna, papieru), nieporowatych (np. w celu usunięcia śladowych ilości wilgoci z powierzchni metali, szkła), odwadniania hydratów itp. Za pomocą tej metody można całkowicie usunąć wilgoć. Istotną wadą metody jest to, że w przypadku ciał porowatych w materiale suszonym będzie zalegał rozpuszczalnik. Proces prowadzi się w sposób ciągły lub okresowy. Ruch rozdrobnionej fazy stałej można wywołać przez mieszanie lub przez prowadzenie procesu w fazie fluidalnej. W procesach ciągłych suszony materiał przepływa przez aparat w kierunku współ- lub przeciwwprądowym w stosunku do kierunku przepływu czynnika porywającego.

i. Liofilizacja

Liofilizacja jest to proces usuwania wilgoci z materiału stałego w temperaturze i pod ciśnieniem poniżej punktu potrójnego wody. W nazewnictwie polskim najbardziej odpowiadającą nazwą byłoby suszenie sublimacyjne. W języku angielskim proces ten nazywa się freeze-drying, w rosyjskim molekularnaja suszka, francuskim — lyophilisation. W samym procesie występuje kilka charakterystycznych etapów i stąd brak precyzji w określeniu jednoznacznego nazewnictwa. Liofilizacja służy przede wszystkim do przystępowania materiałów biologicznych do ich właściwego przechowywania. Przeciwdziała ona denaturacji białka, umożliwia zachowanie własności biologicznych, fizjologicznych, terapeutycznych i smakowych substancji. Przy nawadnianiu substancja odzyskuje swoje pierwotne własności.

Liofilizacja znajduje zastosowanie do suszenia osocza krwi, surowic, szczepionek, enzymów, kultur i pożywek bakteryjnych, a także w przetwórstwie spożywczym do produkcji soków w proszku, ekstraktów kawy, herbaty, mleka itp. Na skutek tego, że materiały liofilizowane można stosunkowo łatwo magazynować i przechowywać, koszty procesu wraz z kosztami składowania są niewielkie. Te aspekty ekonomiczne a także trwałość produktów czynią liofilizację procesem coraz powszechniej stosowanym.

W procesie liofilizacji zachodzi kilka następujących po sobie etapów. Są to:

- a) zamrażanie, w którym materiał suszony umieszcza się w obszarze niskiej temperatury, aby wilgoć zawarta w nim wykryształizowała;
- b) suszenie główne podczas którego kryształ lodu intensywnie sublimują wskutek ostrożnego ogrzewania materiału, zwykle pod obniżonym ciśnieniem;

- c) suszenie dodatkowe, w którym wilgoć szczątkowa pozostała po usunięciu lodu jest desorbowana w temperaturze otoczenia pod wysoką próżnią;
 d) przepłukiwanie substancji suszonej gazem inertnym i pakowanie.

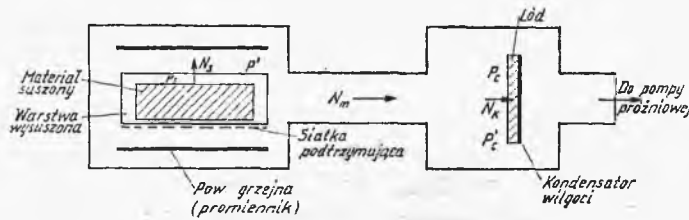
Procesem określającym charakterystykę liofilizacji jest sublimacja. Podstawy fizykochemiczne sublimacji przedstawiliśmy wcześniej. Bezwzględna szybkość sublimacji lodu może być określona z równania Knudsen'a postaci

$$N_s = \alpha p_s \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \quad (\text{II.8-27})$$

gdzie: α — współczynnik odparowania $\alpha \in (0,1)$, p_s — ciśnienie pary nasyconej lodu.

Najwięcej kontrowersji wzbudza określenie α oraz wpływu różnych parametrów na ten współczynnik. Współczynnik odparowania zmienia się od wartości maksymalnej równej 1 w przypadku, kiedy wszystkie cząsteczki pary wodnej są całkowicie odbite, do wartości minimalnej równej 0 w warunkach równowagi. W przypadkach pośrednich α jest określane z prawdopodobieństwa, że w odległości x od powierzchni parowania ruch cząsteczek jest bezkolizyjny. Prawdopodobieństwo to jest funkcją średniej drogi swobodnej cząsteczki pary w warunkach równowagowych.

Siłą napędową procesu sublimacji jest różnica ciśnień cząstkowych pary wodnej między powierzchnią sublimacji i wnętrzem gazu.



Rys. II.8-12. Schemat układu liofilizacyjnego

Rozważmy prosty przypadek aparatu liofilizacyjnego przedstawiony na rys. II.8-12. Niech p_s będzie ciśnieniem sublimacji, a p_c kondensacji w komorach aparatu, p' i p'_c (odpowiednio) cząstkowymi ciśnieniami pary wodnej nad powierzchnią sublimacji i kondensacji.

Szybkość sublimacji N_s jest równa (w odniesieniu do różnicy ciśnień)

$$N_s = a (p_s - p') \quad (\text{II.8-28})$$

a kondensacji

$$N_k = b (p'_c - p_c) \quad (\text{II.8-29})$$

Szybkość migracji pary wodnej w przestrzeni aparatu między produktem i kondensatorem jest dana *równaniem Stefana*

$$N_m = k \ln \frac{p_0 - p'_c}{p_0 - p'} \quad (\text{II.8-30})$$

gdzie: $k = \frac{DMp_0}{lRT}$, p_0 — ciśnienie ogólne, l — długość drogi między materiałem suszonym i kondensatorem.

W ogólnym przypadku, gdy liofilizator tworzy układ zamknięty, poszczególne szybkości są sobie równe

$$N_s = N_k = N_m \quad (\text{II.8-31})$$

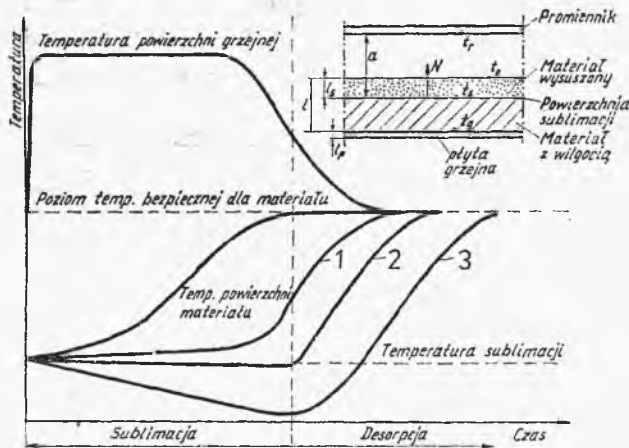
Siłę napędową procesu sublimacji $p = p_s - p'$ można wyznaczyć, opierając się na równaniach (II.8-29)-(II.8-31)

$$p = p_s - p_0 + \left(p_0 - p_c - \frac{N_s}{b} \right) \exp\left(- \frac{N_s}{k} \right) \quad (\text{II.8-32})$$

Podczas głównego etapu liofilizacyjnego można wyróżnić dwa okresy: pierwszy, krótki okres stałej szybkości suszenia, który zależy od hydrodynamiki przepływu pary w aparacie i okres zmniejszającej się szybkości sublimacji, gdzie o procesie decyduje dyfuzja pary wodnej w suszonym materiale. Stała szybkość sublimacji ma miejsce wtedy, gdy cała powierzchnia suszonego materiału jest pokryta lodem. Wartość siły napędowej procesu jest duża, jako że ciśnienie cząstkowe pary nad lodem jest wysokie, a w obszarze kondensatora jeszcze niskie. Wobec tego, że ogólne ciśnienie w aparacie jest niskie, opory przepływu pary z obszaru sublimacji do obszaru kondensacji są małe. W drugim okresie szybkość zależy od szybkości transportu wilgoci w kapilarach powstających wskutek sublimacji zewnętrznych warstw lodu. Charakter zmian szybkości suszenia w tym obszarze jest ściśle związany z budową suszonego materiału.

Transport ciepła do suszonego materiału jest elementem regulującym całość procesu liofilizacji. Ma on istotne znaczenie zwłaszcza wtedy, gdy strefa lodu obniża się pod powierzchnią zewnętrzną materiału. Suszenie zewnętrznych warstw materiału zachodzi głównie wskutek promieniowania, a w głębi produktu przez przewodnictwo ciepła.

W niektórych rozwiązaniach technologicznych materiał suszony jest ogrzewany konwekcyjnie. Rys. II.8-13 pokazuje przebieg procesu sublimacji i rozkład temperatur w płycie grzejnej aparatu. Zaznaczono tu również temperatury w poszczególnych strefach fragmentu aparatu liofilizacyjnego. Ustalono ogrzewanie za pomocą promienników powoduje, że lód sublimuje w niemal stałej



Rys. II.8-13. Rozkład temperatur grzejnika i powierzchni materiału suszonego w procesie liofilizacji; układ warstwowkowy do analizy bilansu energii

temperaturze, a podnosi się temperatura powierzchni materiału. Później, kiedy ogrzewanie zmniejsza się w trakcie desorpcji wilgoci szczątkowej, produkt osiąga wysoką temperaturę w przybliżeniu równą wymaganej temperaturze powierzchni grzejnej.

Na rysunku II.8-13 zaznaczono trzy przypadki (krzywe 1, 2, 3), dla których etapem sterującym procesem suszenia jest wymiana ciepła (1) wymiana masy (3) i proces bez wymiany (2). Wymiana masy jest zwykle procesem sterującym wtedy, kiedy ciepło jest przewodzone bezpośrednio przez warstwę lodu a nie przez warstwę suchego materiału.

Strumień ciepła przenoszony przez jednostkę powierzchni do materiału suszonego, wskutek którego następuje sublimacja lodu, ma postać

$$NL_s = \frac{1}{\frac{a}{\lambda'} + \frac{l_s}{\lambda_s}} (t_r - t_s) + \frac{1}{\frac{l_p}{\lambda_p} + \frac{l - l_s}{\lambda_w}} (t_g - t_s) \quad (\text{II.8-33})$$

gdzie: N — wilgoć odparowana w jednostce czasu z jednostki powierzchni, L_s — ciepło sublimacji; $\lambda_s, \lambda_w, \lambda_p, \lambda'$ — przewodnictwa cieplne odpowiednio: ciała suchego, wilgotnego, płyty grzejnej, gazu wypełniającego aparat, a — średnia odległość promiennika od powierzchni sublimacji, λ' określa się ze wzoru

$$\lambda' = C\varphi a \frac{\left(\frac{T_r}{100}\right)^4 - \left(\frac{T_0}{100}\right)^4}{t_r - t_0} + \lambda_D$$

C, φ — stałe charakteryzujące własności absorpcji promieniowania materiału i komory, t_r, t_s, t_0, t_g — temperatury promiennika, sublimacji i powierzchni materiału i płyty grzejnej.

Osobny problem procesu liofilizacji to sterowanie układem pomp próżniowych w trakcie cyklu produkcyjnego obejmującego zamrażanie, dwa etapy suszenia, pakowanie materiału i rozmrażanie powierzchni kondensatora. Substancje stałe suszą się zależnie od warunków i przygotowania materiału średnio 5–10 h, a płynne ok. 50 h. Przemysłowe instalacje umożliwiają jednorazowe załadowanie do 2 t materiału surowego.

j. Informacje o literaturze uzupełniającej

Równowagi suszarnicze i podstawy fizykochemiczne procesu suszenia są podane w przejrzysty sposób w książce A. V. Łykowa „Teoria suszki”, Moskwa, Energi-czeskoje Izd. 1950 i R. B. Keeya „Drying-principles and practice”, New York, Pergamon Press 1972. O. Krischer, W. Kast w „Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik” i „Trockner und Trocknungsverfahren”, Berlin, Springer Verlag 1978 podają sposoby technicznej realizacji znanych metod suszenia jak i podstawy fizykochemiczne wymiany masy i ciepła podczas suszenia. Analiza procesu suszenia w aparatach ciągłych i stopniowych jest pokazana w książce R. B. Keeya „Introduction to industrial drying operation”, New York, Pergamon Press 1978. Specjalne metody suszenia omówione w końcu rozdziału podane są w książkach A. V. Łykowa „Suszka w chemiczkiej pro-

myszlenności”, Moskwa, Chimja 1970, i w książce F. Kneule „Suszenie”, Warszawa, Arkady 1970.

Problemy liofilizacji opisuje J. D. Mellor w „Fundamentals of freeze-drying”, London, Academic Press 1978 oraz D. Simatos i inni w „La lyophilisation — principes of applications”, Paris, Collection de A.N.R.T., 1974.

Problemy suszenia ekstrakcyjnego w zebranej formie są podane w pracy K. Ptasińskiego „Suszenie materiałów stałych za pomocą destylacji wilgoci”, Warszawa, Politechnika Warszawska 1978. O całości problemów suszarniczych traktuje monografia Cz. Strumiły „Podstawy teorii i techniki suszenia”, Warszawa, WNT 1983.

1. Procesy chemiczne zachodzące w reaktorach

a. Uwagi ogólne

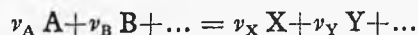
Reaktor chemiczny jest to, w najprostszym ujęciu, naczynie przystosowane do przeprowadzania w nim określonej reakcji chemicznej. W skali przemysłowej, konstrukcja reaktora i parametry zachodzącego w nim procesu powinny zapewniać uzyskanie optymalnych wyników ekonomicznych.

Reaktory chemiczne i procesy w nich zachodzące stanowią zazwyczaj zasadniczy element ciągu technologicznego mającego na celu wytworzenie określonego produktu chemicznego. Wszelkim innym procesom w takim ciągu należy przypisać rolę raczej pomocniczą, sprowadzającą się bądź do czynności przygotowawczych, bądź do rozdzielania produktów reakcji i wydzielenia z nich składnika, którego uzyskanie stanowi cel zabiegów produkcyjnych. Od prawidłowej pracy reaktora chemicznego zależą zazwyczaj wyniki produkcyjne i ekonomiczne.

Na proces chemiczny zachodzący w reaktorze nakładają się, w różnym stopniu i w różnych proporcjach, poznane poprzednio procesy przenoszenia masy, pędu i ciepła. Daje to zazwyczaj bardzo skomplikowany obraz procesu sumarycznego. Opis tych sumarycznych złożonych procesów daje się często uprościć, jeśli odgrywa w nim dominującą rolę jeden z wymienionych procesów, a pozostałe można w rozważaniach pominąć. Najczęściej podobnym dominującym procesem elementarnym bywa transport masy lub energii, toteż w dalszych rozważaniach zajmiemy się ich wpływem na przebieg sumarycznego procesu.

Zanim przejdziemy do zasadniczych rozważań warto przypomnieć niektóre podstawowe pojęcia i zależności związane z przebiegiem reakcji chemicznych i towarzyszącymi jej procesami przenoszenia.

Jeżeli równanie stechiometryczne reakcji przebiegającej w reaktorze zapiszemy w postaci



gdzie: A, B oznaczają substraty reakcji, X, Y jej produkty, a ν z odpowiednim indeksem ich współczynniki stechiometryczne, to szybkość reakcji względem

dowolnego składnika odniesienia (jego dane w dalszym ciągu rozważań będziemy zapisywali bez indeksu), czyli ilość tego składnika wytworzona lub rozłożona w jednostce czasu i jednostce objętości reaktora, wyniesie

$$r = \frac{1}{\nu V_R} \frac{dn}{dt} \quad (\text{III.1-1})$$

gdzie: n – liczba moli, t – czas, V_R – objętość reaktora.

Jeżeli reakcja przebiega bez zmiany objętości możemy do równania (III.1-1) wprowadzić stężenie składnika odniesienia

$$c = \frac{n}{V}, \text{ po zróżniczkowaniu } dc = \frac{dn}{V} \quad (\text{III.1-2})$$

gdzie V oznacza objętość mieszaniny reagującej. Jeżeli ta objętość jest równa objętości reaktora, to szybkość reakcji względem składnika odniesienia możemy zapisać w postaci

$$r = \frac{1}{\nu} \frac{dc}{dt} \quad (\text{III.1-3})$$

Przypomnijmy tu jeszcze jedną wielkość, z którą będziemy się często stykali – stopień przemiany. Jest to stosunek liczby moli jednego lub więcej substratów, które uległy przemianie w reaktorze do ich początkowej liczby. Jeżeli zatem do reaktora w określonym czasie wprowadza się n_0 moli składnika odniesienia, a opuszcza go n moli, to stopień przemiany wyniesie

$$x = \frac{n_0 - n}{n_0} \quad (\text{III.1-4})$$

skąd po zróżniczkowaniu

$$dn = -n_0 dx \quad (\text{III.1-5})$$

Szybkość reakcji możemy teraz wyrazić stopniem przemiany

$$r = -\frac{n_0}{\nu V_R} \frac{dx}{dt} \quad (\text{III.1-6})$$

Jeżeli reakcja przebiega izochorycznie i $V_R = V$, to stopień przemiany można wyrazić przez

$$x = \frac{c_0 - c}{c_0} \quad (\text{III.1-7})$$

skąd po zróżniczkowaniu $dc = -c_0 dx$ i szybkość reakcji można zapisać w postaci

$$r = -\frac{c_0}{\nu} \frac{dx}{dt} \quad (\text{III.1-8})$$

Innym pojęciem, które należy przypomnieć, to rzędowość reakcji. Pojęcie to można zdefiniować, wychodząc z prawa działania mas Guldberga i Waagego, głoszącego, iż szybkość reakcji jest proporcjonalna do iloczynu stężeń reagentów w danej chwili. Jeżeli zatem mamy reakcję, w której podlega przemianie jedna cząsteczka (np. tautomeria ketonowo-enolowa, rozpad promieniotwórczy), co można zapisać w postaci

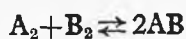


to szybkość zanikania cząsteczek A można wyrazić przez

$$r = -kc_A \quad (\text{III.1-9})$$

współczynnik proporcjonalności k nosi nazwę stałej szybkości reakcji.

Jeżeli reakcja wymaga zderzenia dwóch cząsteczek np.



to szybkość reakcji można wyrazić przez

$$r = kc_{A_2}c_{B_2} \quad (\text{III.1-10})$$

lub jeśli rozważamy szybkość reakcji odwrotnej

$$r' = k'c_{AB}^2 \quad (\text{III.1-11})$$

Odpowiednio dla reakcji, w której biorą udział trzy cząsteczki (prawdopodobieństwo jednoczesnego zderzenia trzech cząsteczek jest bardzo małe) wyrażenie na szybkość reakcji może przybierać postać

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 c_1^3 \\ r_2 &= k_2 c_1^2 c_2 \\ r_3 &= k_3 c_1 c_2^2 \\ r_4 &= k_4 c_1 c_2 c_3 \end{aligned} \quad (\text{III.1-12})$$

Sumę wykładników potęg stężeń występujących w równaniach szybkości reakcji nazywamy rzędem reakcji. Rząd reakcji może być również zerowy, szybkość reakcji nie zależy wówczas od stężenia reagentów (np. reakcje fotochemiczne, w których szybkość zależy od gęstości strumienia fotonów), lub ułamkowy, co stanowi pozorne odstępstwo od reguły działania mas. Ułamkowy rząd reakcji świadczy o złożonym, wieloetapowym przebiegu reakcji sumarycznej, w którym szybkość poszczególnych etapów jest różna.

W praktyce mamy najczęściej do czynienia z reakcjami pierwszego rzędu lub tzw. reakcjami pseudopierwszego rzędu. Wynika to stąd, że przebieg reakcji wieloetapowych wyższego rzędu zależy od najwolniejszego etapu reakcji, który bardzo często jest etapem pierwszego rzędu.

W innych przypadkach jeden lub więcej substratów może występować w dużym nadmiarze. W uproszczeniu stężenie substratów można przyjąć za stałe. Z formalnego zapisu wynika wówczas, że reakcja przechodzi do niższego, często do pierwszego rzędu. Stąd też, przypomnijmy, odróżnia się cząsteczkowość reakcji zależną od rzeczywistego mechanizmu od jej rzędowości określonej równaniem kinetycznym.

b. Klasyfikacja reaktorów chemicznych

Duża i wciąż wzrastająca liczba technicznie użytecznych reakcji chemicznych przebiegających w nader zróżnicowanych warunkach spowodowała opracowanie wielu typów reaktorów chemicznych, które w celu usystematyzowania należałoby jednoznacznie sklasyfikować. Jednak podejmowane próby opracowania jednolitego systemu klasyfikacji napotykały na duże trudności spowodowane rozległą różnorodnością konstrukcyjną reaktorów. Dla zapełnienia tej luki powstały pro-

pozycje klasyfikacji cząstkowych sporządzone na podstawie mniej ogólnych przesłanek. W ten sposób sformułowano podział reaktorów chemicznych według kryteriów geometrycznych, rodzaju stanu skupienia reagentów, podstawowych własności procesów w nich zachodzących (ustalone lub nieustalone), charakteru procesu dominującego towarzyszącego reakcji chemicznej (przenoszenie masy, dyfuzja, przenoszenie ciepła i inne).

Podział według kryteriów geometrycznych przewiduje dwie zasadnicze klasy reaktorów: zbiornikowe o izometrycznych wymiarach, zaopatrzone najczęściej w mieszadło oraz reaktory trypu rurowego. Reaktory zbiornikowe mogą być o działaniu okresowym (proces zachodzący w nich jest nieustalony w czasie) oraz o działaniu ciągłym (proces ustalony w czasie). Istnieje jeszcze trzeci typ reaktora zbiornikowego, w którym proces przebiega częściowo okresowo a częściowo w sposób ciągły. Na przykład gdy reakcja $A+B \rightarrow AB$ przebiega egzotermicznie z wywiązywaniem się dużej ilości ciepła, to ażeby je stopniowo i bezpiecznie odprowadzić, do reaktora załadowywanego okresowo składnikiem A doprowadzamy stopniowo, w sposób ciągły składnik B z taką szybkością, aby wymienniki ciepła nadążały z odprowadzeniem ciepła. Po przereagowaniu substratów reaktor zostaje opróżniony i cykl się powtarza. Mamy tu zatem do czynienia z okresowym załadowaniem jednego składnika, okresowym odbiorem produktu i ciągłym doprowadzaniem jednego z substratów. W podobny sposób postępujemy, gdy chcemy zachować podczas reakcji stały, korzystny stosunek reagentów. Druga klasa reaktorów — reaktory rurowe są stosowane wyłącznie do realizacji procesów ustalonych w czasie (a zmiennych w zależności od miejsca).

W klasyfikacji sporządzonej według rodzaju stanu skupienia reagentów rozróżniamy dwie podstawowe grupy reaktorów — homogeniczne i heterogeniczne. Do reaktorów homogenicznych, w których reakcje przebiegają w jednej fazie — gazowej, należą wszelkiego rodzaju palniki konwencjonalne i plazmowe służące m.in. do półspalania metanu, produkowania acetylenu z metanu, otrzymywania kwasu cyjanowodorowego i dwucyjanu oraz komory o dużej objętości służące do utleniania SO_2 metodą nitrozową, utleniania tlenków azotu itp.

Do reaktorów homogenicznych, gdzie reakcje przebiegają w fazie ciekłej, są zaliczane kadzie i autoklawy, w których zachodzą m.in. reakcje zmydlania, ekstrakcji i wiele innych reakcji organicznych, jak również wanny i tygle do topienia szkła, produkowania stopów metali itp.

W reaktorach heterogenicznych mogą reagować między sobą:

a. Gaz i ciało stałe. W jednych reaktorach, jak np. w skrzyniach półkowych do utleniania siarkowodoru za pomocą rudy darniowej lub w piecach półkowych do spalania pirytów gaz może być reagentem, w innych, takich jak piece szybowe lub obrotowe do wypalania wapna lub cementu, gaz może być jedynie nośnikiem ciepła. Faza stała w tych reaktorach może występować w postaci nieruchomego lub przesuwanego się złoża granulowanego, złoża fluidalnego lub w postaci zawiesiny pyłowej przesuwaną się we współprądzie lub przeciwprądzie.

b. Gaz i ciecz. Warunkiem technicznie użytecznej szybkości procesu w podobnych układach jest rozwinięcie powierzchni kontaktu faz. Realizuje się je omawianymi już poprzednio metodami, a więc dyspergowaniem gazu w cieczy (reaktory bełkotkowe lub barbotażowe), dyspergowaniem cieczy w gazach (reak-

tory natryskowe) lub kontaktowaniem obu faz w kolumnach ze zwilżanymi ścianami i w kolumnach z wypełnieniem. W niektórych rodzajach reaktorów rozwinięcie powierzchni uzyskuje się za pomocą urządzeń mechanicznych.

Należy zwrócić uwagę, iż w przypadku reakcji egzotermicznych duże rozwinięcie powierzchni może się okazać szkodliwe. Duża wydajność procesu liczona na jednostkę objętości aparatu może spowodować przegrzanie układu, wybuchowe odparowanie cieczy, uszkodzenie aparatu. W takim przypadku stosuje się reaktory powierzchniowe o niewielkiej powierzchni kontaktu faz i powolnym przepływie mediów. Przykładem takich reaktorów są tzw. „turille” do wytwarzania kwasu solnego metodą absorpcji chlorowodoru w wodzie.

c. Ciało stałe i ciecz. W tych układach szybkość reakcji zależy zazwyczaj od szybkości wymiany masy, którą można intensyfikować, mieszając ciecz w różny sposób. Reaktory, w których zachodzą tego rodzaju reakcje, to otwarte lub zamknięte zbiorniki zaopatrzone w mieszadła, reaktory z intensywnym obiegiem kołowym cieczy, bębny obrotowe, reaktory fluidalne. W przypadku cieczy o dużej lepkości reakcja może zachodzić w zagniatarkach, prasach ślimakowych itp.

Reakcje w układach trójfazowych ciało stałe-ciecz-gaz prowadzi się zazwyczaj w jednym ze wspomnianych, odpowiednio dobranym reaktorze heterogenicznym.

c. Elementy teorii reaktorów chemicznych

Za Benedekiem i László¹⁾ przytoczymy próbę racjonalnej klasyfikacji reaktorów, na podstawie bilansu składnika i bilansu cieplnego. Rozważania dotyczące tych bilansów prowadzą również do stwierdzeń dotyczących podstawowych prawidłowości przebiegu procesów chemicznych w reaktorach.

Punktem wyjścia do klasyfikacji opartej o bilans składnika będzie równanie, które w zapisie wektorowym ma następującą postać:

$$\operatorname{div}(\overline{cu}) - \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c) + a\beta \Delta c + vr = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (\text{III.1-13})$$

W tym równaniu człon $\operatorname{div}(\overline{cu})$ opisuje konwekcję składnika (w naszym przypadku wymuszoną), $\operatorname{div}(D \operatorname{grad} c)$ — jego dyfuzję, $a\beta \Delta c$ — przenoszenie, vr — źródło lub upust, $\frac{\partial c}{\partial t}$ — zmianę stężenia w czasie spowodowaną sumarycznym działaniem elementarnych procesów opisanych składnikami równania bilansowego.

Poszczególne elementarne procesy opisane składnikami równania bilansowego (III.1-13) mogą w różny sposób wpływać na zmianę stężenia składnika. Wpływ jednych z nich może być nieznaczący i, upraszczając zagadnienie, można je w rozważaniach pominąć, inne mogą mieć wpływ znaczący lub nawet dominujący. Ponieważ naszym celem jest opis reaktora chemicznego, w którym przebiega reakcja chemiczna, człon vr będzie w każdym przypadku ważnym składni-

¹⁾ P. Benedek, A. László: „Les bases scientifiques du génie chimique”, Paris, Dunod 1978 (tłum. z języka węgierskiego).

kiem równania bilansowego i każdego równania opisującego proces, którego w rozważaniach pomijać nie można.

Jeżeli zatem przyjmijemy, iż w pewnym określonym przypadku dominującą składową procesu zachodzącego w reaktorze jest reakcja chemiczna, a wszystkie pozostałe są o pomniejszym znaczeniu i można je w rozważaniach pominąć, to na podstawie równania bilansowego III.1-13 otrzymamy wyrażenie

$$vr = - \frac{dc}{dt} \quad (\text{III.1-14})$$

które opisuje proces zachodzący w reaktorze okresowym.

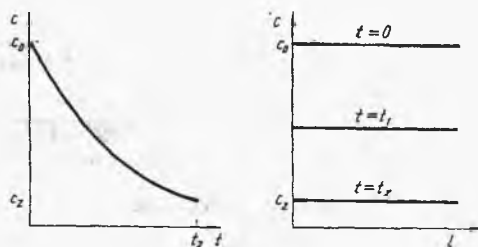
Po wprowadzeniu do tego wyrażenia nowej zmiennej — stopnia przemiany zdefiniowanego w (III.1-7), otrzymamy

$$dt = c_0 \frac{dx}{vr} \quad (\text{III.1-15})$$

Scalkowanie tego równania po podstawieniu odpowiedniego wyrażenia opisującego szybkość reakcji r umożliwi obliczenie niezbędnego czasu do uzyskania założonego stopnia przemiany x_x . Odnosząc ilość przereagowanej substancji do jednego mola, tzn. przyjmując $\nu = -1$ (z tego zapisu będziemy korzystali w dalszym ciągu tekstu), otrzymamy

$$t = -c_0 \int_0^{x_x} \frac{dx}{r} \quad (\text{III.1-16})$$

Jak wynika z tego wyrażenia, stężenie (np. substratu) w reaktorze okresowym zależy od czasu trwania reakcji, nie zależy natomiast od miejsca l w reaktorze (rys. III.1-1). Jak to już nadmieniano, możliwy jest dalszy podział reaktorów okresowych zależnie od liczby i rodzaju występujących w nim faz.



Rys. III.1-1.
Charakterystyka graficzna reaktora okresowego

Jeżeli sumaryczny proces przebiegający w reaktorze chemicznym jest ustalony, a procesem elementarnym o dominującym charakterze poza reakcją chemiczną jest konwekcja (inne procesy elementarne można pominąć), to równanie (III.1-13) przyjmie postać

$$r - \text{div}(\bar{c}\bar{u}) = 0 \quad (\text{III.1-17})$$

Równanie to charakteryzuje najczęściej stosowane reaktory przepływowe, ciągłe, w których proces przebiega w sposób ustalony. Jak wspomniano poprzednio, ze względu na kształt i rozmiary tych reaktorów rozróżnia się dwa zasadnicze typy:

a) reaktory rurowe, w których stężenie jest ciągłą funkcją miejsca w reaktorze, a w idealnym przypadku strumień reagentów przepływa przez niego bez mieszania osiowego, natomiast z idealnym mieszaniem promieniowym;

b) reaktory zbiornikowe z idealnym mieszaniem, w których stężenie zmienia się skokowo w miejscu zasilania.

Dalszy podział tego rodzaju reaktorów (którego nie będziemy tu rozpatrywać) opiera się na rozróżnieniu według liczby i rodzaju wchodzących do układu faz.

Reaktor rurowy. Przyjmujemy, że w reaktorze rurowym o stałym przekroju, podczas przepływu reagentów bez mieszania, przebiega w warunkach izotermicznych, bez zmiany objętości ($V_R = V$), nieodwracalna reakcja pierwszego rzędu opisana wyrażeniem $r = kc$. Wprowadzając zamiast prędkości liniowej strumień objętości Q , bilans składnika możemy wyrazić przez

$$rV_R + Q(c_0 - c) = 0 \quad (\text{III.1-18})$$

Wprowadzając jako nową zmienną stopień przemiany zdefiniowany wyrażeniem (III.1-7), otrzymamy dla różniczkowej wielkości reaktora dV_R

$$[[r dV_R = Qc_0 dx \quad (\text{III.1-19})$$

Po scałkowaniu tego wyrażenia w granicach $0-V_R$ oraz $0-x_2$, otrzymamy

$$\frac{V_R}{Q} = c_0 \int_0^{x_2} \frac{dx}{r} \quad (\text{III.1-20})$$

Lewa strona wyrażenia ma wymiar czasu i oznacza średni czas przebywania w reaktorze $-\bar{t}$ niezbędny do osiągnięcia stopnia przemiany x_2

$$\bar{t} = c_0 \int_0^{x_2} \frac{dx}{r} \quad (\text{III.1-21})$$

W reaktorze rurowym

$$\bar{t} = \frac{lA}{Q} \quad (\text{III.1-21a})$$

gdzie l jest jego długością a A — powierzchnią przekroju. Wyrażając szybkość przemiany reakcji stopniem przemiany x

$$r = kc_0(1-x) \quad (\text{III.1-22})$$

i wprowadzając je do (III.1-21), mamy

$$\bar{t} = \int_0^x \frac{dx}{k(1-x)} \quad (\text{III.1-23})$$

skąd

$$\ln(1-x) = -k\bar{t} \quad (\text{III.1-24})$$

Zależność zatem stopnia przemiany reakcji prowadzonej w ciągłym reaktorze rurowym od czasu możemy wyrazić przez

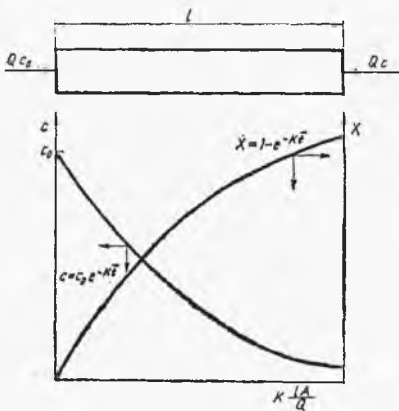
$$x = 1 - e^{-k\bar{t}} \quad (\text{III.1-25})$$

lub też uwzględniając, że $1-x = c/c_0$

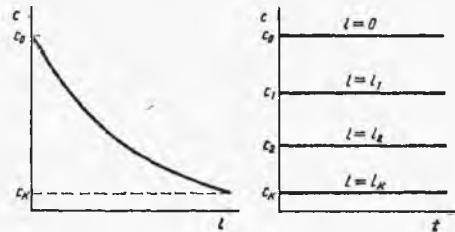
$$c/c_0 = e^{-k\bar{t}} \quad (\text{III.1-26})$$

Przebieg tych obu funkcji jest pokazany na rys. III.1-2, a zatem w ciągłym reaktorze rurowym spełniającym wyżej sformułowane założenia stopień przemiany i stężenia reagentów są w dowolnym przekroju reaktora stałe w czasie, natomiast monotonicznie zmienne wzdłuż jego długości (rys. III.1-3).

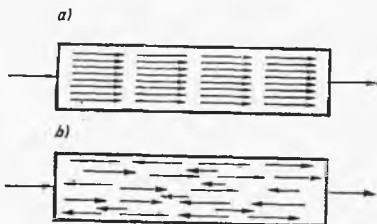
W omawianym reaktorze — jak to wynika z założenia — dyfuzja poosiowa nie występuje. Czas przebywania w nim poszczególnych cząsteczek jest równy średniemu czasowi przebywania. Cała masa płynu przemieszcza się przez reaktor przepływem tłokowym. Tego rodzaju przepływ zachodzi jednak w skrajnych, idealnych przypadkach. Zazwyczaj występują mniejsze lub większe odstępstwa od przepływu tłokowego. Zależą one m.in. od stosunku średnicy reaktora do jego długości. Gdy stosunek ten wzrasta, ruch cząsteczek staje się coraz mniej uporządkowany i w reaktorze w coraz większym stopniu występuje dyfuzja poosiowa (rys. III.1-4b). Rozkład gęstości prawdopodobieństwa p czasu przebywania, który w idealnym przepływie tłokowym przebiega jak na rys. III.1-5a, w rzeczywistości ulega poszerzeniu jak na rys. III.1-5b. Gdy dyfuzja poosiowa przybiera wartości nieskończenie duże, zachodzi przepływ z idealnym mieszaniem.



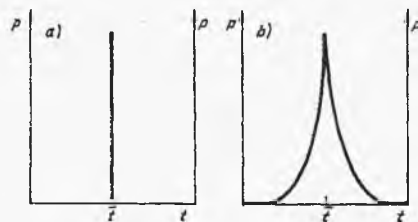
Rys. III.1-2. Zależność stopnia przemiany i stężenia substratu od współrzędnej długości reaktora rurowego



Rys. III.1-3. Charakterystyka graficzna ciągłego reaktora rurowego



Rys. III.1-4. Schematyczna ilustracja przepływów w reaktorze rurowym: a) przepływ tłokowy, b) przepływ z dyfuzją poosiową



Rys. III.1-5. Rozkład czasu przebywania w reaktorze rurowym: a) dla idealnego przepływu tłokowego, b) dla rzeczywistego przepływu tłokowego

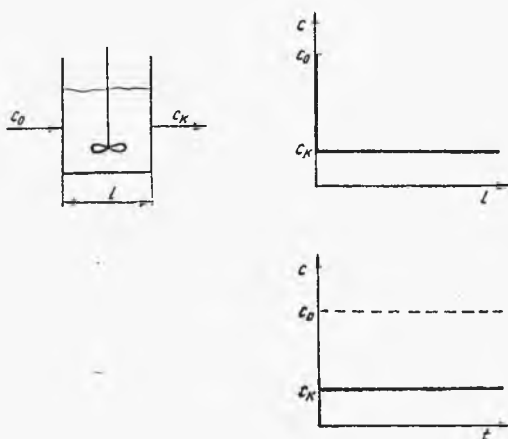
Stany przejściowe od przepływu tłokowego do przepływu z idealnym mieszaniem charakteryzuje się liczbą bezwymiarową, zwaną liczbą Bodensteina, wyrażającą stosunek prędkości przepływu konwekcyjnego u do prędkości osiowego przepływu dyfuzyjnego D_{os}/l (l – długość reaktora)

$$Bo = \frac{ul}{D_{os}} \quad (\text{III.1-27})$$

Jak widać zachodzi tu analogia z liczbą Pecleta. Dla przepływu tłokowego $D_{os} = 0$ i $Bo = \infty$, dla idealnego mieszania $D_{os} = \infty$ i $Bo = 0$.

d. Reaktor zbiornikowy z idealnym mieszaniem

Zajmiemy się z kolei drugim typem omawianych reaktorów, ciągłym reaktorem zbiornikowym z mieszadłem, w którym, jak zakładamy, zachodzi idealne mieszanie. Wprowadzane substancje zostają tuż przy wlocie całkowicie, jednorodnie wymieszane. Początkowe stężenie substratu c_0 tuż przy wlocie, osiąga wartość c_k , która jest stężeniem strumienia opuszczającego reaktor. Ilustruje to rys. III.1-6.



Rys. III.1-6.
Ilustracja graficzna przepływowego reaktora zbiornikowego z idealnym mieszaniem

|| Równanie bilansowe jednego składnika dla reaktora zbiornikowego

$$rV_R - Q(c_0 - c_k) = 0 \quad (\text{III.1-28})$$

wyrażone za pomocą stopnia przemiany $x = \frac{c_0 - c_k}{c_0}$ (wzór III.1-7) będzie miało postać

$$rV_R - Qc_0x = 0 \quad (\text{III.1-29})$$

Po prostym przekształceniu znajdujemy średni czas przebywania w reaktorze ciągłym zbiornikowym z mieszadłem

$$\bar{t} = V_R/Q = c_0 x/r \quad (\text{III.1-30})$$

Po przemnożeniu licznika i mianownika wyrażenia (III.1-7) przez Q otrzymamy po przekształceniu

$$Qc_0 = \frac{Qc}{1-x} \quad (\text{III.1-31})$$

Co po podstawieniu do (III.1-29) i przekształceniu da

$$\frac{x}{1-x} = \frac{rV_R}{Qc} \quad (\text{III.1-32})$$

Prawa strona wyrażenia (III.1-32) nosi nazwę pierwszej liczby Damköhlera

$$Da_1 = \frac{rV_R}{Qc} \quad (\text{III.1-33})$$

stanowiącej kryterium podobieństwa przepływu z reakcją chemiczną. Jest to stosunek ilości produktu powstałego w reaktorze na skutek reakcji chemicznej do ilości produktu przeniesionego w tym czasie na skutek przepływu konwekcyjnego przez strumień objętości.

Można zatem na podstawie (III.1-32) określić stopień przemiany jako

$$x = 1 - \frac{1}{1 + Da_1} \quad (\text{III.1-34})$$

Łatwo też wyprowadzić, że

$$c/c_0 = \frac{1}{1 + Da_1} \quad (\text{III.1-35})$$

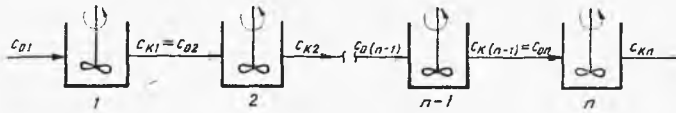
Porównując przebieg stężeń w reaktorze zbiornikowym z mieszadłem i w reaktorze rurowym oraz zależną od tych stężeń szybkość reakcji, łatwo zauważyć, iż średnia szybkość reakcji w reaktorze zbiornikowym z mieszadłem jest stała w czasie i w miejscu, ale mniejsza od średniej szybkości reakcji w reaktorze rurowym. Stąd też objętość reaktora zbiornikowego z mieszadłem niezbędna do uzyskania określonego stopnia przemiany będzie większa niż w reaktorze rurowym. Dla izotermicznej, nieodwracalnej reakcji pierwszego rzędu w celu uzyskania stopnia przemiany $x = 0,5$ objętość reaktora zbiornikowego będzie większa prawie o 45% od objętości reaktora rurowego. Aby uzyskać stopień przemiany $x = 0,9$, objętość musi wzrosnąć aż 3,9-krotnie. Dla reakcji wyższego rzędu stosunki te gwałtownie pogarszają się na niekorzyść reaktora zbiornikowego z mieszadłem. Trzeba też zauważyć, iż w reaktorze zbiornikowym z mieszadłem, na skutek zachodzącego w nim mieszania nie można uzyskać wysokich stopni przemiany. Są to przyczyny, dla których chętniej stosuje się reaktory rurowe. Jednak dużą zaletą reaktorów zbiornikowych z mieszadłem jest stałość własności opuszczającego reaktor produktu. Może to mieć niekiedy decydujące znaczenie dla wyników procesu technologicznego. W reaktorach rurowych podobna stałość własności produktu jest trudna do osiągnięcia.

e. Kaskada reaktorów zbiornikowych

Wady reaktorów zbiornikowych z mieszadłem można w dużej mierze usunąć, łącząc je szeregowo w kaskadę, w której produkt końcowy reaktora $n-1$ jest substratem kolejnego n reaktora. Ilustruje to rys. III.1-7.

Zgodnie z wyrażeniem (III.1-35) stosunek stężeń interesującego nas składnika w produkcie i substracie z pierwszego reaktora wynosi

$$\frac{c_{k1}}{c_{o1}} = \left(\frac{1}{1 + Da_1} \right)_1 \quad (\text{III.1-36})$$



Rys. III.1-7. Kaskada reaktorów zbiornikowych z mieszadłem

odpowiednio z drugiego

$$\frac{c_{k2}}{c_{02}} = \left(\frac{1}{1 + Da_1} \right)_2 \quad (\text{III.1-37})$$

Ponieważ według założenia $c_{k1} = c_{02}$, to zmiana stężeń spowodowana dwoma szeregowo połączonymi reaktorami będzie równa iloczynowi stosunku stężeń składnika w produkcie i substracie obu reaktorów. Wynika z tego, że

$$\frac{c_k}{c_{01}} = \left(\frac{1}{1 + Da_1} \right)_1 \left(\frac{1}{1 + Da_1} \right)_2 \quad (\text{III.1-38})$$

Stopień przemiany x_2 dwóch szeregowo połączonych reaktorów zbiornikowych z mieszadłem zgodnie z równaniem (II.1-34) wyniesie

$$x_2 = 1 - \frac{c_{k2}}{c_{01}} \quad (\text{III.1-39a})$$

lub

$$x_2 = 1 - \left(\frac{1}{1 + Da_1} \right)_1 \left(\frac{1}{1 + Da_1} \right)_2 \quad (\text{III.1-39b})$$

a uogólniając na kaskadę złożoną z m reaktorów

$$x_m = 1 - \prod_{m=1}^m \left(\frac{1}{1 + Da_1} \right)_m \quad (\text{III.1-40})$$

Pamiętając, iż rozważana przez nas reakcja jest uzochoyryczną, nieodwracalną reakcją pierwszego rzędu, dla której $r = kc$, liczbę Damköhlera można wyrazić przez

$$Da_1 = kV_R/Q = k\bar{t} \quad (\text{III.1-41})$$

Jeżeli kaskada o łącznej objętości V_R składa się z m przepływowych reaktorów zbiornikowych, każdy o równej objętości V_R/m i charakteryzujących się liczbą $Da_1 = kV_R/mQ$, to uzyskany w kaskadzie stopień przemiany

$$x_m = 1 - \left(\frac{1}{1 + Da_1} \right)^m \quad (\text{III.1-42a})$$

lub

$$x_m = 1 - \left(\frac{1}{1 + kV_R/mQ} \right)^m \quad (\text{III.1-42b})$$

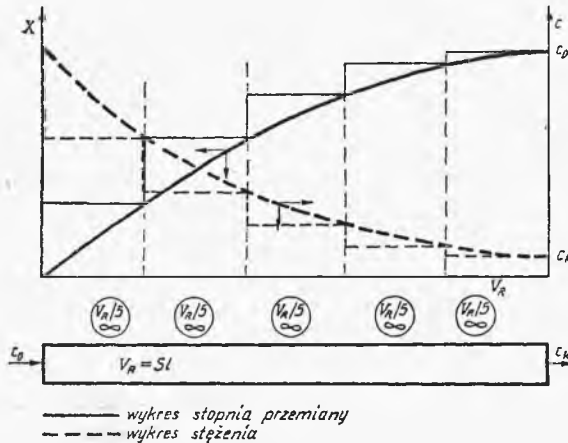
Ponieważ

$$\lim_{m \rightarrow \infty} (1 + kV_R/mQ)^{-m} = e^{-kV_R/Q} = e^{-k\bar{t}} \quad (\text{III.1-43})$$

to

$$\lim_{m \rightarrow \infty} x_m = 1 - e^{-k\bar{t}} \quad (\text{III.1-44})$$

Identyczne wyrażenie (III.1-25) odnosiło się do stopnia przemiany uzyskiwanego w reaktorze rurowym z przepływem tłokowym. Można zatem wnosić, iż kaskada złożona z nieskończenie dużej liczby przepływowych reaktorów zbiornikowych z idealnym mieszaniem i o sumarycznej objętości V_R , działa jak reaktor rurowy z przepływem tłokowym i o tej samej objętości $V_R = Sl$. Okoliczność ta przybliża reaktor rurowy z przepływem tłokowym do kaskady złożonej z nieskończenie dużej liczby przepływowych reaktorów zbiornikowych, o równej objętości i idealnym mieszaniu. Kaskada złożona ze skończonej liczby reaktorów zbiornikowych z idealnym mieszaniem stanowi układ pośredni między pojedynczym, przepływowym reaktorem zbiornikowym z idealnym mieszaniem a reaktorem rurowym o tej samej objętości.



Rys. III.1-8. Przebieg stopnia przemiany i stężenia w kaskadzie reaktorów zbiornikowych z mieszadłem i w idealnym reaktorze rurowym

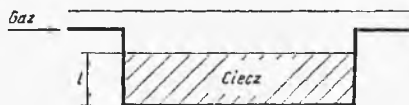
Ilustracją relacji zachodzących między reaktorem rurowym a kaskadą pięciu reaktorów zbiornikowych z idealnym mieszaniem jest wykres III.1-8. Jak widać, wzrost stopnia przemiany i spadek stężenia substratu w reaktorze rurowym przebiega w sposób ciągły, a w kaskadzie złożonej z reaktorów zbiornikowych — w sposób skokowy. Przyrosty stopnia przemiany w kaskadzie w miarę wzrostu kolejnej liczby reaktorów stają się coraz mniejsze. Powstaje zatem pytanie czy z ekonomicznego punktu widzenia warto stosować kaskady o dużej liczbie pojedynczych reaktorów zbiornikowych. Z rozważań, których z braku miejsca nie możemy tu przytaczać, wynika, że w kaskadzie złożonej z 5–7 zbiornikowych reaktorów przepływowych z idealnym mieszaniem uzyskuje się praktycznie ten sam stopień przemiany, co i w idealnym reaktorze rurowym o tej samej objętości. Dlatego dalsze powiększanie kaskady w celu uzyskania większego stopnia przemiany jest nieskuteczne.

f. Inne typy reaktorów opisywane na podstawie bilansu składnika

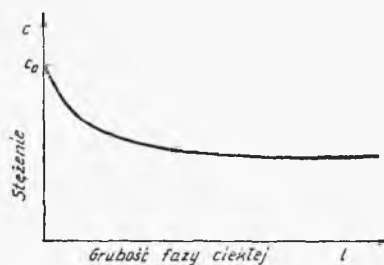
Jeżeli w bilansie (III.1-13) pominiemy człony odnoszące się do konwekcji i dyfuzji, to dla procesu ustalonego w czasie otrzymamy

$$r - a\beta \Delta c = 0 \quad (\text{III.1-45})$$

Wyrażenie to będzie charakteryzowało reaktor, w którym przebiega reakcja z przenoszeniem masy. Są to najczęściej reakcje heterogeniczne zachodzące wobec stałego katalizatora. O przebiegu reakcji decydują relacje między szybkością reakcji a szybkością przenoszenia masy. Problemy te omawiamy w rozdziale 2.



Rys. III.1-9. Reaktor dyfuzyjny



Rys. III.1-10. Ilustracja schematyczna rozwiązania równania (III.1-47)

Jeżeli teraz w równaniu (III.1-13) za proces dominujący obok reakcji chemicznej uznamy dyfuzję, pomijając inne procesy, to charakterystyczne równanie dla ustalonego procesu przebiegającego w podobnym reaktorze będzie miało postać

$$r = \text{div} (D \text{grad } c) \quad (\text{III.1-46})$$

Przyjmując jak poprzednio, że reakcja jest pierwszorzędowa, a dyfuzja przebiega jednokierunkowo, wzdłuż osi z , możemy równanie (III.1-46) zapisać w postaci

$$kc - D \frac{d^2 c}{dz^2} = 0 \quad (\text{III.1-47})$$

Reaktory tego rodzaju są stosowane m.in. do realizacji procesów, w których gaz reagujący z cieczą, przepływając nad powierzchnią ciekłą dyfunduje w jej głąb (rys. III.1-9). Rozwiązując równanie (III.1-47) przy odpowiednich warunkach brzegowych, można wyznaczyć rozkład stężenia cząsteczek gazu w cieczy w zależności od grubości jej warstwy. Rozkład ten w przybliżeniu jest pokazany na rys. III.1-10.

g. Klasyfikacja i charakterystyka reaktorów oparta na bilansie cieplnym

Reaktory adiabatyczne. Jeżeli w ogólnym wyrażeniu bilansu cieplnego reaktora pominiemy straty ciepła do otoczenia spowodowane przewodnictwem cieplnym, to bilans przybierze postać

$$Qc_p \varrho (T_2 - T_1) + \alpha A \Delta T - r \Delta H V_R = -V_R c_p \varrho \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) \quad (\text{III.1-48})$$

gdzie poszczególne składniki opisują odpowiednio: $Qc_p \varrho (T_2 - T_1)$ — strumień

ciepła doprowadzanego lub unoszonego na skutek przepływu, $\alpha A \Delta T$ — strumień ciepła przekazywany do otoczenia na skutek wnikania, $r \Delta H V_R$ — strumień ciepła generowany przez reakcję chemiczną. Jeżeli między reaktorem a otoczeniem nie zachodzi wymiana ciepła przez przenoszenie, czyli gdy

$$\alpha A \Delta T = 0 \quad (\text{III.1-49})$$

oraz straty ciepła przez przewodnictwo uznajemy za pomijalne, to w reaktorze zachodzi proces adiabatyczny, a reaktory tego rodzaju zwane są również adiabatycznymi. Proces zachodzący w tego rodzaju reaktorach może przebiegać w sposób okresowy lub ciągły.

Reaktory adiabatyczne o działaniu okresowym. W reaktorze adiabatycznym o działaniu okresowym nie zachodzi konwekcyjne doprowadzanie lub unoszenie ciepła, czyli

$$Q_{c_p \varrho} (T_2 - T_1) = 0 \quad (\text{III.1-50})$$

Równanie opisujące adiabatyczny reaktor okresowy będzie miało postać

$$r \Delta H = c_p \varrho \frac{dT}{dt} \quad (\text{III.1-51})$$

Wyrażając szybkość reakcji stopniem przemiany $r = c_0 \frac{dx}{dt}$, można na podstawie (III.1-51) otrzymać zależność różniczkowego przyrostu temperatury od stopnia przemiany

$$dT = \left(\frac{\Delta H c_0}{c_p \varrho} \right) dx \quad (\text{III.1-52})$$

Jeżeli w chwili $t = 0$ (początek reakcji) temperatura reagentów wynosiła T_0 , to po osiągnięciu stopnia przemiany x wzrost temperatury wyniesie

$$T - T_0 = \left(\frac{\Delta H c_0}{c_p \varrho} \right) x \quad (\text{III.1-53})$$

Jeżeli przez T^* oznaczymy temperaturę reagentów dla stopnia przemiany $x = 1$, to

$$T^* - T_0 = \frac{\Delta H c_0}{c_p \varrho} \quad (\text{III.1-54})$$

Dzieląc (III.1-53) przez (III.1-54), możemy przedstawić stopień przemiany przy znanych wartościach T_0 i T^* , jako funkcję temperatury reagentów T

$$x = \frac{T - T_0}{T^* - T_0} \quad (\text{III.1-55})$$

Pamiętając o zależności $c/c_0 = 1 - x$, znajdujemy zależność temperatury reagentów T od stężenia

$$c/c_0 = \frac{T^* - T}{T^* - T_0} \quad (\text{III.1-56})$$

lub po zróżniczkowaniu

$$\frac{dT}{dc} = \frac{T_0 - T^*}{c_0} \quad (\text{III.1-57})$$

Ponieważ szybkość reakcji, o której poprzednio założyliśmy, że jest nieodwracalna i pierwszego rzędu $\frac{dc}{dt} = kc$, to zmianę temperatury względem czasu w rozważanym przez nas reaktorze okresowym, adiabatycznym można przedstawić w postaci iloczynu tego wyrażenia i równania (III.1-57)

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T^*}{c_0} kc \quad (\text{III.1-58})$$

Podstawiając $k = A e^{-E/RT}$, i wyrażając c za pomocą wyrażenia (III.1-56) znajdujemy, że

$$\frac{dT}{dt} = A (T - T^*) e^{-E/RT} \quad (\text{III.1-59})$$

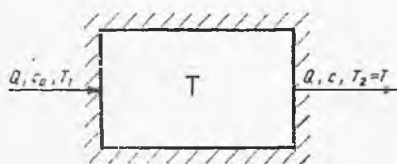
Zajmijmy się z kolei reaktorem adiabatycznym ciągłym pracującym w stanie ustalonym (rys. III.1-11). W takim przypadku w wyrażeniu bilansowym (III.1-48) oprócz warunku (III.1-49) należy uwzględnić, iż

$$V_R c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (\text{III.1-60})$$

Wtedy bilans cieplny reaktora adiabatycznego, pracującego w stanie ustalonym, w którym zachodzi egzotermiczna nieodwracalna reakcja pierwszego rzędu, bez zmiany objętości reagentów będzie miał postać

$$r \Delta H V_R = Q c_p \rho (T_2 - T_1) \quad (\text{III.1-61})$$

gdzie T_1 i T_2 oznaczają temperaturę wchodzącego i wychodzącego strumienia reagentów. Lewa strona równania oznacza ciepło wytworzone przez reakcję chemiczną, prawa — ciepło unoszone przez opuszczające reaktor reagenty.



Rys. III.1-11.
Reaktor adiabatyczny o stanie ustalonym

Podzielmy obie strony równania (III.1-61) przez wyrażenie $Q c_0 \Delta H$. Otrzymamy

$$\frac{r V_R}{Q c_0} = \frac{c_p \rho}{c_0 \Delta H} (T_2 - T_1) \quad (\text{III.1-62})$$

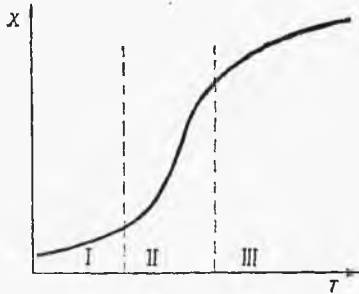
Zgodnie z (III.1-29) oraz (III.1-53) obie strony równania wyrażają stopień przemiany. Pamiętając, że

$$r = A e^{-E/RT} c \quad (\text{III.1-63})$$

lewą stronę wyrażenia można przedstawić w postaci

$$x' = \frac{A V_R c e^{-E/RT}}{Q c_0} \quad (\text{III.1-64})$$

Graficzna postać zależności stopnia przemiany x' od temperatury jest krzywą o kształcie sigmoidalnym (rys. III.1-12). W jej przebiegu można wyróżnić trzy



Rys. III.1-12.
Schematyczna zależność stopnia przemiany od temperatury w ciągłym reaktorze adiabatycznym

obszary. W pierwszym obszarze leżącym w zakresie niższych temperatur stopień przemiany wzrasta wolno. Drugi obszar odznacza się szybkim wykładniczym wzrostem przemiany. W trzecim obszarze następuje załamanie się krzywej na skutek wyczerpania reagentów. Stopień przemiany wzrasta powoli, zbliżając się asymptotycznie do $x = 1$.

Z kolei zajmiemy się drugą stroną wyrażenia (III.1-62)

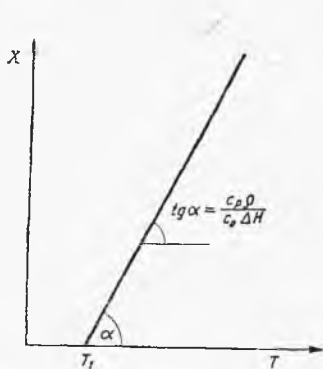
$$x'' = \frac{c_p \rho}{c_0 \Delta H} (T_2 - T_1) \quad (\text{III.1-65})$$

Przyjmując za stałe wartości wszystkich czynników poza $T_2 = T$, wykres $x'' = f(T)$ będzie linią prostą o nachyleniu

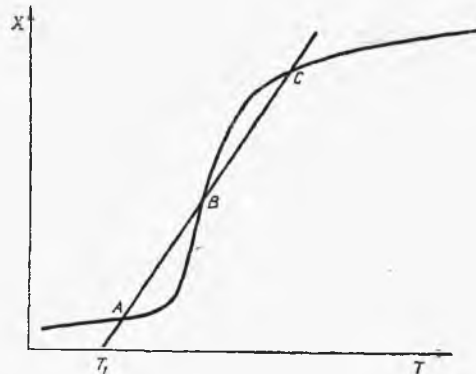
$$\text{tg} \alpha = \frac{c_p \rho}{c_0 \Delta H} \quad (\text{III.1-66})$$

zależnym od początkowego stężenia substratu c_0 . Punkt przecięcia z osią temperatury odpowiada temperaturze T_1 substratu zasilającego reaktor (rys. III.1-13). Jeżeli funkcje (III.1-64) i (III.1-65) wykreślimy w tym samym układzie współrzędnych, to bilans reaktora będzie spełniony w punktach przecięcia się krzywej sigmoidalnej z prostą.

W ogólnym przypadku rozpatrywanej reakcji egzotermicznej obie funkcje mogą mieć trzy punkty przecięcia się, jak wskazuje rys. III.1-14. Oznacza to,



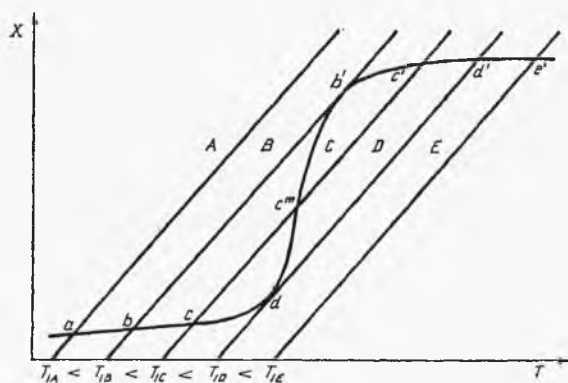
Rys. III.1-13. Przebieg funkcji $x'' = f(T)$



Rys. III.1-14. Stacjonarne obszary pracy reaktora adiabatycznego, ciągłego, w którym zachodzi egzotermiczna, nieodwracalna reakcja pierwszego rzędu

że w tych samych warunkach omawiany proces przebiega w sposób ustalony przy trzech różnych temperaturach produktu.

Wzajemne położenia linii prostej i krzywej sigmoidalnej są różne w zależności od parametrów procesu. Jeżeli temperaturę substratu będziemy podnosili, np. podgrzewając go, to prosta opisana równaniem (III.1-65) będzie przesuwana się równolegle w prawo (rys. III.1-15), zajmując różne położenia względem krzywej sigmoidalnej. Gdy temperatura substratu jest niska, prosta zajmuje położenie *A*, przecinając krzywą w punkcie *a*, co oznacza, że reakcja osiąga niewielki stopień przemiany. Podnosząc temperaturę substratu do T_{1B} , przesuujemy prostą do pozycji *B*, w której przecina krzywą w punkcie *b* i jest styczna do niej w punkcie *b'*. Jest to w pewnej mierze sytuacja korzystniejsza od poprze-



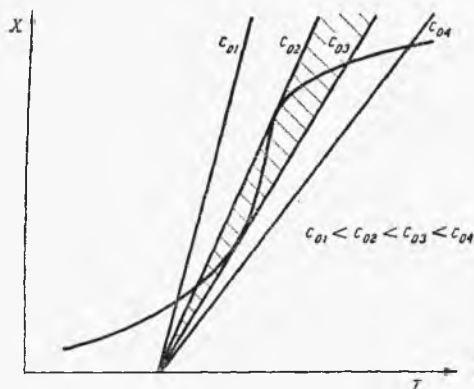
Rys. III.1-15.
Wpływ temperatury substratów
na stopień przemiany

dniej. Podnosząc dalej temperaturę wlotową, przesuujemy prostą do pozycji *C*, w której mamy trzy punkty przecięcia się obu funkcji; jest to obszar szczególny. W obszarze tym niewielkie wahania temperatury substratu, których w praktyce nie można uniknąć, mogą powodować duże wahania stopnia przemiany. Reaktor pracuje nieregularnie ze zmiennym stopniem przemiany i zmienną częstotliwością tych oscylacji.

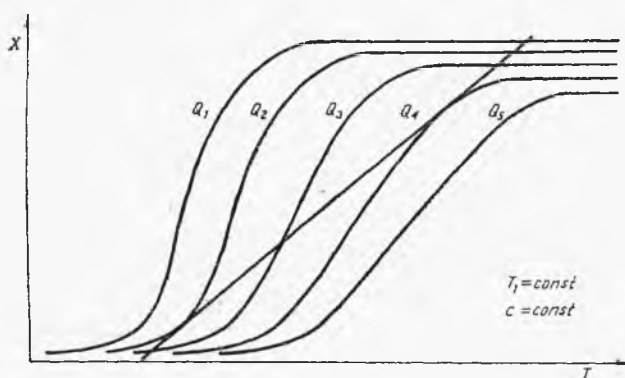
Przesuwając prostą dalej do pozycji *D*, osiągamy stan charakteryzujący się punktem stycznym do krzywej i punktem przecięcia się z nią w obszarze dużej wartości stopnia przemiany. Podwyższając temperaturę do T_{1D} , wkraczamy we właściwy obszar stabilnej pracy reaktora o dużym stopniu przemiany *e'*.

Zgodnie z wyrażeniem (III.1-66) na położenie prostej względem krzywej sigmoidalnej można wpływać za pomocą stężenia wlotowego substratu c_0 , – z jego wzrostem nachylenie prostej maleje. Jak to widać na schematycznym rys. III.1-16, w zależności od stężenia substratu mamy trzy obszary pracy reaktora. W zakresie stężeń substratu $c < c_{02}$ występuje stabilny obszar pracy przy małej wartości stopnia przemiany, w zakresie stężeń od c_{02} do c_{03} (na rysunku obszar zakreślony) praca reaktora jest niestabilna, podobnie jak to opisano poprzednio, natomiast dla stężenia substratu $c > c_{03}$ reaktor pracuje stabilnie z dużym stopniem przemiany.

Trzecia z kolei zmienna niezależna, za pomocą której można wpływać na bieg procesu w omawianym reaktorze, to wielkość strumienia substratu zasila- jącego reaktor. Zgodnie z wyrażeniem (III.1-64) przy stałych wartościach tem-



Rys. III.1-16. Wpływ stężenia substratu na stopień przemiany

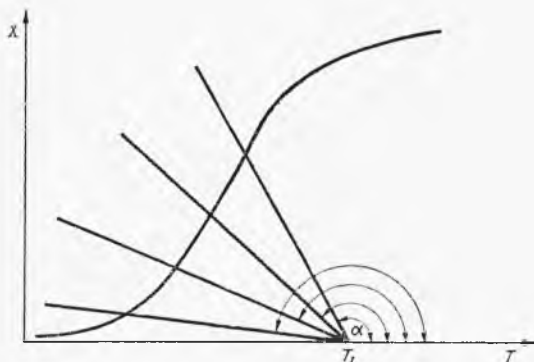


Rys. III.1-17. Wpływ strumienia substratu Q o stałej temperaturze wlotowej i stałym stężeniu na stopień przemiany

peratury i stężenia, wzrost strumienia substratu Q powoduje zmniejszenie stopnia przemiany. Na odpowiednim wykresie odpowiada to pewnej zmianie kształtu oraz przesunięcia w prawo krzywej sigmoidalnej. Ilustruje to schematycznie rys. III.1-17, na którym pokazano przebieg krzywych dla wzrastających wartości strumienia substratu $Q_1 < Q_2 < Q_3 < Q_4 < Q_5$. Jak widać, Q_1 jest wartością zasilania, przy którym reakcja przebiega stabilnie z dużym stopniem przemiany, od Q_2 do Q_4 rozciąga się obszar niestabilnej pracy reaktora, dla wartości zasilania większych od Q_4 nie ma w ogóle przemiany, reaktor wygasa.

Pamiętając o założeniach przyjętych w rozważaniach, warto nadmienić, że omówione tu zasady odnoszą się (niekiedy z niewielkimi odchyleniami) również do reakcji wyższych rzędów.

Rozpatrując bilans cieplny odnoszący się do analogicznych reaktorów, w których zachodzą podobne, ale endotermiczne reakcje chemiczne, należy uwzględnić ujemną wartość ΔH . Na wykresie bilansowym (rys. III.1-18) kształt krzywej sigmoidalnej zostaje zachowany, natomiast nachylenie prostej, na skutek ujemnej wartości $\text{tg}\alpha$, jest odwrotne w stosunku do omawianych poprzednio reakcji egzotermicznych. Na skutek tego dowolna prosta wyprowadzona z punktu T_1 będzie miała tylko jeden punkt przecięcia się z krzywą sigmoidalną. Reaktor w każdym przypadku będzie pracował stabilnie. Jak łatwo wywnioskować z wykresu III.1-18, temperaturę substratu T_1 oraz jego stężenie c_0 należy tak dobrać,



Rys. III.1-18.
Stopień przemiany reakcji
endotermicznej zachodzącej
w reaktorze adyabatycznym

aby punkt przecięcia się prostej z krzywą sigmoidalną wypadł w jej górnej części w obszarze dużego stopnia przemiany.

Przytoczone rozważania, które jak założyliśmy na wstępie odnoszą się do przepływowego reaktora zbiornikowego z idealnym mieszaniem, można odnieść do reaktora rurowego z przepływem tłokowym. Ponieważ w określonej temperaturze stopień przemiany w reaktorze rurowym jest większy niż w zbiornikowym z idealnym mieszaniem, krzywa sigmoidalna reaktora rurowego będzie bardziej stroma i położona wyżej, niż analogiczna krzywa reaktora zbiornikowego. Stąd też obszar niestabilności reaktora rurowego będzie mniejszy.

Przebieg reakcji odwracalnej. W przypadku reakcji odwracalnej kształt funkcji $x = f(T)$ jest inny niż dla omawianych dotąd reakcji nieodwracalnych. Wartość stopnia przemiany jest tu bowiem ograniczona przez zależny od temperatury stan równowagi. Maksymalna wartość stopnia przemiany odpowiada przemianie równowagowej i jest mniejsza od jedności.

Dla odwracalnej reakcji egzotermicznej stopień przemiany w obszarze niższych temperatur wzrasta ze wzrostem temperatury. Po przekroczeniu określonej temperatury progowej stopień przemiany zaczyna maleć. Optymalną zatem temperaturą wprowadzanego do reaktora substratu będzie temperatura, w której równowagowy stopień przemiany osiąga największą wartość. Przebieg funkcji $x_r = f(T)$ w omawianych warunkach przedstawia schematycznie rys. III.1-19.

Aby w omawianych warunkach uzyskać największy stopień przemiany, stosujemy tok postępowania wynikający z własności bilansu cieplnego. Zapisując bilans cieplny omawianego procesu w postaci

$$Qc_0 x_r \Delta H = Qc_p \varrho (T_r - T_1) \quad (\text{III.1-67})$$

znajdujemy zależność równowagowego stopnia przemiany x_r od temperatury wlotowej T_1

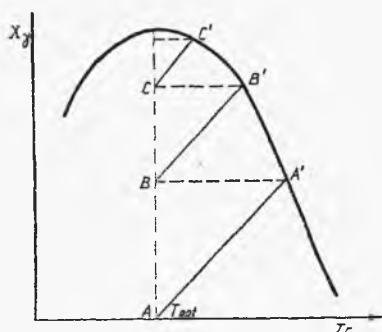
$$x_r = \frac{c_p \varrho}{c_0 \Delta H} (T_r - T_1) \quad (\text{III.1-68})$$

w postaci równania linii prostej.

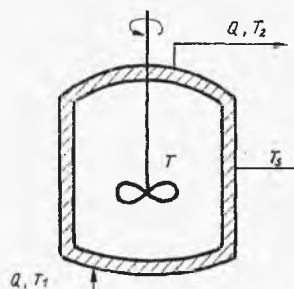
Jeżeli teraz z punktu A odpowiadającego $T_{opt} = T_1$ na osi temperatur wykresu III.1-19 wykreślimy prostą o nachyleniu $\frac{c_p \varrho}{c_0 \Delta H}$ do przecięcia się

w punkcie A' z krzywą przemiany równowagowej, to osiągniemy maksymalną w danej temperaturze wartość stopnia przemiany x'_r . Aby osiągnąć większy stopień przemiany, mieszaninę reagującą, którą charakteryzuje punkt A' oziębia się w wewnętrznym lub zewnętrznym wymienniku ciepła do temperatury T_{opt} . Procesowi oziębiania odpowiada prosta $A'B$ równoległa do osi temperatur. Oziębiona mieszanina reaguje ponownie wzdłuż prostej BB' równoległej do AA' , osiągając przy przecięciu się z krzywą przemiany równowagowej kolejny, większy stopień przemiany x''_r . Powtarzając tę operację, można zbliżyć stopień przemiany do wartości równowagowej w temperaturze T_{opt} . Ponieważ po każdej operacji stopień przemiany jest coraz mniejszy, jego końcową wartość należy wyznaczyć rachunkiem optymalizacyjnym.

Często dla uproszczenia aparatury stosuje się schładzanie mieszaniny reagującej przez domieszanie do niej substratu o temperaturze odpowiednio niższej od T_{opt} . W takim przypadku linie ochładzania stanowią pęk prostych przecinających się w punkcie odpowiadającym temperaturze schłodzonej mieszaniny o zerowym stopniu przemiany.



Rys. III.1-19. Uzyskiwanie dużego stopnia przemiany reakcji egzotermicznej i odwracalnej w reaktorze adiabaticznym



Rys. III.1-20. Reaktor izotermiczny

Reaktory izotermiczne. Reaktor nazywamy izotermicznym, jeśli na skutek wymiany ciepła z otoczeniem, w czasie biegu procesu temperatura reagentów w jego wnętrzu pozostaje stała (rys. III.1-20). Reaktor dogrzewa się, gdy zachodzi w nim reakcja endotermiczna lub chłodzi się, gdy biegnie reakcja egzotermiczna.

Reaktory izotermiczne pracują zazwyczaj w sposób ciągły. Konstrukcje okresowych reaktorów izotermicznych są dość skomplikowane, wymagają bowiem automatycznego zsynchronizowania przepływu ciepła ze zmienną szybkością reakcji.

Warunkiem zatem izotermiczności reaktora jest, by $T = T_2 = T_s$, gdzie T_s jest temperaturą ścianki reaktora. W takim przypadku strumień ciepła unoszonego lub doprowadzanego z przepływem

$$Q c_p \rho (T_2 - T) = 0 \quad (\text{III.1-69})$$

a w omawianych warunkach ustalonych

$$V_R c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad (\text{III.1-70})$$

i równanie bilansowe (III.1-48) sprowadza się wówczas do postaci

$$\alpha A \Delta T = r \Delta H V_R \quad (\text{III.1-71})$$

gdzie $\Delta T = T - T_s$ jest różnicą temperatur wnętrza reaktora i jego ścianki.

Pamiętając, że $r = A c e^{-E/RT}$, po przemnożeniu obu stron tego wyrażenia przez $\Delta H V_R$ otrzymamy wartość strumienia ciepła generowanego przez reakcję

$$q_r = r \Delta H V_R = A c \Delta H V_R e^{-E/RT} \quad (\text{III.1-72})$$

Gdyby temperatura wewnętrzna była bliska temperaturze ścianki, tzn. $T \approx T_s$, to

$$q_{rs} = A c \Delta H V_R e^{-E/RT_s} \quad (\text{III.1-73})$$

Wobec zbliżonej wartości T i T_s można przyjąć, że $T T_s \approx T_s^2$. Po podzieleniu przez siebie (III.1-72) i (III.1-73) otrzymamy po prostym przekształceniu

$$q_r/q_{rs} = \exp \Delta T E/RT_s \quad (\text{III.1-74})$$

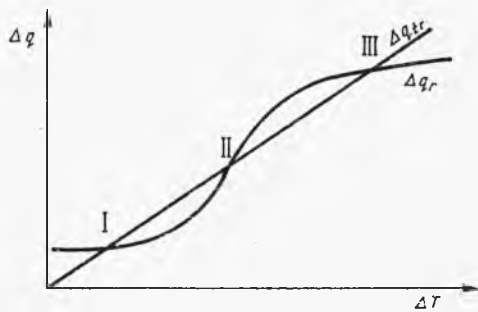
gdzie $\Delta T = T - T_s$. Oznaczając dla zwięzłości zapisu $B = E/RT_s^2$, otrzymamy

$$q_r = q_{rs} \exp B \Delta T \quad (\text{III.1-75})$$

Strumień ciepła przenoszony według bilansu (III.1-71)

$$q_{tr} = \alpha A \Delta T \quad (\text{III.1-76})$$

Funkcja (III.1-75) $q_r = f(\Delta T)$ ma przebieg sigmoidalny. Funkcja (III.1-76) $q_{tr} = \Phi(\Delta T)$ jest linią prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych o nachyleniu αA . Nanosząc te obie funkcje na jeden układ współrzędnych, otrzymamy wykres jak na rys. III.1-21. Jak widać, w punktach I, II, III strumień ciepła generowany przez reakcję jest równy strumieniowi ciepła wnika-jącego do otoczenia.



Rys. III.1-21. Wydzielanie ciepła przez reakcję chemiczną i jego odprowadzenie przez przenoszenie w reaktorze izotermicznym

Bliższa analiza wykresu wskazuje, że punkty te nie są równorzędne.

W punkcie III wartość ΔT jest duża. W takim przypadku w reaktorze występują gradienty temperatur o znacznej wartości i reaktor nie może być izotermiczny. Z innych rozważań (których tu nie przytaczamy) wynika, że punkt I jest punktem stabilnej pracy reaktora. Jeżeli podczas wahań temperatury nie zostanie przekroczona wartość $B \Delta T = 1$, to po ustaleniu oscylacji temperatury obszar pracy reaktora ustala się ponownie w punkcie I. Jeżeli natomiast w punkcie II wartość $B \Delta T$ zostanie przekroczona, to wzrost szybkości reakcji powoduje niezwłoczne przesunięcie obszaru pracy do punktu III, gdzie warunki izoter-

miczności nie są zachowane. Należy zatem wnioskować, że jednym z warunków stabilnej pracy reaktora izotermicznego jest możliwie mała wartość ΔT , tzn. mała różnica temperatur między wnętrzem reaktora a jego chłodzoną lub dogrzaną ścianką.

Analogiczne, chociaż bardziej złożone, rozważania dotyczące reaktora izotermicznego, w którym nie można zaniedbać konwekcyjnego strumienia ciepła, prowadzą do równania umożliwiającego przewidywanie zachowania się reaktora w zależności od odwrotności znamiennej liczby, zwanej III liczbą Damköhlera. Liczba ta wyraża stosunek wartości strumienia ciepła generowanego przez reakcję chemiczną do wartości strumienia ciepła unoszonego przez przepływający płyn.

W wielu reakcjach przebiegających w reaktorach rurowych, z udziałem stałych katalizatorów, przewodzenie ciepła w złożu katalizatora i ściance reaktora może odgrywać dominującą rolę w procesie. Analiza pracy podobnych reaktorów prowadzi do wniosku, że w takim przypadku funkcja obrazująca rozkład temperatury reagentów we wnętrzu reaktora wykazuje maksimum, którego wartość zależy od parametrów procesu takich jak: średnica reaktora, efektywny współczynnik przewodzenia ciepła, współczynnik przenoszenia ciepła, energia aktywacji, ciepło reakcji.

Do wyznaczenia rozkładu temperatur w reaktorze rurowym ze złożem katalitycznym punktem wyjścia jest równanie

$$q_r = \lambda_{ef} \left(\frac{d^2 T}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{dT}{dz} \right) \quad (\text{III.1-77})$$

gdzie: q_r — ciepło reakcji, z — współrzędna położenia, λ_{ef} — efektywny współczynnik przewodzenia ciepła w złożu katalizatora.

Duży wpływ średnicy reaktora na rozkład temperatury zmusza do stosowania rur o bardzo niewielkich, zaledwie kilkucentymetrowych średnicach, co jest przyczyną dużych niedogodności konstrukcyjnych.

Mimo licznych zalet reaktorów izotermicznych do których należą: stała szybkość reakcji, możliwość uzyskania dużego stopnia przemiany, jednorodność uzyskanego produktu — trudności w uzyskaniu w miarę wyrównanego rozkładu temperatur wewnątrz reaktora i spowodowane tym ograniczenia wymiarów oraz większe prawdopodobieństwo niebezpiecznego wzrostu temperatury ograniczyły zastosowanie tych reaktorów w porównaniu z reaktorami adiabatycznymi.

h. Informacje o literaturze uzupełniającej

Całokształt problemów związanych z inżynierią reaktorów chemicznych i inżynierią reakcji chemicznych omawiają następujące prace wydane w języku polskim: J. Szarawara, J. Skrzypek, „Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych”, Warszawa, WNT 1980; A. Burghardt, „Podstawy inżynierii reaktorów chemicznych” Gliwice 1977, Skrypt uczelniany nr 750 Politechniki Śląskiej; W. Brötz, „Podstawy inżynierii reakcji chemicznych, Warszawa, WNT 1969.

Podstawy modelowania matematycznego reaktorów chemicznych omawia w jednym z rozdziałów W. W. Kafarow w pracy „Metody cybernetyczne w chemii i technologii chemicznej” Warszawa, WNT 1979.

Z opracowań obcojęzycznych można wymienić kolejne pozycje: R. Aris, „Elementary chemical reactor analysis”, Englewood Cliffs, Prentice Hall 1969; K. G. Denbigh, J. C. R. Turner, „Chemical reactor theory”, Cambridge University Press 1971; O. Levenspiel, „Chemical reactor engineering. An introduction to the design of chemical reactors”, London, Collets 1962; G. M. Ostrowski, J. M. Wolin, „Metody optymalizacji chemicznych reaktorów”, Moskwa, Chimja 1972; B. W. Wolter, I. C. Salnikow, „Ustojcziwost reżimow raboty chemicznych reaktorow”, Moskwa, Chimja 1972.

2. Procesy katalityczne

a. Uwagi ogólne

Pod nazwą katalizy rozumiemy zjawisko zmiany szybkości reakcji chemicznej spowodowane obecnością specyficznego, nie występującego w równaniu stechiometrycznym, składnika reagującego układu — katalizatora. Katalizator nie wpływa na stan równowagi reakcji, zmienia jedynie szybkość, z jaką układ osiąga stan równowagi. W przypadku reakcji odwracalnej katalizator wpływa podobnie na szybkość reakcji w obu kierunkach.

Wielu technicznie ważnych reakcji chemicznych nie można w ogóle przeprowadzić bez udziału katalizatora. Inne reakcje dopiero w obecności katalizatorów uzyskują technicznie użyteczne szybkości przemiany. Przyspieszenie dzięki katalizatorom szybkości reakcji umożliwia m.in. zmniejszenie objętości a tym samym i kosztów reaktorów.

Jeżeli katalizator nie tworzy w układzie odrębnej fazy, katalizę nazywamy homofazową, homogeniczną, jednorodną lub jednofazową. Jeśli katalizator tworzy odrębną fazę układu, katalizę nazywamy heterofazową, heterogeniczną, niejednorodną lub wielofazową. W obu przypadkach mamy do czynienia nie tylko z różnymi układami, ale również z różnymi mechanizmami elementarnych procesów składających się na proces makroskopowy. W katalizie heterogenicznej główną rolę odgrywają procesy zachodzące na powierzchni katalizatora. Należy również brać pod uwagę to, że w wielu przypadkach reakcji gazowych katalizatorem mogą być ścianki naczyń reakcyjnego. Proces wówczas jest pozornie homofazowy. W praktyce przemysłowej znacznie częściej mamy do czynienia z katalizą heterofazową.

Zmiana szybkości przemiany chemicznej spowodowana wpływem katalizatora na jej mechanizm może polegać albo na jej przyspieszeniu, wówczas proces nosi nazwę katalizy dodatniej, albo na jej zahamowaniu i wówczas nosi nazwę katalizy ujemnej. Katalizator powodujący katalizę ujemną jest zwany inhibitorem reakcji. W praktyce przemysłowej interesujące są przede wszystkim zjawiska katalizy dodatniej. Procesy katalizy ujemnej są spotykane rzadko, stosowane są one w celu zmniejszenia udziału niepożądanych reakcji chemicznych.

Wpływ katalizatora na przebieg reakcji sumarycznej może się również przejawiać występowaniem nowej reakcji i modyfikacją procesu, co może prowadzić do uzyskania określonego produktu.

Katalizatorem reakcji może być jeden z jej produktów. Proces wówczas nosi nazwę autokatalizy. Szybkość procesu po pewnym okresie indukcji rośnie w miarę wzrostu stężenia produktu, osiąga pewne maksimum, po czym na skutek zmniejszenia się stężenia substratów zaczyna maleć.

Kataliza jest zjawiskiem bardzo rozpowszechnionym. Większość reakcji chemicznych zachodzących w naturalny sposób w przyrodzie przebiega z udziałem katalizatorów. Kataliza jest bardzo szeroko stosowana w przemyśle chemicznym, jak również w masowych procesach biochemicznych np. wszelkiego rodzaju fermentacjach, które katalizowane są bądź przez żywe drobnoustroje, bądź przez uzyskane z nich preparaty. Procesy biokatalityczne są wyraźnie selektywne.

Aby określoną substancję można było zastosować jako katalizator, powinna ona mieć odpowiednie własności chemiczne, nie zmieniające się w czasie biegu reakcji. Nie jest to jednak warunek wystarczający. Do zastosowania w praktyce podobna substancja powinna odznaczać się określonymi własnościami fizycznymi. W przypadku katalizy heterofazowej dotyczy to wielkości cząstek, rozwinięcia ich powierzchni, wielkości i rodzaju porów, pojemności cieplnej, przewodnictwa cieplnego, wytrzymałości mechanicznej.

Niektóre substancje nieaktywne, dodane w niewielkiej ilości do katalizatora, wydatnie zwiększają jego aktywność. Noszą one nazwę promotorów.

Ogólnie przyjmuje się, że kataliza polega na obniżaniu energii aktywacji reakcji na skutek zmiany drogi reakcji, względnie utworzenia struktur przejściowych typu katalizator-cząsteczka łatwiej reagujących niż cząsteczka pierwotna. Jak łatwo wyprowadzić, obniżenie energii aktywacji o ΔE spowoduje przyspieszenie reakcji $e^{\Delta E/RT}$ razy. Obniżenie energii aktywacji wynosi zazwyczaj ok. 40 kJ/mol. W temp. 300°C spowoduje to przyspieszenie reakcji o trzy rzędy wielkości.

b. Mechanizm katalizy heterogenicznej

Aby reakcja katalityczna mogła zachodzić na powierzchni fazy stałej, reagujące cząsteczki muszą się zaadsorbować na tej powierzchni. Jak już wspominaliśmy, istnieją dwa zasadnicze mechanizmy adsorpcji¹⁾. Adsorpcja fizyczna odznacza się niewielkim egzotermicznym efektem cieplnym od kilku do kilkunastu kJ/mol zbliżonym do wartości ciepła przemiany fazowej. Również energia aktywacji adsorpcji fizycznej jest niewielka 4–5 kJ/mol. Proces przebiega bardzo szybko, równowaga ustala się łatwo. Na skutek egzotermiczności procesu stężenie zaadsorbowanych cząsteczek maleje ze wzrostem temperatury. Ciśnienie wpływa w sposób odwracalny na stan równowagi oraz na szybkość procesu. Ilość zaadsorbowanej substancji zależy jedynie od rozwinięcia powierzchni adsorbenta. Jego chemiczne własności nie są tu istotne.

Wiele okoliczności przemawia za tym, że w adsorpcji fizycznej zaadsorbowana substancja może tworzyć warstwę o grubości dochodzącej do kilku cząsteczek.

¹⁾ Fizykochemiczne podstawy adsorpcji podano w II cz. tego podręcznika w rozdz. 3.

Niewielkie efekty cieplne związane z adsorpcją fizyczną świadczą o tym, że stan energetyczny cząsteczek zaadsorbowanych mało różni się od stanu energetycznego cząsteczek swobodnych, a zatem i ich reakcje nie powinny różnić się od reakcji cząsteczek swobodnych. Adsorpcja fizyczna nie może więc stanowić zasadniczego mechanizmu katalizy. Wyjątkiem mogą być reakcje o małej wartości energii aktywacji, np. reakcje atomów z wolnymi rodnikami.

W badaniach nad katalizą adsorpcję fizyczną stosuje się w celu poznania niektórych stałych katalizatorów. Powszechnie znaną jest *metoda Brunauera, Emmetta, Tellera* zwana w skrócie metodą BET, za pomocą której można oznaczyć wielkość powierzchni przypadającej na jednostkę masy katalizatora lub nośnika substancji katalizującej. Metoda BET polega na oznaczeniu w znormalizowanych warunkach ilości gazu zaadsorbowanego w postaci warstwy jednocząsteczkowej przez określoną masę adsorbenta. Jeżeli znana jest wielkość cząsteczek zaadsorbowanego gazu, to za pomocą odpowiedniego postępowania można obliczyć wielkość powierzchni zajmowanej przez zaadsorbowane cząsteczki. Wyniki pomiarów uzyskane za pomocą adsorpcji różnych gazów różnią się nieco między sobą. Jednak pomiary powierzchni różnych adsorbentów przeprowadzone w warunkach znormalizowanych są w pełni porównywalne.

Zasadnicze znaczenie dla katalizy ma chemisorpcja (adsorpcja chemiczna) zachodząca w wyższych temperaturach niż adsorpcja fizyczna i wymagająca znacznej energii aktywacji. Siły wiążące cząsteczkę z powierzchnią ciała stałego są tu wielokrotnie większe niż w adsorpcji fizycznej, osiągają wartość wiązań chemicznych. Również dużą wartość osiąga egzotermiczny efekt cieplny chemisorpcji, jest on podobnej wielkości jak ciepło reakcji chemicznej, czyli wynosi od kilkudziesięciu do kilkuset kJ/mol.

Okoliczności te wskazują, że w procesach chemisorpcji siły wiążące cząsteczkę z powierzchnią są analogiczne do sił wiązań chemicznych. Mogą to być siły jonowe, kowalencyjne, a nawet typu koordynacyjnego jak w związkach kompleksowych. Bliski zasięg oddziaływania sił wiązań chemicznych powoduje, że zaadsorbowany w procesie chemisorpcji gaz tworzy warstewkę jednocząsteczkową.

Między zaadsorbowanymi atomami lub cząsteczkami zachodzą reakcje powierzchniowe w zasadzie nie różniące się od zwykłych reakcji chemicznych. Charakterystyczne jest, że atomy uczestniczące w tych reakcjach stają się elementami sieci krystalicznej sorbenta. Oczywiście, że między związkami chemicznymi „trójwymiarowymi” a związkami chemicznymi powierzchniowymi „dwuwymiarowymi” istnieje wiele różnic spowodowanych odmienną stereometrią strukturalną. Omawianie ich wychodzi jednak poza ramy tego rozdziału.

Na skutek dużego efektu cieplnego chemisorpcji stan energetyczny cząsteczek zaadsorbowanych znacznie się różni od stanu energetycznego cząsteczek swobodnych. Cząsteczki zaadsorbowane mogą reagować przy znacznie mniejszej energii aktywacji. Fizyczną interpretację tego zjawiska można w uproszczeniu sformułować następująco: znaczna część sił wiążących atomy w cząsteczce swobodnej zostaje zużyta w procesie chemisorpcji na związanie cząsteczki z powierzchnią sorbenta. Zatem siły łączące atomy takiej cząsteczki zostają znacznie osłabione. Może to prowadzić do dysocjacji cząsteczki na atomy lub grupy atomów zaadsorbowanych na powierzchni sorbentu i bardzo łatwo reagujących

w reakcjach powierzchniowych bądź ze sobą, bądź z cząsteczkami swobodnymi. Powstałe w ten sposób cząsteczki mogą wstępować w dalsze reakcje albo desorbować się z powierzchni kontaktu.

Chemisorpcja zwykle nie zachodzi na całej powierzchni sorbentu, tylko na jego części. Spośród wielu teorii aktywności powierzchni najlepiej udokumentowana jest teoria defektów sieci krystalicznej. Miejsca, w których na skutek wad i nieregularności sieci krystalicznej została naruszona równowaga sił, stanowią ośrodek sorpcji i odznaczają się aktywnością sorpcyjną. Wpływ promotorów na zwiększenie aktywności sorpcyjnej ma polegać m.in. na naruszeniu przez domieszkę regularności sieci krystalicznej sorbentu. Stężenie powierzchniowe ośrodków sorpcji lub tzw. centrów aktywnych decydujących o procesie katalitycznym wynosi, jak oceniają niektórzy badacze, ok. 10^{17} m^{-2} . Na chemisorpcję wpływa zarówno fizyczny, jak i chemiczny stan powierzchni. Stan chemiczny powierzchni wpływa na własność wybiórczego oddziaływania sorbentu z mieszaniną cząsteczek, czyli na selektywność. Chemisorpcja jest warunkiem koniecznym do realizacji procesu katalitycznego — jednakże nie jedynym. Znanych bowiem jest wiele bardzo dobrych sorbentów, które nie są katalizatorami.

Do ilościowego opisu kinetyki reakcji katalitycznych niejednorodnych jest niezbędne poznanie kinetyki chemisorpcji. Spośród wielu najdogodniejszą się okazała teoria Langmuira, mimo że opiera się ona na daleko idących założeniach upraszczających, które można sformułować następująco:

a) powierzchnia sorbentu jest gładka, tzn. że w każdym miejscu jest jednako-
wo aktywna, a proces adsorpcji w każdym miejscu zachodzi według tego samego
dynamicznego mechanizmu;

b) cząsteczki są zaadsorbowane w postaci warstwy jednocząsteczkowej;

c) między zaadsorbowanymi na powierzchni sorbentu cząsteczkami nie
zachodzą żadne oddziaływania.

Jak widzimy, założenie o gładkości powierzchni jest sprzeczne z poprzednimi informacjami o aktywnych ośrodkach tej powierzchni. Sprzeczność tę można obejść, przyjmując dla całej powierzchni pewną średnią zdolność adsorpcyjną. Dynamiczny mechanizm adsorpcji należy rozumieć w ten sposób, że podczas gdy jedne cząsteczki zderzając się z powierzchnią zostają przez nią zatrzymane, inne znajdujące się na powierzchni i posiadające odpowiedni zasób energii opuszczają ją, czyli desorbują się. Między tymi dwoma procesami ustala się stan dynamicznej równowagi polegający na tym, że liczba cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni jest równa liczbie cząsteczek opuszczających powierzchnię. Założenie o równowadze dynamicznej nie wzbudza zastrzeżeń. Najwięcej wątpliwości wzbudza założenie o braku oddziaływania między zaadsorbowanymi cząsteczkami. Prawdopodobnie ono jest przyczyną, że równania kinetyczne wyprowadzone na podstawie tych założeń sprawdzają się jedynie w sporadycznych przypadkach. Równania te opisują przypadek nader uproszczony, idealny, ale stanowiący punkt odniesienia do innych teorii. Stąd wynika duże znaczenie teorii Langmuira dla poznania kinetyki reakcji katalitycznych.

Wyprowadzenie równania równowagi adsorpcyjnej w stałej temperaturze zwanej *izotermą Langmuira* opiera się na równości:

a) szybkości r_a procesu adsorpcji proporcjonalnej do liczby zderzeń cząste-

czek z powierzchnią, czyli do ciśnienia cząstkowego p oraz liczby wolnych miejsc na powierzchni sorbentu określonej jako $1-\theta$, gdzie θ jest stopniem zapełnienia powierzchni adsorbentu zaadsorbowanymi cząsteczkami, co można przedstawić w postaci

$$r_a = k_a p (1-\theta) \quad (\text{III.2-1})$$

gdzie k_a jest stałą szybkości adsorpcji;

b) i szybkości procesu desorpcji r_d proporcjonalnej do ułamka powierzchni zapełnionej θ , którą można wyrazić w postaci

$$r_d = k_d \theta \quad (\text{III.2-2})$$

gdzie k_d jest stałą szybkości desorpcji.

Oznaczając stałą równowagi adsorpcji jako $K_a = k_a/k_d$ i porównując wyrażenia (III.2-1) i (III.2-2) znajdujemy

$$\theta = \frac{K_a p}{1+K_a p} \quad (\text{III.2-3})$$

Założyliśmy, że warstwa zaadsorbowana jest jednocząsteczkowa, zatem stopień zapełnienia powierzchni zaadsorbowanymi cząsteczkami można wyrazić przez stosunek odpowiednich stężeń powierzchniowych. Stężenie adsorbatu można wyrazić np. liczbą c_a moli przypadającą na 1 gram adsorbentu. Jest ono proporcjonalne do stopnia zapełnienia powierzchni θ . Gdy $\theta = 1$, to $c_a = c_0$, gdzie przez c_0 oznaczamy stężenie adsorbentu na wysyconym adsorbencie. Stąd $\theta = c_a/c_0$ i równanie (III.2-3) przyjmuje postać

$$c_a = c_0 \frac{K_a p}{1+K_a p} \quad (\text{III.2-4})$$

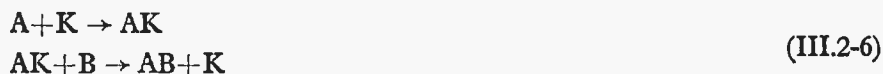
Jest to jedna z postaci tzw. izotermy Langmuira wiążącej stężenie adsorbentu z ciśnieniem gazu.

W niezbyt szerokim zakresie ciśnień izotermę Langmuira wyrażoną równaniem (III.2-4) można aproksymować empiryczną funkcją potęgową zwaną *izotermą Freundlicha*

$$c = ap^n \quad (\text{III.2-5})$$

gdzie n jest ułamkiem o wartości 0,2–0,9, zaś współczynnik a zmienia się w szerokich granicach zależnie od charakteru adsorbentu i adsorbentu.

Jako najprostszy schemat reakcji katalitycznej można przyjąć sekwencję przemian



gdzie: A i B — pewne związki chemiczne, K — katalizator. Nowoczesne metody badań katalizy m.in. izotopowe wykazały, że proponowany schemat jest zbyt uproszczony, mechanizm procesu należałoby rozpatrywać według bardziej złożonego schematu



Proces sumaryczny może przebiegać przez wiele pośrednich etapów; w ich wyniku powstaje wiele pośrednich, mniej lub więcej trwałych związków chemi-

cznych (w tym również rodników), które bądź biorą udział w dalszej przemianie, bądź stanowią uboczne produkty procesu. Procesy katalityczne i procesy chemisorpcyjne nakładając się na siebie, tworzą niezmiernie skomplikowaną, trudną do rozwikłania całość.

Wpływ czynników przypadkowych w przebiegu doświadczeń, sposób przygotowania katalizatora, jego przemiany fizyczne w trakcie procesu naruszają odtwarzalność eksperymentu, a co za tym idzie utrudniają lub wręcz uniemożliwiają sformułowanie określonej koncepcji opisującej mechanizm katalizowanej reakcji. Nagromadzenie tych nie sprzyjających okoliczności jest przyczyną braku jednolitej, ogólnej teorii katalizy niejednorodnej, na podstawie której można by przewidywać przebieg procesu z udziałem określonego katalizatora lub dobrać odpowiedni katalizator do określonego procesu. Próby wyjaśniania faktów doświadczalnych doprowadziły do sformułowania hipotez, nie zawsze dostatecznie spójnych, które w swym dalszym rozwoju mogą się stać elementami przyszłej ogólnej teorii katalizy niejednorodnej.

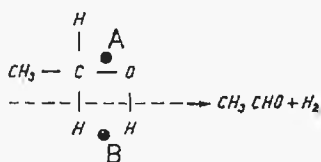
Najwcześniejszą próbę wytłumaczenia zjawiska katalizy podjął jeszcze *Faraday*, wyjaśniając rolę powierzchni kontaktu i wskazując na adsorpcję, jako jeden z istotnych elementów zjawiska. Problem ten znacznie później podjął *Bodenstein*, kontynuując i unowocześniając tę koncepcję. Wyżej wzmiankowaną hipotezę o wieloetapowości procesu i roli pośrednich związków chemicznych wprowadził do teorii katalizy *Sabatier*. Na podstawie tej teorii *Ipatjew* wyjaśnił aktywność znaczenie śladowych ilości tlenu i pary wodnej w procesach uwodorniania. W wielu przypadkach związki pośrednie udało się zidentyfikować doświadczalnie. Dalszym krokiem naprzód w rozwoju tej hipotezy było stwierdzenie, że związki pośrednie nie muszą występować w postaci wolnych indywidualów. Mogą one istnieć jako związki powierzchniowe zaadsorbowane na powierzchni katalizatora. Rozważania termodynamiczne wskazują, iż powierzchniowe związki pośrednie mogą być znacznie trwalsze od powierzchniowych związków w stanie swobodnym. Hipoteza o powierzchniowych związkach pośrednich została doświadczalnie potwierdzona i współcześnie stanowi jedno z pewniejszych ogniw teorii katalizy.

Równie powszechnie akceptowanym elementem teorii katalizy jest zweryfikowane doświadczalnie założenie o niejednorodności powierzchni katalizatora, o występowaniu na niej dyskretnych ośrodków różniących się między sobą aktywnością katalityczną. Teoria ta znana jest w literaturze jako *teoria centrów aktywnych Taylora*. Za jej wiarygodnością przemawiają fakty doświadczalne, a więc różnorodność wartości ciepła adsorpcji na tym samym katalizatorze, możliwość zmiany własności katalizatora (np. jego zatrucia) za pomocą bardzo małej ilości odpowiedniej substancji nie wystarczającej na wytworzenie warstwy jednocząsteczkowej, związek między stopniem nieregularności w strukturze kryształu a jego aktywnością właściwą liczoną na jednostkę powierzchni. Jak stwierdzono na podstawie nowoczesnych metod badania powierzchni, zaadsorbowane reagenty w skrajnych przypadkach zajmują zaledwie kilka procent powierzchni katalizatora. Pojęcie „centrum aktywnego” bardzo dobrze tłumaczyło wiele aspektów zjawiska katalizy, ale sens fizyczny tego pojęcia nie był jednoznaczny. Próbę jego wyjaśnienia znajdujemy w *teorii Balandina* znanej jako

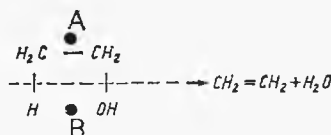
„teoria multiplietów”. Według tej teorii centrum aktywne stanowi zespół kilku atomów katalizatora na jego powierzchni, odznaczający się określonymi cechami strukturalnymi. Dla różnych cząsteczek i różnych reakcji liczba adsorbujących atomów lub ogólnie liczba adsorbujących miejsc na powierzchni katalizatorów może dla określonego centrum aktywnego wynosić 2, 4 lub 6. Zespół tych adsorbujących atomów został nazwany odpowiednio dubletem, kwadrupletem i sekstetem lub ogólnie multiplietem.

Cząsteczka adsorbująca się na powierzchni katalizatora wiąże się równocześnie z różnymi atomami wchodzącymi w skład multiplietu. Powoduje to powstanie przejściowego związku powierzchniowego z atomami katalizatora o cyklicznym charakterze. Wiązania między atomami zaadsorbowanej cząsteczki zostają w takim przypadku osłabione lub zerwane. Gdy poszczególne atomy lub grupy atomów tej samej cząsteczki są związane z tym samym atomem multiplietu, mogą między nimi powstać nowe wiązania. Rys. III.2-1 przedstawia grupę atomów cząsteczki etanolu CH_3CHO ... zaadsorbowaną na atomie katalizatora A . Dwa atomy H ... i H ... adsorbują się na atomie B . W wyniku takiego przebiegu adsorpcji wiązania $\text{C}-\text{H}$... i $\text{C}-\text{H}$... zostają zerwane, co wyrażono linią kreskowaną, prowadząc do powstania aldehydu CH_3CHO . Natomiast między atomami H ... i H ... tworzy się nowe wiązanie powodujące powstanie cząsteczki wodoru.

Teoria multiplietów postuluje tworzenie się produktu końcowego na skutek bezpośredniego oddziaływania wzajemnego elementów substratu bez konieczności przechodzenia przez etapy pośrednie. Ażeby cząsteczka etanolu została w opisany sposób zaadsorbowana na multipliecie, między nią a multiplietem musi zachodzić odpowiedniość geometryczna. Parametry geometryczne cząsteczki lub jej części i parametry geometryczne multiplietu muszą sobie w określony sposób odpowiadać. Przy innych odległościach między adsorbującymi atomami multi-



Rys. III.2-1. Katalityczna reakcja odwodarniania wg teorii multiplietów



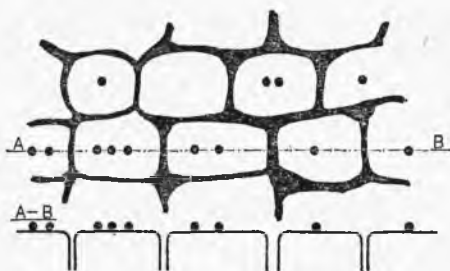
Rys. III.2-2. Katalityczna reakcja dehydratacji wg teorii multiplietów

pletu schemat adsorpcji etanolu może być inny (rys. III.2-2) i zamiast reakcji odwodornienia może zajść dehydratacja, w wyniku której powstaje etylen. Odpowiedniość geometryczna jest zasadniczym założeniem teorii multiplietów.

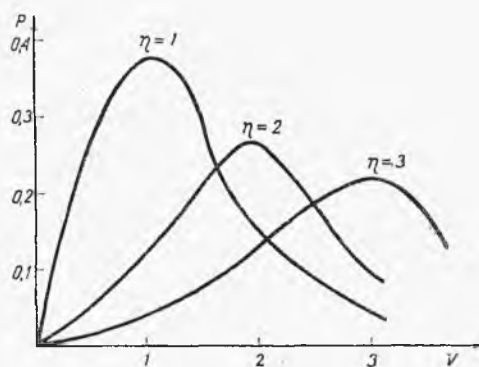
Drugim założeniem o równie fundamentalnym znaczeniu dla teorii multiplietów jest zasada odpowiedniości energetycznej adsorbowanej cząsteczki i multiplietu. Jest to złożone zagadnienie nie zawsze dające się rozważyć w kategoriach ilościowych. W bardzo wielkim uproszczeniu odpowiedniość energetyczną oznacza taki stosunek energii wiązań atomów zaadsorbowanej cząsteczki i atomów multiplietu, który sprzyja zrywaniu jednych a powstawaniu innych wiązań.

Aktywność katalityczna dotycząca określonej reakcji jest wynikiem równoczesnego oddziaływania czynników geometrycznych i energetycznych, a rozpatruje się je rozdzielnie jedynie na skutek metodologicznych trudności w jednoczesnym uwzględnieniu tych czynników. Teoria multipletów znalazła potwierdzenie w wielu przypadkach. Najbardziej spektakularne z nich to odwodornienie sześciocząłonowych węglowodorów aromatycznych. Może ono zachodzić jedynie na katalizatorach, których stałe sieci krystalicznej odpowiadają budowie odwadarnianego związku chemicznego. Tymi okolicznościami tłumaczy się również selektywność katalizy.

Poza innymi ograniczeniami, których omawianie z braku miejsca musimy pominąć, teoria multipletów nie wyjaśnia problemu zdolności katalitycznej pojedynczego, nie wchodzącego w skład multipletu atomu katalizatora. Problem ten w pewnej mierze tłumaczy teoria „zespołów aktywnych” Koboziowa. Teoria ta zakłada występowanie określonej, zróżnicowanej faktury powierzchni ściany kryształu katalizatora, poprzecinanej pęknięciami, szczelinami, garbami itp. defektami. Powierzchnię katalizatora można zatem sprowadzić do układu odgrodzonych od siebie barierami przestrzennymi i energetycznymi gniazd mieszczących zaadsorbowane cząsteczki (rys.III. 2-3). Przemieszczenie się cząstek z gniazda do gniazda, czyli ich dyfuzja powierzchniowa wymaga określonej



Rys. III.2-3. Ilustracja do teorii aktywnych zespołów Koboziowa; atomy katalizatora są w obszarach swobodnej migracji



Rys. III.2-4. Prawdopodobieństwo powstania zespołu aktywnego

energii aktywacji. Wewnątrz powierzchni gniazda nazwanej obszarem swobodnej migracji cząsteczki przemieszczają się, nie napotykając przeszkód. Grupy atomów katalizatora w obszarach swobodnej migracji są zwane zespołami aktywnymi. Jak wykazały badania rentgenograficzne, średnice obszarów swobodnej migracji mają wymiary rzędu 10^{-6} cm. Obszar swobodnej migracji o określonej liczbie atomów katalizatora stanowi zespół aktywny dla określonej reakcji.

Drugie założenie omawianej teorii przyjmuje, że krystaliczna faza katalizatora stanowi jedynie obojętny nośnik lub podkład dla katalitycznie aktywnej „fazy atomowej” lub tzw. „fazy przedkrystalicznej”.

Przyjmując, że elementarne procesy osadzania się atomów katalizatorów w równocennych obszarach swobodnej migracji są od siebie niezależne, można

łatwo udowodnić, że prawdopodobieństwo utworzenia zespołów aktywnych o określonej liczbie atomów katalizatora podlega rozkładowi Poissona. Każda krzywa rozkładu prawdopodobieństwa utworzenia zespołu aktywnego o określonej liczbie atomów katalizatora, w zależności od stopnia zapełnienia powierzchni, przechodzi przez odpowiednie maksimum. Oznacza to, że w zależności od stopnia zapełnienia tworzą się przeważnie zespoły aktywne o określonej liczbie atomów. Przy dowolnym zatem stężeniu powierzchniowym katalizatora na nośniku występują różnorodne zespoły aktywne, ale każdemu stężeniu powierzchniowemu odpowiada pewna maksymalna liczba zespołów o określonej liczbie atomów w obszarach swobodnej migracji. Ilustruje to rys. III.2-4, na którym podano wykres zależności prawdopodobieństwa P powstania zespołu aktywnego z n atomów katalizatora w zależności od stopnia zapełnienia powierzchni v , wyrażonego średnią liczbą atomów katalizatora przypadającą na jeden obszar swobodnej migracji.

Ilościowe sformułowanie teorii Koboziewa umożliwia wyznaczenie na podstawie danych doświadczalnych składu zespołu aktywnego i jego aktywności bezwzględnej. Na podstawie rozważań probabilistycznych opartych o tę teorię można również uzasadnić uzyskane doświadczalnie krzywe dezaktywacji katalizatorów na skutek zatrucia i wyjaśnić naturę tego zjawiska. Teoria zespołów aktywnych okazała się w niektórych przypadkach bardziej zgodna z doświadczeniem niż teoria multipletów.

Badania niektórych przemian katalitycznych wykazały, że skład zespołu aktywnego określa się nie tyle geometrią cząsteczek poddanych przemianie katalitycznej, jak utrzymuje teoria multipletów, ile liczbą i rodzajem wiązań rozrywanych w podstawowym elementarnym procesie katalizy. I tak na przykład, dla wielu katalitycznych reakcji utleniania za pomocą tlenu cząsteczkowego wstępnym procesem elementarnym jest adsorpcja tlenu poprzez utworzenie

z atomem katalizatora powierzchniowego nadtlenu metalu typu $\text{Me} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} \end{array}$. Zespół aktywny jest wówczas złożony z jednego atomu katalizatora, czego teoria multipletów nie przewiduje.

Procesy przebiegające według teorii Bałandina na zespole sekstetowym nie zawsze dotyczą związków o pierścieniach sześcioczłonowych.

Zespół sekstetowy czy też zespół aktywny o sześciu atomach katalizatora w obszarze swobodnej migracji spotyka się nie tylko przy uwodornianiu związków o pierścieniach sześcioczłonowych jak cykloheksan, benzen, fenol, ale również przy uwodornianiu wiązań podwójnych np. heksan, potrójnych, a także wiązań podwójnych typu $\dots = \text{C} = \text{N} - \dots$

Teoria multipletów Bałandina i teoria zespołów aktywnych Koboziewa nie są jednak teoriami przeciwstawnymi i nie wykluczają się wzajemnie. Dotyczą one różnych aspektów tego samego zagadnienia, różniąc się charakterem modelu fenomenologicznego.

Próba skorelowania dotychczasowych obserwacji zjawisk katalitycznych z elektronowymi własnościami katalizatorów jest elektronowa teoria katalizy. Teoria ta w swojej aktualnej postaci nie tworzy jeszcze spójnej całości i wiele

jej elementów wymaga dalszych badań. Znaczenie, które jej się przypisuje, w ynika z nowego spojrzenia na zjawiska katalityczne. Teoria katalizy usiłuje ostrzec i rozwikłać elementarne zjawiska katalizy w oparciu o teorię ciała stałego.

Jedną ze względnie zaawansowanych jest teoria elektronowa katalizy na półprzewodnikach¹⁾ Wolkenstejna. Teoria ta zakłada, iż w procesie tworzenia się wiązań chemisorpcyjnych biorą udział swobodne elektrony i dziury sieci krystalicznej półprzewodników, które odgrywają rolę wolnych wartościowości. Aktywność katalityczna jest funkcją ich liczby na powierzchni katalizatorów. Funkcja katalizatorów o cechach półprzewodników polega na udziale w reakcji swobodnych elektronów i dziur sieci krystalicznej. Od stopnia ich udziału zależy zdolność reakcyjna chemisorbowanych cząsteczek.

c. Katalizatory stałe i ich własności

Własności katalizatorów stałych, albo jak się je często nazywa — kontaktów — można podzielić na dwie grupy:

a) własności natury chemicznej odnoszące się do specyficznego wpływu na bieg reakcji determinujące zakres stosowania katalizatora,

b) własności natury fizycznej charakteryzujące skuteczność działania katalizatora i determinujące sposób realizacji procesu.

Umowność tego podziału jest oczywista, bowiem wiele własności fizycznych katalizatorów stałych może niekiedy wpływać na ich własności chemiczne.

Jako podstawową cechę chemiczną kontaktu należy uznać jego specyficzność, tzn. zdolność przyspieszenia określonych reakcji lub określonych grup reakcji. Wymienimy tu niektóre, częściej spotykane katalizowane reakcje i stosowane do ich realizacji specyficzne katalizatory. I tak:

a) reakcje przyłączania lub odszczepiania halogenów w fazie gazowej katalizują odpowiednio chlorowcowe związki srebra i miedzi, a w środowisku ciekłym — żelaza;

b) reakcje hydratacji i dehydratacji są katalizowane przez tlenki glinu, tantal, hafnu, cyrkonu, kwaśne fosforany osadzone na nośniku glinokrzemianowym;

c) szeroko rozpowszechnioną grupę reakcji uwodornienia i odwodorniania katalizują metale VIII grupy jak Fe, Ni, Co, Pt zdolne do tworzenia nietrwałych, powierzchniowych wodorków;

d) reakcje utleniania są katalizowane przez metale tworzące tlenki o różnym stopniu utleniania jak V, Pt, Ag, Cu, Ni.

Specyficzność katalizatorów względem poszczególnych reakcji lub grup reakcji jest bardzo często spotykaną własnością, nie mającą jednak charakteru ogólnego. Znamy również wiele kontaktów katalizujących bardzo różnorodne grupy reakcji. Na przykład $AlCl_3$ katalizuje nie tylko reakcje chlorowania, ale również reakcje polimeryzacji, izomeryzacji, hydratacji, krakingu i innych.

¹⁾ Katalizatory półprzewodnikowe wykazują wiele zalet w procesach utleniania i redukcji. W odniesieniu do tej klasy procesów katalizatory półprzewodnikowe wyróżniają się wspólnym mechanizmem i wspólnymi zasadami wyboru.

Platyna katalizuje zarówno reakcje utleniania, jak uwodorniania i odwodorniania, polimeryzacji i wiele innych.

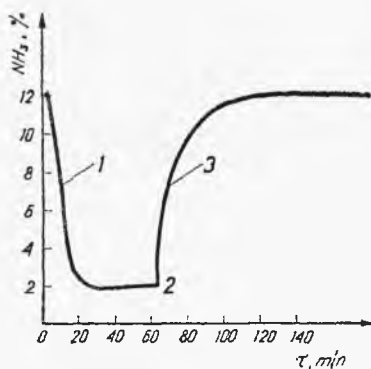
Techniczną wartość specyficznego katalizatora podnosi jego selektywność, która oznacza, że katalizator wpływa tylko na małą grupę reakcji, a często tylko na jedną z wielu termodynamicznie możliwych, równolegle przebiegających reakcji. Stopień przemiany reakcji uprzywilejowanej jest wówczas niewspółmiernie większy od pozostałych. Wspomniana już uprzednio reakcja rozkładu etanolu na etylen i wodę (rys. III.2-2) w temperaturze ok. 620 K przebiega z udziałem tlenków glinu lub wolframu, zaś reakcja odwodornienia etanolu prowadząca do aldehydu octowego i wodoru gazowego (rys. III.2-1) przebiega z udziałem metalicznego Cu, Fe, Ni lub tlenków cyny, kadmu lub manganu. W bardzo ważnej pod względem przemysłowym reakcji uwodorniania tlenku węgla, za pomocą której uzyskuje się wiele półproduktów organicznych, skład uzyskiwanej mieszaniny zależy w dużej mierze od stosowanego katalizatora. Katalizatorami o wybitnie selektywnych zdolnościach są substancje biochemiczne — enzymy.

Na skutek braku jednolitej, ogólnej teorii katalizy zjawisko selektywności nie ma jednoznacznego, ogólnego wytłumaczenia. Obok wyjaśnienia proponowanego przez teorię multipletów są równie logiczne próby tłumaczenia niektórych przypadków selektywności katalizatora jego strukturą wewnętrzną — wymiarami i kształtem porów, które w zależności od wielkości i geometrii cząsteczki mogą w jednych przypadkach utrudniać dyfuzję substratu do wewnętrznej powierzchni katalizatora, a w innych dyfuzję produktu z wnętrza porów katalizatora.

Chemiczną cechą katalizatora stanowiącą o jego zdolności przyspieszenia reakcji nazwano aktywnością. Definiuje się ją jako ilość produktu wytwarzanego w jednostce czasu na jednostkę masy katalizatora. Niekiedy stosowane jest pojęcie aktywności właściwej, definiowanej jako ilość produktu wytworzoną w jednostce czasu na jednostkę powierzchni katalizatora. Jednak aktywność właściwa nie zawsze idzie w parze z rozwinięciem powierzchni. Mimo dużego rozwinięcia powierzchni, kształt lub wymiar porów może (jak to nadmienialiśmy) utrudniać penetrację składników reakcji do wewnętrznej, czynnej powierzchni katalizatora. Aktywność ogólną czy właściwą można odnosić jedynie do tej samej reakcji zachodzącej w identycznych warunkach.

Zmiana chemicznych własności katalizatorów zachodzi pod wpływem zasadniczo dwóch grup czynników działających w przeciwnych kierunkach.

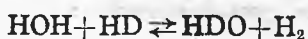
Odwracalny lub nieodwracalny spadek aktywności katalizatora mogą powodować niektóre substancje stanowiące zanieczyszczenie substratów lub wytwarzane jako produkt uboczny, nawet w tych przypadkach, gdy występują w ilościach śladowych. Zjawisko to nosi nazwę zatrucia katalizatora, a substancje chemiczne, które je powodują — truciznami katalitycznymi. Mechanizm działania trucizn może być natury chemicznej lub fizycznej. W pierwszym przypadku zatrucie katalizatora może polegać na chemisorpcji trucizny i blokowaniu przez nią aktywnych miejsc na powierzchni katalizatora. Na przykład niske ilości CO, H₂S lub pary wodnej zawarte w strumieniu substratów wyraźnie obniżają wydajność katalizowanej przez żelazo reakcji syntezy amoniaku. W zależności od siły związania trucizny z powierzchnią katalizatora, między zaadsorbowanym



Rys. III.2-5.
Przebieg zatrucia i regeneracji katalizatora żelaznego:
1 – zatrucie parą wodną, 2 – przerwanie dopływu pary, 3 – regeneracja katalizatora

substratem katalizowanej reakcji a zaadsorbowaną trucizną katalityczną ustala się stan równowagi dynamicznej. Aktywność katalizatora będzie zależała od położenia stacjonarnego obszaru równowagi. Rys. III.2-5 ilustruje odwracalny przebieg zatrucia katalizatora parą wodną w procesie syntezy amoniaku. Jak widać, z chwilą usunięcia ze strumienia reagentów pary wodnej wydajność katalizatora powraca do stanu początkowego. Spadek aktywności pod wpływem trucizny może występować w odniesieniu tylko do jednej z równocześnie katalizowanych reakcji. Będzie to wówczas zatrucie selektywne, które może w ogóle zmienić charakter procesu. Na przykład śladowe ilości ciężkich metali w ropie naftowej katalizują w procesie krakingu reakcję odwodorniania, zwiększając wydajność wodoru i koks, a zmniejszając wydajność lekkich frakcji węglowodorów będących celem procesu.

Fizyczne działania trucizn katalitycznych polega w większości przypadków na ich mechanicznym odkładaniu się na powierzchni katalizatora i utrudnianiu w ten sposób penetracji w głąb tej powierzchni substratów reakcji. Przykładem takiego zatrucia może być osadzanie się koks w porach glinokrzemianowego katalizatora krakingu. Koks pokrywa czynną powierzchnię katalizatora, zwięzając bądź zupełnie zamykając światło kapilar. Taki katalizator można zregenerować wyżarzając go, czyli wypalając koks. Innym przykładem może być zatrucie w określonych warunkach parą wodną katalizatora wymiany deuteru między parą wodną a wodorem, tj. czerni niklowej osadzonej na trójtlenku chromu. Schemat tej reakcji jest następujący:



Gdy proces jest prowadzony w nieodpowiednich termodynamicznie warunkach, może nastąpić kondensacja kapilarna pary wodnej w porach nośnika chromowego. Skroplona woda pokrywa ścianki kapilar, utrudniając bądź uniemożliwiając penetrację substratów reakcji do niklu osadzonego na powierzchni nośnika. Aktywność katalityczna maleje i katalizator zostaje zatruty. Osuszenie katalizatora w prądzie gorącego, suchego azotu regeneruje aktywność katalityczną.

Inne fizyczne działania trucizn polega na zmianie pod ich wpływem powierzchniowej struktury katalizatora lub nośnika. Niektóre domieszki zawarte w substratach, oddziaływując z katalizatorem lub nośnikiem mogą tworzyć stopy lub spieki o odmiennej od początkowej, mniej korzystnej strukturze, ujemnie

wpływając na aktywność. Zjawisko zatrucia jest jednym z zasadniczych problemów doboru katalizatora. Nie jest bowiem trudno znaleźć katalizator dla określonej reakcji, natomiast duże trudności stwarza znalezienie katalizatora, któryby był odporny na zatrucie bądź będąc zatrutym łatwo poddawał się regeneracji.

Niektóre substancje dodawane do strumienia reagentów mogą bądź przeciwdziałać zatruciu katalizatora, bądź przyspieszać biegnącą w odpowiednim kierunku reakcję, co zwiększa aktywność katalizatora. Na przykład w reakcji odwodorniania butenu do butadienu, dodatek pary wodnej do strumienia substratu przeciwdziała odkładaniu się koksu na katalizatorze, przedłużając jego żywotność i zwiększając wydajność pożądanego produktu. Substancje tego rodzaju zwykle się nazywają przyspieszaczami lub akceleratorami.

Niektóre substancje, nie zawsze wykazujące własności katalityczne, dodane celowo (lub przypadkowo) w małych, czasem wręcz śladowych ilościach do katalizatora podczas jego wytwarzania, wpływają dodatnio lub ujemnie na jego własności i przebieg katalizowanej reakcji. Czynniki wpływające dodatnio na selektywność, aktywność czy trwałość katalizatora noszą nazwę promotorów. Często działanie promotorów sprowadza się do poprawienia struktury katalizatora. Może to nastąpić przez zwiększenie stężenia powierzchniowego defektów sieci krystalicznej i zwiększenie tym samym liczby miejsc aktywnych, przez zwiększenie porowatości katalizatora lub poprawienie jego wytrzymałości termicznej, np. przez utworzenie z katalizatorem stałych roztworów o wyższej temperaturze topnienia.

Gdy katalizowana reakcja składa się z etapów o niewspółmiernie różnej szybkości, promotor zwiększając szybkość etapu najpowolniejszego, może dodatnio wpływać na szybkość reakcji sumarycznej.

Substancje podobne, ale wpływające ujemnie na własności katalizatora, zmniejszające jego aktywność, selektywność lub trwałość nazywane są inhibitorami. W niektórych przypadkach inhibitory dodaje się celowo, aby zmniejszyć szybkość przebiegającej równoległe, niepożądaną reakcji. W takim przypadku inhibitor może polepszać selektywność kontaktu.

Stałą szybkości reakcji katalitycznej można przedstawić w postaci wyrażenia

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

gdzie k_0 jest czynnikiem zależnym od liczby miejsc aktywnych katalizatora o energii aktywacji E .

Trucizny, akceleratory, promotory i inhibitory oddziałując na strukturę katalizatora lub obsadzając centra aktywne o energii aktywacji E , wpływają zarówno na wartość k_0 , jak i na wartość E . Zablockowanie miejsc aktywnych o energii aktywacji E może spowodować zmianę energii aktywacji reakcji. Zmiany obu czynników, k_0 i E , mogą zachodzić jednocześnie w kierunku technologicznie korzystnym i wówczas mamy do czynienia ze zjawiskiem przyspieszenia bądź promowania lub w kierunku technologicznie niekorzystnym i wtedy spotykamy się ze zjawiskiem zatrucia, bądź inhibicji. Nietrudno również przewidzieć, że na sposób oddziaływania domieszki katalizatora wpływa temperatura reakcji. Domieszka, która w jednym zakresie temperatur jest promotorem, w innym

może się okazać inhibitorem. Jednoczesne oddziaływanie domieszka na wartości k_0 i E jest zwane modyfikowaniem katalizatora.

Gdy zmiany k_0 i E zachodzą w technologicznie przeciwnych kierunkach, następuje efekt kompensacji. Spadek szybkości reakcji spowodowany jednym czynnikiem kompensuje się wzrostem szybkości pod wpływem drugiego czynnika.

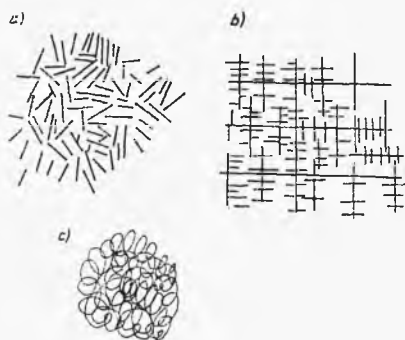
Przy określonych własnościach chemicznych katalizatora skuteczność jego działania w przebiegu procesu zależy od zespołu cech fizycznych. Zależność ogólnej aktywności katalizatora (dla danej reakcji) od rozwinięcia powierzchni stawia złożu katalitycznemu umieszczonemu w reaktorze sprecyzowane wymagania. W przypadku katalizatorów o strukturze litej lub naniesionych na nośniki o podobnej strukturze o rozwinięciu powierzchni będzie decydował skład granulometryczny złoża. Im rozmiary ziaren katalizatora będą mniejsze, tym rozwinięcie powierzchni w jednostce objętości będzie większe. Jednak wielkość ziarna katalizatora nie jest parametrem technologicznie niezależnym. Zależy ona w znacznym stopniu od warunków hydrodynamicznych reaktora. Wielkość ziaren katalizatora nie może być zbyt mała, aby nie stawiać nadmiernych oporów przepływającym przez złożę reagującym mediom, a także by nie zachodziło wywiewanie złoża. Toteż w reaktorach fluidalnych średnica ziaren w odpowiednich warunkach bywa rzędu kilkudziesięciu mikrometrów. W reaktorach o stałym złożu średnica ziaren zazwyczaj wynosi kilka milimetrów.

Zwykle rozwinięcie powierzchni katalizatorów o litej strukturze bywa niewystarczające do celów technologicznych. Aby wydatnie powiększyć powierzchnię kontaktu, stosuje się katalizatory o strukturze porowatej lub lite katalizatory nanosi się na porowate nośniki. Zatem porowatość bežnośnikowego katalizatora względnie porowatość nośnika stanowi fizyczną cechę katalizatora o istotnym znaczeniu dla procesu. O rozwinięciu czynnej powierzchni decyduje jednak nie tylko porowatość, lecz także wielkość porów i ich kształt. Powierzchnia wewnętrzna porów o kształcie zamkniętych kawern nie bierze udziału w reakcji. Czynna jest jedynie powierzchnia porów otwartych jednostronnie lub przepływowych (przelotowych). Przy określonej porowatości katalizatora i otwartej strukturze porów rozwinięcie powierzchni będzie tym większe, im mniejsze będą ich rozmiary. Spośród stosowanych katalizatorów i nośników największym rozwinięciem powierzchni odznaczają się niektóre gatunki węgla aktywnego. Przy porowatości $0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$ i średnicy porów dochodzącej do 1 nm rozwinięcie powierzchni sięga $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. Rozwinięcie powierzchni silikażelu o porowatości $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ i średnicy porów $1,5\text{--}10 \text{ nm}$ sięga $600 \text{ m}^2/\text{g}$. Nieco mniejsze rozwinięcie powierzchni obserwuje się u tlenku glinu — ok. $200 \text{ m}^2/\text{g}$, przy porowatości $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ i średnicy porów rzędu 10 nm .

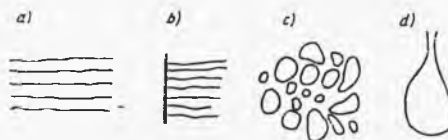
Duże znaczenie przypisuje się kształtom porów oraz ich strukturze. Zwłaszcza ten ostatni czynnik może w istotny sposób wpływać na efektywną szybkość dyfuzji. Jedną z wielkości charakteryzujących strukturę porów jest współczynnik krętości. Jest to stosunek odległości w linii prostej między dwoma punktami porowatej struktury do długości toru rzeczywistego, który należy przebyć, zdążając od jednego punktu do drugiego. Podstawowe układy porów pokazano na rys. III.2-6. Kształt niektórych porów ilustruje rys. III.2-7.

Charakterystykę porowatej struktury katalizatora lub nośnika — porowatość, rozkład wielkości porów, rozwinięcie ich powierzchni wewnętrznej można dość łatwo wyznaczyć znanymi metodami fizykochemicznymi jak porozymetria rtęciowa i rtęciowo-helowa, metoda BET i inne.

Katalizatory zarówno beźnośnikowe, jak i osadzone na nośnikach powinny się odznaczać wytrzymałością mechaniczną i odpornością na ścieranie. W procesach egzotermicznych przewodnictwo cieplne katalizatora lub nośnika, na którym jest osadzony, ma istotne znaczenie. Bowiern niedostateczna szybkość



Rys. III.2-6. Przykłady układów porów: a) układ ukierunkowany z jednakowym prawdopodobieństwem, b) układ korytarzowy, c) układ pianowy



Rys. III.2-7. Przykłady kształtów porów: a) dwustronnie otwarte, b) jednostronnie otwarte, c) zamknięte, d) butelkowe

odprowadzania ciepła może powodować przegrzanie katalizatora, zmianę jego struktury fizycznej i spadek aktywności.

Nośniki katalityczne są stosowane nie tylko wtedy, gdy właściwy katalizator ma litą strukturę o nie rozwiniętej powierzchni, ale również i wówczas, gdy jest on łatwo ścieralny, kruszący się, pylisty. Zastosowanie nośników umożliwia uzyskanie katalitycznie czynnej, dużej powierzchni przy zużyciu małych ilości substancji katalizującej. Ma to duże znaczenie ekonomiczne przy stosowaniu drogich katalizatorów, jak np. platyny. Kontakt platynowy na nośniku z tlenku glinu wykazuje wystarczająco dużą aktywność, gdy masa osadzonej platyny nie przekracza 0,1 do 0,5% masy nośnika. Często między nośnikiem a katalizatorem właściwym zachodzi oddziaływanie wzmagające aktywność katalityczną kontaktu. Założenie o obojętności nośnika względem osadzonego na nim katalizatora sprawdza się, gdy aktywne centra katalizatora stanowią atomy metalu. Jednak gdy na nośniku osadzony jest jon metalu, nośnik może wywierać znaczący wpływ na jego aktywność. Tak np. aktywność jonu kobaltowego Co^{2+} osadzonego na żelu krzemionkowym, mierzona szybkością rozkładu H_2O_2 , jest o rząd wielkości większa, niż aktywność tego kationu osadzonego na węglu aktywnym. Nośnik może też mieć wpływ na termiczną trwałość katalizatora. Czerń platynowa dezaktywuje się (na skutek spiekania) w temp. 500–700°C. Platyna osadzona na nośniku z silikażelu zachowuje swą aktywność do temperatury ok. 1000°C.

Znane są lite nośniki o dużych rozmiarach ziarn i niewielkim rozwinięciu

powierzchni rzędu $1 \text{ m}^2/\text{g}$, jak np. węgiel krzemu, zmielone szkło i włókno szklane, nośniki lite drobnoziarniste o wielkości ziarn rzędu dziesiątków mikrometrów jak sadza, kaolin, tlenki żelaza lub tytanu, nośniki porowate o dużych ziarnach średnicy ok. 5 mm i dużych porach. Do tych ostatnich należą m. in. karborund, spieki metaliczne, spieki ceramiczne. Istnieją wreszcie nośniki o małych ziarnach średnicy rzędu 50 mikrometrów o dużej porowatości i dużym rozwinięciu powierzchni.

Wytwarzanie katalizatorów w skali przemysłowej wymaga dużej staranności i precyzji. Oprócz zabiegów zabezpieczających substancje katalizujące przed przedostaniem się do nich trucizn, które nawet w śladowych ilościach mogą się okazać bardzo szkodliwe, wymagane jest stosowanie takich metod wytwarzania, które umożliwiłyby uzyskanie określonej struktury fizycznej. Sposoby postępowania przy wytwarzaniu katalizatorów są bardzo różnorodne. Katalizatory bežnośnikowe są otrzymywane najczęściej przez strącanie z wodnego roztworu, mycie, suszenie, a w niektórych przypadkach prażenie. Rozpowszechniony sposób wytwarzania wielu katalizatorów polega na strącaniu fazy koloidalnej i wytworzeniu żelu. Kontakty mieszane wytwarza się przez zmieszanie składników z wodą, mielenie na mokro, suszenie i prażenie.

Katalizatory osadzone na nośnikach uzyskuje się przez nasycanie nośnika wodnym roztworem substancji katalizującej o odpowiednim stężeniu, suszenie, prażenie oraz przez ewentualne dalsze zabiegi.

Warunki, w których przebiegają poszczególne etapy wytwarzania katalizatorów bežnośnikowych czy osadzonych na nośnikach, mogą mieć duże znaczenie nawet w drobnych szczegółach. Bardzo pouczający jest tu przykład katalizatora platynowego osadzonego na nośniku z żelu krzemionkowego. Mimo identycznych sposobów wytwarzania, jego własności są różne zależnie jedynie od sposobów przemywania i suszenia kontaktu po redukcji osadzonego na nośniku związku platyny do platyny metalicznej.

Brak ogólnej teorii katalizy heterogenicznej, wiele różnorodnych faktów zaobserwowanych w poszczególnych reakcjach utrudnia konsekwentne sklasyfikowanie kontaktów i obszarów ich stosowania. Dotychczasowe próby mają ograniczony i zaledwie orientacyjny charakter. Niżej przytoczono niektóre grupy najbardziej rozpowszechnionych katalizatorów. Są to:

a. Grupa metali — Fe, Ni, Co, Pt, Ag, Cu, Zn. Metale triady Fe, Ni, Co katalizują reakcje uwodorniania i odwodorniania, Cu, Ag i Pt katalizują reakcje utleniania.

b. Grupa katalizatorów tlenkowych w większości przypadków o charakterze *n*-półprzewodników. Katalizują reakcje uwodorniania, odwodorniania, dehydratacji, utleniania.

c. Grupa siarczków metali. Katalizatory te są stosowane w reakcjach zatrzymujących inne katalizatory jak reakcje uwodorniania organicznych związków siarki, przyłączanie siarkowodoru do nienasyconych organicznych związków siarki i tym podobne. Najczęściej stosowane są siarczki niklu, molibdenu, kobaltu.

d. Katalizatory jonowe. Są to chlorowce stosowane w procesach chlorowania związków organicznych i fosforany stanowiące składnik kontaktów dla reakcji hydratacji i dehydratacji.

e. Katalizatory jonitowe. Stanowią one grupę pośrednią między katalizatorami homogenicznymi i heterogenicznymi.

f. Katalizatory enzymatyczne. Katalizują wiele reakcji biochemicznych, ich własności są ściśle związane ze strukturą białkowego nośnika.

d. Makrokinetyka katalizy heterogenicznej

Przemysłowe heterogeniczne procesy katalityczne zachodzą zazwyczaj w rurowych reaktorach przepływowych. Problemy kinetyki katalizy heterogenicznej, które będą omawiane w tym rozdziale, odnoszą się do tej metody realizacji procesu.

Na przebieg katalizowanej reakcji chemicznej mogą nakładać się towarzyszące procesy fizyczne, takie jak przepływ płynów, przenoszenie masy, przenoszenie ciepła. Obserwowany sumaryczny obraz takiego procesu katalitycznego nosi często nazwę makrokinetyki katalizowanej reakcji heterogenicznej.

W wyniku prac doświadczalnych i teoretycznych nad wpływem zjawisk przenoszenia masy na obserwowaną kinetykę kontaktowych reakcji chemicznych wprowadzono pojęcie „obszaru kinetycznego” reakcji. Biorąc pod uwagę wzajemne stosunki szybkości trzech nakładających się na siebie procesów, a mianowicie: przenoszenie masy ze strumienia substratów do powierzchni ziarna katalizatora, przenoszenie masy wewnątrz ziarn katalizatora — w jego porach oraz szybkość reakcji chemicznej na powierzchni katalizatora i w jego porach, można zaobserwować cztery obszary reakcji chemicznej. Wśród nich rozróżniamy obszar zewnętrznie dyfuzyjny, wewnętrznie dyfuzyjny, zewnętrznej kinetyki chemicznej oraz wewnętrznej kinetyki chemicznej. W każdym z tych obszarów obowiązują inne zależności szybkości reakcji od parametrów hydrodynamicznych i termodynamicznych. Formułowanie prawidłowych wniosków o mechanizmie i własnościach chemicznych reakcji jest możliwe jedynie wówczas, gdy obserwacje dotyczą obszaru kinetyki chemicznej. W obu pozostałych obszarach dyfuzyjnych wpływ procesu przenoszenia masy zniekształca rzeczywisty obraz reakcji chemicznej. Rozpatrzmy początkowo przypadek, w którym reakcja chemiczna zachodzi wyłącznie na powierzchni zewnętrznej ziarna katalizatora. Szybkość transportu masy kluczowego składnika ze strumienia reagentów do powierzchni ziarna katalizatora można wyrazić równaniem

$$(dm/dt)_D = k_D(c_s - c_p) \quad (\text{III.2-6})$$

gdzie: c z indeksami s i p — stężenie składnika odpowiednio w strumieniu i na powierzchni ziarna, k_D — odpowiedni współczynnik przenoszenia masy, m — przenoszona masa składnika, t — czas.

Rozpatrując dla uproszczenia nieodwracalną reakcję chemiczną pierwszego rzędu typu $A \rightarrow B$, można przedstawić jej szybkość w postaci

$$(dm/dt)_{ch} = k_{ch} c_p \quad (\text{III.2-7})$$

gdzie k_{ch} jest stałą szybkości reakcji.

Gdy proces jest ustalony, szybkość przenoszenia masy i szybkość reakcji chemicznej powinny być sobie równe

$$(dm/dt)_{ch} = (dm/dt)_D \quad (\text{III.2-8})$$

i z porównania wyrażen (III.2-6) i (III.2-7) można wyznaczyć stężenie substratu na powierzchni ziarna katalizatora

$$c_p = \frac{k_D c_s}{k_D + k_{ch}} \quad (\text{III.2-9})$$

po podstawieniu tej wartości do (III.2-6)

$$(dm/dt)_D = (dm/dt)_{ch} = \frac{k_D k_{ch}}{k_D + k_{ch}} c_s \quad (\text{III.2-10})$$

Oznaczając sumaryczny współczynnik przenoszenia masy, przez

$$K = \frac{k_D k_{ch}}{k_D + k_{ch}} \quad (\text{III.2-11})$$

otrzymamy

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_{ch}} \quad (\text{III.2-12})$$

Z wyrażenia (III.2-12) łatwo wywnioskować, że gdy $k_{ch} \gg k_D$, to $K \approx k_D$. W tym przypadku

$$c_p = \frac{k_D}{k_{ch}} c_s \quad (\text{III.2-13})$$

skąd $c_p \ll c_s$. Podobny układ stężeń jest charakterystyczny dla obszaru zewnątrznie dyfuzyjnego.

Pamiętając o kryterialnej zależności

$$\frac{k_D d}{D} = f(\text{Re}, \text{Sc}) \quad (\text{III.2-14})$$

łatwo zrozumieć, iż w tym obszarze szybkość procesu wzrasta ze wzrostem szybkości liniowej przepływającego substratu oraz ze wzrostem właściwej powierzchni zewnętrznej złoża katalitycznego, czyli ze zmniejszeniem się rozmiarów jego ziaren. O przebiegu procesu w tym obszarze można również sądzić po bardzo małej energii aktywacji wynoszącej 4–12 kJ/mol, a więc zbliżonej do energii aktywacji dyfuzji.

Jeżeli natomiast $k_{ch} \ll k_D$, to $K \approx k_{ch}$ i stężenia substratu w strumieniu i na powierzchni kontaktu będą współmierne, co stanowi charakterystyczną cechę obszaru zewnętrznej kinetyki chemicznej. W tym obszarze szybkość procesu nie zależy od prędkości przepływu substratów, natomiast zależy od zewnętrznej powierzchni właściwej złoża katalitycznego.

Powierzchnia wewnętrzna porowatego katalizatora jest wielokrotnie większa od jego powierzchni zewnętrznej, stąd też problem przenoszenia substratów do wewnętrznej powierzchni porów katalizatora ma wyjątkowo duże znaczenie dla przebiegu procesu.

Przenoszenie substratów i produktów reakcji wewnątrz porów odbywa się wyłącznie drogą dyfuzji a więc procesu znacznie wolniejszego niż konwekcyjny transport masy. W zależności od wielkości porów dyfuzja może różnie przebiegać. Gdy średnica porów jest rzędu 100 nm pod ciśnieniem normalnym lub 1 nm

pod ciśnieniem 30 MPa, a więc gdy średnice porów są większe od średniej długości drogi swobodnej, dyfuzja ma charakter cząsteczkowy. Gdy średnica porów jest mniejsza od średniej drogi swobodnej cząsteczek, mamy do czynienia z *dyfuzją Knudsena*, w której współczynnik dyfuzji zależy od wielkości porów. W niektórych przypadkach, zwłaszcza gdy reakcja kontaktowa zachodzi w niezbyt wysokiej temperaturze, należy liczyć się z wystąpieniem dwuwymiarowej dyfuzji powierzchniowej zwanej *dyfuzją pelzającą* lub *dyfuzją Volmera*. Zjawisko to polega na migracji zaadsorbowanych cząsteczek po powierzchni ścianek porów katalizatora. Wartości współczynników poszczególnych rodzajów dyfuzji znacznie różnią się między sobą. Współczynnik dyfuzji Knudsena jest o rząd, a dyfuzji Volmera o trzy rzędy wielkości mniejszy od współczynnika dyfuzji cząsteczkowej.

Nawiązując do poprzednich rozważań o transporcie substratu do powierzchni katalizatora i odnosząc je do wnętrza ziarna, łatwo dochodzi się do wniosku, że jeśli szybkość reakcji chemicznej na wewnętrznej aktywnej powierzchni porów jest większa od szybkości dyfuzyjnego dopływu substratu do tych miejsc, czyli gdy mamy do czynienia z wewnętrznym obszarem dyfuzyjnym, stężenie substratów na zewnętrznej powierzchni porowatego katalizatora jest zbliżone do stężenia w omywającym ziarno strumieniu, a stężenie w porach maleje w kierunku środka ziarna katalizatora.

Stała szybkości procesu przebiegającego w tych warunkach dla reakcji pierwszego rzędu jest równa, jak to wyprowadził *Frank-Kamieniecki*, średniej geometrycznej szybkości reakcji chemicznej i współczynnika dyfuzji efektywnej D_{ef} uwzględniającego średnicę porów i współczynnik krętości — $\sqrt{D_{ef} k_{ch}}$. Jeżeli jednak szybkość dyfuzyjnego transportu substratu będzie większa od szybkości reakcji chemicznej, czyli w przypadku reakcji przebiegającej w obszarze wewnętrznej kinetyki chemicznej, stężenia substratu zarówno w strumieniu reagentu, jak i na powierzchni ziarna katalizatora oraz we wnętrzu ziarna na całej długości porów będą do siebie zbliżone. Rozważmy te przypadki nieco dokładniej.

W czasie trwania kontaktowej reakcji substraty przemieszczają się od zewnętrznej powierzchni ziarna do jego środka. Rozpatrzmy przepływ substratu od powierzchni ziarna do jego środka wzdłuż jednego poru — cylindrycznej kapilary. Podczas tego przepływu na ściance kapilary zachodzi katalityczna reakcja i stężenie substratu w miarę przesuwania się do środka ziarna maleje. Na skutek malejącego stężenia substratu maleje szybkość reakcji odniesienia do jednostki powierzchni wewnętrznej. Proces ten zależy od rzeczywistej wartości stałej szybkości reakcji chemicznej (im wartość ta jest większa, tym szybciej maleje stężenie substratu), od współczynnika dyfuzji (im jego wartość jest mniejsza, tym szybciej maleje stężenie substratu) i od długości kapilary (im jest ona krótsza, tzn. im ziarno katalizatora jest mniejsze, tym krótsza jest droga dyfuzji i mniejszy jest spadek stężenia substratu).

Stopień wykorzystania powierzchni wewnętrznej katalizatora zależy od szybkości procesu wzdłuż długości kapilary. Gdy zatem szybkość dyfuzji jest duża w porównaniu z szybkością reakcji chemicznej, a długość kapilary w porze jest mała, zachodzi możliwość całkowitego wykorzystania wewnętrznej powierzchni katalizatora. Rzeczywista szybkość procesu będzie wówczas odpowiadała stałej

szybkości reakcji chemicznej k_{ch} . W innym przypadku, gdy szybkość dyfuzji będzie mniejsza od szybkości reakcji chemicznej, a długość poru będzie względnie duża, szybkość reakcji będzie się zmniejszała w miarę posuwania się w głąb ziarna. Jej uśredniona wartość będzie się wyrażała pewną wartością pozorną stałej szybkości k_{poz} .

Stosunek wartości pozornej stałej szybkości reakcji do wartości rzeczywistej stanowi stopień wykorzystania katalizatora

$$\eta = k_{poz}/k_{ch} \quad (\text{III.2-15})$$

Wartość k_{ch} można oznaczyć doświadczalnie. Przy dostatecznie małych rozmiarach ziaren katalizatora wartość stałej szybkości reakcji chemicznej przestaje zależeć od wielkości ziarna. Osiągana w tym przypadku wartość odpowiada k_{ch} .

Wartość stopnia wykorzystania katalizatora można również wyprowadzić analitycznie z bilansu pojedynczej kapilary. Otrzymuje się wówczas wyrażenie

$$\eta = \frac{\text{tgh } \Phi}{\Phi} \quad (\text{III.2-16})$$

gdzie Φ jest to tzw. *moduł Thielego*, którego wartość dla kulistego ziarna katalizatora o średnicy d można obliczyć ze wzoru

$$\Phi = \frac{d}{2} \sqrt{\frac{k_{ch}}{D_{ef}}} \quad (\text{III.2-17})$$

Obszar procesu katalitycznego można również określić na podstawie jego energii aktywacji. W tym celu zapiszmy szybkość reakcji katalitycznej pierwszego rzędu według wyrażenia podanego przez *Franka-Kamienieckiego*

$$r = \frac{k_D \sqrt{D_{ef} k_{ch}}}{k_D + \sqrt{D_{ef} k_{ch}}} c \quad (\text{III.2-18})$$

które odnosi się do bliżej niesprecyzowanego obszaru dyfuzyjnego. Szybkość tej samej reakcji można również przedstawić wyrażeniem

$$\ln r = A^* - \frac{E_{poz}}{RT} \quad (\text{III.2-19})$$

gdzie: A^* — stała, E_{poz} — obserwowana, pozorna wartość energii aktywacji procesu przebiegającego w niesprecyzowanym obszarze kinetycznym.

Przekształćmy wyrażenie (III.2-18) do postaci

$$\ln r = \ln k_D \sqrt{D_{ef} k_{ch}} c - \ln (k_D + \sqrt{D_{ef} k_{ch}}) \quad (\text{III.2-20})$$

Pamiętając, że

$$\ln k_{ch} = A - \frac{E}{RT} \quad (\text{III.2-21})$$

oraz zakładając, iż w rozważanym przez nas przedziale temperatur wielkości A , A^* , k_D , D_{ef} , c są względnie stałe, zróżniczkujemy równanie (III.2-19) względem dT . Podobnie postępując z równaniem (III.2-20) i porównując ze sobą otrzymane wyrażenia, znajdziemy

$$E_{poz} = \frac{E}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{D_{ef} k_{ch}}}{k_D + \sqrt{D_{ef} k_{ch}}} \right) \quad (\text{III.2-22})$$

Gdy $\sqrt{D_{ef} k_{ch}} \gg k_D$, mamy do czynienia z obszarem dyfuzji zewnętrznej. W takim przypadku, jak to wynika z równania (III.2-22), $E_{poz} \rightarrow 0$. Jest to stwierdzenie jakościowo zgodne z podaną poprzednio informacją, że energia aktywacji procesu katalitycznego przebiegającego w obszarze dyfuzji zewnętrznej ma wartość zbliżoną do energii aktywacji dyfuzji.

Jeżeli natomiast $\sqrt{D_{ef} k_{ch}} \ll k_D$, co cechuje obszar dyfuzji wewnętrznej, to również na podstawie wyrażenia (III.2-22) $E_{poz} \rightarrow \frac{E}{2}$.

Dla katalizowanej, nieodwracalnej reakcji pseudopierwszorzędowej zachodzącej w reaktorze przepływowym z nieruchomą warstwą katalizatora o wysokości Z można uzyskać bardzo prostą charakterystykę procesu, korzystając z pojęcia jednostkowej wysokości reakcji sumarycznej — HRU (skrót od „height of a reaction unit”) zdefiniowanej jako

$$HRU = \frac{dZ}{dc} c \quad (III.2-23)$$

gdzie c jest stężeniem substratu w przepływającym strumieniu oraz z pojęcia jednostkowej wysokości reakcji katalitycznej — HCU („height of a catalytic unit”), którą definiuje wyrażenie

$$HCU = \frac{dZ}{dc} c_s \quad (III.2-24)$$

gdzie c_s jest stężeniem substratu na powierzchni ziaren katalizatora. Nietrudno dostrzec, że są to pojęcia analogiczne do omawianego wcześniej pojęcia HTU. Można udowodnić, że

$$HRU = HTU + HCU \quad (III.2-25)$$

Znając wartość HTU z charakterystyki hydrodynamicznej układu oraz HRU z łatwo dostępnych danych doświadczalnych, można na podstawie (III.2-25) określić wartość HCU i tym samym oznaczyć udział procesu przenoszenia masy procesu chemicznego w sumarycznym procesie.

e. Kataliza homofazowa

Procesy katalizy homofazowej mogą zachodzić w fazie gazowej lub ciekłej. Homofazowe procesy katalityczne w fazie gazowej spotyka się rzadziej. Takim procesem była powszechnie stosowana w przeszłości, a obecnie wychodząca z użycia, komorowa metoda otrzymywania kwasu siarkowego, której katalizatorem był tlenek azotu. Jako inny przykład można przytoczyć otrzymywanie chlorowodoru z elementarnego chloru i wodoru pod wpływem par sodu lub potasu.

W układach homofazowych można również spotkać się ze zjawiskiem katalizy ukrytej. Polega ono na inicjowaniu reakcji przez śladowe domieszki zwane sensybilizatorami. Dotyczy to w dużej mierze reakcji łańcuchowych. Przykładem takiej reakcji jest rozkład ozonu zachodzący pod wpływem śladów chloru, który powoduje łańcuchowy przebieg reakcji.

Najbardziej rozpowszechnione są procesy katalizy homofazowej przebiegające w fazie ciekłej. Według powszechnie uznawanego poglądu kataliza w układach homofazowych polega na utworzeniu nietrwałego związku substratu z katalizatorem, który zgodnie z teorią stanów przejściowych, z kolei przechodzi w związek typu kompleksu aktywnego.

Rozważmy reakcję typu



której szybkość bez udziału katalizatora jest pomijalnie mała.

Wobec katalizatora K pierwszy etap przemiany będzie polegał na utworzeniu nietrwałego związku



z szybkością

$$\frac{dc_{AK}}{dt} = k_1 c_A c_K - k_2 c_{AK} \quad (\text{III.2-26})$$

Kolejny etap polega na utworzeniu kompleksu aktywnego



z szybkością

$$\frac{dc_{AKB^*}}{dt} = k_3 c_{AK} c_B \quad (\text{III.2-27})$$

który się następnie rozpada na produkt reakcji i katalizator



z szybkością

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = k_4 c_{AKB^*} \quad (\text{III.2-28})$$

Powstanie nietrwałego związku z katalizatorem AK w ustalonych warunkach można opisać różnicą szybkości jego powstawania według wyrażenia (III.2-26) i jego zanikania na skutek tworzenia się kompleksu aktywnego zgodnie z (III.2-27). W stanie ustalonym

$$k_1 c_A c_K - k_2 c_{AK} - k_3 c_{AK} c_B = 0 \quad (\text{III.2-29})$$

Z wyrażenia tego można wyznaczyć stężenie nietrwałego związku z katalizatorem AK

$$c_{AK} = \frac{k_1 c_A c_K}{k_2 + k_3 c_B} \quad (\text{III.2-30})$$

Stężenie kompleksu aktywnego AKB^* wynika z różnicy szybkości jego powstawania i rozpadu.

W stanie ustalonym mamy wówczas

$$k_3 c_{AK} c_B - k_4 c_{AKB^*} = 0 \quad (\text{III.2-31})$$

skąd stężenie kompleksu aktywnego

$$c_{AKB^*} = \frac{k_3}{k_4} c_{AK} c_B \quad (\text{III.2-32})$$

lub uwzględniając wartość c_{AK} według (III.2-30)

$$c_{AKB^*} = \frac{k_1 k_3}{k_4 (k_2 + k_3 c_B)} c_A c_B c_K \quad (\text{III.2-33})$$

Podstawiając tę wartość do (III.2-28) znajdujemy szybkość powstawania produktu AB

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3 c_B} c_A c_B c_K \quad (\text{III.2-34})$$

Jeśli nietrwały związek z katalizatorem AK rozkłada się szybciej na składniki początkowe według reakcji (1), niż tworzy się kompleks aktywny według schematu (2) (nietrwały związek tego rodzaju nosi nazwę *połączenia typu Arrheniusa*), czyli gdy $k_2 \gg k_3$, wyrażenie (III.2-34) można aproksymować do postaci

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_2} c_A c_B c_K \quad (\text{III.2-35})$$

Jeżeli zachodzi sytuacja odwrotna — powstanie związku kompleksowego jest znacznie szybsze niż rozpad połączenia przejściowego (jest ono zwane wówczas połączeniem przejściowym typu *van't Hoffa*), czyli gdy $k_2 \ll k_3$, wyrażenie (III.2-34) można przybliżyć do postaci

$$\frac{dc_{AB}}{dt} = k_1 c_A c_K \quad (\text{III.2-36})$$

Jak widać, szybkość reakcji zależy od stężenia składnika tworzącego połączenie przejściowe z katalizatorem. W obu jednak przypadkach szybkość ta zależy od stężenia katalizatora. Przyspieszenie biegu reakcji w obecności katalizatora zachodzi na skutek zmniejszenia energii aktywacji reakcji spowodowanego zmianą jej mechanizmu.

Najczęściej spotykanym rodzajem katalizy homofazowej jest kataliza kwasowo-zasadowa, w której rolę katalizatorów odgrywają jony wodorowe i hydroksylowe. Przykładem tego rodzaju katalizy jest m. in. inwersja cukru, reakcje zmydlania. Pojęcie kwasu i zasady należy tu pojmować w sposób ogólny, tzn. uznając za kwas każdy związek zdolny do odszczepiania protonu a za zasadę każdy związek chemiczny zdolny do jego przyłączenia. Zasada katalizy kwasowej polega na oddziaływaniu protonu tworzącego z substratem reakcji przejściowe, aktywne połączenie. Proton jako silny akceptor pary elektronowej powoduje osłabienie energii wiązania, co z kolei ułatwia reakcję cząsteczki — donora pary elektronowej.

Na szybkość katalitycznych reakcji kwasowo-zasadowych w dużym stopniu wpływa dodatek soli (często również i innych substancji obojętnych). Zjawisko to nosi nazwę efektu solnego i, najogólniej mówiąc, polega na zmianie wartości współczynników aktywności składników reakcji.

Na kinetykę reakcji zachodzących pod wpływem katalizy kwasowo-zasadowej wpływa rodzaj rozpuszczalnika, ponieważ od niego zależy aktywność reagentów. W rozpuszczalnikach polarnych zachodzą szybciej reakcje, których produkty są polarne, a w rozpuszczalnikach niepolarnych reakcje, w wyniku których powstają substancje mniej polarne.

W wielu przypadkach jest uzasadniony pogląd o daleko idącej analogii między jednorodną i niejednorodną katalizą kwasowo-zasadową, bowiem kwasy przejawiają wpływ katalityczny niezależnie od stanu skupienia. Mechanizmy elementarne katalizy kwasowo-zasadowej są podobne bez względu na to czy zachodzą w układzie jednorodnym, czy niejednorodnym. Podobieństwo to jest prawie zupełne w przypadku katalizatorów otrzymanych przez naniesienie stałych kwasów na porowate nośniki.

Energia aktywacji wielu reakcji zachodzących pod wpływem katalizy kwasowo-zasadowej jest taka sama w układach jednorodnych i niejednorodnych. Stąd też wiele tego rodzaju reakcji można przeprowadzić za pomocą stałych katalizatorów. Na przykład hydrolizę złożonych eterów można prowadzić w zasadowym układzie jednofazowym, ale można ją również przeprowadzać wobec katalizatorów stałych jak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub CaO . Szersze zastosowanie w tej kategorii procesów uzyskały wymiennicze jonowe — kationity i anionity.

Rozważając problem wyboru metody realizowania procesu katalitycznego, należy zwrócić uwagę na wady, którymi jest obciążona kataliza homofazowa. Należy tu wymienić:

- a) trudności występujące zazwyczaj przy realizacji procesu ciągłego,
- b) komplikacje bardzo często towarzyszące wydzielaniu produktu z mieszaniny poreakcyjnej,
- c) trudności związane z wielokrotnym stosowaniem katalizatora,
- d) mała selektywność procesu,
- e) mały zazwyczaj przedział temperatur, w którym proces może przebiegać.

f. Ważniejsze przemysłowe procesy katalityczne

Jako przykłady zastosowań katalizy w wielkim przemyśle należy przede wszystkim wymienić procesy przetwórcze przemysłu organicznego o podstawowym znaczeniu gospodarczym. Oto niektóre z nich.

Kraking — proces mający na celu przetworzenie ciężkich frakcji ropy naftowej na produkty o własnościach benzyn o mniejszej masie cząsteczkowej. Kraking może zachodzić również bez udziału katalizatora, pod wpływem czynników termicznych. Jednak wobec katalizatorów takich jak glinokrzemiany, magnezokrzemiany, niektóre gliny naturalne z dodatkiem odpowiednich promotorów proces przebiega znacznie wydajniej, a jakość uzyskanego produktu jest znacznie lepsza. Katalizator w czasie produkcji ulega zatruciu, gdyż osadza się na nim koks. Jest on regenerowany w sposób ciągły.

Reforming — proces uszlachetnienia (powiększenia liczby oktanowej) niskooktanowych benzyn przez przemianę naftenów i parafin w związki aromatyczne oraz zgazyfikowanie części parafin. Stosowane są w tym celu instalacje z nieruchomą warstwą katalizatora oraz reaktory fluidalne z ciągłą regeneracją katalizatora, którym w zależności od stosowanej metody mogą być tlenki chromu i glinu, platyna na nośniku z tlenku glinu lub glinokrzemianów, tlenek molibdenu na nośniku boksytowym. Temperatura procesu wynosi ok. 500°C , ciśnienie w zależności od rodzaju procesu 1,5–5 MPa.

Izomeryzacja pentenu i heksanu do związków izoalifatycznych. Jest to proces podobny do reformingu i mający również na celu uszlachetnianie benzyn. Przeprowadza się go w zbliżonym do poprzedniego zakresie ciśnień przy nieco niższej temperaturze (370–480°C).

Proces Fischera-Tropscha polegający na otrzymaniu ciekłych węglowodorów alifatycznych o własnościach benzyn z mieszaniny wodoru i tlenku węgla. Katalizatorami procesu mogą być żelazo, nikiel lub kobalt.

Spośród innych przemysłowych, katalizowanych procesów chemii organicznej można jeszcze wymienić dla przykładu:

a) otrzymywanie aniliny przez redukcję nitrobenzenu wodorem wobec siarczynu osadzonego na tlenku glinu, w temperaturze ok. 300°C;

b) otrzymywanie dwusiarczku węgla przez działanie metanem na siarkę wobec silikażu pod ciśnieniem ok. 0,2 MPa i w temperaturze ok. 600°C;

c) produkcję metanolu z tlenku węgla i wodoru wobec katalizatora $ZnO + Cr_2O_3$, pod ciśnieniem ok. 20 MPa i w temperaturze ok. 300°C;

d) otrzymywanie bezwodnika ftalowego przez utlenienie *o*-ksylenu tlenem powietrza wobec V_2O_5 jako katalizatora w temperaturze ok. 500°C. Ten sam proces można prowadzić w nieco niższej temperaturze ok. 350°C, stosując jako katalizator mieszaninę V_2O_5 z siarczanem potasowym osadzonym na silikażu.

Wśród katalizowanych procesów przemysłu nieorganicznego podstawowe znaczenie mają:

a) otrzymywanie amoniaku z wodoru i azotu przy zastosowaniu katalizatora żelaznego z dodatkiem promotorów — tlenków glinu i potasu; w zależności od metody proces przebiega pod ciśnieniem 20–100 MPa;

b) produkcja kwasu azotowego przez spalanie amoniaku na katalizatorze platynowo-rodowym;

c) otrzymywanie kwasu siarkowego przez utlenianie SO_2 tlenem powietrza wobec katalizatora pięciotlenku wanadu lub platyny osadzonej na azbecie;

d) produkcja chloru przez utlenianie chlorowodoru wobec katalizatora stopu tlenku żelaza z tlenkiem potasu; w tej reakcji używa się także innych katalizatorów;

e) otrzymywanie wodoru z metanu i pary wodnej wobec niklu z dodatkiem ThO_2 lub też z tlenku węgla i pary wodnej wobec tlenku żelazowego z domieszką trójtlenku chromu jako promotora.

Przytoczone procesy nie wyczerpują nawet w drobnej części znanych zastosowań katalizy. Według niektórych oszacowań w procesach katalizacyjnych wytwarza się ponad 80% produktów przemysłu chemicznego.

g. Informacje o literaturze uzupełniającej

Dla szerszego zapoznania się z ogólnymi problemami katalizy można polecić m. in. następujące publikacje ostatniego dwudziestolecia: J. M. Smith, „Kinetyka procesów chemii stosowanej”, Warszawa, PWT 1960; G. M. Panczenkow, W. P. Lebiediew, „Chimiczeskaja kinietika i kataliz”, Moskwa, Izd. Mosk. Gos. Uniwers. 1961; Praca zbiorowa, „Kataliza i katalizatory”, Warszawa, PWT 1962; J. E. Germain, „Kataliza w układach niejednorodnych”, Warszawa PWN

1962; S. M. Walas, „Kinetyka reakcji dla inżynierów chemików”, Warszawa, WNT 1963; G. M. Połtorak, „Zarys teorii katalizy w układach niejednorodnych”, Warszawa, PWN 1971.

Z zagadnieniami bardziej szczegółowymi można zapoznać się w następujących pracach: F. F. Wolkensztejn, „Elektronowa teoria katalizy na półprzewodnikach”, Warszawa, PWN 1962; E. R. Rideal, „Concepts in catalysis”, London, Academic Press 1968; praca zbiorowa, „Kataliticheskie reakcje w żidkoi fazie”, Alma-Ata, Nauka 1972; N. G. Polanski, „Kataliz jonitami”, Moskwa, Chimja 1973; R. Jackson, „Transport in porous catalysts”, Amsterdam, Elsevier 1977.

Następujące seryjne wydawnictwa są poświęcone szczegółowym problemom katalizy: „Advances in catalysis and related subjects”, New York, London, Academic Press, wychodzi od 1948 roku; G. M. Schwab, „Handbuch der Katalyse”, Wien, Springer Verlag, wychodził w latach 1940–1957; „Problemy kinietiki i kataliza”, Moskwa, AN SSSR.

3. Procesy elektrochemiczne

a. Uwagi ogólne

Procesy elektrochemiczne polegają bądź na wykorzystaniu odpowiednich reakcji chemicznych w celu wytworzenia energii elektrycznej (ogniwa galwaniczne, akumulatory, ogniwa paliwowe), bądź na doprowadzeniu do odpowiedniego środowiska energii elektrycznej w celu dokonania w nim pożądanych przemian chemicznych.

W zależności od celu i sposobu ich realizacji, procesy elektrochemiczne pobierające energię można umownie sklasyfikować następująco:

Procesy elektrolityczne, do których zalicza się

a) procesy zachodzące w wodnych roztworach elektrolitów; są to, m. in. procesy rozkładu elektrolitycznego roztworów alkaliów (otrzymywanie wodorotlenków metali alkalicznych, halogenków, wodoru, tlenu); elektroliza roztworów w procesach hydrometalurgicznych (otrzymywanie cynku, miedzi i innych metali); elektrolityczna rafinacja (usuwanie domieszek) metali; procesy elektro-utleniania i elektroredukcji (otrzymywanie kwasu chromowego, kwasu nadchlorowego, chloranów i podchlorynów, wody utlenionej, tlenków metali) oraz procesy galwanizerskie, których celem jest pokrywanie powłokami metalicznymi różnych wyrobów;

b) procesy zachodzące w środowisku soli stopionych zazwyczaj w wysokich temperaturach; energia elektryczna ma tu dwojakie zastosowanie, dostarcza do układu ciepło służące do topienia soli, a jednocześnie powoduje pożądane przemiany chemiczne. Za pomocą tych procesów uzyskuje się niektóre metale alkaliczne i ziem alkalicznych oraz glin, fluor, tor, uran.

Procesy elektrotermiczne, w których energia elektryczna jest źródłem ciepła o znacznie korzystniejszych parametrach (temperatura, gęstość strumienia, szybkość ogrzewania) niż uzyskiwane za pomocą źródeł konwencjonalnych. Za pomocą

procesów elektrotermicznych otrzymuje się m. in. karbid, węgliki boru i krzemu, grafit, fluor, kwas fosforowy, krzem, korund.

Procesy elektrochemiczne zachodzące w środowisku gazowym; jest to grupa procesów pod wieloma względami odmienna od dotychczas wymienianych. Procesy te niekiedy określa się jako plazmochemiczne. Zostaną one omówione w jednym z kolejnych rozdziałów.

b. Elementy teorii

Nie wchodząc w podstawy teoretyczne elektrochemii, przypominamy w dużym skrócie jedynie wybrane elementy teorii, związane bezpośrednio z praktyką procesów elektrolitycznych.

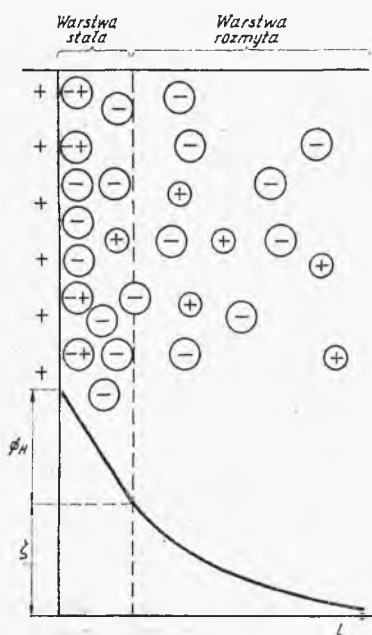
Procesy elektrolityczne zachodzące w roztworach wodnych. Między roztworem elektrolitu, a zanurzoną w nim elektrodą występuje międzyfazowa różnica potencjałów. Gdy prąd nie przepływa i układ znajduje się w stanie równowagi różnica potencjałów jest zwana *potencjałem Galvaniego* lub *potencjałem elektrodowym*. Potencjał Galvaniego ma istotny wpływ na kinetykę reakcji elektrodowych. Jak wiadomo z podstawowego kursu elektrochemii, wartości potencjału nie można wyznaczyć doświadczalnie. Na podstawie rozwiązań termodynamicznych można wyprowadzić tę wartość jako funkcję aktywności elektrolitu. Oznaczając jako: Φ_G – potencjał Galvaniego, $\Delta\mu^0$ – różnicę standardowych potencjałów chemicznych jonów w materiale elektrody i roztworze, z – wartościowość jonów, F – liczbę Faradaya, R – stałą gazową, T – temperaturę bezwzględną, a – aktywność, otrzymamy

$$\Phi_G = \frac{\Delta\mu^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}} \quad (\text{III.3-1})$$

Zmianę wartości potencjału Galvaniego w zależności od zmian aktywności i stężenia, można wówczas wyrazić przez

$$\Delta\Phi_G = \frac{RT}{zF} \Delta \ln a_{Me^{z+}} \quad (\text{III.3-2})$$

Na skutek specyficznej struktury warstwy elektrolitu przylegającej bezpośrednio do elektrody, na przebieg reakcji elektrodowej wpływa jedynie część potencjału Galvaniego. Przyelektrodowa warstwa elektrolitu składa się bowiem z dwóch części (rys. III.3-1). Pierwszą, przylegającą bezpośrednio do elektrody, stanowi warstwa jonów o znaku przeciwnym do ładunku elektrody. Jej grubość odpowiada jednej bądź dwóm średnicom cząsteczek lub jonów. Na skutek niewielkiej odległości, siły elektrostatyczne działające na jony tej warstwy są duże i nadają jej cechy trwałości. Zwana też jest warstwą stałą lub warstwą Helmholtza. W miarę wzrostu odległości l od powierzchni elektrody działanie sił elektrostatycznych maleje. Nad ich działaniem porządkującym zaczynają przeważać bezładne ruchy dyfuzyjne. Stężenie jonów przeciwnego znaku na skutek tego maleje. Jest to druga część warstwy nosząca nazwę rozmytej lub dyfuzyjnej, albo też warstwy Gouya-Chapmana.



Rys. III.3-1.
Struktura warstwy podwójnej

Tego rodzaju struktura warstwy przyelektrodowej powoduje, że zmiana potencjału na granicy elektroda—elektrolit nie zachodzi skokowo. Wartość jego zmienia się w zależności od odległości od elektrody. W warstwie Helmholtza zależność ta jest prostoliniowa, w warstwie dyfuzyjnej przebiega w sposób wykładniczy (rys. III.3-1).

Upraszczając — potencjał Galwaniego składa się z potencjału warstwy Helmholtza Φ_H oraz potencjału warstwy rozmytej ζ .

Wymianę ładunku elektrycznego przez granicę faz powoduje różnica potencjałów w warstwie stałej. Stanowi ona siłę napędową reakcji elektrodowych. Spadek potencjału w warstwie rozmytej ζ nie wpływa na wymianę ładunku i nie wpływa zatem na szybkość reakcji. Na podstawie przesłanek natury teoretycznej i doświadczalnej wyprowadzono zależność bezwzględnej wartości potencjału warstwy rozmytej od stężenia c

$$\zeta = A - 0,058 \lg [c(1 - bc)] \quad (\text{III.3-3})$$

gdzie współczynniki A i b — zależą od gęstości ładunku i promienia jonów. Praktycznie w elektrolitach o stężeniu powyżej $0,5 \text{ mol/dm}^3$, udział potencjału warstwy rozmytej w ogólnej wartości potencjału Galwaniego można pominąć.

Jak wspominaliśmy, nie znamy sposobu zmierzenia bezwzględnej wartości potencjału elektrodowego. Można natomiast zmierzyć różnicę potencjałów określonej elektrody i innej elektrody odniesienia, której potencjał umownie przyjmuje się jako równy zero.

Jako elektrodę odniesienia o zerowym potencjale przyjęto elektrodę z czerni platynowej, osadzonej na litej platynie, zanurzonej w wodnym roztworze kwasu o aktywności protonów 1 mol/dm^3 i omywanej wodorem pod ciśnieniem $0,1 \text{ MPa}$. Gdy w roztworze omywającym badaną elektrodę aktywność jonów jest równa

jedności, to oznaczony w wyżej opisany sposób potencjał elektrody nazywamy normalnym. Rozpuszczalniki inne niż woda wpływają na wartość potencjału normalnego.

Potencjały normalne kationów i anionów układają się w tzw. szeregi napięciowe. Potencjał elektrody dla dowolnych stężeń elektrolitu oblicza się ze znanego wzoru Nernsta

$$\Phi = \Phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (\text{III.3-4})$$

gdzie poza znanymi oznaczeniami, Φ^0 oznacza standardowy potencjał normalny elektrody.

Elektrodę nazywamy dodatnią, jeżeli zachodzi na niej przyłączanie elektronów (redukcja) i odwrotnie nazywamy ją ujemną, gdy zachodzi na niej uwolnienie elektronów (utlenianie). Jeżeli elektroda jest bardziej ujemna od normalnej elektrody wodorowej, to potencjał jej uważamy za dodatni i odwrotnie — jeżeli elektroda jest bardziej dodatnia od elektrody wodorowej, potencjał jej uważamy za ujemny.

W wielu procesach elektrolitycznych reakcje utleniania lub redukcji zachodzą bez zmiany stanu elektrod, które w tych przypadkach są jedynie donorami lub akceptorami elektronów. Gdy elektroda platynowa jest zanurzona w roztworze jonów Me^+ i Me^{2+} , lub A^- i A^{2-} , wówczas na elektrodzie ujemnej zachodzą reakcje utleniania



a na elektrodzie dodatniej redukcji. Materiał elektrody nie bierze udziału w tych reakcjach. Takie elektrody nazywamy utleniająco-redukcyjnymi lub elektrodami redoxy.

Również i w takim przypadku potencjał elektrody można wyznaczyć jedynie w odniesieniu do elektrody normalnej o umownym potencjale równym zeru

$$\Phi_{\text{redox}} = \Phi_{\text{Me}^+/\text{Me}^{2+}} \quad (\text{III.3-5})$$

Jeżeli aktywność roztworu jest równa jedności, tzn. że

$$a_{\text{Me}^+} = a_{\text{Me}^{2+}} \quad (\text{III.3-6})$$

to

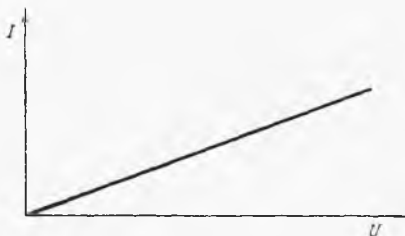
$$\Phi_{\text{redox}} = \Phi_{\text{redox}}^0$$

Φ_{redox}^0 nazywamy normalnym potencjałem utleniająco-redukującym lub normalnym potencjałem redoxy. Dla dowolnego stężenia elektrolitu obowiązuje ogólne prawo Nernsta

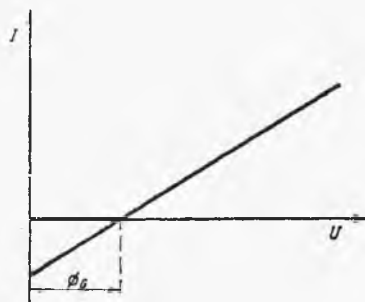
$$\Phi = \Phi_{\text{redox}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Me}^+}}{a_{\text{Me}^{2+}}} \quad (\text{III.3-7})$$

Potencjały normalne elektrodowych reakcji utleniania i redukcji można również ułożyć w pewien szereg napięciowy.

Do określenia warunków przebiegu procesu elektrochemicznego jest niezbędna informacja o zależności natężenia prądu przepływającego przez elektrolizer I od przyłożonej różnicy napięć U . Informacje te mogą również dotyczyć mechanizmu procesu elektrodowego.



Rys. III.3-2. Zależność $I-U$ według prawa Ohma



Rys. III.3-3. Zależność $I-U$ w przypadku występowania potencjału Galwaniego

W najprostszym przypadku zależność natężenia prądu od różnicy napięć jest opisywana znanym prawem Ohma. Przebieg tej zależności podaje rys. III.3-2.

Jeżeli w elektrolizerze występuje różnica potencjałów Galwaniego, to prąd zaczyna w nim płynąć dopiero po przyłożeniu zewnętrznej różnicy napięć kompensującej różnicę potencjałów Galwaniego. Wykres zależności $I-U$ w opisywanym przypadku przebiega jak na rys. III.3-3.

Wydzielanie się produktów reakcji elektrochemicznej na elektrodzie zachodzi przy charakterystycznym dla danego pierwiastka napięciu zwanym napięciem rozkładowym. Dla przemiany odwracalnej wartość napięcia rozkładowego można określić, znając wartość zmiany potencjału termodynamicznego przy stałym ciśnieniu (energii swobodnej) przebiegającej na elektrodzie reakcji chemicznej.

Przyrównując zmianę potencjału termodynamicznego ΔG do pracy wykonanej przez ładunek elektryczny zF przy napięciu rozkładowym U_r , otrzymamy

$$\Delta G = U_r zF \quad (\text{III.3-8})$$

skąd wartość napięcia rozkładowego

$$U_r = \frac{\Delta G}{zF} \quad (\text{III.3-9})$$

W uproszczeniu, napięcie rozkładowe jest równe sile elektromotorycznej ogniwa utworzonego z produktów rozkładu działającej w kierunku odwrotnym niż przyłożone napięcie.

Jeżeli produktem rozkładu są gazy, to wartość napięcia rozkładowego odnosi się do ciśnienia normalnego. Kwasy tlenowe i zasady nieorganiczne mają bardzo zbliżone wartości napięcia rozkładowego. W każdym bowiem przypadku produktami elektrolizy są wodór i tlen. Napięcie rozkładowe roztworów soli alkalicznych i metali ziem alkalicznych jest wyższe, mimo iż w efekcie ich elektrolizy powstaje również wodór i tlen.

Proces elektrolityczny zazwyczaj zaczyna się, gdy napięcie wzrośnie (czasem znacznie) ponad napięcie rozkładowe. Występuje tu zjawisko nadnapięcia. Jest ono związane z potrzebą dostarczenia do układu dodatkowej ilości energii niezbędnej do realizacji pewnych, pośrednich etapów procesu elektrochemicznego, zachodzących na elektrodzie, pod wpływem zjawiska polaryzacji. Nادنapięcie ma istotny wpływ na przebieg procesów elektrochemicznych, skutecznie umożliwia ich kontrolę i sterowanie. Przykładem wpływu nadnapięcia na przebieg

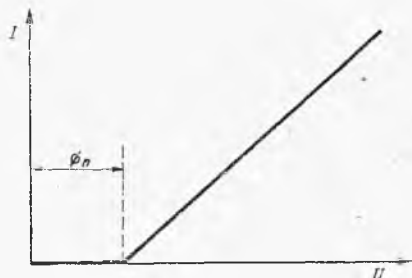
procesu elektrochemicznego jest otrzymywanie wodorotlenku sodowego metodą elektrolizy chlorku sodowego. Pod normalnym napięciem, na rtęciowej katodzie elektrolizera, na skutek zerowego miejsca w szeregu napięciowym, powinien wydzielać się wodór. Jednak na skutek zjawiska nadnapięcia, którego wartość jest duża dla wodoru, a bardzo mała dla sodu, przy odpowiednim doborze napięcia wydzieli się najpierw sód, rozpuszczając się w rtęciowej katodzie. Wskutek rozkładu amalgamatu poza właściwym elektrolizerem będzie się wytwarzał wodorotlenek sodu i wodór.

Nadnapięcie Φ_n zależy od gęstości prądu zgodnie z wyrażeniem

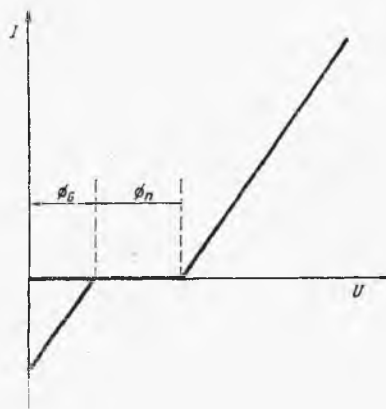
$$\Phi_n = a + b \lg I \quad (\text{III.3-10})$$

gdzie a i b są stałymi empirycznymi. Stała a zależy od materiału elektrody i stanu jej powierzchni. Stała b ma wartość zbliżoną dla wszystkich metali i gdy gęstość prądu I — oznacza się w A/cm^2 , wartość b w temperaturze normalnej wynosi 0,12. Ze wzrostem temperatury nadnapięcie maleje.

Wykresy III.3-4 i III.3-5 ilustrują zależność $I-U$ w przypadku występowania nadnapięcia bez potencjału Galvaniego oraz w przypadku równoczesnego występowania potencjału Galvaniego. Po przekroczeniu wartości nadnapięcia



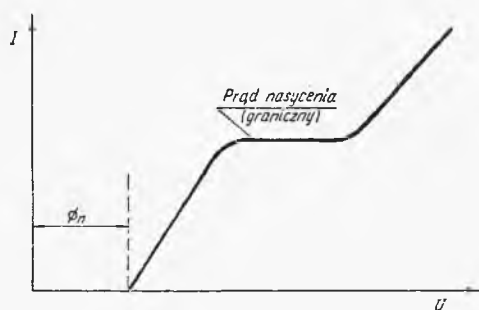
Rys. III.3-4. Zależność $I-U$ w przypadku nadnapięcia



Rys. III.3-5. Zależność $I-U$ w przypadku nadnapięcia i potencjału Galvaniego

bądź sumy nadnapięcia i potencjału Galvaniego dalszy wzrost natężenia prądu przebiega zgodnie z prawem Ohma. Jednak w niektórych przypadkach od pewnego momentu wzrost napięcia przestaje powodować wzrost natężenia prądu. Na krzywej zależności natężenie prądu-napięcie (rys. III.3-6) występuje prawie poziomy odcinek. Jest to tzw. prąd nasycenia lub prąd graniczny. Przyczyną tego zjawiska są procesy przenoszenia masy, które omówimy w dalszej kolejności.

Na skutek reakcji ubocznych zachodzących podczas elektrolizy, np. wydzielanie się wodoru podczas elektrolizy cynku, wielkość ładunku elektrycznego związana z uzyskaniem jednego gramrównoważnika wydzielanej substancji jest zwykle większa niż wynikałoby to z prawa Faradaya. Stosunek teoretycznej wielkości ładunku do rzeczywistej nazywany jest wydajnością prądową. Wartość jej, w zależności od stosowanego procesu, wynosi 0,3–1,0.



Rys. III.3-6.
Zależność $I-U$ w przypadku nadnapięcia i wystąpienia prądu nasycenia

Ważną wielkością, charakteryzującą przebieg procesu elektrolitycznego, jest gęstość prądowa, anodowa lub katodowa, mierzona w A/dm^2 . Spotyka się również wielkość zwaną objętościową gęstością prądową, mierzoną stosunkiem natężenia prądu do objętości naczynia elektrolitycznego (wanny).

Procesy elektrolityczne w solach stopionych. Niektórych metali elektroujemnych względem wodoru, o dużym znaczeniu technicznym, nie można uzyskać przez elektrolizę roztworów wodnych ich soli, ponieważ na katodzie wydziela się wówczas wodór. Metale te — glin, magnez, metale alkaliczne i ziem alkalicznych — otrzymuje się przez elektrolizę ich stopionych, bezwodnych soli, tlenków lub ich mieszanin. Stopione sole są jednoskładnikowymi, czystymi cieczami jonowymi. Przewodnictwo elektryczne soli stopionych ma w zasadzie charakter jonowy. Ich przewodnictwa właściwe niewiele różnią się od przewodnictwa właściwego roztworów wodnych. Jednak na skutek znacznie większych stężeń w solach stopionych oraz stosunkowo niewielkiej lepkości w wysokich temperaturach przewodnictwo soli stopionych jest znacznie większe, niż przewodnictwo wodnych roztworów soli. Nie jest to jednak reguła ogólna. Decydującym czynnikiem jest zdolność soli do dysocjacji w jednym i drugim środowisku. Na przykład $AlCl_3$ w środowisku wodnym jest silnym elektrolitem, natomiast stopiony dysocjuje w niewielkim stopniu i źle przewodzi prąd elektryczny.

Na skutek dość dużej różnicy promieni kationów i anionów, pozbawionych w środowisku soli stopionych swych otoczek solwatacyjnych, ich ruchliwości znacznie się różnią, odmiennie niż w środowisku wodnym, w którym otoczki solwatacyjne jonów w dużym stopniu niwelują różnice ich wielkości. Stąd też liczby przenoszenia kationów w solach stopionych są większe od 0,5. W wielu przypadkach w solach stopionych mogą tworzyć się jony kompleksowe o odwrotnym kierunku migracji niż jon prosty.

Przewodnictwo mieszaniny soli stopionych może być mniejsze od przewodnictwa czystych składników. Temperatura wpływając na lepkość soli stopionej, wpływa jednocześnie na jej przewodnictwo. Zależność tę można wyrazić równaniem empirycznym ważnym w zakresie temperatur o $200^\circ C$ wyższych od temperatury topnienia soli

$$\kappa = \kappa_0(1 + b \Delta T) \quad (III.3-11)$$

gdzie: ΔT — liczba stopni liczona od temperatury topnienia, b — stała, która zależnie od układu przybiera wartości 0,15–0,3, κ_0 — przewodnictwo właściwe w temperaturze topnienia.

Innym czynnikiem technologicznie ważnym jest rozpuszczalność metali w soli stopionej i jej wpływ na przewodnictwo elektryczne. Rozpatruje się dwa zasadnicze mechanizmy rozpuszczania się metalu w stopie. Pierwszy z nich polega na utleniająco-redukującej reakcji między kationem a atomem metalu. Rozpuszczony metal uzyskuje w takiej reakcji ładunek, który formalnie jest większy od zera, ale mniejszy od normalnego. Na określenie tego rodzaju rozтворów stosuje się niekiedy nazwę „podsole”. W tym przypadku elektrony zostają „uwięzione” i nie biorą udziału w przewodnictwie ośrodka.

Drugi mechanizm rozpuszczania polega na jonizacji metalu przechodzącego do stopu i uwalnianiu elektronów. Ich udział w przewodnictwie staje się wówczas przeważający. Zwykle w procesie rozpuszczania metalu biorą udział (w różnym stopniu) oba mechanizmy.

Ze spadkiem temperatury rozpuszczony w soli metal może wydzielić się w postaci subtelnej zawiesiny koloidalnej, zabarwiającej roztwór, zwanej czasem przez technologów „mgłą”. Zdyspergowany metal przy braku intensywnego mieszania osiada. Zabarwienie roztworu zanika przy dodaniu drobnych ilości środków utleniających. Na skutek znacznego rozwinięcia powierzchni koloidalna zawiesina metalowa ma dużą zdolność reakcyjną.

Szereg napięciowy (L) redox w solach stopionych różni się w zasadniczy sposób od szeregu napięciowego w roztworach wodnych na skutek odmiennego stanu jonów. Siła elektromotoryczna w solach stopionych zależy od rodzaju elektrolitu, elektrod i temperatury. Stężenie nie może tu odgrywać roli, ponieważ sól stopiona jest cieczą jednoskładnikową. Podobna zależność występuje również dla potencjału rozkładowego.

Zgodnie z wyrażeniem (III.3-10) teoretyczna wartość napięcia rozkładowego jest związana ze zmianą energii swobodnej, w tym przypadku reakcji syntezy soli z pierwiastków w temperaturze procesu. Jednak doświadczalne wartości napięcia rozkładowego odbiegają od wartości teoretycznych na skutek czynników ubocznych, jak chemiczne oddziaływanie materiału elektrod z elektrolitem, nieizotermiczność układu, zjawiska polaryzacji elektrodowej itp.

Ponieważ temperatura obniża wartość napięcia rozkładowego, warto w pewnych granicach stosować wysokie temperatury, pamiętając jednak, że powoduje to wzrost zużycia aparatury i wzrost kosztów utrzymania ruchu.

Wydajność prądowa elektrolizy soli stopionych zależy od wielu czynników, jak temperatura elektrolitu, gęstość prądu, odległość między elektrodami. Temperatura wpływa również na intensyfikację procesów ubocznych powodujących straty produktu. Są to procesy destylacji lub sublimacji wydzielających się produktów elektrolizy, reakcje zachodzące na powierzchni elektrolitu na skutek kontaktu z reaktywnymi składnikami atmosfery gazowej, rozpuszczanie się metalicznego produktu reakcji w stopionym elektrolicie. Ten ostatni proces zmniejsza wydajność prądową nie tylko przez stratę produktu, który nie daje się ekstrahować ze stopu, ale również przez zmianę charakteru przewodnictwa. Na skutek tego, że w stopionej soli znajduje się rozpuszczony metal, pojawia się przewodnictwo elektronowe, którego udział w przewodnictwie sumarycznym może być znaczny. Zmniejsza się przez to udział wytwarzającego produkt prądu jonowego. Wydajność prądowa maleje więc ze wzrostem temperatury. Na wielkość

strat produktu, a więc i na wydajność prądową ma również wpływ skład i objętość elektrolitu.

Gęstość prądowa — przy innych warunkach nie zmienionych nie wpływa na wysokość strat. Stąd wzrost gęstości prądu, powodujący wzrost powstawania produktu przy stałej wielkości strat, daje wzrost wydajności prądowej. Przy małej gęstości prądu straty mogą być równe wytwarzanemu produktowi i wydajność prądowa może mieć wartości bliskie zeru.

Na skutek narastania lub usuwania warstwy wydzielonego elektrolitycznie metalu, odległość między anodą i katodą może się zmieniać.

Rozpuszczony u katody metal przy zetknięciu się z anodą utlenia się ponownie kosztem energii elektrycznej, zmniejszając przez to wydajność prądową. Przy większych odległościach między elektrodami zarówno dyfuzyjny, jak i konwekcyjny transport rozpuszczonego u katody metalu jest utrudniony, wydajność prądowa jest większa niż w przypadku mniejszych odległości między elektrodami. Nasuwałby się zatem wniosek o korzyści prowadzenia procesu przy największej osiągalnej gęstości prądu i dużej odległości między elektrodami. Wniosek taki wymaga jednak omówienia. Napięcie robocze na elektrodach elektrolizera U_{e1} w uproszczeniu jest sumą dwóch składników, stałej wartości napięcia rozkładowego — Φ_r oraz zmiennego napięcia oporowego U_{op} , zależnego od gęstości prądu — D i odległości między elektrodami — l

$$U_{e1} = \Phi_r + \varphi D l \quad (\text{III.3-12})$$

gdzie φ jest opornością właściwą elektrolitu.

Wynika stąd, że napięcie robocze — a więc i zużycie energii na jednostkę produktu — jest proporcjonalne do gęstości prądu i odległości między elektrodami. Wartości te należy zatem optymalizować.

Nadmierna gęstość prądu (a także zbyt wysoka, lub zbyt niska temperatura procesu) prowadzi do zjawiska nazwanego przez technologów efektem anodowym. Podczas normalnego przebiegu elektrolizy na anodzie wydzielają się równomiernie pęcherzyki gazu, które odrywając się od niej uchodzą z jej powierzchni. Jednak na skutek zbyt dużej gęstości prądu, gaz wytwarza się na anodzie prędzej, niż może opuścić jej powierzchnię. Tworzy się ciągła warstewka gazowa, oddzielająca anodę od elektrolitu. Przepływ prądu odbywa się wówczas poprzez drobne wyładowania łukowe pokrywające poświatą całą powierzchnię anody i powodujące słyszalne trzaski. Efektowi temu towarzyszy nagły wzrost napięcia i spadek natężenia prądu. Przebicia powodują lokalne przegrzanie anody i jej szybkie zużycie. Na powstawanie efektu anodowego duży wpływ ma zwilżalność anody oraz lepkość elektrolitu. Efekt anodowy można zlikwidować, zmniejszając gęstość prądu.

Wymiana masy w procesie elektrolizy. Aby na elektrodzie mogły zachodzić reakcje chemiczne, należy do jej powierzchni dostarczyć substraty reakcji i usunąć produkty przemiany. A więc między elektrolitem i obszarem przyelektrodowym musi zachodzić wymiana masy. Może się to odbywać poprzez transport dyfuzyjny, przepływ konwekcyjny oraz specyficzną dla tego rodzaju procesów migrację jonów w polu elektrycznym. Między transportem dyfuzyjnym a migracją jonową zachodzi współzależność, którą wyjaśniają poniższe rozważania.

W czasie trwania procesu elektrodowego, stężenie odpowiednich jonów na skutek ich wyczerpywania się w warstewce elektrolitu przylegającej do powierzchni elektrody maleje. Powoduje to powstanie gradientu stężenia, czyli siły napędowej dyfuzyjnego strumienia masy przepływającego z cieczy elektrolitycznej ku powierzchni elektrody.

Oznaczając przez x odległość od elektrody, c — stężenie, D — współczynnik dyfuzji, gęstość strumienia masy przepływu dyfuzyjnego wyniesie

$$M_D = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{III.3-13})$$

Jednocześnie zachodzi przepływ jonów w polu elektrycznym. Oznaczając przez i gęstość prądu elektrodowego, t — liczbę przenoszenia, z — wartościowość i F liczbę Faradaya — gęstość strumienia jonowego w polu elektrycznym wyniesie

$$M_E = i \frac{t}{zF} \quad (\text{III.3-14})$$

Sumaryczna gęstość strumienia masy wyniesie

$$M_S = M_D \pm M_E \quad (\text{III.3-15})$$

Gdy przepływ dyfuzyjny i jonowy zachodzą w jednym kierunku kładziemy znak $-$, gdy natomiast na skutek utworzenia kompleksu jonowego np. $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ przepływ jonów zachodzi w odwrotnym kierunku, kładziemy znak $+$. Po podstawieniu otrzymujemy

$$M_S = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \pm \frac{it}{zF} \quad (\text{III.3-16})$$

Przereagowanie na jednostce powierzchni elektrody sumarycznego strumienia masy wymaga gęstości prądu $i = M_S zF$. Po podstawieniu odpowiednich danych i prostym przekształceniu znajdujemy wartość gęstości prądu

$$i = \frac{zF}{1 \pm t} D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{III.3-17})$$

Ujemny znak liczby przenoszenia dotyczy współprądu obu strumieni, znak dodatni — przeciwprądu. Gęstość prądu w obu przypadkach jest różna. Zakładając najczęściej spotykaną w roztworach wodnych wartość liczby przenoszenia 0,5, gęstość prądu w przypadku współprądu będzie dwa razy większa niż w przypadku przeciwprądu.

Przechodząc z kolei do omówienia wpływu przepływu konwekcyjnego na wymianę masy należy nadmienić, że w warunkach przemysłowych w cieczy elektrolitycznej zawsze występuje konwekcja naturalna spowodowana różną gęstością cieczy elektrolitycznej w różnych częściach aparatu. Gdy konwekcja naturalna nie jest wystarczająca, stosuje się konwekcję wymuszoną mieszaniem, szybkim przepływem elektrolitu, wibracją elektrod itp. Dopływ substratu do powierzchni elektrody jest uwarunkowany dwoma czynnikami — grubością granicznej warstewki dyfuzyjnej oraz stężeniem substratu w przyelektrodowej warstwie elektrolitu. Przy zbyt małym stężeniu substratu w tym obszarze należy zwiększyć napięcie, czyli spowodować nadnapięcie.

Znaczenie konwekcji w procesie elektrolizy polega na tym, że powoduje ona przyływ substratu do obszaru przyelektrodowego oraz zmniejszenie grubości warstewki dyfuzyjnej. W nawiązaniu do koncepcji warstewki dyfuzyjnej gęstość strumienia masy dopływającego do elektrody można opisać wyrażeniem

$$M_k = -D \frac{\Delta c}{x_D} \quad (\text{III.3-18})$$

gdzie — x_D jest grubością dyfuzyjnej warstewki granicznej, a Δc różnicą stężeń substratu w głębi elektrolitu i na powierzchni elektrody. W stałych warunkach hydrodynamicznych grubość warstewki dyfuzyjnej jest stała. W takich warunkach wzrost nad napięcia powoduje wzrost składowej prądu związanej z przebiegiem reakcji chemicznej. Wzmoczony w efekcie tego dopływ substratu w tych warunkach może odbywać się jedynie na skutek wzrostu wartości gradientu stężenia $\frac{\Delta c}{x_D}$. Ponieważ grubość warstewki dyfuzyjnej — x_D jest stała, a stężenie w głębi elektrolitu — c_{e1} zmienia się w niewielkim stopniu, to wzrost gradientu może nastąpić jedynie wtedy, gdy zmniejszy się stężenie substratu w warstwie przyelektrodowej. W momencie gdy stężenie spadnie do wartości bliskiej zeru, gradient osiągnie wartość maksymalną i dyfuzja nie będzie w stanie dostarczyć większej ilości reagentów do elektrody. Zwiększając w tych warunkach nad napięcie dochodzimy do stanu, w którym dalsze jego zwiększanie nie powoduje wzrostu natężenia prądu. Jest to moment, w którym gęstość prądu osiąga wartość graniczną i_g . Można ją obliczyć na podstawie wyrażenia

$$i_g = DzF \frac{c_{e1}}{x_D} \quad (\text{III.3-19})$$

Występującą w tym wzorze grubość warstewki dyfuzyjnej — x_D w przypadku przepływu laminarnego wyznacza się z korelacji

$$x_D = x_{Pr} Sc^{-0.5}$$

Grubość warstewki Prandtla — x_{Pr} oznacza się z korelacji cytowanych w odpowiedniej literaturze. W przybliżeniu grubość warstewki dyfuzyjnej jest o rząd wielkości mniejsza od grubości warstewki Prandtla. Dotyczy to w pewnej mierze również przepływu burzliwego.

W bardziej złożonych przypadkach wartość granicznej gęstości prądu można wyznaczyć za pomocą liczby Sherwooda, zdefiniowanej graniczną gęstością prądu

$$Sh = \frac{i_g L}{zFDc_{e1}} \quad (\text{III.3-20})$$

gdzie oprócz znanych symboli — L jest charakterystycznym wymiarem liniowym. Korzysta się przy tym z następujących ogólnych wyrażeń korelacyjnych:

dla konwekcji swobodnej

$$Sh = C Gr^n Sc^p \left(\frac{W}{L} \right)^q \quad (\text{III.3-21})$$

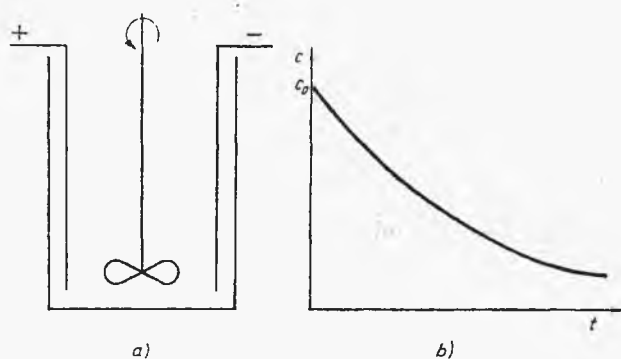
a dla konwekcji wymuszonej

$$\text{Sh} = C \text{Re}^m \text{Sc}^p \left(\frac{W}{L}\right)^q \quad (\text{III.3-22})$$

gdzie: W/L — simpleks charakteryzujący kształt i rozmiary elektrody, C — stała. Znaczenie współczynników proporcjonalności i potęgowych dla określonych sytuacji procesowych podaje odpowiednia literatura.

c. Reaktory elektrolityczne (elektrolizery)

Są to zwykle zbiorniki o kształcie prostopadłościennym, z umocowanymi wewnątrz elektrodami (najczęściej w postaci blach metalowych lub bloków grafitowych odpowiedniej grubości) zaopatrzonymi w zaciski dla doprowadzenia prądu. Elektrolizery mogą być wyposażone w urządzenia do mieszania cieczy lub też — gdy ze względów technologicznych nie jest to korzystne — między elektrodami umieszcza się porowatą przegrodę umożliwiającą migrację jonów, ale zapobiegającą mieszanii się cieczy obszaru anodowego (anolytu) z cieczą obszaru katodowego (katolitem). Podobnie jak w przypadku innych reaktorów, różniamy elektrolizery o działaniu okresowym lub ciągłym. Elektrolizery okresowe (rys. III.3-7) stosuje się zwykle w galwanoplastyce (uzyskiwanie odbitek płasko



Rys. III.3-7.
Elektrolizer okresowy:
a) schemat, b) zmiana
pierwotnego stężenia
elektrolitu

rzeźbionych np. medali, wzorców) i galwanostegii (powlekanie metalami powierzchni przedmiotów). Zgodnie z zasadniczymi cechami podobnych reaktorów warunki procesu są zmienne w czasie. Stężenie elektrolitu w elektrolizerze okresowym w czasie t można opisać wyrażeniem

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

gdzie: c_0 — początkowe stężenie, a τ — stała czasowa elektrolizera

$$\tau = \frac{V}{KA} \quad (\text{III.3-23})$$

gdzie: V — objętość elektrolizera, K — średnia wartość współczynnika przenoszenia masy, A — powierzchnia elektrody.

Zmianę w czasie gęstości prądu granicznego w elektrolizerze okresowym opisuje analogiczne wyrażenie

$$i_x = i_{g0} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{III.3-24})$$

gdzie gęstość prądu granicznego w początkowej chwili procesu wynosi

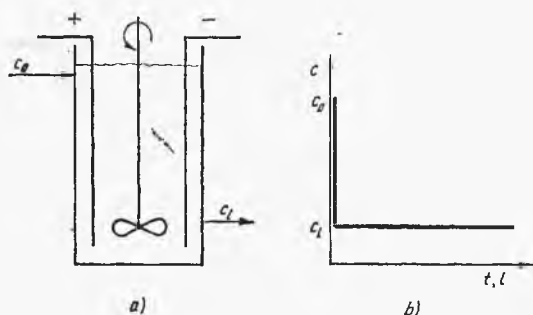
$$i_{g0} = c_0 KzF \quad (\text{III.3-25})$$

Dla stopnia przemiany zdefiniowanego jako $x = \frac{c - c_0}{c_0}$ można wyprowadzić wyrażenie

$$x = \frac{\eta \int i dt}{VFzc_0} \quad (\text{III.3-26})$$

gdzie η oznacza wydajność prądową.

Elektrolizery o działaniu ciągłym mogą być reaktorami przepływowymi bądź z idealnym mieszaniem, bądź z przepływem tłokowym. W elektrolizerze ciągłym z idealnym mieszaniem (rys. III.3-8) warunki są ustalone w czasie



Rys. III.3-8.
Elektrolizer ciągły o idealnym mieszaniu: a) schemat, b) zmiana stężenia elektrolitu względem czasu lub miejsca

i miejscu. Stężenie w całej objętości elektrolitu nie zmienia się w czasie. Natężenie prądu jest również stałe. Stopień przemiany uzyskiwany w reaktorze wynosi

$$x = \frac{\eta I}{zFc_0 Q} \quad (\text{III.3-27})$$

gdzie oprócz znanych symboli — Q oznacza strumień objętości elektrolitu.

W elektrolizerze z przepływem tłokowym (rys. III.3-9) stężenie elektrolitu zmienia się z długością elektrolizera l zgodnie z wyrażeniem

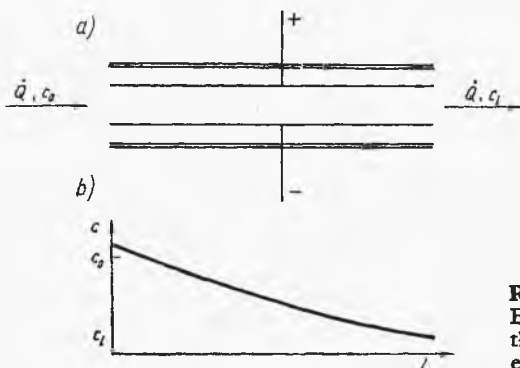
$$c_l = c_0 \exp\left(-\frac{lhK}{Q}\right) \quad (\text{III.3-28})$$

Wartość lokalnej gęstości prądu granicznego i_{g1} jest również funkcją miejsca w elektrolizerze

$$i_{g1} = i_{g0} \exp\left(-\frac{lhK}{Q}\right) \quad (\text{III.3-29})$$

lub uwzględniając zależność gęstości prądu granicznego od stężenia

$$i_{g1} = c_0 \exp\left(-\frac{lhK}{Q}\right) KzF \quad (\text{III.3-30})$$



Rys. III.3-9.
Elektrolizer ciągły z przepływem tłokowym: a) schemat, b) zmiana stężenia elektrolitu względem miejsca

Scałkowana wzdłuż długości elektrolizera wartość natężenia prądu granicznego wynosi

$$I_s = h \int_0^L i_{s1} dl \quad (\text{III.3-31})$$

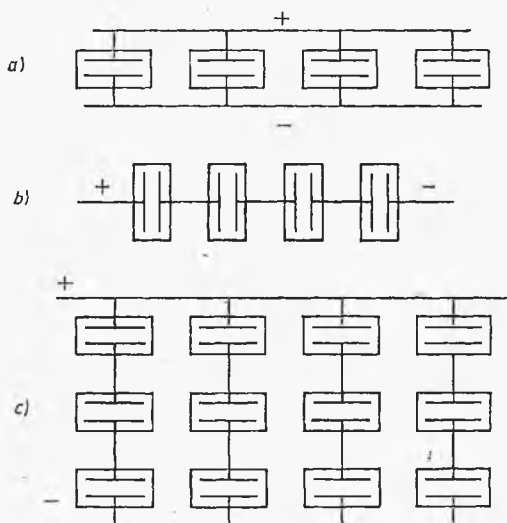
co po podstawieniu odpowiednich wartości i scałkowaniu daje

$$I_s = c_0 z F Q \left[1 - \exp\left(-\frac{LhK}{Q}\right) \right] \quad (\text{III.3-32})$$

Łatwo wyprowadzić, że stopień przemiany w elektrolizerze tłokowym wyniesie

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{LhK}{Q}\right) \quad (\text{III.3-33})$$

Poszczególne elektrolizery, w zależności od warunków technologicznych, łączy się ze sobą w ciągi (rys. III.3-10). Układ ich może być równoległy (a), szeregowy (b) lub mieszany (c).



Rys. III.3-10.
Schemat połączeń elektrolizerów:
a) równoległe, b) szeregowo, c) mieszane

Duże znaczenie dla przebiegu elektrolizy ma materiał elektrod. W przypadku rafinacji metali lub galwanostegii dobór materiału jest ściśle zdefiniowany. Rozpuszczalna anoda stanowi substrat procesu, katoda — jego produkt. Również i w innych procesach, gdzie elektrody są jedynie przewodnikami strumienia elektronów, materiał, z którego są wykonane powinien odpowiadać specyficznemu procesowi, w pierwszym rzędzie zapewniać odpowiednie nad napięcie głównego procesu elektrodowego. Odporność na korozję i trwałość mechaniczna stanowią dalsze przesłanki doboru materiału. W specjalnie trudnych warunkach stosuje się elektrody z metali szlachetnych — platyny, palladu, lub grafitu i magnetytu.

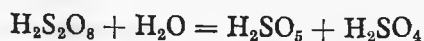
d. Procesy elektrolityczne

Procesy te mogą przebiegać w różnorodny sposób. Najprostsze z nich zachodzą bez zewnętrznie widocznych przemian chemicznych i najczęściej polegają na rozpuszczaniu metalicznej anody oraz przeniesieniu i osadzeniu metalu na katodzie. Są to procesy elektrochemicznego oczyszczania metali zwane również elektorafinacją. Za ich pomocą uzyskuje się metale o dużej czystości. Elektorafinacji poddaje się miedź, nikiel, kobalt i wiele innych. Dość proste są również te procesy elektrolityczne, w których przemiany zachodzące na elektrodzie dają produkt końcowy. Do tej kategorii należą: elektrolityczny rozkład wody, otrzymywanie wodoru i chloru poprzez elektrolizę kwasu solnego oraz procesy zachodzące w środowisku soli stopionych, jak np. otrzymywanie glinu przez elektrolizę stopionej mieszaniny tlenku glinu i kryolitu lub produkcja magnezu za pomocą elektrolizy bezwodnego chlorku magnezu rozpuszczonego w stopionej mieszaninie odpowiednich soli.

Bardziej złożone są procesy, w których produkty reakcji elektrodowych ulegają dalszym przemianom chemicznym. Charakterystycznym przykładem tego rodzaju procesów jest elektrolityczne otrzymywanie wody utlenionej. Przy elektrolizie rozcieńczonego kwasu siarkowego na anodzie zachodzi reakcja, w wyniku której powstaje kwas nadsiarkowy



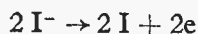
Ulega on hydrolizie na kwas Caro i kwas siarkowy



Z kolei kwas Caro hydrolizuje, dając kwas siarkowy i wodę utlenioną



Dalszą grupę stanowią procesy, w których produkty elektrolizy reagują ze składnikami nie biorącymi udziału w procesach elektrodowych. Można m. in. zaliczyć do nich proces otrzymywania jodoformu przez elektrolizę jodków w alkalicznym roztworze alkoholu etylowego. Przebieg procesu jest następujący: podczas elektrolizy jodków na anodzie wydziela się jod



który reaguje z jonami hydroksylowymi

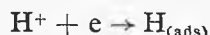


I⁻ wraca do procesu elektrolitycznego, a IO⁻ reaguje z etanolem

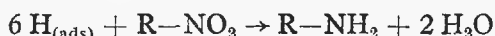


dając w efekcie jodoform, dwutlenek węgla oraz jodek i jony hydroksylowe wracające do procesów elektrodowych.

Wreszcie oddzielną grupę mogą stanowić procesy, w których reakcja między produktem procesu elektrodowego a elektrycznie obojętnym składnikiem elektrolitu katalizuje się materiałem elektrody i przebiega na jej powierzchni. Najprostszym przykładem może tu być redukcja nitrozwiązków do amin. Wydzielony w procesie elektrodowym wodór atomowy adsorbuje się na powierzchni elektrody



i reaguje z nitrozwiązkiem, dając aminę



Przebieg reakcji, rodzaj uzyskanych produktów końcowych i pośrednich w dużej mierze zależy od własności katalitycznych materiału katody.

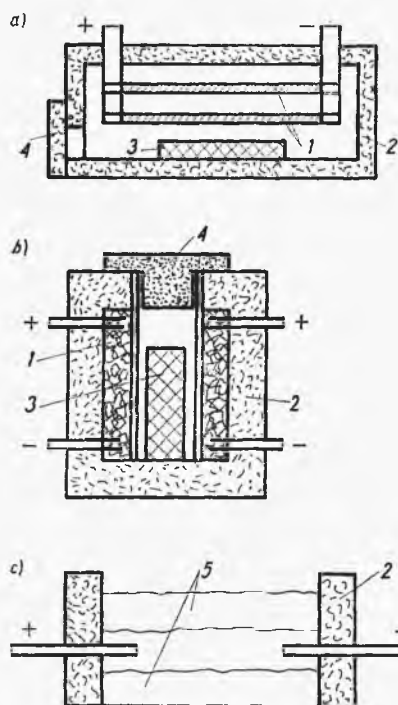
e. Procesy elektrotermiczne

Temperatury osiągane za pomocą prądu elektrycznego (ponad 3200°C) są znacznie wyższe od tych, które można uzyskać w konwencjonalnych reakcjach spalania i aby je osiągnąć nie trzeba dostarczać paliwa do strefy spalania ani usuwać z niej pozostałości. Obszary wysokiej temperatury dają się ściśle lokalizować i regulować. Zalety te sprawiają, że reaktory elektrotermiczne mają duże znaczenie w wytwarzaniu materiałów, których technologia wymaga stosowania wysokich temperatur.

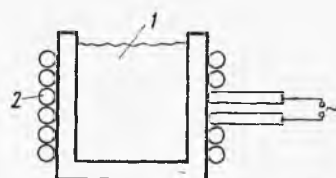
Reaktory elektrotermiczne, lub prościej piece elektryczne, w których przebiegają wysokotemperaturowe procesy przemian chemicznych lub fizycznych, można w uproszczeniu podzielić na trzy rodzaje:

a. Do grupy najprostszych zalicza się piece oporowe. Ciepło wytwarza się w nich na skutek przepływu prądu elektrycznego przez odpowiednio wytrzymałe na temperaturę przewodniki, czyli elementy grzejne (silit, silundum, grafit) — rys. III.3-11a. Najwyższe temperatury osiąga się w piecach, w których elementem grzejnym jest kruszywo materiału oporowego usypane dookoła przestrzeni reakcyjnej. Ciepło wytwarza się tu zarówno na skutek przepływu prądu przez kruszywo, jak i w efekcie licznych, zmiennych w czasie i miejscu wyładowań iskrowych między poszczególnymi kawałkami materiału oporowego (rys. III.3-11b). Ciepło wytwarzane w elementach oporowych jest przekazywane substratom procesu przez promieniowanie i konwekcję. Osiągane w tych piecach temperatury są rzędu 1500–2000 K. W pewnych przypadkach przewodnikiem prądu elektrycznego generującym ciepło może być reagująca substancja (rys. III.3-11c).

b. W piecach drugiej grupy — indukcyjnych — prąd do elementów grzejnych doprowadza się przez indukcję. Specjalny element grzejny, lub przewodzący prąd wsad poddawany działaniu wysokiej temperatury, tworzy rdzeń solenoidu (rys. III.3-12). Stosując w uzwojeniu pierwotnym prądy wysokiej częstotliwości,



Rys. III.3-11. Schematy pieców oporowych: a) ze zwartymi elementami grzejnymi, b) z usypanymi elementami grzejnymi, c) piec, w którym elementem grzejnym jest reagent; 1 – oporowe elementy grzejne, 2 – obudowa izolacyjna, 3 – wsad, 4 – zamknięcie, 5 – warstwa izolacji cieplnej

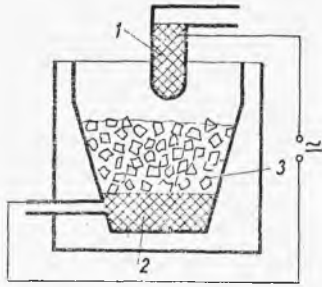


Rys. III.3-12. Piec indukcyjny; 1 – wsad (rdzeń solenoidu), 2 – uzwojenie

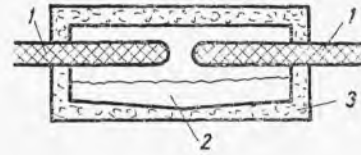
można w przewodzącym ciekłym wsadzie powodować jego mieszanie, co bardzo korzystnie wpływa na przebieg reakcji. Stosując prądy wysokiej częstotliwości można również ogrzewać substancje nie przewodzące prądu elektrycznego — dielektryki.

c. Trzecią grupę stanowią piece łukowe, w których energię cieplną dostarcza wsadowi łuk elektryczny. Gęstość strumienia energetycznego jest w nim bardzo duża i w objętości jednego łuku może osiągać 20–30 MW/m². Temperatura łuku wynosi średnio 4000–6000°C, a lokalnie nawet 10 000°C. Piece łukowe stosuje się wówczas, gdy wymagający bardzo wysokich temperatur proces nie jest wrażliwy na nierównomierność strumienia cieplnego. Łuk elektryczny może przekazywać energię cieplną bezpośrednio do wsadu, jeżeli powstaje między doprowadzającą prąd elektrodą a wsadem (rys. III.3-13). Gdy wyładowanie łukowe powstaje między dwiema niezależnymi od wsadu elektrodami (rys. III.3-14), energia cieplna jest przekazywana do wsadu przez promieniowanie. W niektórych typach pieców łukowych elektrody doprowadzające prąd są zanurzone w luźno usypanym wsadzie (rys. III.3-15). Jeżeli wsad przewodzi prąd elektryczny, to energia cieplna powstaje tu zarówno na skutek wyładowania łukowego między elektrodami, jak i w efekcie oporowego przepływu prądu.

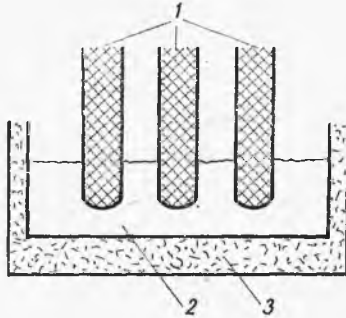
Procesy elektrotermiczne z zasady przebiegają z udziałem fazy stałej. Są one dwójakiego rodzaju. Pierwszy najczęściej obejmuje procesy jednoskładnikowe,



Rys. III.3-13. Piec łukowy o działaniu bezpośrednim; 1 – elektroda, 2 – przewodzące dno pieca, 3 – wsad



Rys. III.3-14. Piec łukowy o działaniu pośrednim; 1 – elektrody, 2 – wsad, 3 – obudowa



Rys. III.3-15. Piec łukowo-oporowy; 1 – elektrody w układzie trójfazowym, 2 – wsad, 3 – obudowa

w których dominuje przemiana fizyczna – topienie, spiekanie, przemiana alotropowa. Do drugiego należą procesy jedno- lub więcej składnikowe, w których dominującą rolę odgrywają przemiany chemiczne. I tak wśród procesów pierwszego rodzaju można wymienić: grafityzację surowców węglowych a więc koksu różnego pochodzenia, antracytu, paku w celu nadania odpowiednich własności mechanicznych, chemicznych, elektrycznych i cieplnych półproduktom służącym do wyrobu elektrod. Pod wpływem wysokiej temperatury materiał wsadowy traci lotne domieszki i zanieczyszczenia i powiększa swą gęstość. W zakresie temp. 1300–2800°C zachodzi porządkowanie sieci krystalicznej, następnie krystalizacja węgla bezpostaciowego w charakterystycznym dla grafitu układzie heksagonalnym. Grafityzację wstępną przeprowadza się w piecu elektrodowym przedstawionym na rys. III.3-13 (z zanurzoną we wsadzie elektrodą). Grafityzację uformowanych bloków i elektrod węglowych przeprowadza się w piecu przedstawionym na rys. III.3-11c zwanym w tym procesie piecem Achesona. Wsadem przewodzącym prąd są, odpowiednio ułożone i przesypane kruszywem grafitowym, bloki i kształtki elektrodowe. Piec zasila się prądem zmiennym, którego natężenie może przekraczać 50 000 A.

Innym produktem powszechnie uzyskiwanym w procesie elektrotermicznym są elektrody magnetytowe odznaczające się dużą odpornością chemiczną. Otrzymuje się je stapiając wypalki pirytowe w piecu elektrycznym pokazanym na rys. III.3-13 i odlewając stopiony materiał do odpowiednich form.

Metodą elektrotermiczną – przez stapianie boksytu – produkuje się również elektrokorund. Jest to materiał o własnościach zbliżonych do kornduu naturalnego. Odznacza się bardzo dużą twardością, małą ścieralnością i dużą

wytrzymałością na wpływy chemiczne i cieplne. Po odpowiedniej przeróbce stosuje się go do wytwarzania materiałów ściernych oraz wykładzin do pieców, w których procesy przebiegają w trudnych warunkach chemicznych i wysokich temperaturach.

Specjalną kategorię stanowią jednoskładnikowe procesy elektrotermiczne stosowane w metalurgii.

Wśród procesów elektrotermicznych o charakterze chemicznym dużą rolę odgrywa produkcja karbidu CaC_2 . Karbid ma szerokie zastosowanie jako półprodukt do wytwarzania acetylenu według reakcji

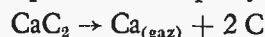


W okresie powojennym na skutek wdrożenia do produkcji ekonomiczniejszych metod wytwarzania acetylenu („półspalanie” metanu) znaczenie karbidu jako źródła acetylenu znacznie zmalało. Jest on jednak w dalszym ciągu ważnym półproduktem do otrzymywania nawozu azotowego — cyjanamidu CaCN_2 , cyjaneków oraz wielu produktów syntezy organicznej. Otrzymuje się go przez ogrzewanie mieszaniny tlenku wapnia i tłuczni koksowego. Sumaryczna reakcja ma postać



a jej ciepło wynosi $+456,2 \text{ kJ/mol}$. Na jedną tonę karbidu zużywa się ok. 1 tony wapna i ok. 600 kg mieszaniny antracytu i koks.

Reakcja rozpoczyna się w temperaturze ok. 1600°C . Powstały karbid rozpuszcza w sobie wapno, ułatwiając przez to jego reakcję z węglem. Jednak w temp. 1730°C rozpoczyna się dysocjacja karbidu według równania



która w temp. 2500°C jest zupełna. Proces prowadzi się zatem w temperaturze optymalnej ok. 2300°C , w której dysocjacja karbidu nie jest jeszcze zbyt daleko posunięta, a reakcja główna przebiega z wystarczającą szybkością. Produkt odprowadza się w stanie stopionym i poddaje granulacji. Piece stosowane w produkcji karbidu odznaczają się dużą różnorodnością konstrukcji, przeważnie odpowiadają z grubsza schematowi na rys. III.3-15. Wzajemny układ elektrod w poszczególnych konstrukcjach może się różnić. Obciążenie trójfazowych pieców karbidowych może przekraczać 30 MW. Stosowane są również piece jednofazowe, w których pobierana moc nie przekracza 15 MW.

Działając w wysokiej temperaturze na karbid azotem, otrzymuje się nawóz azotowy — cyjanamid wapnia (azotniak)



Duże ciepło reakcji wystarcza na podtrzymanie wysokiej temperatury, potrzebne jest zatem jedynie elektrotermiczne zagrzanie wsadu (zapalenie) do temperatury ok. 1000°C . Proces przeprowadza się w okresowych reaktorach o pojemności 3–4 m^3 , zaopatrzonych w elektrodę zapłonową. Przez wsad przepuszcza się azot gazowy pod niewielkim nadciśnieniem — 1,1 kPa.

Z cyjanamidu wapniowego stapianego w piecu łukowym z chlorkiem sodowym i węglem otrzymuje się cyjanek sodu



Stopiony cyjanek zamraża się gwałtownie, ponieważ w czasie powolnego ostygnięcia w niższych temperaturach reakcja zachodzi w odwrotnym kierunku.

Metodą elektrotermiczną otrzymuje się również fosfor biały — produkt wyjściowy do produkcji nieorganicznych i organicznych związków fosforu. Otrzymuje się go, stapiając w piecach elektrycznych odpowiednią mieszaninę fosforytów z koksem i piaskiem kwarcytowym. Mechanizm reakcji nie jest dokładnie poznany. Sumarycznie można przyjąć, że



Temperaturę reakcji wynoszącą ok. 1300°C uzyskuje się w zamkniętych piecach elektrycznych, z elektrodami zanurzonymi we wsadzie. Uchodzące z reaktora gazy zawierają pary fosforu zbierane i skraplane w odpowiednich zbiornikach.

f. Procesy elektrochemiczne zachodzące w gazach

Do określenia zawartego w nazwie należy wnieść bardzo istotną poprawkę. Pod wpływem bowiem pola elektrycznego o natężeniu wpływającym na stan chemiczny cząsteczek, faza gazowa zmienia całkowicie swój charakter, przekształcając się w tzw. plazmę. Procesy chemiczne przebiegające w plazmie podlegają całkowicie odmiennym prawom niż te, które obowiązują w konwencjonalnych stanach skupienia.

Gaz może przechodzić w plazmę również pod wpływem wielu innych czynników, przy czym prawidłowości dotyczące przebiegu reakcji chemicznych w plazmie nie zależą od sposobu jej generowania. Przyczyny te skłaniają do odrębnego omówienia tej grupy procesów w kolejnym rozdziale poświęconym procesom przebiegającym w plazmie.

g. Informacje o literaturze uzupełniającej

Problemy związane z przewodzeniem prądu w elektrolitach można przypomnieć i uzupełnić na podstawie odpowiednich rozdziałów w podręcznikach chemii fizycznej. Bardziej szczegółowe ich omówienie zawierają prace: S. Glasstone, „Podstawy elektrochemii”, Warszawa, PWN 1956; W. Tomasi, „Termodynamika chemiczna”, Warszawa, PWN 1954; B. Jakuszewski, „Współczesne zagadnienia elektrochemii teoretycznej”, Warszawa, PWN 1962.

Problemy dotyczące elektrochemii soli stopionych są omówione m. in. w opracowaniach monograficznych: „Molten salt chemistry”, red. M. Blander, New York, J. Wiley 1964; „Fused salts”, red. B. N. Sundheim, New York, McGraw-Hill 1964.

Bardziej szczegółowe opisy procesów elektrochemicznych i termochemicznych zawierają następujące monografie: A. Pawlikowski, „Zarys elektrochemii technicznej”, Warszawa, WNT 1969; W. G. Chomiakow, W. P. Maszowiec, Ł. Ł. Kuźmin, „Technologia przemysłu elektrochemicznego”, Warszawa, PWT 1953; C. L. Mantell, „Electrochemical engineering”, New York, McGraw-Hill 1960; A. Kuhn, „Industrial electrochemical processes”, Amsterdam, Elsevier 1971.

4. Procesy fotochemiczne

a. Uwagi ogólne

Procesy fotochemiczne polegają na przemianie lub ciągu przemian chemicznych spowodowanych absorpcją promieniowania świetlnego. Podstawowym warunkiem skuteczności procesu jest zbieżność charakterystyki energetycznej stosowanego promieniowania i charakterystyki energetycznej substratów reakcji. Energia kwantów stosowanego promieniowania powinna ściśle odpowiadać odpowiednim różnicom dozwolonych stanów energetycznych cząsteczki. Zakres stosowanego promieniowania może sięgać od nadfioletu do podczerwieni. Reakcje chemiczne zachodzące pod wpływem promieniowania krótszego niż nadfioletowe, np. promieniowanie rentgenowskie lub promieniowanie γ są badane i stosowane w chemii radiacyjnej.

Procesy fotochemiczne odznaczają się licznymi zaletami technologicznymi, do których można zaliczyć selektywność i reaktywność określonych wzbudzanych reagentów, możliwość prowadzenia procesów w umiarkowanej temperaturze, łatwość sterowania nimi i kontrolowania. Z kolei stosowanie procesów fotochemicznych ograniczają m. in.: niewielki wybór monochromatycznych źródeł światła, ograniczony zakres częstości promieniowania, powstawanie w niektórych przypadkach produktów reakcji współzawodniczących w absorpcji promieniowania co prowadzi do zahamowania procesu. Koszty inwestycyjne bywają niekiedy wysokie. Poważną przeszkodą w upowszechnianiu się procesów fotochemicznych może się stać, notowany współcześnie, gwałtowny wzrost ceny paliw. Energia świetlna uzyskiwana przez kilkakrotną konwersję energii zawartej w paliwie, której każdy etap ma określony współczynnik sprawności mniejszy od jedności, jest jedną z kosztowniejszych jej postaci i może w decydujący sposób wpływać na koszty eksploatacyjne procesu.

W obecnej chwili reakcje fotochemiczne stosuje się m.in. w procesach polimeryzacyjnych, do zredukowania liczby przejść w skomplikowanych syntezach, do wytwarzania substancji światłoczułych stosowanych w niektórych technikach graficznych, w syntezie związków o specjalnych własnościach optycznych służących do uszlachetniania barwników, kosmetyków itp., do wytwarzania związków luminescencyjnych. Najważniejszym z procesów fotochemicznych zachodzących w naturze jest fotosynteza cukrów z CO_2 i H_2O w chloroplastach roślin zielonych.

b. Podstawy fizykochemiczne procesów

Przypomnijmy na wstępie podstawowe wiadomości o stanach energetycznych atomów i cząsteczek. Energię atomu uzewnętrzniającą się gęstością chmury elektronowej wyraża się wartościami dyskretnymi. Na rysunkach stany energetyczne atomu opisuje się za pomocą poziomych linii położonych na różnych wysokościach. Przechodząc z wyższego poziomu energetycznego E_2 na niższy poziom E_1 , atom wypromieniowuje (emituje) kwant energii zwany również

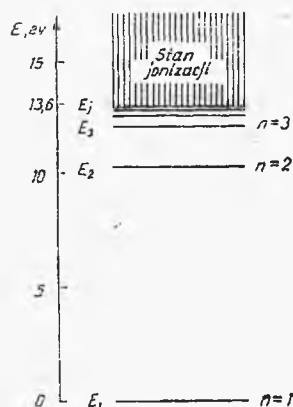
fotonem charakteryzujący się częstością fali elektromagnetycznej ν

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (\text{III.4-1})$$

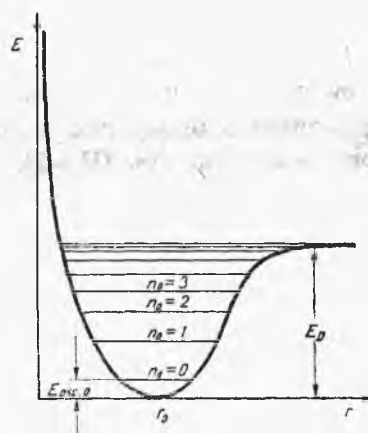
gdzie h jest stałą Plancka.

Gdy energię atomu chcemy podnieść z poziomu E_1 do poziomu energetycznego E_2 , musimy mu dostarczyć taki sam kwant energii w postaci promieniowania o częstości ν , który zostaje przez atom pochłonięty (zaabsorbowany). Poziomy energetyczne atomu nie są dowolne. Są one określone przez liczby kwantowe. Najniższy stan energetyczny atomu, zwany stanem podstawowym, jest określony przez główną liczbę kwantową stanów elektronowych $n = 1$. Ze wzrostem wartości głównej liczby kwantowej wzrasta poziom energetyczny atomu. Dla $n = \infty$ chmura elektronowa jest tak odległa od jądra atomowego, że oddziaływania między jądrem a elektronami zanikają. Jest to stan jonizacji atomu a energia, która mu odpowiada, jest energią jonizacji. Wyrażając każdy dozwolony stan energetyczny atomu za pomocą linii poziomej, położonej w odpowiedniej odległości od linii najniższej obrazującej stan podstawowy atomu, otrzymujemy tzw. wykres termalny. Schemat podobnego wykresu dla atomu wodoru jest przedstawiony na rys. III.4-1.

Rozpatrzmy z kolei charakterystykę energetyczną najprostszej cząsteczki, która składa się z dwóch jednakowych atomów połączonych wspólną chmurą



Rys. III.4-1. Schemat stanów energetycznych atomu wodoru: E_1 — stan podstawowy, E_j — stan jonizacji



Rys. III.4-2. Krzywa potencjału cząsteczki dwuatomowej; jądro jednego z atomów jest umieszczone w początku układu współrzędnych

elektronową stanowiącą „wiązaną” między nimi. W stanie równowagi jądra obu atomów znajdują się w ściśle określonej odległości r_0 . W bliższych odległościach działa na jądra o jednoimiennym naboju kulombowska siła odpychająca; w odległościach większych od r_0 działają siły przyciągające spowodowane „naciskiem” chmury elektronowej. Aby jądra cząsteczki wyprowadzić ze stanu równowagi, tzn. umieścić je w innych odległościach niż r_0 , należy do układu doprowadzić energię, której wartość jest funkcją odległości r między jądrami atomów. Wykres tej funkcji ilustruje rys. III.4-2.

Powiększając odległość między jądrami atomów wchodzących w skład cząsteczki przez wprowadzenie do układu odpowiedniej energii E_D , możemy spowodować oderwanie od siebie obu atomów, czyli ich dysocjację. Energia E_D jest zatem energią dysocjacji cząsteczki. Siły przyciągania i odpychania, którym podlegają oba atomy cząsteczki powodują ich liniowe drganie. W odróżnieniu jednak od analogicznego oscylatora mechanicznego, w którym amplituda drgań może się zmieniać w sposób ciągły, amplituda liniowego oscylatora cząsteczkowego jest określona przez odpowiednie liczby kwantowe i zmiana jej ma charakter dyskretny.

Energię ruchu oscylacyjnego cząsteczki można przedstawić równaniem

$$E_{\text{osc}} = h\nu_0(n+1/2) - x(n+1/2)^3 + \dots \quad (\text{III.4-2})$$

gdzie: ν_0 – częstość podstawowa, której wartość zależy od masy atomów oraz od stałej charakteryzującej siły działające między nimi, n – liczba kwantowa oscylacji, x – poprawka na nieharmoniczność ruchu drgającego.

Jeżeli zaniedbamy poprawkę na nieharmoniczność, której wartość jest znacząca tylko dla dużych wartości amplitud oscylacji odpowiadających zakresom zbliżonym do energii dysocjacji lub dużych wartości liczb kwantowych, to otrzymamy

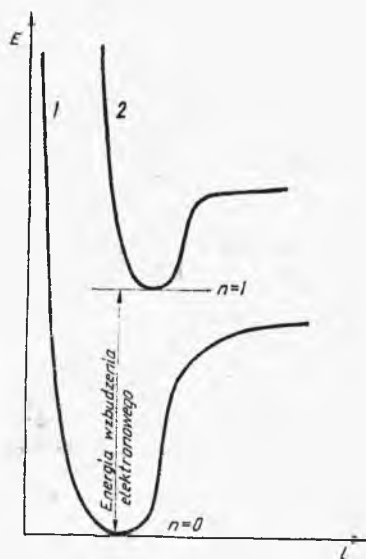
$$E_{\text{osc}} = h\nu_0(n+1/2) \quad (\text{III.4-3})$$

Dla zerowej wartości liczby kwantowej $n = 0$ otrzymamy

$$E_{\text{osc},0} = 1/2 h\nu_0 \quad (\text{III.4-4})$$

gdzie $E_{\text{osc},0}$ jest wartością energii zerowej.

Powyżej poziomu energii zerowej występuje szereg wyższych poziomów energetycznych o dyskretnych wartościach energii odpowiadających wyższym liczbom kwantowym (rys. III.4-2).



Rys. III.4-3. Krzywe potencjałów cząsteczki w stanie podstawowym (1) i wzbudzonym (2)

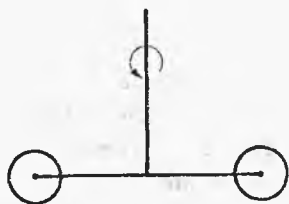


Rys. III.4-4. Oscylacje liniowej cząsteczki trójatomowej

Gdy stany energetyczne atomów wchodzących w skład cząsteczki zostają elektronowo wzbudzone, zmienia się rozkład ładunku elektrycznego w chmurze elektronowej i jej oddziaływanie na oba atomy. Otrzymamy wówczas krzywą podobną jak na rys. III.4-2, lecz położoną wyżej jak to ilustruje rys. III.4-3. Różnica między minimami obu krzywych jest miarą wzbudzenia elektronowego.

Charakterystyka energetyczna cząsteczek, w skład których wchodzi więcej niż dwa atomy jest bardziej złożona. Cząsteczki złożone z n atomów mają $3n-6$ stopni swobody drgań, a w przypadku cząsteczek liniowych $3n-5$ stopni swobody. Jako przykład może służyć najprostsza, liniowa cząsteczka trójatomowa CO_2 . Jak widać z rys. III.4-4, ma ona trzy rodzaje drgań, z tym że drganie pokazane w środku należy liczyć podwójnie, jako że zachodzi ono zarówno w płaszczyźnie rysunku, jak i prostopadle do niej.

Kolejną postacią energii cząsteczki jest energia rotacji. Rotacji może podlegać również pojedynczy atom, ale energia rotacji masy punktowej, za którą można przyjąć masę atomu jest równa zero. Rotację dwuatomowej cząsteczki symetrycznej ilustruje rys. III.4-5. Energia ruchu rotacyjnego cząsteczki jest



Rys. III.4-5.
Schemat rotacji symetrycznej cząsteczki dwuatomowej

również wartością dyskretną zależną od liczb kwantowych rotacji. Dla cząsteczki liniowej wartość energii wyraża wzór

$$E_{\text{rot}} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} \quad (\text{III.4-5})$$

gdzie: J — liczba kwantowa rotacji, I — moment bezwładności cząsteczki.

Pozostałe postacie energii cząsteczki — energię spinów jądrowych i energię ruchu postępowego (translacyjnego) możemy w tym miejscu pominąć, ponieważ ich znaczenie dla omawianego zagadnienia nie jest ważne.

Bezwzględna wartość omówionych tu poszczególnych postaci energii znacznie różni się między sobą. Energia stanów elektronowych jest rzędu 1–10 eV, energia ruchów oscylacyjnych 10^{-1} – 10^{-2} eV, energia rotacyjna 10^{-2} – 10^{-5} eV. Właściwe temu zakresowi energii emitowane promieniowanie elektromagnetyczne dla energii stanów elektronowych leży w nadfiolecie i widzialnym zakresie widma (optycznym), dla energii oscylacyjnej w podczerwonej części widma, a dla rotacyjnej — w bardzo dalekiej podczerwieni i w zakresie tzw. fal wysokiej częstotliwości. I odwrotnie, tylko promieniowanie o krótkich falach nadfioletowe i widzialne może spowodować przejście cząsteczki na wyższy poziom elektronowy. Promieniowanie podczerwone może spowodować przejście na wyższe poziomy oscylacyjne i rotacyjne.

Energia mola fotonów (równa energii fotonu przemnożonej przez liczbę Avogadro) wynosi dla promieniowania nadfioletowego ($\lambda \sim 200$ nm), ok. 600

kJ/mol, dla światła widzialnego o długości fali 400–700 nm ok. 300–170 kJ/mol, a dla promieniowania podczerwonego o długości fali 1000 nm ok. 120 kJ/mol. Uwzględniając, że energia wiązań atomu w cząsteczce wynosi 200–400 kJ/mol można wywnioskować, że największe znaczenie praktyczne dla przeprowadzania reakcji fotochemicznych związanych z zerwaniem wiązań powinno mieć promieniowanie w zakresie od nadfioletu do widzialnej czerwieni.

Promieniowanie emitowane przez wzbudzone cząsteczki tworzy widmo emisyjne złożone z dyskretnych prążków. Prążki występują na skutek jednoczesnej emisji fotonu z wielu cząsteczek. Im tych cząsteczek jest więcej, tym intensywniejszy jest prążek.

Jeżeli cząsteczki w stanie podstawowym naświetlimy promieniowaniem mieszanym, to zostaną z niego pochłonięte dyskretnie odcinki widma odpowiadające przejściu cząsteczki na odpowiednie, wyższe poziomy energetyczne. Po przejściu promieniowania przez warstwę cząsteczek o odpowiedniej grubości otrzymamy widmo absorpcyjne. Dla najprostszych cząsteczek dwuatomowych strukturę widma można przewidzieć teoretycznie. Dla bardziej złożonych cząsteczek wieloatomowych widmo staje się tak złożone, że obliczenia teoretyczne nie są możliwe.

W naturalnym źródle światła np. w płomieniu, w lampie żarowej lub zwykłym łuku elektrycznym wzbudzone atomy czynnego ośrodka — gazu, żarzącej się nici itp. przechodzą w samorzutny sposób na niższe poziomy energetyczne, emitując energię w sposób bezładny, niezależnie od siebie, we wszystkich kierunkach. Na emitowane przez nie światło składa się promieniowanie o falach różnej długości i różnej amplitudy. Jest to promieniowanie nazywane niespójnym lub niekoherentnym, a proces jego emisji — emisją spontaniczną.

Jeżeli podobne promieniowanie chcielibyśmy zastosować do selektywnego wzbudzenia cząsteczek, to należałoby z jego widma „wykroić” wąskie pasma za pomocą odpowiedniego filtra umożliwiającego dobór odpowiedniej długości fali. Jednak energia zawarta w takim „wykrojonym” pasmie stanowi bardzo niewielką część energii promieniowania. Stąd stosowanie światła polichromatycznego w celu wzbudzenia cząsteczek jest zazwyczaj mało skuteczne.

W procesach fotochemicznych, w których są wykorzystywane reakcje chemiczne wzbudzonych cząsteczek, stosuje się źródła światła emitujące promieniowanie monochromatyczne lub zbliżone do monochromatycznego o długości fali odpowiadającej energii wzbudzenia. Długość fali promieniowania jaką należy stosować w zamierzonej, reakcji fotochemicznej, określa się na podstawie widma absorpcyjnego substratów reakcji.

Oznaczając doświadczalnie natężenie promieniowania padającego I_0 oraz natężenie promieniowania przepuszczonego I , mamy na podstawie *prawa Lambert-Beera*

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cd \quad (\text{III.4-6})$$

gdzie: ϵ — współczynnik ekstynkcji, c — stężenie, d — grubość warstwy pochłaniającej.

Na podstawie tego wyrażenia, znając wartość współczynnika ekstynkcji ϵ , można łatwo wyznaczyć dla danej długości fali grubość warstwy pochłaniającej część promieniowania określoną stosunkiem I_0/I . Wyznaczenie grubości warstwy pochłaniającej ma istotne znaczenie dla projektowania reaktora fotochemicznego. W zależności od wartości współczynnika ekstynkcji i stężenia stosowanego medium grubość ta może się wahać od milimetrów do blisko metra.

Podstawową prawidłowość procesów fotochemicznych wyraża tzw. *prawo Einsteina* głoszące, że liczba cząsteczek lub atomów ulegających pierwotnej przemianie fotochemicznej jest równa liczbie pochłoniętych przez nie kwantów. Procesy wtórne lub towarzyszące pierwotnej reakcji fotochemicznej powodują, iż prawo Einsteina dość rzadko się sprawdza, gdy brane są pod uwagę końcowe produkty procesu. Stosunek liczby cząsteczek uzyskanego produktu końcowego N do liczby pochłoniętych kwantów promieniowania $\frac{E}{h\nu}$

$$\eta = \frac{Nh\nu}{E} \quad (\text{III.4-7})$$

nosi nazwę wydajności kwantowej i jest ważnym czynnikiem decydującym o ekonomicznej użyteczności procesu. Wydajność kwantowa może osiągać wartości od ułamkowych do bardzo dużych, rzędu 10^6 . Wydajności kwantowe mniejsze od jedności tłumaczy się przemianami współzawodniczącymi z reakcją chemiczną. Czas życia elektronowo wzbudzonej cząsteczki jest krótki, wynosi ok. 10^{-6} s. Jeżeli w ciągu tego czasu cząsteczka nie przereaguje, to traci ona swą energię w procesach towarzyszących, które głównie polegają na odwrotnej emisji kwantu promieniowania (fluorescencja) bądź na przejściu cząsteczki na inny izoenergetyczny poziom oscylacyjny, bądź na dezaktywacji na skutek przemiany energii oscylacyjnej — poprzez zderzenia — w energię cieplną.

Duże wartości wydajności kwantowej są związane z łańcuchowym przebiegiem procesu, dla którego fotoreakcja jest etapem inicjującym łańcuch. W zasadzie tylko takie procesy są użyteczne dla produkcji masowej. Z przybliżonego rachunku wynika, że przy wydajności kwantowej równej 1, w przeciętnie stosowanych warunkach reaktor fotochemiczny zaopatrzony w rtęciową lampę łukową o mocy 1 kW emitującą całkowicie pochłaniane promieniowanie nadfioletowe może produkować zaledwie ok. 2 g na godzinę związku o masie cząsteczkowej równej 100. Pochłonięte przez układ reagujący promieniowanie zwiększa jego energię swobodną, wpływając na stałą równowagi reakcji. Zmianę tę można stwierdzić, gdy wydajność kwantowa jest równa jedności.

Reakcja wzbudzenia cząsteczki jest procesem bardzo szybkim i zależy jedynie od szybkości dopływu fotonów. Gdy wiązka promieniowania o intensywności I_0 zostaje całkowicie pochłonięta, to

$$-\frac{dc}{dt} = \kappa I_0 \quad (\text{III.4-8})$$

gdzie κ jest stałą szybkości reakcji.

Jeżeli zostaje pochłonięta tylko część wiązki $I_0 - I$ (gdzie I jest natężeniem wiązki przepuszczonej), to szybkość reakcji zależy od różnicy natężenia wiązki promieniowania padającej i przepuszczonej.

Na podstawie wyrażenia (III.4-6) możemy napisać

$$I_0 - I = I_0(1 - e^{-\epsilon cd}) \quad (\text{III.4-9})$$

i

$$-\frac{dc}{dt} = \kappa I_0(1 - e^{-\epsilon cd}) \quad (\text{III.4-10})$$

a zatem szybkość podstawowego etapu fotoreakcji zależy od wyrażonego w pierwszej potędze natężenia wiązki padającej. Będzie to słuszne również i dla procesu sumarycznego, jeżeli etapy wtórne przebiegają z podobną lub większą szybkością. Jeżeli warunek ten nie jest spełniony, o szybkości procesu sumarycznego będzie decydować etap najwolniejszy. W przypadku gdy proces przebiegający łańcuchowo kończy się reakcją dwucząsteczkową, można dowiedzieć, że jego szybkość jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z natężenia promieniowania. Zachodzą również przypadki, w których szybkość procesu jest proporcjonalna do natężenia promieniowania w drugiej potędze.

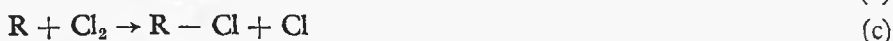
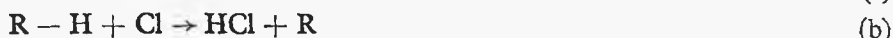
Wpływ temperatury na szybkość procesów fotochemicznych jest niewielki, bowiem energia fotonu znacznie przewyższa energię ruchu cieplnego cząsteczek. W zależności od długości fali promieniowania energia fotonu promieniowania widzialnego odpowiada temperaturze $2 \cdot 10^4$ – $3 \cdot 10^4$ K. Wpływ temperatury jest również niewielki i w tym przypadku, gdy o szybkości sumarycznej procesu decydują etapy niezależne od promieniowania. Produkty reakcji pierwotnej stanowiące substraty reakcji wtórnych mają zazwyczaj dostateczny zasób energii i nie wymagają dodatkowej energii aktywacji.

Reakcje fotochemiczne mogą zachodzić również wtedy, gdy reagenty nie pochłaniają promieniowania będącego do dyspozycji. Dodana odpowiednia substancja pomocnicza zwana sensybilizatorem pochłaniająca to promieniowanie może przekazać substratom swą energię wzbudzenia, nie biorąc udziału w reakcji. Na przykład za pomocą lampy rtęciowej nie można otrzymać wodoru atomowego, bowiem cząsteczki wodoru nie pochłaniają generowanego przez taką lampę promieniowania. Promieniowanie to jednak będą pochłaniały dodane do wodoru w śladowych ilościach pary rtęci, których energia wzbudzenia jest większa od energii dysocjacji wodoru. Przekazując swą energię atomom wodoru, atomy rtęci powodują jego dysocjację. Powstaje wodór atomowy zdolny do dalszych reakcji, np. do uwodornienia węglowodorów nienasyconych. Wydajność kwantowa takich procesów jest jednak mała, ponieważ wzbudzony sensybilizator (przed przekazaniem swej energii cząsteczkom reagującym) częściowo się dezaktywuje przez emisję promieniowania.

c. Ważniejsze procesy fotochemiczne

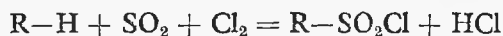
Reakcje fotochemiczne zachodzące między substratami o wzbudzonych stanach elektronowych mają ograniczone znaczenie praktyczne. Duże znaczenie mają natomiast reakcje, w których energia promieniowania służy do odszczepiania atomu lub rodników inicjujących reakcje łańcuchowe. Jedną z częściej stosowanych

reakcji tego rodzaju jest chlorowanie. Reakcje przebiegają pod wpływem widzialnego promieniowania fioletowego według poniższego schematu:



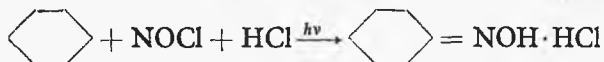
Łańcuch rozwija się za pośrednictwem reakcji (b) i (c), w których powstają wolne rodniki i atomy, natomiast zamyka się reakcją (d). Jednym z procesów realizowanych na dużą skalę jest chlorowanie w fazie gazowej *trans*-dwuchloroetyleny do czterochloroetanu. Wydajność kwantowa procesu wynosi 400–450. W pojedynczym reaktorze z rtęciową lampą łukową uzyskuje się ok. 100 kg produktu w ciągu godziny.

Innym procesem stosowanym w praktyce jest chlorowanie w podobnych warunkach benzenu do sześciochlorocykloheksanu. Produkt zawiera kilkanaście procent izomeru γ biologicznie czynnego insektycydu. W ten sposób zachodzi również chlorowanie i polimeryzacja z polichloroku winylu. Podobną też metodą otrzymuje się sulfochlorokowe środki myjące – mersolany. Sumaryczna reakcja przebiega według schematu



Proces przebiega w temperaturze ok. 30°C, w reaktorach zaopatrzonych w promienniki, o mocy 75 W, zawierające pary rtęci. Wydajność reaktorów wynosi około kilkudziesięciu ton produktu na dobę, a zużycie energii ok. 6 kW·h na jedną tonę.

Jednym z bardziej masowych produktów otrzymywanych metodą fotosyntetyczną jest cykloheksanonoksym. Reakcja przebiega według schematu



Spośród innych procesów wykorzystywanych w praktyce przemysłowej należy wymienić otrzymywanie witaminy D przez naświetlanie ergosteryny (prowitaminy D) promieniowaniem o długości fali 250–313 nm w rozcieńczonym roztworze alkoholowym lub nisko wrzących węglowodorów. Przez naświetlanie mleka zawierającego ergosterynę otrzymuje się również mleko o zwiększonej zawartości witaminy D.

Osobną, rozpowszechnioną grupę procesów stanowią inicjowane za pomocą promieniowania procesy polimeryzacyjne. Duże znaczenie wśród nich zyskała fotopolimeryzacja olefin. Związki te pochłaniają promieniowanie nadfioletowe o długości fali mniejszej od 300 nm. Ponieważ maksimum promieniowania produkowanych lamp nadfioletowych leży powyżej 300 nm, do układu reagującego dodaje się (w stężeniu od kilku setnych do kilku procent masowych) substancji zwanych fotoinicjatorami lub fotostarterami, które absorbując promieniowanie o długości fali powyżej 300 nm, odszczepiają rodniki inicjujące polimeryzację.

Należy tu podkreślić różnicę między procesem fotoinicjacji a sensybilizacji. Jak już wspomniano, sensybilizatory wyłącznie oddają energię innym

cząsteczkom, nie tworząc (w odróżnieniu od fotoinicjatorów) reagujących fragmentów. Duże zastosowanie jako fotoinicjatory uzyskały pochodne benzoiny i antrachinonu.

Energia aktywacji reakcji polimeryzacji jest mała, nie przekracza 20 kJ/mol. Wiele z tych procesów zachodzi w niskich temperaturach, co jest korzystne, gdy monomery są wrażliwe na wyższe temperatury. Kiedy proces fotopolimeryzacji przebiega bez przenoszenia łańcucha, wyższa temperatura powoduje wzrost masy cząsteczkowej polimeru.

d. Fotoreaktory

Podstawowym elementem reaktorów fotochemicznych są odpowiednie źródła promieniowania. Powszechnie stosuje się lampy rtęciowe. W ograniczonym zakresie znajdują też zastosowanie lampy sodowe. Wśród lamp rtęciowych rozróżniamy lampy pracujące pod wysokim ciśnieniem oraz lampy pracujące pod niskim ciśnieniem.

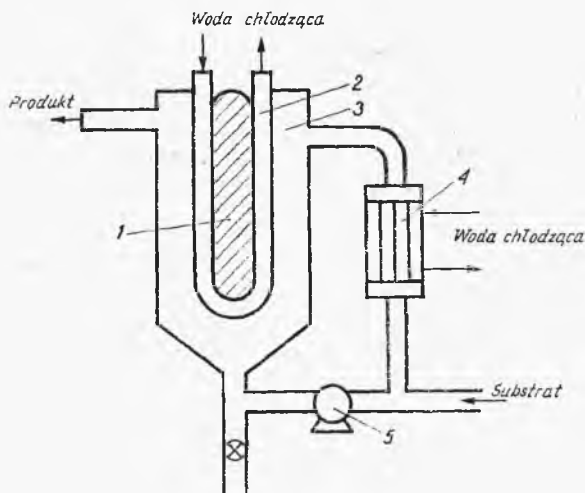
Promieniowanie wysokociśnieniowych lamp rtęciowych sięga od głębokiego nadfioletu do światła widzialnego. Intensywność poszczególnych linii widma można w pewnym stopniu regulować przez wytwarzanie w atmosferze lampy par chlorków określonych metali. Moc lamp sięga niekiedy 100 kW. Wymagają one chłodzenia, co zwykle prowadzi się za pomocą płaszcz wodnego.

Lampy rtęciowe pracujące pod niskim ciśnieniem emitują tylko jedną silną linię odpowiadającą długości fali 254 nm, na którą przypada 30–40% mocy promiennika. Jedynie ok. 10% emitowanej mocy przypada na pozostałe linie. Obudowa promienników powinna być przezroczysta dla emitowanego promieniowania. Zwykle szkło jest nieprzezroczyste dla promieniowania o długości fali poniżej 300 nm. W zakresie do 180 nm przezroczysty dla promieniowania jest krystaliczny kwarc.

Reaktory stosowane w procesach fotochemicznych odznaczają się różnorodnością rozwiązań przystosowanych do warunków, w których są prowadzone procesy oraz własności tych procesów. Można wyróżnić dwa zasadnicze typy reaktorów: jeden dla procesów prowadzonych w homogenicznych układach ciekłych, drugi dla procesów heterogenicznych w układach ciec-z-gaz.

Fotoreaktory pracujące w układach homogenicznych mogą być okresowe lub ciągłe, nie różnią się przy tym w zasadniczy sposób konstrukcją (rys. III.4-6). Składają się one z naczynia reakcyjnego zaopatrzonego zazwyczaj w boczny do kołowego przepływu w celu ewentualnego schładzania reagentów poza naczyniem reakcyjnym lub też do ich mieszania. W naczyniu reakcyjnym jest umieszczona lampa promiennikowa zaopatrzona w płaszcz chłodzący, który jednocześnie zabezpiecza reagujące media przed bezpośrednim stykaniem się z obudową promiennika. Średnicę reaktora, a zatem i grubość reagującej warstwy, ustala się zgodnie z gęstością optyczną układu dla stosowanej długości fali. Gdy gęstość optyczna ośrodka jest mała, to ażeby zmniejszyć rozmiary reaktora, można niekiedy wewnętrznej stronie jego ścianek nadać własności refleksyjne.

Duże znaczenie ma prawidłowe określenie optymalnego stopnia przemiany jaki powinno się osiągać w reaktorze, ponieważ wiele produktów reakcji nagro-

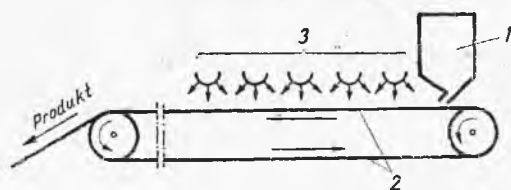


Rys. III.4-6.
Fotoreaktor homogeniczny;
1 – promiennik UV, 2 – płaszcz chłodzący, 3 – zbiornik reakcyjny, 4 – wymiennik ciepła, 5 – pompa; doprowadzenia prądu do lampy UV nie uwidoczniiono

madzonych w reaktorze w nadmiarze może bądź odgrywać rolę wewnętrznego filtra, wydatnie zmniejszając sprawność procesu, bądź wchodzić w niepożądane reakcje uboczne.

Reaktory dla układów ciec-zgaz są budowane na podobnej zasadzie, z tym że naczynie reakcyjne jest zaopatrzone w dystrybutor gazu. W zależności od skali procesu reaktor jest zaopatrzone w jeden lub więcej promienników rozmieszczonych w geometrycznie określony sposób. Produkt reakcji często tworzący nową, zazwyczaj cięższą, ciekłą fazę odbiera się przez spust u dołu zbiornika reakcyjnego. Podobny reaktor zaopatrzone w jeden promiennik o mocy 40 kW może produkować ok. 350 kg cykloheksanoksymu na dobę, przy zużyciu ok. 2,5 kW·h na jeden kg produktu.

Szczególnym typem reaktora można nazwać urządzenie do polimeryzacji monomerów zwłaszcza o niskiej (10–15°C) temperaturze wrzenia. Są to prze-



Rys. III.4-7. Urządzenie do fotopolimeryzacji; 1 – zasobnik monomeru, 2 – taśma przesuwana, 3 – promienniki

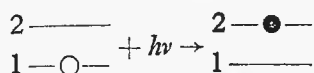
mieszczające się taśmy bez końca naświetlane promiennikami o mocy kilku kW, na powierzchnię których wylewa się monomer. Regulując szybkość dozowania i szybkość przesuwu taśmy, można wpływać na jakościowe parametry polimeru. Z jednej taśmy można uzyskać kilka ton polimeru na dobę (rys. III.4-7).

e. Procesy fotochemiczne a technika laserowa

Trudności z otrzymaniem źródeł światła monochromatycznego o szerszym zakresie długości fal stanowiły bezsprzecznie czynnik ograniczający rozpowszech-

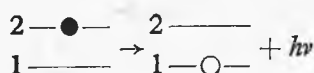
nienie procesów fotochemicznych. Odkrycie lasera¹⁾ w znacznym stopniu usuwa to ograniczenie. Procesy fotochemiczne prowadzone techniką laserową są obiektem badań zaledwie od kilkunastu lat i w praktyce przemysłowej na dużą skalę nie zostały jeszcze zastosowane. Panuje jednak zgodność co do tego, że wprowadzenie techniki laserowej do technologii chemicznej ma znaczenie przełomowe o nie dających się dotąd przewidzieć konsekwencjach ekonomicznych i technicznych. Dotyczy to zarówno usprawnienia technologii stosowanej dotychczas, jak i produkcji materiałów nowych, których wytwarzanie znanymi obecnie metodami nie było możliwe.

Zasady działania lasera. Absorbpcję kwantu energii można zilustrować następującym schematem:



gdzie: ○ oznacza atom w stanie podstawowym (poziom 1), a ● atom w stanie wzbudzonym (poziom 2).

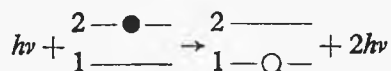
W konwencjonalnych źródłach światła wzbudzony atom może spontanicznie wrócić na poziom podstawowy, wypromieniowując foton



Spontaniczna emisja fotonów w konwencjonalnych źródłach światła nie jest jedynym sposobem generowania promieniowania. Może ono również zachodzić na skutek oddziaływania z czynnym ośrodkiem fotonu o odpowiedniej energii (długości fali) i kierunku ruchu. Wśród bardzo dużej liczby fotonów powstających podczas emisji spontanicznej, fotony tego rodzaju zawsze występują.

Na skutek oddziaływania fotonu z atomem wzbudzonym następuje jego powrót do stanu podstawowego, czemu towarzyszy emisja fotonu o własnościach identycznych jak fotonu wymuszającego, przy czym foton wymuszający zachowuje swą energię.

Ilustrację procesu emisji wymuszonej podaje poniższy schemat



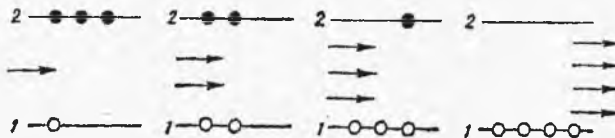
Liczba fotonów na wyjściu z układu została podwojona. Jeśli w układzie znajduje się więcej atomów wzbudzonych, wzmocnienie może być większe. Wskazuje to rys. III.4-8.

Fotony promieniowania wymuszonego są identyczne z fotonami wymuszającymi co do energii (długości fali), kierunku przemieszczania się oraz fazy. Zgodność kierunku rozchodzenia się, długości fali oraz fazy promieniowania

¹⁾ Słowo „laser” stanowi skrótowe wyrażenie złożone z pierwszych liter angielskiego terminu opisowego „light waves amplification by stimulated emission of radiation” (wzmacnianie fal świetlnych poprzez wymuszoną emisję promieniowania). Skrót ten jest używany jako nazwa urządzenia do wzmacniania fal świetlnych i upowszechnił się zarówno w obcojęzycznej, jak i polskiej literaturze naukowej.

wymuszonego opuszczającego układ jest cechą charakterystyczną układu określoną jako spójność lub koherentność.

Kiedy strumień fotonów przechodzi przez ośrodek, w którym część atomów jest wzbudzona, a część znajduje się w stanie podstawowym, zachodzą jednocześnie procesy absorpcji fotonów przez atomy w stanie podstawowym oraz procesy emisji. Procesy absorpcji powodują zmniejszenie gęstości strumienia fotonów, natomiast procesy emisji wymuszonej zwiększają gęstość tego strumienia.

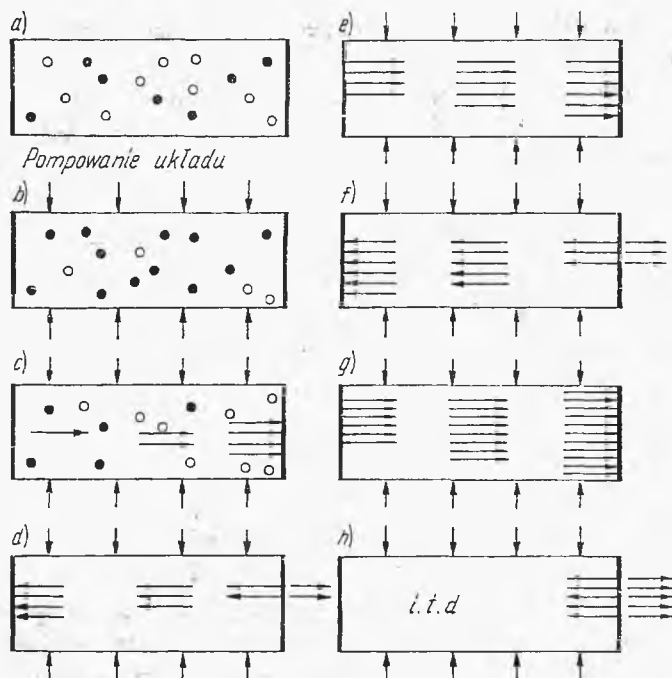


Rys. III.4-8. Schemat wymuszonej emisji fotonów

Stan, w którym liczba atomów w stanie wzbudzonym jest większa niż liczba atomów w stanie podstawowym nazywamy stanem inwersji. W stanie inwersji gęstość strumienia wymuszonego jest dostatecznie duża, aby pokryć straty spowodowane przez absorpcję, a nadmiar fotonów opuszcza układ w postaci spójnej wiązki. Stan inwersji niezbędny do uzyskania spójnej wiązki promieniowania osiąga się, dostarczając do układu energię w postaci intensywnego promieniowania świetlnego bądź promieniowania mikrofalowego, bądź przez bombardowanie elektronowe. Dostarczanie energii do układu zwykle się nazywa pompowaniem ośrodka wzmacniającego. Po zaprzestaniu pompowania stan inwersji zanika, układ wraca do stanu równowagi energetycznej i emisja promieniowania spójnego ustaje.

Aby zwiększyć skuteczność działania fotonów wymuszających promieniowanie, ośrodek czynny umieszcza się w tzw. komorze rezonansowej. Może to być układ dwóch zwierciadeł (z których jedno jest półprzepuszczalne) prostokątnych do osi wiązki promieniowania. Na skutek odbicia w lustrze foton powtarza wielokrotnie swój przebieg przez ośrodek czynny, powodując przez to znacznie więcej procesów emisji wymuszonej. Z chwilą pojawienia się w podobnym zinwertowanym układzie fotonu wymuszającego, następuje lawinowe narastanie emisji wymuszonej aż do momentu zbilansowania się energii emitowanej z energią pompowania. Część strumienia fotonów oscylujących w komorze rezonansowej zostaje przez półprzepuszczalne zwierciadło wypromieniowana na zewnątrz w postaci wiązki promieniowania spójnego i monochromatycznego. Opisany układ nazwano laserem. Schemat jego działania w maksymalnym uproszczeniu przedstawiono na rys. III.4-9.

W odróżnieniu od promieniowania konwencjonalnych źródeł, całkowita moc wiązki promieniowania laserowego skupia się na ściśle określonej linii widma. Gdy promieniowanie laserowe stosuje się w procesie fotochemicznym, cała moc wiązki zostaje wykorzystana do selektywnego wzbudzenia. Laser może emitować promieniowanie w sposób ciągły lub impulsowy. W tym ostatnim przypadku energia gromadzona w laserze przez określony czas pompowania wyzwala się podczas jednego impulsu, którego czas trwania może się wahać



Rys. III.4-9. Schemat działania lasera: a) układ w stanie równowagi, b) pompowanie układu i jego inwersja, c) zapoczątkowanie działania lasera, d) częściowe odbicie od zwierciadła półprzezroczystego i początek emisji promieniowania, e) odbicie od nieprzezroczystego zwierciadła, f-h) lawinowe narastanie gęstości mocy emitowanej wiązki; ○ — atomy w stanie podstawowym, ● — atomy w stanie wzbudzonym, → fotony

od milisekund do pikosekund¹⁾. Na skutek krótkiego czasu impulsu strumień mocy osiąga olbrzymie wartości. We współczesnych laserach gęstość strumienia energii w pikosekundowym impulsie osiąga wartość 10^{12} W/cm², a w wiązce zogniskowanej 10^{16} W/cm². Dla porównania można wskazać, iż gęstość strumienia mocy łuku elektrycznego wynosi ok. 10^4 W/cm².

W zależności od stanu skupienia materiału stanowiącego ośrodek czynny lasery dzieli się na stałe, cieczone i gazowe. Do osobnej grupy można zaliczyć lasery o ośrodkach czynnych mających własności półprzewodnikowe oraz lasery „chemiczne”, w których energię do układu dostarcza energia chemiczna. Współcześnie największe znaczenie w fotochemii przypisuje się laserom gazowym CO₂. Mogą one emitować promieniowanie o szeregu dyskretnych linii w zakresie 9 200–11 000 nm (a więc w podczerwieni). W tym zakresie laser można nastrajać na odpowiednią dla zamierzonej reakcji fotochemicznej długość fali.

Najogólniej biorąc lasery charakteryzują się:

- zakresem emitowanych długości fal oraz możliwością ich „dostrajania”,
- mocą w działaniu ciągłym,
- gęstością strumienia mocy w impulsie o określonym czasie trwania,
- stopniem konwersji energii pompowania na energię promieniowania.

¹⁾ Warto sobie zdać sprawę, że w czasie jednej pikosekundy światło przechodzi drogę o długości 0,3 mm.

Własności promieniowania laserowego. Do niezwykle cennych własności promieniowania laserowego, które otwierają przed procesami fotochemicznymi nowe możliwości należą:

- a) możliwość uzyskania dowolnej częstości promieniowania od nadfioletu do głębokiej podczerwieni,
- b) duża intensywność promieniowania umożliwiająca prowadzenie procesu w praktycznej skali,
- c) możliwość uzyskania impulsów promieniowania o długości współmiernej lub krótszej od czasu życia wzbudzonej cząsteczki,
- d) przestrzenna i czasowa spójność umożliwiająca daleko idące wykorzystanie energii wiązki.

Emitujące promieniowanie podczerwone lasery CO_2 znacznie rozszerzyły zakres procesów fotochemicznych i umożliwiły powstanie nowego kierunku fotochemii oscylacyjnej zwanego też fotochemią w podczerwieni.

Mechanizm oddziaływania promieniowania laserowego — a więc strumienia fotonów o dużej mocy z atomami i cząsteczkami, przekształcanie się pod ich wpływem poszczególnych form energii wewnętrznej: elektronowej, oscylacyjnej, rotacyjnej i ruchu postępowego — na skutek swej złożoności nie został dotychczas jednoznacznie wyjaśniony. Niżej przytaczamy niektóre poglądy na ten temat.

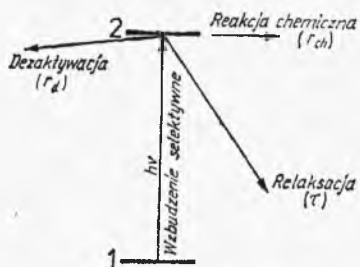
Procesy zachodzące pod wpływem promieniowania laserowego o dużej mocy, niektórzy dzielą na jednostopniowe procesy fotochemiczne polegające na reakcji chemicznej wzbudzonej cząsteczki lub atomu oraz na procesy fotofizyczne, do których zaliczają dwustopniowe procesy selektywnej jonizacji atomów oraz dwustopniowe procesy selektywnej dysocjacji cząsteczek.

W jednostopniowym procesie fotochemicznym (rys. III.4-10) wzbudzony atom lub cząsteczka bierze udział w trzech współzawodniczących procesach elementarnych a mianowicie:

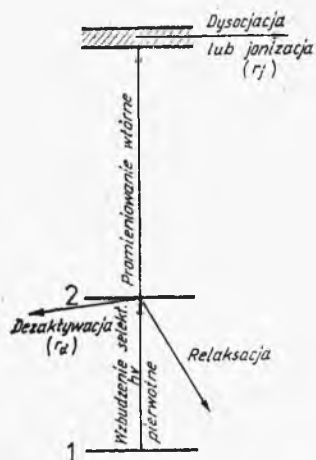
- a) w zamierzonej reakcji fotochemicznej zachodzącej z prędkością r_{ch}
- b) w dezaktywujących zderzeniach międzycząsteczkowych zachodzących z prędkością r_d powodujących przemianę energii wzbudzenia poziomów elektronowych lub poziomów oscylacyjnych na energię translacyjną rozpraszającą się w postaci energii cieplnej wśród wszystkich cząsteczek,
- c) w procesach relaksacyjnych o stałej relaksacji τ .

Warunkiem selektywności i skuteczności procesu sumarycznego jest, aby $r_{ch} \gg r_d, 1/\tau$. Warunek ten może być spełniony tylko dla określonych reakcji i określonych poziomów wzbudzenia. Są to warunki ustalone nie poddające się sterowaniu. Szybkość konwersji energii wzbudzania w energię translacyjną zależy od liczby zderzeń, a więc i od ciśnienia gazu. Jeśli szybkość reakcji chemicznej nie zależy od ciśnienia gazu, np. reakcji przegrupowania wewnętrznego, to przy odpowiednio niskim ciśnieniu cząsteczka zdoła przereagować, zanim rozproszy się jej energia.

W procesie dwustopniowym (rys. III.4-11) selektywnie wzbudzony atom lub cząsteczka zostają poddane kolejnemu wtórnemu oddziaływaniu promieniowania laserowego. W wyniku wtórnego działania promieniowania wzbudzony atom zostaje zjonizowany lub wzbudzona cząsteczka ulega dysocjacji. Procesy



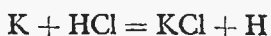
Rys. III.4-10. Jednostopniowy proces fotochemiczny



Rys. III.4-11. Dwustopniowy proces fotochemiczny – fotodysocjacja lub fotojonizacja

wtórne przebiegają z szybkością r_j przewyższającą szybkość dezaktywacji r_d lub relaksacji wzbudzenia $1/\tau$. Ponieważ prawdopodobieństwo jonizacji lub dysocjacji zależy od intensywności promieniowania lasera, to warunkiem dużej selektywności i skuteczności procesu będzie $r_j > r_d, 1/\tau$. Warunek taki można spełnić, zwiększając moc lasera. Nadaje to tym procesom dużą elastyczność. Jonizacja nie jest procesem rezonansowym i wymaga znacznie większej mocy niż proces selektywnego wzbudzenia. Na przykład, dla atomu Rb wartości te w określonych warunkach wynoszą $0,5 \text{ W/cm}^2$ i $1,6 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$. Zalety i sterowalność procesów fotofizycznych została potwierdzona doświadczalnie. Bardzo szybkie procesy wewnętrznego przegrupowania ($r_p \gg r_d > 1/\tau$) nie wymagają dodatkowego, zewnętrznego oddziaływania. Ich dużą sprawność i selektywność można osiągnąć w procesie jednostopniowym.

Ze zjawisk elementarnych przebiegających pod wpływem promieniowania podczerwonego szczególnie ważną rolę odgrywa fotodysocjacja. Jednak teoretyczne wyjaśnienie jej przebiegu napotyka na trudności. Nie jest oczywiste w jaki sposób napromieniowana cząsteczka „nagromadza” energię wielu fotonów niezbędną do przebiegu drugiego etapu. Niektórzy zakładają, a nie jest to jedyny punkt widzenia, że na dostatecznie wysokim poziomie wzbudzenia oscylacyjno-rotacyjnego poszczególne poziomy energetyczne są położone bardzo blisko siebie lub nawet zachodzą na siebie tworząc rodzaj quasicontinuum stanów, wśród których zawsze znajdują się stany zdolne do zaabsorbowania fotonu. To quasicontinuum energetyczne cząsteczki może tak długo gromadzić energię fotonów, aż stanie się ona wystarczająco duża do przebiegu etapu dysocjacji. Według tej koncepcji poniżej poziomu quasicontinuum dominujący ma być proces zwany koherentną absorpcją kilku fotonów (tzw. multifotonów) jednocześnie. Stwierdzono, że selektywne wzbudzenie laserowe wpływa zarówno na szybkość reakcji przebiegających samorzutnie, jak i katalizowanych. Na przykład reakcja



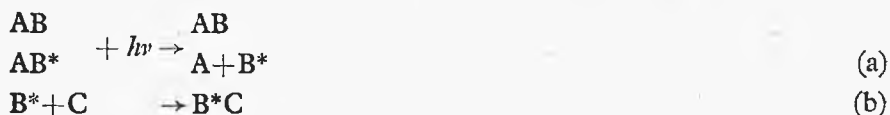
pod wpływem promieniowania laserowego przebiega 100 razy szybciej niż w warunkach normalnych. Wzrost szybkości nie jest tu spowodowany dostarczeniem do układu energii cieplnej, bowiem w takim przypadku szybkość reakcji wzrosłaby zaledwie pięciokrotnie. Stwierdzono również, że reakcja utleniania chlorowodoru przebiega 15 000 razy szybciej w przypadku wzbudzenia substratów reakcji promieniowaniem laserowym.

W heterofazowych reakcjach katalitycznych promieniowanie laserowe może bądź spowodować wzbudzenie cząsteczki swobodnej (niezaadsorbowanej), która w takim przypadku łatwiej adsorbuje się na powierzchni katalizatora, bądź powoduje wzbudzenie cząsteczki już zaadsorbowanej, wpływając na szybkość reakcji.

Praktyczne aspekty zastosowania promieniowania laserowego w chemii. Generowanie promieniowania laserowego jest kosztowne, co znacznie ogranicza zastosowanie tej metody. W miarę rozwoju techniki laserowej koszt eksploatacji laserów na pewno zmaleje. Już np. zastosowanie w ostatnich latach lasera gazowego CO₂ zmniejszyło koszty odpowiedniego spójnego promieniowania ok. 100-krotnie. Obecnie zastosowanie techniki fotolaserowej ogranicza się do procesów przemysłowych, w których cena produktu jest bardzo wysoka. Technikę laserową w skali półtechnicznej stosuje się do rozdzielania izotopów naturalnych oraz tam, gdzie chodzi o otrzymanie substancji o szczególnej czystości.

W procesach rozdzielania izotopów naturalnych wykorzystuje się ostrą monochromatyczność promieniowania laserowego do selektywnego wzbudzania atomów lub cząsteczek różniących się jedynie składem izotopowym.

Proces rozdzielania izotopów może w uproszczeniu przebiegać według następującego schematu (gwiazdką zaznaczono odmienny nuklid):



W reaktorze naświetla się mieszaninę cząsteczek o odmiennym składzie izotopowym (AB+AB*) promieniowaniem laserowym o odpowiednio dobranej częstotliwości ν . Pod wpływem promieniowania zostaje zdysocjowana wyłącznie jedna odmiana izotopowa cząsteczek (AB*). Zdysocjowany fragment B* reaguje z substancją pomocniczą C, tworząc zazwyczaj nową fazę łatwo wydzielaną z mieszaniny. Na przykład, izotopy boru — ¹⁰B i ¹¹B rozdziela się za pomocą lasera CO₂, naświetlając w naczyniu reakcyjnym chlorek boru w obecności tlenu wiązką laserową o częstotliwości odpowiadającej poziomowi oscylacyjnemu jednej z odmian izotopowych (względem boru) BCl₃, co powoduje jego dysocjację. Zdysocjowany fragment cząsteczki, zawierający (zależnie od częstotliwości stosowanego promieniowania) nuklid ¹⁰B lub ¹¹B, reaguje z tlenem, dając stały tlenek o pożądanym składzie izotopowym. Inna metoda rozdzielania polega na wzbudzaniu BCl₃ bez jego dysocjacji, w obecności siarkowodoru. W wyniku reakcji powstaje chlorowódor oraz stałe produkty reakcji zawierające jeden z izotopów boru. Od połowy lat siedemdziesiątych pracuje już instalacja pilotująca produkująca

ok. 1 g ^{10}B dziennie. Przewiduje się, że w stosunku do kosztów wzbogacania ^{10}B metodami konwencjonalnymi metoda laserowa umożliwi zmniejszenie kosztów o dwa rzędy wielkości. Podobnie przewiduje się zmniejszenie kosztów rozdzielania izotopów siarki ^{32}S i ^{34}S o trzy rzędy wielkości. Duże znaczenie ekonomiczne należy przypisać udanym próbom wzbogacania nuklidów deuteru i ^{235}U , które mają podstawowe znaczenie dla energetyki jądrowej. O ekonomicznych aspektach fotolaserowej metody rozdzielania izotopów uranu można wnosić z faktu, iż w dotychczas stosowanej metodzie efuzji cząsteczkowej wydzielanie jednego atomu ^{235}U wymaga nakładu 5 MeV energii elektrycznej, podczas gdy w metodzie laserowej zaledwie 10 eV. Stosowanie metody laserowej do wzbogacania rudy uranowej umożliwia zwiększenie wykorzystania uranu aż o 40%. Podobne oceny dotyczą deuteru. Według nich dzięki metodom laserowym koszt produkcji ciężkiej wody obniży się trzykrotnie.

Metody laserowe znalazły także zastosowanie do rozdzielania pierwiastków ziem rzadkich. Rozdzielono europ i lantan, działając promieniowaniem o długości fali 190 nm pochodzącym z lasera argonowo-fluorowego na mieszaninę $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 + \text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ w roztworze wodnym. Pod wpływem tego promieniowania następowała redukcja Eu^{3+} do Eu^{2+} , który strącał się w postaci siarczanu, podczas gdy rozpuszczalny siarczan lantanu trójwartościowego pozostawał w roztworze. Podobnie udane procesy rozdzielania zastosowano również dla innych lantanowców, uzyskując np. dla Tm współczynnik wzbogacenia ok. 340.

Duże możliwości stwarza technika laserowa w technologii materiałów wysokiej czystości. Metodą tą w normalnych warunkach osiąga się współczynnik dekontaminacji (stosunek zawartości zanieczyszczeń przed i po zastosowaniu operacji oczyszczania) rzędu 10^3 . W specjalnych warunkach (na przykład pod zmniejszonym ciśnieniem) współczynnik dekontaminacji może sięgać 10^6 , a ilość zanieczyszczeń można zredukować do 10^{-10} %. Wydajność instalacji opartej tylko o jeden laser barwnikowy o mocy 10–100 W i powierzchni przekroju wiązki 1 cm^2 może wynieść ok. 1/2 mola substancji wysokiej czystości na godzinę, co w skali rocznej wynosi ok. 400 kg substancji o masie cząsteczkowej ok. 100.

f. Informacje o literaturze uzupełniającej

Podstawowe wiadomości o stanach energetycznych atomów i cząsteczek podają podręczniki chemii fizycznej w rozdziałach poświęconych widmom atomowym i cząsteczkowym oraz reakcjom fotochemicznym.

W bardziej rozszerzonym zakresie omawiają te zagadnienia m.in.: J. Hurwic, „Budowa materii”, Warszawa, PWN 1964 (wybrane paragrafy rozdz. II); W. Tomassi, „Termodynamika chemiczna”, Warszawa, PWN 1954, T. I rozdz. 1–8, 12; Sz. Szczeniowski, „Fizyka doświadczalna”, Warszawa, PWN 1974, T. V, rozdz. III i VII; G. M. Panczenkow, W. P. Lebiediew, „Chimiczeskaja kinietika i kataliz”, Moskwa, Izd. Mosk. Gos. Uniwers. 1961, rozdz. II i III.

W rozszerzonym zakresie problemy fotochemii poruszają m.in. monografie: J. G. Calvert, J. W. Pitts, „Photochemistry”, New York, J. Wiley 1966; B. Albertson, „Photochemical processes”, London, Noyes Dev. 1969; R. P. Wayne, „Photochemistry”, London, Butterworths, 1970.

Aktualny stan zastosowania procesów fotochemicznych w przemyśle omawia referat M. Pape, „Industrial application of photochemistry” zamieszczony w „Photochemistry V”, red. E. A. Koerner von Gustorf, London, Butterworths 1975 oraz w *Pure and Applied Chemistry* 1975 nr 4.

Przystępne opisy laserów i techniki laserowej zawierają m.in. prace: H. Klejman, „Lasery”. Warszawa, PWN 1979, Biblioteka Problemów; H. Weber, G. Herziger, „Laser”, Weinheim, Physik Verlag 1978.

Ogólne problemy fotochemii laserowej omawiają m.in. artykuły przeglądowe: A. M. Ronn, „Infrared laser catalysed chemical reactions”, *Spectr. Lett.* 1975 8(5), 303; F. Klein, F. M. Lussier, J. I. Steinfeld „Selective stimulation of chemical reactions by laser excitation”, *Spectr. Lett.* 1975 8(5), 247; J. T. Knudsen, E. M. Eyring, „Laser induces chemical reactions”, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1974 25, 255.

Wiele wiadomości o charakterze ogólnym dotyczących laserowej fotochemii i rozdzielania izotopów zawiera obszerny artykuł W. S. Letochowa i S. B. Moore'a, „Łaziernoje rozdzieljenje izotopow”, *Kwantowaja Elektronika* 1976 3, 248, 485.

5. Chemiczne procesy radiacyjne

a. Uwagi ogólne

Chemiczne procesy radiacyjne polegają na wzajemnym oddziaływaniu wysokoenergetycznego promieniowania o charakterze elektromagnetycznym lub korpuskularnym ze składnikami reagującego układu, w wyniku którego w układzie zachodzą przemiany chemiczne.

Promieniowanie stosowane w technice radiacyjnej powinno odznaczać się dużą zdolnością penetracyjną oraz zakresem energii większym od energii jonizacji (stąd często jest zwane promieniowaniem jonizującym) a mniejszym od energii fotoefektów jądrowych, w wyniku których mogą powstawać nuklidy promieniotwórcze. W technice radiacyjnej najczęściej stosowanym promieniowaniem elektromagnetycznym jest promieniowanie X oraz promieniowanie γ . Promieniowanie X zwane również promieniowaniem rentgenowskim ma charakter ciągły. Energia tego promieniowania zależy od energii elektronów bombardujących tarczę lampy rentgenowskiej. Na tle promieniowania ciągłego występują linie monoenergetyczne zależne od rodzaju materiału tarczy. Stosowane powszechnie w procesach radiacyjnych promieniowanie γ jest najczęściej generowane przez promieniotwórcze nuklidy wytwarzane w reaktorach atomowych. Najczęściej bywa to ^{60}Co .

Jako promieniowanie korpuskularne stosuje się najczęściej ukierunkowaną wiązkę elektronów generowanych i przyśpieszanych w urządzeniach akcelerycyjnych. Energia stosowanych wiązek elektronowych nie powinna przekraczać wartości powodujących wtórne reakcje jądrowe. Znacznie rzadziej jako promieniowanie korpuskularne stosuje się promieniowanie α i β . Na skutek małej zdolności penetracyjnej jego przydatność jest nader ograniczona. Jeszcze bardziej ograniczone jest stosowanie promieniowania neutronowego, ze względu na specyficzność oddziaływania neutronów z materią i stosunkową łatwość powodowa-

nia przemian jądrowych prowadzących do powstawania nuklidów promieniotwórczych. Na przykład, z powodu aktywacji neutronowej zachodzącej podczas naświetlania, nie doczekało się realizacji wiele propozycji technologicznych mających na celu wykorzystanie energii kinetycznej fragmentów rozszczepienia atomów paliwa energetycznego w reaktorach jądrowych.

Podstawową cechą każdego rodzaju promieniowania jest jego energia wyrażana zazwyczaj w eV lub w wielokrotnościach tej wielkości. Energię promieniowania elektromagnetycznego wyraża się zwykle częstością drgań lub długością jego fali. Między tymi wielkościami zachodzą proste zależności a mianowicie $E_{(eV)} = 1239,5 \lambda_{(nm)}$ lub $E_{(eV)} = 413,2 \cdot 10^{-17} \nu$. Ilość energii promieniowania dostarczona do układu nazywa się dawką lub dozą promieniowania. Biorąc pod uwagę skutki oddziaływania promieniowania jonizującego, wprowadzono pojęcie dawki pochłoniętej. Jest to ilość energii, która pozostała w układzie. Mierzeniem wielkości dawek zajmuje się dział radiometrii — dozymetria. Jednostką dawki pochłoniętej jest grej (oznaczany symbolem Gy) i jego krotności. Grej jest pochłoniętą dawką promieniowania jonizującego, która ciału o masie 1 kg przekazuje energię 1 J. Przed wprowadzeniem układu SI za jednostkę dawki pochłoniętej przyjmowano rad (skrót od radiation absorbed dose); 1 rad odpowiada 0,01 Gy.

Moc dawki, czyli szybkość dawkowania energii, jest to ilość pochłoniętej przez materię energii dostarczonej przez promieniowanie jonizujące jednostce masy w jednostce czasu, wyraża się ilorazem dawki pochłoniętej i czasu. Jednostką mocy dawki jest Gy/s. Wielkość ta służy między innymi do charakteryzowania źródeł promieniowania.

Do scharakteryzowania warunków napromieniowania materiałów niejednorodnych stosuje się pojęcie dawki ekspozycyjnej. Jednostką dawki ekspozycyjnej jest kulomb na kilogram (C/kg). Jest to dawka promieniowania elektromagnetycznego, przy której ładunek jonów jednego znaku wytworzony w suchym powietrzu jest równy 1 C (kulombowi), w warunkach gdy elektrony uwolnione przez fotony promieniowania w 1 kilogramie powietrza utracą zdolność jego jonizowania.

W literaturze często spotyka się jeszcze jednostkę nie należącą do układu SI — rentgen, oznaczany symbolem R. Jest to ilość promieniowania elektromagnetycznego, która w 1 cm³ suchego powietrza wytwarza $2,68 \cdot 10^9$ jonów każdego znaku. 1 R jest równy $2,58 \cdot 10^{-4}$ C/kg. Fizycznym równoważnikiem rentgena dla promieniowania korpuskularnego jest rep (skrót od roentgen equivalent physical). Jest to taka dawka, która powoduje w tkance biologicznej takie same przemiany jak 1 rentgen. Ze względu na równoważność z rentgenem jednostka ta nie jest ujęta w układzie SI.

Izotopowe źródła promieniowania charakteryzują się tzw. aktywnością mierzoną w bekerelach (oznaczanych symbolem Bq). Bekerel jest to aktywność ciała promieniotwórczego, w którym jedna samorzutna przemiana jądrowa zachodzi w czasie 1 sekundy. Mianem bekerela jest s⁻¹. Jednostką aktywności nie należącą do układu SI, powszechnie stosowaną dotąd w literaturze jest kiur (symbol — Ci). Aktywność 1 Ci jest to aktywność źródła promieniotwórczego dającego $3,7 \cdot 10^{10}$ rozpadów promieniotwórczych na sekundę. Jak widać 1 Ci jest równy $3,7 \cdot 10^{10}$ Bq. Aktywność 1 Ci odpowiada aktywności 1 g radu.

Podstawową wielkością charakteryzującą radiacyjny proces chemiczny jest tzw. wydajność radiacyjna. Jest to stosunek liczby cząsteczek powstających produktów lub zanikających substratów do ilości zaadsorbowanej przez układ energii promieniowania. Oznacza się ją symbolem G i odnosi się do 100 eV pochłoniętej energii.

W porównaniu z konwencjonalnymi metodami chemicznymi zastosowanie techniki radiacyjnej może w wielu przypadkach przysporzyć określonych korzyści technologicznych. Technika radiacyjna umożliwia realizację wielu reakcji chemicznych, które nie zachodzą poprzez przemiany konwencjonalne, uniezależnia niektóre procesy od warunków termicznych. Jednak na przeszkodzie jej szerszemu upowszechnieniu stoją względy ekonomiczne, tj. wysoki koszt energii promieniowania. Jednostka energii promieniowania jest znacznie droższa od jednostki energii cieplnej lub chemicznej. Jednak w niektórych procesach wydajność produktu liczona na jednostkę energii promieniowania może być wielokrotnie większa od wydajności liczonej na jednostkę energii konwencjonalnej stosowanej w metodach tradycyjnych. W takich przypadkach stosowanie energii promieniowania może pod względem energetycznym okazać się korzystne.

Ogólnie, zakres stosowania techniki radiacyjnej w technologii chemicznej i technologiach pokrewnych obejmuje takie procesy, w których kosztem małych dawek promieniowania uzyskuje się względnie duże korzyści lub gdy produktów reakcji nie można uzyskać w inny sposób. Duże rozpowszechnienie uzyskało radiacyjne inicjowanie procesów łańcuchowych np. polimeryzacji monomerów. Polimery uzyskiwane tą metodą odznaczają się dużą czystością, a kontrola procesu jest znacznie ułatwiona. Zastosowanie techniki radiacyjnej w inżynierii biochemicznej umożliwia niskotemperaturową sterylizację, niskotemperaturowe utrwalenie żywności, a w przetwórstwie rolno-spożywczym ochronę żywności przed szkodnikami.

W odróżnieniu od reakcji fotochemicznych elementarne przemiany spowodowane promieniowaniem wysokoenergetycznym nie mają charakteru selektywnego. Energia promieniowania stosowanego w fotochemii jest na ogół znacznie niższa od energii jonizacji, a elementarny efekt fotochemiczny polega (w uproszczeniu) na rezonansowym, a więc selektywnym wzbudzeniu cząsteczki. Natomiast energia promieniowania stosowana w chemicznych procesach radiacyjnych jest wielokrotnie większa od energii jonizacji, a elementarne efekty radiacyjne polegają (poza wzbudzeniem) na jonizacji różnych cząsteczek i utworzeniu wolnych rodników reagujących ze sobą w sposób nieselektywny. Ilość energii zużytej na przemianę chemiczną jest w procesach radiacyjnych znacznie większa niż w procesach fotochemicznych.

Różne rodzaje promieniowania stosowanego w procesach radiacyjnych łączy wspólna cecha — energia cząstki materialnej w przypadku promieniowania korpuskularnego lub fotonu w przypadku promieniowania elektromagnetycznego jest większa od energii elektronów walencyjnych atomów i cząsteczek.

W trakcie przechodzenia przez ośrodek materialny cząstki i fotony reagują z cząsteczkami, atomami i elektronami ośrodka, tracąc przy tym energię na jonizację, tworzenie rodników, wzbudzenie lub efekty termiczne. W wyniku tych oddziaływań powstają również wolne elektrony zwane również elektronami δ ,

o energii wystarczającej do spowodowania wtórnych procesów jonizacji i wzbudzenia. Utworzone w ten sposób struktury mogą reagować między sobą lub z neutralnymi atomami lub cząsteczkami ośrodka.

Cechą odróżniającą poszczególne postacie promieniowania stosowanego w chemicznych procesach radiacyjnych jest ilość energii traconej przez nie na jednostkę długości przebytej w napromieniowanym ośrodku drogi. Teoretyczna dyskusja oddziaływań cząstek promieniowania z materią prowadzi do wniosku, że szybkość utraty energii przez cząstki jest wprost proporcjonalna do kwadratu ładunku atomów ośrodka i odwrotnie proporcjonalna do kwadratu prędkości cząstki. Z dwóch cząstek o jednakowej energii, ale o różnej masie — cięższa z nich będzie miała mniejszą prędkość i będzie szybciej traciła swą energię. Miarą szybkości wytracania energii jest liniowy współczynnik przekazywania energii (LWPE). W literaturze często oznacza się go skrótem LET pochodzącym od anglosaskiego „linear energy transfer”. Wartość LWPE wyraża się formalnie jako $\frac{E_p - E}{\Delta x}$, gdzie E_p jest energią początkową a Δx długością toru (w dowolnych jednostkach energii na jednostkę długości toru). W uproszczeniu można przyjąć, że średnia wartość LWPE zależy od zdolności penetracyjnej cząstki lub fotonu w danym środowisku. Gdy wartość ta jest duża, jak to bywa w przypadku promieniowania γ lub wysokoenergetycznego promieniowania elektronowego, energia padających cząstek będzie się wytracała na dłuższej drodze, liniowe stężenie wytworzonych jonów i wzbudzonych wzdłuż toru przelotu cząsteczek będzie małe, natomiast odległości między nimi będą duże. W tej sytuacji będzie zachodziło prawdopodobieństwo przeważających reakcji między utworzonymi strukturami a znajdującymi się w bliższej odległości neutralnymi cząsteczkami ośrodka. W przypadku promieniowania o małej zdolności penetracyjnej jak np. promieniowania α lub β energia cząstki wytraca się na małej długości przelotu. Liniowe stężenie wytworzonych indywidualów chemicznych jest duże i prawdopodobieństwo reakcji między nimi może być większe od prawdopodobieństwa reakcji z cząstkami neutralnymi. W obu przypadkach sumaryczny efekt przemian chemicznych może być różny.

b. Mechanizm oddziaływania promieniowania jonizującego z materią

Schematycznie ujmując, proces radiacyjny przebiega w trzech następujących etapach:

a. Pierwszy etap o charakterze fizycznym i czasie trwania mniejszym niż 10^{-15} s, polega na wymianie energii między cząstką promieniowania a cząstkami lub cząsteczkami napromieniowanego układu. Wymiana energii zachodzi przez elektrostatyczne oddziaływania kulombowskie między cząstkami promieniowania a składnikami układu oraz w sprężystych lub niesprężystych zderzeniach.

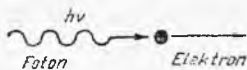
b. Drugi etap o charakterze fizykochemicznym polega na wytwarzaniu wzdłuż toru przelotu cząstki promieniowania szeregu indywidualów chemicznych o różnym stopniu wzbudzenia, jonizacji i rozpadu rodnikowego.

c. Trzeci etap, chemiczny polega na dyfuzji wytworzonych w poprzednim etapie struktur chemicznych i reakcji chemicznej między nimi. Etap ten może

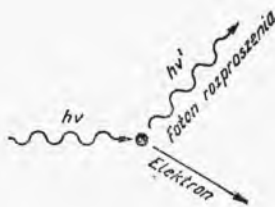
trwać od 10^{-8} s do wielu dni i miesięcy, jak to na przykład ma miejsce w procesie odbarwiania ściemniałego pod wpływem promieniowania szkła.

Fizyczny etap procesu. Fizyczne oddziaływanie promieniowania jonizującego z materią o istotnym znaczeniu w technice radiacyjnej można, dla promieniowania elektromagnetycznego, ograniczyć do następujących przypadków:

a. Foton przy zderzeniu z atomem ośrodka zostaje całkowicie pochłonięty, wybijając z niego elektron (rys. III.5-1). Energia wybitego elektronu jest równa pierwotnej energii fotonu zmniejszonej o energię wiązania elektronu. Jest to tzw. efekt fotoelektryczny. Prawdopodobieństwo takiego przebiegu procesu jest największe w zakresie energii fotonów współmiernej z energią wiązania elektronu, dlatego proces ten dominuje w przypadku stosowania promieniowania niskoenergetycznego (poniżej 100 eV).



Rys. III.5-1. Efekt fotoelektryczny



Rys. III.5-2. Efekt Comptona

b. W wyniku zderzenia fotonu z atomem zostaje wybity elektron oraz powstaje tzw. foton rozproszenia o zmienionym kierunku ruchu i zmniejszonej energii (rys. III.5-2). Wybity elektron ma energię równą różnicy energii fotonów padającego i rozproszonego. Jest to efekt Comptona. Foton rozproszony może mieć dostateczną energię do wywołania dalszych aktów jonizacji. W obu przypadkach elektrony, zwane elektronami δ , oddziałują w sposób właściwy dla promieniowania elektronowego, do którego oddziaływania jeszcze wrócimy. Inne rodzaje oddziaływania wysokoenergetycznych fotonów z materią jak np. efekt fotojądrowy i tworzenie się par w procesach chemii radiacyjnej nie mają większego znaczenia.

W odróżnieniu od promieniowania elektromagnetycznego promieniowanie korpuskularne odznacza się małym zasięgiem penetracji zależnym od zasobu jego energii i zdolności hamującej ośrodka. Zazwyczaj zostaje ono całkowicie pochłonięte przez obiekt naświetlany. Wyjątek mogą stanowić obiekty o małej grubości, np. błony i folie. Inną cechą wyróżniającą promieniowanie korpuskularne jest ciągły rozkład jego widma energetycznego. Najdawniej znanym promieniowaniem korpuskularnym jest promieniowanie α . Częstki tego promieniowania zwane również helionami są podwójnie zjonizowanymi atomami helu — He^{2+} . Mogą one pochodzić z rozmaitych źródeł, różniąc się jedynie energią. Prędkość początkowa cząstki jest o jeden do dwóch rzędów wielkości mniejsza od prędkości światła. Zasięg ich w powietrzu, w normalnych warunkach, wynosi od 1 cm dla energii 2 MeV do 8 cm dla energii ok. 8 MeV.



Rys. III.5-3.
Intensywność jonizacji wywołanej
cząstką

Cząstki α przekazują energię do układu w wyniku oddziaływań kulombowskich i zderzeń niesprężystych i wytracają ją bardzo szybko na skutek swej dużej masy. Intensywność jonizacji I zależna od odległości l od źródła emisji cząstki α jest początkowo stała, następnie bardzo szybko wzrasta, osiągając maksimum, po czym gwałtownie spada do zera (rys. III.5-3). Liczba jonów wytworzonych w ten sposób sięga setek tysięcy. W końcowym odcinku drogi cząstki α wychwytyują elektrony, przechodząc w pojedynczo zjonizowany atom helu He^+ a następnie w obojętny atom helu. Na tym odcinku drogi cząstka α traci znaczną część swej energii.

Cząstki promieniowania β są elektronami. Rozważania dotyczące promieniowania β odnoszą się w tym samym stopniu do promieniowania przyspieszonej wiązki elektronowej generowanej w odpowiednich urządzeniach jak i do elektronów δ . Obejmiemy je wspólnym terminem — promieniowania elektronowego.

Oddziaływanie promieniowania elektronowego z materią polega na sprężystym bądź niesprężystym zderzeniu z jądrem atomu naświetlanego obiektu oraz na zderzeniach niesprężystych z powłoką elektronową tych atomów. Zderzenie sprężyste z jądrem atomu powoduje jedynie zmianę kierunku ruchu elektronu. Na skutek niesprężystego zderzenia elektronu z jądrem zachodzi zmiana kierunku ruchu elektronu oraz wypromieniowanie kwantu promieniowania elektromagnetycznego kosztem części energii kinetycznej elektronu zwane promieniowaniem hamowania. Należy je uwzględniać jako czynnik wpływający na bezpieczeństwo pracy przy projektowaniu urządzeń i reaktorów radiacyjnych wykorzystujących promieniowanie elektronowe.

Dla procesu radiacyjnego zasadnicze znaczenie ma zderzenie niesprężyste elektronu z powłoką elektronową atomu. Energia elektronu atakującego jest większa od energii wiązania elektronu powłoki. Atakowany atom lub cząsteczka może ulec jonizacji, w takim przypadku tor atakującego elektronu ulega odchyleniu, a jego energia zmniejszeniu.

Jak łatwo zauważyć, przy każdym rodzaju oddziaływania elektronu z atomem może zachodzić zmiana toru atakującego elektronu. Stąd tory elektronów w napromieniowanym środowisku nie są prostoliniowe i mimo tej samej energii mogą mieć różny zasięg. Ze względu na znacznie mniejszą masę, elektron ma o wiele większą zdolność przenikania niż cząstka α o tej samej energii.

Oddziaływanie promieniowania neutronowego z materią przebiega w całkowicie odmienny sposób niż omówione poprzednio. Neutrony są cząstkami elementarnymi pozbawionymi ładunku elektrycznego. Nie oddziałują zatem z elektronami i nie powodują jonizacji w sposób bezpośredni. Oddziaływanie

ich polega bądź na zderzeniach sprężystych z atomami napromieniowywanego ośrodka, bądź na wychwyceniu neutronu przez atomy tego ośrodka. W zderzeniach sprężystych neutrony wytracają swoją energię lub jak to się często mówi spowalniają się do chwili osiągnięcia równowagi cieplnej ze środowiskiem. Jednak przy zderzeniach z neutronami o dużej energii, trafione przez nie jądro może zostać „wyłuskane” ze swej powłoki elektronowej i atom zostaje wielokrotnie zjonizowany, oddziałując elektrostatycznie na otaczające go cząsteczki.

W drugim przypadku, na skutek wychwycenia neutronu — powstaje jądro złożone podlegające dalszym przemianom promieniotwórczym związanym z emisją cząstki naładowanej lub kwantów promieniowania elektromagnetycznego. Prawdopodobieństwo wychwycenia neutronu jest tym większe, im mniejsza jest jego energia.

Przeważającą, bo stanowiącą aż 80%, postacią pierwotnej energii wydzielanej w reaktorze atomowym jest energia kinetyczna fragmentów rozszczepienia jądra. Energia fragmentów w chwili rozpadu wynosi 162 MeV. Prędkość ich jest zaledwie o jeden rząd wielkości mniejsza od prędkości światła. Masa tych cząstek wynosi 90–140 jednostek masy atomowej.

Na skutek dużej masy zasięg fragmentów rozszczepienia jest bardzo mały — w ciele stałym rzędu mikronów, w cieczy rzędu milimetrów i kilku cm w gazach. Sposób przekazywania energii przez fragmenty rozszczepienia jest pod wieloma względami podobny do przekazywania energii przez cząstki α . Na początku przebiegu, gdy energia fragmentów jest duża, powodują one jonizację i wzbudzenie atomów i cząsteczek. Gdy energia i prędkość fragmentów wydatnie maleje, zaczynają przeważać zderzenia sprężyste. Duża energia i mały zasięg fragmentów powoduje, że wartość LWPE jest bardzo duża.

Fizykochemiczny etap procesu. Na skutek wymiany energii między cząstkami promieniowania a cząsteczkami napromieniowanego układu powstaje wiele bogatych w energię przejściowych struktur chemicznych — jonów dodatnich i ujemnych, rodników, cząsteczek o różnym stopniu wzbudzenia. Osiągają one równowagę energetyczną poprzez zderzenia z sąsiednimi cząsteczkami, konwersję wewnętrzną, luminescencję oraz przez zerwanie wiązań chemicznych. Czas trwania tego etapu określa się na ok. 10^{-12} s. Zasadniczą przyczyną charakterystycznych własności tego etapu jest, w odróżnieniu od procesów fotochemicznych, niejednorodność pola energetycznego. Źródłem tej niejednorodności jest większa o 5–6 rzędów wielkości energia kwantów promieniowania jonizującego w porównaniu z energią kwantów promieniowania widzialnego (stosowanego w fotochemii). W wyniku tego w wiązce promieniowania jonizującego będzie o 5–6 rzędów wielkości mniej kwantów, niż w wiązce światła widzialnego przenoszącej taką samą ilość energii w jednostce czasu przez jednostkę powierzchni jej przekroju. Przy naświetlaniu promieniowaniem jonizującym prowadzonym w typowych warunkach, średnie odległości od siebie torów kwantów promieniowania wynoszą ok. 10^4 nm, podczas gdy odległość międzycząsteczkowa np. w wodzie wynosi ułamek nanometra. A zatem rozkład stężenia powstałych przejściowych struktur chemicznych — jonów, rodników, cząsteczek wzbudzonych nie będzie równomierny. Struktury przejściowe będą występować wzdłuż

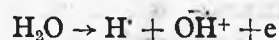
daleko od siebie położonych torów przelotu cząstek promieniowania. Dalszym elementem niejednorodności w przypadku promieniowania γ , X i β jest przekazywanie energii i powstawanie struktur przejściowych w odległych od siebie miejscach wzdłuż tego samego toru. Dla przykładu, odległość ognisk jonizacji dla promieniowania γ o energii rzędu 1 MeV wynosi ok. 1000 nanometrów, dla promieniowania β o energii ponad 5 MeV — kilkadziesiąt nanometrów, a dla promieniowania α o tej samej energii — ułamek nanometra.

Miejsca, w których energia zostaje przekazana do układu nazwano śladem. Procesy chemiczne zachodzą w obrębie jednego śladu, a nie w całej masie napromieniowanej substancji. W bezpośrednim sąsiedztwie śladu możliwe są również reakcje z nie wzbudzonymi cząsteczkami. W śladach można wyróżnić jony pierwotne oraz jony wtórne powstałe na skutek oddziaływania elektronów δ , rodniki powstałe w wyniku dysocjacji (zerwania wiązań) oraz cząsteczki wzbudzone o różnym stopniu wzbudzenia. Ślad, który zaadsorbował 100 eV energii zazwyczaj zawiera trzy pary jonów, kilka rodników i pewną liczbę cząsteczek wzbudzonych.

Jony, które powstają pod wpływem promieniowania jonizującego są dwójakiego rodzaju. Na skutek wybicia elektronu z cząsteczki tworzą się jony cząsteczkowe



Gdy duża energia fotonu powoduje zarówno jonizację, jak i dysocjację powstają jony rodnikowe (jonorodniki)

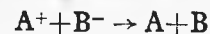


Ponieważ cząstka promieniowania może przekazać powstającym jonom różne ilości energii, mogą powstawać również jony wzbudzone. Pod wpływem elektronów δ mogą powstawać jony ujemne.

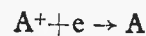
Rodniki ze względu na pewne własności takie jak długi okres trwania, duża zdolność reakcyjna, zdolność tworzenia stałych produktów reakcji odgrywają ważną rolę w procesach radiacyjnych. W układach poddanych promieniowaniu jonizującemu rodniki powstają bądź poprzez rozpad cząsteczek o zasobie energii przekraczającym energię dysocjacji



bądź w wyniku neutralizacji jonów



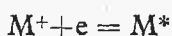
lub wtórnych reakcji zobojętniania jonów



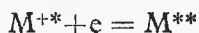
W zależności od warunków powstawania rodniki mogą występować w stanie podstawowym lub w stanie wzbudzonym jako tzw. rodniki gorące. Produkty utworzone przez rodniki gorące są mniej trwałe, gdyż mają nadmiar energii i zachowują się jak cząsteczki wzbudzone. Cząsteczki wzbudzone w procesie radiacyjnym również odznaczają się długim czasem życia i występują w dużym stężeniu.

Elektrony δ — powstające w dużej liczbie — mają przeważnie zbyt małą energię, aby spowodować jonizację lub dysocjację cząsteczki. Jednak ich energia jest wystarczająca, aby cząsteczki wzbudzić elektronowo.

Innym procesem wzbudzenia często występującym w procesach radiacyjnych jest neutralizacja jonów. Neutralizacja jonów dodatnich może zachodzić bądź za pomocą elektronu, bądź za pomocą jonu ujemnego. Może ona dotyczyć jonu w stanie podstawowym, dając w wyniku cząsteczkę wzbudzoną



lub też jonu wzbudzonego, dając w wyniku cząsteczkę o wyższym poziomie wzbudzenia

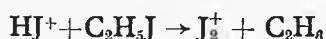


(znak ** oznacza tu stan wzbudzenia większy niż oznaczony znakiem *).

Energia wzbudzenia cząsteczki zostaje zużyta bądź na wypromieniowanie kwantu energii, bądź zostaje rozproszona w obrębie poszczególnych fragmentów cząsteczki lub zderzenia międzycząsteczkowe. Energia wzbudzenia jednej cząsteczki może w zderzeniach zostać przekazana całkowicie lub częściowo innej. Z punktu widzenia procesu radiacyjnego najistotniejsze są reakcje chemiczne cząsteczek wzbudzonych.

Etap chemiczny. Tego etapu nie sposób jednoznacznie oddzielić od etapu fizykochemicznego. Wiele wtórnych reakcji, które należałoby zaliczyć do etapu chemicznego prowadzi do powstania struktur podlegających przemianom charakterystycznym dla etapu fizykochemicznego. Dlatego niektóre reakcje jonów, rodników i cząsteczek wzbudzonych przytoczyliśmy już poprzednio. Oprócz nich do najbardziej istotnych reakcji tego etapu należą reakcje jonów z cząsteczkami. Przebieg tych reakcji zależy od konfiguracji elektronowej substratów i produktów.

Jednym z wielu przykładów może być następująca reakcja jon-cząsteczka:



W środowisku ciekłym reakcjami biegnącymi równolegle są reakcje neutralizacji jonów elektronami. Na skutek ich bardzo szybkiego przebiegu jon może zreagować z cząsteczką tylko w tym przypadku, kiedy reakcja zajdzie przy pierwszym zderzeniu. Jest to możliwe, gdy energia aktywacji takiej reakcji jest bliska zeru.

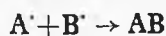
Innego rodzaju reakcją jon-cząsteczka jest reakcja wymiany ładunku



Istotne dla procesów są reakcje wymiany ładunków między różnymi indywidualnymi chemicznymi.

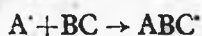
Prawdopodobieństwo przebiegu reakcji między jonami jednego znaku, jonów z rodnikami oraz jonów z cząsteczkami wzbudzonymi jest znacznie mniejsze i wpływ tych reakcji na sumaryczny przebieg procesu jest mały. Wspomniane poprzednio własności rodników są przyczyną ich dużego znaczenia również w przebiegu chemicznego etapu procesu radiacyjnego. Najważniejsze reakcje rodników polegają na utworzeniu chemicznie obojętnej cząsteczki w wyniku

połączenia się dwóch rodników pochodzących z tego samego lub różnych związków chemicznych. Reakcja przebiega zgodnie ze schematem



Energia rodnika związana z obecnością wolnego wiązania jest stosunkowo nieduża, dlatego produkt połączenia się rodników odznacza się dość dużą trwałością. Reakcje łączenia się rodników przebiegają z zerową energią aktywacji. Szybkość ich jest uzależniona od szybkości dyfuzji, a zatem tylko w małym stopniu zależy od temperatury. Szybkość łączenia się rodników zależy od ich stężenia. W poszczególnym śladzie stężenie jest zależne od rodzaju promieniowania bez względu na moc dawki. Od mocy dawki może jednak zależeć liczba śladów, a więc i stężenie rodników odniesione do makroskopowej jednostki objętości. Stąd, mimo iż szybkość łączenia się rodników w pojedynczym śladzie nie zależy od mocy dawki, parametr ten wpływa na pojmowaną makroskopowo szybkość reakcji.

Duże znaczenie mają również reakcje rodników z cząsteczkami

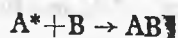


Rodnik A^{\bullet} ma wolne wiązanie, toteż produktem reakcji przyłączenia jest albo rodnik ABC^{\bullet} , albo rodnik AB^{\bullet} i cząsteczka C. Reakcje te mogą rozwinąć się w reakcję łańcuchową, która w chemii radiacyjnej ma bardzo duże znaczenie. Zamknięcie łańcucha i przerwanie reakcji może nastąpić w wyniku wspomnianej reakcji połączenia dwóch rodników.

Reakcje chemiczne układów wzbudzonych odznaczają się m.in. tym, że wartość energii aktywacji reakcji zmniejsza się o wartość energii wzbudzenia jej substratów. Okoliczność ta ma duże znaczenie dla kinetyki, bowiem obniżenie energii aktywacji o 1 eV zwiększa szybkość reakcji o dziesięć rzędów wielkości. Gdy wartość energii wzbudzenia jest większa od energii aktywacji, reakcja przebiega z zerową energią aktywacji, a produkty tej reakcji mogą być w stanie wzbudzonym.

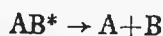
Reakcje cząsteczek wzbudzonych odznaczają się dużą różnorodnością. Wymienimy kilka najważniejszych typów reakcji:

a) reakcje z cząsteczkami



jest to najbardziej użyteczny rodzaj reakcji, jeśli w jej wyniku uzyskuje się pożądane produkty;

b) reakcje dysocjacji w wyniku których powstają dwie cząsteczki lub dwa rodniki



c) reakcje przekazywania energii wzbudzenia



Ostatnia reakcja (jak to już wspominaliśmy) jest często stosowana w fotochemii do konwersji nieselektywnego promieniowania.

Energia wzbudzenia cząsteczki w procesach radiacyjnych może osiągnąć bardzo duże wartości. Mechanizm reakcji w tych warunkach jest jednak jeszcze mało poznany.

Wpływ własności substancji i jej stanu skupienia na przebieg procesów radiacyjnych. Stan skupienia i własności napromienianego materiału w istotny sposób wpływają na przebieg procesu radiacyjnego na każdym jego etapie. Zasięg poszczególnych rodzajów promieniowania jest tym większy, im mniejsza jest gęstość substancji. Ponieważ energia promieniowania jest wytracana na drodze zasięgu cząstki materialnej lub fotonu, wartość liniowego współczynnika przekazywania energii (LWPE) będzie znacznie większa dla ciał stałych i cieczy niż dla gazów. Związana z gęstością odległość międzycząsteczkowa wpływa na szybkość reagowania względnie dezaktywacji jonów i innych struktur chemicznych powstałych na skutek absorpcji promieniowania. Stąd procesy radiacyjne przebiegają bardzo szybko w cieczach, a znacznie wolniej i z innymi wynikami w gazach.

Przebieg procesu w cieczach i gazach związany jest przede wszystkim z przejściami elektronowymi na wyższy poziom energetyczny (wzbudzenie), z przejściami z orbit walencyjnych w inne położenia (zerwanie wiązań) z przesunięciami poza sferę oddziaływania elektrostatycznego jądra (jonizacja). W cieczach i gazach dużą rolę odgrywa dyfuzja prowadząca szybko do stanu równowagi po zaprzestaniu oddziaływania promieniowania.

Im większa jest masa cząsteczkowa, tym większe są zazwyczaj wymiary geometryczne i tym bardziej złożona jest konfiguracja geometryczna i związane z nią stopnie swobody, na które rozdziela się absorbowana energia. Podział energii na dużą liczbę stopni swobody umożliwia pozostawanie cząsteczki przez dłuższy czas w stanie wzbudzonym. Jony cząsteczek o dużej masie atomowej mają zbliżone parametry geometryczne do cząsteczek niezjonizowanych, co ułatwia rozładowanie się jonu bez jego dalszego rozpadu. Polarność cieczy i spowodowana nią solwatacja jonów wpływają na ich trwałość i możliwość przekształcania się w rodniki.

Zasadnicze różnice występują w reakcjach rozkładu radiolitycznego między wodą i cieczami organicznymi.

Woda jest powszechnie spotykanym składnikiem wielu układów. Stąd oddziaływanie na wodę promieniowania jonizującego ma duże znaczenie. Pierwotnym procesem elementarnym radiolizy wody jest jonizacja, w wyniku której powstają jony atomowe i cząsteczkowe — dodatnie i ujemne. Wtórny procesem spowodowanym przez neutralizację jonów i elektrony δ jest wzbudzenie. W jego wyniku powstają rodniki $H\cdot$ i $OH\cdot$, a w obecności rozpuszczonego tlenu również rodniki $HO_2\cdot$. Rekombinacja rodników $H\cdot$ i $OH\cdot$ prowadzi do utworzenia trwałych produktów reakcji — nadtlenu wodoru H_2O_2 i wodoru cząsteczkowego H_2 . Na skutek rozkładu nadtlenu wodoru, w konwencjonalnej reakcji rozkładu, w układzie pojawia się tlen cząsteczkowy O_2 . Najczęściej spotykane wartości wydajności radiacyjnej dla wodoru wynoszą 0,1–2. Jeżeli produktów radiolizy nie usuwa się z układu, to wydajność radiacyjna spada do zera. Przy odprowadzaniu produktów radiolizy wody np. przez przedmuchiwanie gazu obojętnego,

można osiągnąć stan stacjonarny, w którym stosunek wodoru do tlenu osiąga wartość 2:1, czyli odpowiada składowi gazu piorunującego. Na przebieg radiolizy wody wpływa wartość pH, moc dawki i wartość liniowego współczynnika przenoszenia energii.

Podczas gdy w procesie radiolizy wody zasadniczą rolę odgrywa rekombinacja rodników, w cieczach organicznych rodniki łatwo reagują z cząsteczkami substratu reakcji, odszczepiając np. wodór. Inną cechą charakterystyczną dla środowiska organicznego jest to, że procesy przebiegają w nim z reguły w obecności nie dających się usunąć domieszek i zanieczyszczeń, które mogą nie mieć znaczenia w reakcjach konwencjonalnych, natomiast mogą wpływać w istotny sposób na przebieg procesu radiacyjnego.

W ciałach stałych efekty promieniowania jonizującego są dwójakiego rodzaju. Jedne z nich to efekty związane z przejściami elektronów i zmianą struktury elektronowej, drugie są związane z dyslokacją atomów przesuniętych w inne miejsce sieci krystalicznej.

Efekty związane ze zmianą struktury elektronowej prowadzą do zmiany niektórych własności fizycznych — przewodności elektrycznej, cieplnej, gęstości, własności mechanicznych. Jednym z ważniejszych efektów tego rodzaju jest wpływ na własności katalityczne ciała stałego. W metalach na skutek dużego stężenia swobodnych elektronów, dalszy wzrost stężenia spowodowany promieniowaniem jonizującym od pewnego momentu nie powoduje znaczących zmian własności metalu.

Efekty związane z przemieszczaniem atomów mogą polegać bądź na przesunięciu atomu w sieci krystalicznej, bądź na wbudowaniu do niej atomu obcego pierwiastka pochodzącego z promieniowania korpuskularnego (atomy wodoru, helu, ciężkie fragmenty rozszczepienia jąder). Prowadzi to do trzech rodzajów elementarnych defektów sieci krystalicznej — pustych węzłów, atomów międzywęzłowych oraz atomów zastępujących inne w węzłach sieci krystalicznej. Defekty te tworzą się przede wszystkim w wyniku zderzeń sprężystych z cząstkami promieniowania korpuskularnego. Jedno zderzenie, o dostatecznie dużej energii może spowodować przesunięcie około tysiąca atomów, tworząc tzw. defekt strukturalny.

Wpływ promieniowania elektromagnetycznego na ciała stałe sprowadza się najczęściej do oddziaływania elektronów rozproszenia. Efekt ten jest niewielki, bo powoduje przesunięcie zaledwie 1–2 atomów. Pod wpływem dłuższej trwającego promieniowania jonizującego w sieci krystalicznej następują zmiany strukturalne powodujące wzrost sprężystości, twardości i kruchości. W metalach przewodnictwo elektryczne maleje, w półprzewodnikach rośnie. W krańcowych przypadkach zmiany strukturalne sieci krystalicznej prowadzą do powstania ciał bezpostaciowych. Zakłócenia w sieci krystalicznej powodują również nowe produkty powstające w wyniku reakcji chemicznych.

c. Źródła promieniowania i reaktory radiacyjne

Źródła promieniowania wykorzystywane w chemicznych procesach radiacyjnych dzielą się na dwie zasadnicze kategorie. Do pierwszej z nich należą źródła zwane

izotopowymi, w których zachodzą przemiany jądrowe z towarzyszącą emisją promieniowania jonizującego. Są to źródła emitujące promieniowanie α , β , γ oraz fragmenty rozszczepienia ciężkich jąder. Do drugiej kategorii należą źródła przetwarzające energię elektryczną na energię promieniowania. Są to lampy rentgenowskie wysyłające promieniowanie X oraz różne typy akceleratorów emitujące wiązki przyspieszonych elektronów.

Izotopowe źródła promieniowania dzielą się na wewnętrzne i zewnętrzne. Źródła wewnętrzne wprowadza się bezpośrednio do napromieniowanego obiektu, jeśli droga penetracji promieniowania jest krótka. Są one zazwyczaj stosowane w badaniach naukowych, w procesach chemii radiacyjnej nie znalazły technologicznego zastosowania. W odróżnieniu od źródeł wewnętrznych, źródła zewnętrzne, oddzielane od obiektu napromieniowanego przenikalną dla promieniowania przegrodą, mają zastosowanie przemysłowe.

Źródło izotopowe stosowane w procesach przemysłowych musi spełniać określone warunki, a mianowicie:

- a) promieniotwórczy izotop powinien odznaczać się odpowiednio dużą aktywnością,
- b) okres połowicznego rozpadu izotopu promieniotwórczego powinien być dostatecznie długi, aby zapewnić stałość warunków napromieniowania,
- c) izotop promieniotwórczy powinien występować w postaci stałej, najlepiej metalicznej,
- d) cena izotopu powinna się mieścić w granicach, odpowiadających warunkom ekonomicznym procesu.

Jako źródło promieniowania α służyły początkowo preparaty radowe. Były one jednak bardzo drogie i oprócz promieniowania α emitowały twarde promieniowanie γ , które przysparzało wiele kłopotów organizacyjnych i metodologicznych. Zostały one zastąpione przez polon 210 wytwarzany w reaktorze atomowym.

Źródła promieniowania β na skutek jego krótkiego zasięgu mają również ograniczone zastosowanie. Najczęściej stosuje się stront 90 uzyskiwany z wypalonych prętów paliwowych reaktorów atomowych. Jego okres połowicznego zaniku wynosi 28 lat. W wyniku rozpadu promieniotwórczego ^{90}Sr przechodzi w β -promieniotwórczy ^{90}Y , o okresie połowicznego rozpadu 64 h, który z kolei przechodzi w trwały ^{90}Zr . Stront 90 osadza się elektrolitycznie na srebrnym podłożu, przykrywając go cienką, również srebrną folią, dostatecznie przenikalną dla promieniowania β . Podłoże i przykrywającą folię bardzo szczelnie spawa się ze sobą. Dokładna szczelność jest niezbędna ze względu na niezwykle toksyczne właściwości strontu 90. Odpowiednia obudowa tego źródła stanowi zabezpieczenie przed towarzyszącym promieniowaniem hamowania.

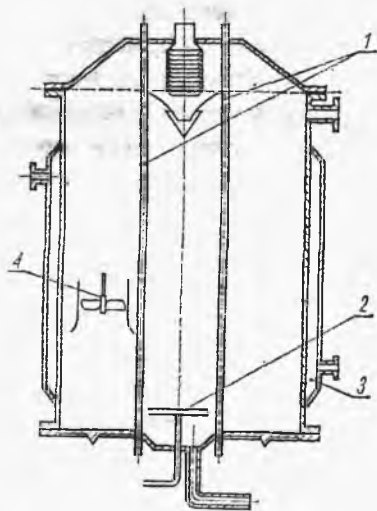
W przemysłowych urządzeniach radiacyjnych najpowszechniej stosowanym źródłem promieniowania γ jest promieniotwórczy nuklid ^{60}Co , otrzymywany poprzez aktywację kobaltu w reaktorze atomowym. ^{60}Co jest emitorem zarówno promieniowania β , jak i γ . Promieniowanie β o dość małej energii jest całkowicie pochłaniane obudową źródła, a do naświetlania służy promieniowanie γ o średniej energii 1,25 MeV. W wyniku rozpadu promieniotwórczego, o okresie połowicznego zaniku 5,3 lat, ^{60}Co przechodzi w trwały ^{60}Ni . Źródła kobaltowe stosuje się

zazwyczaj w postaci metalicznej, nadając im za pomocą obróbki mechanicznej odpowiedni kształt. Są to najczęściej cylinderki o współmiernej wysokości i średnicy rzędu kilkunastu milimetrów. Aktywne kształtki kobaltowe zamyka się w szczelnej obudowie ze stali kwasoodpornej. W instalacji do napromieniowania umieszcza się wiele (do kilkudziesięciu) odpowiednio rozmieszczonych pojedynczych źródeł. Aktywności stosowane w przemysłowych instalacjach sięgają dziesiątków tysięcy GBq, co umożliwia uzyskiwanie szybkości dawkowania rzędu kilku tysięcy grejów na godzinę.

Instalacje do napromieniowania stosowane w skali przemysłowej mogą pełnić wiele funkcji. Można w nich napromieniowywać różne materiały w różnych warunkach, lub też wmontowywać odpowiednio rozmieszczone źródła do reaktorów przeznaczonych do realizacji określonych procesów.

Wielofunkcyjne instalacje radiacyjne składają się z trzech zasadniczych elementów — pojemnika źródeł, komory naświetleń oraz urządzeń załadowniczych i wyładowniczych. W pojemniku źródeł kształtki kobaltowe przechowuje się w odpowiednich kanałach. Za pomocą urządzeń mechanicznych, pneumatycznych lub elektromagnetycznych przesuwa się je do komory naświetlań. Odpowiednie urządzenia zabezpieczające sprawiają, iż w sytuacjach awaryjnych, źródła samoczynnie spadają do pojemnika. Urządzenia załadownicze — zazwyczaj umieszczone nad komorą naświetlań służą — do bezpiecznego manipulowania naświetlanym materiałem oraz wymiany źródeł po utracie przez nie aktywności. Komora naświetlań zaopatrzona jest w pomocnicze urządzenia technologiczne — mieszadło, wymiennik ciepła, pętle do naświetlania materiałów ciekłych w przepływie. Całość instalacji umieszcza się w osłonie z ciężkiego betonu, ołowiu lub żelaza chroniącej przed przedostaniem się promieniowania do pomieszczeń, w których przebywa obsługa. Urządzenia radiacyjne często instaluje się w odpowiednim szybie.

Jako przykład reaktora radiacyjnego przeznaczonego do realizacji określonego procesu może służyć reaktor, w którym zachodzi polimeryzacja metakrylanu metylu (rys. III.5-4). Proces polega na naświetlaniu promieniowaniem γ mono-



Rys. III.5-4. Reaktor radiacyjny do produkcji metakrylanu metylu; 1 — zasobnik kształtek ^{60}Co , 2 — dyspergator gazu, 3 — chłodzenie, 4 — mieszadło (wg A. Ch. Breger i inni, „Osnovy radionnochimicheskogo apparatostrojenia”, Moskwa, Atomizdat 1967)

meru w obecności tlenu powietrza. Tlen zapobiega polimeryzacji w czasie trwania ekspozycji. Naświetlony odpowiednią dawką monomer odprowadza się do odpowietrzonych form, w których w beztlenowej atmosferze zachodzi właściwa polimeryzacja.

Reaktor radiacyjny stanowi zbiornik zaopatrzony w chłodzący płaszcz wodny, mieszađła, bełkotkę do wprowadzania powietrza, króćiec wlotowy i wylotowy do wprowadzania i odprowadzania monomeru oraz odpowiednio rozmieszczone rury, do których z dołu, z nie wskazanego na rysunku pojemnika wprowadza się kształtki promieniotwórczego kobaltu. Wprowadzenie kształtek kobaltu i ich wyprowadzenie jest w prosty sposób rozwiązane mechanicznie. W razie awarii odpowiednie automatyczne zabezpieczenie powoduje spadek kobaltowych kształtek do pojemnika. W zależności od warunków reaktor może pracować okresowo lub po odpowiedniej adaptacji może służyć do ciągłego prowadzenia procesu. Czas ekspozycji reguluje się szybkością przepływu monomeru przez reaktor.

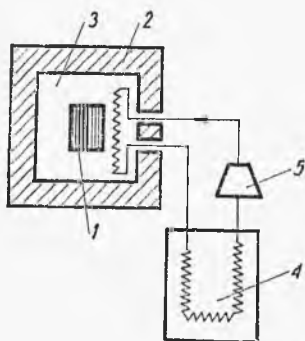
Przykładem „bezpłatnego” źródła wysokoenergetycznego promieniowania γ mogą być wypalone pręty paliwowe reaktora jądrowego. Pręty wycofane z eksploatacji odznaczają się bardzo wysoką aktywnością i zanim zostaną poddane zabiegom regeneracyjnym muszą się schłodzić do dopuszczalnego poziomu aktywności. Schładzanie prętów trwa około trzech miesięcy i zazwyczaj zachodzi w głębokich zbiornikach wodnych stanowiących osłonę przed promieniowaniem. W tym czasie aktywność wypalonych prętów zmniejsza się około dziesięciu razy. W czasie schładzania pręty można wykorzystać w procesach radiacyjnych. W tym celu pomiędzy odpowiednio rozmieszczone w zbiorniku wodnym pręty opuszcza się w wodoszczelnych pojemnikach obiekty do napromieniowania. Liczne niedogodności związane z lokalizacją instalacji, transportem prętów paliwowych i szybkozmiennymi warunkami napromieniowania sprawiły, iż mimo niskich kosztów tego promieniowania nie zostało ono upowszechnione.

Inny sposób wykorzystania reaktora atomowego w procesach radiacyjnych polega na zastosowaniu zamkniętego obiegu czynnika pobierającego energię przez aktywowanie się w reaktorze jądrowym, a oddającego ją, zazwyczaj w postaci promieniowania γ , w odpowiedniej instalacji do napromieniowania umieszczonej na zewnątrz reaktora atomowego. Jako nośnik energii promieniowania stosuje się ciekłe w normalnej temperaturze mieszaniny eutektyczne metali, jak np. gal-ind o temperaturze topnienia 16°C , lub gal-cyna o temperaturze topnienia 11°C . Przepływ nośnika przez pętle odbywa się za pomocą pomp elektromagnetycznych obywających się bez elementów ruchomych. Schemat opisanej pętli radiacyjnej zamieszczono na rys. III.5-5.

Inne metody wykorzystania reaktora jądrowego do realizacji procesów radiacyjnych w polu promieniowania γ polegają na umieszczeniu naczynia reakcyjnego w tej strefie reaktora, w której promieniowanie neutronowe jest już znacznie osłabione, natomiast natężenie promieniowania γ jest duże.

Źródła wytwarzające promieniowanie kosztem energii elektrycznej odgrywają bardzo dużą i ciągle wzrastającą rolę w realizacjach przemysłowych procesów radiacyjnych. W porównaniu ze źródłami izotopowymi mają one wiele zalet polegających m.in. na niezależności od pracy reaktora atomowego, niezmienności

warunków napromieniowywania w dowolnie długim czasie oraz (co najważniejsze) możliwości regulowania podstawowych parametrów procesu — energii, natężenia oraz kierunku wiązki. W tym podręczniku nie możemy bliżej omawiać zasad działania elektrycznych źródeł promieniowania, odsyłając zainteresowanych do odpowiednich działów fizyki. Nadmienimy tylko ogólnie, że działanie elektrycznych źródeł promieniowania stosowanych w procesach chemii radiacyjnej polega na przyspieszeniu wiązki elektronów emitowanych przez żarzącą się katodę do energii od dziesiątych części MeV do kilkunastu MeV za pomocą odpowiedniego pola elektrycznego lub elektromagnetycznego pola wędrującej fali o częstotliwości mikrofalowej. Przyspieszone w rurze próżniowej generatora elektrony można



Rys. III.5-5.
Pętla radiacyjna; 1 — rdzeń reaktora, 2 — osłony,
3 — strefa aktywna, 4 — komora operacyjna, 5 — pompa
elektromagnetyczna

bądź wyprowadzać przez odpowiednie okienko i stosować je bezpośrednio, bądź skonwertować w odpowiednim aparacie na promieniowanie rentgenowskie o pożądanej energii. Mimo wielu zalet promieniowania rentgenowskiego jest ono znacznie rzadziej stosowane na skutek wysokich kosztów konwersji. Natomiast akceleratory z wyprowadzoną wiązką elektronową znajdują coraz powszechniejsze zastosowanie, wypierając źródła izotopowe.

W radiacyjnych procesach chemicznych i pokrewnych stosuje się wiązki elektronowe o energii od 0,5 do kilkunastu MeV. Należy pamiętać, że elektrony o większej energii mogą powodować przemiany jądrowe w znaczącej skali. Wiązki o energii poniżej 3 MeV są mało ekonomiczne na skutek dużych strat w okienkach rury próżniowej, przez które elektrony wyprowadza się na zewnątrz. Grubość okienek ustala się bowiem wyłącznie w zależności od różnicy ciśnień między próżnią akceleratora a atmosferą.

Drugą — obok energii — cechą wiązki decydującą o jej charakterze jest moc mierzona zazwyczaj w kW. W generatorach stosowanych w procesach chemicznych moc nie powinna przekraczać 20 kW, aby nie powodować przegrzania i zmiany własności napromieniowywanego materiału. Generatory działania ciągłego przeznaczone do innych celów mają wiązki o mocy 100–150 kW.

Wyprowadzona z generatora wiązka elektronów jest zazwyczaj dobrze skolimowana i ma niewielką powierzchnię poprzecznego przekroju. Aby równomiernie napromieniować większe pole, stosuje się wiązki przemiatające w jednym lub dwóch kierunkach. Przemiatanie wiązki prowadzi się za pomocą pomocniczych zmiennych pól elektrycznych.

d. Zastosowanie promieniowania jonizującego w procesach chemicznych

Promieniowanie jonizujące może bądź inicjować procesy chemiczne biegnące dalej samoistnie, bądź stanowić siłę napędową procesu w czasie jego trwania. Technologiczne możliwości promieniowania jonizującego upatruje się także w skutkach napromieniowania katalizatorów przed ich zastosowaniem.

Zastosowanie metod radiacyjnych w procesach chemicznych stwarza wiele nie spotykanych w konwencjonalnej technologii problemów związanych przede wszystkim z bezpieczeństwem pracy. Zjawiskiem specyficznym, z którym należy się liczyć, jest odmienny przebieg procesów korozyjnych pod wpływem promieniowania jonizującego. Zawęża to znacznie możliwości doboru odpowiednich materiałów konstrukcyjnych.

W zależności od skuteczności działania promieniowania jonizującego różniamy procesy o małej wydajności radiacyjnej o wartościach $G < 10$ oraz procesy o dużej wydajności radiacyjnej, w których wartość G przekracza 10^3 . W pierwszym przypadku koszt napromieniowania jest wysoki i procesy tego rodzaju są stosowane do otrzymywania produktów drogich lub takich, których masa cząsteczkowa jest duża, jak np. polimerów. W drugim przypadku są to zazwyczaj procesy łańcuchowe.

Literatura dotycząca przemysłowych procesów radiacyjnych stosowanych w technologii chemicznej w skali przemysłowej jest nader skąpa. Nieco więcej informacji publikuje się o badaniach w instalacji pilotowej. Niżej przytoczone opisy procesów są przede wszystkim na nich oparte. Omówimy te procesy grupując je w trzy rodzaje znacznie różniące się upowszechnieniem. Są to: procesy syntezy nieorganicznej, procesy syntezy organicznej oraz procesy polimeryzacyjne. Wspomniemy również o stosowanych w praktyce procesach, w których przemiana chemiczna nie jest cechą dominującą.

Syntezy nieorganiczne. Na skutek niekorzystnych relacji ekonomicznych spowodowanych małą wartością wydajności radiacyjnej próby wielu syntez nieorganicznych a wśród nich amoniaku, hydrazyny, tlenków azotu, trójtlenku siarki nie wyszły poza etap badawczy. W tej grupie procesów duże znaczenie przypisuje się konwersji tlenku węgla do podtlenków przy zastosowaniu ciężkich fragmentów rozszczepienia jąder



Związki te odznaczają się dużą reaktywnością i mogłyby znaleźć zastosowanie w wielu procesach syntezy. Oblicza się, iż przy obserwowanej wydajności radiacyjnej równej ok. 2,5 przy rozpadzie jednego mola uranu 235 można uzyskać ok. 200 ton podtlenku węgla.

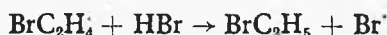
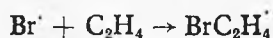
Jednym z ciekawszych przykładów zastosowania promieniowania jonizującego do uzyskania korzystnych zmian własności niektórych związków nieorganicznych jest radiacyjna modyfikacja bardzo czystych kryształów fluorku litu. Kryształy tego związku mają szerokie zastosowanie m.in. w radiometrii i spektrometrii. Jednak technologicznie niekorzystne fizyczne własności naturalnego kryształu, tzn. miękkość granicząca z plastycznością, niewłaściwa łupliwość uniemożliwiają

jego wykorzystanie w stanie naturalnym. Poddane działaniu odpowiedniej dozy promieniowania γ kryształy te uzyskują twardość i odpowiednią łupliwość, nie tracąc ze swych własności optycznych. Fioletowe zabarwienie, którego kryształ nabywa pod wpływem promieniowania, usuwa się z łatwością po parogodzinny wygrzaniu w podwyższonej temperaturze.

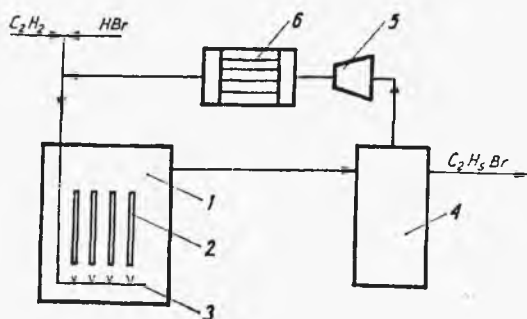
W skali przemysłowej metodą napromieniowania są prowadzone procesy barwienia szkła i kryształów.

Radiacyjne syntezy organiczne. Te procesy roszą większe nadzieje niż syntezy nieorganiczne. Wiele syntez odznaczających się dużą wydajnością radiacyjną zostało zastosowanych w praktyce. Na przykład radiacyjne sulfochlorowanie parafin w celu dalszego otrzymywania alkilosulfonowych soli sodowych prowadzi się w instalacjach o wydajności 6,5 tys. ton rocznie. Sole zawierające w łańcuchu 12–18 węgli są środkami powierzchniowo czynnymi. Ich zdolność do biodegradacji w ściekach ma duże znaczenie dla ochrony środowiska. Substratem reakcji jest mieszanina węglowodorów parafinowych, na którą działa dwutlenek siarki i chlor o czystości technicznej. Reakcję prowadzi się w sposób ciągły, w temp. 20–25°C. Odwodnioną mieszaninę węglowodorów przedmuchiują się również odwodnioną mieszaniną chloru i dwutlenku siarki. Z mieszaniny poreakcyjnej wydziela się nieprzereagowany substrat, który po oczyszczeniu zwraca się do procesu, a otrzymane alkilosulfochlorki hydrolizuje się ługiem sodowym, otrzymując alkilosulfoniany sodowe. Porównanie metody radiacyjnej ze stosowaną dotąd metodą fotochemiczną wskazuje na możliwość obniżenia kosztów wytwarzania i na znaczną oszczędność energii elektrycznej.

Wiele informacji zostało opublikowanych o radiacyjnej metodzie produkcji bromku etylu w instalacji o wydajności 400 t rocznie. Reakcja o mechanizmie rodnikowym



przebiega z wydajnością radiacyjną ok. 20 000. W metodzie radiacyjnej w odróżnieniu od metody konwencjonalnej, w której substratami są etanol i bromowodór, otrzymuje się całkowicie czysty produkt. Schemat procesu podaje rys. III.5-6.



Rys. III.5-6.
Radiacyjna synteza bromku etylu;
1 - gazowy reaktor radiacyjny,
2 - kształtki ^{60}Co , 3 - dyspergator
mieszanki substratów, 4 - zbiornik,
5 - pompa, 6 - chłodnica

Pod wieloma względami podobny do sulfochlorowania i prowadzący do uzyskania podobnych produktów jest proces sulfoutleniania parafin — składników ropy naftowej. Jednak wydajność radiacyjna tego procesu wynosząca 190–250 jest zbyt mała, aby mógł on ekonomicznie konkurować z procesami stosowanymi dotychczas.

Bardzo ważnym perspektywnie procesem przemysłowym jest niskotemperaturowe, radiacyjne krakowanie ciężkich frakcji ropy naftowej. Istotną zaletą procesu jest uzyskiwanie olefin o małej masie cząsteczkowej, takich jak etylen czy propylen. Dotychczas stosowany proces krakowania termicznego jest jednak bardzo tani i metoda radiacyjna mimo swych bezsprzecznych zalet technologicznych jeszcze nie może z nim konkurować.

Radiacyjne procesy polimeryzacji i modyfikacji polimerów. Jest to grupa procesów o największym znaczeniu przemysłowym. Proces polimeryzacji radiacyjnej polega na łączeniu się monomerów, pod wpływem promieniowania jonizującego, w cząsteczki o masie cząsteczkowej rzędu dziesiątek i setek tysięcy. Do tej grupy procesów należy również zaliczyć kopolimeryzację radiacyjną, czyli tworzenie się pod wpływem promieniowania jonizującego polimeru zawierającego różne monomery. Oba rodzaje procesów mogą przebiegać w fazie gazowej, ciekłej lub stałej.

Przez modyfikację radiacyjną polimerów rozumiemy proces, podczas którego pod wpływem promieniowania jonizującego w polimerze następuje zrywanie jednych lub tworzenie się innych wiązań chemicznych. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z procesem degradacji, częściowego rozpadu polimeru i powstawania związków o mniejszej masie cząsteczkowej. Drugi przypadek, to tworzenie się wiązań między makrocząsteczkami zwane sieciowaniem, co prowadzi do wzrostu średniej masy cząsteczkowej polimeru.

W odróżnieniu od innych metod polimeryzacji, polimeryzacja radiacyjna stwarza niezmiernie korzystne możliwości technologiczne, takie jak:

- a) polimeryzacja monomerów nie polimeryzujących w żadnych innych warunkach,
- b) możliwość prowadzenia procesu zarówno w fazie ciekłej, jak i gazowej i stałej,
- c) otrzymywanie polimerów o dużej czystości, bez żadnych technologicznych domieszek (np. katalizatorów),
- d) polimeryzacja „*in situ*” — polimeryzacja monomeru znajdującego się w trudno dostępnych miejscach np. w elementach maszyn,
- e) znaczne uproszczenie technologii przez obniżenie ciśnienia i temperatury,
- f) uproszczenie sterowania procesem i jego kontroli.

Wadami procesu są trudności pełnego wykorzystania energii promieniowania uzyskania równomiernego pola promieniowania, wtórne oddziaływanie promieniowania jonizującego zarówno z monomerami, jak i dodatkami technologicznymi — rozpuszczalnikami, substancjami zmiękczającymi, katalizatorami itp., jak również specjalne wymaganie bezpieczeństwa pracy. Na przebieg polimeryzacji radiacyjnej wpływają podobne czynniki ogólne jak w procesie polimery-

zacji chemicznej — ciśnienie, temperatura, rodzaj domieszek oraz czynniki specyficzne, tj. rodzaj promieniowania, wielkość i moc dawki.

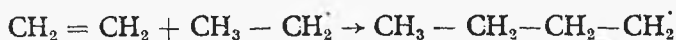
Polimeryzacja radiacyjna w fazie gazowej. Proces ten przebiega w niższej temperaturze i przy niższym ciśnieniu niż w konwencjonalnych warunkach technologicznych. Przy polimeryzacji alkanów nie występują procesy uboczne. Otrzymuje się produkt jakościowo lepszy — o większej gęstości, większym stężeniu krystalitów, o dużej czystości. Radiacyjnym procesem polimeryzacji w fazie gazowej realizowanym w dużej przemysłowej skali (27 000 ton rocznie) jest otrzymywanie polietylenu. Przemiany chemiczne przebiegają w kilku etapach. Zerwanie wiązań C—H prowadzi do powstawania rodników .



Rodniki mogą reagować z cząsteczkami



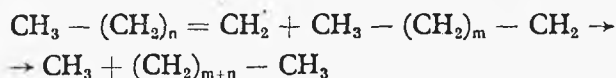
Reakcje rodnik-cząsteczka inicjują rozwinięcie łańcucha



złożonego z pewnej liczby dalszych cząsteczek etylenu. Zamknięcie łańcucha może nastąpić na skutek reagowania ze sobą dwóch rodników



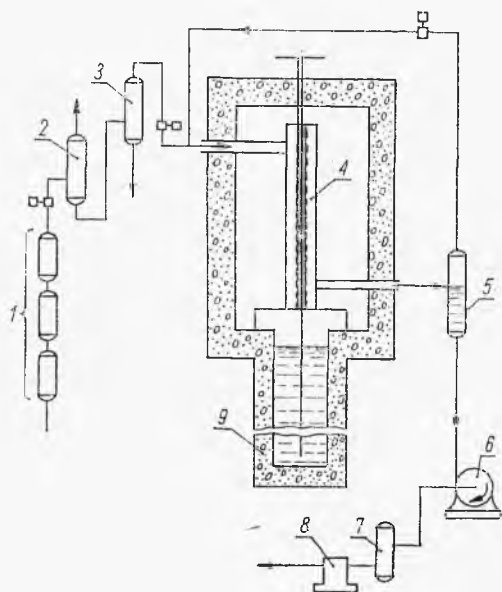
lub dwóch łańcuchów rodnikowych



W wyniku polimeryzacji mogą powstawać zarówno łańcuchy proste, jak i rozgałęzione. Jakość produktu zasadniczemu obniżają produkty uboczne powstające na skutek bieżących równoległe reakcji jonowych z udziałem wzbudzonych cząsteczek monomeru. Wydajność procesu zasadniczego zależy więc od szybkości reakcji rodnikowych, na którą można wpływać zmianami temperatury, ciśnienia oraz mocy dawki. Podwyższenie temperatury z 20 do 50°C zmniejsza o połowę wydajność składników o małej masie cząsteczkowej. Podobnie działa wzrost ciśnienia. Wzrost mocy dawki powoduje obniżenie średniej masy cząsteczkowej, gdyż nadmierne (w stosunku do optymalnego) stężenie rodników sprzyja przedwczesnemu zamykaniu łańcuchów polimeru.

Schemat instalacji przemysłowej do radiacyjnej produkcji polietylenu przedstawia rys. III.5-7.

Monomer po przejściu przez szereg absorberów, w których zostaje osuszony i oczyszczany od CO₂, tlenu i wyższych węglowodorów kieruje się do reaktora radiacyjnego. Stanowi on układ dwóch współosiowych rur, z których wewnętrzna jest pojemnikiem źródeł izotopowych, a przez zewnętrzną przepływa etylen. Reaktor jest obudowany osłoną betonową i umieszczony nad zbiornikiem wodnym, w którym podczas postoju reaktora przechowuje się źródła izotopowe. Polietylen osadzający się na ściankach reaktora spłukuje się wodą, wydzielając go w wysokociśnieniowym separatorze, następnie filtruje, suszy i rozdrabnia.



Rys. III.5-7.
 Radiacyjna polimeryzacja etylenu w fazie gazowej (wg A. Ch. Breger i inni. „Osnovy radiacionnochemicznego apparostrojenia, Moskwa, Atomizdat 1967); 1, 2, 3, — absorpcyjne oczyszczanie gazu, 4 — komora naświetlania, 5 — separacja polimeru, 6 — filtr, 7 — suszarnia, 8 — kruszarka, 9 — zbiornik do przechowywania pod wodą kształ. tek ^{60}Co

Wydajność reaktora tego typu wynosi $4 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{h}$ polimeru. Produkcja 27 tys. ton polietylenu rocznie wymaga zainstalowania 72 reaktorów, z których każdy zaopatrzone jest w źródło o aktywności $1,5 \cdot 10^{17} \text{ Bq}$ (4 MCi). Istnieją już ulepszone konstrukcje, których wydajność jest sześciokrotnie większa. Ekonomiczne rozważania wskazują, że przy zastosowaniu jako źródła promieniowania wypalonych prętów paliwowych można o 50% obniżyć koszty produkcji w stosunku do konwencjonalnej metody chemicznej.

Własności radiacyjnego polietylenu są technicznie bardziej korzystne niż polietylenu otrzymywanego w procesie chemicznym. Polietylen otrzymany przez polimeryzację radiacyjną ma większe stężenie krystalitów, większą gęstość, większą wytrzymałość mechaniczną, lepsze własności dielektryczne.

Polimeryzacja radiacyjna w fazie ciekłej. Większość monomerów w normalnych warunkach jest cieciami. Można je polimeryzować radiacyjnie bądź w stanie czystym, bądź rozpuszczając w odpowiednich rozpuszczalnikach. Oddzielenie polimeru od ciekłego monomeru lub rozpuszczalnika nie stwarza zazwyczaj trudności. Proces (podobnie jak w fazie gazowej) przebiega w trzech etapach — inicjacji, rozwinięcia łańcucha i jego zamknięcia. Czynnikiem zakłócającym proces jest tlen, który reagując z rodnikami powoduje ich dezaktywację. Na skutek egzotermiczności reakcji, przy stałej mocy dawki między stężeniem wolnych rodników a temperaturą zachodzi dodatnie sprzężenie zwrotne. Nieodprowadzanie wydzielającego się ciepła może prowadzić do gwałtownego przebiegu procesu. Można temu zapobiec regulując moc dawki.

Na kinetykę radiacyjnej polimeryzacji w rozpuszczalniku wpływają stężenia monomeru i rozpuszczalnika, stałe szybkości powstawania wolnych rodników w monomerze i rozpuszczalniku oraz stałe szybkości wzrostu i zamykania łańcucha. Gdy wydajność radiacyjna rozpuszczalnika jest znacznie większa od wydajności radiacyjnej monomeru, rozpuszczalnik przez swe rodniki zwiększa

wydajność procesu. W odwrotnym przypadku zwiększenie stężenia rozpuszczalnika (rozcieńczenie monomeru) prowadzi do zahamowania procesu.

Przebieg procesu komplikuje się, gdy polimer wypada w postaci fazy stałej i układ staje się niejednorodny. Duża liczba zmiennych i złożoność procesu są przyczyną braku ogólnej zależności kinetycznej w tego rodzaju przypadkach. Podobne trudności napotyka opis polimeryzacji emulsyjnej, gdy niejednorodność układu występuje od początku procesu. Oprócz rozpuszczalnika oraz zemulgowanego w nim związku organicznego podlegającego polimeryzacji jako dodatkowy składnik występuje jeszcze emulgator. Szybkość emulsyjnej polimeryzacji radiacyjnej zależy od mocy dawki stężenia monomeru, stężenia emulgatora, temperatury oraz czasu ekspozycji. Niezależnie od rodzaju promieniowania użytego do naświetlania polimeryzacja emulsyjna zachodzi według mechanizmu rodnikowego.

Przykładem polimeryzacji radiacyjnej czystego monomeru, tzw. procesu w bloku, jest otrzymywanie polimetakrylanu metylu. Zastąpienie chemicznego inicjatora polimeryzacji promieniowaniem jonizującym ułatwia kontrolowanie procesu i prowadzi do produktu o znacznie wyższej jakości. W obecności tlenu polimeryzacja nie zachodzi, tworzą się jedynie w dużym stężeniu nadtlenuki. W nieobecności tlenu są one zdolne do inicjowania reakcji tworzenia łańcucha nawet w niskich (pokojowych) temperaturach. Dlatego też napromieniowany monomer w obecności powietrza można dowolnie długo przechowywać. Polimeryzacja następuje dopiero wówczas, gdy środowisko zostanie odtlenione.

Proces technologiczny składa się z następujących etapów:

- a) napromieniowania monomeru w obecności powietrza,
- b) wprowadzenia niezbędnych dodatków — substancji zmiękczających, barwników itp. i przelania napromieniowanego monomeru do odpowiednich form,
- c) umieszczenia form w atmosferze beztlenowej lub odcięcie od nich dostępu powietrza.

Przykładem radiacyjnej polimeryzacji cieczy zemulgowanej jest polimeryzacja styrenu. Odpowietrzoną, pozbawioną tlenu zawiesinę emulsyjną monomeru wprowadza się do reaktora radiacyjnego ze źródłem kobaltowym. Dawkę promieniowania reguluje się szybkością przepływu zawiesiny emulsyjnej przez reaktor. Zawiesinę emulsyjną można poddać ponownej ekspozycji w zamkniętym przepływie kołowym przez jeden reaktor lub przez przepływ zawiesiny przez szeregowo połączone reaktory. Polimeryzacja w emulsji dzięki dużej szybkości procesu jest ekonomiczniejsza niż polimeryzacja w „bloku”. Proces prowadzi się w różnych aparatach, mogą to być reaktory przepływowe, reaktory z obiegiem kołowym i częściowym odbiorem produktu, kaskada reaktorów.

Polimeryzacja w fazie stałej. Powstawanie makrocząsteczek polimeru zachodzi według mechanizmu jonowego lub rodnikowego. Jeśli mechanizm rodnikowy przeważa, to obniżenie temperatury może doprowadzić do zahamowania reakcji łańcuchowych. Promieniowanie jednak wytwarza w dalszym ciągu rodniki przebywające w stanie „zamrożonym”. W odpowiedniej temperaturze nagromadzone rodniki poprzednio zamrożone powodują wzrost łańcucha polimeru już bez udziału promieniowania. Jest to tzw. efekt poradiacyjny. Szyb-

kość polimeryzacji radiacyjnej jak i poradiacyjnej rośnie ze wzrostem temperatury. W niektórych przypadkach wzrost temperatury o 50°C powoduje możliwość dziesięciokrotnego zmniejszenia dawki.

Inną własnością polimeryzacji w fazie stałej jest niezależność średniej masy cząsteczkowej polimeru od wielkości i mocy dawki. Większość monomerów stałych daje polimery amorficzne. Jest jednak wiele związków dających struktury krystaliczne o dużym stopniu uporządkowania. Efekt ten zależy od podobieństwa struktury krystalicznej monomeru i polimeru.

Przykładem procesu polimeryzacji w fazie stałej prowadzonego w skali przemysłowej jest polimeryzacja trioksanu do polioksymetyleny. Starannie oczyszczony, zgranulowany substrat naświetla się w pokojowej temperaturze wobec powietrza na taśmociągu w warstwie grubości ok. 1 cm wiązką elektronów z akceleratora o energii 3 MeV. Podczas napromieniania stopień przemiany nie przekracza 3%. Zasadniczy proces polimeryzacji przebiega w wyniku efektu poradiacyjnego, w przedmuchiwany azotem (w celu usunięcia tlenu) bębnie obrotowym, osiągając stopień przemiany ok. 75%.

Modyfikacja radiacyjna polimerów. Procesy tego rodzaju uzyskały największe zastosowanie przemysłowe. Przyczyną tego jest okoliczność, że spowodowane promieniowaniem jonizującym bardzo małe zmiany chemiczne, np. zerwanie jednego wiązania w makrocząsteczce o liczbie wiązań wynoszącej 10^4 – 10^6 może spowodować bardzo duże zmiany własności chemicznych i fizycznych: zmniejszenie masy cząsteczkowej nawet o połowę, zmiany gęstości, sprężystości, lepkości, właściwości dielektrycznych. Zmiany spowodowane promieniowaniem jonizującym mogą mieć charakter przemijający lub trwałe. Istotne znaczenie w praktyce mają zmiany o charakterze trwałym.

Oprócz szkodliwych efektów chemicznych występujących w napromienionych polimerach jak utlenianie, wzrost stopnia nienasycenia, wydzielanie się gazu — podstawowe znaczenie techniczne mają zjawiska sieciowania i degradacji. W napromienianym polimerze zachodzą one jednocześnie. Mówiąc o określonym efekcie, mamy na myśli przewagę jednego z nich. Przewaga określonego efektu zależy od struktury polimeru. Gdy występują w nim czwartorzędowe atomy węgla, znaczną przewagę ma degradacja, przy niższej rzędowości zaczyna przeważać sieciowanie. Ponieważ między strukturą polimeru a ciepłem jego tworzenia zachodzą określone zależności, można przyjąć, że degradacji ulegają polimery o ciepłe polimeryzacji mniejszym od $8 \cdot 10^4$ J/mol, a sieciowaniu — o większych wartościach ciepła polimeryzacji.

Degradacji można zapobiegać, wprowadzając do polimeru związki chemiczne o wielu niskoenergetycznych stanach wzbudzonych nie wystarczających do rozerwania wiązań C—H. Są to m.in. związki aromatyczne z pierścieniami benzenowymi — fenyłowe, naftyłowe, fenantrenowe. Energia wzbudzenia pochłonięta przez układ aromatyczny zostaje rozproszona w postaci ciepła lub światła. Na przykład, gdy w kopolimerze fenyłowo-metylenowym rozkłada się jedna grupa na dwieście, to w tych samych warunkach w kopolimerze karbonylo-metylenowym pozostaje nienaruszona jedna grupa na tysiąc rozłożonych¹⁾.

¹⁾ Przykład zaczerpnięty z pracy zbiorowej „Technika radiacyjna”, Warszawa, WNT 1971.

Znane są również efekty ochronne spowodowane mechanicznymi domieszkami niektórych związków, jak np. amin aromatycznych, siarki, selenu i innych. Mechanizm efektu ochronnego, zwanego tu zewnętrznym, polega na przejściu przez cząsteczki mechanicznej domieszki energii wzbudzonych segmentów polimeru. Prowadzi to bądź do chemicznej przemiany domieszanego związku, bądź do rozproszenia energii bez jego przemiany. Duże znaczenie ma degradacja polimerów naturalnych prowadząca do przemian biochemicznych wykorzystywanych w praktyce.

Sieciowanie radiacyjne jest procesem, który polega na wytworzeniu poprzecznego wiązania między segmentami dwóch sąsiednich łańcuchów polimerowych lub na wytworzeniu wiązania między dwoma makrorodnikami. Niezbędne do przebiegu takiego procesu makrorodniki powstają na skutek zerwania wiązań C—H, reakcji uwolnionego przez promieniowanie jonizujące wodoru z sąsiednią cząsteczką, przyłączenia wodoru do podwójnego wiązania w łańcuchu polimeru. Sieciowanie zachodzi wyłącznie w tych polimerach, w których w głównym łańcuchu przypada co najmniej jeden atom wodoru na jeden atom węgla. Reakcje sieciowania nie mają przebiegu łańcuchowego, mechanizm ich jest rodnikowy, toteż ich wydajność radiacyjna jest niewielka. Wartość G wynosi 0,5–6. Na szybkość procesu wpływa moc dawki oraz temperatura. Ten ostatni czynnik jest rzadko wykorzystywany, proces prowadzi się zazwyczaj w temperaturze pokojowej. Sieciowanie jest ułatwione w obecności tlenu tworzącego łatwo reagujące struktury nadtlenkowe.

Sieciowanie polimerów degradujących się jest możliwe w obecności monomerów dwu- i wielofunkcyjnych, bowiem grupy funkcyjne wytwarzają mostki między oddalonymi od siebie łańcuchami polimerów. Sieciowanie z reguły prowadzi do poprawy własności użytkowych polimerów. Należą do nich wytrzymałość termiczna i mechaniczna, własności dielektryczne itp. Z tego powodu ta grupa procesów została najwcześniej wdrożona do praktyki i znalazła bardzo szerokie zastosowanie, przede wszystkim do modyfikacji własności tworzyw stosowanych jako izolacja kabli i przewodów elektrycznych. W tym ostatnim przypadku sieciowaniu poddaje się zazwyczaj wyroby gotowe, naświetlając je w odpowiednich warunkach. Przy modyfikacji izolacji przewodów elektrycznych duże znaczenie ma równomierność naświetlania, którą uzyskuje się bądź przez obracanie wokół swej osi przewijanego w polu promieniowania przewodu, bądź przez zastosowanie dwóch wiązek skierowanych pod odpowiednim kątem do siebie. Gdy proces ma charakter okresowy równomierność napromieniowania uzyskuje się przez odpowiednie rozmieszczenie źródeł izotopowych. Szerokie zastosowanie uzyskał proces sieciowania mający na celu nadanie pewnym tworzywom własności termokurczliwych. Folie z tworzyw o tych własnościach służą do szczelnego opakowania przedmiotów o złożonych kształtach jako izolacyjna oprawa narzędzi itp. Sieciowanie jest istotą radiacyjnej wulkanizacji kauczuku, którego własności techniczne są znacznie lepsze niż kauczuku wulkanizowanego w sposób tradycyjny.

Szczepienie radiacyjne jest kolejnym sposobem modyfikacji własności polimerów zarówno syntetycznych, jak i naturalnych, przez utworzenie kopolimeru zwanego „kopolimerem szczepionym”, w którym odmienny monomer został

wszczepiony w postaci łańcucha bocznego. Kopolimer szczepiony powstaje tylko wówczas, gdy rodnikowa grupa inicjująca łańcucha modyfikowanego polimeru znajdzie się w jego środkowej części, a powstające dalsze rodniki będą występowały w łańcuchu bocznym. W odróżnieniu od degradacji i sieciowania jest to proces o charakterze łańcuchowym. Szczepieniu radiacyjnemu można poddawać bądź całą masę polimeru, bądź tylko jego powierzchnię, wpływając w ten sposób na jej własności np. na zwilżalność.

W skali przemysłowej modyfikuje się metodą radiacyjną własności drewna, materiałów włókienniczych, skór. Drewno odpowietrzone pod niskim ciśnieniem nasycy się odpowiednim monomerem, po czym poddaje się działaniu promieniowania jonizującego. Monomer zostaje zaszczipiony na łańcuchach celulozy i ligniny. Własności uzyskanego produktu w zasadniczy sposób różnią się od materiału wyjściowego. Wytrzymałość mechaniczna modyfikowanego drewna może wzrosnąć dziesięciokrotnie, nabiera ono własności przeciwgnilnych, nie poddaje się działaniu drobnoustrojów. Szczepieniu radiacyjnemu można poddawać nawet niskogatunkowe rodzaje drewna, uzyskując szlachetny materiał konstrukcyjny. Ze względu na duże wymiary napromieniowanych kształtek (deski, bale) proces prowadzi się w komorach ze źródłami izotopowymi odpowiednio rozmieszczonymi geometrycznie.

Podobnie przebiegający proces zastosowany do tkanin celulozowych (bawełna, len) nadaje im nowe, cenne własności użytkowe i estetyczne. Poprawę własności użytkowych i estetycznych można również uzyskać przez szczepienie radiacyjne skóry.

e. Efekty biochemiczne

Pod wpływem promieniowania jonizującego zachodzi wiele przemian chemicznych w związkach występujących w ustrojach żywych. Przemiany następują bądź bezpośrednio na skutek oddziaływania promieniowania, bądź na skutek wtórnych reakcji z produktami radiolizy wody zawsze występującej w ustrojach żywych.

Przemiany zachodzące w biologicznie ważnych związkach polegają przede wszystkim na degradacji naturalnych polimerów, rozrywaniu łańcuchów aminokwasów, ich dekarboksylacji (odszczepiania CO_2) i przemiany w aminy, a później w iminy. Promieniowanie jonizujące w określonych warunkach może spowodować dezaktywację żywego ustroju (pozbawienie możliwości rozmnażania się) lub jego śmierć. Te własności sprawiły, że promieniowanie jonizujące zastosowano w procesach sterylizacji i utrwalania żywności. Konwencjonalne metody sterylizacji — termiczne za pomocą pary wodnej, chemiczne za pomocą tlenu etylenu, stosowanie promieniowania nadfioletowego, stosowanie ultrafiltracji — stały się w wielu przypadkach mało przydatne z powodu upowszechnienia się nowych, termoplastycznych materiałów i coraz bardziej złożonych wymagań technologicznych. Szczególne znaczenie sterylizacji radiacyjnej polega na możliwości wyjaławiania zawartości opakowań z materiałów termoplastycznych, powszechnie i masowo stosowanych utensyliów lekarskich jednorazowego użytku oraz środków opatrunkowych z podobnych materiałów. Dużą zaletę sterylizacji radiacyjnej

stanowi jej niezawodność oraz ciągłość tego procesu, której w konwencjonalnych metodach nie można osiągnąć. Obecnie sterylizuje się metodą radiacyjną ponad 1000 grup przedmiotów. Na początku zeszłego dziesięciolecia w krajach technicznie zaawansowanych pracowały 54 instalacje sterylizacyjne dysponujące źródłami o łącznej aktywności $18 \cdot 10^{17}$ Bq (48 MCi).

Wydajność radiacyjna sterylizacji zależy od rodzaju i stężenia skażających drobnoustrojów, własności środowiska, w którym przebywają, oraz od wymagań stawianych odkażanym wyrobom, zależnych od ich przeznaczenia. Dawka sterylizacyjna powinna umożliwiać osiągnięcie odpowiedniej wartości współczynnika inaktywacji (współczynnik wyrażający zmniejszenie zdolności do rozmnażania się) odkażanego medium, nie zmieniając jego właściwości zdrowotnych i użytkowych.

f. Stosowanie promieniowania jonizującego dla ochrony środowiska

W skali półtechnicznej można odnotować próby usuwania tlenków azotu z gazów spalinowych za pomocą promieniowania jonizującego. Znane, dotychczasowe próby usuwania tych tlenków nie były udane. Natomiast badania wykonane w instalacji pilotowej o przepustowości spalin $1000 \text{ m}^3/\text{h}$ zaopatrzonej w akcelerator elektronowy o natężeniu wiązki 60 mA i energii 0,75 MeV wykazały, iż z gazów spalinowych można usuwać zarówno tlenki azotu, jak i dwutlenek siarki. Mechanizm działania prawdopodobnie polega na tworzeniu się kropeł kwasu azotowego i kwasu siarkowego usuwanych następnie w elektrofiltrze.

Do uzdatniania ścieków przemysłowych z fabryk włókienniczych czy też chemicznych metody radiacyjne (jak dotąd) nie znalazły zastosowania. Istnieją poglądy, iż reakcje chemiczne zachodzące w ściekach pod wpływem promieniowania jonizującego niszcząc jedne szkodliwe związki, mogą prowadzić do powstawania innych nie mniej szkodliwych.

Obiecujące wyniki natomiast uzyskano, stosując promieniowanie jonizujące do unieszkodliwiania osadów czynnych powstających w dużych ilościach w oczyszczalniach ścieków biologicznych i pochodzących z przetwórci związków organicznych. Najbardziej racjonalne zagospodarowanie osadu czynnego polega na stosowaniu go jako nawozu organicznego w rolnictwie. Wymaga to jednak spełnienia wielu warunków — nawóz tego rodzaju nie może zakażać gleby, nie może uszkadzać i hamować rozwoju roślin, nie mogą występować w nim związki patogeniczne. Trzy lata eksploatacji pilotowej instalacji do radiacyjnego unieszkodliwiania osadu czynnego pracującej koło Monachium w RFN, zaopatrzonej w źródło kobaltowe o mocy $1,7 \cdot 10^{16}$ Bq (450 kCi), o wydajności 150 m^3 osadu dziennie wykazały, iż osad w niej uzdatniony nadaje się do wykorzystania w rolnictwie.

Promieniowanie jonizujące stwarza duże możliwości uzdatniania wielu masowych odpadów podlegających procesom gnilnym lub zawierających celulozę. Radiacyjnie sterylizowane odpadki gnilne można wykorzystać jako dodatki do pasz zwierzęcych. Odpadki stałe zawierające celulozę po zdegradowaniu jej do monomeru — glukozy mogą stanowić alternatywę dla surowców petro-

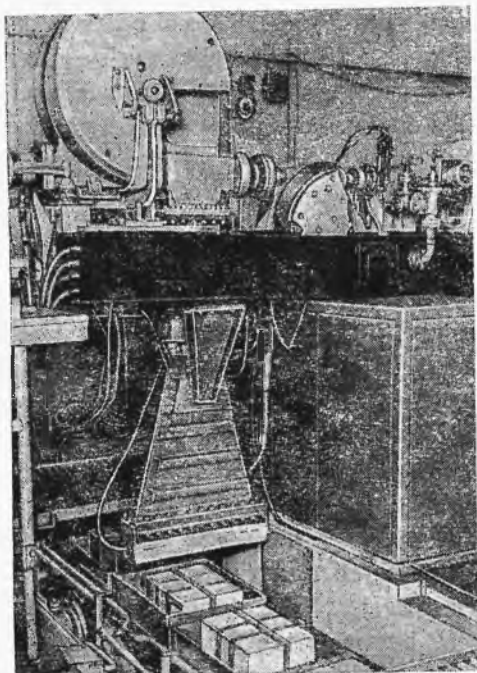
chemicznych, licznych półproduktów organicznych bądź stanowić pożywkę dla hodowli mikroorganizmów zawierających białko. Glukozę otrzymuje się przez kwaśną lub enzymatyczną hydrolizę celulozy. Wstępne napromienianie wodnej zawiesiny pulpy celulozowej powoduje znaczne zwiększenie wydajności glukozy w kolejnych procesach hydrolitycznych i również znaczne zmniejszenie kosztów uzyskania monomeru.

g. Wieloprosesowe instalacje radiacyjne

Duża zależność ekonomiki procesów radiacyjnych od stopnia wykorzystania źródeł promieniowania (zwłaszcza izotopowych) spowodowała tendencję do budowy instalacji naświetlających przystosowanych do realizacji różnych procesów. Przykładem tych tendencji może być zakład usług radiacyjnych w Takasaki w Japonii dysponujący źródłami kobaltowymi o aktywności $2,2 \cdot 10^{10}$ Bq (600 kCi). Za pomocą systemu przenośników przesuwających się w kołowej pętli o regulowanej prędkości, przez komorę naświetlań może się przesuwać w ciągu doby 12 000 standardowych pojemników zawierających materiał do naświetlania. Zakres realizowanych w tej instalacji procesów jest bardzo szeroki. Należą do nich: modyfikacja tworzyw syntetycznych, barwienie szkła i kryształów, naświetlanie koralu nasyconych monomerem, sterylizacja środków medycznych, sterylizacja pożywienia dla zwierząt. Jeszcze bardziej wszechstronny program produkcyjny można realizować w instalacji amerykańskiej zbudowanej w Baltimore, dysponującej generatorem kaskadowym typu „Dynamitron” o mocy 45 kW, generującym wiązkę elektronów o energii 2,5 MeV. Zastosowanie odpowiednio usytuowanych pól magnetycznych umożliwia m.in. równomierne napromienianie izolacji przewodów elektrycznych o średnicy zewnętrznej 26 mm oraz 30 żyłowych kabli. Dzięki oprzyrządowaniu powtarzalność dozy promieniowania jest utrzymana w zakresie 2–3%. Pionowo ukierunkowaną wiązkę można naświetlać materiały sypkie i ciekłe.

Również w Wedel koło Hamburga A. G. Telefunken prowadzi usługową placówkę zaopatrzoną m.in. w 35,5 kW „Dynamitron” oraz przemysłowy aparat rentgenowski o mocy 200 kW i natężeniu wiązki 32 mA. Dzięki dużej elastyczności oprzyrządowania można realizować w skali badawczej lub przemysłowej niemal wszystkie dotychczas znane procesy radiacyjne.

Wielofunkcyjna jest również polska instalacja przemysłowa do napromieniania, działająca w Instytucie Badań Jądrowych w Warszawie. Jest ona zaopatrzona w akcelerator liniowy, w którym wiązkę elektronów przyspiesza biegnąca w odpowiednim falowodzie — fala elektromagnetyczna. Energię wiązki elektronowej można regulować w zakresie 5–13 MeV, a jej średnia moc wynosi 9 kW. Warto nadmienić, iż urządzenie to jest blisko 1000 razy efektywniejsze od wszystkich współcześnie z nim działających w kraju źródeł izotopowych. Dzięki odpowiedniemu układowi pól magnetycznych można wyprowadzić wiązkę elektronów zarówno poziomo wzdłuż osi układu przyspieszającego, jak i pionowo pod kątem 90° do tej osi. Za pomocą zmiennego pola elektromagnetycznego wiązka elektronowa jest przemieszczana z częstotliwością regulowaną od 0,5 do 5 Hz i w płaszczyźnie współpracującego z akceleratorem przenośnika pokrywa pole



Rys. III.5-8.
Akcelerator przemysłowy w IBJ
w Warszawie

100×600 mm. W zależności od szybkości przesuwania się pojemników, regulowanej w zakresie 5–2700 cm/min, można je naświetlać dawkami 10^3 – 10^5 Gy (0,01–10 megaradów) z równomiernością $\pm 10\%$ od wartości średniej. Głowicę akceleratora przedstawia rys. III.5-8. Instalacja jest całkowicie wykorzystana, pracując na dwie zmiany. W przeważnej mierze steryлізуje się w niej utensylia lekarskie. W połączeniu z pionowo wyprowadzaną wiązką w instalacji można (w razie potrzeby) prowadzić procesy modyfikacji polimerów, naświetlanie folii, materiałów sypkich i ciekłych.

h. Informacje o literaturze uzupełniającej

Wiadomości o podstawowych problemach chemii radiacyjnej można pogłębić na podstawie następujących prac: S. Ciborowski, „Chemia radiacyjna związków nieorganicznych”, Warszawa, PWN 1962; S. Ciborowski „Chemia radiacyjna związków organicznych”, Warszawa, PWN 1966; J. Kroh, „Wolne rodniki w chemii radiacyjnej”, Warszawa, PWN 1967; „Chemia radiacyjna”, praca zbiorowa pod red. J. Kroha, Warszawa, PWN, 1970; S. Bachman, „Chemia radiacyjna”, Warszawa, PWN, 1970; A. Charlesby, „Chemia radiacyjna polimerów”, Warszawa, WNT 1962; „Fundamental processes in radiation chemistry”, red. P. Ausloos, New York, Interscience 1968;

Problemy techniki radiacyjnej i chemicznych procesów radiacyjnych omawiają m.in.: Z. P. Zagórski, „Technika radiacyjna”, Warszawa, Ośrodek Informacji o Technice Jądrowej, 1967, 2 t; „Technika radiacyjna”, praca zbiorowa koordynowana przez J. Kroha, Warszawa, WNT 1971; W. B. Osipow, R. W. Dżagaspian i in., „Radiacionnaja technika”, Moskwa, Aztomizdat 1969.

Steryлизację radiacyjną omawiają publikacje zawarte w pracy „Sterilisation by ionising radiation”, red. E. R. L. Gaughran i A. J. Gaudie, Montreal, Multiscience 1974.

Prace na omawiane tematy zawierają sprawozdania z konferencji naukowych m.in. „Large radiation sources for industrial processes”, proceedings of a symposium, Munich, 18–22 August 1969, Vienna IAEA 1969; „Radiation processing”, red. J. Silverman, A. R. van Dyken, Transaction of the First International Meeting held in Dorado Beach Puerto Rico, May 1976, Oxford, Pergamon Press 1977.

6. Procesy chemiczne realizowane za pomocą plazmy

a. Uwagi ogólne

Jedną z istotnych tendencji rozwojowych współczesnej inżynierii chemicznej jest realizacja procesów z maksymalną szybkością i minimalnym czasem kontaktu ich składników. Dlatego procesy, zachodzące w bardzo wysokich temperaturach panujących w plazmie, wzbudzają od lat duże zainteresowanie. Wspomnijmy tu metodę fiksacji azotu w łuku elektrycznym opracowaną na początku naszego stulecia przez Mościckiego, oraz Birkenlanda i Eydego.

Wiele produktów chemicznych, o mało użytecznej technicznie szybkości ich powstawania w konwencjonalnej temperaturze płomienia, można łatwo i szybko otrzymywać w wysokiej temperaturze plazmy. Wady dawniej stosowanych generatorów plazmy i reaktorów plazmowych hamowały rozwój podobnych procesów. Jednak w ciągu ostatnich 15–20 lat dokonał się bardzo duży postęp w dziedzinie techniki plazmy, który spowodował ponowny wzrost zainteresowania wysokotemperaturową techniką procesową. Stosowane obecnie reaktory plazmowe mają wielostronne zastosowanie, są wydajniejsze od współczesnych reaktorów elektrochemicznych i elektrotermicznych i, w odróżnieniu od wielu z nich, działają w sposób ciągły przy stałym zasilaniu i stałym odbiorze produktu.

b. Własności plazmy

Stan skupienia materii zależy od energii wewnętrznej układu. Przy najniższym poziomie energetycznym, cząsteczki materii tworzą sieć krystaliczną ciała stałego. Doprowadzając do takiego układu ilość energii większą od energii sieci krystalicznej, powodujemy zerwanie wiązań między jej poszczególnymi elementami i przejście materii w stan ciekły. Dalsza ilość doprowadzonej energii, przekraczająca energię oddziaływań międzycząsteczkowych w cieczy, powoduje przejście cieczy w stan gazowy. Odpowiednia ilość energii doprowadzona do gazu, spowoduje dysocjację i jonizację cząsteczek, wzbudzenie atomów, emisję kwantów promieniowania, powstanie wolnych rodników. Ogólnie biorąc, w temperaturze powyżej 5000 K nie występują substancje ciekłe i stałe. Powyżej 10 000 K nie ma struktur cząsteczkowych, a niektóre atomy są zjonizowane.

Stężenie poszczególnych rodzajów cząstek i cząsteczek, występujących

w układzie gazowym zależy od ilości doprowadzonej energii. O rzędzie wielkości energii dysocjacji i jonizacji gazów i odpowiadającej tej energii temperaturze daje wyobrażenie dane zamieszczone w tabl. 6.1.

Tabl. III.6-1. Energia dysocjacji i jonizacji niektórych gazów i odpowiadająca jej temperatura¹⁾

| Reakcja | Energia eV | Temperatura K · 10 ⁻⁵ | Reakcja | Energia eV | Temperatura K · 10 ⁻⁵ |
|---------------------|---------------|-------------------------------------|---------------------------|---------------|-------------------------------------|
| N ₂ → 2N | 9,76 | 0,756 | NO → N + O | 6,48 | 0,502 |
| N → N ⁺ | 14,54 | 1,126 | H ₂ → 2H | 4,48 | 0,347 |
| N → N ²⁺ | 29,60 | 2,292 | H → H ⁺ | 13,60 | 1,053 |
| O ₂ → 2O | 5,11 | 0,396 | H ₂ O → 2H + O | 5,13 | 0,397 |
| O → O ⁺ | 13,61 | 1,054 | Ar → Ar ⁺ | 48 | 3,716 |
| O → O ²⁺ | 35,15 | 2,721 | | | |

¹⁾ Opracowane częściowo wg W. Finkelburg, „Einführung in die Atomphysik”, Berlin, Springer Verlag 1956; F. Burghorn, R. Wienecke, *Z. physic. Chem.*, Leipzig 1960, 215, 285.

Mieszanie gazową, o szczególnie dużej wartości energii wewnętrznej, w skład której mogą wchodzić: cząsteczki gazu obojętnego, wzbudzone atomy, rodniki, jony o różnym stopniu jonizacji, elektrony i kwanty promieniowania — zwykło się nazywać plazmą. Jest ona uważana za czwarty stan skupienia materii. Jak wynika ze składu plazmy, jest ona elektrycznie obojętna, przewodząc jednocześnie prąd elektryczny.

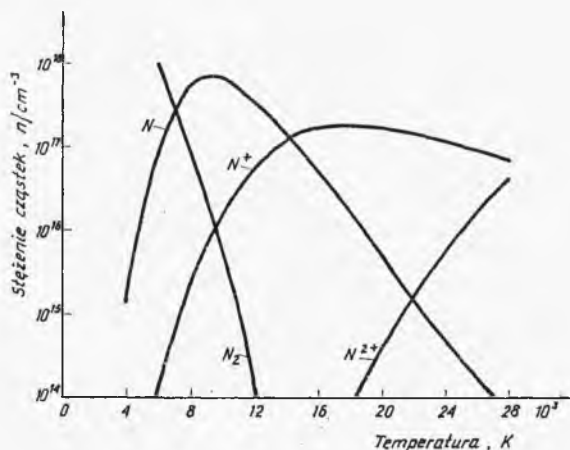
Poddając plazmę działaniu pola magnetycznego, można wpływać na cząsteczki niosące nabój elektryczny. Ich bezładny ruch porządkuje się dookoła linii pola magnetycznego. Taka plazma nosi nazwę namagnetyzowanej. W stanie plazmy są: atmosfera płomienia, atmosfera iskry elektrycznej i łuku elektrycznego, ognisko skupionej wiązki promieniowania laserowego o odpowiedniej mocy, czoło fali udarowej przy silnym wybuchu. Plazmą jest również atmosfera Ziemi na dużej wysokości, tzw. jonosfera, w której zachodzą zjawiska zorzy polarnej.

W zależności od poziomu energetycznego plazmy (mierzonego zazwyczaj w elektronowoltach na jedną cząsteczkę gazu) rozróżniamy plazmę gorącą o energii cząsteczek rzędu kilkuset elektronowoltów, a więc o temperaturze milionów K oraz plazmę zimną o energii cząsteczek rzędu kilku elektronowoltów, a więc o temperaturze kilkudziesięciu tysięcy K. W plazmie gorącej atomy mogą być całkowicie pozbawione swej otoczki elektronowej. Ich zderzenia prowadzą do złączenia się, czyli syntezy nowych jąder. W przypadku atomów pierwiastków lekkich np. wodoru i jego izotopów — deuteru i trytu — wyzwala się znaczna ilość energii, związanej z defektem masy, czyli wyzwala się energia równoważna różnicy mas między produktami a substratami tej reakcji jądrowej. Jest to proces, który zachodzi na słońcu oraz podczas wybuchu bomby wodorowej. Z tą reakcją, prowadzoną w sposób kontrolowany, nauka wiąże nadzieję przewyciężenia grożącego ludzkości kryzysu energetycznego jednoznacznego z kryzysem naszej całej cywilizacji.

Plazmę zimną można wytwarzać: przez jonizację termiczną, wykorzystując m.in. sprężanie adiabatyczne za pomocą implozji do ewakuowanej części aparatu,

zazwyczaj rury; przez zastosowanie jonizacji radiacyjnej, wykorzystując silne źródła promieniowania jonizującego; w ognisku wiązki promieniowania laserowego i za pomocą wyładowań elektrycznych. Ostatnia metoda jest najczęściej stosowana w badaniach eksperymentalnych i w produkcji. Inne są stosowane w szczególnych przypadkach.

Plazma zimna, generowana pod normalnym ciśnieniem, odznacza się dużym stężeniem nośników ładunku elektrycznego — rzędu $10^{14}/\text{cm}^3$ oraz dużą liczbą zderzeń między poszczególnymi jej składnikami. Plazmę zimną, generowaną w tych warunkach, można w przybliżeniu uważać za izotermiczną co oznacza, że energię kinetyczną poszczególnych składników plazmy a zatem i ich tem-



Rys. III.6-1.
Krzywe stężeń cząstek izotermicznej plazmy azotu w zależności od temperatury (wg F. Burghorn, R. Wienecke: *Z. physik. Chem.* Leipzig 1960, 215, 269)

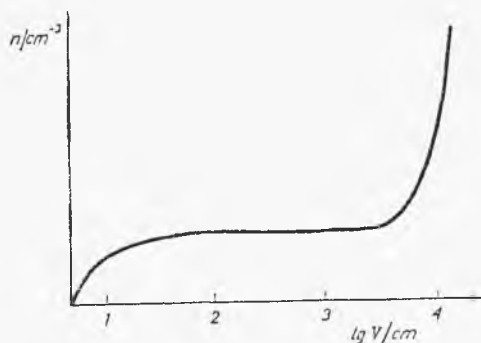
peraturę można uważać za jednakową. Reakcje chemiczne w takiej plazmie przebiegają w sposób zbliżony do konwencjonalnego, ponieważ stałe równowagi reakcji chemicznych i stałe kinetyczne oraz inne własności plazmy jak średnia prędkość cząstek, przewodzenie cieplne, przewodzenie prądu elektrycznego są zależne od temperatury. Plazmę izotermiczną uzyskuje się najczęściej za pomocą łuku elektrycznego.

Przy niższych ciśnieniach (poniżej 0,1 MPa) poszczególne cząstki plazmy mogą mieć różną energię, a więc różną temperaturę. Dotyczy to zwłaszcza wolnych elektronów, których temperatura może przekraczać o rzędy wielkości temperaturę cząsteczek obojętnych lub o małym stopniu zjonizowania.

Charakter zależności stężenia poszczególnych cząstek plazmy izotermicznej (azotu) od temperatury p. daje rys. III.6-1.

c. Metody generowania plazmy

Metody generowania plazmy zależą od jej rodzaju i celów, którym ma służyć. Pomijając metody o znaczeniu wyłącznie badawczym, omówimy pokrótce te, które bądź już obecnie są stosowane, bądź też mogą być zastosowane w przyszłości w technologii chemicznej. Należy do nich przede wszystkim metoda wyładowań elektrycznych w gazach. Charakterystykę napięciowo-prądową wyładowania elektrycznego w gazach, prowadzącego do wytworzenia plazmy,



Rys. III.6-2. Charakterystyka wyładowania elektrycznego w gazach w zakresie niskich ciśnień

można w uproszczeniu podzielić na dwa zakresy. Pierwszy z nich odnosi się do stosunkowo niskich napięć. Zwiększając stopniowo w tym zakresie różnicę potencjałów przyłożoną do pary elektrod rozdzielonych przestrzenią gazową, powodujemy początkowo przepływ prądu o niewielkim natężeniu, zgodnym z prawem Ohma (rys. III.6-2). Przepływ prądu w tych warunkach jest spowodowany obecnością w gazie pewnej liczby jonów powstałych na skutek oddziaływania promieniowania kosmicznego, nadfioletowego i tła radioaktywnego. Po przekroczeniu pewnej wartości napięcia natężenie prądu przestaje wzrastać i krzywa zależności staje się płaska. Skończona szybkość generacji jonów w naturalnych warunkach ogranicza natężenie prądu. W tym obszarze zaczyna się tzw. wyładowanie ciemne lub Townsenda (od nazwiska badacza tego zjawiska). W tych warunkach gaz nie świeci, jakkolwiek może występować słaba poświata, ponieważ elektrony jonizujące gaz mogą również powodować wzbudzenie cząstek. Decydującą rolę w tym zakresie odgrywa nie napięcie lecz, wspomniane poprzednio, zewnętrzne czynniki jonizujące. Usunięcie ich powoduje przerwanie przepływu prądu, ponieważ nie zjonizowany gaz nie przewodzi prądu. Dlatego wyładowanie w tym zakresie napięć nazywamy niesamoistnym. Przy dalszym zwiększaniu napięcia i przekroczeniu pewnej jego wartości przechodzi się do drugiego zakresu charakterystyki. Prąd zaczyna ponownie (w gwałtowny sposób) wzrastać. Wartość napięcia granicznego zwanego napięciem przebicia lub zapłonu zależy od rodzaju gazu i jego ciśnienia. Po przekroczeniu napięcia granicznego gaz zaczyna świecić. Zjawisko to w powietrzu, przy normalnym ciśnieniu, przebiega przy gradencie o wartości ~ 30 kV/cm. Ten rodzaj wyładowania jest samoistny. Cząstki przewodzące prąd powstają samoistnie, w sposób lawinowy. Cząstki naładowane nabywają w polu elektrycznym energii wystarczającej do zjonizowania cząstek obojętnych przy zderzeniu z nimi. Nowo powstałe jony po uzyskaniu odpowiedniej energii włączają się do procesu jonizacji cząstek obojętnych. Następuje wykładniczy wzrost cząstek niosących ładunek elektryczny. Po zapłonie przewodnictwo gazu znacznie wzrasta, a napięcie — które nosi nazwę napięcia jarzeniowego — wydatnie maleje. Wyładowanie samoistne, zależnie od warunków, może przybierać postać iskrowego, jarzeniowego lub łukowego.

Wyładowanie iskrowe powstaje przy dużym ciśnieniu gazu i dużym napięciu na elektrodach. W momencie przebicia, na skutek samoistnego powstawania dużej liczby cząstek niosących ładunek elektryczny, przewodnictwo gazu gwałtownie wzrasta, a napięcie na elektrodach również gwałtownie maleje. Wyłado-

wanie ma postać pęku iskier przebiegających po krętym torze między elektrodami. Temperatura toru iskrowego osiąga 10 000 K. Na skutek nagłego wzrostu ciśnienia powstaje charakterystyczny trzask. Wyładowania iskrowe powstają cyklicznie, w miarę osiągania przez elektrody napięcia przebicia. Energię wyładowania iskrowego można znacznie powiększyć przez włączenie do obwodu kondensatora. W przypadku elektrody o małym promieniu krzywizny (kolce, cienkie druty) wyładowanie iskrowe jest poprzedzane przez wyładowanie koronowe, polegające na wzbudzeniu cząsteczek przez jony o dużej energii nabytej w przyelektrodowym obszarze linii sił pola elektrycznego zagęszczonych na skutek małych promieni krzywizny.

Wyładowanie jarzeniowe powstaje przy niskich ciśnieniach rzędu 100–1000 Pa. Charakterystyczny dla niego jest swoisty rozkład jaśniejszych i ciemniejszych smug w obszarze międzyelektrodowym. W wyładowaniu jarzeniowym elektrony emituje katoda pod wpływem bombardowania jonami o dużej energii. Plazma powstająca w wyładowaniu jarzeniowym jest niezotermiczna. Temperatura elektronów jest wielokrotnie wyższa od temperatury ciężkich, naładowanych cząstek. Dla przykładu¹⁾, w plazmie wyładowania jarzeniowego wodoru, pod ciśnieniem 1,3 kPa, w rurce o średnicy 1 cm, przy gradiencie pola elektrycznego 100 V/cm, gęstości prądu 9 mA/cm² i gęstości mocy 0,9 W/cm² stężenie elektronów wynosi $3 \cdot 10^{10}$ cm⁻³, a ich temperatura 12 000 K, podczas gdy temperatura gazu jest niewiele wyższa od normalnej.

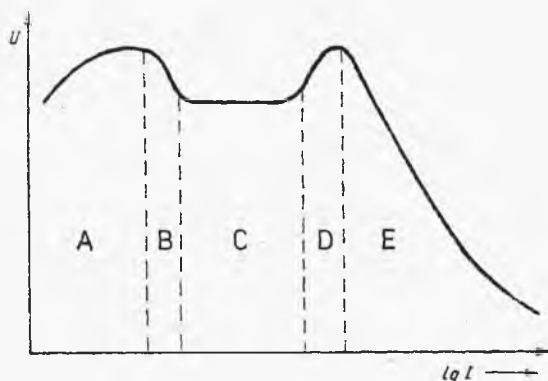
Jeżeli przy wzroście ciśnienia zmniejszyśmy opór obwodu wyładowania jarzeniowego, powodując wzrost natężenia prądu, to ilość energii wydzielanej na katodzie i jej temperatura wzrosną. Katoda może się rozżarzyć lub, jeżeli jej powierzchnia jest duża, może wystąpić rozżarzenie lokalne. Charakter emisji elektronów rozżarzonej katody zmieni się w sposób zasadniczy. Katoda zimna podczas wyładowania jarzeniowego emituje elektrony na skutek bombardowania jej przez dodatnio naładowane jony, o odpowiedniej energii. Na katodzie gorącej zachodzi natomiast termoemisja elektronów. Chłodząc intensywnie katodę, można w takich warunkach uzyskać wyładowanie jarzeniowe, pod ciśnieniem zbliżonym do normalnego.

Z chwilą rozżarzenia się katody charakter wyładowania zmienia się w sposób zasadniczy. Wyładowanie jarzeniowe przechodzi w wyładowanie łukowe. Zmiana charakteru emisji elektronów i wzrost gęstości strumienia elektronowego powoduje znaczny spadek napięcia na elektrodach. Może ono być o cały rząd wielkości mniejsze, niż podczas wyładowania jarzeniowego. Spadek napięcia na elektrodach jest oznaką przejścia wyładowania jarzeniowego w łukowe.

Jonizacja gazów w wyładowaniu łukowym zachodzi przede wszystkim na skutek zderzeń cząsteczek z elektronami, których stężenie w objętości łuku jest duże. Jednak znaczący udział w tym procesie ma również jonizacja termiczna i fotonowa. Zalety wyładowania łukowego, jak znaczna izotermiczność plazmy, duża wartość stężenia cząstek naładowanych i gęstości strumienia energetycznego, duża stabilność i łatwość generowania spowodowały, że jest to postać wyłado-

¹⁾ „The application of plasmas to chemical processing”, red. R. F. Baddour, R. S. Timins, Cambridge-Massachusetts-London, M.I.T. Press 1967 r.

wania najczęściej stosowanego w procesach przemysłowych. Charakterystykę prądową wyładowania elektrycznego w gazie podaje rys. III.6-3. Gdy pojemnik z gazem umieszcza się w polu solenoidu zasilanego prądem wysokiej częstotliwości, występuje wyładowanie bezelektrodowe. Efekt wyładowania bezelektrodowego uzyskuje się na skutek oddziaływania pola elektromagnetycznego na swobodne elektrony, które pod jego wpływem nabywają dużą energię ruchu postępowego. Zderzenie tych elektronów, a także metastabilnych atomów z cząsteczkami gazu powoduje jego jonizację. Według poprzednio cytowanego źródła, w bezelektrodowym wyładowaniu wysokiej częstotliwości w wodorze, pod ciśnieniem 1,3 kPa, uzyskuje się stężenie elektronów równe $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, gęstość prądu 10 mA/cm², gęstość mocy 1,25 W/cm².

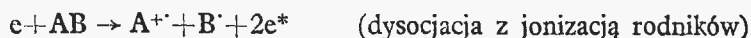
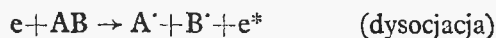
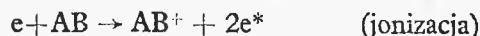


Rys. III.6-3.
Charakterystyka wyładowania elektrycznego w gazie: *A* – zakres Townsenda, *B* – zakres przejściowy, *C* – zakres wyładowania jarzeniowego, *D* – zakres przejściowy, *E* – wyładowanie łukowe

Na wykorzystaniu wyładowania łukowego i bezelektrodowego opiera się działanie reaktorów plazmowych, o których będzie jeszcze mowa. Ze względu na obiecujące perspektywy technologiczne, należy wspomnieć o stosowaniu laserów do generowania plazmy. Budowę i działanie laserów wyjaśniliśmy w kontekście procesów fotochemicznych. Przypomnijmy tylko, że ogniskując spójną i równoległą wiązkę promieniowania laserowego, można uzyskać niezwykle dużą koncentrację energii na małej powierzchni. Na przykład laser gazowy CO₂, o mocy ciągłej 50 W, po przełączeniu na działanie impulsowe z międzyimpulsowym magazynowaniem energii generuje w 150 nanosekundowym impulsie 50 kW (z częstością 400 impulsów na sekundę). Po odpowiednim zogniskowaniu takiej wiązki, można na powierzchni ok. 10⁻⁴ cm² uzyskać w impulsie gigantyczną moc ok. 500 MW i więcej. Zogniskowaniu wiązki towarzyszy zwykle ostry błysk i przenikliwy odgłos. Badania tego zjawiska wykazały, że w obrębie ogniska wytwarza się ok. 10¹³ par jonów, gaz jest prawie całkowicie zjonizowany. Zostało stwierdzone istnienie określonego progu mocy, dla wywołania tego zjawiska. Bardzo duże gradienty temperatur na granicy ogniska plazmowego, ułatwiają niezwykle szybkie zamrożenie produktów reakcji zachodzących na tym obszarze, co rokuje praktyczne wykorzystanie tej metody. Inne metody uzyskiwania plazmy stosowane w badaniach, jak np. sprężanie adiabatyczne, prawdopodobnie nie znajdą praktycznego zastosowania w technologii chemicznej w najbliższej przyszłości.

d. Elementy plazmochemii¹⁾

W uproszczeniu, reakcje w plazmie zachodzą na skutek zderzeń cząsteczek z elektronami, rodnikami, jonami i fragmentami zdysocjowanych gazów. Zderzenia cząsteczek z elektronami prowadzą do wielu elementarnych procesów np.



gwiazdką oznaczono elektrony omniejszej energii.

Badania wykazały, że im bombardowana cząsteczka jest bardziej złożona i im większą energię ma wolny elektron, tym więcej powstaje rodzajów fragmentów i tym większa jest ich liczba. Na przykład przy bombardowaniu elektronami o energii 75 eV czterochloru krzemu zidentyfikowano, za pomocą spektrometrii masowej (a więc bez uwzględnienia nie niosących naboju rodników), następujące zjonizowane fragmenty: SiCl_4^+ , SiCl_3^+ , SiCl_2^+ , SiCl^+ , Cl^+ , Si^+ , SiCl_2^- , Cl^- , SiCl_3^{2+} , SiCl_2^{2+} , SiCl^{2+} .

Związki organiczne bombardowane elektronami rozpadają się na fragmenty, które występują również w procesie pirolizy. Pod wpływem bombardowania elektronami o wysokiej energii, najmniej ulegają dezagregacji związki aromatyczne, mniej trwałe są związki hydroaromatyczne, najmniej parafiny. Różnice w trwałości uwarunkowane są różnicami energii poszczególnych wiązań i struktury odpowiednich rodników. Reakcje chemiczne, wywołane zderzeniami z różnoimiennymi jonami o dodatnich i ujemnych ładunkach, są stosunkowo mało poznane. Pod wpływem bombardowania wodoru jonami metali alkalicznych otrzymuje się wodór atomowy, a w wyniku bombardowania nimi mieszaniny wodoru i azotu powstaje amoniak. Związki organiczne bombardowane jonami metali alkalicznych ulegają rozkładowi.

Wodór atomowy i tlen atomowy zawsze występuje w wyładowaniach elektrycznych, w mniejszych lub większych ilościach. Są one bardzo reaktywne i ich wtórne reakcje na pewno odgrywają dużą rolę w procesach plazmowych. Dotyczy to zwłaszcza wodoru atomowego (ze względu na długi średni czas jego życia wynoszący według niektórych badań 0,3 s). Długi czas życia wodoru atomowego tłumaczy się trójcząsteczkowym mechanizmem jego rekombinacji, w którym trzecia cząstka jest akceptorem dużej ilości wydzielającej się przy tym energii. Wynikiem reakcji wodoru atomowego z metalami są lotne wodorki, a jego reakcja z solami i tlenkami daje metale lub ich wodorki. Reakcje z węglowodorami, zależnie od warunków, mogą mieć różny charakter, np. wymiana atomowa, uwodornienie, polimeryzacja, kraking. Reakcje z tlenem atomowym prowadzą do produktów utleniania. Podobnie dużą aktywność chemiczną wykazują inne gazy atomowe.

¹⁾ Uarty w literaturze termin „plazmochemia” zawiera sprzeczność samą w sobie, bowiem w wysokich temperaturach, do których odnosi się stan plazmy, wiązania chemiczne między atomami mogą zanikać. Stąd bardziej dokładny byłby, stosowany w tym podręczniku, termin opisowy – „reakcje chemiczne realizowane za pomocą plazmy”.

W reakcjach chemicznych, zachodzących w wyładowaniach elektrycznych, duże znaczenie mają wolne rodniki. Oznaczają się one dużą aktywnością chemiczną i wywołują wiele reakcji łańcuchowych. Rozwikłanie mechanizmu reakcji zachodzących w plazmie jest niesłychanie trudne, na skutek dużej różnorodności powstających struktur chemicznych powodujących z kolei wiele złożonych reakcji wtórnych. Opis przebiegających w plazmie reakcji chemicznych różni się od opisu reakcji, zachodzących w warunkach normalnych. Różnice są spowodowane nierównowagowym stanem plazmy, zachodzącymi w niej zjawiskami relaksacyjnymi i własnościami elementarnych aktów oddziaływania między jej składnikami — w pierwszym rzędzie ich sprężystymi i niesprężystymi zderzeniami¹⁾.

W warunkach panujących w plazmie nieizotermicznej, *czynnik Boltzmann* wyrażający energię średniego ruchu postępowego cząsteczek lub cząstek, na skutek wysokich temperatur staje się współmierny z energią aktywacji i teoria szybkości reakcji chemicznych, wyprowadzona dla normalnych warunków, przestaje być słuszna. W plazmie przestają obowiązywać prawa Arrheniusa i działania mas. Posługiwanie się konwencjonalnymi kategoriami kinetyki chemicznej nie jest już w tych warunkach dopuszczalne. Do opisu tego rodzaju procesów stają się niezbędne informacje o rozkładzie energetycznym produktów i substratów, o zmienności tego rozkładu w czasie, oraz o wartości przekrojów czynnych reakcji²⁾ w zależności od energii substratów.

Nieco lepiej są poznane problemy termodynamiki tego obszaru. W wysokiej temperaturze wzrasta znaczenie czynnika entropii w *równaniu Gibbsa-Helmoltza* $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$. Można się zatem spodziewać, że w tym obszarze będą zachodzić procesy endotermiczne, związane ze wzrostem entropii, a więc procesy dezagregacyjne, takie jak dysocjacja termiczna, odszczepienie elektronu, powstawanie wolnych rodników a zatem takie, których przebieg w normalnych temperaturach nie jest możliwy. W przypadku plazmy izotermicznej istnieją dane do obliczania własności termodynamicznych mieszanin gazowych, do temperatur rzędu kilku tysięcy K. Dla plazmy niezbyt dalekiej od stanu izotermicznego o większej liczbie rodzajów cząstek, z których nie wszystkie są znane, obliczenia mają charakter przybliżony. Stwierdzono ich przydatność dla orientacyjnych przewidywań i przybliżoną zgodność z doświadczeniem.

W reakcjach zachodzących w plazmie izotermicznej, energia aktywacji jest większa od energii średniego ruchu postępowego cząsteczek wyrażonej czynnikiem Boltzmann — kT . Można ją zatem opisywać klasycznymi kategoriami termodynamiki i kinetyki chemicznej.

Procesy plazmochemiczne w plazmie izotermicznej zachodzą zwykle dwuetapowo. Pierwszy etap polega na wprowadzeniu do plazmy substratów reakcji, wymieszaniu ich i ogrzaniu. Etap ten trwa 10^{-5} – 10^{-6} s i w jego wyniku ustala

¹⁾ Sprężystymi nazywamy zderzenia, po których sumaryczna energia kinetyczna elementów zderzenia nie ulega zmianie. Niesprężystymi nazywamy zderzenia, w których część energii kinetycznej układu przeobraża się w inny rodzaj energii, np. jonizacji, wzbudzenia, dysocjacji.

²⁾ Przekrojem czynnym reakcji nazywamy wielkość określającą prawdopodobieństwo jej realizacji w danych warunkach. Wielkością tą jest jednostka powierzchni — femtometr kwadratowy — 10^{-30} m².

się równowaga chemiczna i energetyczna. Aby utrwalić korzystny równowagowy stopień przemiany, uzyskany w wysokiej temperaturze, plazmę należy zamrozić. Jest to drugi etap procesu. Składnikami plazmy są cząstki nietrwałe w niższych temperaturach, np. rodniki. Powolne schładzanie plazmy spowodowałoby ich rekombinację. Jeżeli jednak czas schładzania jest dostatecznie krótki, to na skutek czynników kinetycznych nowa, niekorzystna równowaga nie zdąży się ustalić. Nietrwałe produkty reakcji znajdują się w temperaturze na tyle niskiej, że szybkość ich rekombinacji będzie znacznie mniejsza niż szybkość powstawania w temperaturze wysokiej. Stąd stężenie niektórych składników w zamrożonej plazmie może się okazać znacznie większe niż wynikałoby to ze stanu równowagi w danej temperaturze. Aby zamrożenie plazmy było dostatecznie skuteczne, szybkość jej schładzania powinna wynosić ok. 10^9 K/s.

Dla uzyskania tak intensywnego chłodzenia, opracowano wiele specjalnych metod, m.in. kontaktowanie plazmy z intensywnie chłodzonymi (wodą, ciekłym amoniakiem) ściankami reaktora lub stosowanie bezpośredniego wtrysku chłodzącej cieczy do plazmy. Chłodziwa wprowadzane bezpośrednio do plazmy mogą być substratami przebiegających reakcji. Przy produkcji hydrazyny wtryskuje się do plazmy ciekły amoniak, przy produkcji ozonu — ciekły tlen. Proponowane są również metody schładzania plazmy w złożu fluidalnym.

e. Procesy plazmochemiczne

W procesach plazmochemicznych mogą być brane pod uwagę następujące reakcje i układy:

a. Reakcje endotermiczne, lub w małym stopniu egzotermiczne, których produkty w wysokiej temperaturze są stabilizowane przez wzrost entropii. W normalnych warunkach są to związki metastabilne. Uzyskuje się je przez szybkie zamrożenie plazmy.

b. Reakcje, które ze względów termodynamicznych mogłyby zachodzić również i w niskich temperaturach, jednak technicznie użyteczną szybkość osiągają w temperaturze plazmy. Przykładem może tu być wytwarzanie azotku boru.

c. Układy, w których w wysokiej temperaturze powstają nietrwałe rodniki, rekombinujące się do pożądaných związków chemicznych, np. układ C—H—F.

Realizacja procesów plazmochemicznych jest szczególnie obiecująca w następujących przypadkach:

a. Gdy równowaga reakcji jest przesunięta w stronę wysokich temperatur, a szybkość jej z temperaturą wzrasta. Zachodzi wówczas możliwość prowadzenia procesu przy bardzo małych (rzędu 10^{-3} – 10^{-6} s) czasach przebywania w reaktorze. Wiąże się z tym miniaturyzacja urządzeń, obniżająca koszty inwestycyjne.

b. Gdy w warunkach oddalonych od stanu równowagi osiąga się duże wartości stopnia przemiany.

c. Gdy stosowany jest tani surowiec o niestałym, wahającym się składzie, jakim bywa np. gaz ziemny. Zmiana jego składu w granicach 25% odbija się minimalnie na składzie produktów i wydajności plazmowego procesu pirolytycznego.

d. Gdy etap produkcji w ciągu technologicznym jest znacznie trudniejszy i droższy od etapów przygotowania, oddzielania i oczyszczania, a cena produktu jest wysoka.

e. Gdy istnieją możliwości otrzymywania, w bezelektrodowych reaktorach plazmowych, materiałów o specjalnej czystości.

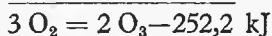
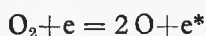
Technolodzy zwracają uwagę na zalety procesów plazmowych, do których zalicza się m.in. jednoetapowy przebieg większości reakcji, łatwość ich modelowania i optymalizowania, łatwość sterowania metodami gazo- i elektrodynamiki, co znacznie upraszcza wymagania konstrukcyjne stawiane reaktorom plazmowym.

Pod względem technologicznym procesy plazmochemiczne należy podzielić na dwie grupy:

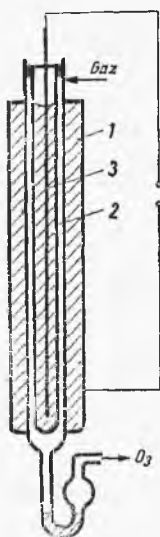
a) procesy przebiegające w plazmie nieizotermicznej, a więc pod stosunkowo niskimi ciśnieniami, prowadzone w reaktorach o wyładowaniu jarzeniowym lub cichym oraz w reaktorach bezelektrodowych w polu mikrofal radiowych;

b) procesy przebiegające w plazmie izotermicznej, prowadzone w reaktorach o wyładowaniu łukowym albo w reaktorach indukcyjnych w zmiennych polach wysokiej częstotliwości.

Przytoczmy przykłady pierwszej grupy procesów. Ozon, gaz o specyficznym zapachu i bardzo silnych własnościach utleniających, służy (w stężeniach ułamek ppm) do dezodoryzacji i dezynfekcji powietrza, do uzdatniania ścieków i odkażania wody pitnej. Stosuje się go również w syntezie niektórych związków organicznych (wanilina, kamfora). W procesie plazmochemicznym ozon powstaje prawdopodobnie na skutek reakcji tlenu cząsteczkowego z tlenem atomowym, w cichym wyładowaniu elektrycznym



Symbolem * oznaczono elektron o mniejszej energii. Tlen atomowy powstaje w środowisku reakcji na skutek zderzeń z elektronami, których temperatura obliczona z wartości energii może sięgać dziesiątków tysięcy K. Reakcja jest endotermiczna i w zwykłych warunkach sprzyja jej wysoka temperatura. W 1600 K równowagowe stężenie ozonu w powietrzu wynosi 0,1%. Jednak w temperaturze pokojowej, w polu cichego wyładowania elektrycznego, można otrzymać w reagującym powietrzu 10% stężenia ozonu, co odpowiada temperaturze 4800 K w warunkach równowagi termodynamicznej. Schemat reaktora do wytwarzania ozonu przedstawia rys. III.6-4. Wyładowanie ciche przebiega między powierzchniami, stanowiącymi kondensator o specjalnej konstrukcji. Okładki kondensatora, między którymi znajduje się szczelina 2 o szerokości 1–2 mm, tworzą ściany dwóch współosiowych naczyń 1 i 3. Przez naczynia przepływa woda lub roztwór elektrolitu. Przewody 4 i 5 doprowadzają do cieczy, a przez nią do ścianek naczynia, prąd zmienny lub stały o napięciu 10 kV. Przez przewód 6 i szczelinę 2 przepływa reagujący gaz. Ozon wypływa przez zamknięcie hydrauliczne 7. Urządzenie przemysłowe składa się z większej liczby podobnych modułów i jest wyposażone w dodatkowe urządzenie do osuszania i odpylania powietrza. Pył i wiłgoc mogą sprzyjać powstawaniu wyładowań iskrowych powodujących zna-



Rys. III.6-4.
Reaktor do wytwarzania ozonu; 1, 3 – współosiowe naczynia cylindryczne, 2 – szczelina

czny wzrost zużycia prądu. Wydajność reaktora zależy od jakości doprowadzanego gazu, własności konstrukcyjnych elektrod oraz od rodzaju i charakterystyki prądu. Zużycie energii wynosi 18–20 kWh na 1 kg ozonu w 1-proc. mieszaninie z powietrzem. Przy stosowaniu czystego tlenu, zużycie energii jest około trzech razy mniejsze.

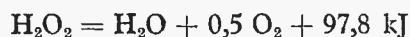
Nadtlenek wodoru ma duże znaczenie jako składnik paliwa raketowego oraz jako środek utleniający w wielu syntezach. Jedną z intensywnie rozwijanych metod otrzymywania H_2O_2 polegała na zastosowaniu cichego wyładowania elektrycznego. Przyjmuje się, że reakcja, w wyniku której powstaje nadtlenek wodoru, może przebiegać na skutek rekombinacji rodników $OH\cdot$ w zderzeniach potrójnych według schematu



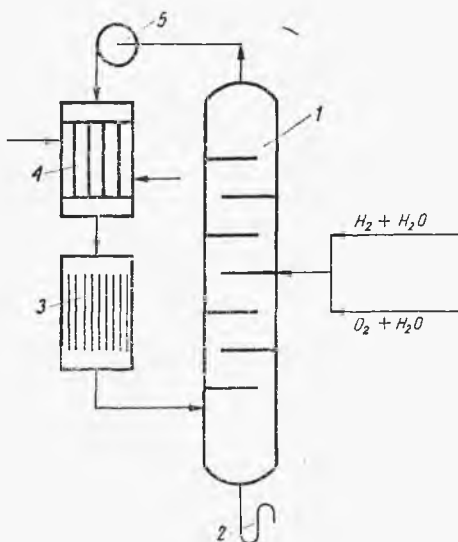
lub na skutek reakcji wodoru atomowego z tlenem



Rozkład stężonego nadtlenku wodoru przebiega według schematu



Schemat instalacji do otrzymywania H_2O_2 podaje rys. III.6-5. Mieszaninę wodoru, tlenu i pary wodnej za pomocą dmuchawy 7 przesyła się z punktów zasilania 1 i 2, przez kolumnę 3 i wymiennik ciepła 6 do komory jonizacyjnej 5, w której zachodzi ciche wyładowanie elektryczne w temperaturze ok. 430 K. Mieszaninę par wody i nadtlenku wodoru kieruje się z komory jonizacyjnej do kolumny rektyfikacyjnej 3, z której mniej lotny nadtlenek wodoru w postaci 10-proc. roztworu odbiera się przez spust 4. Komora jonizacyjna składa się z szeregu równolegle ustawionych płytek kwarcowych, o powierzchni ok. 5 cm^2 i grubości 5 mm, trawionych kwasem fluorowodorowym z jednej strony i metalizowanych glinem z drugiej. Odległość między płytkami wynosi ok. 5 mm.



Rys. III.6-5.
Schemat instalacji do produkcji nadtlenku wodoru; 1 – kolumna rektyfikacyjna, 2 – spust, 3 – komora jonizacyjna, 4 – wymiennik ciepła, 5 – dmuchawa

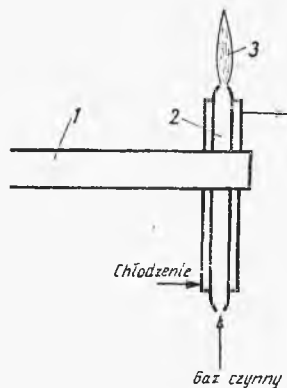
Do płytek doprowadza się prąd zmienny o częstotliwości 9500 s^{-1} i napięciu 12 kV . Zużycie energii w instalacji pilotowej wynosiło ok. 60 kWh na 1 kg 100-proc. H_2O_2 .

Wszystkie syntezy cyjanowodoru z węglowodorów i azotu albo z węgla, wodoru i azotu są wysoce endotermiczne i dla uzyskania technicznie użytecznych stężeń produktu wymagane są temperatury rzędu 3000 K . Na przykład w reakcji



w temp. 1300 K ulega przereagowaniu jedynie ok. 10% substratów. W reaktorze z wyładowaniem jarzeniowym, w którym temperatura gazów nie przekracza $400\text{--}500\text{ K}$ przereagowuje ok. 70% substratów.

Trzeba tu jeszcze wspomnieć o procesie tzw. woltolizacji olejów. Przez poddanie tłuszczów różnego pochodzenia działaniu wyładowania jarzeniowego uzyskuje się oleje smarowe, wykazujące wiele korzystnych cech technologicznych. Proces realizuje się w leżących zbiornikach cylindrycznych, o pojemności $20\text{--}30\text{ m}^3$, w których na osi poziomej obraca się kondensator częściowo zanurzony w cieczy. Do okładek kondensatora doprowadza się prąd zmienny, o częstotliwości 500 s^{-1} , przy napięciu 4500 V . Wobec rozwoju współczesnej petrochemii proces

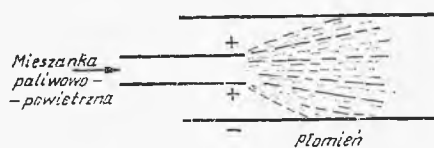


Rys. III.6-6.
Reaktor plazmowy do generowania plazmy nieizotermicznej pod normalnym ciśnieniem; 1 – falowód, 2 – komora operacyjna, 3 – plazma

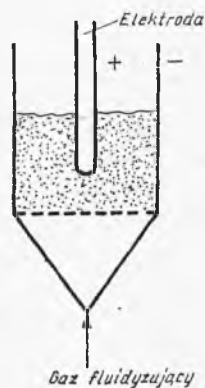
ten traci na znaczeniu. Jednak inne procesy polimeryzacyjne, w podobny sposób wykorzystujące wyładowania jarzeniowe, są nadal stosowane.

Jakkolwiek reaktor generujący w polu mikrofal radiowych plazmę niezotermiczną, pod ciśnieniem zbliżonym do normalnego, nie został jeszcze zastosowany w skali przemysłowej, to jednak wyniki badań wskazują na jego duże potencjalne możliwości. Źródłem energii wyładowania w reaktorze jest zmienne pole elektryczne o częstotliwości do 10 000 MHz (rys. III.6-6), przekazywane od magnetotronu odpowiednim falowodem 1 do komory reakcyjnej 2, przez którą przepływa plazmotwórczy gaz 3, uchodzący przez odpowiednią dyszę w postaci pochodni plazmowej 4. W polu elektrycznym ultrawysokiej częstotliwości elektrony uzyskują przyspieszenie. Przekazują one swą energię w sprężystych i niesprężystych zderzeniach cząsteczkom gazu, w wyniku czego następuje ich wzbudzenie, jonizacja i dysocjacja. Stwierdzono, że temperatura gazu plazmy sięga powyżej 2000 K, a temperatura elektronów powyżej 20 000 K. Stężenie cząstek niosących ładunek jest rzędu 10^{15} cm^{-3} .

Tego rodzaju wskaźniki przemawiają za zastosowaniem reaktora plazmowego o ultrawysokiej częstotliwości m.in. do prowadzenia reakcji wymagających dużej energii aktywacji, eliminując konieczność stosowania w takich przypadkach katalizatorów. Istotną zaletą procesów plazmochemicznych drugiej grupy przebiegających w plazmie izotermicznej, w porównaniu z opisanymi poprzednio, polega na możliwości stosowania większych ciśnień. Pociąga to za sobą zmniejszenie objętości reaktorów i kosztów ich budowy.



Rys. III.6-7. Reaktor o rozproszonym wyładowaniu elektrycznym



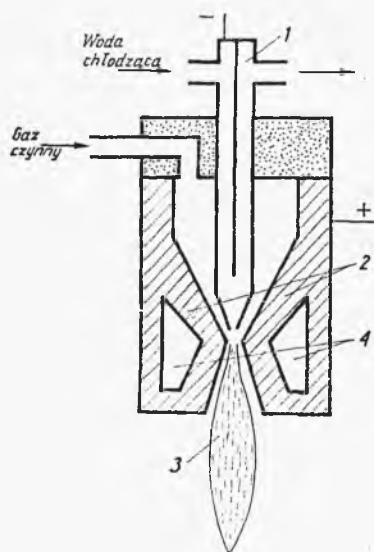
Rys. III.6-8. Fluidalny reaktor plazmowy

Wyładowania elektryczne w reaktorach o plazmie izotermicznej mogą zachodzić bądź między elektrodami, bądź bezelektrodowo. W reaktorach elektrodowych może być stosowany prąd stały lub zmienny. Najprostszy reaktor elektrodowy, w którym można osiągnąć temperaturę 3000–5000 K, przedstawia rys. III.6-7. W reaktorze tym intensywność płomienia zostaje zwiększona za pomocą rozproszonego wyładowania elektrycznego między obudową a przewodem doprowadzającym paliwo. Temperatura nie powinna przekraczać 5000 K. Powyżej tej temperatury wyładowanie rozproszone przechodzi w wyładowanie łukowe.

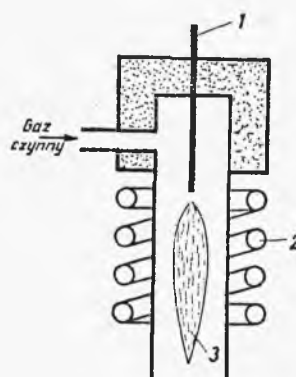
Rysunek III.6-8 przedstawia reaktor ze złożem fluidalnym z koksu lub grafitu, w którym jest zanurzona elektroda. Drugą elektrodę stanowi obudowa. Wyladowania elektryczne zachodzą między cząstkami złoża fluidalnego. Osiąga się w nim temp. 3000–5000 K. Temperaturę powyżej 5000 K uzyskuje się w piecach łukowych. Efektywność pieców jest jednak ograniczona na skutek konwekcyjnego i radiacyjnego przenoszenia ciepła. Znacznie sprawniejsze są reaktory zamknięte z przepływem plazmy. Również i w nich wyladowania elektryczne mogą zachodzić między elektrodami lub bezelektrodowo.

Zasadę działania elektrodowego generatora plazmy ilustruje rys. III.6-9. Do łuku elektrycznego, zapalonego między ochładzaną wodą katodą z wolframu, molibdenu, lub grafitu a anodą, która stanowi metalową, również chłodzoną dyszę, wprowadza się gaz plazmotwórczy. Mogą nim być substraty przewodzonej reakcji. Aby w reaktorze uzyskać większą gęstość mocy i wyższą temperaturę, należy łuk elektryczny ustabilizować, nie dopuszczając do jego rozszerzania się, i w miarę możliwości zmniejszyć jego objętość (w literaturze angielskiej nosi to nazwę „pinch-effect”). Stabilizację łuku można uzyskać: a) przez intensywne chłodzenie ścianek i elektrod reaktora; b) przez wprowadzenie do reaktora gazu plazmotwórczego tangencjalnie; na skutek wirowego ruchu gazu, w środkowej części strumienia, gdzie przebiega wyladowanie, uzyskuje się podciśnienie, które utrzymuje w tym obszarze łuk; c) przez magnetyzowanie plazmy, której w ten sposób można nadać pożądany kształt. Jest to najskuteczniejszy i najbardziej niezawodny sposób stabilizacji.

Niezbędny, w reaktorze z plazmą izotermiczną, etap zamrażania produktów reakcji prowadzi się bądź w samym reaktorze przez wprowadzenie nadmiaru



Rys. III.6-9. Schemat elektrodowego generatora plazmy; 1 – katoda, 2 – anoda, obudowa z dyszą, 3 – plazma, 4 – kanały do chłodzenia dyszy



Rys. III.6-10. Bezelektrodowy generator plazmy; 1 – pręt zapalający, 2 – cewka indukcyjna, 3 – plazma

gazu do plazmy, bądź w specjalnych urządzeniach, np. ze złożem fluidalnym, w którym osiąga się szybkość oziębiania dochodząca do $50 \cdot 10^6$ K/s.

Bezelektrodowy reaktor plazmowy (rys. III.6-10) w najprostszych przypadkach stanowi rurę kwarcową otwartą z jednej strony, z dopływem gazu z drugiej. Energię doprowadza się do reaktora za pomocą cewki indukcyjnej wysokiej częstotliwości, obejmującej część rury. Cewkę sporządza się zwykle z rurki, przez którą przepływa chłodząca ciecz. Zasilają ją przetworniki magnetronowe lub lampowe o częstotliwości 1–2000 MHz. Plazma „zapala” się od, wprowadzonej w tym celu do obszaru indukcji, elektrody wolframowej lub grafitowej. W odróżnieniu od reaktorów elektrodowych, przepływ gazu plazmotwórczego w reaktorach bezelektrodowych jest mały. Temperatura w środkowym obszarze wyładowania osiąga wartość powyżej 15 000 K.

Klasyfikacja procesów plazmochemicznych, przebiegających w plazmie izotermicznej pod normalnym lub wyższym ciśnieniem, nie jest dotychczas ustalona. Jednak z technologicznego punktu widzenia można je podzielić na dwie zasadnicze grupy:

a) procesy, w których produkty tworzą się na pośrednich etapach ciągu przemian chemicznych prowadzących do stanu równowagi,

b) procesy, w których równowagowe stężenie produktu jest duże w wysokich temperaturach.

W pierwszym przypadku zamrażania reakcji należy dokonać na ściśle określonym etapie i z szybkością, która umożliwi zachowanie pożądanego, pośredniego produktu ciągu reakcyjnego. W drugim przypadku istotne znaczenie ma szybkość zamrażania, która jest funkcją temperatury.

Do procesów pierwszej grupy należy m.in. otrzymywanie acetyleny i innych nienasyconych związków węglowodorowych z gazu ziemnego, otrzymywanie kwasu cyjanowodorowego i dwucyjanu, czterofluorometylenu z czterofluorometanu, fluorków azotu. Jak wynika z dostępnych danych, najbardziej zaawansowane jest otrzymywanie acetyleny. Istnieje kilka sposobów realizacji tego procesu polegających bądź na krakingu w łuku elektrycznym, bądź na krakingu w strumieniu plazmy. W odniesieniu do szeroko stosowanej metody konwencjonalnej półspalania, koszty własne acetyleny wytwarzanego w pilotowej instalacji plazmowej, o produkcji 25 ton na dobę, są o 10% wyższe, zaś koszty inwestycyjne o 30% niższe. Ważną pod względem technologicznym zaletą procesu plazmowego jest możliwość łatwego skompensowania zmian składu gazu ziemnego regulacją poboru mocy.

W skali półtechnicznej zbadano procesy otrzymywania węglowodorów nienasyconych z niskooktanowej benzyny i surowej ropy naftowej, w instalacji o mocy 4000 kW. Uzyskiwano konwersję surowca w ok. 75%, przy zużyciu energii 4–5 kWh na 1 kg związków nienasyconych. Uzyskane wyniki są porównywalne z metodą półspalania.

W drugiej grupie procesów duże zainteresowanie wzbudza otrzymywanie tlenków azotu. Dotychczas nie uzyskano jeszcze wyników lepszych od tych, które otrzymuje się w powszechnie stosowanej metodzie spalania amoniaku. Jednak poważne wady tej metody polegające na wieloetapowości procesu, bardzo dużych nakładach inwestycyjnych i zużyciu wielkich ilości surowca w postaci

gazu ziemnego, koksowniczego czy też ciężkich pozostałości ropy naftowej — w porównaniu z jednoetapowym przebiegiem procesu plazmowego, prostotą aparatury i możliwością stosowania powietrza jako jedyne go substratu — spowodowały, że prace nad zmniejszeniem kosztów technologii plazmowej i ucywieniem tej metody równorzędną z metodą amoniakalną są intensywnie kontynuowane. Zgodnie ze wspomnianym poprzednio dwuetapowym przebiegiem równowagowych procesów plazmochemicznych, w reaktorze do wytwarzania NO zachodzi w pierwszym etapie reakcja



Czas osiągnięcia stężenia w przybliżeniu równowagowego wynosi ok. 10^{-3} s, w zakresie temperatur 3000–3500 K. Ze wzrostem ciśnienia czas osiągnięcia równowagi maleje. Drugim etapem, decydującym o skuteczności procesu, jest zamrożenie produktów reakcji. Stężenie NO, liczone w procentach stężenia równowagowego, w temp. 4000 K wynosi 82% dla szybkości schładzania 10^8 K/s i tylko 58% dla schładzania z szybkością 10^7 K/s. Zamrażanie reakcji polega na wprowadzaniu gorących (do 4000 K) gazów do rurkowego, miedzianego wymiennika ciepła chłodzonego wodą, w którym szybkość schładzania osiąga ok. 10^6 K/s. Inna metoda zamrażania polega na wtryskiwaniu do plazmy wody. Przy ciśnieniu plazmy 1 MPa i stosunku strumieni wody i gazu 1:1 szybkość schładzania osiąga 10^8 K/s. Za najbardziej korzystny energetycznie sposób oziębiania plazmy do temperatury ok. 1800 K uważa się wtryskiwanie przereagowanych gazów, uprzednio schłodzonych do 400 K. Uzyskuje się tą drogą szybkość schładzania rzędu 10^8 K/s. Podobną szybkość schładzania można również osiągnąć we fluidyzacyjnym wymienniku ciepła.

Teoretyczne rozważania prowadzą do wniosku, że niezbędna szybkość schładzania plazmy jest proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z jej ciśnienia. Z niektórych badań wynika, że proces korzystnie prowadzi się pod ciśnieniem zwiększonym do 1–2 MPa.

Przy równych objętościach tlenu i azotu w reagującej mieszance można, po odpowiednim schłodzeniu, w temp. 3000–3200 K otrzymać gazy o zawartości do 10% NO, co przy dostatecznie skutecznej rekuperacji ciepła czyni proces ekonomicznie współmiernym z procesem amoniakalnym.

Wśród innych procesów tej grupy, o znaczeniu praktycznym, należy wymienić rozkład apatytów w plazmie, któremu towarzyszy prawie całkowite (do 99%) odfluorowanie surowca. Pozostały w fazie stałej fosfor staje się rozpuszczalny częściowo w kwasie cytrynowym, częściowo w słabym kwasie solnym.

Wśród innych wdrożonych procesów plazmowych trzeba wspomnieć o otrzymywaniu krzemu o szczególnej czystości z rozkładu SiCl_4 oraz otrzymywanie proszków metalicznych o dyspersyjności rzędu dziesiątek nanometrów.

f. Informacje o literaturze uzupełniającej

Ogólne wiadomości o plazmie, reaktorach plazmowych i niektórych problemach plazmochemicznych zawiera praca przeglądowa S. Minca i A. Szymańskiego „Chemia plazmy”, PAN Problemy Współczesnej Techniki, T. 4, Warszawa,

PWN 1967 oraz „Chemia plazmy niskotemperaturowej”, praca zbiorowa, Warszawa, WNT, 1983.

Syntetyczny przegląd wiadomości o palnikach i reaktorach plazmowych podają: H. Winterhager, „Plasmabrenner Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie”, wyd. 4, T. 2, s. 398, Weinheim, Verlag Chemie 1972; oraz U. Landt „Reaktoren für Plasmachemie”, T. 2, s. 537, Weinheim, Verlag Chemie 1972. Ogólne problemy plazmochemii omawia F. K. McTaggart w pracy „Plasma chemistry in electrical discharges”, Amsterdam, Elsevier 1967.

Informacje o poznanych procesach plazmochemicznych zawiera zbiór prac „The application of plasmas to chemical processing”, red. R. F. Baddour i R. S. Timmins, Cambridge — Massachusetts — London, M.I.T. Press 1967, oraz artykuł przeglądowy — U. Landt, „Entwicklungen auf dem Gebiet der anorganischen Plasmachemie”, *Chem. Ing. Techn.* 1970, 42, 617. Omówienie niektórych problemów z zakresu termodynamiki i kinetyki reakcji przebiegających w plazmie zawiera zbiór artykułów „Kinetyka i termodynamika chemicznych reakcji w niskotemperaturowej plazmie”, red. L. S. Polak, Moskwa, Nauka 1965.

7. Procesy biochemiczne

a. Uwagi ogólne

Procesy biochemiczne, o których możemy tu poinformować jedynie w dużym skrócie, stanowią nowy, niesłychanie dynamicznie rozwijający się dział inżynierii procesowej poświęcony problemom celowego przetwarzania materii z udziałem mikroorganizmów lub ich wydzielonych elementów. Procesy biochemiczne stosowano już w zamierzchłej przeszłości. Jedne z pierwszych procesów prowadzonych (oczywiście nieświadomie) za pomocą drobnoustrojów, to kruszenie mięsa, wyrób napojów oszałamiających, fermentacja ciasta do wyrobu chleba, przetwórstwo mleka.

W okresie przedwojennym technologia wyrobów wytwarzanych za pomocą drobnoustrojów w przeważającej mierze pokrywała się z pojęciem fermentacji. Dotyczyło to technologii niewielkiej ilości produktów — głównie napojów alkoholowych, napojów i wyrobów mlecznych, pieczywa, wyrobu drożdży, octu. Inną dziedzinę, nie związaną z fermentacją, stanowiła produkcja w skali wielolaboratoryjnej surowic i szczepionek.

Na skutek rosnącej produkcji coraz większą rolę zaczęły odgrywać problemy powiększania skali wymagające współdziałania inżynierii procesowej. Jako moment przełomowy w rozwoju inżynierii biochemicznej uważa się opanowanie w skali wielkoprzemysłowej produkcji penicyliny. Szybko rozszerzający się zakres wiedzy o żywej komórce, jej budowie, metabolizmie, funkcjach życiowych i regulatorach tych funkcji, niezwykle szybki rozwój inżynierii genetycznej umożliwiające w wielu przypadkach programowanie funkcji komórki, stworzyły całkowicie nowe możliwości wykorzystania drobnoustrojów do biosyntezy innych produktów — kwasów organicznych — w tym wielu aminokwasów, antybiotyków, witamin, steroidów. Pozytywne wyniki prac nad biosyntezą białka z niektórych

węglowodorów, transformacja celulozy w skrobię rokują nadzieję wydatnego złagodzenia podstawowego problemu ludzkości — kryzysu żywnościowego.

Ostatnie dwadzieścia lat przyniosły zastosowanie drobnoustrojów do wydzielenia z rud wielu cennych minerałów w dużej skali przemysłowej, przetwarzanie odpadów organicznych na paliwo gazowe i ciekłe.

Definicja procesów biochemicznych i ich podział nie są dotychczas ściśle sprecyzowane. Według niektórych specjalistów procesy biochemiczne są oparte na syntezie inżynierii chemicznej (w szerszym pojęciu — procesowej), biochemii i mikrobiologii i obejmują następującą problematykę:

a) przenoszenie masy, pędu i energii w układach mikrobiologicznych stanowiących zazwyczaj roztwory makrocząsteczkowe, koloidalne o własnościach cieczy nieniutonowskich;

b) katalizę enzymatyczną oraz katalizę enzymów unieruchomionych;

c) wpływ czynników zewnętrznych na produkcję biologiczną, dotyczy to przede wszystkim przetwórstwa i przechowywania płodów rolnych;

d) zabezpieczenie zdrowia i jego kontrolę, ochronę środowiska człowieka. Te zagadnienia stanowią domenę inżynierii medycznej oraz inżynierii ochrony środowiska.

Elementami procesów biochemicznych jest wiele procesów podstawowych stanowiących przedmiot inżynierii procesowej. Są to — mieszanie, przepływ dwu- i trójfazowy połączony z absorpcją (napowietrzanie), sedymentacja naturalna i wspomagana mechanicznie, ekstrakcja, filtracja i wiele innych.

Swoistość procesów biochemicznych powoduje, że warunki w których one zachodzą są ściśle określone. Temperatura tych procesów w zasadzie nie przekracza 100°C, ciśnienie jest zbliżone do normalnego, pH odpowiada wartościom zbliżonym do neutralnego. Reaktory biosyntetyczne działają w bardzo wąskim przedziale temperatur, można je zazwyczaj uważać za izotermiczne.

Do specyficznych operacji występujących w procesach biochemicznych należy zaliczyć sterylizację gazów, cieczy i ciał stałych, dysrupcję mikroorganizmów polegającą na mechanicznym niszczeniu błony komórkowej dla udostępnienia wnętrza komórkowego drobnoustrojów, procesy fizyczne i chemiczne powodujące rozpuszczanie się błony komórkowej, szczególnie przypadki adsorpcji polegające na wydzieleniu i osadzeniu enzymów na odpowiednich nośnikach. Niewielka zazwyczaj trwałość produktów uzyskiwanych w tych procesach wymaga stosowania niekonwencjonalnych sposobów rozdzielania.

W 1959 r. skatalogowano 1310 rodzajów reakcji chemicznych prowadzonych za pomocą drobnoustrojów. Od tego czasu liczba ta wzrosła niepomiarowo. Do najczęściej spotykanych reakcji można zaliczyć reakcje utleniania i redukcji, hydrolizy, dehydratacji, kondensacji, dekarboksylacji, metylowania, wprowadzania i odszczepiania grup aminowych, wprowadzania i odszczepiania grup iminowych i wiele innych.

Mikroorganizmy, stosowane w procesach biochemicznych, muszą spełniać warunki o istotnym znaczeniu dla ekonomiki procesów. Stosowane kultury powinny odznaczać się dostępnością, szybkim wzrostem na stosowanych pożywkach, stałością własności biologicznych (nie ulegać degeneracji), dużą aktywnością biologiczną wyrażającą się szybkim, prostym i wydajnym przebiegiem pożądanej

reakcji przy minimalnym zużyciu energii i łatwym wydzielaniu produktów biosyntezy. W skali laboratoryjnej utrzymanie czystości podobnych kultur nie sprawia wielkich trudności, natomiast w skali wielkoprzemysłowej stanowi to złożony problem techniczny.

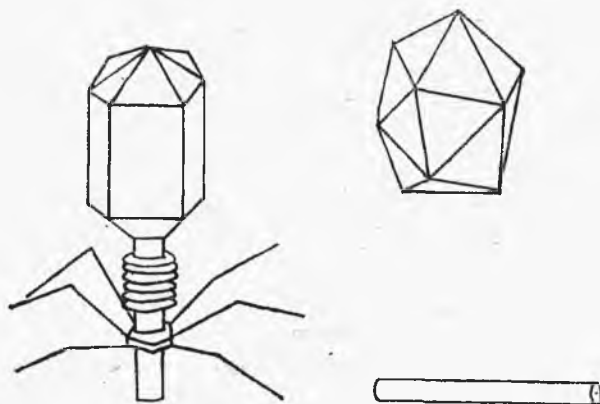
Swe specyficzne działanie mikroorganizmy zawdzięczają przede wszystkim enzymom — wewnątrzkomórkowym twórcom białkowym o ściśle wyspecjalizowanym działaniu biokatalitycznym. W bakterii *escherichia coli* wyodrębniono np. ponad 2000 rodzajów enzymów. Opracowano wiele metod stymulujących nagromadzenie się enzymów w komórce. W niektórych przypadkach uzyskano je w ilości stanowiącej ok. 5% suchej masy komórkowej. Enzymy mogą działać wewnątrz komórki, jak i poza nią. Procesom opartym na poza komórkowym działaniu unieruchomionych, osadzonych na odpowiednich nośnikach enzymów przypisuje się w bioinżynierii niezwykle duże znaczenie.

Procesy biochemiczne stanowią rozległą dziedzinę wiedzy technicznej. Wiąże się z nią nadzieje na nowe, czyste, mniej brutalnie ingerujące w środowisko człowieka metody produkcji. Ten krótki rozdział zawiera jedynie te wybrane elementy wiedzy o procesach biochemicznych, które wyróżniają je w stosunku do innych procesów, o których była mowa.

b. Podstawowe wiadomości o drobnoustrojach

Klasyfikacja drobnoustrojów nie jest dotychczas ustabilizowana. Do celów technicznych można je w uproszczeniu zaliczyć do kilku grup.

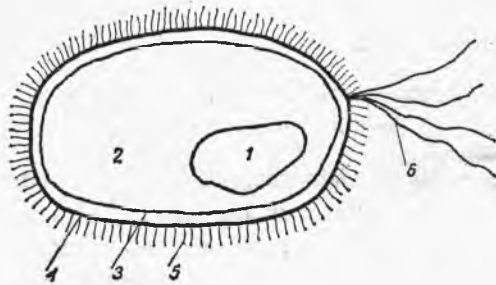
Wirusy. Jest to grupa drobnoustrojów o wielu cechach zasadniczo odmiennych od cech znanych ustrojów żywych. Niektórzy uważają je za twory przejściowe między martwą a ożywioną materią. Wymiary wirusów wynoszą 10–300 nm, są to zatem najmniejsze spośród znanych drobnoustrojów. Ich kształty w wielu przypadkach są zbliżone do regularnych wielościanów zaopatrzonych niekiedy w nitkowate wypustki (rys. III.7-1). Stanowią zazwyczaj pojedynczą cząsteczkę RNA w białkowej otoczce i nie zawierają wody. Nie mają zdolności metabolicznych ani zdolności do samoistnego rozmnażania się w obrębie własnego gatunku. Są twórcami pasożytującymi w specyficzny sposób wewnątrz



Rys. III.7-1.
Kształt niektórych wirusów

komórek roślinnych lub zwierzęcych (nazywane są wówczas fagami). Wirus, a raczej stanowiąca go cząsteczka kwasu nukleinowego, po przedostaniu się do jądra komórki przestawia jej metabolizm na wytwarzanie — zamiast właściwych elementów komórki — wirusopodobnych cząsteczek RNA, które po rozpadnięciu się komórki uwalniają się do otoczenia jako nowe pokolenie wirusów. Wirusy stanowią zagrożenie dla technicznych kultur drobnoustrojowych. Sztuczną hodowlę określonych wirusów prowadzi się w celu sprawdzania antywirusowych leków.

Bakterie. Są to twory jednokomórkowe o kształcie bądź izometrycznych ziarn, bądź wydłużonych pałeczek cylindrycznych lub spiralnych o wymiarach 0,5–20 μm . Są one zdolne do samodzielnego bytowania. Żyją w środowisku wodnym lub wilgotnym, w atmosferze tlenowej lub beztlenowej, w obrębie innego organizmu żywego lub poza nim. Jedne z nich — autotrofowe wymagają dla rozwoju jedynie składników mineralnych, drugie — heterotrofowe wymagają pożywek organicznych, mniej lub więcej specyficznych dla danego gatunku. Na skutek zróżnicowanych możliwości syntezy i rozkładu bakterie mają duże znaczenie techniczne bądź samoistne, bądź jako źródło enzymów.



Rys. III.7-2. Schemat budowy bakterii; 1 — obszar jądrowy, 2 — cytoplazma, 3 — błona cytoplazmatyczna, 4 — błona komórkowa, 5 — otoczka ze śluzu, 6 — wici

Budowę bakterii przedstawia schematycznie rys. III.7-2. Można tu wyróżnić:

a) obszar jądrowy składający się z cząsteczek DNA, zawierający i przekazujący przy podziale informacje genetyczne komórki.;

b) cytoplazmę — substancję o bardzo zróżnicowanej strukturze, na którą składają się m.in. organelle spełniające określone i wyspecjalizowane funkcje w mechanizmie metabolizmu, przetrwalniki — struktury o dużej wytrzymałości na niesprzyjające warunki fizykochemiczne środowiska, substancje zapasowe w postaci ziarn glikogenu, tłuszczu i innych;

c) błonę cytoplazmatyczną, która służy przede wszystkim do pobierania pokarmu przedostającego się do wnętrza komórki poprzez selektywną permeację oraz za pomocą zawartych w błonie cytoplazmatycznej specjalnych enzymów — permeaz;

d) błonę komórkową stanowiącą właściwą osłonę bakterii przed wpływami zewnętrznymi i nadającą jej właściwy kształt; w zależności od rodzaju bakterii błona komórkowa może być zbudowana z chityny, celulozy, hemicelulozy, pektyny, związków tłuszczowych i innych;

e) otoczkę śluzową otaczającą błonę komórkową, która jest uzupełnieniem struktur ochronnych bakterii; bakterie zlepione śluzem otoczki mogą tworzyć aglomeraty (zlepionce), wpływające na własności reologiczne ciekłego środowiska oraz własności sedymentacyjne zawiesin; składnikiem śluzu niektórych bakterii jest dekstran, rozgałęziony polimer glukozy o dużym znaczeniu technicznym i leczniczym (środek zastępczy plazmy krwi) produkowany masowo metodami biochemicznymi; napoje zakażone bakteriami wydzielającymi dużo śluzu stają się ciągliwe (wino, mleko, piwo, surowy sok w cukrowni) przez co tracą wiele ze swych wartości technologicznych;

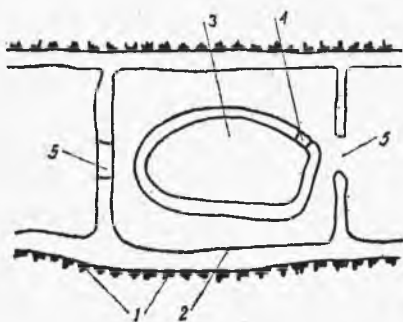
f) rzęski i wici stanowiące narządy ruchu bakterii. Są to wypustki białkowe przechodzące przez błonę komórkową o zdolności kurczenia się i wykonywania w ten sposób ruchów analogicznych do ruchu śruby, co z kolei powoduje przemieszczanie się bakterii w środowisku. Charakter ruchu bakterii zależy od rozmieszczenia rzęsek.

Bakterie rozmnażają się przez podział. Cytoplazma i materiał jądrowy rozdzielają się wówczas równomiernie między obie powstałe z podziału komórki. W sprzyjających warunkach podział bakterii następuje co 15–20 min. Znacznie rzadziej występuje wśród bakterii rozmnażanie płciowe. Podział komórki poprzedzony jest wówczas koniugacją, czyli połączeniem się dwóch osobników, które wymieniają między sobą część cytoplazmy.

Promieniowce. Są to organizmy o charakterze przejściowym między bakteriami a grzybami. Tworzą one nitkowate, rozgałęzione strzępki podobne do grzybni bez przegród wewnętrznych, złożone z krótkich prostych lub spiralnie skręconych nitek. Rozmnażają się przez tzw. fragmentację, odłączając przez wytworzenie przewężenia fragmenty nitek. Wytwarzają też formy spoczynkowe — konidia — z których w odpowiednich warunkach tworzą nić nowego organizmu. Promieniowce stanowią ponad połowę mikroorganizmów stosowanych do produkcji antybiotyków.

Drożdże. Są to organizmy jednokomórkowe, o kształtach przeważnie elioidalnych, o średnicy ok. 5 i długości do 10 μm . Ich budowa wewnętrzna jest zbliżona do budowy bakterii, z tym że w odróżnieniu od tych ostatnich drożdże mają wyraźnie wyodrębnione i odgraniczone od reszty cytoplazmy jądro. Zależnie od warunków drożdże wykazują metabolizm zarówno tlenowy, jak i bez-tlenowy. W odróżnieniu od innych grzybów w skład ich błony komórkowej wchodzi mannany i glukany. Rozmnażają się głównie przez pączkowanie (nie jest to proces identyczny z podziałem jak u bakterii), ale również przez zarodnikowanie i kopulowanie. Czas wyrastania nowej generacji komórek drożdżowych wynosi 2–4 h. Swe znaczenie przemysłowe drożdże zawdzięczają zarówno zastosowaniu do produkcji alkoholu, chleba i ciast, jak i dużej zawartości białka (do 50% suchej masy), oraz — u niektórych gatunków — tłuszczu (również około 50% suchej masy).

Pleśnie. Są to organizmy jedno- i wielokomórkowe. Rosną na wilgotnych podłożach bogatych w związki organiczne, odżywiając się jego składnikami. Strukturalnie stanowią długie nitkowate twory w postaci skupionych splecionych



Rys. III.7-3.

Schemat budowy komórki pleśni; 1 – struktury włókniste, 2 – błona komórkowa, 3 – jądro, 4 – błona jądrowa z przetoką, 5 – przetoki w przegrodach

strzępeków zwanych grzybnią. Grzybnia może być zbudowana z wielu komórek lub tworzyć jedną wielką komórkę, może być zabarwiona na różne kolory – biały, szary, czarny, brązowy, różowy, czerwony. Rys. III.7-3 jest schematycznym obrazem komórki pleśni. Zwracają uwagę przetoki w błonie jądrowej oraz w przegrodach międzykomórkowych, przez które jądro może się przemieszczać do sąsiedniej komórki. Zewnętrzna strona błony komórkowej pokrywają wzmacniające struktury włókniste. Podstawowymi składnikami błon komórkowych pleśni jest chityna i celuloza. Metabolizm pleśni ma charakter tlenowy, nie jest to jednak regułą powszechną. Pleśnie rozmnażają się zarówno w sposób bezpłciowy, jak i płciowy. Rozmnażanie bezpłciowe polega m.in. na rozpadzie grzybni na fragmenty, z których każdy „kielkuje”, tworząc nową grzybnię. W płciowym procesie rozmnażania na skutek zlania się treści komórkowej dwóch osobników powstają konidia stanowiące swego rodzaju zasobnik zarodników rozsiewających się dookoła. Jest to oczywiście schemat uproszczony. Wiele gatunków pleśni jest szkodnikami. Walkę z nimi prowadzi się za pomocą specjalnych preparatów chemicznych – fungicydów. Inne gatunki mają duże zastosowanie w produkcji kwasów organicznych, antybiotyków, enzymów.

Głony. Są to prymitywne organizmy roślinne, jedno- lub wielokomórkowe, żyjące w środowisku wodnym słonym lub niezasolonym, zdolne w obecności niezbędnych składników mineralnych do przyswajania dwutlenku węgla w procesie fotosyntezy. Produktami fotosyntezy glonów jest białko, oraz pewne ilości tłuszczów i węglowodanów. Cykle rozwojowe glonów są bardzo zróżnicowane. Najprostszy z nich bezpłciowy polega na wytworzeniu wewnątrz organizmu kilku tzw. autospor, które po pęknięciu otoczki przedostają się do otoczenia, rozpoczynając nowy cykl.

Duże zainteresowanie bioinżynierów i mikrobiologów glonami powodują następujące okoliczności:

a) ilość energii słonecznej wykorzystywanej przez glony w procesie fotosyntezy jest 5–10 razy większa niż u roślin wyższych;

b) ilość białka produkowanego w procesie fotosyntezy zachodzącej w glonach, potencjalnie zdolnego stanowić składnik pożywienia ludzi lub zwierząt, jest duża i przekracza 50% suchej masy;

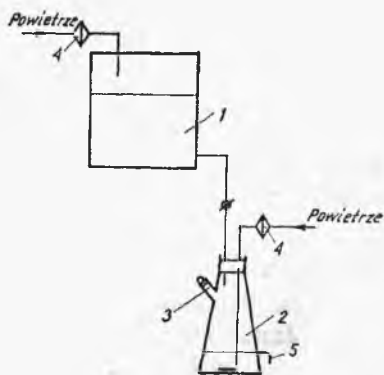
c) rozmnażanie się kultur glonowych jest dość szybkie, masa glonów w odpowiednich warunkach może się podwajać w ciągu 8 h;

d) jak stwierdzają niektórzy specjaliści, z jednego hektara lustra wody zbiornika, w którym prowadzi się hodowlę glonów można uzyskać dziennie 500 kg biomasy, co przewyższa wielokrotnie wydajność innych kultur roślinnych.

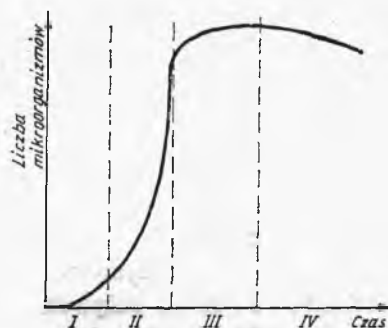
Kinetyka wzrostu drobnoustrojów. Hodowlę drobnoustrojów prowadzi się na określonych pożywkach i w określonych warunkach temperatury, ciśnienia osmotycznego, pH i potencjału oksyredukcyjnego; można ją prowadzić w sposób okresowy lub ciągły.

W procesie okresowym do określonej objętości pożywki wprowadza się odpowiednie drobnoustroje tzw. *inoculum* i prowadzi hodowlę do momentu wyczerpania pożywki lub zahamowania wzrostu na skutek nagromadzenia się inhibitujących metabolitów.

W hodowli ciągłej prowadzonej w przepływie dostarcza się pożywkę w sposób ciągły, a odbiera się (również w sposób ciągły) zawieszinę biomasy. Schemat przebiegu hodowli ciągłej przedstawia rys. III.7-4.



Rys. III.7-4. Urządzenie do ciągłej hodowli mikroorganizmów; 1 – zbiornik wyjałowionej pożywki, 2 – naczynie do hodowli, 3 – wprowadzenie inoculum i wypływ powietrza, 4 – filtry powietrza, 5 – przelew dla odbioru zawiesziny mikroorganizmów



Rys. III.7-5. Krzywa kinetyczna wzrostu kultury bakteryjnej: I – faza zastoju, II – faza wzrostu logarytmicznego, III – faza równowagi, IV – faza zamierania

Jeżeli w określonej objętości pożywki prowadzimy w sposób okresowy hodowlę mikroorganizmu rozmnażającego się wyłącznie przez podział i nie tworzącego złożonych skupisk, to licząc w czasie liczbę mikroorganizmów, otrzymamy krzywą zwaną krzywą wzrostu lub krzywą kinetyczną. Niekiedy zamiast liczenia poszczególnych mikroorganizmów można zastosować pośrednie metody pomiarów wielkości zależnych od liczby drobnoustrojów, jak np. niektórych własności optycznych pożywki, ilości odwirowanej biomasy, zawartości azotu lub kwasów nukleinowych. Należy jednak pamiętać, że metody pośrednie informują o sumie komórek żywych i martwych i na skutek tego są obciążone określonym błędem. Krzywą kinetyczną przedstawia rys. III.7-5, jak widać można w niej wyróżnić cztery fazy hodowli.

Faza pierwsza nazywana jest fazą zastoju lub fazą przygotowawczą. W tej fazie komórki bakteryjne przeniesione z jednej pożywki do drugiej dostosowują

się do nowych warunków, przebudowując swój układ enzymatyczny. Liczba komórek w tym czasie nie wzrasta a nawet może maleć. Czas trwania tej fazy zależy od jakości pożywki i wieku kultury bakteryjnej służącej jako inoculum. Im nowa pożywka jest uboższa w stosunku do macierzystej i im kultura jest starsza, tym dłuższy jest czas trwania tej fazy.

Faza druga jest nazywana logarytmiczną fazą wzrostu. Liczba podziałów rośnie w niej eksponencjalnie. Wiek osobniczy, tzn. czas między jednym podziałem i drugim jest w niej stały. Jest to główny okres wzrostu hodowli. Czas trwania fazy zależy od warunków i własności kultury. Może on wynosić 1,5–7 h i skraca się na skutek braku pokarmu oraz nagromadzenia się trujących metabolitów a także niekorzystnej zmiany warunków, np. pH. Na pożywkach ubogich szybkość wzrostu jest mniejsza, a czas trwania fazy logarytmicznej większy. Niektórzy umieszczają między fazą zastoju a fazą wzrostu logarytmicznego tzw. fazę młodości fizjologicznej. Ma to być faza bardzo krótka i na skutek tego nie zawsze dostrzegalna. Okres ten odznacza się bardzo szybkim wzrostem komórek bez ich podziału.

Trzecią fazą jest faza równowagi. Liczba żywych komórek jest w niej względnie stała, a tempo ich podziałów i zamierania jest zwolnione. Występuje duże zróżnicowanie morfologiczne poszczególnych indywidualów. Czas trwania tej fazy może wynosić wiele godzin.

Ostatnią wreszcie fazą jest faza zamierania. Podziały komórek są coraz rzadsze i wreszcie ustają. Liczba żywych komórek maleje pod koniec tego okresu w sposób logarytmiczny.

Najbardziej wydajny okres hodowli — fazę wzrostu logarytmicznego — teoretycznie można utrzymywać nieograniczenie długo, przenosząc hodowlę do kolejnych świeżych pożywek. Można też tego rodzaju operację uprościć i nadać jej cechy ciągłości, dostarczając w sposób ciągły świeżej pożywki i odbierając (również w sposób ciągły) produkty metabolizmu i nadmiar biomasy.

Niektóre zależności ilościowe. Stężenie c_0 drobnoustrojów wprowadzonych do płynnej pożywki i rozmnażających się przez podział, po n podziałach wzrośnie do

$$c = 2^n c_0 \quad (\text{III.7-1})$$

Jeżeli w jednostce czasu zachodzi μ podziałów, to

$$c = 2^{\mu t} c_0 \quad (\text{III.7-2})$$

z czego można obliczyć liczbę podziałów w jednostce czasu

$$\mu = \frac{\lg c - \lg c_0}{t \lg 2} \quad (\text{III.7-3})$$

i wiek osobniczy t^*

$$t^* = \frac{t \lg 2}{\lg c - \lg c_0} \quad (\text{III.7-4})$$

Szybkość wzrostu masy bakteryjnej m w pożywce zawierającej czynnik ograniczający o stężeniu c_{lim} jest funkcją obu tych wielkości, co w postaci ogólnej

można zapisać jako

$$\frac{dm}{dt} = f(c_{lim}, m) \quad (\text{III.7-5})$$

Zdefiniujemy jako właściwą szybkość wzrostu r , przyrost masy na jednostkę czasu i jednostkę masy

$$r = \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} \quad (\text{III.7-6})$$

W wyniku badań doświadczalnych *Monod zaproponował wzór* na obliczenie właściwej szybkości wzrostu (podobny wzór został przy innych okolicznościach uzasadniony teoretycznie)

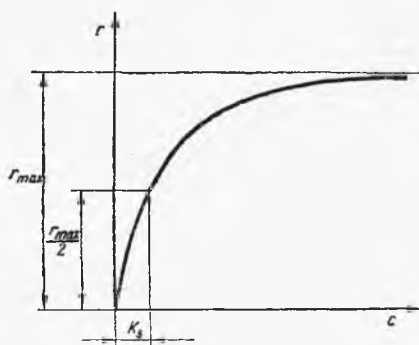
$$r = \frac{r_{max} c_{lim}}{K_s + c_{lim}} \quad (\text{III.7-7})$$

gdzie: r_{max} — największa szybkość wzrostu masy, K_s — stężenie substratu, dla którego obserwowana szybkość właściwa stanowi połowę szybkości maksymalnej.

Stąd aktualną szybkość wzrostu hodowli można wyrazić przez

$$\frac{dm}{dt} = \frac{r_{max} c_{lim}}{K_s + c_{lim}} m \quad (\text{III.7-8})$$

Krzywą doświadczeń Monoda pokazuje rys. III.7-6. Wyrażenie (III.7-8) stosuje się również w przypadku hodowli ciągłej.



Rys. III.7-6.
Schematyczna krzywa doświadczeń
Monoda

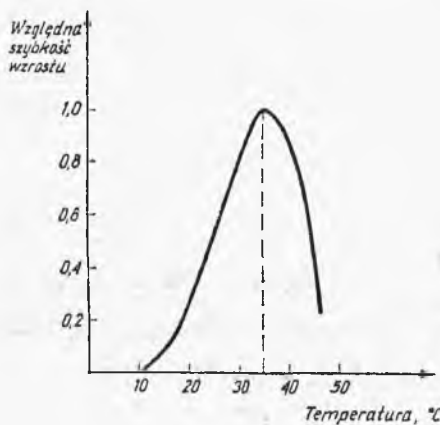
Przytoczone zależności są wyprowadzone jedynie w przybliżeniu. Zakładają one niezmienną morfologiczną hodowli, stałość rozmiarów komórek oraz stałość chemiczną. Poza tym w środowisku hodowli występują co najmniej dwa czynniki ograniczające wzrost — wyczerpywanie się pożywki oraz wzrost stężenia metabolitów inhibitujących rozwój drobnoustrojów.

Wpływ czynników środowiskowych na kulturę drobnoustrojów. Niezbędnym warunkiem występowania wszelkich form życia rozumianego jako własność samoistnie odtwarzającej się i samoistnie regulującej to odtwarzanie materii białkowej jest woda. Wszelkie zatem procesy przebiegające z udziałem drobnoustrojów i na skutek ich funkcji życiowych muszą przebiegać w środowisku wodnym. Jednak wysuszenie komórki, czyli odwodnienie, nie musi pro-

wadzić do natychmiastowej jej śmierci. Wiele drobnoustrojów wraca do normalnych funkcji życiowych po powrocie do środowiska wodnego. Zwłaszcza odwodnione formy przetrwalników mogą przez bardzo długi czas przebywać w stanie tzw. życia utajonego, a po przeniesieniu do środowiska wodnego rozpocząć normalny cykl rozwojowy.

Temperatura jest czynnikiem od którego zależy stan fizyczny substancji tworzących mikroorganizm oraz szybkość reakcji biochemicznych przebiegających w ustrojach żywych. Temperaturę, w której zachodzą procesy życiowe drobnoustrojów, zwykło się określać w trzech kategoriach jako minimalną, optymalną i maksymalną. Poniżej temperatury minimalnej reakcje biochemiczne katalizowane przez enzymy spowalniają się lub ustają, powyżej temperatury maksymalnej następuje denaturacja, a więc i ustanie funkcji katalitycznych białek enzymatycznych. Temperaturą optymalną jest ta, w której jest najszybszy wzrost i rozmnażanie się drobnoustrojów. Temperatura optymalna nie określa jednak reakcji jednoznacznie. Optymalna temperatura wzrostu nie musi się pokrywać z optymalną temperaturą niektórych procesów metabolicznych.

Pod względem wrażliwości na oddziaływanie temperatury, bakterie dzieli się na psychrofilne o optymalnej temperaturze ok. 20°C, a minimalnej zbliżonej do temperatury zamarzania, mezofilne, u których optimum wzrostu przebiega w zakresie 20–40°C oraz bakterie termofilne o optimum temperatury wzrostu 45–60°C i maksimum 70–80°C. Ciepłoodporność tego rodzaju drobnoustrojów jest związana z trwałością termiczną struktur chemicznych wchodzących w skład ich organizmu.



Rys. III.7-7.
Zależność szybkości wzrostu bakterii mezofilnych od temperatury

Rysunek III.7-7 przedstawia schematyczny wykres zależności szybkości wzrostu (wyrażonej w ułamkach szybkości maksymalnej) bakterii mezofilnych od temperatury. Zwraca uwagę szybkie załamanie się krzywej wzrostu po przekroczeniu temperatury optymalnej. Z tego powodu trzeba kłaść duży nacisk na dokładne i płynne regulowanie temperatury hodowli.

Umiarkowane ciśnienie nie wywiera większego wpływu na stan drobnoustrojów. Wzrost ich ustaje dopiero przy ciśnieniach przekraczających 60 MPa, a niektóre z nich nie giną nawet wówczas, gdy zostają poddane ciśnieniu 500 MPa.

Jeszcze większą wytrzymałość wykazują niektóre formy przetrwalnikowe, które zachowują zdolność do kiełkowania pomimo poddania ich ciśnieniu 2000 MPa. Zniszczenie błony komórkowej i śmierć drobnoustrojów powoduje szybka dekompresja.

Umiarkowany wpływ na hodowlę drobnoustrojów wywiera również ciśnienie osmotyczne. Aby osiągnąć optymalny wzrost, należy utrzymywać określoną dla danego rodzaju drobnoustrojów wartość ciśnienia osmotycznego. Zwiększone ciśnienie osmotyczne powoduje częściowe odwodnienie komórek, które mogą stracić swą zdolność rozmnażania się. Podobnej reakcji nie wykazują bakterie osmofilne żyjące w naturalnych słonych źródłach. Są one jednak z kolei wrażliwe na zmniejszenie ciśnienia osmotycznego.

Odczyn ciekłych pożywek stosowanych w hodowli drobnoustrojów wynosi 4–8 pH. Pleśnie i drożdże rozwijają się przy wartościach niższych, 4–6 pH, zaś większość bakterii przy wartościach 7–8 pH. Jednak niektóre z tych drobnoustrojów, jak np. bakterie fermentacji octowej, mlekowej i innych kwasów organicznych rozwijają się przy znacznie niższych wartościach pH, a bakterie utleniające siarkę rozwijają się przy $\text{pH} = 0,8$. Wpływ odczynu pożywki nie ogranicza się tylko do przebiegu wzrostu mikroorganizmu. W pewnych granicach wartości pH mogą również zachodzić zmiany w metabolizmie drobnoustrojów. Niekiedy nowe metabolity mogą być regulatorami odczynu pożywki. Wpływ odczynu na przebieg hodowli mogą wzmacniać lub osłabiać niektóre sole stanowiące składnik pożywki.

Potencjał oksyredukcyjny E'_0 jest miarą zdolności układu do wymiany elektronów między jego składnikami — oddawania elektronów, czyli utleniania się lub przyjmowania elektronów, tzn. redukcji. Potencjał oksyredukcyjny normalnie stosowanej pożywki, o neutralnym odczynie, przy dostępie tlenu wynosi 0,2–0,4 V. W zależności od wartości potencjału oksyredukcyjnego E'_0 , przy której zachodzi optymalny wzrost hodowli, rozróżniamy ustroje anaerobowe rozwijające się przy wartości $E'_0 < 0,2$ V, anaeroby lepiej rozwijające się przy ujemnych wartościach E'_0 , ale również zdolne do rozwijania się przy małych wartościach dodatnich E'_0 oraz aeroby wymagające dla właściwego rozwoju wartości E'_0 0,2–0,4 V.

Niektóre sole mineralne występujące w niewielkich a nawet śladowych stężeniach są niezbędnym składnikiem pożywek. Stają się one jednak czynnikiem hamującym wzrost, gdy przekraczają pewne stężenia progowe. W naturze progowe stężenia metali występują w wyjątkowych przypadkach. Ustalony został szereg anionów i kationów według ich rosnącej toksyczności. Ogólnie biorąc, metale ciężkie są bardziej toksyczne od innych, a metale dwuwartościowe bardziej toksyczne od jednowartościowych. Wrażliwość poszczególnych drobnoustrojów na określone kationy czy aniony może się znacznie różnić. Stwierdzono, iż niektóre składniki mieszanin soli mogą działać synergicznie bądź antagonistycznie. Efekt toksyczny metali ciężkich znacznie maleje w obecności białek, z którymi metale ciężkie tworzą nierozpuszczalne w wodzie związki.

Promieniowanie elektromagnetyczne i korpuskularne oddziałuje w istotny sposób na mikroorganizmy. W odpowiednio silnej dawce działa ono bakterio-bójczo, w słabszych dawkach powoduje zmiany genetyczne. Oddziaływanie

jest tym silniejsze, im większa jest energia promieniowania. Nie jest to jednak regułą powszechną, gdyż niektóre rodzaje drobnoustrojów są szczególnie wrażliwe na określone wycinki widma promieniowania. Istota szkodliwości promieniowania polega na przerwaniu nici helisy DNA lub na uszkodzeniu chromosomów. Przerwanie pojedynczej nici jest przez komórkę naprawiane. Zerwanie obu nici w tym samym miejscu powoduje jej śmierć. Działanie promieniowania jest znacznie słabsze w środowisku redukującym.

Drobnoustroje mają różną wytrzymałość na działanie promieniowania jonizującego. Jedne z nich są zabijane dawką 7,5 kGy, podczas gdy inne giną już na skutek dawki 0,02 kGy. Czynnikiem ochronnym określonych rodzajów bakterii są związki karotenowe.

Promieniowanie słoneczne po określonym czasie ekspozycji działa na drobnoustroje zabójczo. Spowodowane to jest przede wszystkim działaniem nadfioletowej składowej promieniowania słonecznego. Odporność na działanie światła wykazują bakterie fotosyntetyzujące.

Promieniowanie jonizujące może oddziaływać na rozwój mikroorganizmów poprzez zmiany w pożywce, które zachodzą pod jego wpływem.

Procesy radiolityczne w środowisku wodnym prowadzą do powstawania m.in. nadtlenków zatrujących środowisko pożywki.

Odżywianie się drobnoustrojów. Aby się rozwijać i rozmnażać hodowla drobnoustrojów musi pobierać pokarm. Pożywka hodowli powinna zawierać źródła energii oraz źródło węgla niezbędne do odtwarzania ubytków kultury oraz do jej rozmnażania się.

Źródła energii są różne dla organizmów autotroficznych wykorzystujących jako budulec utlenione związki węgla (CO_2 , HCO_3^- itp.) oraz dla organizmów heterotroficznych używających jako budulca zredukowanych związków węgla. Źródłem energii dla autotrofów jest energia promieniowania, zaś dla organizmów heterotrofowych — energia utleniania zredukowanych związków węgla. Niektóre autotrofy czerpią energię z utleniania związków mineralnych — NH_3 , NO_2 , CO , H_2S , Fe^{2+} i innych.

Podstawowymi pierwiastkami niezbędnymi dla procesu odżywiania drobnoustrojów są:

Węgiel, służący jako budulec materii komórkowej. O jego przyswajaniu przez autotrofy wspominaliśmy wyżej. Heterotrofy przyswajają go przede wszystkim w postaci węglowodanów i węglowodorów. Heterotrofy aerobowe zużywają na budowę komórek ok. 50% przyswajanego węgla, heterotrofy anaerobowe — zaledwie 10%.

Tlen, także budulec substancji komórkowej, jest pobierany ze związków organicznych. Tlen służący do uzyskiwania energii poprzez utlenianie związków organicznych jest czerpany z powietrza.

Azot, niezbędny surowiec do syntezy białka, jest pobierany ze związków organicznych i soli nieorganicznych. Niektóre bakterie pobierają go z powietrza.

Wodór, jego źródłem są substancje organiczne lub wodorowęglany, np. wodorowęglan wapnia.

Fosfor, pierwiastek odgrywający decydującą rolę w procesach wzrostu

mikroorganizmów oraz w zachodzących w nich procesach energetycznych. Wchodzi on w skład adenozynotrójfosforanu (ATP) — jednego z głównych związków w łańcuchu przemian metabolicznych i energetycznych. Podczas hydrolizy tego związku uwalnia się bardzo duża ilość energii, dlatego ATP odgrywa rolę jej akumulatora. Źródłem fosforu dla mikroorganizmów są sole mineralne — fosforany sodu, potasu, amonu oraz związki fosforowe uwalniające się z komórek ulegających rozkładowi.

Siarka, jest to składnik niektórych białek. Jej zawartość w organizmach komórkowych waha się, w zależności od ich rodzaju, od setnych części procenta do jednego procenta suchej masy komórkowej. Źródłem siarki są jej organiczne i nieorganiczne związki rozpuszczalne w wodzie.

Potas, niezbędny składnik wszelkich pożywek do hodowli drobnoustrojów. W żywej komórce spełnia rolę aktywatora enzymów. W suchej masie komórkowej występuje w ilości 0,2–4,4%. Pobierany jest z rozpuszczalnych soli nieorganicznych oraz produktów rozpuszczania obumarłego materiału komórkowego.

Wiele pierwiastków występujących w materiale komórkowym w śladowych ilościach ma duże znaczenie dla prawidłowego rozwoju i przebiegu metabolicznych procesów hodowli. Przyczyną tego jest okoliczność, że w wielu przypadkach pierwiastki stanowią składnik niektórych enzymów. Zazwyczaj są one naturalnymi zanieczyszczeniami składników pożywki.

Oprócz przytoczonych składników pożywek kultur hodowlanych, dla ich prawidłowego rozwoju są niezbędne substancje o charakterze witamin, aminokwasów, substancje wzrostowe — jak pochodne puryny i piramidyny i wiele innych. Wiele z nich jest wytwarzanych — i to często w nadmiarze — przez hodowane kultury.

Zmienność cech drobnoustrojów. W ciągu następujących po sobie cyklów rozwojowych dziedziczeniu podlegają nie już określone i ujawnione cechy osobnika, lecz potencjalna zdolność do ujawnienia się w odpowiednich warunkach określonych cech. Zespół ujawnionych cech określonego osobnika nazywa się jego fenotypem. Zespół cech, które w odpowiednich warunkach mogą się ujawnić nazywa się genotypem.

Przekazywanie dziedzicznych zdolności do ujawniania określonych cech odbywa się za pośrednictwem wyspecjalizowanych składników jądra komórkowego — chromosomów. Informacje o tych cechach są zakodowane w helisie kwasu dezoksyrybonukleinowego (DNA) chromosomów za pomocą odpowiedniej sekwencji jego elementów strukturalnych. DNA nowo powstających na skutek rozmnażania się drobnoustrojów, za pomocą specjalnego mechanizmu replikacyjnego, zachowuje pierwotną strukturę wraz z zakodowaną informacją genetyczną.

Pojawiającą się pod wpływem różnych czynników, zwanych mutagenami, zdolność do dziedzicznego przekazywania nowych cech nazywamy mutacją, a osobnika obdarzonego zdolnością do ujawniania nowych cech nazywamy mutantem. Mutanty powstają z normalnych komórek na skutek zakłóconej syntezy DNA. Takim zakłóceniem może być naruszenie ustalonych w poprzednich pokoleniach sekwencji fragmentów DNA. Mutanty mogą albo przekazywać

kolejnemu pokoleniu zdolność do ujawniania nowych cech, albo na skutek zbyt daleko posuniętych zmian w strukturze DNA mogą się okazać niezdolne do życia. Są to tzw. mutanty letalne.

Czynnikiem mutagennym o charakterze fizycznym jest promieniowanie jonizujące. Do chemicznych mutagenów zalicza się m.in. homologi zasad naturalnych występujących w DNA, kwas azotawy, barwniki akrydynowe. Jeden wykryty mutant przypada na 10^6 komórek. W rzeczywistości powstaje ich znacznie więcej, część z nich bowiem nie ujawnia swych nowych cech, a część stanowią mutanty letalne. Pojawienie się w hodowli zbyt wielu mutantów może spowodować jej degenerację. Nie należy zatem szczepić pożywki kolejnej hodowli materiałem pochodzącym z poprzedniej hodowli. Materiał do zaszczepienia nowej hodowli należy za każdym razem pobierać z tzw. kultury matecznej, zawierającej hodowlę fizjologicznie unieruchomioną albo na skutek liofilizacji, albo na skutek zamrożenia — najlepiej w temperaturze ciekłego azotu.

c. Enzymy

Reakcje związane z procesami życiowymi drobnoustrojów są katalizowane przez specyficzne biokatalizatory — enzymy. Wartość energii aktywacji tych samych reakcji zachodzących wobec enzymów i katalizatorów konwencjonalnych jest współmierna. Enzymy produkowane przez żywą komórkę są wielkocząsteczkowymi związkami białkowymi o masie cząsteczkowej od kilkunastu tysięcy do kilkunastu milionów jednostek. W skład enzymów mogą wchodzić tzw. koenzymy — związki nie będące białkami o stosunkowo niewielkiej masie cząsteczkowej. Bardzo często są nimi nukleotydy.

Oddziaływanie enzymów jest wyraźnie selektywne. Określone enzymy powodują ściśle określone reakcje określonych substratów. W różnych warunkach drobnoustroje mogą produkować różne enzymy. Drożdże w zależności od stosowanej pożywki produkują ich ponad dwadzieścia, z których każdy produkuje inny związek chemiczny. U pleśni zidentyfikowano ok. 40 000 enzymów. Genetycy są w stanie liczbę tę jeszcze powiększyć. Mimo tak dużej liczby enzymów, które komórka może produkować, tylko niektóre z nich produkowane są stale, bez względu na to czy w układzie znajdują się odpowiadające im substraty. Są to tzw. enzymy konstytucyjne. Obecność natomiast innych enzymów jest uzależniona od tego czy w układzie istnieją odpowiadające im substraty, które indukują ich syntezę. Są to tzw. enzymy indukcyjne.

Łatwość z jaką przemiany chemiczne zachodzą wobec enzymów spowodował opracowanie metod wyodrębniania enzymów, w celu wykorzystania ich w praktyce. Wydaje się, że perspektywy zastosowania enzymów są nieograniczone.

W zależności od charakteru przemian chemicznych zachodzących pod wpływem enzymów, zostały one podzielone na następujące grupy:

- a) oksydoreduktazy powodujące reakcje utleniania i redukcji,
- b) transferazy przenoszące określone grupy chemiczne z jednego związku chemicznego do innego,
- c) hydrolazy powodujące hydrolizę złożonych związków chemicznych — białek, celulozy, skrobi,

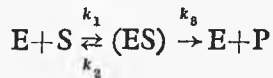
d) liazy powodujące odszczepienie od związku chemicznego określonych grup,

e) izomerazy przekształcające strukturę związków chemicznych,

f) ligazy powodujące łączenie się dwóch cząsteczek.

Mikroorganizm produkujący enzymy może bądź zatrzymywać niektóre z nich wewnątrz swego organizmu (są to tzw. endoenzymy), bądź wydzielać je na zewnątrz (są to tzw. egzoenzymy). Egzoenzymy działają na składniki pokarmowe pożywki, przetwarzając je na związki rozpuszczalne, zdolne do permeacji przez błonę komórkową. Endoenzymy przetwarzają substancje pokarmowe w strukturalne elementy komórki. Ich działanie wiąże się z wytwarzaniem i magazynowaniem energii.

Elementy kinetyki prostych reakcji enzymatycznych. Prosta reakcję enzymatyczną można zapisać w postaci



gdzie E oznacza enzym, S — substrat, P — produkt końcowy, (ES) — przejściowy kompleksowy związek enzymu i substratu.

Zakładając, że stężenie substratu c_S jest znacznie większe od stężenia c_K związku kompleksowego, $c_S \gg c_K$, można przedstawić szybkość powstawania kompleksu w postaci

$$\frac{dc_K}{dt} = k_1 c_S (c_E - c_K) - k_2 c_K - k_3 c_K \quad (\text{III.7-9})$$

gdzie poza znanymi symbolami c_E oznacza stężenie enzymu.

W stanie ustalonym $\frac{dc_K}{dt} = 0$ i na podstawie (III.7-9)

$$c_K = \frac{c_S c_E}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + c_S} \quad (\text{III.7-10})$$

Szybkość powstawania produktu końcowego wynosi

$$r_P = k_3 c_K \quad (\text{III.7-11})$$

a po podstawieniu wartości c_K

$$r_P = \frac{k_3 c_S c_E}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + c_S} \quad (\text{III.7-12})$$

Produkt końcowy powstaje z szybkością maksymalną wówczas, gdy wykorzystana jest cała ilość enzymu

$$r_{P, \max} = k_3 c_E \quad (\text{III.7-13})$$

Stała równowagi odwracalnej reakcji powstawania przejściowego kompleksu wynosi

$$K_S^* = k_2/k_1 \quad (\text{III.7-14})$$

Suma wyrażeni

$$K_S^* + (k_3/k_1) = K_M \quad (\text{III.7-15})$$

jest znana jako stała Michaelisa-Menten.

Szybkość powstawania produktu końcowego można więc zapisać w postaci

$$r_p = \frac{r_{p,\max} c_s}{K_M + c_s} \quad (\text{III.7-16})$$

które jest znane jako równanie Michaelisa-Menten. Warto w tym miejscu przypomnieć analogię między tym równaniem a równaniem Monoda (III.7-7). Dla stężenia substratu $c_s = K_M$

$$r_p = \frac{r_{p,\max}}{2} \quad (\text{III.7-17})$$

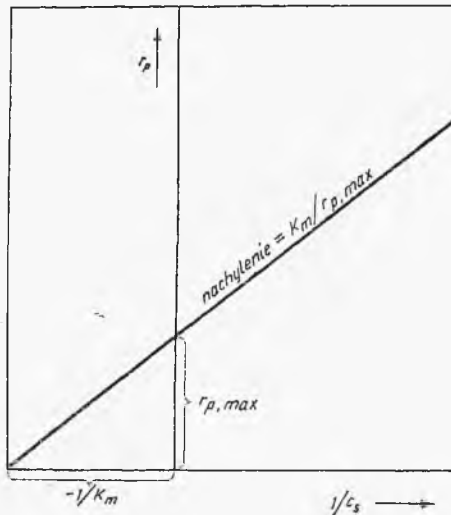
a zatem wartość stałej Michaelisa-Menten jest równa wartości stężenia substratu w momencie, gdy szybkość powstawania produktu końcowego jest równa połowie szybkości maksymalnej. Graficzny obraz równania Michaelisa-Menten jest analogiczny do przedstawionego na rys. III.7-6.

Gdy $k_1 \gg k_3$, to $K_M \approx K_S^*$. W takim przypadku stałą Michaelisa-Menten można przyjąć za miarę powinowactwa enzymu do substratu. Im mniejsza jest wartość K_M , tym to powinowactwo jest większe.

Dla interpretacji ilościowej graficzna postać równania Michaelisa-Menten nie jest wygodna. Częściej stosuje się jego inną postać znaną jako równanie Lineweavera-Burka. Porównując odwrotności obu stron równania Michaelisa-Menten

$$\frac{1}{r_p} = \frac{K_M}{r_{p,\max}} \cdot \frac{1}{c_s} + \frac{1}{r_{p,\max}} \quad (\text{III.7-18})$$

otrzymujemy równanie linii prostej w układzie $1/r_p$ i $1/c_s$ jak podaje rys. III.7-8. Jak widać z tego wykresu wyznaczenie wartości $r_{p,\max}$ i K_M przez ekstrapolację danych doświadczalnych na wykresie Lineweavera-Burka jest znacznie dokładniejsze, niż to można by było osiągnąć za pomocą wykresu Michaelisa-Menten.



Rys. III.7-8.
Wykres Lineweavera-Burka

Reakcje enzymatyczne mogą ulegać częściowemu lub całkowitemu zahamowaniu pod wpływem inhibitorów, substancji częściowo lub całkowicie blokujących aktywne miejsca enzymu. Rozróżnia się cztery rodzaje reakcji, w których działanie enzymu zostaje zahamowane:

a. Reakcje współzawodniczące, w których związek chemiczny o strukturze przestrzennej podobnej do struktury substratu współzawodniczy z nim w obsadzaniu aktywnych miejsc enzymu. Równanie Lineweavera-Burka dla tego przypadku ma postać

$$\frac{1}{r_P} = \frac{K_M}{r_{P, \max}} \cdot \frac{1}{c_S} \left(1 + \frac{c_I}{K_I} \right) + \frac{1}{r_{P, \max}} \quad (\text{III.7-19})$$

gdzie: c_I — stężenie inhibitora, K_I — stała równowagi reakcji między enzymem a inhibitorem.

b. Odwracalne reakcje nie współzawodniczące, w których związek inhibitujący tworzy mało aktywny kompleks złożony z enzymu, substratu i inhibitora zmniejszający wartość maksymalnej szybkości reakcji. Odpowiednie równanie ma wówczas postać

$$\frac{1}{r_P} = \left(1 + \frac{c_I}{K_I} \right) \frac{K_M}{r_{P, \max}} \frac{1}{c_S} + \left(1 + \frac{c_I}{K_I} \right) \frac{1}{r_{P, \max}} \quad (\text{III.7-20})$$

c. Reakcje o charakterze mieszanym, o własnościach reakcji zarówno współzawodniczących jak i nie współzawodniczących.

d. Reakcje inhibitujące o złożonych własnościach, w którym inhibitorem może być występujący w dużym nadmiarze substrat.

Z analizy wykresów doświadczalnych Lineweavera-Burka można wyciągnąć wnioski co do obecności i wpływu inhibitora. W porównaniu z normalnie przebiegającą reakcją enzymatyczną inhibitor współzawodniczący nie wpływa na wartość r_P , a inhibitor nie współzawodniczący nie wpływa na wartość K_M .

Produkcja enzymów. Preparaty enzymatyczne stosowane w praktyce, w zależności od celów którym mają służyć, różnią się znacznie stopniem czystości i aktywności.

W skrajnych przypadkach może to być albo wysuszona zawiesina rozartych komórek, albo wyizolowany enzym w postaci krystalicznej. Zależnie od niezbędnego stopnia czystości i aktywności preparatu — schemat technologiczny jego produkcji może być mniej lub więcej skomplikowany. Produkcję preparatów enzymatycznych rozpoczyna się od wyhodowania kultury drobnoustrojów wytwarzających w dużej ilości żądany enzym.

Drobnoustroje do produkcji enzymów hodowane są bądź metodą powierzchniową na powierzchni pożywek stałych lub w cienkiej warstwie pożywki ciekłej, bądź metodą hodowli wgłębnej w zbiornikach o dużej zazwyczaj objętości zwanych fermentorami, przy bardzo intensywnym mieszaniu i napowietrzaniu. Metoda hodowli wgłębnej ma wszelkie cechy metody przemysłowej, może być prowadzona w sposób okresowy lub ciągły i na skutek tego szybko wypiera metody hodowli powierzchniowej.

Jeżeli produkowany enzym ma charakter egzogenny, dalszej przeróbce

poddaje się ciekłą żywkę, jeżeli enzym jest endogenny, to aby móc w dalszej fazie przerabiać materię białkową komórki, należy poddać dysrupcji błonę komórkową. W tym celu stosuje się różne metody, np. mielenie w urządzeniach mielących i homogenizujących, rozcieranie z piaskiem lub mieliwem szklanym, poddanie kilkakrotnemu, cyklicznemu zamrażaniu i odmrażaniu, działanie ultradźwiękami, działanie rozpuszczalnikami i enzymami rozpuszczającymi materiał błony komórkowej.

Roztartą masę komórkową poddaje się ekstrakcji wodą, acetonem, alkoholami alifatycznymi, buforowymi roztworami soli lub innymi odpowiednio dobranymi ekstrahentami. W celu zapobieżenia denaturacji enzymów proces prowadzi się w temperaturze bliskiej zera. Stosowanie niskich temperatur, niewiele ponad temperaturę zamrażania, jest ogólną zasadą w technologii enzymów. Następnym etapem jest usuwanie z ekstraktu białek nie będących enzymami, tzw. białek balastowych, cukrów, lipidów, kwasów nukleinowych oraz związków o małej masie cząsteczkowej. Białka balastowe usuwa się metodą frakcjonowanej denaturacji cieplnej, jeśli produkowany enzym jest dostatecznie termostabilny, w innych przypadkach stosuje się zmianę pH środowiska. Domieszki nie stanowiące białek poddaje się rozkładowi za pomocą właściwych enzymów, związki małowcząsteczkowe usuwa się za pomocą dializy, rzadziej — elektrodializy.

Kolejnym etapem procesu jest rozdzielanie enzymów. Służy do tego wiele metod, np. działanie odpowiednimi rozpuszczalnikami organicznymi, wysalanie solami obojętnymi, adsorpcja, wymiana jonowa na pochodnych celulozy, krystalizacja frakcyjna, elektroforeza. Dobór odpowiedniej metody zależy od własności produkowanego enzymu, warunków stawianych gotowemu produktowi i skali produkcji. Największe znaczenie przypisuje się metodom prowadzonym w sposób ciągły — adsorpcji, wymianie jonowej, filtracji przez żele. W wyniku tych procesów uzyskuje się zazwyczaj końcowy produkt.

W produkcji enzymów i ich późniejszym zastosowaniu duże znaczenie ma trwałość wobec czynników denaturujących białko. Stosowane są następujące metody, mające na celu uzyskanie stabilności enzymów:

a. Działanie w warunkach fizycznych i fizykochemicznych, w których białka się nie denaturują. Zazwyczaj jest to obniżona temperatura, odpowiednio dobrane pH, podwyższone stężenie białka, mała wilgotność preparatu, podwyższone ciśnienie.

b. Działania chemiczne utrwalające makrostrukturę białka i chroniące przed destabilizującymi czynnikami chemicznymi. Do substancji o takim działaniu należą: wyższe alkohole, jedno-, dwu- i niektóre wielocukry, kwasy nukleinowe i inne specyficznie działające czynniki chemiczne.

c. Osłabianie wpływu reakcji podenaturacyjnych — żelowania i koagulacji — działaniem doświadczalnie dobranych związków chemicznych.

Enzymy unieruchomione. Dotychczasowe metody stosowania enzymów jako katalizatorów przemian chemicznych są przeważnie metodami tradycyjnymi i dotyczą małej skali produkcji. Rosnące znaczenie tych biokatalizatorów powoduje konieczność zwiększenia skali ich stosowania, zmniejszenia pracochłonności, zorganizowania ciągłej, zautomatyzowanej produkcji. Spowodowało to opraco-

wanie nowej techniki stosowania enzymów zwanej techniką enzymów unieruchomionych.

Przez unieruchomienie enzymów rozumie się względnie trwałe związanie ich z mechanicznie wytrzymałym nośnikiem z zachowaniem ich aktywnych właściwości. Metody unieruchomiania enzymów mogą być natury fizycznej, fizykochemicznej i chemicznej. Do metod fizycznych należy zaliczyć zamykanie enzymów w kapsułkach z odpowiednich półprzepuszczalnych polimerów, wbudowywanie ich w strukturę żelu oraz strukturę błon stosowanych w procesach permeacyjnych. Metody fizykochemiczne polegają przeważnie na adsorpcji enzymów na odpowiednich nośnikach, jak np. węgiel drzewny, pochodne celulozy lub na niektórych żywicach jonowymiennych. Metody chemiczne polegają na wytworzeniu wiązań kowalencyjnych między białkiem enzymu a obojętnym nośnikiem, polimeryzacji enzymu lub kopolimeryzacji z innym merem i wytworzenie odpowiednich struktur powierzchniowych lub przestrzennych.

Związek enzymu z nośnikiem oraz warunki hydrodynamiczne środowiska wpływają na kinetykę reakcji enzymu unieruchomionego. Równanie Michaelisa-Menten wyprowadzone dla tych warunków ma postać

$$r_a = \frac{r'_{\max} c_{S0}}{K'_M + c_{S0}} \quad (\text{III.7-21})$$

gdzie: r_a — szybkość reakcji liczona na jednostkę powierzchni unieruchomionego enzymu, $r'_{\max} = r_{\max}/a$ (a — powierzchnia właściwa unieruchomionego enzymu), c_{S0} — stężenie substratu w masie roztworu, K'_M — zmodyfikowana stała Michaelisa-Menten dla unieruchomionego enzymu.

K'_M jest złożoną funkcją rzeczywistej wartości K_M , warunków hydrodynamicznych środowiska zdefiniowanych grubością warstewki granicznej przy powierzchni nośnika, współczynnika dyfuzji cząsteczkowej substratu, temperatury oraz potencjału elektrostatycznego dokoła unieruchomionego enzymu.

Gdy grubość warstewki granicznej jest równa zero, $K'_M = K_M$ bez względu na warunki elektrochemiczne; gdy wartość warstewki granicznej jest różna od zera, wartość K'_M w zależności od warunków elektrochemicznych może być większa lub mniejsza od K_M .

d. Procesy ciągłe

Wady i zalety procesów ciągłych w porównaniu z procesami okresowymi są znane i dotyczą w tym samym stopniu hodowli drobnoustrojów i produkcji metabolitów. Weźmiemy jednak pod uwagę niektóre specyficzne okoliczności, które proces hodowli ciągłej czynią bardziej złożonym. Należy do nich zaliczyć:

a. Problemy związane z mutacją. Jej skutków dotyczących zarówno jakości spowodowanych zmian, jak i ich dynamiki nie można jeszcze dostatecznie precyzyjnie określić i przewidzieć.

b. Konieczność zachowania sterylności całego ciągu procesowego. Należy mieć na uwadze, że optymalne warunki wzrostu dla kultury hodowanej są zazwyczaj również optymalne dla kultury zakażającej hodowlę.

c. Możliwość zdominowania hodowli przez szczepy szybciej rosnące — o zmodyfikowanych własnościach.

d. Zbyt mała wydajność metabolitu w przypadku, gdy nie zależy ona od szybkości wzrostu mikroorganizmów.

e. Trudności techniczne w przypadku hodowli pleśni.

Hodowlę ciągłą można prowadzić w jednym reaktorze lub w wielostopniowej kaskadzie reaktorów. Okoliczności, które przemawiają za prowadzeniem hodowli w kaskadzie reaktorów są następujące:

a) wykorzystanie substratu w kaskadzie reaktorów może być znacznie lepsze niż w pojedynczym reaktorze;

b) wiele przemian biochemicznych zachodzi wielostopniowo w różnych warunkach procesowych, które w kaskadzie wielostopniowej można łatwiej utrzymywać;

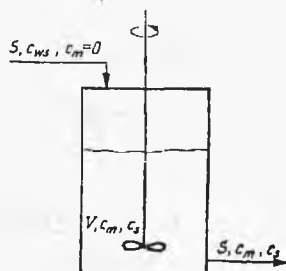
c) metabolity pośrednich stadiów przemiany biochemicznej bywają wartościowymi produktami procesu. Gdy proces zachodzi w kaskadzie reaktorów, można je znacznie łatwiej wyodrębnić.

W celu ilościowego opisu hodowli ciągłej zakładamy wstępnie, że:

a) w reaktorach zachodzi idealne mieszanie;

b) szybkość wzrostu mikroorganizmów jest stała i kontrolowana szybkością podawania pożywki;

c) własności hodowanych mikroorganizmów — ich wymiary, szybkość wzrostu, stopień przemiany (stosunek wytwarzanej biomasy do masy zużytej pożywki) są w czasie procesu stałe.



Rys. III.7-9.
Schemat obrazujący bilans masy drobnoustrojów w bioreaktorze

Bilans materiału komórkowego pojedynczego reaktora, w którym prowadzi się hodowlę drobnoustrojów (rys. III.7-9) można zapisać w postaci

$$\frac{dc_m}{dt} = r_m c_m - \frac{S}{V} c_m \quad (\text{III.7-22})$$

gdzie: S — strumień objętości dostarczanej pożywki, c_m — stężenie mikroorganizmów mierzone ich liczbą lub ich masą na jednostkę objętości, r_m — szybkość właściwa generowania drobnoustrojów (właściwa szybkość wzrostu według III.7-6) mierzona wzrostem ich liczby lub masy na jednostkę czasu i jednostkę masy, V — objętość czynna bioreaktora. Warto tu przypomnieć, iż właściwa szybkość wzrostu jest związana z wiekiem osobniczym zależnością

$$r_m = \frac{\ln 2}{t^*} \quad (\text{III.7-23})$$

Wartość S/V w wyrażeniu bilansowym, zwana niekiedy szybkością rozcieńczania jest odwrotnością średniego czasu przebywania hodowli w reaktorze

$$S/V = 1/\bar{t} \quad (\text{III.7-24})$$

a zatem w stanie ustalonym — jak to wynika z (III.7-22) — warunkiem stałej wartości stężenia w hodowli jest

$$\bar{t} = 1/r_m \quad (\text{III.7-25})$$

tzn., że średni czas przebywania hodowli w reaktorze powinien być równy odwrotności właściwej szybkości wzrostu.

Jak już wspomniano poprzednio w warunkach optymalnych właściwa szybkość wzrostu osiąga wartość maksymalną, której nie można przekroczyć. Aktualną wartość szybkości właściwej w zależności od stężenia substratu podaje (w nawiązaniu do III.7-7) wyrażenie

$$r_m = r_{m,\max} \frac{c_s}{K_s + c_s} \quad (\text{III.7-26})$$

wartość K_s jest zazwyczaj mała, wobec czego na podstawie (III.7-26) można wnioskować, iż w takich przypadkach można uzyskać maksymalne szybkości właściwe przy małych stężeniach substratu w pożywce, a zatem i przy małych stratach substratu w strumieniu pożywki opuszczającej reaktor.

Na podstawie (III.7-26) i (III.4-25) można określić stężenie ograniczającego substratu w zależności od średniego czasu przebywania

$$c_s = \frac{K_s}{\bar{t} r_{m,\max} - 1} \quad (\text{III.7-27})$$

Bilans masy substratu w pojedynczym reaktorze (rys. III.7-9) można zapisać w postaci

$$V \frac{dc_s}{dt} = c_{ws} S - V \frac{r_{m,\max} c_s}{K_s + c_s} \cdot \frac{c_m}{R} - c_s S \quad (\text{III.7-28})$$

gdzie: c_{ws} — stężenie substratu w pożywce wprowadzanej do reaktora, R — współczynnik przemiany substratu w biomasę,

$$R = \frac{\text{masa kultury bakteryjnej}}{\text{masa zużytego substratu}}.$$

Dzieląc obie strony równania (III.7-28) przez V i pamiętając, że $S/V = 1/\bar{t}$, otrzymamy

$$\frac{dc_s}{dt} = \frac{c_{ws}}{\bar{t}} - r_{m,\max} \frac{c_s}{K_s + c_s} \cdot \frac{c_m}{R} - \frac{c_s}{\bar{t}} \quad (\text{III.7-29})$$

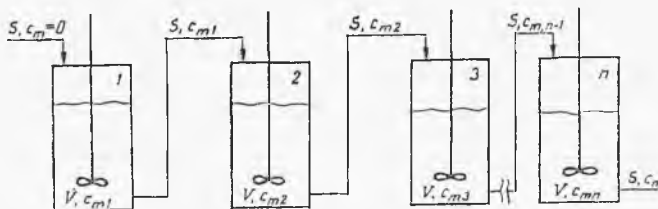
Z kolei na podstawie (III.7-27)

$$\bar{t} = \frac{K_s + c_s}{r_{m,\max} c_s} \quad (\text{III.7-30})$$

podstawiając to do (III.7-29) otrzymamy po prostym przekształceniu stężenie biomasy w reaktorze

$$c_m = R(c_c - c_s) \quad (\text{III.7-31})$$

Mając doświadczalnie wyznaczoną krzywą wzrostu drobnoustrojów $\frac{dc_m}{dt} = f(c_m)$, stężenie biomasy w reaktorze można oznaczać graficznie. Niech do



Rys. III.7-10. Wielostopniowa kaskada bioreaktorów

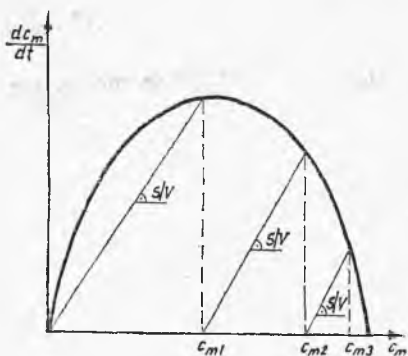
reaktora dopływa strumień S pożywki (rys. III.7-10) nie zawierającej drobnoustrojów ($c_m = 0$) i wypływa z niego taki sam strumień S o stężeniu drobnoustrojów c_{m1} . Możemy to zapisać w postaci

$$V \frac{dc_{m1}}{dt} = S c_{m1} \quad (\text{III.7-32})$$

dzieląc to wyrażenie przez V i pamiętając, iż $V/S = \bar{t}$, mamy

$$\frac{dc_{m1}}{dt} = \frac{1}{\bar{t}} c_{m1} \quad (\text{III.7-33})$$

Jest to równanie linii prostej o nachyleniu $1/\bar{t}$, którą możemy nanieść na krzywą wzrostu (rys. III.7-11). Kreśląc z początku układu współrzędnych prostą o nachyleniu $1/\bar{t}$, znajdujemy szukaną wartość c_{m1} na jej przecięciu z krzywą wzrostu.



Rys. III.7-11.
Graficzne obliczanie kaskady bioreaktorów

Metodę tę można rozszerzyć dla n reaktorów o jednakowej objętości pracujących w systemie ciąglem w kaskadzie (rys. III.7-10). Analogiczne do (III.7-33) równania prostych będą miały postać

$$\begin{aligned} \text{dla reaktora 2} \quad 2 \frac{dc_{m2}}{dt} &= \frac{1}{\bar{t}} (c_{m2} - c_{m1}) \\ \text{dla reaktora 3} \quad 3 \frac{dc_{m3}}{dt} &= \frac{1}{\bar{t}} (c_{m3} - c_{m2}) \\ &\dots \dots \dots \\ \text{dla reaktora } n \quad n \frac{dc_{mn}}{dt} &= \frac{1}{\bar{t}} (c_{mn} - c_{mn-1}) \end{aligned} \quad (\text{III.7-34})$$

Wyprowadzając prostą o tym samym nachyleniu $1/\bar{t}$ z punktu c_{m1} znajdujemy z przecięcia z krzywą wzrostu stężenia c_{m2} w drugim reaktorze, i odpowiednio w dalszych reaktorach.

Tą metodą można również wyznaczyć liczbę reaktorów w ciągu niezbędną do uzyskania założonego stężenia biomasy, jeżeli znamy ich objętość V , strumień pożywki S i oznaczoną doświadczalnie krzywą wzrostu. Metoda nie uwzględnia wpływu substratu ograniczającego wzrost kultury. Uzyskane dane mają zatem wartość orientacyjną.

Nietrudno zauważyć, iż przyrost stężenia biomasy w każdym kolejnym reaktorze jest coraz mniejszy. Stąd liczba reaktorów w projektowanej kaskadzie jest problemem ekonomicznym. Możliwe jest również analityczne ujęcie problemu. Na podstawie poprzednio omówionych założeń zapiszmy bilans biomasy drugiego z kolei reaktora w kaskadzie. Pominie my tu indeksy m przy symbolach oznaczające mikroorganizmy.

$$\frac{dc_2}{dt} = Sc_1 - Sc_2 + Vr_2 c_2 \quad (\text{III.7-35})$$

Pamiętając, iż $S/V = r_1$ znajdziemy dla stanu ustalonego

$$c_2 = \frac{r_1 c_1}{r_1 - r_2} \quad (\text{III.7-36})$$

i odpowiednio dla następnych reaktorów

$$c_3 = \frac{r_1 c_2}{r_1 - r_2} \quad (\text{III.7-37})$$

.....

$$c_n = \frac{r_1 c_{n-1}}{r_1 - r_n} \quad (\text{III.7-38})$$

Podstawiając do (III.7-38) kolejne wartości c otrzymamy

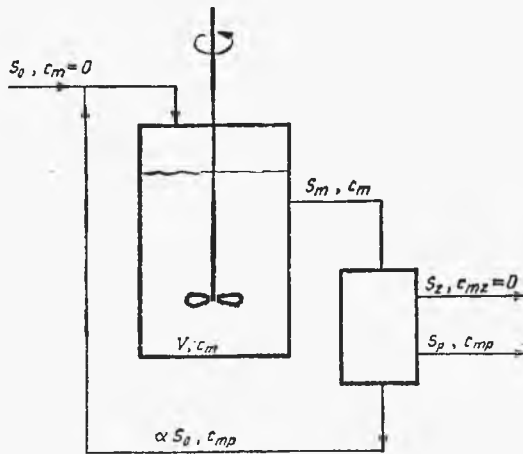
$$c_n = \frac{r_1^{n-1} c_1}{\prod_{i=2}^n (r_1 - r_i)} \quad (\text{III.7-39})$$

Znając stężenie c_1 , wartość strumienia odżywki i roboczej objętości reaktora można określić szybkość właściwą wzrostu w każdym z reaktorów.

Hodowla ciągła z zastosowaniem powrotu. Znaczenie powrotu i jego wpływ na przebieg procesów rozdzielania i wytwarzania przy różnej sposobności omawiano poprzednio. Tu zilustrujemy wpływ powrotu na wyniki ciągłej hodowli drobnoustrojów (rys.III.7-12).

Rozważmy bilans biomasy kultury hodowanej w reaktorze zbiornikowym z idealnym mieszaniem, o objętości roboczej V zasilanego strumieniem pożywki S_0 nie zawierającego mikroorganizmów ($c_m = 0$). Z reaktora odbiera się strumień cieczy S_m o stężeniu materiału komórkowego c_m . Strumień S_m kieruje się do separatora, gdzie następuje zagęszczenie biomasy do stężenia $c_{m,p}$.

Z separatora wychodzą trzy strumienie — odbierany strumień produktu S_p o stężeniu biomasy $c_{m,p}$, strumień odpadów S_z , którego stężenie przyjęto dla uproszczenia jako $c_{mz} \approx 0$ oraz strumień powrotu αS_0 o stężeniu $c_{m,p}$.



Rys. III.7-12.
 Hodowla drobnoustrojów
 z zastosowaniem powrotu

Bilans biomasy możemy zapisać w postaci

$$V \frac{dc_m}{dt} = \alpha S_0 c_{m,p} - S_m c_m + V r_m c_m \quad (\text{III.7-40})$$

uwzględniając, że

$$S_m = (1 + \alpha) S_0$$

a

$$S_0/V = 1/\bar{t}$$

i definiując jako wskaźnik zagęszczenia $c_{m,p}/c_m = Z$ po prostych przekształceniach otrzymamy dla stanu ustalonego

$$r_m = \frac{1}{\bar{t}} (1 + \alpha - \alpha Z) \quad (\text{III.7-41})$$

Jak widać, wyprowadzona poprzednio zależność $r = 1/\bar{t}$ nie obowiązuje w przypadku recykulacji i zagęszczenia kultury. Zależność tę można uważać za przypadek skrajny dla $\alpha = 0$.

Wychodząc z bilansu masy substratu (III.7-28) dla procesu z zastosowaniem powrotu i z zagęszczeniem kultury, przyjmując $1 + \alpha - \alpha Z = G$ znajdujemy odpowiednio

$$c_m = \frac{R}{G} (c_{ws} - c_s) \quad (\text{III.7-42})$$

oraz

$$c_s = \frac{K_s G}{\bar{t} r_{m,\max} G} \quad (\text{III.7-43})$$

e. Niektóre operacje swoiste

Aby procesy biochemiczne przebiegały w zamierzony sposób, muszą im towarzyszyć specjalne operacje związane z utrzymaniem funkcji życiowych drobnoustrojów oraz umożliwiające dalszy przerób biomasy.

Oprócz procesów ogólnie znanych i omawianych poprzednio (przesyłanie gazów i cieczy, mieszanie, przenoszenie masy i ciepła) procesom biochemicznym towarzyszą procesy bardzo swoiste, jak pasteryzacja i sterylizacja, dysrupcja, które tu pokrótce omówimy. Specjalne miejsce w procesach biochemicznych zajmuje dostarczanie do środowiska hodowli tlenu i chociaż jest to proces składniący, jego znaczenie dla wielu procesów biochemicznych skłania do omówienia go w nowym kontekście.

Wyjaławianie środowisk ciekłych i gazowych. Skuteczność procesu biochemicznego zależy od jego przebiegu niezakłóconego aktywnością przypadkowych drobnoustrojów. Zakażenie reaktora obcymi mikroorganizmami, zwłaszcza rosnącymi szybciej od kultury zasadniczej, może całkowicie i w niepożądanym sposobie zmienić charakter procesu, powodując dotkliwie straty w produkcji. Z tego powodu jałowość biologiczna wszelkich składników reakcji biochemicznej dostarczanych do reaktora ma zasadnicze znaczenie.

Teoretycznie istnieje wiele metod wyjaławiania cieczy i gazów. Jednak wiele metod, jak naświetlanie promieniowaniem elektromagnetycznym (od promieniowania γ do nadfioletowego), promieniowaniem korpuskularnym, stosowanie chemicznych środków bakteriobójczych i wiele innych bardzo skutecznych w warunkach laboratoryjnych nie nadaje się do stosowania w warunkach przemysłowych ze względów bądź technicznych, bądź ekonomicznych. Najskuteczniejsza dotychczas metoda wyjaławiania cieczy w skali przemysłowej polega na działaniu odpowiednio wysokiej temperatury, osiąganym za pomocą pary wodnej o odpowiednim ciśnieniu.

W zasadzie rozróżnia się trzy sposoby wyjaławiania środowiska ciekłego. W jednym z nich, zwanym pasteryzacją, działa się jedynie na wegetatywne formy drobnoustrojów. Aby je zniszczyć, wystarczy utrzymywać środowisko przez określony czas — od kilkunastu do kilkudziesięciu minut — w temp. 60–90°C. W zależności od potrzeb stosuje się pasteryzację krótkotrwałą w wyższej temperaturze lub pasteryzację długotrwałą w niższej temperaturze.

Drugi sposób, zwany tyndalizacją, polega na całkowitym wyjałowieniu środowiska wielokrotną pasteryzacją stosowaną w odstępach czasu, w których przetrwalniki przechodzą w postać wegetatywną (ok. 24 h) i są niszczone w kolejnym procesie pasteryzacji. W ten sposób w stosunkowo łagodnych warunkach można się pozbyć form przetrwalnikowych. Pasteryzacja i tyndalizacja służą zazwyczaj do utrwalania produktów narażonych na szkodliwe działanie drobnoustrojów.

Trzeci sposób, to sterylizacja polegająca na całkowitym wyjałowieniu środowiska w temperaturach znacznie wyższych od temperatury wrzenia wody i dochodzącej niekiedy do 170°C. Sterylizacja stanowi nieodzowną operację w większości procesów biochemicznych.

Steryliczacja w podwyższonej temperaturze nie jest wolna od wad. Należą do nich — dezaktywacja enzymów na skutek denaturacji białka, destrukcja niektórych ważnych składników pożywek, jak witaminy, czynniki wzrostu, polimeryzacja niektórych składników.

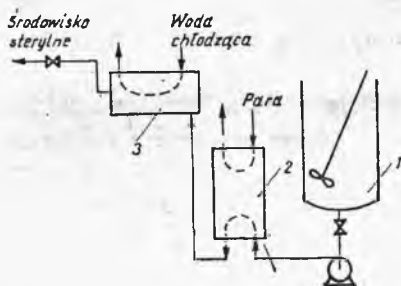
Steryliczacja (zazwyczaj poddaje się jej pożywki) może być prowadzona

w sposób okresowy lub ciągły. Metoda okresowa jest najprostsza i polega zazwyczaj na ogrzewaniu zawartości reaktora tzw. żywą parą. Pod względem technologicznym metoda okresowa ma wiele wad, z których najważniejszą jest duża czasochłonność oraz długi czas przebywania pożywki w podwyższonej temperaturze, co ujemnie wpływa na jej jakość. Wady procesu okresowego i wiele znanych zalet procesu ciągłego, do których dodatkowo należy zaliczyć krótszy czas przebywania sterylizowanego medium w podwyższonej temperaturze i znacznie większą sprawność cieplną, spowodowały upowszechnienie metody ciągłej. Zasada jej polega na przepuszczaniu sterylizowanego medium z określoną prędkością przez rury umieszczone w zasobniku ciepła ogrzewanego parą wodną (rys. III.7-13). Czas przebywania w podwyższonej temperaturze można łatwo regulować prędkością przepływu.

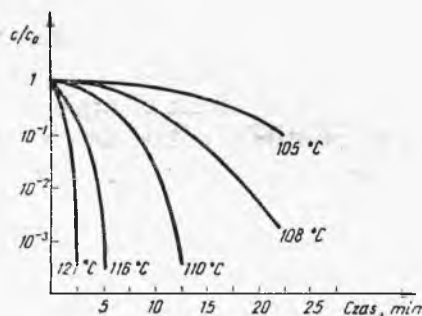
Letalność (śmiertelność) mikroorganizmów wywołana czynnikiem sterylizującym opisuje się równaniem nieodwracalnego procesu pierwszorzędowego

$$\frac{dn}{dt} = kn \quad (\text{III.7-44})$$

gdzie: n — liczba żyjących drobnoustrojów, t — czas przebywania drobnoustrojów w warunkach sterylizacji, k — stała szybkości ich wymierania.



Rys. III.7-13. Sterylizacja ciągła;
1 — zasobnik z pożywką, 2 — podgrzewacz,
3 — chłodnica



Rys. III.7-14. Wykres obrazujący
wyjąławianie form przetrwalnikowych

Bardziej pogładową wielkością charakteryzującą skuteczność sterylizacji jest tzw. czas dziesięciokrotnej redukcji D , podczas którego pozostaje przy życiu 10% populacji drobnoustrojów. Na podstawie (III.7-44)

$$D = \frac{\ln 10}{k} \quad (\text{III.7-45})$$

Wyrażenia (III.7-44) i (III.7-45) dość ściśle opisują letalność drobnoustrojów w stanie wegetatywnym. Są natomiast mniej ściśle w odniesieniu do form przetrwalnikowych. Odchylenie od prawa logarytmicznego występuje u form przetrwalnikowych w początkowym okresie działania podwyższonej temperatury (rys. III.7-14). U form wegetatywnych wielu mikroorganizmów stała k w temp. 120°C ma wartość rzędu $10^{-8} \cdot s^{-1}$. Dla form przetrwalnikowych w tych samych warunkach wartość stałej k jest rzędu $10^{-2} \cdot s^{-1}$. Przyczyny zwiększonej odpor-

ności form przetrwalnikowych na temperaturę nie są dotychczas znane. Rozważania natury probabilistycznej prowadzą do wniosku, że stała szybkości procesu wyjąławiania jest równa odwrotności średniego czasu życia populacji drobnoustrojów

$$k = \frac{1}{t} \quad (\text{III.7-46})$$

Wpływ temperatury na szybkość procesu wyjąławiania wyrażoną stałą k podlega znanemu prawu Arrheniusa

$$k = A e^{-E/RT} \quad (\text{III.7-47})$$

Energia aktywacji procesu wyjąławiania jest duża i sięga 400 kJ/mol. Wartość k możemy traktować jako stałą w warunkach sterylizacji ciągłej. Przy sterylizacji okresowej wartość k jest zmienna stosownie do zmienności temperatury. W takim przypadku do ocen opartych na wartości k należy stosować jej wartość średnią całkową w zakresie temperatur środowiska występujących w trakcie biegu procesu.

$$k_{sr} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} k dt}{t_2 - t_1} \quad (\text{III.7-48})$$

Przytoczone informacje, oparte na rozważaniach natury deterministycznej, nie zawsze z dostateczną ścisłością odzwierciedlają przebieg zjawisk związanych z procesem, którego istota jest natury probabilistycznej. Na przykład, cytowane wzory można z dostateczną ścisłością stosować do procesu pasteryzacji, podczas gdy dla procesu sterylizacji stanowią one orientacyjne przybliżenie. Bardziej ściśle dane można uzyskać na podstawie probabilistycznego toku rozważań, które podają dzieła specjalistyczne.

Kultura drobnoustrojów wielu procesów biochemicznych wymaga dużej ilości tlenu. Tlen dostarcza się, kontaktując zazwyczaj w bioreaktorze ciekłą pożywkę z powietrzem atmosferycznym. Nawet wstępnie odpyłone powietrze zawiera 10^3 – 10^4 organizmów żywych w 1 m^3 w postaci bakterii, grzybów, drożdży oraz ich przetrwalników. Powietrze może być źródłem zakażenia pożywki i przed wtłoczeniem do bioreaktora należy je wyjąławić.

Istnieje wiele metod wyjąławienia powietrza (podobnie jak i cieczy), ale tylko nieliczne z nich nadają się do stosowania w skali przemysłowej. Wyjąławianie powietrza przez ogrzewanie do względnie wysokich temperatur — ok. 200°C (przetrwalniki giną w tych warunkach w ciągu dwudziestu kilku sekund) jest zabiegiem drogim, ze względu na duże koszty wymienników ciepła pracujących przy dość małych wartościach współczynników wymiany ciepła. Bardziej obiecujący pod tym względem jest proces generowania ciepła przy adiabatycznym sprężaniu powietrza wprowadzanego do bioreaktora.

Konieczność — między innymi — dekontaminacji gazów odlotowych z siłowni atomowych niosących radioaktywne aerozole spowodowała zainteresowanie filtrami aerozolowymi o dużej sprawności. Wyniki badań prowadzonych nad filtracją aerozoli oraz jej praktyczne zastosowanie spowodowały, że proces ten

z powodzeniem został zaadaptowany do wyjąławiania powietrza kierowanego do bioreaktorów.

W pierwszej części książki omówiono elementy teorii filtracji aerozoli. Rozważania te można również odnieść do sterylizacji filtracyjnej. Wady tego procesu są związane z jego periodycznym przebiegiem. Po określonym czasie eksploatacji filtru należy go wyjąławić, najczęściej za pomocą nasyconej pary wodnej o odpowiedniej temperaturze lub za pomocą substancji bakteriobójczych, a następnie wysuszyć w warunkach sterylnych. Są to operacje pochłaniające wiele czasu i pracy.

W celu przedłużenia okresu eksploatacji filtru sterylizację filtracyjną należy prowadzić etapowo. Pierwszy etap polega zazwyczaj na wstępnym odpyleniu powietrza (niekoniecznie metodą filtracji). Drugi etap polega na odfiltrowaniu mikroorganizmów o dużych rozmiarach, tzn. od kilku do kilkunastu μm (strzępki grzybni, drożdże, pierwotniaki itp.) i dopiero trzeci zasadniczy etap powinien polegać na zatrzymaniu bakterii i form przetrwalnikowych o rozmiarach mikro-nowych i submikronowych.

Jako materiały filtracyjne sprostaające wymaganiom wielokrotnej sterylizacji i suszenia stosuje się m.in. włókninę z włókien szklanych o grubości kilku μm , płytki z acetylowanego alkoholu poliwinylowego (PCA) impregnowanego żywicą silikonową, płytki ze spiekanego proszku brązowego. Jako materiał filtracyjny zazwyczaj jednorazowego użycia stosuje się pewne gatunki impregnowanego papieru rozpiętego na metalowych ramkach.

Dysrupcja błony komórkowej. Składniki treści komórkowej wielu mikro-organizmów, takie jak enzymy, kwasy nukleinowe, antyciała, toksyny stanowią często cenne produkty procesów biochemicznych. Aby jednak wydzielić je z wnętrza komórki i rozdzielić, należy zniszczyć błonę komórkową, czyli dokonać jej dysrupcji.

Dysrupcja może być dwojakiego rodzaju — mechanicznego i chemicznego. Pierwsze z nich niszczą błonę komórkową w sposób mechaniczny rozrywając ją, uszkadzając lub miażdżąc komórkę. Drugie — chemiczne powodują bądź rozpuszczenie (liżę) błony komórkowej, bądź naruszenie jej struktury i własności przepuszczalnych. Dysrupcja nie powinna powodować denaturacji białek ani hydrolizy składników treści komórkowej. Nie powinna też prowadzić (pod wpływem uwolnionych enzymów) do przemian składników będących celem zabiegów technologicznych.

Spośród wielu metod dysrupcji stosowanych z pozytywnym wynikiem w badaniach laboratoryjnych stosunkowo niewiele nadaje się do zastosowania w skali przemysłowej. Wymienimy tu niektóre z nich bądź już stosowane w praktyce przemysłowej, bądź mające duże możliwości zastosowania.

Metody mechaniczne, które należałoby wymienić są następujące.

Dysrupcja zachodząca w wyniku przemian krystalicznych lodu i sił ścina-jących. Za pomocą oziębionego do -25°C alkoholu zamraża się zawiesinę wodną mikroorganizmów. Pod ciśnieniem 100–250 MPa przeciska się zamrożoną za-wiesinę przez kapilary o średnicy 1–2 mm. Na skutek dużych zmian ciśnienia w układzie krystalograficznym kryształów lodu zachodzą przemiany związane

ze zmianą objętości. Powoduje to powstanie naprężeń niszczących strukturę komórki. Działanie to wspomagają siły ścinające powstające przy przeciskaniu masy komórkowej przez kapilarę. Przemysłowa aparatura pracująca na tej zasadzie zwaną „prasą Edebo” przerabia do dziesięciu kilogramów treści komórkowej na godzinę, z wydajnością ok. 95%.

W innym urządzeniu przemysłowym o handlowej nazwie „Sonomac” dysrupcję uzyskuje się działaniem wibrujących z częstotliwością 100–200 Hz perełek szklanych zanurzonych w zawieszynie mikroorganizmów. Należy sądzić, że dysrupcję powodują siły ścinające powstające przy pulsacji kulek szklanych.

Ultradźwięki o częstotliwości ok. 20 kHz powodują w zawieszynie drobnoustrojów lokalne zjawiska kawitacyjne, którym towarzyszą gradienty ciśnień rzędu tysięcy MPa. Pod ich wpływem drobnoustroje są rozrywane na drobne fragmenty. Wadą tej metody jest generacja dużej ilości trudnego do odprowadzenia ciepła oraz powstawanie rodników, które reagując z enzymami powodują ich dezaktywację.

Inna przemysłowa technika prowadząca do dysrupcji błon komórkowych polega na rozpyłowym suszeniu zawiesziny drobnoustrojów. Zatomizowane kropelki zawiesziny o rozmiarach rzędu kilkudziesięciu μm , przy różnicy temperatur suszącego medium i zawiesziny ok. 50°C , wysychają w ciągu paru dziesiątych sekundy. Na skutek odwodnienia błona komórkowa ulega znacznemu osłabieniu i spękaniu umożliwiając dalsze operacje mające na celu rozdzielenie składników treści komórkowej. Na skutek krótkiego czasu oddziaływania wyższej temperatury — nie ulega ona denaturacji.

Zmiany mechanicznej trwałości błony komórkowej powodują niektóre substancje chemiczne jak alkalia, kwasy chlorowe, a zwłaszcza detergenty. Wadą jednak dokonywanych w ten sposób zabiegów jest dezaktywujące oddziaływanie tych samych czynników na treść komórkową. Określone związki chemiczne mogą też powodować selektywne przepuszczanie niektórych enzymów przez błonę komórkową.

Rozpuszczanie się błony komórkowej można spowodować, działając na masę komórkową specjalnymi enzymami rozpuszczającymi związki chemiczne, z których zbudowane są ściany komórek.

Dostarczanie tlenu drobnoustrojom aerobowym. Drobnoustroje zużywają tlen do syntetyzowania substancji nowych komórek oraz do produkowania energii podtrzymującej aktywność fizjologiczną. Zużycie tlenu przez drobnoustroje aerobowe — w zależności od warunków hodowli — wynosi 1,5–3 kg O_2 na 1 kg biomasy. Przy zmniejszeniu w pożywce zawartości tlenu poniżej pewnego stężenia określanego jako krytyczne obniża się aktywność kultury i szybkość jej wzrostu.

Dostarczenie tlenu drobnoustrojom aerobowym przebiega w dwóch etapach. Pierwszy z nich o charakterze fizycznym polega na rozpuszczeniu tlenu w ciekłej pożywce. Wprowadzenie tlenu do ciekłego środowiska polega zazwyczaj na wprowadzeniu do niego zdyspergowanego roju pęcherzyków powietrza. Między nimi a ciekłym środowiskiem zachodzi wymiana masy, której zasady przedstawiono w innym kontekście.

Drugi etap polega na doprowadzeniu tlenu do wnętrza komórki, gdzie z jego udziałem zachodzi szereg reakcji enzymatycznych. Jest to właściwe „oddychanie” mikroorganizmu. Drugi etap jest o dwa do sześciu rzędów wielkości szybszy od pierwszego. Wskazuje to na zasadniczo różne mechanizmy obu etapów oraz na ograniczającą rolę pierwszego z nich.

Proces przyswajania tlenu przez kuliste skupisko mikroorganizmów można opisać wychodząc z poznanego wcześniej (III.1-13) ogólnego równania przenoszenia masy

$$\operatorname{div}(cu) - \operatorname{div}(D \operatorname{grad} c) + a\beta \Delta c + r = \frac{\partial c}{\partial t}$$

uwzględniając w nim następujące okoliczności:

a. Szybkość przyswajania tlenu przez aerobowy mikroorganizm jest duża. Jak wynika z orientacyjnych obliczeń, relaksacja czasowego członu równania nawet w nie sprzyjających warunkach nie przekracza setnych części sekundy.

W tych warunkach można uznać, że $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ i układ jest w stanie ustalonym.

b. Proces oddychania drobnoustrojów nie uwzględnia fizycznego przenoszenia masy. Można zatem w rozważaniach pominąć człon $a\beta \Delta c$.

c. Ze względu na małe rozmiary mikroorganizmów i gęstość zbliżoną do gęstości wody prędkość ich poruszania się jest równa prędkości strumienia zawiesiny. Wartość u w rozważanym równaniu, która w tym przypadku jest względną prędkością cząstki, jest równa zero. Dyfuzja zachodzi podobnie jak w środowisku nieruchomym. Możemy zatem również pominąć człon $\operatorname{div}(cu)$. Otrzymamy uproszczoną postać równania

$$\operatorname{div}(D \operatorname{grad} c) - r = 0 \quad (\text{III.7-49})$$

gdzie r oznacza właściwą szybkość oddychania — zużywania tlenu w procesie biosyntezy.

W tym miejscu należy zwrócić uwagę na następującą okoliczność. Występujący w równaniu współczynnik dyfuzji D odnosi się do dyfuzji cząsteczkowej zachodzącej przy małych wartościach Re . W miarę wzrostu burzliwości ośrodka coraz większą rolę zaczyna odgrywać dyfuzja burzliwa opisywana równaniem

$$M = D_B \frac{dc}{dx} \quad (\text{III.7-50})$$

gdzie: M — ilość przenoszonej substancji, D_B — współczynnik dyfuzji burzliwej.

D_B osiąga wartość maksymalną przy pełnej burzliwości. W tych warunkach jego wartość jest znacznie większa od wartości współczynnika dyfuzji cząsteczkowej. Na skutek tego przenoszenie substancji może zachodzić zarówno w kierunku gradientu stężeń, jak i w kierunku przeciwnym. Jak widać, nadmierne zwiększenie burzliwości, związane zazwyczaj z intensywnością mieszania, może spowodować zmniejszenie szybkości przenoszenia substancji.

Zakładając kulisty kształt aglomeratu drobnoustrojów równanie (III.7-49) można przedstawić w postaci

$$D \frac{d^2 c}{dR^2} + \frac{2D}{R} \frac{dc}{dR} - r = 0 \quad (\text{III.7-51})$$

Przyjmując, że tlen jest ograniczającym składnikiem pożywki i przyjmując wartość r z równania III.7-7 możemy zapisać

$$D \frac{d^2 c}{dR^2} + \frac{2D}{R} \frac{dc}{dR} = \frac{r_{\max} c}{K_M + c} \quad (\text{III.7-52})$$

Na podstawie tego wyrażenia można wyznaczyć rozkład stężenia tlenu w kulistym aglomeracie drobnoustrojów.

f. Reaktory biochemiczne

Reaktory biochemiczne (najczęściej zwane fermentorami) odznaczają się swoistymi cechami funkcjonalnymi i konstrukcyjnymi związanymi ze specyfiką zachodzących w nich procesów. W najczęściej spotykanych przypadkach w fermentorze reaguje układ trójfazowy: ciecż-gaz-ciało stałe. Ciecżą jest pożywka, w której rozmnaża się kultura drobnoustrojów o cechach ciała stałego, gazem jest zazwyczaj powietrze.

W przypadku hodowli kultur aerobowych — a są to przypadki najczęstsze — niezbędną własnością fermentora jest możliwość dostarczania drobnoustrojom tlenu, czyli napowietrzania pożywki. Dostarczanie drobnoustrojom tlenu jest związane z międzyfazowym przenoszeniem masy, w którym dużą rolę odgrywa hydrodynamika procesu uwarunkowana zazwyczaj mieszaniem.

Procesy biochemiczne zwykle zachodzą w wąskim przedziale temperatur. Fermentory muszą być zaopatrzone w urządzenia, które umożliwiają utrzymanie warunków zbliżonych do izotermicznych. Fermentory powinny także odpowiadać żądanej sterylności. Konstrukcja reaktorów powinna zabezpieczać również przed przedostawaniem się na zewnątrz drobnoustrojowych aerozoli zarówno w przypadku kultur chorobotwórczych, jak i niezakaźnych.

Podobnie jak w przypadku reaktorów chemicznych, liczne zastosowania i różnorodność warunków działania utrudnia klasyfikację i systematyzację fermentorów. Wiele kryteriów klasyfikacyjnych stosowanych do reaktorów chemicznych można również zastosować do fermentorów. Np. ze względu na sposób pracy mogą one być o działaniu okresowym lub ciągłym. Stosując kryteria hydrodynamiczne można je również podzielić na fermentory z idealnym mieszaniem, z idealnym przepływem tłokowym oraz fermentory o charakterze pośrednim. Z punktu widzenia geometrycznego można je podzielić na zbiornikowe i wieżowe lub kolumnowe. Bliższe omówienie fermentorów według ostatniego podziału nie jest możliwe w tym miejscu. Ograniczymy się jedynie do informacji o fermentorach kolumnowych, które w ostatnim ćwierćwieczu zyskują coraz większe znaczenie.

Fermentor kolumnowy jest cylindrycznym pionowym aparatem o stosunku wysokości do średnicy 5–10 i większym. Fermentor kolumnowy może być podzielony perforowanymi przegrodami na sekcje, w których można utrzymywać różne warunki fizykochemiczne zależne od własności wzrostu kultury i znaczenia wydzielanych metabolitów. Podział na sekcje nie jest warunkiem koniecznym, istnieją również fermentory z jedną nie dzieloną komorą. Przepływ faz może zachodzić współ- lub przeciwpłdowo, można też w razie potrzeby wprowadzić

obieg kołowy (recyrkulację) gazu lub cieczy. W celu zwiększenia skuteczności kontaktu faz — w poszczególnych sekcjach można umieścić luźne wypełnienie, najczęściej w postaci kulek o odpowiedniej masie objętościowej, prowadząc w ten sposób fluidyzację trójfazową. Hodowle w fermentorach kolumnowych można prowadzić podczas mieszania układu lub przy przepływie tłokowym w szerokim zakresie liczb Pecleta. Sorpcja tlenu w tego rodzaju aparatach wynosi 6–8 kg/m³·h.

g. Przemysłowe zastosowania procesów biochemicznych

Od chwili opracowania i wdrożenia przemysłowej metody produkcji penicyliny, co jest uważane za zdarzenie przełomowe w rozwoju tej dziedziny, procesy biochemiczne znalazły szerokie zastosowanie w przemyśle. Szczegółowemu opisowi procesów jest poświęcona obszerna literatura monograficzna. W tym miejscu można jedynie wskazać najważniejsze.

Zastosowanie procesów biochemicznych poszło, bardzo nierównomiernie, w dwóch kierunkach. Główny kierunek dotyczy chemii związków organicznych o stosunkowo dużej masie cząsteczkowej i złożonej budowie chemicznej. Nie oznacza to, że możliwości procesów biochemicznych ograniczają się jedynie do tej grupy związków. Ograniczenie to powstało na tle ekonomicznym. Okazało się, że konwencjonalna synteza wielu związków organicznych o stosunkowo niewielkiej masie cząsteczkowej — ok. 200 — bywa zazwyczaj tańsza niż proces biochemiczny.

Można wymienić następujące dziedziny produkcji lub działalności przemysłowej w których procesy biochemiczne znalazły zastosowanie:

- a) produkcja mikroorganizmów — bakterii, drożdży, grzybów, pleśni, alg;
- b) wytwarzanie i izolowanie enzymów;
- c) wytwarzanie związków chemicznych — rezultatu przemian metabolicznych drobnoustrojów; są to niektóre rozpuszczalniki, kwasy organiczne, aminokwasy, witaminy, antybiotyki, polimery, nukleotydy itp.;
- d) przemiany związków chemicznych o złożonej budowie;
- e) uzdatnianie ścieków przemysłowych i komunalnych.

Hodowla mikroorganizmów może mieć cel dwojaki — albo chodzi o uzyskanie czystych kultur do zastosowania w przemyśle spożywczym (produkcja przetworów mlecznych, piekarniczych, napojów alkoholowych) i farmaceutycznym (bakterie kwasu mlekowego przepisywane wraz z kuracją antybiotykami, produkcja szczepionek dla ludzi i zwierząt), albo hodowla ma na celu uzyskanie masy komórkowej (biomasy) bądź w celu produkowania enzymów, bądź ze względu na białko do żywienia ludzi i zwierząt. Dla przykładu — drożdże stanowią w niektórych krajach azjatyckich poważne źródło białka dla ludzi, pleśń (produkt odpadowy z produkcji penicyliny) bywa często stosowana jako składnik pasz zwierzęcych.

Surowcem do produkcji biomasy białkowej mogą być cukry i wielocukry zawarte w różnych produktach odpadowych (melasa, niezdatne do normalnego użytku soki owocowe, hydrolizaty drzewne, ługi posiarczynowe) oraz gazowe i ciekłe węglowodory.

Duże znaczenie dla złagodzenia kryzysu żywnościowego mogą mieć zdolne do fotosyntezy autotrofy. Nie ma jednak doniesień o ich wykorzystaniu przemysłowym¹⁾.

Najbardziej zaawansowana technicznie jest produkcja drożdży. Znane są instalacje ciągłe, wielostopniowe o wydajności 130 000 t suchej masy drożdży rocznie. Czas trwania cyklu hodowlanego wynosi zazwyczaj 10–15 h. Strumień napowietrzający wynosi 8–10 m³ na godzinę i 1 m³ roboczej objętości reaktora. Temperaturę utrzymuje się w granicach 28–32°C. Dużym problemem technicznym jest pienienie się cieczy.

Grzyby w odniesieniu do suchej masy zawierają 35–45% białka przyswajalnego, 45% węglowodanów i ok. 3% tłuszczu. Duża zawartość białka i wartości smakowe powodują zainteresowanie ich hodowlą. Według niektórych doniesień w St. Zjedn. prowadzi się wglębną hodowlę smardzy w napowietrzanych i energicznie mieszanych zbiornikach o pojemności 75 m³. Cykl hodowli trwa 3 dni. Pożywkę stanowią cukry i sole mineralne. Wyhodowane w ten sposób grzyby tworzą kulki o średnicy 25 mm i o smaku smardzy naturalnych. Prowadzone w Europie próby hodowli wglębnej z innymi gatunkami grzybów jak dotychczas nie powiodły się. Uzyskiwano grzybnię o zadowalającej ilości białka, ale pozbawioną smaku grzybów.

Ciągła produkcja *in vitro* komórek zwierzęcych, roślinnych czy wirusów podejmowana dla celów farmakologicznych — m.in. do produkcji antywirusowego leku, interferonu — nie przekracza zazwyczaj skali wielkolaboratoryjnej. Głównym problemem tej produkcji jest wyradzanie się kultur.

Biochemiczna produkcja rozpuszczalników i kwasów organicznych, jak alkohol metylowy, aceton, butanol, glicerol, kwas octowy, mlekowy, cytrynowy i inne o mniejszych masach cząsteczkowych została w okresie tzw. taniej ropy w dużej mierze poniechana. Z wyjątkiem produkcji alkoholu etylowego do celów spożywczych metody biochemiczne zastąpiła technologia chemiczna korzystająca z surowców naftowych. Jednak stały wzrost cen produktów naftowych i postęp w zakresie metod biochemicznych mogą zmienić relacje ekonomiczne.

Spośród kwasów produkowanych metodą biochemiczną można wymienić kwas glukonowy — metabolit dość pospolitych rodzajów pleśni. Technologia tego kwasu jest ułatwiona odpornością pleśni na zakażenie. Zarówno aparatura, jak i pożywki nie wymagają wyjaławiania. Metodą biochemiczną produkuje się kwas fumarowy i itakonowy, stosowane do produkcji tworzyw sztucznych.

W ostatnim trzydziestoleciu notuje się stały wzrost produkcji aminokwasów metodami biochemicznymi. Zwłaszcza dotyczy to lizyny, metioniny i tryptofanu. Są to aminokwasy nie produkowane przez organizmy roślinne. W przypadku ograniczania wyżywienia do diety roślinnej dodatek ich zapobiega określonym schorzeniom.

Aminokwasy produkowane poprzez syntezę chemiczną są racematami.

¹⁾ Paradoks ten jest łatwy do wytłumaczenia. Największe potrzeby i najlepsze warunki klimatyczne do hodowli autotrofów mają kraje subtropikalne. Jednak większość z nich nie ma możliwości technicznych i finansowych, aby podjąć się tego przedsięwzięcia. Kraje „bogate” w tym obszarze geograficznym dysponują nadwyżkami żywności i nie są zainteresowane produkcją niekonwencjonalnych źródeł białka.

Organizm przyswaja jedynie odmianę lewoskrętną. Zaletą syntezy biochemicznej jest wytwarzanie wyłącznie odmiany lewoskrętnej.

Z metod biochemicznych w dużej mierze korzysta przemysł farmaceutyczny. Produktami metabolizmu mikroorganizmów a zwłaszcza drożdży są zarówno witaminy rozpuszczalne w wodzie, jak witamina B₁₂ stanowiąca cały zespół związków chemicznych o charakterze witamin, jak i rozpuszczalne w tłuszczach prowitamina D (ergosterol), prowitamina A (β -karoten), naftochinon.

Metodami biochemicznymi są produkowane antybiotyki. Niektóre rodzaje bakterii są zdolne do polimeryzowania cukrów. Spośród tego rodzaju polimerów największe zastosowanie zyskał dekstran — polimer glukozy wytwarzany bądź jako produkt hodowli bakteryjnej, bądź jako produkt reakcji wydzielonych enzymów. Dekstran o masie cząsteczkowej $75\ 000 \pm 25\ 000$ jest stosowany jako substytut plazmy krwi w transfuzji. Bardzo dużą zaletą tego specyfiku jest możliwość cieplnej sterylizacji. Dekstran jako półprodukt jest stosowany do wyrobu sit molekularnych sefadeks.

Należy również nadmienić o nukleotydach kwasu inozynowego, guanyninowego i ksantyninowego — substancji chemicznych o wybitnych wartościach smakowych stosowanych w przemyśle spożywczym.

Jako przykłady transformacji chemicznej zachodzącej wobec drożdży mogą służyć: przekształcenie benzaldehydu w acetofenylokarbinol, *d*-sorbitu w sorbozę (półprodukt do syntezy kwasu askorbinowego — witaminy C).

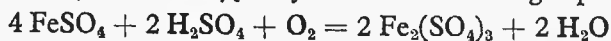
Znaczenie przemian biochemicznych dla syntezy bardzo złożonych związków chemicznych można ocenić na przykładzie produkcji kortizonu, związku chemicznego o naturalnym pochodzeniu hormonalnym i dużym znaczeniu leczniczym. Jego synteza chemiczna wymaga 32 przejść i zachodzi z wydajnością 0,15%. Zastosowanie transformacji biochemicznych uprościło syntezę i umożliwiło przemysłową produkcję leku.

O zastosowaniu procesów biochemicznych dla uzdatniania ścieków będzie mowa w IV cz. książki.

Drugi kierunek zastosowań procesów biochemicznych dotyczy przemian związków nieorganicznych. Kierunek ten, jak dotychczas, jest jeszcze bardzo mało rozpowszechniony, jakkolwiek rysują się szerokie perspektywy jego rozwoju.

Dotychczasowe osiągnięcia w zakresie biochemicznych przemian związków nieorganicznych zawdzięczamy metabolizmowi dość niezwykłych — według utartych pojęć — bakterii wyizolowanych przed trzema dziesiątkami lat, których środowisko rozwoju stanowią roztwory soli żelaza w kwasie siarkowym o stężeniu ok. 0,05 mol/l. Substratami przemian metabolicznych są siarczki metali. Bakterie czerpią węgiel z CO₂ zawartego w powietrzu, azot — z soli amonowych lub azotanów, a w przypadku ich braku przyswajają azot atmosferyczny. Jest to rodzaj bakterii bardzo rozpowszechniony, a nie występowanie oznak ich aktywności jest spowodowane brakiem ograniczającego wzrost substratu. W sprzyjających dla tych bakterii warunkach zanieczyszczają one kwaśnym i zasadowym siarczanem żelazowym duże zbiorniki wodne.

Reakcje dostarczające tym bakteriom energii przebiegają jak następuje:

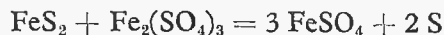


Siarczan żelazawy do powyższej przemiany bakterie czerpią z reakcji



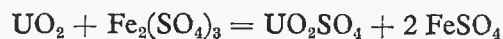
która normalnie zachodzi bardzo wolno, w obecności zaś bakterii biegnie z użyteczną technicznie szybkością.

Siarka jako substrat reakcji, w której powstaje kwas siarkowy pochodzi z działania siarczanu żelazowego na piryt



W warunkach abiotycznych piryt jest prawie nierozpuszczalny. Wobec omawianych bakterii jego rozpuszczalność wzrasta 10^6 razy. *Thiobacillus ferrooxidans* — tak się nazywa ten rodzaj bakterii — utleniają siarczki żelaza, najczęściej piryty, do mieszaniny siarczanu żelazowego i kwasu siarkowego. Jest to mieszanina rozpuszczająca siarczki metali.

Opisane przemiany stanowią podstawę biochemicznej metody ługowania rud zawierających siarczki cennych metali — miedzi, cynku, ołowiu, niklu, molibdenu, arsenu, bizmutu. W skali przemysłowej metoda jest stosowana do ługowania rud uranu. Wprawdzie bakterie, o których mowa, nie rozpuszczają zawartego w rudzie tlenku uranu, ale pod wpływem biologicznie wytworzonego siarczanu żelazowego i kwasu siarkowego zachodzi reakcja



w wyniku której uzyskuje się rozpuszczalny siarczan uranylu, który ekstrahuje się z roztworu metodą wymiany jonowej. Proces ługowania uranu polega na usypaniu na nieprzepuszczalnym podłożu hałdy rudy uranowej, którą polewa się wodą. W górnych warstwach hałdy, przy dostępie powietrza, tworzy się z towarzyszącego pirytu mieszanina siarczanu żelazowego i kwasu siarkowego, która przepływając przez hałdę wymywa z niej siarczan uranylu.

Inne rozwiązanie tego procesu polega na przeciwnym przepływie wody przez napowietrzane kolumny zawierające ługowany surowiec. Biochemiczną metodę ekstrakcji stosuje się również do wyługowania pozostałości uranu z wyeksploatowanych wyrobisk. W zalanych wodą i wyeksploatowanych wyrobiskach, w obecności niezbędnych substratów bakterie produkują mieszaninę siarczanu żelazowego i kwasu siarkowego, która wyługowuje z porowatej skały płonnej pozostałości uranu.

Metody biochemiczne są także stosowane do ługowania rud miedzi.

Poznany został również proces biochemiczny stanowiący poważne zagrożenie dla kopalnictwa siarki. Bakterie podobne do opisanych poprzednio powodują intensywne utlenianie siarki rodzimej zawartej w rudzie siarkowej i glebie. Produktem utleniania — w obecności tlenu i wody — jest kwas siarkowy, który reagując z innymi składnikami złoża siarkowego tworzy siarczany. W jednej z radzieckich kopalń siarki zaobserwowano, że w ciągu roku składowania rudy siarkowej ulegało utlenieniu ok. 10% siarki. Badania przeprowadzone w Polsce w kopalni Piaseczno wykazały, że stopień utlenienia siarki w rudzie może rocznie sięgać 25%. Nie można wykluczyć, że proces ten odpowiednio sterowany może się w przyszłości rozwinąć w biochemiczną metodę otrzymywania kwasu siarkowego.

h. Informacje o literaturze uzupełniającej

Ogólne wiadomości w ujęciu opisowym można znaleźć w następujących pracach: Jan Paluch, „Podstawy mikrobiologii przemysłowej”, Warszawa WNT, 1972, S. C. Prescott, C. G. Dunn, „Industrielle Mikrobiologie”, Berlin, Deutscher Verlag der Wissenschaft 1959; A. H. Rose, „Industrial microbiology”, London, Butterworth 1961.

Ogólne wiadomości zawierające elementy ujęcia ilościowego podają m.in.: F. C. Webb, „Biochemical engineering”, London, Van Nostrand 1964; P. Simon, R. Meunier, „Microbiologie industrielle et génie chimique”, Paris, Masson et Cie 1970; S. Aiba, A. E. Humphrey, N. F. Millis, „Inżynieria biochemiczna”, Warszawa, WNT 1977 (tłumaczenie z angielskiego).

Modelowanie matematyczne procesów biochemicznych omawiają D. S. Czumański, J. M. Romanowski, N. W. Stiepanowa, „Modelowanie matematyczne w biofizyce”, Warszawa, PWN 1979 (tłumaczenie z rosyjskiego); W. W. Kafarow, A. J. Winarow, L. S. Gordiejew, „Modelowanie reaktorów biochemicznych”, Warszawa, WNT 1983 (tłumaczenie z rosyjskiego).

1. Charakterystyka problemu

a. Uwagi ogólne

Przez ochronę środowiska rozumie się zespół przedsięwzięć natury technicznej, ekonomicznej, administracyjnej i legislacyjnej zapobiegających naruszeniu równowagi ekologicznej, czyli równowagi stosunków i oddziaływań zachodzących między człowiekiem a otaczającym go naturalnym środowiskiem oraz mających na celu usuwanie bądź kompensowanie szkód wyrządzonych środowisku naturalnemu działalnością cywilizacyjną człowieka. Ochrona środowiska naturalnego jest częścią szerszego zagadnienia obejmującego całość problemów związanych z zagrożeniem naszej cywilizacji, które to zagrożenie niesie za sobą niezwykle szybki i bardzo nierównomierny postęp gospodarczy.

Ochrona środowiska może mieć znaczenie:

- a) lokalne — dotyczące określonego miasta lub osiedla, wydzielonego obszaru, np. obszaru leśnego, określonego zakładu przemysłowego;
- b) regionalne — dotyczące określonych regionów, np. dorzecza rzeki, masywu górskiego, morza śródziemnego i innych obszarów geograficznych bardzo często zarządzanych przez więcej niż jeden organ państwowy;
- c) globalne — dotyczące całego globu ziemskiego, jak np. składu atmosfery, czystości oceanu, rozprzestrzeniania się skażeń radioaktywnych.

Środowisko naturalne odznacza się dużą różnorodnością składających się na nie elementów i ich nader złożoną współzależnością. Jeżeli szybkość zmian zachodzących w naturalnym środowisku nie jest nadmierna, a ich jakość niezbyt radykalna to środowisko wykazuje zdolność homeostazy, czyli zdolność samoregulacji i adaptowania się do zmienionych warunków. Gdy jednak szybkość i jakość zachodzących zmian przekroczy możliwości samoregulacyjne i zdolność adaptacyjną, naruszając choćby jeden z elementów równowagi, następuje naruszenie równowagi całego układu.

Naruszenie równowagi może mieć charakter odwracalny lub nieodwracalny. Jako przykład odwracalnego naruszenia równowagi można przytoczyć sytuację jaka powstała w swoim czasie u ujścia rzeki Tamizy. Na skutek niekontrolowanych

zanieczyszczeń rzeki ściekami komunalnymi pochodzącymi z położonych nad nią aglomeracji miejskich oraz ściekami przemysłowymi stoczni i innych zakładów przemysłowych, jak również ścieków powstających w wyniku działalności portu (ścieki po myciu zbiorników i zbiornikowców, ciekłe odpady ropy naftowej i smarów) — Tamiza u jej ujścia stała się rzeką martwą. Życie biologiczne zanikło. Jednakże po wprowadzeniu bardzo ostrych zarządzeń dotyczących składu ścieków wypuszczanych do rzeki, po pewnym czasie u ujścia Tamizy zaczęły się pojawiać niektóre gatunki ryb, które poprzednio w tych okolicach wyginęły. Jako inny przykład zmian odwracalnych można podać skutki zastosowania w Londynie ogrzewania gazowego zamiast węglowego. Zabieg ten w bardzo dużym stopniu zmniejszył częstotliwość występowania smogu (zapyłona mgła o dużym stężeniu tlenu węgla i dwutlenku siarki), powodując zwiększenie liczby dni słonecznych.

Nieodwracalnym naruszeniem równowagi mogą okazać się zmiany w atmosferze spowodowane wzrostem w niej zawartości dwutlenku węgla lub zmniejszenia się ilości ozonu. Mogą one spowodować nieodwracalne w geologicznej skali czasu zmiany klimatyczne.

Koszty ochrony środowiska mają coraz większy udział w kosztach wytwarzania (7–10%) i często sięgają 30% wartości inwestycji. Kraje wysoko uprzemysłowione wydają na ochronę środowiska ok. 3% swego dochodu narodowego. W Polsce w końcu lat siedemdziesiątych wydawano w tym celu ok. 1% dochodu narodowego, co wynosiło blisko 500 zł na jednego mieszkańca rocznie.

Wysokie koszty ochrony środowiska zwracają się z nawiązką w skali społecznej, zmniejszając zachorowalność ludzi i zwierząt, zmniejszając szkody wyrządzone przyrodzie (usychanie lasów, zarastanie jezior, jałowienie gleby itp.) oraz zmniejszając szybkość niszczenia (a więc i zmniejszając koszty konserwacji) wytworzonych dóbr materialnych (korozja konstrukcji metalowych i betonowych, dewastacja budynków — zwłaszcza zabytkowych).

Obserwowany eksponencjalny wzrost zaludnienia, powodujący z kolei podobny wzrost aktywności cywilizacyjnej, prowadzi według niektórych znawców zagadnienia do powstania po roku 2000 zarówno ekologicznej, jak i ekonomicznej bariery dla dalszego postępu, a nawet objawów załamania się naszej cywilizacji¹⁾.

Z punktu widzenia naukowego ochrona środowiska naturalnego jest typowym problemem wielodyscyplinarnym, w rozwiązywaniu którego biorą udział m.in.: zoologia (wiedza o środowisku życia człowieka), ekologia (nauka badająca stosunki między organizmami a otaczającym je środowiskiem), medycyna, inżynieria procesowa, inżynieria biochemiczna, hydrologia, geofizyka, meteorologia, ekonomika, prawoznawstwo, planistyka przestrzenna. W rozwiązywaniu technicznych problemów ochrony środowiska dominującą rolę odgrywa inżynieria procesowa.

Oddziaływania naruszające równowagę środowiska naturalnego można sklasyfikować według kryteriów ich lokalizacji w biosferze — a więc jako zagrożenia

¹⁾ D. A. Meadows, D. L. Meadows, J. Randers, W. W. Behrens III „The limits to growth”, Universe Books 1972 (pierwszy raport dla Klubu Rzymskiego). M. Mesarovic, E. Pestel, „Menschheit am Vendepunkt”, Bericht am Club of Rome zur Weltlage.

atmosfery, hydrosfery i litosfery. Zagrożeniem środowiska nie dającym się zlokalizować w odpowiedniej sferze jest hałas oraz promieniowanie elektromagnetyczne.

b. Wpływ działalności cywilizacyjnej na atmosferę

Pod wpływem spalania produktów organicznych, które stanowi jeden z podstawowych procesów energetyki, skład atmosfery ulega widocznym zmianom. Stwierdzono np., że zawartość dwutlenku węgla w atmosferze w ostatnich latach wzrasta o blisko 2 ppm rocznie i w latach dwutysięcznych wzrośnie o ok. 25% w stosunku do jego zawartości w początku lat pięćdziesiątych. Zawartość CO₂ w atmosferze ma wpływ na bilans cieplny Ziemi. W bardzo dużym uproszczeniu wynika to z tego, że CO₂ przepuszcza podstawową składową promieniowania słonecznego, tzn. składową o falach krótkich, a absorbuje promieniowanie podczerwone emitowane przez powierzchnię Ziemi. W ten sposób dwutlenek węgla zawarty w atmosferze nie stanowi przeszkody do nagrzewania się powierzchni Ziemi, natomiast przeciwdziała jej szybkiemu ochładzaniu się. Zwiększenie zawartości CO₂ w atmosferze o 25% może spowodować (według niektórych badaczy) wzrost średniej temperatury Ziemi o 0,6 K. Nie jest to wielkość wyróżniająca się wśród fluktuacji statystycznych. Jednak wiele czynników współdziałających synergicznie (o których będzie mowa) oraz sprzężeń zwrotnych o charakterze dodatnim, które mogą zachodzić — nakazują poważne traktowanie tego efektu. Powolne i na pozór nieszkodliwe nagromadzenie się dwutlenku węgla, po przekroczeniu pewnego krytycznego progu, którego wielkość nie jest nam znana, może spowodować globalne zmiany klimatyczne, których katastrofalnych następstw nie sposób ani przewidzieć, ani nawet ocenić. Wagi problemu nie pomniejsza równoległe występowanie wielu ujemnych sprzężeń zwrotnych prowadzących do zmniejszenia tego efektu. Jedno z nich polega na wzroście — pod wpływem wyższej temperatury Ziemi — parowania i zwiększenia przez to powierzchni chmur ekranujących promieniowanie słoneczne.

Tlen stał się składnikiem atmosfery przede wszystkim na skutek życiowych procesów roślin zawierających chlorofil. Rośliny zielone uzupełniają tlen zużywany w procesach biologicznych i cywilizacyjnych. Ok. 70% produkowanego tlenu przypada na fitoplankton (mikroskopijne rośliny zielone żyjące w wodach słodkich i morskich), a ok. 30% na rośliny lądowe. Na skutek zanieczyszczenia mórz zawartość fitoplanktonu zmniejszyła się o 30–50%. Skurczyła się też wydatnie powierzchnia lasów i terenów zielonych. Według niektórych źródeł spowodowało to w ostatnim dziesięcioleciu mierzalny spadek zawartości tlenu w atmosferze. Jak wynika z obliczeń, zużycie tlenu powietrza w St. Zjedn. jest o ok. 70% większe od ilości tlenu wytwarzanego przez fitosferę tego obszaru. Wypowiadane są poglądy, że w przypadku utrzymania się dotychczasowego tempa spalania paliw organicznych, w latach dwudziestych przyszłego wieku zawartość tlenu w atmosferze może osiągnąć wartość krytyczną dla przetrwania biosfery w jej obecnym kształcie. Prognozy te należy uważać za co najmniej dyskusyjne w świetle nowych hipotez o mechanizmach regulacyjnych zawartości tlenu w atmosferze, do których jeszcze wrócimy.

Podczas gdy zmiany stężenia dwutlenku węgla i tlenu w atmosferze mogą stać się zagrożeniem naszej przyszłości, to emisja do atmosfery dwutlenku siarki stanowi czynnik zagrażający nam aktualnie. Emisja dwutlenku siarki do atmosfery wynosi obecnie w Polsce ok. 4 milionów ton w ciągu roku, czyli 15 ton na kilometr kwadratowy rocznie. Na skutek radiacyjnych procesów chemicznych zachodzących w atmosferze, SO_2 utlenia się do SO_3 i w postaci kwasu siarkowego z opadami spada na ziemię. Ok. 40% emitowanego do atmosfery SO_2 pochodzi z zakładów energetycznych spalających węgiel kamienny, brunatny i paliwo płynne. Reszta pochodzi z innych źródeł. Przy utrzymaniu się dotychczasowych kierunków rozwoju energetyki i transportu oraz braku działań zaradczych, emisja SO_2 może się w latach dziewięćdziesiątych podwoić.

Niekontrolowana emisja SO_2 już obecnie powoduje lokalne zatrucie atmosfery z katastrofalnymi skutkami, jak np. masowe zatrucie dwutlenkiem siarki mieszkańców miasteczka Jakkaito w Japonii w 1968 roku lub blisko 4000 ofiar śmiertelnych smogu w Londynie w 1952 r. Wpływ emisji SO_2 przekracza jednak znacznie zasięg lokalny. Prądy atmosferyczne przenoszą zanieczyszczenia SO_2 na duże odległości, bardzo często poza granice państwa, w którym emiter SO_2 jest zlokalizowany. Zanieczyszczenie powietrza dwutlenkiem siarki powoduje chroniczne choroby dróg oddechowych u ludzi i zwierząt, działa zgubnie na szatę roślinną, powodując usychanie lasów. Opady atmosferyczne zawierające kwas siarkowy zakwaszają glebę, powodują rozpuszczanie się spoiw węglanowych stosowanych w budownictwie, szybką korozję konstrukcji metalowych.

Poważnym zagrożeniem atmosfery są tlenki azotu, których źródłem są wysokotemperaturowe procesy spalania w urządzeniach energetycznych a zwłaszcza w silnikach samolotów odrzutowych. Innym źródłem tlenków azotu w atmosferze są procesy biologiczne, w wyniku których wydziela się N_2O utleniający się następnie do wyższych tlenków. Ilość tlenków przechodząca do atmosfery, według niektórych badań zwiększa się ze wzrostem azotowego nawożenia gleby.

Zagrożenie, które przypisuje się tlenkom azotu jest spowodowane ich oddziaływaniem z ozonem atmosfery prowadzącym do jego rozkładu. Zawartość ozonu powstającego w syntezie fotochemicznej w górnych warstwach atmosfery (w stratosferze) jest bardzo mała. Sprowadzony do warunków normalnych gaz ten pokryłby kulę ziemską warstwą o grubości zaledwie kilku milimetrów. Mimo to ta ilość ozonu wystarcza, aby zaadsorbować szkodliwe dla żyjących organizmów składniki promieniowania nadfioletowego. Naturalne stężenie tlenków azotu w atmosferze jest również małe — ok. 0,3 ppm. Jest to jednak wartość wystarczająca do naruszenia naturalnego stanu równowagi chemicznej warstwy ozonu. Według niektórych obliczeń eksploatacja kilkuset samolotów odrzutowych latających na wysokości 15–20 km może spowodować zmniejszenie zawartości ozonu w stratosferze o 1%, co z kolei może spowodować wzrost natężenia docierającej do ziemi składowej nadfioletowej promieniowania słonecznego o 2% i wzrost spowodowanych promieniowaniem nadfioletowym zachorowań na raka skóry — o kilka procent. Na osłonę ozonową destrukcyjnie wpływają halogenki węglowodorów katalizujące rozkład ozonu. Wśród halogenków węglowodorów największe znaczenie techniczne ma freon stosowany w rozmaitych urządzeniach rozpylających i maszynach chłodniczych, skąd przedostaje się do atmosfery.

Na skutek wyjątkowej trwałości tego gazu i bardzo małej rozpuszczalności w wodzie nagromadza się on w troposferze, skąd poprzez dyfuzję przenika do stratosfery, gdzie w głównej mierze jest zlokalizowana osłona ozonowa. Od niedawna w niektórych krajach wprowadzono przepisy ograniczające produkcję i stosowanie freonu. Ale ilość freonu nagromadzona w atmosferze do tego czasu może się okazać wystarczająca do wywarcia wpływu na stężenie ozonu. Skutki zachwiania równowagi warstwy ozonowej mogą okazać się w skali czasu mierzonej długością życia ludzkiego — nieodwracalne, bowiem równowaga fotochemiczna między powstawaniem ozonu a jego rozkładem ustala się bardzo powoli.

Bardzo szkodliwym — jakkolwiek na szczęście mniej powszechnym — zanieczyszczeniem atmosfery są związki fluoru. Przedostają się one do atmosfery na skutek elektrolizy tlenku glinu, produkcji nawozów fosforowych, wyrobu emalii. Najczęściej jest to fluorowodór i czterofluorek krzemu. Związki te powodują specyficzne choroby ludzi i bydła, bardzo szkodliwie wpływają na roślinność, powodują wzmożoną korozję metali i ceramiki. W 1981 roku, na skutek szkodliwego oddziaływania na środowisko naturalne, została zamknięta huta aluminium w Skawinie.

Zagrożeniem atmosfery, którego skutków nie jesteśmy jeszcze w stanie w pełni ocenić jest emisja promieniotwórczego kryptonu przez elektrownie jądrowe. Na przełomie wieków jego zawartość w atmosferze mierzona aktywnością wyniesie, według przewidywań, rząd wielkości 10^8 – 10^9 GBq.

W związku z rozwojem energetyki opartej o spalanie paliw organicznych oraz wielu innych procesów produkcyjnych w coraz większych ilościach do atmosfery przedostają się pyły, w tym również aerozole o wymiarach submikronowych odznaczające się długim czasem przebywania w atmosferze. Zapylenie dolnych, przyziemnych warstw atmosfery ujemnie wpływa na przyrodę ożywioną i stanowi czynnik chorobotwórczy o silnym, kumulującym się działaniu, którego specyfika zależy od fizycznych i chemicznych własności pyłu.

Pyły znajdujące się w tych warstwach atmosfery, w których występują procesy kondensacji są ośrodkami kondensacji pary wodnej i przyczyniają się do powstawania chmur. Z tych warstw pyły są wmywane opadami atmosferycznymi.

Pyły o wymiarach submikronowych znajdują się zazwyczaj w górnych warstwach troposfery. Na tej wysokości intensywność procesów mieszania i kondensacji jest mała, toteż czas przebywania pyłów w tym ośrodku jest długi. Obecność aerozoli w atmosferze również wpływa na przebieg zjawisk klimatycznych, jakkolwiek mechanizm ich oddziaływania nie został jeszcze jednoznacznie wyjaśniony. Przyjmuje się, że aerozole nad jasną powierzchnią, np. nad biegunami, ekranując odbijane promieniowanie — działają ocieplająco, zaś nad powierzchnią ciemną, np. nad łąkami — oziębiająco.

Innym rodzajem skażenia atmosfery nieobojętnym dla kształtowania się klimatu jest ciepło, w które ostatecznie przetwarza się produkowana przez człowieka energia. W skali światowej wytwarza się obecnie $1,8 \cdot 10^{-2}$ W/m² energii, a w odniesieniu do powierzchni kontynentu europejskiego 1,2 W/m². Stanowi to niewielki ułamek w odniesieniu do średniej globalnej wartości energii dostarczanej przez Słońce — 100 W/m². Jednak w obrębie wielkich aglomeracji prze-

mysłowych ciepło wytworzone znacznie przekracza ilości ciepła dostarczane przez Słońce. Np. na obszarze Manhattanu w Nowym Jorku dopływ energii słonecznej wynosi 93 W/m^2 , podczas gdy energia wytwarzana na tym obszarze osiąga 630 W/m^2 . W określonych okolicznościach podobne sytuacje mogą powodować liczne lokalne anomalie meteorologiczne.

Wytwarzana ilość ciepła pochodzenia antropogenicznego wzrasta wykładniczo z czasem. Niektóre badania wskazują, że wzrost ciepła w określonym regionie do 50 W/m^2 może spowodować na tym obszarze znaczne zmiany w rozkładzie ciśnienia atmosferycznego prowadzące do dużych zmian klimatycznych.

Wpływ na kształtowanie się temperatury ma również szata roślinna Ziemi. Likwidacja roślinności prowadzi do podwyższenia wartości albedo Ziemi — większego wypromieniowania ciepła. Globalna zmiana albedo Ziemi o 1% ma odpowiadać zmianie temperatury Ziemi o 1 K.

Możliwość synergicznego oddziaływania wielu wspomnianych poprzednio skażeń klimatotwórczych może — jak ostrzegają niektórzy badacze — w bliżej nie dającym się przewidzieć momencie naruszyć równowagę klimatyczną globu. Niektórzy klimatolodzy oczekują, że już w pierwszej połowie XXI wieku średnia globalna temperatura powietrza podniesie się o 2 K, a w szerokościach polarnych o 10 K. Ma to spowodować nieodwracalne stopienie się kry podbiegunowej i częściowy rozpad lodolodu. W takim przypadku należy się liczyć z podniesieniem poziomu oceanu światowego o ok. 5 m i zmianą kierunków prądów morskich, których udział w kształtowaniu klimatu jest bardzo duży.

c. Wpływ działalności cywilizacyjnej na hydrosferę

Na skutek szybko wzrastającej ilości ścieków przemysłowych i biologicznych odprowadzanych do hydrosfery nastąpiło wydatne pogorszenie się jakości zasobów wodnych. Ilość zanieczyszczeń spływających do rzek i śródlądowych zbiorników wodnych przekracza możliwości ich biofizycznego, naturalnego oczyszczania się. Proces skażenia wód pogłębia się z czasem coraz bardziej na skutek przedostawania się do ścieków coraz większych ilości nie rozkładających się substancji chemicznych. Stosowane współcześnie subtelne metody analityczne umożliwiają śledzenie procesu rozszerzania się obszaru wód zanieczyszczonych. Np. badanie wód powierzchniowych i przybrzeżnych regionu Wielkich Jezior na pograniczu Kanady i Stanów Zjednoczonych wykazało występowanie w tych wodach śladowych ilości ok. 200 związków organicznych, w większości przypadków pochodzenia syntetycznego. Wiele z nich ma własności toksyczne i kancerogenne. Występowanie tych związków w ilościach śladowych o stężeniu rzędu 1 ppb nie pomniejsza wagi zagadnienia. Wiele bowiem z tych substancji akumuluje się w żywych organizmach i za pośrednictwem łańcucha pokarmowego trafia do organizmu człowieka. Przytoczone przykłady dobitnie wskazują, że jakość wody staje się jednym z czołowych problemów państw uprzemysłowionych.

Problem zanieczyszczenia wód w nie mniejszym stopniu dotyczy mórz i oceanu światowego, których rola w kształtowaniu środowiska człowieka nie daje się przecenić. Morza i oceany dostarczają ludzkości ok. 20% spożywanego białka. Jak to już wspomniano, 70% tlenu atmosferycznego produkuje fito-

plankton i wodorosty. Jednym z najbardziej zagrożonych pod względem biologicznym mórz jest Bałtyk. Wiele jego obszarów przydennych jest całkowicie pozbawionych życia na skutek braku tlenu. Z wód przybrzeżnych najbardziej skażone są wody u brzegów Szwecji i Finlandii na skutek spływu ścieków przemysłu celulozowego i papierniczego. Ta katastrofalna sytuacja zmusiła państwa nadbałtyckie do podpisania — z inicjatywy Polski — umowy międzynarodowej o ochronie wód Bałtyku.

Główne źródła zanieczyszczenia hydrosfery stanowią:

- a) przemysł, a zwłaszcza przemysły chemiczny, celulozowo-papierniczy, wydobywczy, hutniczy, energetyka;
- b) rolnictwo — uprawa i nawożenie, hodowla masowa, przetwórstwo rolno-spożywcze;
- c) transport morski i naziemny;
- d) ścieki komunalne.

Wiele rodzajów zanieczyszczeń może jednocześnie pochodzić z różnych wymienionych tu źródeł.

Do najbardziej rozpowszechnionych zanieczyszczeń środowiska naturalnego można zaliczyć zanieczyszczenia pochodzenia nieorganicznego, a więc kwasy, zasady, sole mineralne. Kwasy i zasady przechodzą do ścieków najczęściej z fabryk chemicznych w postaci kwasu siarkowego, ługu sodowego lub sody. Stopień ich toksyczności zależy od pH. W pobliżu źródeł emisji zanieczyszczenia pH może wynosić 2–11, podczas gdy dla zachowania życia nie może ono być mniejsze od 4,5 i większe do 9,5. Biologiczna szkodliwość odczynu zależy również od stopnia mineralizacji wody i zawartości w niej soli o charakterze buforowym. Stężenie wodorotlenku sodu większe od 25 ppm jest dla rybostanu śmiertelne.

Sole nieorganiczne zawarte w nadmiarze w wodach wykorzystywanych w procesach technologicznych powodują zarastanie rurociągów i zwiększenie oporów przepływu, osadzają się na powierzchniach grzejnych wymienników ciepła, zwiększając opór cieplny. Obecność soli w ściekach często utrudnia ich biologiczne oczyszczanie. Wśród soli najbardziej szkodliwą rolę w odniesieniu do środowiska odgrywają azotany, fosforany oraz sole potasowe. Sole te przedostają się do ścieków zazwyczaj z zakładów produkujących nawozy mineralne — azotowe, fosforowe i potasowe oraz na skutek wypłukiwania nadmiernie nawożonych gleb. Według niektórych badań z gleby wypłukuje się ponad 30% wysianych nawozów.

Na skutek dużej mineralizacji zbiorników wodnych, do których sole te przedostają się bądź ze ściekami, bądź z wodami gruntowymi, następuje w nich nadmierny rozrost wodnych organizmów roślinnych, a zwłaszcza alg, naruszający równowagę naturalną między dopływem tlenu do wody a jego zużyciem. Następuje szybkie zarastanie i rozszerzanie się przybrzeżnych płyczn oraz powstawanie narastającej od dna beztlenowej warstwy wody, w której gromadzą się związki redukujące — amoniak, siarkowodór, metan, fosforowodór i inne. Proces ten zwany eutrofizacją w ostatnich dziesięciokach lat nabrał szczególnego znaczenia. W wyniku eutrofizacji zbiorniki i cieki wodne tracą swą przydatność użytkową jako źródła wody pitnej czy przemysłowej, czy też jako tereny rekreacyjne. Wypowiadane były poglądy, że eutrofizacja jest procesem nieodwracalnym,

jednak badania z ostatnich lat wykazały, że można przeciwdziałać eutrofizacji, przynajmniej w pierwszych jej stadiach. Studia nad nawożeniem roślin wykazały, że składnikiem decydującym o ich rozwoju jest fosfor. Ograniczona ilość fosforu lub jego brak powoduje zahamowania przyswajania azotu i potasu, a tym samym zahamowanie wzrostu. Redukując zatem zawartość fosforu w ściekach, można zredukować szybkość eutrofizacji i jej rozmiary.

W latach pięćdziesiątych duże zaniepokojenie w Szwajcarii wzbudził rozpoczynający się proces eutrofizacji jeziora zurychskiego. Zawartość tlenu w dennych partiach jeziora oraz przezroczystość wody zaczęły systematycznie maleć. Dla przeciwdziałania temu uzupełniono oczyszczalnię ścieków komunalnych w dodatkowy stopień oczyszczania usuwający związki fosforu. Po blisko dziesięcioletnim działaniu tego urządzenia zawartość tlenu w dennych warstwach jeziora oraz przezroczystość wody zaczęła wzrastać.

Spośród innych mineralnych zanieczyszczeń groźnych dla życia biologicznego przedostających się w coraz większych ilościach do wód śródlądowych i oceanicznych należy wymienić ołów i rtęć. Badania czasy lodowej Grenlandii, położonej dość daleko od źródeł zanieczyszczeń ołowiem jakim jest transport samochodowy, wykazały, że zawartość ołowiu, który jest osadzany z opadami śnieżnymi, za ostatnie pół wieku wzrosła od 100 do 300 μg na tonę śniegu.

Niebezpieczeństwo stwarzane przez pewne zanieczyszczenia jest zwielokrotnione na skutek ich kumulowania się w niektórych organizmach. Np. rtęć kumuluje się w tkankach pewnych ryb i mięczaków, powodując przypadki śmiertelnego zatrucia wśród ludzi je spożywających, jak to się stało w miejscowości japońskiej Minemata. W zasadzie wszystkie sole są szkodliwe, dla życia organizmów wodnych, a wśród nich chlorki w stężeniach ok. 400 ppm, sześciowartościowy chrom w stężeniu ponad 5 ppm, miedź w stężeniu 0,1–0,5 ppm.

Zanieczyszczenia organiczne hydrosfery pochodzą ze ścieków przemysłowych fabryk chemicznych i wielu innych, z wód gruntowych, do których przechodzą substancje organiczne stosowane w agrotechnice. Do pierwszej połowy naszego wieku zanieczyszczenia dostawały się do wód oceanicznych głównie rzekami. W drugiej połowie naszego wieku wzrosły niepomniernie zanieczyszczenia spowodowane transportem i wydobywaniem ropy z dna morskiego. Zanieczyszczenia organiczne mogą mieć wieloraki wpływ na organizmy żyjące w wodzie. Jedne substancje działają bezpośrednio zabójczo na organizmy żyjące w wodzie, drugie działają na nie przez zmianę własności fizykochemicznych wody, np. napięcia powierzchniowego, inne na skutek swych własności redukujących wyczerpują tlen rozpuszczony w wodzie, jeszcze inne wytwarzają na powierzchni wody warstewki utrudniające wymianę masy między wodą a atmosferą.

Problem szkodliwości zanieczyszczeń organicznych jest niezmiernie skomplikowany. Każdy nowy preparat organiczny — a syntetyzuje się je w liczbie dziesiątków tysięcy rocznie — potencjalnie może być szkodliwy dla środowiska naturalnego a zwłaszcza dla zdrowia człowieka. Jest rzeczą wątpliwą, aby każdy nowy preparat organiczny i wiele setek tysięcy już istniejących preparatów można było zbadać — tak jak to się dzieje z preparatami lekarskimi — pod kątem

widzenia ich szkodliwości dla środowiska i wpływu na zdrowie ludzi, zwierząt i roślin, gdy dostają się do łańcucha pokarmowego.

Grupą zanieczyszczeń organicznych, stanowiących duże zagrożenie dla czystości oceanu i jego funkcji biotwórczych są środki chwastobójcze i owadobójcze. Jednym z nich jest znany środek DDT. W rozwiniętych krajach tego preparatu już się nie produkuje, jednak do tej chwili do wód oceanicznych (według niektórych obliczeń) przedostało się około miliona ton tego pestycydu. O zgubnym wpływie DDT na środowisko świadczy to, że już w stężeniu 1 ppm powoduje on zmniejszenie o 75% produkcji tlenu przez fitoplankton. Kumulując się w tkance tłuszczowej morskich zwierząt i ryb, przedostaje się do organizmu człowieka. W połowie lat sześćdziesiątych stwierdzono w tkance tłuszczowej badanych grup ludności niektórych krajów do 26 ppm DDT.

Innym zanieczyszczeniem o równie szkodliwym wpływie na funkcje biotwórcze oceanów i mórz jest ropa naftowa. Wyływy z podwodnych szybów naftowych, katastrofy olbrzymich tankowców, zwykłe straty eksploatacyjne powodują przedostawanie się do morza dziesiątków milionów ton ropy rocznie. Jedna tona ropy pokrywa obszar ok. 2 km². Pod tą warstwą życie biologiczne praktycznie ustaje. Produkcja tlenu maleje trzykrotnie.

Jednym z pierwszych zauważonych w połowie naszego wieku zagrożeń środowiska było zanieczyszczenie wód — zwłaszcza śródlądowych — detergentami. Na skutek niezmiernie szybkiego wzrostu stosowania syntetycznych środków piorących zarówno w praktyce życia codziennego, jak i w technologii przemysłowej, detergenty stały się najpowszechniej spotykanym składnikiem ścieków. Ponieważ większość stosowanych początkowo syntetycznych środków myjących nie poddawała się biodegradacji, ówczesne oczyszczalnie ścieków nie były zdolne do ich usuwania. Powodując pienienie się cieczy, pokrywały grubą warstwą piany powierzchnię zbiorników w oczyszczalniach, uniemożliwiając natlenianie ich zawartości. Grube warstwy piany płynęły z prądem rzek, pokrywając całkowicie ich powierzchnię, zakrywając znaki żeglugowe, a wyrzucane wiatrem na brzeg przykrywały przybrzeżne płycizny, uniemożliwiając żeglugę. Znane były przypadki, gdy wiatr przynosił pianę na autostrady, uniemożliwiając na tych odcinkach przejazd samochodów. Problem ten w dużej mierze zlikwidowano, dopuszczając do stosowania jedynie te detergenty, które według standardowego testu rozkładają się pod wpływem czynników biologicznych co najmniej w 80%.

Ścieki wielu zakładów przetwórstwa rolno-spożywczego, tj. mleczarni, krochmalni, gorzelni, browarów, olejarni, rzeźni zawierają zazwyczaj wiele substancji organicznych pochodzenia biologicznego. Ze względu na ich silne własności redukujące niszczą one życie na dużych przestrzeniach zbiorników wodnych lub rzek.

Inną grupę niebezpiecznych dla ekosystemów zanieczyszczeń stanowią dyspersje ciał stałych lub cieczy. Powodując zmętnienie wody, utrudniają one dostęp promieniowania słonecznego, bardzo często zużywają tlen, niszczą rekreacyjne walory wody. Tego rodzaju zawiesiny pochodzą zazwyczaj z wykończalni tkanin, przędzalni i farbiarni oraz z fabryk celulozowo-papierniczych.

Ważnym czynnikiem naruszającym równowagę środowiska wodnego są duże ilości wody o podwyższonej temperaturze pochodzącej z chłodzenia urzą-

dzeń przemysłowych w energetyce, hutnictwie, w dużych zakładach rafineryjnych oraz pochodzącej z podziemnego wytopienia siarki.

Na skutek podwyższonej temperatury zbiorników wodnych procesy przemiany materii przebiegają intensywniej, powodując wzrost zużycia tlenu, którego rozpuszczalność i zawartość na skutek wyższej temperatury wody maleje. W następstwie zachodzą niekorzystne zmiany ekologiczne, ginie wiele gatunków hydroflory i hydrofauny. Występują zjawiska analogiczne w wielu przejawach do eutrofizacji.

Poważnym zagrożeniem dla wód oceanicznych jest niekontrolowane pozbywanie się najbardziej szkodliwych odpadów (najczęściej silnych trucizn i odpadów promieniotwórczych) przez ich zatapianie w oceanie. Badania wykazują, iż zatapianie odpadów nawet na bardzo dużych głębokościach — powyżej 5000 m — nie zapobiega ich rozprzestrzenianiu. Zatapianie odpadów w szczelnych pojemnikach z odpowiednio trwałego materiału może opóźnić proces rozprzestrzeniania, jednak, ze względu na zawsze ograniczoną w czasie trwałość pojemników, tego rodzaju zabieg nie stanowi niezawodnego zabezpieczenia. Konwencje międzynarodowe określają warunki, jakim muszą odpowiadać odpady oraz miejsca ich zatapiania. Nie należy zatapiać odpadów zawierających związki chloroorganiczne, rtęć i jego związki, kadm i jego związki, produkty naftowe, syntetyczne tworzywa nie poddające się biodegradacji.

d. Wpływ działalności cywilizacyjnej na litosferę

Wyniszczającym wpływom cywilizacyjnym ulega również litosfera. Zasoby ziemi zdolnej do wytwarzania szaty roślinnej biorącej udział w fotosyntezie, wytwarzającej żywność i tlen, stwarzającej możliwości rekreacyjne kurczą się bardzo szybko na skutek urbanizacji, budowy dróg i lotnisk, fabryk i kopalni.

Na przykład w Polsce w latach 1970–1977 powierzchnia użytków rolnych zmniejszyła się o 430 000 ha, tj. około 60 000 ha rocznie, podczas gdy w tym samym czasie rekultywacja hałd, wyrobisk, wysypisk i podobnych gruntów wynosiła zaledwie 5000 ha rocznie. Użytkowany obecnie areał, uwzględniając dość niski poziom rolnictwa w naszym kraju, zaledwie wystarcza do wyżywienia ludności. Dalsze niefrasobliwe uszczuplanie zapasów ziemi uprawnej byłoby działaniem pozbawionym poczucia odpowiedzialności.

Powierznię gruntów zdolnych do wytwarzania użytecznej szaty roślinnej zmniejsza również działalność cywilizacyjna człowieka prowadząca do jałowienia gleby. Eksploatacja górnicza powoduje na znacznych obszarach zmiany stosunków wodnych, obniżenie się poziomu wód gruntowych. Często w tym samym kierunku działają niedostatecznie przemyślane i niefachowo prowadzone prace melioracyjne. Osuszanie bagien prowadzi w wielu przypadkach do zaniku naturalnych, retencyjnych zbiorników wodnych o zasadniczym niekiedy wpływie na stosunki wodne obszernych, przylegających do nich obszarów uprawnych oraz do wyniszczenia, unikalnych często, biocenoz¹⁾.

¹⁾ Biocenoza — zespół roślin i zwierząt charakterystycznych dla danego elementu środowiska.

Na skutek powszechnego stosowania środków chemicznych w rolnictwie zmienia się charakter chemiczny gleby, następuje jej zakwaszenie lub alkaliczacja, zasolenie czy nawet zatrucie substancjami toksycznymi nierzadko powodującymi całkowity zanik szaty roślinnej. Emisja szkodliwych gazów przez instalacje przemysłowe jest przyczyną wyniszczenia dużych obszarów leśnych, zwłaszcza lasów iglastych. Oprócz bezpośredniego oddziaływania mniej lub więcej szkodliwych i toksycznych substancji chemicznych, na zmniejszanie się obszarów zielonych wpływa erozja i wywiewanie gleby spowodowane warunkami naturalnymi oraz rozszerzanie upraw płużnych na łąki i pastwiska.

Konieczność prowadzenia dalekowzrocznej polityki w odniesieniu do zasobów ziemi ma charakter globalny. Obszary ziemi wykorzystywane do uprawy oceniane są obecnie w skali światowej na ok. $1,5 \cdot 10^9$ ha. Według niektórych ocen potencjalnie można wykorzystać do uprawy obszar dwukrotnie większy. Jest to jednak związane z szybko rosnącymi nakładami pieniężnymi, co dla niektórych krajów stanowi trudną do pokonania barierę.

Innym związanym z litosferą elementem środowiska naturalnego wymagającym dalekowzrocznego i rozsądnego traktowania jest stan nieodtwarzalnych zasobów surowcowych. Na skutek lekkomyślnej i rozrzutnej gospodarki wyczerpują się one bardzo szybko. Według niektórych przewidywań na przełomie XX i XXI wieku może zabraknąć srebra, cyny i uranu, nawet w tym przypadku gdy sięgnie się po złoża uznawane obecnie za nieekonomiczne. Podobna choć nie tak dramatyczna sytuacja dotyczy miedzi, cynku, rtęci, gazu ziemnego, ropy naftowej i wielu innych. Wypowiadane są — w dużej mierze uzasadnione — poglądy, że wyczerpanie nieodtwarzalnych surowców będzie stanowiło jedną z najpoważniejszych przeszkód rozwoju cywilizacyjnego w drugiej połowie XXI wieku.

Szczególnie uciążliwym problemem dla większych miast stały się odpadki stałe i śmiecie. Ilość ich wzrasta w sposób wykładniczy. W przeliczeniu na jednego mieszkańca wynosiły one w Europie w 1970 r. 200–450 kg rocznie, a w St. Zjedn. — 800 kg. Śmiecie i odpady z gospodarstw domowych są zazwyczaj w 80% pochodzenia organicznego (papierowe opakowania, szmaty, żywność, gazety, drzewo) a w 20% pochodzenia mineralnego (metale, szkło, ceramika, piasek). Wśród stałych odpadów pochodzenia przemysłowego najbardziej uciążliwe (obok hałd hutniczych) powstają w przemyśle chemicznym. Stanowią je zazwyczaj materiały powstałe w wyniku nieudanej produkcji, produkty uboczne nie mające wartości handlowej (np. fosfogips w fabrykach nawozów fosforowych), osady pofiltracyjne, zużyte katalizatory. Większość stałych odpadów domowych i przemysłowych ekspediuje się na zamknięte lub otwarte wysypiska, z reguły niedostatecznie kontrolowane pod względem sanitarnym i stanowiące stałe zagrożenie zdrowotne. Wysypiska śmieci zajmują duże obszary. W St. Zjedn. stanowią one ok. 1% powierzchni całego kraju.

Problem nagromadzenia się odpadów promieniotwórczych nie jest ograniczony wyłącznie do litosfery. Sposób magazynowania i przechowywania długowiecznych (liczonych na tysiące lat) stałych lub zestalonych odpadów promieniotwórczych powstających przeważnie w trakcie regeneracji wypalonego paliwa jądrowego nie został dotychczas rozwiązany w sposób zadowalający. Żaden z dotychczas proponowanych sposobów, a więc przechowywanie w wyeksplo-

atowanych wyrobiskach kopalń soli, magazynowanie w specjalnie do tego celu zbudowanych bunkrach betonowych, zatapianie na dużych głębokościach w oceanie w „niezniszczalnych” pojemnikach nie gwarantuje bezpieczeństwa w ciągu tysiącleci. Ilość odpadów promieniotwórczych — liczonych w jednostkach aktywności — rośnie wykładniczo. Ocenia się, że tylko w St. Zjedn. ilość magazynowanych odpadów promieniotwórczych wyniosła w roku 1980 ok. $4 \cdot 10^9$ GBq i wyniesie w roku 1990 ok. $1,5 \cdot 10^{10}$ GBq, a w roku 2000 ponad $5,5 \cdot 10^{10}$ GBq.

Wyrażane są niekiedy poglądy, że jedynym, radykalnym sposobem likwidacji odpadów promieniotwórczych byłoby wyekspediowanie ich w obszary kosmiczne poza Układ Słoneczny.

Do czasu wybudowania i uruchomienia pierwszych siłowni jądrowych ilość odpadów promieniotwórczych powstających w naszym kraju nie stanowi jeszcze problemu. Przeważająca ilość to odpady nisko i średnio aktywne powstające w laboratoriach naukowych i rozwojowych. Objętościowo szacuje się je na 1600 m^3 odpadów ciekłych i 150 m^3 odpadów stałych rocznie.

e. Inne rodzaje zagrożeń

Przedstawiając ogólne problemy ochrony środowiska, nie można pominąć wpływu na jego jakość takich czynników jak hałas i promieniowanie elektromagnetyczne. Metody przeciwdziałania tym zagrożeniom wykraczają poza możliwości inżynierii procesowej i nie będą tu bliżej omawiane. Zarówno hałas, jak i promieniowanie elektromagnetyczne jako czynniki wpływające i do pewnego stopnia kształtujące środowisko naturalne są bardzo mało poznane i chociażby z tego względu nie można ich przypisywać określonej „sferze”.

Termin „hałas” jest w naszym przypadku terminem umownym, obejmującym wszelkie oddziaływania wywierane przez drgania akustyczne. Znaczenie hałasu jako zagrożenia dla zdrowia fizycznego i psychicznego człowieka jest bardzo duże. Oddziaływanie drgań infraakustycznych, o częstotliwości poniżej 16 Hz, wywoływanych zazwyczaj przez urządzenia wibracyjne, mechanizmy pneumatyczne, silniki spalinowe itp. zależy od przyspieszenia drgań. Przyspieszenia powyżej 6 g powodują uszkodzenia organów wewnętrznych. Szkodliwość oddziaływania fal akustycznych w zakresie słyszalnym 16–20 000 Hz zależy od ich częstotliwości i ciśnienia akustycznego. Ciśnienie akustyczne rzędu 75–85 dB powoduje uszkodzenie narządów słuchu. Warto tu nadmienić, że poziom ciśnienia akustycznego (hałasu) w osiedlach położonych przy kołowych i kolejowych szlakach komunikacyjnych przekracza niekiedy 100 dB. Poza bezpośrednim oddziaływaniem na narządy słuchu — hałas w zakresie słyszalnym wpływa ujemnie na system nerwowy, powoduje szybkie zmęczenie wpływające na wydajność pracy, wywołuje choroby nerwicowe i powoduje depresje psychiczne. Uszkodzenia słuchu na skutek hałasu mają coraz większy udział wśród chorób zawodowych. W 1967 roku w Polsce wynosiły one 16,5% ogółu chorób zawodowych, a w 1971 roku już ponad 20%. Równie szkodliwe są ultradźwięki o częstotliwości ponad 20 000 Hz. Mimo dużej szkodliwości znaczenie ich jest jednak mniejsze, występują bowiem mniej masowo.

Skażenie środowiska przez oddziaływanie pola elektromagnetycznego jest jeszcze mniej poznane niż oddziaływanie hałasu. Organizmy żywe na skutek zachodzących w nich ruchów ładunków elektrycznych protonów i elektronów, pulsacji układów enzymatycznych związanych z przenoszeniem ładunku, promieniowania izotopów promieniotwórczych inkorporowanych w nich w sposób naturalny — generują tzw. naturalne, wewnętrzne pola elektryczne o bardzo szerokim widmie częstości od promieniowania podczerwonego do mikrofal, a nawet częstości radiowych.

Jest rzeczą oczywistą, że zewnętrzne pola elektromagnetyczne muszą interferować z polami wewnętrznymi, wpływać na ruch ładunków elektrycznych żywego organizmu, zakłócając naturalny bieg zachodzących w nich procesów. Poziom natężeń pól elektromagnetycznych wysokiej częstotliwości na powierzchni Ziemi jest obecnie ok. 10 000 razy większy od natężenia pól naturalnych wytworzonych przez przyrodę, a przy pewnych urządzeniach dużej mocy może być 10^{10} razy większy od natężenia pól naturalnych. Nie wiemy jednak dotychczas — za nielicznymi wyjątkami — od jakich warunków, a zwłaszcza od jakich gęstości energii zewnętrznych pól elektromagnetycznych zależy występowanie i poziom związanych z nimi szkodliwości. Dopiero w połowie lat siedemdziesiątych odkryto i zainteresowano się tzw. efektem Freya polegającym na występowaniu uciążliwych wrażeń słuchowych u załóg obsługujących stacje radarowe.

Zachowanie dużej ostrożności nakazuje także ewentualność kumulowania się efektów oddziaływania zewnętrznych pól elektromagnetycznych na organizmy żywe, a zwłaszcza ustrój człowieka i ich możliwe skutki genetyczne.

Aktualne przepisy bezpieczeństwa pracy uzależniają przebywanie w polach wysokiej częstotliwości od odpowiedniego stanu zdrowia oraz ograniczają czas przebywania w zależności od natężenia i częstości pola elektromagnetycznego.

f. Techniczne środki ochrony środowiska naturalnego

Egzekwowane na mocy prawa postulaty ochrony środowiska naturalnego stanowią ważny bodziec dla rozwoju środków technicznych, mających na celu zapobieżenie lub zmniejszenie dewastacji określonych elementów środowiska spowodowanej działalnością cywilizacyjną człowieka.

Inżynieria procesowa — chemiczna i biochemiczna — odgrywa wśród tych środków rolę podstawową. Procesy stosowane do ochrony środowiska prowadzą bądź do rozcieńczania substancji szkodliwych, bądź do zmniejszania ich ilości. Osiągnięciem idealnym byłoby ich całkowite wyeliminowanie poprzez zastosowanie tzw. technologii bezodpadowych. Chroniąc środowisko przed zanieczyszczeniem, technologie bezodpadowe w pełniejszy sposób wykorzystują surowce, których nie można odzyskać.

Problemy szkodliwości czy nawet uciążliwości dla otoczenia powinny w praktyce projektowej stać się jednym z kluczowych kryteriów doboru technologii lub rodzaju instalacji. Ogólnie znane są np. zalety pieców obrotowych w porównaniu z piecami szybowymi. Jednak znacznie mniejsze pylenie pieców szybowych w porównaniu z piecami obrotowymi może w określonych przypadkach decydować o wyborze na korzyść pieców szybowych.

Ustalane przez projektanta optimum ekonomiczne procesu lub instalacji winno zawierać elementy kosztów i korzyści wynikających ze stosowania technicznych środków ochrony środowiska. Korzyści wynikające z nich są jednak zazwyczaj niewymierne w kategoriach finansowych. W tym przypadku należy w bilansach kosztów uwzględnić szybko rosnącą wysokość kar administracyjnych oraz bardzo wysokie koszty odpowiedzialności cywilnej, które obciążają producenta w przypadku zaniechania lub stosowania nieefektywnych środków technicznych.

Technika procesowa jest zasadniczo różna w przypadku ochrony atmosfery, wód i powierzchni gruntów. Kolejne rozdziały zawierają przegląd odpowiednich procesów stosowanych do ochrony odpowiedniej sfery środowiska. Podstawy teoretyczne większości z nich zostały omówione w poprzednich częściach podręcznika.

g. Homeostaza i niektóre jej mechanizmy

Badając przebieg kształtowania się środowiska naturalnego nie sposób nie dostrzec, że od czasu pojawienia się życia na Ziemi, w kształtach zbliżonych do obecnych, warunki środowiskowe, od których zależało pojawienie się i rozwój życia na Ziemi, takie jak pH wody, jej siła jonowa i temperatura, skład atmosfery pozostawały prawie niezmiennie i biologicznie optymalne. Wiele podobnych obiektywnie stwierdzonych zjawisk przemawia za istnieniem dynamicznej samoregulacji złożonego systemu tworzącego biosferę sterowanej procesami natury biofizycznej i biochemicznej.

Przytoczymy niektóre fakty wskazujące na istnienie takiego mechanizmu, posługując się jednym z wielu możliwych przykładów — stałością stężenia tlenu w atmosferze ziemskiej. W uproszczeniu można przyjąć, że tworzenie się atmosfery tlenowej na Ziemi zachodzi na skutek trzech zasadniczych procesów.

Jeden z nich to proces fotolizy pary wodnej pod wpływem promieniowania nadfioletowego najbardziej intensywnego w górnych warstwach stratosfery. Produktami fotolizy jest wodór i tlen. Wodór jako znacznie lżejszy w przeważającej mierze uchodzi w przestrzeń poza ziemską, tlen zaś nagromadza się w atmosferze. Procesowi temu, który w przeszłości prawdopodobnie zainicjował tworzenie się atmosfery tlenowej, obecnie przypisuje się w tym względzie znacznie mniejsze znaczenie w porównaniu z innym procesem wytwarzania tlenu — fotosyntezą zachodzącą w zielonych częściach roślin, tj. chloroplastach. Tu również proces polega na rozkładzie wody na wodór i tlen. Wodór w różny sposób i w różnym stopniu łączy się z dwutlenkiem węgla pochodzącym z atmosfery, co prowadzi do powstawania organicznej biomasy, tlen zaś uchodzi do atmosfery. Na trzeci proces dostarczający tlen do atmosfery zwrócił uwagę na początku lat pięćdziesiątych naszego wieku Rubey¹⁾. Wedle jego powszechnie przyjętego poglądu część wytworzonej biomasy sedymentuje wraz z materią

¹⁾ W. W. Rubey, *Geol. Soc. Am. Bull.* 1951, 62, 1111.

tworzących się skał osadowych. Biomasa zawarta w skałach osadowych — na skutek określonych procesów chemicznych — może się dwójako rozkładać: albo odszczepia tlen (średnio jeden atom tlenu na jeden atom węgla), albo pod wpływem ustrojów anaerobowych przechodzi w metan.

W naturalnych procesach zachodzących na Ziemi tlen zużywa się w procesach życiowych ustrojów aerobowych oraz w utlenianiu produktów wietrzenia skał i erupcji wulkanicznych.

Na podstawie badań geologicznych można wnioskować, że na przestrzeni setek milionów lat zawartość tlenu w atmosferze pozostaje bez zmian, mimo że pojawiały się w tym czasie czynniki, które powinny były powodować zmiany w jego stężeniu. Należały do nich fluktuacyjne zmiany natężenia promieniowania słonecznego o okresie kilku milionów lat, które powodowały zmiany w natężeniu fotolizy pary wodnej. Powodowane tymi fluktuacjami okresowe ocieplenia powodowały zmniejszenie się rozpuszczalności tlenu w wodzie. Powodowało to zmiany w dopływie tlenu do atmosfery. Podobny wpływ miało pojawienie się w coraz większej masie zielonych roślin.

Gdyby cała ilość sedymentującej biomasy wydzielala tlen w ilości: jeden atom tlenu na jeden atom węgla, wówczas stężenie tlenu w atmosferze wzrastałoby o 1% w ciągu dziesięciu tysięcy lat i osiągnęłoby po stu tysiącach lat (co w skali geologicznej nie jest długim okresem) ok. 30%.

Jeżeli zatem mimo występowania destabilizujących czynników stężenie tlenu pozostawało stałe i optymalne dla życia, należy to zawdzięczać określonym mechanizmom.

Za jeden z regulatorów ograniczających wzrost stężenia tlenu w atmosferze uważa się wzrost prawdopodobieństwa samozapłonu masy organicznej przy wzroście zawartości tlenu w powietrzu. Wzrost stężenia tlenu o 1% powoduje wzrost prawdopodobieństwa samozapłonu o 70%. Jest pewne, że w atmosferze zawierającej 30% tlenu życie musiałoby ulec zagładzie chociażby na skutek masowych pożarów leśnych i stepowych. Okoliczność ta może zatem stanowić jeden z mechanizmów samoregulacji. Innym procesem zapobiegającym wzrostowi stężenia tlenu w atmosferze, któremu przypisuje się zasadnicze znaczenie, jest metanizacja za pośrednictwem ustrojów anaerobowych przeważającej ilości (do 95%) sedymentującej biomasy potencjalnie zdolnej do uwalniania tlenu do atmosfery. Produkcję metanu w tych warunkach geochemicy oceniają na 10^9 t, co jest równoważne 4–5% efektu fotosyntezy. Widać z tego, jakie znaczenie dla zachowania środowiska naturalnego mogą mieć obszary bagniste, zalewy itp.

Innym ważkim argumentem przemawiającym za istnieniem mechanizmów regulujących warunki życia na Ziemi a polegających na współdziałaniu atmosfery z biosferą, jest niesłychanie duża rozbieżność między aktualnym składem atmosfery ziemskiej a jej składem uwarunkowanym równowagą termodynamiczną Ziemi abiotycznej, tj. pozbawionej życia.

Dla azotu rozbieżność ta wynosi 10 rzędów wielkości. Na Ziemi pozbawionej życia azot istniałby prawie tylko w postaci jonu NO_3^- rozpuszczonego w wodzie. Mechanizm konwertujący azot w jon azotanowy w warunkach abiotycznych jest bardzo prosty. Pod wpływem takich czynników jak promieniowanie nadfioletowe, promieniowanie jonizujące, wyładowania elektryczne, azot reagowałby

z tlenem lub dwutlenkiem węgla dając tlenki azotu, a z powodu braku na abiotycznej Ziemi czynników denitryfikujących (którymi w normalnych warunkach są odpowiednie drobnoustroje) cały azot po odpowiednio długim czasie przeszedłby w jon azotanowy.

Znacznie większą rozbieżność, niż w przypadku azotu wykazują takie śladowe składniki atmosfery jak metan — 36, N_2O — 13, NH_3 — 36 rzędów wielkości. Mimo że wymienione składniki występują w śladowych ilościach, ich przepływ między nieożywioną atmosferą a biosferą jest bardzo duży. Przepływ metanu, którego stężenie wynosi 1,4 ppm sięga 10^9 t rocznie, zaledwie o dwa rzędy wielkości mniej niż tlenu. Przepływ amoniaku o stężeniu 0,01 ppm wynosi 10^8 – 10^9 t rocznie. Strumień podtlenku azotu o stężeniu 0,3 ppm określa się na $0,6 \cdot 10^8$ – $3 \cdot 10^8$ t rocznie.

Każdy z wymienionych gazów spełnia określoną rolę w ogólnym systemie regulowania warunków środowiska, w którym rozwija się życie. Metan stanowi czynnik chroniący atmosferę od nadmiaru wodoru. Utleniając się w jej górnych warstwach uwalnia wodór, który w tych warunkach może opuścić środowisko ziemskie. Metanowi przypisuje się ponadto bardzo ważną rolę czynnika wentylującego złoża anaerobowe i usuwającego z nich gazowe składniki zatrzymujące to środowisko, do których należy również tlen i szereg metylków metali ciężkich. Podtlenkowi azotu, który również powstaje w środowisku anaerobowym przypisuje się rolę regulatora osłony ozonowej Ziemi. Zarówno zbyt duże, jak i zbyt małe stężenie ozonu wywiera ujemny wpływ na biosferę. Śladowe ilości amoniaku w atmosferze są niezbędne dla neutralizacji powstającego w naturalny sposób w atmosferze kwasu azotowego i siarkowego. Przy braku amoniaku w atmosferze pH opadów deszczowych wynosiłoby ok. 3.

Można założyć, że opisane i inne nie wspomniane mechanizmy regulacyjne — to zjawiska sprzyjające przypadkowo powstawaniu i trwaniu życia na ziemi. Jednak, gdy uwzględnimy wielorakość występujących czynników, z których prawdopodobnie poznaliśmy tylko niewiele, zasadność takiej hipotezy wydaje się bardzo mała. Znamy dotychczas część i to niewielką tych wszystkich sprzężeń zwrotnych istniejących dzięki biosferze, zachodzących między poszczególnymi sferami naszej planety. Stąd należy wnosić, że jakkolwiek istnienie zjawiska homeostazy wydaje się bezsprzeczne, to stoimy zaledwie u progu poznania jego mechanizmów, jak również poznania tego niezwykle złożonego systemu jakie stanowi środowisko naturalne¹⁾. Nie stanowi to jednak przeszkody dla przeciwdziałania zgubnym skutkom ingerencji człowieka w otaczającą przyrodę.

¹⁾ Jako alternatywę do założenia „przychylnej przypadkowości” Lovelock i Margulis (*Tellus* 1974 26, 2) wysunęli hipotezę — od greckiej nazwy Ziemi znaną jako hipotezę GAIA — zakładającą, iż z chwilą pojawienia się życia na Ziemi ono samo stało się czynnikiem regulującym w optymalny sposób warunki swego rozwoju. Hipoteza ta zakłada współzależność i celowe oddziaływanie biosfery z pozostałymi sferami naszej planety, tworzącymi razem — *sui generis* — spójny i reagujący na bodźce zewnętrzne organizm. Przytoczone w tekście fakty mogą przemawiać za taką hipotezą, jednak na obecnym etapie rozwoju wiedzy nie ma możliwości jej zweryfikowania. Hipoteza GAIA znacznie wykracza poza problemy kształtowania się i rozwoju środowiska naturalnego, stając się w dużej mierze problemem filozofii przyrody i filozofii bytu w ogólności.

h. Informacje o literaturze uzupełniającej

Literatura poświęcona ogólnym problemom środowiska człowieka jest bardzo bogata. Pozycje tu wymienione mogą być pomocne jedynie dla wstępnego zapoznania się z problematyką. Przelomowym dokumentem w dziejach problemu był raport U Thanta, Sekretarza Generalnego ONZ — „Człowiek i jego środowisko” z 26 maja 1969 r. W Polsce wydrukował go Biuletyn Polskiego Komitetu ds UNESCO, nr specjalny 1970 r.

Bardzo duże znaczenie dla uświadomienia społeczeństwu wagi zagadnienia miał cytowany na str. 420 raport dla Klubu Rzymskiego pt. „Granice wzrostu”. Rozwinięciem niektórych zagadnień poruszonych w „Granicy wzrostu” jest opracowanie Klubu Rzymskiego pt. „Rapport de Tokyo sur l’homme et la croissance”, Paris, Edition Seuil 1974. Bogaty materiał o wszechstronnym znaczeniu dla zagadnienia zawierają sprawozdania z poświęconemu problemom środowiska Kongresu w Sztokholmie w 1972 roku. Zwięzłe i przystępne omówienie całości problemu zawiera „A Blue-print for survival”, Middlesex, Penguin Books, Harmondsworth 1977, przedruk z „The Ecologist”, 1972 vol. 2 nr 1. Przegląd niektórych problemów związanych kryzysem surowcowym zawiera sprawozdanie z sympozjum zorganizowanego w 1976 roku przez Uniwersytet w Glasgow pt. „Conservation of resources” wydane przez The Chemical Society, London, Burlington.

Z literatury krajowej można polecić: W. Michajłow, „Sozologia i problemy środowiska człowieka”, Warszawa, Ossolineum 1975; „Człowiek i środowisko”, red. A. Kukliński, Warszawa, PWE 1976; A. Podniewski, „Podstawowe problemy ochrony środowiska w Polsce”, Warszawa, PWRiL 1979.

2. Techniczne środki ochrony atmosfery

a. Ogólne wiadomości o zanieczyszczeniach atmosfery

Do zanieczyszczeń atmosfery zaliczamy pyły, dyspersje ciekłe tworzące mgłę i gazy stanowiące uciążliwość w zwykłych warunkach bytowania, wpływające ujemnie na zdrowie ludzi i zwierząt, na jakość szaty roślinnej i trwałość wytworów cywilizacji, na warunki makro- i mikroklimatyczne.

Zarówno pyły, mgły jak i gazy mogą być pochodzenia antropogenicznego, a więc stanowić wytwór działalności człowieka, bądź naturalnego, czyli być wynikiem naturalnych procesów zachodzących w przyrodzie martwej i ożywionej. W tym ostatnim przypadku — zwłaszcza gdy chodzi o gazy — mogą one spełniać rolę mechanizmów regulacyjnych homeostazy.

Zazwyczaj pyły, mgły i gazy jako zanieczyszczenia występują rozdzielnie. W niektórych jednak przypadkach mogą one występować razem i wówczas noszą nazwę smogu.

Smog może być również pochodzenia naturalnego. Może on powstawać na skutek szeregu reakcji fotochemicznych, zachodzących między składnikami zanieczyszczeń gazowych, prowadzących do powstawania stałych lub ciekłych produktów kondensacji. Jądra kondensacji w takich przypadkach stanowią cząstki

pyłu. Smog naturalny obserwuje się na obszarach subtropikalnych o dużym nasłonecznieniu, nad wilgotnymi strefami intensywnej wegetacji roślinnej emitującymi gazowe produkty metabolizmu. W sprzyjających warunkach klimatycznych i topograficznych na obszarach o dużym natężeniu ruchu samochodowego może się również pojawiać smog pochodzenia radiacyjnego.

Ilościową miarą zanieczyszczenia atmosfery nad określonym obszarem jest objętościowe stężenie pyłu, mgły lub gazu, wyrażone w różnych jednostkach. Jako miarę zapylenia stosuje się często gęstość strumienia masy opadającego pyłu.

Strumień zanieczyszczeń unoszony do atmosfery ze źródła pylenia nosi nazwę emisji. Wartość dopuszczalnej emisji poszczególnych zanieczyszczeń dla określonego regionu zależy od lokalnych warunków klimatycznych, topograficznych i socjalnych.

O niektórych najczęściej spotykanych zanieczyszczeniach atmosfery wspominaliśmy w poprzednim rozdziale. Tu — w miarę możliwości — uzupełnimy i usystematyzujemy wiadomości o nich, a także omówimy inne zanieczyszczenia, systematyzując je według ich cech chemicznych.

Zanieczyszczenia atmosfery, które powstają na skutek procesów mechanicznych nazywamy pyłami, aerozolami lub mgłami dyspersyjnymi. Gdy powstają one w wyniku przemian fazowych gaz-ciecz lub gaz-ciało stałe nazywamy je pyłami, aerozolami lub mgłami kondensacyjnymi. Pod względem chemicznym cząstki pyłów przedostających się do atmosfery są w przeważającej części dwutlenkiem krzemu, krzemianami i węglanami. Dwutlenek krzemu i krzemiany są zazwyczaj emitowane w naturalny sposób na skutek działalności wulkanicznej i w wyniku procesów wietrzenia skał i erozji gleby, których produkty są unoszone przez powietrzne prądy.

Krzemiany i węglany są emitowane w postaci popiołu przez urządzenia spalające paliwo o dużej zawartości składników niepalnych a także przez wytwórnie kruszyw, odlewnie żeliwa i stali. Węglany i tlenek wapnia są przeważnie emitowane przez wapienniki, wytwórnie cementu, wapna, karbidu.

Zakłady hutnicze z kolei emitują w postaci pyłu tlenki metali. Dotyczy to zwłaszcza procesów wielkopiecowych, świeżenia stali, czyszczenia odlewów. W zależności od rodzaju produkcji mogą to być tlenki żelaza, cynku, ołowiu, manganu i innych metali.

Pyły złożone z ziaren węgla kamiennego lub brunatnego z domieszką innych mineralnych składników są emitowane w wylotach urządzeń wentylacyjnych kopalń, w ich urządzeniach sortowniczych, mielących i rozdrabniających. Pył złożony z ziaren węgla całkowicie lub częściowo skoksowanego oraz sadzy emitują nieprawidłowo spalające instalacje energetyczne, gazownie i koksownie.

Inne pyły organiczne są znacznie mniej rozpowszechnione, jakkolwiek lokalnie mogą stanowić dużą uciążliwość. Emitowane są przez zakłady przetwórstwa rolnego — elewatory, czyszczalnie nasion, młyny, roszarnie, fabryki obróbki drewna, fabryki tytoniu. Pyły organiczne mogą mieć również pochodzenie naturalne, pojawiają się np. w czasie masowego kwitnienia określonych gatunków roślin.

Emisja mgieł pochodzenia antropogenicznego występuje znacznie rzadziej

niż emisja pyłów. Do najczęściej spotykanych należą mgły olejowe emitowane m.in. przez niektóre instalacje przeróbki ropy naftowej oraz mgły kwasu siarkowego powstające w niektórych urządzeniach fabryk kwasu siarkowego.

Pyły i mgły dzielimy na dwie zasadnicze kategorie różniące się rozmiarami cząstek. Rozróżniamy zatem pyły i mgły o cząstkach większych od $1\ \mu\text{m}$ oraz aerozole o cząstkach mniejszych od $1\ \mu\text{m}$ wykazujących ruchy Browna. Za najbardziej szkodliwe dla zdrowia są uważane pyły o średnicy cząstek $1\text{--}5\ \mu\text{m}$.

Zasady pomiaru zapylenia. W celu oznaczenia zapylenia mierzy się bądź niektóre parametry ziaren pyłu jak masa, ładunek elektryczny, opór elektryczny, bądź intensywność pewnych zjawisk powodowanych przez cząstki pyłu jak np. pochłanianie lub rozpraszanie światła, absorpcja promieniowania korpuskularnego — najczęściej promieniowania β — i innych. Pomiaru mogą być okresowe lub ciągłe. Pomiar może polegać na oznaczaniu zapylenia w strumieniu bocznikowym bądź w strumieniu głównym gazu. Przy zasysaniu gazu do bocznika stężenie, skład oraz rozkład wielkości ziaren pyłu nie powinien ulegać zmianom. Warunek ten można spełnić przy izokinetycznym zasysaniu bocznikowego strumienia zapyłonego gazu. W niektórych przypadkach miarą zapylenia może być określona grawimetrycznie gęstość strumienia sedymentującego pyłu. Metoda ta znajduje zastosowanie przy badaniu zapylenia na stosunkowo dużych obszarach położonych w różnej odległości od źródła emisji pyłu.

Powszechnie stosowana, ciągła metoda oznaczania zapylenia strumienia gazowego jest oparta na zasadzie pochłaniania światła przechodzącego przez zapyłony strumień. Między początkową intensywnością promienia I_0 oraz jego intensywnością po przejściu przez zapyłony strumień I zachodzi znana zależność

$$I = I_0 \exp(-klc) \quad (\text{IV.2-1})$$

gdzie: k — współczynnik ekstynkcji, l — grubość warstwy zapyłonego gazu, c — stężenie pyłu.

Oznaczając jako ekstynkcję $E = \ln I_0/I$, znajdziemy iż

$$c = E/kl \quad (\text{IV.2-2})$$

ponieważ k i l są wartościami stałymi (k zależy jedynie od długości fali świetlnej), to stężenie pyłu jest proporcjonalne do ekstynkcji. Stałą k należy oznaczać doświadczalnie za pomocą niezależnych pomiarów opartych na innej metodzie. Przyrządy oparte na metodzie ekstynkcji światła wymagają kalibrowania w warunkach odpowiadających pomiarowi.

Do częściściej stosowanych metod okresowych należy filtracja określonej objętości zapyłonego gazu przez odpowiednie filtry i oznaczenie masy pyłu zatrzymanego przez filtr. Oznaczenie to może być przeprowadzone metodą wagową bądź za pomocą promieniowania β .

Rozwój techniki laserowej umożliwia zdalne oznaczenie zapylenia w erupcjach gazów. Najogólniej rzecz biorąc za pomocą odpowiednich układów optycznych przesyła się w stronę erupcji impuls laserowy, rejestrując jego odbicie od cząstek pyłu na oscyloskopie. Zapylenie określa się intensywnością sygnału odbitego.

Zanieczyszczenia gazowe są pod względem chemicznym znacznie bardziej zróżnicowane niż pyły i mgły.

Grupę gazowych zanieczyszczeń tlenkowych przedostających się do atmosfery w największej ilości stanowią dwutlenek i tlenek węgla. Ocenia się, iż powstająca w ciągu roku masa dwutlenku węgla wynosi ok. 10^{12} t, z czego (jak to orientacyjnie podają różne źródła) 5–20% powstaje na skutek różnych procesów technicznych, głównie spalania paliw energetycznych, a pozostała ilość pochodzi z naturalnych procesów biologicznych, głównie z rozkładu substancji organicznych powstałych w wyniku metabolizmu zwierząt i roślin.

Tlenek węgla jest gazem towarzyszącym wszystkim procesom spalania. Jest on gazem niezwykle trującym. Jednak na skutek mniejszej gęstości od powietrza szybko ulatnia się i rozcieńcza. Emisję CO w skali światowej ocenia się na miliard ton rocznie, z czego połowę emitują źródła związane z działalnością człowieka.

Średnia roczna wartość stężenia CO w powietrzu nie powinna przekraczać 1 mg/m^3 , a wartość krótkotrwałego stężenia nie powinna być większa niż 3 mg/m^3 . Jednak w dużych aglomeracjach miejskich o dużym natężeniu ruchu samochodowego średnie stężenie roczne osiąga 6–7 mg/m^3 . W miejscowości o bardzo niekorzystnych warunkach topograficznych np. w Los Angeles w St. Zjedn. notowano średnią wartość stężenia CO za cztery dni dochodzącą do 66 mg/m^3 .

Grupę związków siarki emitowanych do atmosfery stanowią SO_2 , SO_3 , H_2S , CS_2 oraz pary tioalkoholi (merkaptanów). Globalną emisję tlenków siarki ocenia się na ok. 150 mln ton rocznie, z czego ponad 80% stanowi dwutlenek siarki. Dwutlenek siarki jest cięższy od powietrza i z tego powodu ma tendencję do nagromadzania się w dolnych warstwach atmosfery. Ocenia się, że ok. 5% emisji SO_2 utlenia się w atmosferze do SO_3 w przemianie fotochemicznej i katalitycznej. Katalizatorami reakcji bywają aerozole. Rolę katalizatora tych przemian przypisuje się również tlenkom azotu. Dwutlenek siarki reaguje również z zanieczyszczeniami węglowodorowymi. Powstają wówczas związki alkilosulfonowe i alkilosulfonowe o przykrym zapachu i szkodliwym działaniu na organizm.

Przeważająca część SO_2 jest emitowana przy spalaniu zasilanych gatunków węgla kamiennego, brunatnego, mazutu i olejów palnych, przy produkcji koksu, celulozy siarczynowej. Emitowany do atmosfery SO_2 przenosi się z prądami powietrznymi na duże odległości, bardzo często poza kraje, w których jest wytwarzany. W celu śledzenia, wykrywania i kontrolowania zanieczyszczeń atmosfery pochodzących z dalekich odległości — wiele państw europejskich opracowało i podpisało konwencję o tzw. „Transgranicznym zanieczyszczeniu atmosfery ...”. Konwencję tę podpisała również Polska.

Trójtlenek siarki jest zazwyczaj emitowany do atmosfery przez fabryki kwasu siarkowego w postaci gazowej lub w postaci mgły kwasu siarkowego. Cząstki mgły na skutek swych własności higroskopijnych przebywając w atmosferze powiększają swe rozmiary i opadają na ziemię w niedalekiej odległości od miejsca emisji. Gazowy SO_3 bardzo szybko się uwadnia. Jego cząstki stają się jądrami kondensacji i zostają wymyte z atmosfery wraz z opadami atmosferycznymi. Działanie kwasu siarkowego na organizm polegające na drażnieniu oskrzeli i zamykaniu ich światła jest znacznie silniejsze niż w przypadku podobnie działającego SO_2 .

Siarkowódór przedostaje się do atmosfery w wyniku procesów rafinacji

ropy naftowej i gazu ziemnego, na skutek desorpcji z wód kopalnianych w kopalniach siarki, w licznych procesach odsiarczania paliw oraz w anaerobowych procesach rozkładu naturalnych związków organicznych zawierających siarkę. Emisja H_2S do atmosfery ze źródeł przemysłowych jest niewspółmiernie mniejsza od emisji ze źródeł naturalnych. Czas przebywania H_2S w atmosferze nie jest długi. Na skutek szeregu reakcji fotochemicznych i katalitycznych H_2S utlenia się do siarki elementarnej i jej tlenków.

Zanieczyszczające atmosferę związki azotu są emitowane w postaci tlenków o różnych stopniach utlenienia — N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 oraz amoniaku. Specjalnego omówienia wymagają podtlenek azotu N_2O i amoniak. Oba te związki są emitowane przez naturalne źródła w procesie anaerobowego rozkładu związków organicznych zawierających azot. Udział źródeł przemysłowych w tej emisji nie jest duży. Według orientacyjnych obliczeń N_2O jest emitowany w ilości 60–300 mln t rocznie. Jego stężenie w atmosferze wynosi ok. 0,3 ppm. Emisja amoniaku wynosi z kolei 100–1000 mln t, a jego stężenie ok. 0,01 ppm.

Tlenki azotu oznaczane zazwyczaj zapisem NO_x powstają w procesach spalania przez utlenianie azotu w wysokiej temperaturze. Rodzaj i ilość powstających tlenków azotu zależy w dużej mierze od warunków spalania — temperatury, ciśnienia, szybkości schładzania spalin, nadmiaru powietrza. Wielkość emisji zależy również od rodzaju spalanej paliwa. Waha się ona średnio od 215 g/GJ dla paliw gazowych i węgla kamiennego, 263 g/GJ dla oleju opałowego, do 310 g/GJ dla węgla brunatnego. Emisję tlenków azotu powoduje również przemysł chemiczny, w tym przypadku wytwórnie kwasu azotowego i nawozów azotowych oraz wytwórnie organicznych nitrozwiązków.

Metody oznaczania zanieczyszczeń gazowych. Oznaczenia zanieczyszczeń gazowych mogą mieć charakter jakościowy lub ilościowy, ciągły lub okresowy. Oznaczenia jakościowe są oparte zazwyczaj na testach biologicznych polegających m.in. na hodowaniu w badanej atmosferze ustrojów żywych — roślin i zwierząt. Testy dostarczają cennych informacji o stopniu szkodliwości badanej atmosfery i ewentualnie o selektywności jej oddziaływania.

Do oznaczeń ilościowych mogą służyć metody bezpośrednie, takie jak sorpcja w cieczach lub na powierzchni sorbentów stałych, oraz metody pośrednie polegające na pomiarach fizycznych lub fizykochemicznych własności pochodnych oznaczanych domieszek. Do metod pośrednich, które znalazły duże zastosowanie w budowie powszechnie stosowanych analizatorów gazowych zalicza się spektrometrię optyczną w zakresie podczerwieni i nadfioletu. Za pomocą przyrządów opartych o metody spektrometrii w podczerwieni oznacza się SO_2 , CO_2 , CO , NO_2 , NO , N_2O , NH_3 , HCl . Za pomocą spektrometrii w nadfiolecie oznacza się SO_2 , H_2S , CS_2 , CCl_4 , Cl_2 , ClO_2 , C_6H_5OH . Wpływ domieszek na przewodnictwo cieplne gazów jest wykorzystany do oznaczania SO_2 , CO_2 , NH_3 , HCl , Cl_2 .

Znane są również analityczne metody pomiaru oparte o przemiany chemiczne oznaczanych domieszek. Np. na podstawie zmiany przewodnictwa elektrycznego roztworów, w których przereagowały oznaczane domieszki oznacza się CO_2 , SO_3 , SO_2 , H_2S , CS_2 , NH_3 . Reakcje barwne są podstawą niektórych metod kolo-

rymetrycznych. Za ich pomocą oznacza się fotometrycznie w badanych gazach domieszki SO_2 , H_2S , HF. Metody automatycznego miareczkowania znalazły zastosowanie do oznaczania SO_3 , SO_2 , H_2S .

Mniejsze rozpowszechnienie uzyskały dobrze znane metody chromatografii gazowej i spektrometrii masowej. Przyczyną tego są m.in. trudne do spełnienia w praktyce, przemysłowej warunki ich stosowania.

b. Zmniejszanie emisji pyłów i mgieł

Metody zmniejszania emisji pyłów i mgieł zwane powszechnie odpylaniem lub odemglaniem opierają się na podobnych zasadach. Metody stosowane do zmniejszenia emisji pyłów dzielą się zwyczajowo na metody suche i mokre. W tych ostatnich stosuje się dodatkowo fazę ciekłą — najczęściej wodę — dzięki czemu proces odpylania może przebiegać jednocześnie z absorpcją gazowych zanieczyszczeń atmosfery.

Konstrukcja aparatów, w których prowadzi się suche odpylanie zależy przede wszystkim od wielkości ziaren pyłu. Pyły najgrubsze o wielkości ziaren rzędu $40\ \mu\text{m}$ i więcej usuwa się, przepuszczając zapyłony gaz przez półkowe komory osadowe, w których pył osiada pod wpływem sił ciężkości. Pyły drobniejsze o wielkości ziaren rzędu $20\ \mu\text{m}$ usuwa się w komorach z wypełnieniem, na którym cząstki pyłu osiadają pod wpływem sił bezwładności. Gazy zawierające pyły o średnicy ziaren ok. $15\ \mu\text{m}$ odpyla się w cyklonach, a pyły o średnicy ziaren ok. $10\ \mu\text{m}$ usuwa się w równoległych układach cyklonów o mniejszych średnicach tzw. multicyklonach. Niehigroskopijne pyły submikronowe o średnicy cząstek ok. $0,5\ \mu\text{m}$ można usuwać za pomocą tkanin filtracyjnych, najczęściej filtrów workowych. Ze względu na kosztowną obsługę (usuwanie pyłu i oczyszczanie filtru) stosuje się je w tych przypadkach, gdy stężenie pyłu w gazie nie jest zbyt duże.

Do urządzeń mokrych należą skrubery, w których usuwa się pyły o średnicy cząstek $10\text{--}20\ \mu\text{m}$. Można w nich jednocześnie wyłukiwać domieszki szkodliwych gazów dobrze rozpuszczalnych w wodzie, jak np. amoniak. Podobnie działają zraszane wodą cyklony, w których można usunąć pyły o wielkości ziaren $3\text{--}5\ \mu\text{m}$. Prostymi a skutecznymi urządzeniami są mokre kolumny z wypełnieniem. Przepływ gazu i cieczy może w nich zachodzić współ- i przeciwnie, jak również w sposób krzyżowy. W zależności od rodzaju wypełnienia minimalna wielkość ziaren usuwanego pyłu wynosi $1\text{--}10\ \mu\text{m}$. Pyły o rozmiarach ziaren $1\text{--}5\ \mu\text{m}$ można odpylać metodą tzw. fluidyzacji trójfazowej. Następuje tu barbotaż zapyłonego strumienia gazu przez dość wysoką warstwę wody, w której zawieszono są kuleczki ze szkła lub tworzywa sztucznego o średnicy $2\text{--}5\ \text{cm}$. Cząstki pyłu osadzają się na powierzchni kulek, skąd spłukuje je woda. Urządzenie to może być wielostopniowe, co znacznie zwiększa sprawność zarówno odpylania, jak i ewentualnie przebiegającej równocześnie absorpcji. Do podobnych pyłów używane są również urządzenia prostsze. Przepuszczając zapyłony gaz z prędkością $15\text{--}30\ \text{m/s}$ przez otwory perforacyjne półek sitowych, powoduje się rozpylenie znajdującej się na półce wody. Bryzgi wodne wychwytyjące cząstki pyłu zostają zawrócone na półkę w urządzeniach odkraplających. Zbliżoną kon-

strukcję mają tzw. odpylacze pianowe, w których zapyłony gaz wytwarza na półce sitowej dynamiczną warstwę piany. Na powierzchni piany zostają zatrzymane cząstki pyłu. Minimalne rozmiary wychwytywanych ziaren pyłu są tu większe. We wszystkich tych urządzeniach otwory perforacyjne mogą zarastać, jeżeli usuwane pyły ulegają cementacji.

Subtelne pyły o wielkości cząstek rzędu $0,1 \mu\text{m}$ można usuwać za pomocą zwężek Venturiego do których, w miejscu zwężenia, wtryskuje się strumień wody. Zachodzi w nich również intensywna absorpcja domieszek gazowych. Wadą tych bardzo sprawnych urządzeń jest znaczne zużycie mocy, na skutek dużych oporów przepływu, oraz niewielka wydajność jednostkowa, co zmusza do łączenia poszczególnych zwężek w równoległe układy. Pyły submikronowe o cząstkach rzędu setnych części μm są usuwane w skrubkach kondensacyjnych z wypełnieniem. Strumień zapyłonego gazu nawilża się do 100-proc. wilgotności względnej, po czym ochładza się go. Ziarna pyłu stają się w takim przypadku ośrodkami kondensacji, wokół których narastają kropelki wody o znacznie większych rozmiarach, osadzając się inercyjnie na powierzchni wypełnienia. Gazy o niewielkim stężeniu pyłów drobnoziarnistych można również odpylać za pomocą filtrów o zwilżonej powierzchni.

Względy ochrony środowiska, a także względy technologiczne powodują konieczność odemglania gazów. Jednym z poważnych zagrożeń środowiska są mgły kwasu siarkowego i fosforowego powstające na określonych etapach ich produkcji.

Metody odemglania — zwłaszcza dla mgieł o wielkości kropeł rzędu dziesiątków mikrometrów — niewiele się różnią od metod odpylania suchego. Jednak przy przekroczeniu określonych prędkości gazu należy liczyć się z możliwością wtórnego porywania cieczy. Gdy kropelki cieczy zawierają w sobie cząstki ciała stałego lub gdy cząstki ciała stałego występują obok kropeł cieczy, może nastąpić zjawisko ich osadzania się na powierzchniach wewnętrznych urządzeń i redukowanie przekroju swobodnego, co pociąga za sobą zmianę charakterystyki urządzenia odkraplającego.

Mgły o wielkości kropeł kilku mikrometrów zatrzymuje się w warstwach luźnego wypełnienia, w tym również warstwowo ułożonych siatek. Bardziej zdyspergowane mgły o wielkości kropeł rzędu $1 \mu\text{m}$ usuwa się w filtrach włóknistych. Najdrobniejsze mgły o wielkości kropeł rzędu setnych części mikrometra, wykonujących ruchy Browna, usuwa się za pomocą filtrów stanowiących równoległy pęk włókien. Włókna są zazwyczaj szklane, a odstępy między nimi odpowiadają długości drogi swobodnej kropełek mgły. Na włóknach następuje koalescencja drobnych kropełek, które zebrane w większe krople spływają w dół, pod własnym ciężarem.

Uniwersalnym urządzeniem służącym do usuwania zarówno pyłów, jak i mgieł o dużym rozrzucie wielkości ziarna są filtry elektrostatyczne.

Ponieważ około połowy zanieczyszczeń atmosfery pochodzi z gazów spalinyowych wytworzonych przez środki transportu, nacisk legislacyjny państw o dużym nasileniu ruchu samochodowego zmusił przemysł motoryzacyjny do podjęcia działań zmierzających do zmniejszenia emisji tych zanieczyszczeń. Wycofuje się zatem z użycia środki przeciwstukowe zawierające ołów, wprowadza się zmiany kon-

strukcyjne do układu gaźnika i zapłonu, opracowuje się układy dopalania termicznego i katalitycznego gazów wydechowych. Jednak każde z tych i innych nie wymienionych przedsięwzięć jest związane ze zwiększeniem zużycia paliwa.

c. Zmniejszanie emisji zanieczyszczeń gazowych

Zapobieganie wytwarzaniu się i przedostawaniu do atmosfery uciążliwych lub szkodliwych domieszek gazowych powinno być podstawowym założeniem każdego projektu procesowego. Projekty nie zapewniające mniejszej wartości emisji niż to jest przewidziane w przepisach należy dyskwalifikować. Zmniejszenie emisji szkodliwych domieszek w wadliwie pracujących instalacjach można uzyskać modyfikując proces technologiczny, stosując inne — nie generujące szkodliwych domieszek — surowce lub poddając je wstępnemu uzdatnianiu. Spektakularnym przykładem może być zmniejszenie emisji SO_2 w siłowniach lub ciepłowniach przez zastąpienie zasiarzonego paliwa pozbawionym związków siarki gazem lub zastosowanie wstępnego odsiarczenia paliwa.

Na przełomie lat pięćdziesiątych powszechnym wydawał się pogląd, że problem uciążliwości lub szkodliwości niektórych emisji gazowych można rozwiązać za pomocą dostatecznie wysokich kominów. W myśl tego, szkodliwe gazy rozcieńczane na dużej wysokości i przesyłane prądami atmosferycznymi na znaczne odległości przestawały zagrażać otoczeniu. Jednak taki pogląd nie ostaje się w konfrontacji z badaniami ostatnich dziesięcioleci. Rozcieńczanie szkodliwych emisji gazowych okazało się zabiegiem połowicznym, przenoszącym ich szkodliwe działanie do rejonów czasem bardzo odległych od miejsca emisji, opóźniając w czasie wystąpienie ich groźnych skutków. Konieczne okazało się nie tylko rozcieńczanie, ale i wydatne zmniejszenie ilości szkodliwych substancji emitowanych do atmosfery. Nie zawsze jest to możliwe. Np. skuteczne oczyszczanie gazów od CO_2 w skali wielkoprzemysłowej jest od dawna opanowane. Jednak zapobieżenie narastaniu zawartości CO_2 w atmosferze za pomocą dotychczas stosowanych środków technicznych nie wydaje się możliwe. Jedynym skutecznym działaniem na obecnym etapie rozwoju technicznego byłoby zaprzestanie spalania paliwa organicznego i zastąpienie go paliwem atomowym. Jednak i taka zamiana zmieniałaby jedynie charakter zagrożenia. Zamiast CO_2 do atmosfery przedostawałby się w większej ilości promieniotwórczy krypton. Stabilizacja zawartości CO_2 w atmosferze mogłaby nastąpić na skutek wzmożenia procesu fotosyntezy, która w odległych okresach historii Ziemi zredukowała zawartość CO_2 w atmosferze, produkując na jego miejsce tlen. Jednak aktualna działalność cywilizacyjna człowieka, niszcząc szatę roślinną Ziemi, zmniejsza skuteczność tego procesu.

Wspomniana emisja kryptonu ^{85}Kr jest również przykładem zagrożenia, wobec którego współczesna technika jest w zasadzie bezradna. Jego obojętność chemiczna, dość długi czas połowicznego zaniku (9,4 lat) powoduje nagromadzenie się go do pewnego stężenia równowagowego zależnego od globalnej wartości emisji.

Stosowane w praktyce metody usuwania zanieczyszczeń gazowych można

określić jako sorpcyjne, kondensacyjne oraz chemiczne. Te ostatnie prowadzą się zazwyczaj do utleniania.

Najpowszechniej stosowaną metodą sorpcyjną jest absorpcja, której zasady omówiono w cz. II, rozdz. 2. Równie rozpowszechnioną metodą jest adsorpcja na powierzchni stałych sorbentów jak węgiel aktywny, silikażel bądź sorbentów naturalnych jak ruda darniowa, węgiel brunatny, lignit itp. Oprócz adsorpcji (fizycznej bądź chemicznej) może również zachodzić kondensacja kapilarna, co ma duże znaczenie przy usuwaniu domieszek gazowych o niskiej temperaturze wrzenia. Większość sorbentów daje się regenerować przy użyciu nasyconej lub przegrzanej pary wodnej.

Jeżeli odzyskanie szkodliwych domieszek jako produktu ubocznego ma znaczenie ekonomiczne, to proces oczyszczania gazów można przeprowadzać za pomocą kondensacji, schładzając gazy poniżej punktu rosy domieszek i oddzielając kondensat. Często stosuje się proces skojarzony polegający na sorpcji domieszek w niskiej temperaturze. Kondensacja następuje wówczas w kapilarach sorbentu.

Szkodliwe domieszki o charakterze lotnych związków organicznych w gazach odlotowych pochodzących z różnych procesów można konwertować do CO_2 i H_2O , spalając je w specjalnych urządzeniach.

Dopalanie oczyszczanych gazów może się odbywać bądź sposobem termicznym, bądź przy zastosowaniu katalizatorów. Odpowiednią temperaturę spalania termicznego uzyskuje się bądź przez doprowadzenie ciepła, bądź wykorzystując ciepło spalania domieszek. Termiczne dopalanie gazów może się odbywać albo w tzw. pochodniach palących się na wolnym powietrzu, albo w specjalnych urządzeniach. Wybór metody zależy od rodzaju spalanych domieszek oraz od możliwości utylizacji ciepła spalania. Proces dopalania termicznego wymaga stabilnego dopływu oczyszczanych gazów i powietrza, ich dobrego wymieszania się, utrzymywania się względnie wysokiej (750–850°C) temperatury, utrzymywania stałego zapłonu.

Katalityczne dopalanie wymaga stosowania katalizatora nie podlegającego zatruciu przez oczyszczane medium oraz starannego odpylania kierowanego do dopalania gazu. Temperatura spalania katalitycznego jest niższa od temperatury spalania termicznego i zazwyczaj nie przekracza 450°C, co jest widoczną zaletą tego procesu. Spalanie odbywa się bezpłomieniowo z wydajnością rzędu 99%. W ostatnich latach w celu utleniania uciążliwych domieszek pochodzenia organicznego zaczęto stosować ozon.

d. Zmniejszanie emisji związków siarki

Jak wynika z przytoczonego poprzednio przeglądu gazowych zanieczyszczeń atmosfery — związki siarki zarówno na skutek swej szkodliwości, jak i na skutek tego, że ich emisja występuje masowo stanowią problem ochrony środowiska o dużej wadze. Ze względu na powszechność tego problemu, metody zmniejszenia emisji związków siarki omówimy nieco szerzej.

Spośród wielu źródeł emisji gazowych związków siarki największe znaczenie mają zakłady energetyczne spalające paliwo konwencjonalne jak węgiel kamienny

i brunatny, ropopochodne paliwo płynne, gaz ziemny. Znacznie mniejszy problem w skali globalnej (jakkolwiek bardzo ważny w skali lokalnej) stanowią huty przerabiające rudy o dużej zawartości siarczoków metali. Gazy pochodzące z tych źródeł zawierają do kilku procent dwutlenku siarki. Oczyszcza się je za pomocą znanych metod absorpcyjnych. Jako absorbenty stosuje się najczęściej aminy aromatyczne — toluidynę, ksylidynę, dwumetyloanilinę oraz roztwory wodne amoniaku, siarczynu i tiosiarczynu amonowego. Ze względu na dużą zazwyczaj zawartość SO_2 w gazach opłaca się go przerabiać na kwas siarkowy. W innych przypadkach SO_2 przeprowadza się w mało rozpuszczalne związki siarki jak siarczan wapnia lub też niekiedy w siarkę elementarną.

Trudniejszym do rozwiązania zagadnieniem, zarówno pod względem technicznym jak i ekonomicznym, jest zmniejszenie emisji gazowych związków siarki zawartych w gazach spalinowych. Gazy spalinowe powstające ze spalania węgla o zawartości 4% siarki (zazwyczaj w postaci pirytu) bądź ze spalania mazutu o zawartości ok. 5% siarki zawierają 0,3–0,35% SO_2 . Ze względu na duże rozcieńczenie jego przerób na kwas siarkowy nie jest opłacalny. Z kolei przerób w instalacjach odsiarczających bardzo dużych zazwyczaj ilości gazów spalinowych stwarza problemy techniczne, toteż alternatywą do odsiarczania spalin jest odsiarczanie samych paliw. Odsiarczanie paliw ma duże znaczenie dla zmniejszenia emisji SO_2 w mniejszych, rozproszonych instalacjach spalających paliwo konwencjonalne, które z wielu względów nie są zaopatrzone w urządzenia do odsiarczania spalin.

W ostatecznym obrachunku wybór między odsiarczaniem paliwa lub odsiarczaniem gazów spalinowych zależy od wyników analizy ekonomicznej zagadnienia. Niektóre studia ekonomiczne wykazują, że proces odsiarczania spalin prowadzony w sposób ciągły przez cały rok jest bardziej ekonomiczny od innych sposobów odsiarczania. Zmniejszenie jednak rocznego czasu eksploatacji powoduje szybkie pogorszenie się wskaźników ekonomicznych.

e. Odsiarczanie paliw

Stopień trudności odsiarczania paliw w pierwszym rzędzie zależy od ich stanu skupienia. Stosunkowo proste jest odsiarczanie gazów, bardziej złożone są metody odsiarczania paliw płynnych. Najwięcej problemów stwarza odsiarczanie paliw stałych. W drugiej połowie lat siedemdziesiątych na świecie pracowało zaledwie 90 instalacji do odsiarczania paliw stałych. Najwięcej było ich w Japonii i w St. Zjedn. Pojedyncze instalacje pracowały w krajach europejskich — w RFN, Szwecji, Norwegii, Francji.

Odsiarczanie paliw gazowych. Paliwa gazowe mogą być pochodzenia naturalnego (gaz ziemny) lub stanowić produkt gazyfikacji paliw stałych lub ciekłych. Zależnie od pochodzenia mogą różnić się rodzajem i stężeniem towarzyszących zanieczyszczeń siarkowych. Odsiarczanie paliw gazowych może być zabiegiem samoistnym, gdy dotyczy on naturalnych paliw gazowych, lub może stanowić określony etap uzdatniania paliwa stałego lub płynnego.

Odsiarczanie paliw gazowych może odbywać się metodami mokrymi lub

suchymi. Mokre metody odsiarczania paliw gazowych polegają w głównej mierze na absorpcji towarzyszących lotnych związków siarki jak H_2S , CS_2 , COS , CH_3SH itp. Wykorzystując polarny charakter tych związków, można je wymywać z gazu za pomocą polarnych absorbentów dobieranych w zależności od jakości i charakteru domieszek. Stosowane absorbenty (oprócz wody) to monoetanolamina (MEA), dwuetanolamina (DEA), sulfinol — wodny roztwór dwutlenku tetrahydrotiofenu i alkiloloaminy, dwuglikoloamina, metanol z dodatkiem MEA lub DEA i wiele innych.

Wysyczone absorbenty muszą być poddane dalszym procesom prowadzącym bądź do wydzielenia domieszek o wartości ekonomicznej, bądź do ich konwersji do postaci nieszkodliwej dla środowiska. O ekonomiczności procesu stanowi w dużej mierze możliwy do uzyskania stopień regeneracji rozpuszczalnika¹⁾.

Suche metody znalazły szerokie zastosowanie do usuwania z paliwa gazowego jego zazwyczaj głównego zanieczyszczenia — siarkowodoru. Najczęściej w tym celu stosowanym adsorbentem jest ruda darniowa. Na skutek reakcji tlenku żelazowego z siarkowodorem powstają siarczki żelaza, które pod wpływem tlenu dodawanego do oczyszczanego gazu utleniają się, dając tlenek żelazowy i siarkę elementarną. Co pewien czas złożo adsorbentu usuwa się z instalacji, siarkę ekstrahuje się lub spala, a tlenek żelazowy zostaje ponownie wprowadzony do obiegu. Metoda ta jest bardzo skuteczna. W gazie pozostają zaledwie ślady siarkowodoru. W celu zwiększenia zdolności chłonnej rudy darniowej dodaje się do niej — w ramach istniejących możliwości — osady potrawienne stanowiące produkt odpadkowy przemysłu hutniczego oraz traktuje się wodą pogazową zawierającą zazwyczaj organiczne przenośniki tlenu.

Dużą zdolnością adsorpcyjną odznaczają się produkty odpadkowe przemysłu barwników — tzw. szlamy poanilinowe. Na skutek znacznej intensywności przebiegających w podobnym złożu egzotermicznych reakcji, stosuje się je w mieszaninie z torfem lub węglem brunatnym.

W przypadku oczyszczania paliwa gazowego pochodzącego ze zgazowania węgla (lub ciężkich pozostałości podestylacyjnych ropy naftowej) i zużywanego na miejscu duże znaczenie ekonomiczne mają suche procesy prowadzone w wysokiej (rzędu 1000–1100 K) temperaturze. W takim bowiem przypadku gazy zachowują entalpię uzyskaną w procesie zgazowania, co w dużej mierze podwyższa ich wartość użytkową.

Omówiona tu sucha metoda odsiarczania paliwa gazowego nie jest pozbawiona wad. Skuteczność jej — w normalnych temperaturach — w odniesieniu do organicznych związków siarki jest mała. Duża natomiast jest pracochłonność procesu związana z załadunkiem i wyładunkiem mas pochłaniających. Występują

¹⁾ Warto w tym miejscu nadmienić, że podobne pod względem prowadzenia procesu mokre metody stosuje się do oczyszczania gazów z instalacji emitujących bardzo groźne zanieczyszczenie — fluor. Występuje on najczęściej w postaci HF lub SiF_4 . Są to związki łatwo rozpuszczalne w wodzie. Absorpcję prowadzi się zazwyczaj w skrubierach z natryskiem, kolumnach z wypełnieniem, w dyszach Venturiego, w zwilżalnych filtrach włóknistych. Kwas fluorowodorowy wytrąca się z wodnego roztworu za pomocą kamienia wapiennego, uzyskując mało przydatny produkt. W przypadku większych stężeń HF oplaca się prowadzić absorpcję wobec słabego roztworu amoniaku. Z nasyconego roztworu wytrąca się wówczas NH_4F , produkt o dużej wartości handlowej.

trudności w zagospodarowaniu zużytego adsorbenta. Skuteczność procesu może być zmniejszana przez zapylenie oraz przez niektóre składniki chemiczne oczyszczanych gazów. Nie można również pomijać ujemnych skutków porywania masy pochłaniającej przez przepływający gaz.

W innej suchej metodzie wykorzystuje się reakcję między H_2S i SO_2 , która wobec specjalnych katalizatorów prowadzi do powstawania siarki elementarnej. Również i ta metoda nie jest skuteczna w odniesieniu do organicznych związków siarki. Te ostatnie usuwa się przez ich utlenianie wobec specjalnych katalizatorów — najczęściej do dwutlenku siarki absorbowanego z kolei w odpowiednich roztworach wodnych i przerabianego na siarkę elementarną i siarczany. Istnieje wiele modyfikacji tej metody, która — jak widać — nie na wszystkich etapach jest sucha. Przy zastosowaniu odpowiednich katalizatorów metody te umożliwiają prawie całkowite usunięcie z gazów organicznych związków siarki.

Odsiarczanie paliw płynnych. Siarka w paliwach płynnych występuje w bardzo różnorodnej postaci. Wspólną cechą większości jej związków jest występowanie wiązań $C=S$ lub $C-S$. Chemiczny etap odsiarczania polega na zerwaniu wiązań w procesie krakingu termicznego. Za bardziej celowe uważa się jednak katalityczne uwodornienie związków siarki prowadzące do powstawania związków alifatycznych oraz siarkowodoru, który usuwa się z obiegu wymywając go i przerabiając następnie na kwas siarkowy lub siarkę elementarną. Metoda ta jest stosowana do odsiarczania lekkich i średnich destylatów ropy naftowej jak benzyna lekka i średnia, lekki olej opałowy. Katalitycznego uwodornienia nie można jednak stosować do pozostałości podestylacyjnych stanowiących składniki ciężkich olejów opałowych. W ich skład wchodzi asfalteny i związki metaloorganiczne — najczęściej niklu i wanadu. Proces uwodorniającego odsiarczania zachodzi z udziałem odpowiednich katalizatorów, które podczas trwania procesu dezaktywują się na skutek osadzania się na nich koksu i tlenków metali. Osad koksu można usunąć przez wypalanie, ale tlenki metali, których nie można usunąć uniemożliwiają regenerację katalizatora. Podraża to w bardzo dużym stopniu proces, dyskwalifikując go ekonomicznie. Za bardziej właściwą metodę odsiarczania ciężkich pozostałości podestylacyjnych uważa się ekstrakcję. Ekstrakt po ługowaniu zawiera większość związków metaloorganicznych i związków siarki. Brak wiadomości o skuteczności tej metody w procesie wielkoprzemysłowym.

Do odsiarczania jest także proponowana destylacja próżniowa. Skuteczność jednak takiego zabiegu jest wątpliwa, ponieważ odsiarczeniu ulega tylko część wsadu, podczas gdy pozostałość o bardzo dużym stopniu zasiarczenia nie nadaje się do użytku.

Odsiarczanie paliw stałych. W węglu siarka występuje w dwóch rodzajach związków — w związkach nieorganicznych (domieszka mineralna najczęściej w postaci pirytu) oraz w związkach siarkowęglowych. Ponieważ domieszki mineralne nie są mocno związane z masą węglową, a różnice gęstości węgla i domieszek mineralnych są znaczne, można je wydzielać metodami mechanicznymi lub hydromechanicznymi. Można je również usuwać chemicznie, traktując węgiel alkaliami i solami żelaza w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnie-

nia. Tym sposobem można również częściowo usuwać związki siarkowęgłowe. Powstające odpady zawierają ok. 30% węgla. Są one bardzo kłopotliwe w składowaniu i transporcie, ponieważ łatwo ulegają samozapłonowi. W zasadzie wymagają one natychmiastowego przerobu na miejscu w instalacji kwasu siarkowego.

Całkowite usunięcie związków siarkowęglowych jest możliwe poprzez selektywne uwodornianie wiązań C—S wbudowanych w strukturę polimeru węglowego. Wymaga to wstępnej dezagregacji węgla. W tym celu poddaje się go działaniu specjalnych rozpuszczalników, w atmosferze wodoru pod ciśnieniem ok. 10 MPa, w temperaturze zbliżonej do temperatury pirolitycznego rozkładu węgla (ok. 450°C). W tych warunkach następuje przyłączenie wodoru. Substancja węglowa przechodzi w masę o konsystencji smoły, siarka w siarkowodór, a tlen w wodę. Po tym zabiegu substancje mineralne dają się odfiltrować. Przy wyższych ciśnieniach wodoru uzyskuje się oleje, które pod wpływem odpowiednich katalizatorów przechodzą w płynne węglowodory odsiarczane poprzednio omówionymi metodami.

Metody upłynniania węgla, o których mowa, pochodzą z dwudziestych lat naszego stulecia. Były one stosowane w czasie drugiej wojny światowej i zarzucone w czasach bardzo niskich cen ropy naftowej. Obecnie — jak się zdaje — przeżywają swój techniczny renesans.

Inne powszechnie stosowane metody użytkowania zasiarzonego węgla polegają na jego zgazowaniu i odsiarczeniu gazu poprzednio omówionymi metodami. Zgazowanie stałego lub płynnego paliwa może prowadzić do otrzymywania gazu syntezowego ($\text{CO} + \text{H}_2$), wodoru bądź metanu. Zgazowanie wymaga spalania pewnej ilości paliwa w celu uzyskania wysokich temperatur, w których następuje gazyfikacja. Wiąże się to zatem ze stratą pewnej ilości paliwa. Dla uniknięcia tego lansowane są koncepcje zgazowywania paliw w wysokich temperaturach uzyskiwanych za pomocą reaktorów jądrowych.

f. Odsiarczanie gazów spalinowych

Trudności odsiarczania gazów spalinowych są spowodowane ich dużą objętością i stosunkowo małym stężeniem SO_2 , dlatego do przeprowadzenia procesu niezbędne jest zastosowanie instalacji o dużej objętości. Amortyzacja takich urządzeń może stanowić istotny element kosztów wytwarzania energii.

Technicznie i ekonomicznie skuteczne procesy usuwania związków siarki ze spalin powinny prowadzić bądź do uzyskania produktów zawierających użyteczne związki siarki, bądź do uzyskania odpadów nie zagrażających środowisku, dających się łatwo zagospodarować lub składować.

W przypadku spalin metody mokre okazały się łatwiejsze do stosowania w praktyce. Polegają one na absorpcji dwutlenku siarki w odpowiednich roztworach lub zawiesinach. Spaliny poddawane odsiarczaniu wstępnie odpyła się i schładza. Jako produkty uboczne uzyskuje się gips, siarczan amonu lub kwas siarkowy.

Ograniczone zastosowanie mają metody wymagające — ze względów ekonomicznych — regeneracji absorbenta. Wymaga to skomplikowanego ciągu technologicznego. Metody te stają się opłacalne przy zawartości SO_2 w spalinach nie mniejszej niż 1%, a więc 2-4-krotnie większej niż w najczęściej spotykanych

gazach spalinowych. Jako absorbenty znalazły zastosowanie w skali przemysłowej dwuetyloamina, zawiesina ksylidyny w wodzie, roztwór siarczynu amonowego, zasadowy siarczan glinu i wiele innych. Ostatnio notuje się zainteresowanie zastosowaniem jako absorbentu zawiesiny wodorotlenku wapnia lub węglanu wapnia w wodzie. W obu przypadkach końcowym produktem jest siarczyn i siarczan wapnia. Trudności zastosowania tej metody polegają na występowaniu w różnych częściach aparatury zjawisk cementacji oraz na uciążliwości usunięcia końcowego produktu odpadowego o dużej porowatości.

Jedną z najstarszych metod odsiarczania skutecznie stosowaną przez elektrownię położoną w centrum Londynu polega na pochłanianiu SO_2 przez naturalną, ale o dużym stopniu zmineralizowaną wodę. Aby zmniejszyć ujemne oddziaływanie biologiczne powstających siarczynów, roztwór ich przed usunięciem do Tamizy napowietrza się, utleniając je do siarczanów.

Metoda mokra odsiarczania spalin opracowana niedawno w Polsce polega na absorpcji SO_2 napowietrzonym wodnym roztworem siarczanu żelazawego, który katalizuje utlenienie SO_2 do kwasu siarkowego. W odsiarczanej gazie nie powinny występować inhibitory reakcji utleniania. Roztwór poreakcyjny zawiera 20% kwasu siarkowego. Ekonomiczne powodzenie metody zależy od możliwości zagospodarowania na miejscu dużych ilości rozcieńczonego kwasu siarkowego.

Suche metody odsiarczania spalin polegają m.in. na wdmuchiwanym do paleniska pyłu dolomitowego lub wapiennego reagującego z SO_2 . Metoda ta w zastosowaniu do rusztowych palenisk kotłowych jest z wielu względów kłopotliwa (np. obrastanie powierzchni wymiany ciepła). Proces ten natomiast przebiega znacznie sprawniej w paleniskach fluidalnych, w których można tym sposobem usunąć ze spalin ponad 70% siarki¹⁾.

g. Informacje o literaturze uzupełniającej

Monumentalnym dziełem omawiającym wszechstronnie teoretyczne i praktyczne problemy ochrony atmosfery jest „Air pollution”, red. H. C. Stern, London, Academic Press 1976–77, wydane w pięciu tomach omawiających kolejno: 1) transformacje i transport zanieczyszczeń, 2) skutki zanieczyszczenia atmosfery, 3) metrologię i kontrolę zanieczyszczeń, 4) inżynierskie metody wpływania na jakość zanieczyszczeń powietrza, 5) działania normatywne w zakresie jakości powietrza.

Problemy podstawowe związane z zanieczyszczeniem powietrza zawarte są w pracy A. C. Stern, H. C. Wohlers, R. W. Boubel, W. P. Lowry, „Fundamentals of air pollution”, London, Academic Press 1973. Wyczerpujące wiadomości o chemii zanieczyszczeń atmosfery podaje J. D. Butler w pracy „Air pollution chemistry”, London, Academic Press 1979.

¹⁾ Warto w tym miejscu nadmienić, iż podobną metodę, tzn. wdmuchiwanie do paleniska pyłu wapiennego, stosuje się do usuwania ze spalin fluorowodoru, który powstaje np. w piecach tunelowych do wypału cegły.

Z literatury omawianego zagadnienia w języku polskim można polecić następujące pozycje: J. Juda, S. Chróściel, „Ochrona powietrza atmosferycznego”, Warszawa, WNT 1974; J. Warych, „Odpylanie gazów metodami mokrymi”, Warszawa, WNT 1979; J. Zajączkowski, „Odpylanie w przemyśle”, Warszawa, „Arkady” 1971.

3. Techniczne środki unieszkodliwiania ścieków przemysłowych

a. Uwagi ogólne

Przeważającą masę zanieczyszczeń przynoszą ze sobą do zbiorników naturalnych i cieków wodnych ścieki przemysłowe i komunalne. W latach siedemdziesiątych spływało ich w Polsce do wszystkich rzek i zbiorników wodnych blisko 10^{10} m³. Aby wyjaśnić ich wpływ na środowisko naturalne wystarczy podać, iż w tym czasie dla gospodarki rybnej nadawało się w naszym kraju zaledwie 35% rzek. Na 32% ich długości spływały wody martwe, pozbawione życia.

Postępowanie ze ściekami przemysłowymi bywa w praktyce bardzo różnorodne. Najbardziej prymitywne i karygodne ze względu na ochronę środowiska jest bezpośrednie odprowadzanie ścieków przemysłowych do zbiorników wodnych bez ich oczyszczania, ewentualnie — po rozcieńczeniu. Ten rodzaj postępowania spotyka się zazwyczaj w małych zakładach przemysłowych, nie połączonych z komunalną kanalizacją i których nie stać na własną oczyszczalnię ścieków. Szkodliwość takiego postępowania może być znacznie mniejsza, jeżeli nieoczyszczone ścieki przemysłowe są kierowane przez sieć kanalizacji komunalnej do oczyszczalni obsługującej większą aglomerację miejską lub przemysłową.

Duże zakłady przemysłowe posiadają zazwyczaj własne oczyszczalnie, które albo oczyszczają ścieki do stanu nie zagrażającego równowadze biologicznej naturalnego zbiornika, do którego są odprowadzane, albo ograniczają się do oczyszczania wstępnego, tak by ścieki kierowane do oczyszczalni komunalnej nie naruszały zachodzących w niej procesów.

Technologia oczyszczania (uzdatniania) ścieków zależy z jednej strony od dominujących rodzajów zanieczyszczeń, z drugiej — od postulowanego stopnia oczyszczania. Stopień oczyszczania ścieków ma bardzo duże znaczenie ekonomiczne, gdyż koszt oczyszczania wzrasta eksponencjalnie w miarę zaostrzania wymagań. Na przykład, jeżeli koszt usunięcia umownie 30% zanieczyszczeń określimy jednostką kosztów, to całkowite usunięcie zanieczyszczeń kosztowałoby 100 razy więcej. Oczywiście jest zatem jak bardzo ważne znaczenie ekonomiczne ma zasadne ustalenie wymagań co do niezbędnego w danych okolicznościach stopnia oczyszczania ścieków.

b. Podstawowe wskaźniki jakości ścieków

Jakość ścieków odprowadzanych do zbiorników naturalnych lub kanalizacji komunalnej musi spełniać określone warunki. Jakość tę określają wskaźniki, z których przytoczymy tu niektóre ważniejsze.

a. Biologiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT). Wskaźnik ten wyraża ilość tlenu niezbędną w określonych warunkach i w określonym przedziale czasu do rozłożenia substancji organicznych. Im większa jest ta wartość, tym gorsza jest jakość ścieku. Wartość ta wynika z różnicy między zużyciem tlenu w ścieku a jego dopływem z atmosfery oraz ze skutków procesów metabolicznych zielonych ustrojów.

b. Odczyn ścieku (pH). Wskaźnik ten zależy zarówno od obecności w ściekach kwasów i zasad, jak i w niektórych przypadkach od metabolizmu organizmów żywych, np. wytwarzanie H_2S przez ustroje anaerobowe. Jak już wspomniano, życie biologiczne jest możliwe w bardzo wąskim przedziale pH. Odczyn ścieków ma bardzo duże znaczenie technologiczne. Kwaśne ścieki powodują wzmożoną korozję konstrukcji metalowych i betonowych.

c. Mineralizacja ścieków. Zawartość w ściekach soli mineralnych o stężeniu ponad 1000 mg/dm^3 (w przeliczeniu na chlorki) m.in. hamuje biologiczne procesy oczyszczania i samooczyszczania się ścieków.

d. Stężenie zawiesin (mineralnych i organicznych). W zależności od masy, wymiarów i kształtu zawieszonych cząstek zawiesiny mogą osadzać się w kanałach przepływowych, zamykając ich światło oraz stwarzając nadmierne obciążenie dla urządzeń sedymentacyjnych oczyszczalni ścieków. Pod tym względem zawiesiny mineralne na skutek swej trwałości są bardziej uciążliwe. Rozkładające się zawiesiny pochodzenia organicznego są mniej kłopotliwe. Dopuszczalne stężenie zawiesin w ściekach przemysłowych odprowadzanych do kanalizacji komunalnej zależy od wielu lokalnych warunków.

e. Obecność i stężenie substancji trujących. Za substancje trujące uważa się takie substancje chemiczne, które w odpowiednim stężeniu hamują funkcje życiowe mikro- i makroorganizmów zarówno zwierzęcych, jak i roślinnych. Mogą one spowodować przerwanie procesów oczyszczania biologicznego w oczyszczalni. Maksymalne dopuszczalne stężenie substancji trujących może wahać się w bardzo szerokich granicach zależnie od ich rodzaju. Np. progowe stężenie octanu amylu wynosi $6 \cdot 10^{-4} \text{ mg/dm}^3$, a acetonu $32 \cdot 10^3 \text{ mg/dm}^3$.

Jako substancje trujące traktuje się również niektóre sole metali ciężkich, które w śladowych ilościach, np. około 1 ppm dla Cu i Cr, 2–5 ppm dla Ni działają hamująco na procesy życiowe organizmów wodnych, w tym również na ustroje powodujące rozkład zanieczyszczeń organicznych.

f. Bakterie chorobotwórcze. W wielu przemysłach przetwórczych, w których są stosowane procesy biochemiczne powstają ścieki zawierające szczególnie dużą liczbę mikroorganizmów. Jedne z nich, powodujące rozkład związków organicznych przez ich przyswajanie, odgrywają istotną i pozytywną rolę w procesie oczyszczania ścieków, inne są bakteriami chorobotwórczymi (patogennymi) zarówno w stosunku do człowieka, jak i innych drobnoustrojów występujących w ściekach. Stopień zakażenia bakteryjnego mierzy się liczbą patogennych drobnoustrojów — zazwyczaj rodzaju coli — występujących w 1 cm^3 ścieków. Oznaczenie wykonuje się mikroskopowo lub metodą hodowli kolonii bakteryjnych w określonych warunkach.

c. Metody unieszkodliwiania ciekłych odpadów przemysłowych

Racjonalnie zaprojektowany proces oczyszczania ścieków przemysłowych zazwyczaj przebiega w kilku etapach. Schematycznie ujmując, pierwszy z nich obejmuje wstępne procesy dotyczące poszczególnych strumieni ścieków powstających w określonych węzłach ciągu produkcyjnego. Drugi etap polega na uśrednieniu własności zlewiska poszczególnych strumieni i na przygotowaniu ich do etapu trzeciego, czyli oczyszczania biologicznego. Czwarty etap polega zazwyczaj na uzdatnianiu stałych pozostałości po procesie biologicznym.

Wstępny etap uzdatniania ścieków. W zależności od warunków pierwszy etap ma na celu zmniejszenie objętości ścieków (a nawet ich likwidację) przez odwodnienie, usunięcie składników utrudniających lub nawet uniemożliwiających proces oczyszczania bądź też odzysk wartościowych składników. Zestaw procesów stosowanych na tym etapie jest bardzo różnorodny.

Wstępną czynnością jest zazwyczaj usunięcie ze ścieków ewentualnych części stałych, które mogłyby na dalszych etapach oczyszczania przejść do roztworu. Stosuje się w tym celu sedymentację, filtrację, wirowanie. Kolejnym zabiegiem bywa neutralizacja. Najczęściej znajduje tu zastosowanie węglan wapnia lub wapno palone. W przypadku ścieków zawierających kwas siarkowy można do neutralizacji stosować węglan magnezu, ze względu na znacznie lepszą rozpuszczalność powstającego siarczanu magnezu. Należy jednak brać pod uwagę i tę okoliczność, że przy strącaniu siarczanu wapnia może się wraz z nim strącać wiele szkodliwych związków metali.

Ścieki alkaliczne można neutralizować za pomocą nie mających wartości handlowej i nieopłacalnych do odzysku pozostałości kwasu siarkowego o stężeniu do 15%. Trzeba jednak pamiętać, że w tym przypadku może nastąpić wtórne zanieczyszczenie związkami metali towarzyszącymi zazwyczaj odpadom kwasu siarkowego.

W zakładach produkcyjnych w niektórych przypadkach powstają zarówno ścieki alkaliczne, jak i ścieki kwaśne. Najprostsza i najbardziej ekonomiczna metoda neutralizacji może wówczas polegać na ich zmieszaniu. Ścieki alkaliczne można neutralizować za pomocą odpadkowych gazowych bezwodników kwasowych, najczęściej CO_2 pochodzącego ze spalin. Gazy kominowe w zależności od przebiegu procesu spalania mogą zawierać 10–15% CO_2 . Proces neutralizacji może polegać bądź na dyspersji gazów spalinowych w ściekach przepływających przez otwarte kanały lub zbiorniki, bądź na ich kontaktowaniu w przeciwaprądowym przepływie przez wieże z wypełnieniem.

Z gazów spalinowych służących do neutralizacji należy uprzednio usunąć niespalone cząstki stałe. Należy mieć również na względzie, że ścieki zawierające niektóre związki siarki mogą pod wpływem gazów spalinowych wydzielać siarkowodór wymagający odrębnego traktowania. Gdy ścieki alkaliczne wymagają zagęszczenia przez odparowanie, zastosowanie w tym celu gazowych palników nurnikowych umożliwia jednocześnie neutralizowanie odparowywanych ścieków.

Wstępne zagęszczenie ścieków u źródła ich powstawania może mieć istotny wpływ na zmniejszenie objętości, a zatem i kosztów aparatury kolejnych etapów uzdatniania. Może to również stanowić dodatkowe źródło wody biorącej udział

w procesie. Stosowane metody odwadniania polegają na odparowaniu, elektrodializie, osmozie odwróconej. O wyborze metody decydują względy ekonomiczne.

Ścieki zawierające trujące związki organiczne nie poddające się degradacji bądź związki organiczne, które mogą utrudnić oczyszczanie biologiczne można spalać dodając do nich pewną ilość paliwa konwencjonalnego, bądź spalać je po zagęszczeniu. Odpowiednio zateżone ścieki można również zestalać. Proces zestalania ciekłych odpadów został opracowany w celu bezpiecznego składowania odpadów promieniotwórczych z siłowni jądrowych. Z powodzeniem można go również stosować do bezpiecznego przechowywania odpadów zawierających trwałe nie rozkładające się trucizny. Zasady procesu opracowanego przez jeden z instytutów węgierskich są następujące:

Ciekły odpad za pomocą sprężonego azotu zostaje zmieszany z substancją bitumiczną o odpowiednio wysokiej temperaturze. Ciecz odparowuje, a sucha względnie zagęszczona pozostałość w stanie dużego zdyspergowania wbudowuje się w trwały sposób w strukturę micelną bitumu. Zasobniki z zestalonymi w materiale bitumicznym odpadami można bezpiecznie składować w ziemi lub pod wodą.

Odzyskiwanie wartościowych składników ścieków jest najbardziej ekonomiczne jeśli zachodzi u źródła powstawania ścieku. Z odpowiednio przygotowanych, a więc pozbawionych stałych zawiesin i doprowadzonych do określonego pH ścieków można wartościowe składniki strącać, jak też wzbogacać metodami flotacji jonowej lub cząsteczkowej, adsorpcji, elektrodializy, ekstrakcji i innymi.

Uśrednianie i kondycjonowanie ścieków. Po wstępnym etapie oczyszczania ścieków pochodzących z różnych miejsc ciągu technologicznego poszczególne strumienie łączy się w jednym lub w serii zbiorników zwanych zazwyczaj wyrównawczymi, gdzie następuje wymieszanie ścieków i uśrednienie własności łączonego strumienia. Dopływ poszczególnych strumieni do zbiornika wyrównawczego bywa często zmienny w czasie. Fluktuacji mogą również podlegać własności poszczególnych strumieni, stąd zadaniem zbiorników wyrównawczych jest nie tylko zmieszanie poszczególnych strumieni, ale także wyrównanie strumienia ścieków i spłaszczenie amplitud składu. Kolejny etap, tj. oczyszczanie biologiczne wymaga, aby strumień ścieków był w miarę wyrównany i miał stałe własności.

Na skutek różnego składu poszczególnych strumieni po ich wymieszananiu mogą ponownie wypadać drobnoziarniste lub koloidalne osady. Można je usuwać metodą sedymentacji, np. w odstojnikach typu Dorra. Sedymentację można przyspieszyć przez strącanie lub współstrącanie (przy odpowiednim pH) za pomocą tzw. koagulatorów — soli glinu lub żelaza, których wodorotlenki porywają pierwotny osad. Dodatek wapna, przy odpowiedniej wartości pH, poza działaniem koagulacyjnym usuwa zabarwienie ścieków i niszczy wiele mikroorganizmów.

Na tym etapie przygotowania ścieków duże znaczenie mogą mieć procesy sorpcyjne. Często stosowane są sorbenty naturalne, np. torf, węgiel brunatny, węgiel kamienny, żużel, odpowiednio spreparowane gliny bentonitowe lub montmoryllonitowe. Sorbentem o wielostronnym zastosowaniu jest węgiel aktywny.

W sprzyjających warunkach, gdy ścieki zawierają związki powierzchniowo

czynne, poddaje się je flotacji. Proces ten może ekonomicznie współzawodniczyć z innymi procesami usuwania osadów zwłaszcza koloidalnych. Za pomocą procesu podobnego do flotacji można usuwać ze ścieków środki powierzchniowo czynne — detergenty. Proces nosi wówczas nazwę separacji pianowej. Jest on szczególnie preferowany w tych przypadkach, gdy mamy do czynienia z dużą ilością cieczy o małym stężeniu rozpuszczonej w niej, usuwanej substancji. Proces jest stosowany w technologii uzdatniania ścieków, wtedy gdy zawierają one środki powierzchniowo czynne nie poddające się biodegradacji. Jak podają bliższe informacje skuteczność procesu jest duża. W jednostopniowej operacji można usunąć ok. 80% detergentów, osiągając stężenie nie przekraczające 1,6–1,8 mg/dm³. Jedną z końcowych czynności tego etapu jest przygotowanie ścieków do oczyszczania biologicznego — rozkładu i wydzielenia rozpuszczonych substancji organicznych za pomocą mikroorganizmów. Czynności te polegają na doborze odpowiedniego pH, zadaniu i rozpuszczeniu w ściekach soli mineralnych stanowiących składnik pożywki stosowanych kultur bakteryjnych.

Jak wynika z przeglądu procesów stosowanych w dwóch pierwszych etapach oczyszczania, ich lokalizacja zależy od rodzaju i jakości ścieków. W sumie powinny się one uzupełniać, tak aby etapowi oczyszczania biologicznego podlegały ścieki pozbawione trucizn, w miarę sklarowane i o wyrównanym składzie.

Metody oczyszczania biologicznego. Metodom tym poświęcamy nieco więcej miejsca, ze względu na ich duże znaczenie techniczne oraz zbyt skąpe jak dotychczas informacje z zakresu inżynierii biochemicznej, które docierają do inżynierów chemików. Podstawowe wiadomości z zakresu inżynierii biochemicznej i mikrobiologii w niezbędnym skrócie omówiliśmy w cz. III, rozdz. 7. Do niektórych z nich będziemy wracali w kontekście omawianego tematu.

Dla wielu mikroorganizmów pożywkę mogą stanowić rozpuszczalne substancje organiczne wchodzące w skład ścieków. O takich substancjach mówimy, iż podlegają biodegradacji. Nie podlegają temu procesowi węglowodory podstawione chlorem, częściowo tylko ulegają biodegradacji związki alkiloarylowe i niektóre inne. Wiele zatem rozpuszczalnych związków organicznych można poprzez metabolizm przetworzyć w protoplazmę komórkową, która ze ścieków wydziela się znanymi metodami rozdzielania układów ciała stałe-ciecz. Gęstą zawiesinę tego rodzaju żywych mikroorganizmów zwykło się nazywać osadem czynnym (szlammem aktywnym, mułem aktywnym).

Protoplazma komórki składa się z setek związków chemicznych w skład których wchodzi węgiel, wodór, tlen, azot, fosfor, siarka i inne pierwiastki występujące w ilościach śladowych. Bakterie i inne drobnoustroje syntetyzują je z prostszych związków organicznych. Wchodzące w skład komórki enzymy rozkładają zanieczyszczenia organiczne na prostsze związki, z których inne, wyspecjalizowane enzymy syntetyzują związki wchodzące w skład protoplazmy komórkowej.

W procesie aerobowym energię niezbędną do przebiegu procesów rozkładu i syntezy, do aktywacji enzymów, do poruszania się drobnoustroje czerpią z utleniania pewnej części związków organicznych, pobierając w tym celu tlen rozpusz-

czony w ściekach. Aby proces przetwarzania rozpuszczalnych związków organicznych w protoplazmę komórkową zachodził z technicznie użyteczną szybkością, należy mikroorganizmom stworzyć odpowiednie warunki do szybkiego wzrostu, dostarczając im niezbędne składniki mineralne — przede wszystkim związki azotowe i fosforowe, jeśli nie występują one w oczyszczanych ściekach oraz tlen. Ścieki nie mogą też zawierać trucizn biologicznych hamujących rozwój mikroorganizmów. Jak już wspominaliśmy, takimi truciznami są jony metali Zn, Ni, Cu, Cr, Sn, Pb, Ag, Hg oraz CN^- . Ogólnie biorąc, są one dopuszczalne w stężeniach nie większych niż 10 mg/dm³. Organicznymi inhibitorami wzrostu mikroorganizmów są bakteriocydy, herbicydy i pestycydy.

Szybkość procesów rozkładu i syntezy zachodzących przy udziale enzymów zależy od ich ilości i różnicy stężeń tlenu i substancji organicznych po obu stronach błony komórkowej. Zwiększanie się ilości protoplazmy w komórce prowadzi do jej wzrostu a następnie podziału, tzn. do powstawania nowych organizmów. Jednocześnie z powstawaniem nowych — część mikroorganizmów obumiera, stając się pożywką dla innych. Kinetykę m.in. i tego procesu ilustruje rys. III.7-5. W warunkach normalnego działania oczyszczalni osad czynny powinien znajdować się w fazie wzrostu logarytmicznego.

Kontaktowanie osadu czynnego ze ściekami może zachodzić bądź w otwartych zbiornikach o dużej pojemności zaopatrzonych w urządzenia napowietrzające i mieszające, bądź w wieżach z wypełnieniem. W zbiornikach otwartych skupiska mikroorganizmów o luźnej, strzępiastej strukturze i dużej porowatości unoszą się swobodnie w mieszanej i napowietrzanej cieczy. W wieżach z wypełnieniem oblepiają one rozwiniętą powierzchnię wypełnienia, stykając się z przepływającą cieczą i powietrzem. Wydajność podobnej instalacji zależy od masy kultury bakteryjnej (biomasy) osadzonej w jednostce objętości wieży i zależnej od rozwinięcia powierzchni wypełnienia. Wypełnieniem w wieżowych oczyszczalniach biologicznych mogą być dowolne kształtki o rozwiniętej powierzchni, wykonane z chemicznie trwałego materiału. Ostatnio coraz szerzej stosuje się kształtki z tworzywa sztucznego. W zależności od potrzeb wieże aerobowego, biologicznego oczyszczania mają 7–10 m wysokości. Oczyszczenie uzyskane w jednym stopniu instalacji wieżowej nie jest zazwyczaj wystarczające i wymaga uzupełnienia, najczęściej w postaci instalacji zbiornikowej.

Prasa techniczna informuje o coraz częściej podejmowanych próbach intensyfikacji procesu biologicznego oczyszczania polegających na natlenianiu ścieków czystym tlenem. Zaletami takiego procesu mają być znacznie krótsze czasy przebywania ścieków w instalacji (co wiąże się z jej objętością i kosztami inwestycyjnymi), mniejsza ilość osadu aktywnego oraz jego bardzo dobre własności sedymentacyjne, zdolność instalacji do pracy w warunkach dużych, nagłych przeciążeń. Na skutek znacznie lepszego wykorzystania tlenu, braku gazu towarzyszącego, tj. azotu — ilość gazu opuszczającego zbiorniki oczyszczalni biologicznej jest znacznie (niekiedy do 500 razy) mniejsza niż przy zwykłym napowietrzaniu. Ma to duże znaczenie, gdyż takie gazy odznaczają się przykrym zapachem. Metodę ogranicza konieczność posiadania wytwórni tlenu. Stosowanie jej zaleca się w przypadkach dużych stężeń zanieczyszczeń o przykrym zapachu oraz występowania znacznych, chwilowych przeciążeń instalacji.

Wydajność oczyszczalni oraz jej przepustowość ma szczególnie duże znaczenie, gdy zakład wypuszczający ścieki nie dysponuje dostatecznie dużą powierzchnią. Zwiększenie wydajności oczyszczania można w takim przypadku uzyskać przez zastosowanie reaktorów o specjalnej konstrukcji umożliwiającej bardzo intensywne mieszanie i wprowadzanie tlenu lub powietrza na ich całej wysokości. Wydajność liczoną na jednostkę objętości aparatury można wówczas powiększyć o rząd wielkości.

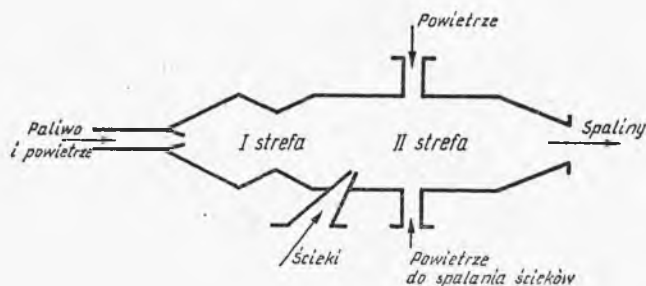
Anaerobowy proces biodegradacji jest procesem znacznie prostszym, zachodzącym bez udziału tlenu lub powietrza, nie wymaga więc stosowania urządzeń napowietrzających. Stosuje się go do ścieków o większej gęstości, szlamów, odchodów półstałych. Zawartość związków organicznych w tego rodzaju odpadach nie powinna być mniejsza od 1% wag. Podobne ścieki występują najczęściej w przetwórnictwie przemysłu spożywczego — mleczarniach, gorzelniach, browarach, w fabrykach drożdży i konserw, w rzeźniach i fermach hodowlanych. Proces anaerobowej degradacji przebiega tym intensywniej, im większe jest stężenie podlegających rozkładowi związków organicznych. Ogólnie jednak procesy anaerobowe są znacznie (o rząd wielkości) wolniejsze od procesów aerobowych.

Proces anaerobowy przebiega dwuetapowo. Pierwszy etap polega na przemianie, pod wpływem enzymów odpowiednich drobnoustrojów, substancji organicznej ścieków na kwasy organiczne. Podczas drugiego etapu inny rodzaj drobnoustrojów powoduje degradację kwasów organicznych do metanu i dwutlenku węgla. Oba etapy muszą być ze sobą w równowadze. Proces można realizować dwoma sposobami. Jeden polega na przepływie ścieków od dołu ku górze w wieżach z wypełnieniem w zetknięciu się z biomasą zalegającą wolne przestrzenie wypełnienia. Drugi sposób polega na kontaktowaniu ścieków z biomasą zalegającą w zbiorniku przepływowym. Klarowanie ścieków odbywa się w zbiornikach sedymentacyjnych, a wydzielony w nich osad zawraca się do zbiornika kontaktowego. Przeciężenie instalacji, jak również obecność w ściekach substancji trujących i olejów mineralnych łatwo narusza prawidłowy bieg procesu. Bardzo dużą zaletą procesu anaerobowego jest sięgająca 85% konwersja substancji organicznej w metan, który można wykorzystać w celach energetycznych (tzw. biogaz). Pozostałości stałe łatwo sedymentują, przy czym ich objętość jest zazwyczaj niewielka.

Sklarowane ścieki, o prawnie ustalonych wskaźnikach jakości — a więc BZT (biologiczne zapotrzebowanie tlenu), pH, jakość i stężenie soli, temperatura, usuwa się do systemu kanalizacji komunalnej lub do zbiorników naturalnych. Gdy zakład stosuje zamknięty obieg wody, wymagania co do jej czystości bywają znacznie ostrzejsze. Sklarowane ścieki poddaje się dodatkowo adsorpcji na węglu aktywnym, utlenia się je na mokro za pomocą ozonu, tlenu lub chloru, stosuje się wymianę jonową. Przy dostatecznie skrupulatnie prowadzonych operacjach zakończonych stosowaniem osmozy odwrotnej przez odpowiednie przegrody — woda może się nadawać nawet dla celów pitnych.

Wydzielone w procesach aerobowych i anaerobowych osady odwadnia się metodą sedymentacji, filtracji lub wirowania, a następnie spala się lub kompostuje.

Postępowanie z osadami. Spalanie jest wygodnym sposobem likwidacji odpadów zarówno zagęszczonych, jak i ciekłych zawierających organiczne lub nieorganiczne trucizny biologiczne. Konstrukcja palnika (reaktora) i przebieg zachodzącego w nim procesu spalania jest uwarunkowany chemicznym składem ścieków i ich wartością opałową. Z doświadczenia wynika, iż ścieki o wartości opałowej 17,5 MJ/kg można spalać w odpowiednim palniku uzyskując stabilny płomień. Czas spalania wynosi ułamki sekund, a objętość komory spalania jest niewielka. Gdy wartość opałowa ścieków jest mniejsza, można je mieszać z substancjami palnymi w celu uzupełnienia ich wartości opałowej do niezbędnego minimum. Jednak podobny proces jest kosztowny. Opracowano konstrukcje palników, w których w dostatecznie stabilny sposób można spalać niskokaloryczne ścieki w stosunkowo niskiej temperaturze (900–1100°C) w czasie nie przekraczającym dwóch sekund. W tego rodzaju palnikach spalanie zachodzi dwustrefowo. W jednej strefie za pomocą paliwa konwencjonalnego utrzymuje się stabilny płomień, podczas gdy do drugiej wtryskuje się niskokaloryczny ściek, który się w niej utlenia. Uproszczony schemat palnika do spalania niskokalorycznych ścieków podaje rys. IV.3-1.



Rys. IV.3-1. Palnik do spalania odpadów ciekłych

Oprócz spalania w normalnych warunkach stosuje się również utlenianie w temp. 150–250°C pod ciśnieniem ok. 4 MPa. Muły i osady o zawartości 99% wody można tą metodą spalać bez dodatku paliwa konwencjonalnego. Jeżeli ścieki są zmineralizowane, to po spalaniu zostają po nich stałe pozostałości. Część z nich uchodzi ze spalinami do zewnętrznych urządzeń odpylających, część pozostaje w reaktorze. W takich przypadkach konstrukcja reaktora przewiduje sposób usuwania pozostałości.

Kompostowanie osadów otrzymanych w wyniku sedymentacji ścieków i stosowanie ich jako nawozu w rolnictwie jest jednym z najbardziej racjonalnych sposobów ich wykorzystania i zawrócenia do naturalnego obiegu materii. Jednak takie postępowanie wymaga spełnienia warunków natury technologicznej i sanitarnej, a mianowicie:

- a) zawarte w pozostałościach ściekowych trucizny organiczne i mineralne nie powinny hamować wzrostu roślin oraz trwale zanieczyszczać gleby i roślin,
- b) pozostałości pościekowe nie powinny zawierać mikroorganizmów chorobotwórczych — patogennych.

W przypadku osadów pościekowych (pozostałości po oczyszczalni biologicznej) pierwszy warunek bywa zazwyczaj spełniony, inaczej nie mogłyby się roz-

wijać mikroorganizmy osadu czynnego. Aby dopełnić drugi warunek, osady poddaje się zazwyczaj obróbce termicznej podobnej do pasteryzacji, ogrzewając osad w ciągu 30–40 min w temperaturze ok. 170°C. Jest to jednak zabieg zarówno kłopotliwy, jak i kosztowny.

Nowe propozycje dotyczące dezynfekowania osadów przeznaczonych na nawóz rolniczy polegają na zastosowaniu promieniowania jonizującego, o czym wspomina się w cz. III, rozdz. 5.

d. Postępowanie z niektórymi szczególnymi ściekami

Jak wynika z poprzednio omówionego materiału ścieki pochodzące z różnych procesów produkcyjnych, w zależności od swych własności wymagają — przy zachowaniu pewnych ogólnych zasad — odrębnego traktowania w szczegółach. Tego rodzaju szczegółowe problemy omawia literatura specjalistyczna. W tym miejscu wspomnimy o niektórych specyficznych problemach związanych ze ściekami bardzo rozpowszechnionymi i o dużym znaczeniu dla jakości środowiska. Należą do nich ścieki powstające w fabrykach nawozów mineralnych oraz ścieki zawierające jedno z najpowszechniejszych zanieczyszczeń — detergenty, jak również ścieki o własnościach bardzo szczególnych — promieniotwórczych.

Ścieki z wytwórni nawozów mineralnych. Jak już nadmieniliśmy są to ścieki, które w dużej mierze są przyczyną eutrofizacji zbiorników wodnych. Mimo dużej uciążliwości dla środowiska naturalnego metody ich uzdatniania, tzn. usuwania z nich związków azotowych i fosforowych, nie są jeszcze dostatecznie skuteczne.

Metody usuwania azotu ze ścieków zależą od postaci, w jakiej on występuje. Usuwanie rozpuszczonego amoniaku polega na jego desorpcji przy dużych wartościach pH za pomocą powietrza. Jest to proces kosztowny i nie zawsze skuteczny wobec wysokich wymagań, jakie niekiedy się stawia oczyszczonej wodzie. Na przykład w wodzie pitnej, która podlega chlorowaniu, zawartość NH_3 nie może przekraczać 0,1 ppm. Warunki klimatyczne mogą ograniczać tę metodę. Czynione były również próby stosowania wymiany onowej, m.in. na bazie naturalnego zeolitu — klinoptilolitu — opracowano naturalny selektywny wymiennicz jonowy dla jonu amonowego. Regeneracja wymiennicza odbywa się za pomocą zawiesiny wodorotlenku wapnia. Usuwanie ze ścieków azotanów napotyka na duże trudności, które próbuje się rozwiązać metodą agrotechniczną i biochemiczną. W odpowiednich warunkach, gdy ścieki zawierające związki azotowe (azotany, jon amonowy) nie niosą ze sobą zanieczyszczeń szkodliwych agrotechnicznie, można je wykorzystać dla celów irygacyjnych. W naszych warunkach klimatycznych zastosowanie to jest ograniczone. Warunki klimatyczne ograniczają również zastosowanie fitoplanktonu, alg z gatunku *chlorella* i *scenedesmus* jako konsumentów związków azotowych. Do tej metody jeszcze wrócimy przy omawianiu ścieków fosforanowych.

Duże możliwości przypisuje się biochemicznej metodzie oczyszczania ścieków zawierających związki azotowe znanej pod nazwą „nitrifikacja — denitrifikacja”. Polega ona na utlenianiu przez odpowiednie bakterie azotu w związ-

kach azotowych do wyższych wartościowości. Z kolei związki te poddane działaniu drobnoustrojów anaerobowych redukują się aż do azotu elementarnego uchodzącego w postaci gazowej.

Fizykochemiczne metody usuwania ze ścieków fosforanów polegają na ich współstrącaniu przy odpowiedniej wartości pH z siarczanem glinu lub adsorpcji na wodorotlenku wapnia. W niektórych przypadkach wraz z fosforanami strącają się azotany. Strącone osady należy wydzielić przez sedymentację lub filtrację. Znane są również próby usuwania ze ścieków fosforanów metodą wymiany jonowej. Zaleca się tej metody polega m.in. na tym, że przy jej stosowaniu nie powstają osady wymagające wydzielenia i składowania.

Nawadnianie upraw w odpowiednich warunkach, ściekami fosforanowymi może częściowo przyczynić się do rozwiązania problemu. Oczywiście stosowanie tej metody ograniczają również warunki klimatyczne.

Innym zabiegiem z pogranicza agrotechniki i inżynierii biochemicznej jest hodowla alg na ściekach zawierających fosforany (i azotany). Do syntezy swego organizmu algi zużywają dwutlenek węgla, wodę, fosforany, azotany, siarczan oraz szereg pierwiastków w ilościach śladowych zazwyczaj rozpuszczonych w ściekach, a oddają do środowiska wodnego tlen. Sucha masa alg zawiera 1–2% wag. fosforu, 2–8% azotu, ok. 1% potasu.

Kulturę alg należy co pewien czas usuwać ze zbiornika, odwadniać i suszyć. Wyszuszony produkt może stanowić składnik pasz zwierzęcych. Algi pozostawione w zbiorniku obumierają i stanowią źródło wtórnego zanieczyszczenia. Metodą hodowli alg można usunąć ok. 40% fosforu. Proces hodowli alg i proces współstrącania mogą się nawzajem uzupełniać. W ten sposób można usuwać do 90% fosforu ze ścieków.

Wobec istnienia tanich mechanicznych środków napowietrzania ścieków, natlenianie ich przez algi nie odgrywa zasadniczej roli.

Detergenty. Rozpowszechnienie detergentów (środków powierzchniowo czynnych) jako środków piorących i myjących i to zarówno w warunkach domowych, jak i w procesach przemysłowych stworzyło — jak to już wspominaliśmy — swoisty problem.

Zawartość detergentów w ściekach (w zależności od ich pochodzenia) waha się od kilku (w rzekach i zbiornikach naturalnych) do kilkunastu mg/dm^3 . Wpływ ich na środowisko jest bardzo zróżnicowany (jakkolwiek zawsze ujemny) w zależności od rodzaju detergentów i rodzaju żywych organizmów, na które działają. Detergenty kationitowe wstrzymują rozwój bakterii nitryfikujących już w stężeniach rzędu setnych części mg/dm^3 , podczas gdy detergenty anionitowe działają podobnie w stężeniu $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$, a detergenty niejonowe dopiero w stężeniu ok. $500 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Podobny jest wpływ detergentów na algi. Wyższe rośliny wodne znoszą detergenty do stężenia ok. $50 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Detergenty kationitowe są zawsze bardziej szkodliwe od innych.

Oprócz selektywnego działania na mikroorganizmy detergenty powodują wzrost BZT, a jednocześnie na skutek tworzenia na granicy faz woda — powietrze warstewek jednocząsteczkowych hamują dostęp tlenu do cieczy.

Detergenty można częściowo usuwać metodą koagulacji (współstrącania). Przy odpowiednim pH i dużym rozwinięciu powierzchni koagulantu detergent absorbuje się na jego powierzchni. Niektóre detergenty kationitowe adsorbują się na cząstkach zawiesiny CaCO_3 , tworząc nierozpuszczalną substancję. Reakcja ta wymaga długiego czasu kontaktu — ok. 30 dni. Redukcja detergentu w podobnym przypadku może osiągać 90%. Wykorzystuje się również reakcje chemiczne między anionitami i kationitami, w wyniku których mogą powstawać substancje nierozpuszczalne.

Coraz częściej do usuwania detergentów (i nie tylko detergentów) znajduje zastosowanie proces zwany separacją pianową, który polega na wzbogacaniu powierzchni rozdziału ciecz — gaz środkiem powierzchniowo czynnym. Piana wytworzona w ten sposób w ścieku zawiera znacznie więcej detergentu niż ciecz. Usuwając pianę, usuwa się jednocześnie substancję zaadsorbowaną na powierzchni jej pęcherzyków. Metoda ta zwana również „wypienianiem” usuwa ze ścieku do 90% detergentu. Jego stężenie w cieczy uzyskanej po opadnięciu piany wynosi ok. 4 g/dm³. Trudności nastęca opracowanie ekonomicznego sposobu wytwarzania dużych ilości piany oraz opracowanie dostatecznie skutecznych i pewnych sposobów niszczenia piany dla uzyskania wzbogaconej cieczy, którą należy poddać dalszej przeróbce w celu rozłożenia detergentu. Na skutek zbyt małych stężeń substancji organicznej biodegradacja anaerobowa nie jest skuteczna. W przypadku niektórych detergentów proponuje się zadawanie cieczy kredą, pod wpływem której powstaje substancja nadająca się do utwardzania nawierzchni.

Możliwość biologicznego oczyszczania ścieków detergentowych zależy od rodzaju detergentu i jego wpływu na osad aktywny. Detergenty niejonowe i amionitowe zwiększają ilość osadu czynnego, kationitowe zmniejszają. Uzyskiwany stopień degradacji bywa bardzo różny zależnie od rodzaju detergentu. Należy nadmienić, że trudno poddają się biodegradacji detergenty zawierające trzecio- i czwartorzędowe atomy węgla, grupy CH_3 — w łańcuchach bocznych oraz niejonowe detergenty o długich łańcuchach.

Ścieki radioaktywne. Postępowanie ze ściekami promieniotwórczymi zmierzają do zmniejszenia do możliwego minimum źródeł promieniowania jonizującego wprowadzanych do środowiska naturalnego oraz obniżenia ich aktywności (liczonej na jednostkę objętości) do poziomu zbliżonego do naturalnego tła promieniowania. W tym celu zawartą w ściekach przeważającą ilość substancji promieniotwórczych zateża się i wydziela, magazynując i przechowując koncentrat w odpowiednich warunkach. Pozostałość, o znacznie niższej aktywności właściwej, po odpowiednim rozcieńczeniu rozprasza się w naturalnych zbiornikach wodnych, zachowując ustawowe przepisy normujące jakość ścieków.

Miarą skuteczności stosowanych metod uzdatniania czy też inaczej dekontaminacji ścieków jest współczynnik dekontaminacji. Jest to stosunek aktywności właściwej ścieków surowych do aktywności właściwej ścieków po ich dekontaminacji. W zależności od rodzaju ścieków i stosowanych metod uzdatniania wartość tego współczynnika może wahać się od kilku do rzędu setek tysięcy.

Ciekle opady promieniotwórcze mogą pochodzić bądź z siłowni jądrowych

i fabryk przerobu paliwa jądrowego, bądź z laboratoriów i szpitali stosujących w badaniach lub lecznictwie nuklidy promieniotwórcze. Ta ostatnia grupa zazwyczaj nie stanowi istotnego problemu, zakładając skrupulatne stosowanie ustawowych przepisów bezpieczeństwa pracy z substancjami promieniotwórczymi. Skład ścieków z siłowni jądrowych zależy od typu reaktora i sposobu jego eksploatacji. Ogólnie należy liczyć się z obecnością w ściekach aktywnych produktów korozji zbiorników oraz przewodów — metalowych i betonowych, produktów rozszczepienia przedostających się do obiegu wodnego, produktów aktywacji ewentualnych zanieczyszczeń wody oraz lotnych związków trytu, jodu i rutenu. Ściekiem jest właściwe zarówno promieniowanie α jak β i γ o różnym w różnych ściekach stosunku natężenia. Na skutek szybkiego zaniku nuklidów krótkotrwałych charakter promieniowania może również podlegać szybkiej zmianie. Ścieki promieniotwórcze są usuwane zazwyczaj okresowo i każda partia (nawet z tego samego reaktora) może się różnić składem, aktywnością i rodzajem promieniowania. Z tego powodu metodę szczegółowego postępowania ze ściekami za każdym razem ustala się laboratoryjnie.

Metody oczyszczania ścieków powinny zapewniać dekontaminację do poziomu umożliwiającego (po ewentualnym rozcieńczeniu) usunięcie ich do naturalnego zbiornika wodnego lub dalszy przerób w konwencjonalnych oczyszczalniach ścieków. Należy jednak przewidzieć i uwzględnić ewentualność ponownej koncentracji substancji promieniotwórczych na skutek ich selektywnego przyswajania przez niektóre żywe organizmy lub na skutek selektywnej sorpcji przez naturalne sorbenty.

Pierwszym etapem procesu dekontaminacji ścieków z jądrowych instalacji energetycznych lub przeróbki paliwa jądrowego bywa zazwyczaj tzw. schładzanie radiacyjne. Polega ono na magazynowaniu ścieków przez odpowiednio długi (zazwyczaj 6–8 tygodni) czas, podczas którego zachodzi przemiana wielu nuklidów promieniotwórczych, o krótkim czasie połowicznego zaniku, w trwałe nuklidy niepromieniotwórcze. Aktywność ścieków w tym czasie maleje 4–5-krotnie. Ułatwia to znacznie realizację dalszych etapów uzdatniania. Kolejną czynność polega na wydzieleniu ze ścieków przeważającej ilości substancji promieniotwórczej skoncentrowanej w niewielkiej objętości. Przeprowadza się ją za pomocą szeregu operacji często uzupełniających się wzajemnie. Wybór sposobu postępowania zależy od ilości i charakteru ścieków. Gdy ścieki zajmują dużą objętość (wymagającą również dużej objętości aparatury w dalszych stadiach uzdatniania), zmniejsza się ją przez odparowanie. Zazwyczaj jest ono poprzedzone filtracją mającą na celu usunięcie aktywnych cząstek stałych osiadających na powierzchniach grzejnych wyparki, pogarszających jej sprawność i trudnych do usunięcia. Aktywność otrzymanego destylatu zmniejsza się 100–1000 razy. Zazwyczaj przechodzą do niego lotne związki trytu, jodu, rutenu. Jeśli aktywność destylatu przekracza poziom dozwolony do usuwania cieczy do naturalnych zbiorników, to poddaje się go dalszym zabiegom dekontaminacyjnym.

W celu usuwania z dużej objętości ścieków radioaktywnych nuklidów o charakterze jonowym, można stosować wymianę jonową. Skuteczność jej jest różna w zależności od przeważającego rodzaju radioaktywnego jonu. Osiągana wartość współczynnika dekontaminacji może się wahać w granicach od 2 do

rzędu setek tysięcy. Wymianę jonową powinna również poprzedzać filtracja. Stałe cząstki, wypełniając wolną przestrzeń między ziarnami, jonitu utrudniają przepływ cieczy i mogą spowodować przedwczesne przerwanie procesu. Z wyćkiem po wymianie jonowej postępuje się podobnie jak z destylatem.

Frację zagęszczoną po odparowaniu bądź po wymianie jonowej albo ześlala się w celu przechowywania, albo (gdy jej objętość jest jeszcze duża) poddaje się dalszemu zagęszczeniu. Najczęściej stosuje się metody współstrącania substancji promieniotwórczych z nierozpuszczalnymi osadami. Np. strącanie fosforanu wapnia za pomocą chlorku wapnia z roztworu trójzasadowego fosforanu sodu umożliwi usunięcie z 98-proc. wydajnością Sr-90, Ce-141, Zr-95, Ra-226, U-238. Jednak dekontaminacja jonów jednowartościowych jest niewielka, wydajność osiąga ok. 20%. Osad po strąceniu wymaga filtracji, jego końcowa objętość nie powinna przekraczać 4-7% objętości pierwotnej. Cs-137 oraz inne aktywne metale alkaliczne współstrącają się z żelazocyjankami metali ciężkich. Do roztworu aktywnego dodaje się żelazocyjanek potasu i traktuje się roztwór solami miedzi i niklu. Przy większych stężeniach współstrącanych nuklidów (powyżej 100 mg/dm³) środki kompleksotwórcze oraz kwas cytrynowy znacznie zmniejszają skuteczność operacji.

Stosuje się również jednoczesne współstrącanie obydwoma metodami w tej samej aparaturze. Lepsze wykorzystanie aparatury okupuje się jednak mniejszym stopniem dekontaminacji. Jeśli ścieki po odsączeniu osadu zawierającego 98-99% aktywności pierwotnej spełniają warunki bezpieczeństwa, wprowadza się je do kanalizacji. Osad pofiltracyjny względnie szlam posedymentacyjny poddaje się bituminizacji (o której już wspomniano w innym kontekście) lub betonowaniu.

Gdy na skutek większej aktywności ścieków współstrącanie jednostopniowe nie zapewnia dostatecznej dekontaminacji, stosuje się proces dwustopniowy. Pierwszy stopień polega na współstrącaniu z żelazocyjankami, drugi (po oddzieleniu fazy stałej) na współstrącaniu z fosforanem wapnia. Uzyskiwany w takim procesie współczynnik dekontaminacji jest rzędu 10⁴-10⁶.

Dużą przydatność w procesie dekontaminacji ścieków wykazały naturalne sorbenty mineralne. Odznaczają się one znaczną odpornością na działanie promieniowania jonizującego. Ze względu na stosunkową niską cenę nie zachodzi potrzeba regeneracji sorbentów. Przykładem może być bentonit, który sorbuje selektywnie Cs-137 i Sr-90 z roztworów o dużym stężeniu soli sodowych. Problemy związane z zestalonymi odpadami powstającymi w końcowym etapie oczyszczania ścieków są omawiane w następnym rozdziale.

Instalacje oczyszczania ścieków radioaktywnych są zazwyczaj umieszczane za betonowymi osłonami przed promieniowaniem jonizującym i są zdalnie sterowane. Każda operacja ciągu oczyszczania znajduje się pod stałą kontrolą dozymetryczną.

e. Informacje o literaturze uzupełniającej

Pomoc w uzupełnieniu omawianych zagadnień mogą stanowić m.in. następujące monografie: B. Koziorowski, J. Kucharski, „Ścieki przemysłowe”, Warszawa, WNT 1972; N. L. Namerow „Liquid waste of industry”, Reading Mass.,

Addison Wesley 1971; I. J. Higgins, R. G. Burns, „The chemistry and microbiology of pollution”, London, Academic Press 1975; „Umweltschutztechnik”, praca zbiorowa, Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1975. Wiele problemów oczyszczania ścieków w przemyśle krajowym zawierają m.in. materiały konferencji naukowo-technicznej pt. „Problemy oczyszczania ścieków przemysłowych” zorganizowanej przez SIMP i SITPChem w Krakowie w 1972 r., wydane w dwóch częściach.

4. Techniczne środki unieszkodliwiania odpadów stałych

a. Uwagi ogólne

Odpady określało się zazwyczaj jako substancje i materiały, których przy aktualnym stanie technologii nie można dalej przetwarzać w opłacalny sposób. Tą granicą opłacalności były koszty pozbywania się odpadów. Przesunęły się one w znaczący sposób, gdy przepisy administracyjne wydatnie zaostrzyły warunki składowania odpadków i wysoko podniosły koszty korzystania z „naturalnych” wysypisk lądowych i oceanicznych. W tych warunkach opłacalne stały się (nie brane poprzednio pod uwagę) metody dalszego przetwarzania odpadów na substancje i materiały technicznie użyteczne. Okoliczności te przyczyniły się również do opracowania wielu ekonomicznie racjonalnych metod usuwania odpadków i śmieci.

Według niektórych danych¹⁾ w połowie lat siedemdziesiątych ilość przemysłowych i komunalnych odpadów stałych wynosiła w Polsce $4 \cdot 10^8$ t, z czego ok. $3,5 \cdot 10^8$ t w przemyśle górniczym i w przemyśle surowców mineralnych. Stałe odpady komunalne oceniano na ok. 7 milionów t. Przeważająca część odpadów była zwałowana i składowana na wysypiskach naturalnych. W roku 1972 jako źródło surowców wtórnych wykorzystywano ok. 17% odpadów.

b. Charakterystyka odpadów stałych

Własności odpadów stałych zależą w dużej mierze od miejsca ich powstawania. Odpady powstające w określonych zakładach przemysłowych mają skład w miarę jednolity i mało zróżnicowany. Ich własności w pewnych granicach w dłuższym czasie można uważać za stałe. Dotyczy to również zestalonych w różny sposób pozostałości z oczyszczalni ścieków.

Zależnie od rodzaju zakładu przemysłowego, z którego pochodzą, mogą to być odpady stałe o przeważającym charakterze mineralnym (szkło, ceramika, płonne pozostałości po wzbogacaniu rud, skała płonna z wyrobisk górniczych, żuźle, fosfogips) bądź odpady o przeważającym charakterze organicznym (odpady drzewne, skórzanane, tworzyw sztucznych, odpady porafinacyjne i wiele innych). Odpady komunalne odznaczają się dużą zmiennością składu zależnego od warunków cywilizacyjnych, geograficznych, klimatycznych, od pór roku. Przybliżony skład odpadów komunalnych zawiera się w granicach: woda 20–25%,

¹⁾ Cyt. wg R. Szpadt, „Regionalne planowanie gospodarki odpadami”, Prace Naukowe Instytutu Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1981.

składniki mineralne 25–30%, węglowodany (celuloza i inne wielocukry) 40–60%, tłuszcze 3–5%, białko 1–3%.

Do projektowania procesów mających na celu unieszkodliwianie lub utylizację odpadów stałych niezbędne są informacje zarówno o ich własnościach fizycznych, jak i chemicznych. Zazwyczaj określa się przeważający skład granulometryczny odpadów (w granicach do 250 mm), wilgotność, rozpuszczalność w wodzie (oznacza się równocześnie składniki rozpuszczalne w wodzie), wartość opałową, pozostałości po prażeniu, reaktywność (własności piroforyczne), zdolność do biodegradacji, radioaktywność. Spośród własności chemicznych oznacza się odczyn (zdolność powodowania korozji), zawartość halogenów, cyjanków, azotu, siarki, fosforu.

W przypadku odpadów półpłynnych — past, szlamów, gęstych zawiesin należy dodatkowo oznaczyć te własności, na podstawie których można w racjonalny sposób ustalić metodę ich zagęszczenia lub odwodnienia. Należy zatem oznaczyć gęstość, lepkość, zawartość fazy stałej, własności sedimentacyjne i filtracyjne.

Na podstawie przeprowadzonych badań odpady stałe określa się jako:

- a) wymagające dołowania lub zatapiania,
 - b) nadające się do kompostowania,
 - c) nadające się do spalania z wykorzystaniem lub bez wykorzystania ciepła spalania,
 - d) nadające się do utylizacji jako surowiec wtórny.
- Opady promieniotwórcze wymagają specjalnego postępowania.

c. Postępowanie z odpadami stałymi

Wstępną czynnością powodującą zmniejszenie ilości odpadów bywa zazwyczaj ich segregacja mająca na celu odzyskanie substancji i materiałów o wartości ekonomicznej. Zabieg ten umożliwia również usunięcie z odpadów składników wymagających specjalnego potraktowania — a więc radioaktywnych, trujących, grożących eksplozją itp. Postępowanie jest najbardziej skuteczne, gdy przeprowadza się je u źródła powstawania odpadów. Powszechnie spotykanymi przykładami takiego postępowania jest zbiór i oddzielne składowanie złomu w fabrykach przetwórstwa metalowego a następnie przekazywanie go hutom, zbiór i przekazywanie do ponownego przerobu odpadów papieru w drukarniach i fabrykach opakowań, przerób złomu szklanego w hutach szkła, wydzielone składowanie skażonych radioaktywnością stałych odpadów w laboratoriach izotopowych i fabrykach przemysłu atomowego.

Do miejsc składowania trafiają zazwyczaj odpady mieszane, o bardzo zróżnicowanym składzie, brudne. Prawidłowe ich sortowanie wymaga stosowania szeregu procesów, takich jak: klasyfikacja na sitach bębnowych, separacja magnetyczna, rozdzielanie pneumatyczne. Własności poszczególnych frakcji odpadów uzyskanych tymi metodami zazwyczaj różnią się między sobą.

W celu zmniejszenia kosztów transportu, kosztów składowania stosuje się jako czynność wstępną (gdy zachodzi tego potrzeba) — kruszenie, zgniatanie, mielenie, a niekiedy odwadnianie odpadów. Zmniejszenie objętości odpadów

jest bardzo przydatne również i w tych przypadkach, gdy kolejnym etapem ich przerobu jest spalanie, dołowanie lub kompostowanie. Po czynnościach wstępnych dalszy tok postępowania ustala się na podstawie wyników badań przeprowadzonych dla każdej z wydzielonych frakcji odpadów, uwzględniając istniejące warunki i przesłanki ekonomiczne.

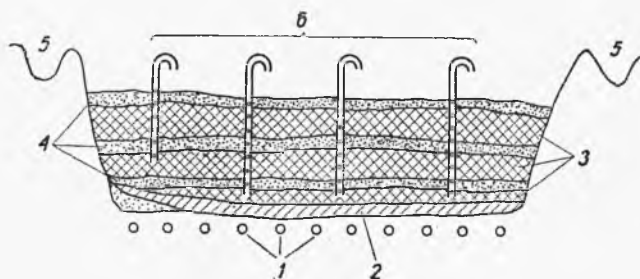
Ogólnie biorąc, dalsze procesy, którym podlegają poszczególne frakcje polegają na prowadzonej w różny sposób biodegradacji (dołowanie, kompostowanie), utlenianiu (spalanie z wytwarzaniem i bez wytwarzania pary), destylacji destrukcyjnej (pirolizy) oraz chemicznym przetwarzaniu w paliwo płynne. Ze wspomnianych metod za najbardziej rozpowszechnione należy uznać dołowanie, kompostowanie i spalanie, chociaż ze względów ekonomicznych są one rozpowszechnione w różnym stopniu. Zastosowanie pozostałych metod należy określić jako dość daleko zaawansowane.

Dla ekonomicznej charakterystyki powszechnie stosowanych metod warto podać, iż jeśli koszty dołowania określimy w umownych jednostkach na 1–2,5 za tonę, to koszt spalania bez wytwarzania pary wyniesie 4–8, a z wytwarzaniem pary 1,5–5. Koszty kompostowania są najwyższe i wynoszą 15–22.

Dołowanie i kompostowanie. Do dołowania przeznaczają się zarówno odpady nie poddające się biodegradacji (złom ceramiczny, szklany, betonowy, mineralne osady sedymentacyjne i pozostałości pofiltracyjne, nie rozkładające się tworzywa sztuczne), jak i rozkładające się pod wpływem drobnoustrojów odpady organiczne różnego pochodzenia.

Do kompostowania przeznaczają się odpady organiczne nie zawierające trucizn, żrących kwasów i zasad, poddające się działaniu specyficznej flory bakteryjnej. Zarówno w procesie dołowania, jak i kompostowania następuje rozkład substancji organicznej. Zasadnicza różnica między nimi polega na powstawaniu różnych produktów końcowych.

Dołowanie polega na składowaniu odpadów w naturalnych lub sztucznych zagłębieniach (wyrobiska, glinianki itp.) ubitymi, niezbyt grubymi (do 50 cm) warstwami, przekładanymi warstwami ziemi lub innych naturalnych mineralnych sorbentów (rys. IV.4-1). Doły do zagrzebywania odpadów należy lokalizować w nieprzepuszczalnych gruntach lub odpowiednio je uszczelniać. W przeciwnym razie rozpuszczalne związki chemiczne mogą przenikać do wody gruntowej zanieczyszczając ją, a także ujęcia wodne, do których woda dociera. Aby woda



Rys. IV.4-1. Dołowanie odpadów; 1 - dreny, 2 - warstwa uszczelniająca, 3 - warstwa odpadów, 4 - warstwy ziemi, 5 - rowy odprowadzające opady deszczowe, 6 - wietrzniki

nie dostawała się do dołu, należy grunt pod nim zdrenować oraz odpowiednim systemem rowów bocznych zabezpieczyć przed zalewaniem wodą opadową. Na całym obszarze dołowania umieszcza się wietrzniki w celu odprowadzania palnych gazów i mieszanek wybuchowych powstających w wyniku biodegradacji.

Dołowanie jest końcowym i bardzo skutecznym procesem prowadzącym do całkowitego rozkładu odpadów organicznych m.in. bardzo uciążliwych, stałych i półpłynnych odpadów porafineryjnych ropy naftowej. Pod wpływem niektórych mikroorganizmów (m.in. *xantoma*) pierścienie zawarty w tych odpadach związków aromatycznych ulegają zerwaniu i związki aromatyczne przekształcają się w alifatyczne. Te z kolei pod wpływem innej anaerobowej mikroflory przekształcają się w metan, częściowo się utleniając — kosztem tlenu innych związków — do dwutlenku węgla i wody. Jednocześnie towarzyszące odpadom siarczany i azotany przechodzą w tych warunkach w siarkę elementarną i azot.

Dołowanie jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych (pomijając otwarte wysypiska) procesów unieszkodliwiania stałych odpadów. Jednak coraz ostrzejsze wymagania władz sanitarnych i ochrony środowiska oraz coraz bardziej ograniczony obszar gruntów przydatnych do dołowania odpadów (co z kolei powoduje wzrost ich ceny) kieruje uwagę specjalistów ku innym procesom. Jednym z nich (o którym wspominaliśmy w poprzednim rozdziale) jest zachodząca również w procesie dołowania fermentacja anaerobowa prowadzona w specjalnych reaktorach. W jej wyniku stałe i półpłynne odpady organiczne spełniające odpowiednie warunki są przerabiane na gaz o dużej zawartości metanu wykorzystywany do celów gospodarczych.

W procesie kompostowania biodegradacja odpadów organicznych przebiega z przeważającym udziałem ustrojów aerobowych (a więc z udziałem tlenu) i prowadzi do uzyskania produktu przypominającego swymi własnościami humus, który znajduje zastosowanie w rolnictwie jako nawóz naturalny poprawiający strukturę gleby. Kompostowanie jest procesem pracochłonnym i dlatego kosztownym. Jak to już wspominaliśmy w poprzednim rozdziale, ze względu na sposób wykorzystania produktu końcowego odpady poddawane kompostowaniu wymagają dezynfekcji, co jest zabiegiem kłopotliwym i kosztownym. Z uwagi na konieczność dostarczania czynnym drobnoustrojom tlenu — kompostowanie wymaga układania odpadów w łatwo dające się przewietrzać grzędy, co również znacznie podnosi koszt procesu. Zawartość podstawowych składników odżywczych, tj. azotu, fosforu i potasu w kompostach uzyskanych tą metodą jest zbyt mała, aby stanowiły istotną konkurencję względem nawozów mineralnych, co odbija się na możliwościach zbytu. Okoliczności te są przyczyną, dla których zainteresowanie procesem kompostowania odpadów stałych nie jest wielkie.

Spalanie odpadów stałych. Gdy brak jest terenów do zagrzebywania odpadów lub tereny te są zbyt odległe, odpady stałe, przemysłowe i komunalna o dużej zawartości substancji organicznych można spalać. Spalanie odpadów stałych jest znacznie prostsze niż wspomniane w poprzednim rozdziale spalanie ścieków i osadów o dużej zawartości wody. Co do rozpowszechnienia jest to drugi z kolei (po dołowaniu) proces unieszkodliwiania odpadów stałych. Odpady

przemysłowe, które można spalać są bardzo różnorodne. Mogą to być m.in. kwaśne smoły porafinacyjne, ziemie bielące nasycone produktami naftowymi, oleje odpadowe, bitumy, asfalty, odpady drzewne — wióry, trociny, szczapy, odpady gumowe, maziste pozostałości zbiorników, zużyte płótna filtracyjne i inne tkaniny techniczne, zużyte tłuszcze i smary, czyściwo, pojemniki z tworzywa organicznego.

W zależności od rodzaju odpadów oprócz dwutlenku węgla i wody mogą przy spalaniu powstawać tlenki azotu i tlenki siarki. Węglowodory podstawione halogenami wytwarzają halogenowodory i halogeny elementarne. W wysokich temperaturach równowaga jest przesunięta na korzyść halogenowodorów.

W celu zmniejszenia emisji tlenków azotu przy spalaniu substancji zawierających azot spalanie prowadzi się dwuetapowo. Początkowo powoduje się rozkład substancji w wysokiej temperaturze wobec niedomiaru powietrza, a następnie w kolejnym etapie dopala się w znacznie niższej temperaturze wobec dużego nadmiaru zimnego powietrza. Dwuetapowo prowadzi się również spalanie odpadów spalających się kopcącym płomieniem, wydzielających sadze. Gazy wytworzone na pierwszym etapie spalania dopala się w specjalnych komorach, w wysokiej temperaturze, wobec dużego nadmiaru powietrza. Wysoką temperaturę w komorze dopalania uzyskuje się spalając paliwo dodatkowe.

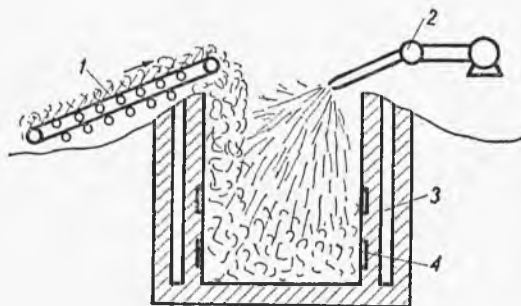
Pozostałości po spalaniu mają zazwyczaj niewielką objętość i można je dołować bez większych kłopotów. Jednak, gdy zawierają one sole metali ciężkich, należy je zalkalizować wapnem, pod wpływem którego powstają nierozpuszczalne w wodzie wodorotlenki. Chrom w odpadach — zazwyczaj trójwartościowy — przechodzi podczas spalania w chrom sześciwartościowy, tworząc rozpuszczalne związki. W celu zapobieżenia temu zjawisku do złoża dodaje się substancje redukujące, zazwyczaj związki żelaza dwuwartościowego.

Koszty spalania odpadów można znacznie zredukować przez wykorzystanie wytwarzanego ciepła do generowania pary. Orientacyjnie — z jednej tony spalonych odpadów można uzyskać do 2 ton pary o ciśnieniu ok. 1,5 MPa. W Wielkiej Brytanii w końcu lat siedemdziesiątych ok. 15% instalacji do spalania odpadów wytwarzało parę i energię. Największa z tych instalacji spala dziennie 1500 ton śmieci, produkując ok. 50 MW energii elektrycznej.

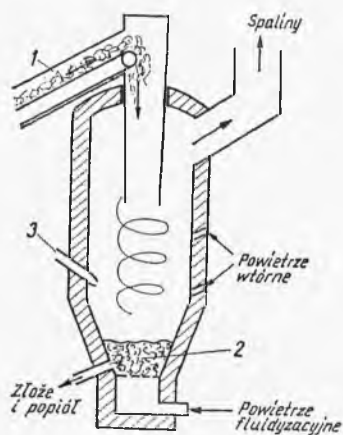
W niektórych przypadkach można przyspasabiać paleniska przemysłowe do częściowego spalania odpadów. Źródła literaturowe podają informację o pewnej fabryce cementu, która spa a rocznie w piecach obrotowych 60 000–80 000 t zmielonych odpadów, zaoszczędzając tym ok. 20 000 t węgla.

Znanych jest wiele konstrukcji pieców przystosowanych do spalania różnego rodzaju odpadów. Niektóre z nich — prawidłowo zaprojektowane i należycie obsługiwane — mogą być położone na terenie zakładu, upraszczając problem transportu odpadów.

Najprostsze piece do spalania śmieci stanowią otwarte doły wyłożone cegłą ogniotrwałą, obwałowane nasypem ziemnym. Spalanie zachodzi na dnie dołów. Aby spalanie przebiegało w sposób stabilny, wspomaga się je poziomymi palnikami olejowymi lub gazowymi, których liczba zależy od wielkości pieca. Układ tangencjalnie usytuowanych dysz wprowadza w obszar płomienia wtórne powietrze w dużym nadmiarze, powodując jego silne zawiro-



Rys. IV.4-2. Piec ziemny do spalania odpadów; 1 – transporter do odpadów, 2 – palnik wspomagający, 3 – kanał doprowadzający powietrze wtórne, 4 – ujęcia przewodów tangencjalnych dla wtórnego powietrza



Rys. IV.4-3. Piec fluidalny do spalania odpadów; 1 – transporter do odpadów, 2 – złoże fluidalne, 3 – palnik wspomagający

wanie i bezdymne spalanie. Wadą tych prostych urządzeń jest znaczne zapylenie spalin w przypadku spalania odpadów zmineralizowanych. Dużą zaletą natomiast – oprócz prostoty konstrukcyjnej – jest możliwość spalania w nich odpadów trudnopalnych. Schemat podobnego pieca ilustruje rys. IV.4-2.

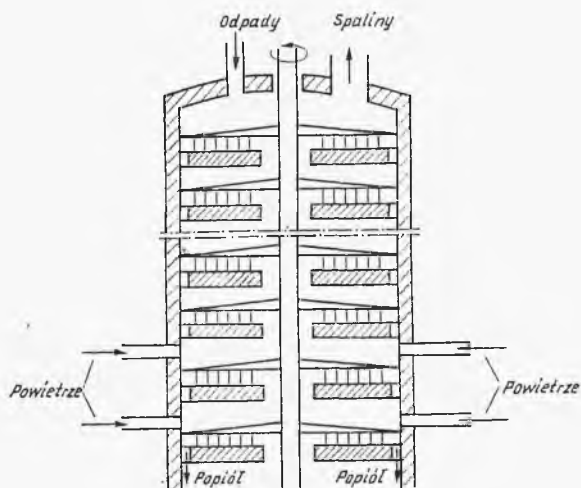
Uniwersalne zastosowanie mają piece fluidalne (rys. IV-3), w których można spalać zarówno ciekłe odpady i szlamy, jak i odpady stałe o dużej rozpiętości granulacji. Również wadą tych pieców jest duże zapylenie spalin.

Przemysł chemiczny chętnie korzysta z pieców obrotowych do spalania odpadów stałych. Na początku lat osiemdziesiątych w Europie były czynne 34 podobne piece. Odnaczają się one również uniwersalnością podobnie jak piece fluidalne. Można w nich spalać odpady ciekłe, półpłynne i stałe o dużej rozpiętości granulacji.

Inną konstrukcją (jak i poprzednie – bezrusztową) stanowią piece półkowe stosowane zazwyczaj do spalania odpadów półpłynnych. Zachodzi w nich przeciwprądowy ruch spalane go materiału przesuwanego się w dół z półki na półkę i powietrza przepływającego do góry. Dzięki temu w piecu półkowym można wyróżnić trzy strefy o odmiennym działaniu. Licząc od góry mamy strefę suszenia, strefę spalania oraz strefę studzenia. Schemat pieca półkowego podaje rys. IV.4-4.

Piece rusztowe – o bardzo różnej konstrukcji rusztów – znalazły zastosowanie przede wszystkim do spalania śmieci miejskich. Razem z nimi można spalać do 25% stałych lub półpłynnych odpadów chemicznych jeśli ich wartość opałowa wyniesie 20–30 MJ/kg.

Fizykochemiczne metody konwersji odpadów stałych. W dążeniu do wyzyskania odpadów jako źródła surowców wtórnych opracowano wiele metod i propozycji konwersji odpadów stałych w ekonomicznie użyteczne półprodukty i produkty chemiczne, paliwa gazowe i płynne. Wśród tych propozycji



Rys. IV.4-4.
Piec półkowy do spalania odpadów

wymienia się destylację destrukcyjną (pirolizę), uwodornienie katalityczne i wiele innych.

Pirolizą nazywamy rozkład substancji organicznej ogrzanej do wysokiej temperatury bez dopływu powietrza. W przypadku pirolizy śmieci i innych stałych odpadów uzyskuje się w zależności od warunków procesu, 10–15% wag. gazu, w skład którego wchodzi CO_2 , CO , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 i niewielkie ilości wyższych węglowodorów. Wartość opałową gazu określa się na 13–22 MJ/kg. Kolejnym użytecznym składnikiem pirolizy są oleje bitumiczne. Wydajność ich wynosi do 40%, a wartość opałowa ok. 28 MJ/kg. Stałe produkty zwęglenia wynoszą 25–35%, a ich wartość opałowa ok. 23 MJ/kg. Pozostałości mineralne składają się z żelaza (z puszek konserwowych) w ilości do 30%, z metali nieżelaznych do 2% oraz ze szkła i ceramiki do 30%.

Wykorzystanie paliw uzyskanych w procesie pirolizy bywa często kłopotliwe na skutek ich małej wartości opałowej spowodowanej stosunkowo dużą zawartością tlenu w produktach pirolizy. Im bowiem więcej tlenu zawierają substancje palne, tym ich wartość opałowa jest mniejsza (tabl. IV.4-1).

Tabl. IV.4-1. Zależność wartości opałowej od zawartości tlenu (wartości przybliżone)

| Substancja | Zawartość tlenu % | Wartość opałowa MJ/kg |
|-------------|----------------------|--------------------------|
| Drewno | 40 | 20 |
| Torf | 30 | 21 |
| Lignit | 18 | 23 |
| Węgiel kam. | 6 | 34 |

Próby zmniejszenia zawartości tlenu w paliwie uzyskiwanym w wyniku pirolizy polegają m.in. na prowadzeniu procesu w obecności tlenku węgla pod znacznym ciśnieniem. W takich warunkach można uzyskać produkt, którego blisko 50% stanowi ropopodobna, ciemna ciecz.

Gdy ciśnienie wynosi ponad 20 MPa, a temperatura ok. 350°C, można uzyskać olej o zawartości ok. 10% tlenu i wartości opałowej 25–30 MJ/kg.

Inne proponowane metody utylizacji organicznych odpadów stałych o dużej zawartości tlenu — przede wszystkim różnych postaci celulozy (makulatura, odpady drzewne, liście, niezdrewniałe odpady roślinne) polegają na procesie odtleniania jej za pomocą wodoru wobec odpowiednich katalizatorów — najczęściej niklowych. Wytwarza się homogeniczną zawiesinę z wysuszonych i zmiełonych odpadów w ciężkim oleju stanowiącym jednocześnie nośnik dla katalizatora, przez którą przepuszcza się wodór. Na skutek niskiego ciśnienia pary oleju temperatura procesu może znacznie przekraczać temperaturę krytyczną wody.

Według niektórych danych w temperaturze ok. 430°C pod ciśnieniem 6–10 MPa ok. 80% węgla zawartego w poddawanych przeróbce odpadach przechodzi w ciężką, ciemną, oleistą ciecz pozbawioną związanego tlenu.

W prasie specjalistycznej ukazują się od pewnego czasu doniesienia o próbach wykorzystania śmieci miejskich i stałych odpadów chemicznych jako surowca do produkcji metanolu.

d. Informacje o literaturze uzupełniającej

Szersze uzupełniające wiadomości z omawianego zakresu zawiera odpowiedni rozdział pracy zbiorowej pt. „Umweltschutztechnik”, Leipzig, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1975. Szczegółowe informacje zawarte są w „Handbook of solid waste management”, red. D. G. Wilson, New York, Van Nostrand Reinhold 1977. Niektóre wiadomości o usuwaniu stałych odpadów radioaktywnych zawiera informator Międzynarodowej Agencji Atomowej pt. „Nuclear power and the environment”. Istnieje tłumaczenie polskie pt. „Energetyka jądrowa a środowisko”, Warszawa, WNT 1975.

Skorowidz rzeczowy

- Absorpcja** 145
Adsorbenty 169
Adsorpcja 169
Aglomeracja 37
 ciśnieniowa 40
Akceleratory 289
Aktywność katalizatora 287
Analiza Coe i Clevengera 104
Andrewa zależność 150
Anolit 313
Aparat(y)
 do absorpcji, ciągły kontakt faz 148
 — — w układzie stopniowym 148
 — adsorpcji stopniowej w złożu fluidalnym 168
 — — z osuwającym się złożem 168
 — atomizacji cieczy 35
 — destylacji cząsteczkowej 225
 grzejny, rozkład temperatur w płycie 252
 liofilizacyjny 251
 półkowe 150
Arrheniusa prawo 409
Atmosfera
 środki ochrony 435
 wpływ działalności cywilizacyjnej 421
 zanieczyszczenia mechaniczne 436
Atomizacja cieczy 31, 32, 33
Atomizery rotacyjne 33
- Bakterie** 386
Balandina teoria multipletów 283, 285
Barbotaż łańcuchowy 64
Bateria wyparna 137
Bekerel 340
Bilans cieplny
 destylacji z parą wodną 220
 nawilzacza 230
 reaktora adiabatycznego 268, 269
 — izotermicznego 275
- Bilans cieplny (cd.)**
 suszenia gazu 230
 wieży chłodniczej 233
 wyparki jednodziałowej 135
Bilans energii (entalpowy) 21, 23
Bilans masy (materiałowy) 17
 drobnoustrojów w bioreaktorze 402
 kaskady ekstrakcyjnej 181
 kolumny absorpcyjnej 152
 — ciąglej 156
 — destylacyjnej z wypełnieniem 217
 reaktyfikacji 210
 stopnia ekstrakcyjnego 179
 wilgoci w suszarce 240, 242
 wyparki jednostopniowej 135
Bioreaktory, wielostopniowa kaskada 404
Blake-Kozeny równanie 50
Bliachera zależność 60
Błona komórkowa, dysrupcja 410
Bocznikowanie 20
Bodensteina liczba 263
Bonda teoria 30
Bromek etylu, synteza radiacyjna 356
Brunauera, Emmetta, Tellera metoda (BET)
 279
Brykietowanie 37
Bryły, swobodne opadanie 88
- Chemisorpcja** 280
Chlorowanie 239
Chłodzenie wody 232
Ciała stałe
 mieszanie 75
 porowate 235
 suszenie 235
Ciecze
 niutonowskie 78
 pseudoplastyczne Bingham'a 78
 w zbiornikach, moc mieszania 81

- Ciecze (cd.)**
 zinwertowane 78
- Ciepło 22**
 całkowite 22
 wilgotne 227
- Ciśnienie kapilarne 57**
- Clapeyrona równanie 191**
- Coe i Clevengera analiza 104**
- Cyklon 127**
- Cząsteczka**
 dwuatomowa, krzywa potencjału 323
 energia jonizacji 323
 — rotacji 325
 — ruchu oscylacyjnego 234
 — wzbudzenia elektronowego 324, 325
- Czynnik kształtu ziarna 28**
- Daltona prawo 203**
- Damköhlera liczba 264, 265, 276**
- Darcy'ego prawo 115**
- Desorpcja 162**
- Destylacja 202**
 azeotropowa 220
 cząsteczkowa 222
 ekstrakcyjna 221
 heterogeniczna 221
 równowagowa 205
 różniczkowa 207
 w układzie o ograniczonej mieszalności składników 218
 z parą wodną 218, 219
- Detergenty 458**
- Drobnoustroje**
 aerobowe, dostarczanie tlenu 411
 bilans masy w bioreaktorze 402
 hodowla ciągła 402
 — — z zastosowaniem powrotu 405
 kinetyka wzrostu 389
 odżywianie 394
- wpływ czynników środowiskowych 391**
 zmienność cech 395
- Drożdże 387**
- Dyfuzja**
 Knudsen 295
 model warstewkowy 142
 Volmera 295
- Dysrupcja błony komórkowej 410**
- Efekt**
 Comptona 343
 fotoelektryczny 343
 solny 299
- Einsteina prawo 237**
- Ekstrakcja 178**
 ciągła 182
 rozpuszczalniki 176
 w prądzie skrzyżowanym (współprądzie) 179
 w układzie ciała stałe-ciecz 184
 — ciecz-ciecz 171
 wymiana masy 177
 za pomocą gazów w stanie nadkrytycznym 187
- Elektrody**
 magnetytowe 319
 utleniająco-redukcyjne (redox) 305
- Elektrofiltry 129**
- Elektrokorund 319**
- Elektroliza, wymiana masy 310**
- Elektrolizery 313, 314, 315**
- Elektrorefinacja 316**
- Energia**
 rozdrabniania 28
 wewnętrzna układu 22
- Entalpia 22**
- Enzymy 396**
 produkcja 399
 unieruchomione 400
- Erguna równanie 50**
- Etylen, polimeryzacja radiacyjna 358, 359**
- Eutektyk 194**
- Eutrofizacja 425**
- Faza stała**
 rozdrabnianie 26
 rozdrobniona, metody klasyfikacji 85
 —, przepływy płynów 45
- Fermentory 413**
- Filtr(y) 106**
 cykle pracy 113
 obrotowy 114
 tkaninowy 125
 włókniste 123, 125
- Filtracja 106**
 aerozoli 122
 dwustopniowa 111
 dynamiczna 119
 pod stałym ciśnieniem 108
 wgłębna 117
 z substancją pomocniczą 116
 z tworzeniem osadów 107
- Fischera-Tropscha proces 301**
- Flotacja mineralna 93**
- Fluidyzacja 51**
 trójfazowa przeciwprądowa 59
- Fotoliza pary wodnej 432**
- Fotopolimeryzacja olefin 329**

- Fotoreaktory 330
 Fotosynteza w roślinach 432
 Franka-Kamienieckiego równanie (wyróżnienie) 296
 Freundlicha izoterma 281
 Funkcja Steinoura 101
- Gazy**
 odpylanie 121
 spalinowe, odsiarczanie 447
 suszenie 230
 wilgotność 226
 Generatory plazmy 380
 Gibbsa
 postulat 197
 reguła faz 192
 Głony 388
 Granulacja 37
 Grej 340
 Guldberga i Waagego prawo działania mas 256
- Hagena-Poisseeuilla równanie 49
 Hałas 430
 Henry'ego prawo 147
 Hinkle'a zależność 55
 Hipoteza
 GAIA 434
 Sabatiera 282
 Homeostaza 432
 Hydrosfera, wpływ działalności cywilizacyjnej 424
- Inhibitory 289
 Indeks mieszania 76
 Instalacja(e)
 do destylacji azeotropowej 221
 — — ekstrakcyjnej 222
 — — równowagowej 206
 — ekstrakcji gazami w stanie nadkrytycznym 190
 — odparowania przez zateżanie 139
 — produkcji nadtlenu wodoru 378
 — sublimacji 201
 ekstrakcyjna przeciwwądowa 181
 radiacyjne wieloprocusowe 365
 Izobara równowagi destylacyjnej
 roztwory nieidealne 204
 roztwór idealny 203
 Izoterma(y)
 adsorpcji 165
 dla układu nadkrytycznego 190
- Izoterma(y) (cd.)
 Freundlicha 281
 Langmuira 280, 281
 równowagi destylacyjnej, roztwory nieidealne 204
- Kanałowanie złoża fluidalnego 52
 Karbid 320
 Kaskada reaktorów zbiornikowych 265
 Kataliza
 heterogeniczna 271, 278
 —, makrokinetyka 293
 homofazowa 297
 homogeniczna 271
 ukryta 297
 Katalizator(y) 277
 beznosnikowe 291
 osadzone na nośniku 292
 półprzewodnikowe 286
 stałe 286, 292
 Katolit 313
 Kelvina równanie 166
 Kicka teoria 30
 Kinetyka
 chemisorpcja 280
 ekstrakcji w układzie ciało stałe-ciecz 185
 krystalizacji 196
 Kirschbauma równanie 68
 Kiur 340
 Knudsen
 dyfuzja 295
 liczba 123
 równanie 251
 teoria 42
 Koagulacja 37, 41
 Koalescencja 37, 43
 Koboziwa teoria zespołów aktywnych 284, 285
 Kolektory 94
 Kolumna(y)
 absorpcyjna, bilans masowy 152
 ciągła, bilans różniczkowy 156
 do ekstrakcji ciągłej 184
 ekstrakcyjne, wyznaczanie wysokości 182
 pionowa 131
 rektyfikacyjna 209
 —, bilans masowy 18
 —, — — na wykresie Sankeya 23
 —, wyznaczanie półki teoretycznej 215
 z wypełnieniem 155, 216
 Komora Howarda 126
 Komory osadcze 126
 Kondensacja sublimacyjna 200

- Kontakty 286
 Konwekcja 133
 Korelacja Shulmana 149
 Kraking 300
 Krevelena zależność 149
 Kruszenie 26
 Krystalizacja 192
 Krystalizatory 199
 Krzywa(c)
 nadrozpuszczalności 196
 równowagi absorpcyjnej 146
 suszarnicza 238
 szybkości suszenia 238, 239
 Kuwabary współczynnik 125
- Lamberta-Bera prawo** 236
Langmuira
 izoterma 280
 teoria 280
 zależność na szybkość parowania 223
Laplace'a równanie 57
Laser 332, 334
Leva wzór 52
Liczba(y)
 Bodensteina 263
 Damköhlera 264, 265, 276
 Knudsen 123
 Marangoniego 162
 Reynoldsa 33
 —, mieszanie 79
 —, ruch w warstwie cieczy spływającej 70
 Sherwooda 312
 Webera 33
Lineweavera-Burka
 równanie 398, 399
 wykres 398
Liofilizacja 250
Liquidus 193
Litosfera, wpływ działalności cywilizacyjnej 428
Lotność 203
- Łabuncowa zależność** 163
- Makrokinetyka katalizy heterogenicznej** 293
Maragoniego liczba 162
Materiały higroskopijne 235
Maxwella-Boltzmana rozkład 223
Maxwella-Stefana równanie 142
Metoda(y)
 Brunaera, Emmetta, Tellera (BET) 279
 grawitacyjne klasyfikacji rozdzielania faz 88
- Metoda(y) (cd.)**
 kontaktu faz 25
 McCaba-Thielego 151, 152
 White'a 159
Michaelis-Menten
 równanie 398, 401
 stała 398
Mielenie 26
Mieszalnik(i)
 do wytwarzania emulsji 80
 statyczne 83
 układ cieczy podczas mieszania 79
Mieszanie 74
 dyfuzyjne 77
 osiowe 77
 promieniowe 71
Mgły, usuwanie 441
Moc mieszania 81
Model warstewkowy dyfuzji 142
Moduł Thielego 296
Modyfikacja radiacyjna polimerów 357, 361
Monoda wzór 391
- Nadnapięcie** 306, 307
Nawilżanie powietrza 227
 adiabaticzne 229
Nernsta wzór 305
Neutrony 344
Niestabilność typu Marangoniego 162
Nośniki katalityczne 291
Nukiyamy-Tansawy rozkład kropeł 35
- Ochrona środowiska, zastosowanie promieniowania jonizującego** 365
Odpady przemysłowe
 ciekłe, unieszkodliwianie 451
 stałe, dołowanie 463, 464
 —, kompostowanie 463
 —, metody konwersji 467
 —, spalanie 465
Odparowalnik 134, 199
 bezprzeponowy 140
 cienkowarstwowy 139
Odparowanie 134
 kontakt bezpośredni roztwór-ciecz 140
 za pomocą palnika zanurzeniowego 139
 ze strumienia przepływającego gazu 141
Odpylacze
 elektrostatyczne 129, 130
 natryskowe 130
 Venturiego 131
 z wypełnieniem nieruchomym 131
Odpylanie gazów 121

- Odpylanie gazów (cd.)
 - mokre 130
- Odsiarczanie
 - gazów spalinowych 447
 - paliw gazowych 444
 - płynnych 446
 - stałych 446
- Ohma prawo 306
- Olefiny, fotopolimeryzacja 329
- Oleje, woltolizacja 378
- Opadanie swobodne brył 88
- Opór
 - ciśnieniowy 46
 - tarcia 46
- Osad
 - przemysławanie filtracyjne 112
 - wypierające 112
- Osadniki ciągle 103

- Paliwa, odsiarczanie 444, 446
- Palnik
 - do spalania odpadów ciekłych 456
 - zanurzeniowy 140
- Pasteryzacja 407
- Pastyłkowanie 37
- Pęcherze gazowe 62, 66
- Pętla radiacyjna 354
- Piana zmineralizowana 95
- Piece
 - do spalania odpadów 467, 468
 - elektryczne indukcyjne 317, 318
 - łukowe 318, 319
 - oporowe 317, 318
 - — Achesona 319
- Plazma
 - gorąca 368
 - metody generowania 369
 - zimna 369
- Plazmochemia 373
- Pleśnie 387
- Podrzucanie złoża fluidalnego 52
- Poiseuille'a
 - prawo 119
 - proces 54
 - rozkład 285
 - równanie 107
- Polimery, modyfikacja radiacyjna 357, 361
- Polimeryzacja
 - radiacyjna 357
 - w fazie ciekłej 357-359
 - gazowej 358
 - stałej 360
- Połączenie
 - typu Arrheniusa 299
- Połączenie (cd.)
 - van't Hoffa 299
- Porowatość katalizatora 290
- Pory, kształty 291
- Postulat Gibbsa 197
- Poślizg 69
- Potencjał
 - elektrodowy 303
 - Galwaniego 303
 - normalny 305
 - utleniająco-redukujący (redox) 305
- Powietrze
 - nawilżanie 227
 - wyjalawianie 409
- Półka
 - barbotażowa 67
 - rzeczywista 217
 - , wyznaczanie 155
 - teoretyczna 151
 - , wyznaczanie 215
 - zasilanie 213
- Praca 22
- Prandtla warstwa graniczna 46
- Prawo
 - Arrheniusa 409
 - Daltona 203
 - Darcy'ego 115
 - działania mas Guldberga i Waagego 256
 - Einsteina 237
 - Henry'ego 147
 - Lamberta-Bera 326
 - Ohma 306
 - Poiseuille'a 119
 - Raoula 147, 203
 - Stokesa 128
- Proces(y)
 - biochemiczne 383
 - , zastosowanie w przemyśle 414
 - elektrochemiczne w gazach 321
 - w solach stopionych 308
 - elektrolityczne 302, 316
 - w roztworach wodnych 303
 - elektrotermiczne 317
 - Fischera-Troscha 301
 - fotocchemiczne 322
 - plazmochemiczne 375
 - Poissona 54
 - radiacyjne 339
 - Wienera 54
 - wymiany masy 142
- Promieniowanie 133
 - elektronowe 344
 - jonizujące 342
 - , zastosowanie 355
 - laserowe 335

- Promieniowanie (cd.)
 neutronowe 344
 niespójne (niekoherentne) 325
 w technice radiacyjnej 339
- Promieniowce 387
- Promotory 289
- Prószkowanie 26
- Przebiec adsorbenta 168
- Przekrój czynny reakcji 374
- Przemiana 15
- Przepływy
 dwufazowe ciecz-ciecz 61
 — ciecz-gaz 61
 — — w rurze 69
 jednofazowe 45
 pęcherzyków przez złożo fluidalne 54
 płynów przez rozdrobnioną fazę stałą 45
 wielofazowe 56
- Przesiewanie 86
- Przewodnictwo ciepła 133
- Pseudosublimacja 200
- Psychometria 231
- Punkt
 zalewania kolumny 148
 zmieszania strumieni 19
- Pyły, usuwanie 440
- Raoult'a prawo** 147, 203
- Rayleigha równanie** 66
- Reakcje**
 enzymatyczne, elementy kinetyki 397
 fotochemiczne 322, 328
 przebiegające w reaktorze 255, 256
- Reaktor(y)**
 adiabatyczne 267, 269
 barbotażowe (belkotkowe) 258
 biochemiczne 413
 chemiczne 255
 —, klasyfikacja 257
 do wytwarzania ozonu 377
 dyfuzyjny 267
 elektrolityczne 313
 elektrotermiczne 317
 heterogeniczne 258
 homogeniczne 258
 izotermiczny 274
 natryskowe 258
 o rozproszonym wyładowaniu elektrycznym 379
 okresowy 260
 plazmowy 367, 378
 — fluidalny 379
 radiacyjny 352
- Reaktor(y) (cd.)**
 rurowy 258, 261
 zbiornikowe 258
 — z idealnym mieszaniami 263
- Reforming** 300
- Reguła**
 dźwigni 193
 faz Gibbsa 192
- Rektyfikacja** 208
 bilans materiałowy 210
- Rentgen** 340
- Reynoldsa liczba** 33, 79
- Rittingera teoria** 30
- Rosina-Rammlera rozkład rozmiaru kropeł** 35
- Rozdrabnianie**
 ciał stałych 26
 cieczy 31
- Rozkład**
 kropeł logarytmiczno-normalny 35
 — normalny 35
 — Nukiyamy-Tansawy 35
 Maxwella-Boltzmann 223
 Poissona 285
 rozmiaru ziaren 29
- Rozpuszczalniki do ekstrakcji** 176
- Rozpylanie cieczy** 31
- Równanie**
 Blake-Kozeny 50
 Clapcyrona 191
 Erguna 50
 Franka-Kamienieckiego 296
 Hagen-Poiseuille'a 49
 Kelvina 166
 Kirschbauma 68
 Knudsen 251
 Laplace'a 57
 Linweavera-Burka 398, 399
 Maxwella-Stefana 142
 Michaelis-Menten 398, 401
 Poiseuille'a 107
 Rayleigha 66
 Sondersa 68
 Stefana 251
 Stokesa 64
- Równowaga**
 absorpcyjna 146
 destylacyjna 202
 ekstrakcyjna układu ciało stałe-ciecz 185
 — — ciecz-ciecz 172
 fazowa 226
 krystalizacyjna 193
 suszarnicza 235
- Rura, przepływ dwufazowy ciecz-gaz** 69
- Rzędowość reakcji** 256

- Sabatiera hipoteza 282
 Saturacja 56
 Sedymentacja 100
 Segregator
 indukcyjny 98
 przewodnościowy 98
 Selektywność katalizatorów stałych 287
 Sherwooda
 liczba 312
 wzór 59
 Shulmanna korelacja 149
 Sieciovanie radiacyjne 362
 Siła molekularna 170
 Smog 435
 Smoluchowskiego teoria 41
 Solidus 193
 Solwaty (hydraty) 193
 Sondersa
 równanie 68
 zależność 153
 Spiekanie 37
 Sprawność
 klasyfikacji rozdrobnienia faz Newtona 86
 półki 216
 — Murphreego 154, 155
 — punktowa 157
 Srebro, otrzymywanie przez redukcję siar-
 czanu srebra 20
 Stała
 Michaelis-Menten 398
 szybkości reakcji 257
 Stałe filtracyjne 109
 Stan inwersji 333
 Stefana równanie 251
 Steinoura funkcja 101
 Sterylizacja
 filtracyjna 410
 radiacyjna 363
 Stokesa
 prawo 128
 równanie 64
 Stopień
 ekstrakcyjny idealny 178
 — pojedynczy 179
 przemiany 256
 — w kaskadzie reaktorów zbiornikowych
 265
 — w reaktorze adiabatycznym 270-273
 recykulacji 160
 rozdrobienia 28
 wymieszania 76, 77
 Styren, polimeryzacja radiacyjna 360
 Sublimacja 200, 251
 Suszarki konwekcyjne 240
 Suszenie 237
 Suszenie (cd.)
 dielektryczne 246
 ekstrakcyjne 248
 gazu 230
 kontaktowe 237, 243
 radiacyjne 237, 245
 sublimacyjne 250
 z zewnętrznym polem energetycznym 237
 Syntezy radiacyjne
 nieograniczone 355
 ograniczone 356
 Szczepienie radiacyjne 362
 Szybkość
 mieszania 77
 reakcji 257
 Ścieki
 kondycjonowanie 452
 oczyszczanie biologiczne 453
 — wstępne 451
 przemysłowe, unieszkodliwianie 449
 radioaktywne 459
 uśrednianie 452
 wskaźniki jakości 449
 z wytwórni nawozów mineralnych 457
 Środowisko
 naturalne, środki ochrony techniczne 431
 wyjaławianie 407
 Tabletkowanie 37
 Temperatura termometru
 suchego 228
 wilgotnego 228, 229
 Teoria
 Bałandina multipletów 283, 285
 Bonda 30
 centrów aktywnych Taylora 282
 dyfuzyjnego wzrostu kryształów 197
 elektronowa katalizy 282
 — — Wolkenstejna 285
 Kicka 30
 Knudsena 42
 Langmuira 280
 Rittingera 30
 Smoluchowskiego 41
 warstw absorpcyjnych 197
 zespołów aktywnych Koboziowa 284, 285
 Termometr wilgotny, interpretacja graficzna
 temperatury 227
 Thielego moduł 296
 Transport pneumatyczny 54
 Trioksan, polimeryzacja radiacyjna 361

- Trucizny katalityczne 287
 „Turille” 259
 Tyndalizacja 407
- Układ(y)**
 bezprzepływowy, bilans energii 22
 do suszenia ekstrakcyjnego 248
 dwufazowy ciecz-ciecz 71
 dwuskładnikowe, równowagi destylacyj-
 ne 218
 faza ciągła gaz lub ciecz 78
 filtracyjny 106
 Janecke’go 175
 nadkrytyczny, izotermi 190
 porów 291
 przepływowy, bilans energii 22
 wielofazowe 79
 zwarte 41
- Urządzenia**
 do ekstrakcji 183, 184, 187, 190
 — flotacji 94
 — hodowli mikroorganizmów 389
 rozdrabniające 31
- Warstwa**
 cieczy spływającej 70
 Gouya-Chapmana 303
 graniczna Prandtia 46
 Helmholtza 303, 304
 Webera liczba 33
 White’a metoda 159
 Wiązanie ziaren z cieczą 38
 Wienera proces 54
 Wieża chłodnicza, obliczanie wysokości 233
Wilgoć
 kapilarna 235
 komórkowa 235
Wilgotność gazu 226
Wirówka filtracyjna 115
Wirusy 385
Własności katalizatorów stałych 286
Woda
 chłodzenie 232
 krystaliczna 235
Wolkensztejna teoria elektronowa katalizy
 280, 285
Woltolizacja olejów 378
Współczynnik
 kanciastości ziarna 94
 krętności 290
 Kuwabary 125
 liniowy przekazywania energii 342
- Współczynnik (cd.)**
 oporu mieszania, zależność od liczby Rey-
 noldsa 83
 przenikania ciepła, objętościowy 141
 suszarniczy 239
 wnikania masy 148, 149, 150
 — — w fazie rozproszonej 178
 — — — stałej 178
- Wyjaławianie środowisk**
 ciekłych 407
 gazowych 407
- Wykres**
 Lineweavera-Burka 398
 Sankeya, bilans cieplny wyparki 136
 —, — masowy kolumny rektyfikacyjnej 23
 termalny 323
- Wymiana masy w procesie elektrolizy** 310
Wyparka przeponowa rurkowa 135
- Wysokość**
 jednostki przenoszenia masy 158
 jednostkowa reakcji katalitycznej 297
 — — sumarycznej 297
 równoważna półce teoretycznej 159, 160
- Wzór**
 Leva 52
 Nernsta 305
 Monoda 391
 Sherwooda 59
- Volmera dyfuzja** 295
- Zakresy przepływów dwufazowych** 69
- Zależność**
 Andrewa 150
 Bliachera 60
 Hinkle’a 55
 Krevelena 149
 Łabuncowa 163
 Langmuira na szybkość parowania 223
 Sondera 153
- Zamarzanie** 193
- Zanieczyszczenia gazowe**
 metody oznaczania 439
 usuwanie 442
- Zapylenie, zasady pomiaru** 437
- Zatężanie**
 przez samoodparowanie 138
 w aparatach ze spływającym filmem roz-
 tworu 138
- Zatrucie katalizatora** 286
- Zatrzymanie cieczy w kolumnie** 149
- Zawiesiny**
 klasyfikacja dynamiczna 96

Zawiesiny (cd.)

opadanie zakłócone 101

Zbrylanie 37

Zespoły aktywne 284

Ziarna

czynnik kształtu 28

klasyfikacja elektryczna 97

— magnetyczna 98

— wirówkowa 95

rozdzielanie rudy od skały 90

— w spływającej warstwie cieczy 92

— w unoszącym się strumieniu cieczy 91

Ziarna (cd.)

współczynnik kanciastości 94

Ziemia

bieląca 169

Fullera 170

Złoże

fluidalne 50

nieruchome 48

Związki siarki, usuwanie 443

Źródła promieniowania 350

WNT Warszawa 1985. Wydanie I. Nakład 2800+200 egz. Ark.
wyd. 37,3. Ark. druk. 30,0 (39,90/A). Format B5. Papier druk.
sat. kl. III 70 g. Pracę oddano do składania 6. IV. 1984 r.
Podpisano do druku w maju 1985 r. Druk ukończono w maju
1985 r. Symbol Ch/20376 MNiSzW.
Poznańskie Zakłady Graficzne im. M. Kasprzaka
— Nr zam 70499/84 — S-7/101