

Część 3. Ruch masy

dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemiii
Wydział Matematyczno-Przyrodniczy
Akademii Tarnowska

- Absorpcja
- Ekstrakcja
- Destylacja
- Rektyfikacja
- Adsorpcja
- Suszenie

Absorpcja - selektywne pochłanianie gazów lub par przez ciekły absorbent.

- Proces polega na przejściu substancji z fazy gazowej lub parowej do fazy ciekłej.

Ekstrakcja - wydobywanie substancji rozpuszczonej w jednej cieczy za pomocą cieczy drugiej.

- Przejście substancji z jednej fazy ciekłej do drugiej.

Suszenie - usuwanie wilgoci ze stałych wilgotnych materiałów przez jej odparowanie.

- Przejście wilgoci ze stałego materiału wilgotnego do fazy parowej lub gazowej.

Adsorpcja - - selektywne pochłanianie gazów, par lub substancji rozpuszczonych w cieczy przez powierzchnię porowatego adsorbenta stałego zdolnego do pochłaniania jednej lub kilku substancji z ich mieszaniny.

- Przejście substancji z fazy gazowej, parowej lub ciekłej do porowatego materiału stałego.

Rektyfikacja - rozdzielanie mieszaniny ciekłej na składniki przez przeciwprądowe współdziałanie strumieni pary i cieczy.

- Przejście substancji z fazy ciekłej do parowej i z parowej do fazy ciekłej.

W większości procesów wymiany masy uczestniczą trzy substancje:

- 1 substancja obojętna stanowiąca pierwszą fazę,
- 2 substancja obojętna stanowiąca drugą fazę,
- 3 substancja rozdzielana przechodząca z jednej fazy do drugiej.

Substancje obojętne nie uczestniczą w procesie wymiany masy = nośniki

- skład masowy - stosunek masy składnika w danej fazie do masy całej fazy.

Jeżeli masa fazy - G , a masa składników $A, B, C, \dots$ wynosi $G_A, G_B, G_C, \dots$, to ułamki masowe:

$$a_A = \frac{G_A}{G} \quad a_B = \frac{G_B}{G} \quad a_C = \frac{G_C}{G} \quad (1)$$

przy czym: $a_A + a_B + a_C + \dots = 1$

- skład molowy - stosunek liczby kilomoli składnika występującego w danej fazie do ogólnej liczby kilomoli znajdujących się w tej fazie.

Jeżeli w fazie znajduje się n kmol, a liczba kilomoli składników A, B, C wynosi $n_A, n_B, n_C, \dots$, to ułamki molowe:

$$x_A = \frac{n_A}{n} \quad x_B = \frac{n_B}{n} \quad x_C = \frac{n_C}{n} \quad (2)$$

przy czym: $x_A + x_B + x_C + \dots = 1$

Przeliczanie składu masowego na molowy i odwrotnie

Skład masowy mieszaniny wynosi $a_A, a_B, a_C, \dots$, a masy cząsteczkowe składników M_A, M_B, M_C .

W 1 kg mieszaniny znajdują się wówczas następujące ilości składników w kmol:

$$n_A = \frac{a_A}{M_A} \quad n_B = \frac{a_B}{M_B} \quad n_C = \frac{a_C}{M_C}$$

a ogólna liczba kmol wynosi:

$$n = n_A + n_B + n_C + \dots = \frac{a_A}{M_A} + \frac{a_B}{M_B} + \frac{a_C}{M_C} + \dots = \sum \frac{a}{M}$$

Na podstawie wzoru (2) znajdujemy skład molowy mieszaniny:

$$x_A = \frac{\frac{a_A}{M_A}}{\frac{a}{M}} \quad x_B = \frac{\frac{a_B}{M_B}}{\frac{a}{M}} \quad x_C = \frac{\frac{a_C}{M_C}}{\frac{a}{M}}$$

Ogólnie, dla k-tego składnika:

$$x_k = \frac{\frac{a_k}{M_k}}{\frac{a}{M}} \quad (3)$$

Przeliczanie składu masowego na molowy i odwrotnie

Jeżeli skład molowy mieszaniny $x_A, x_B, x_C, \dots$, to należy znaleźć masę składników w 1 kmol mieszaniny:

$$G_A = M_A x_A \quad G_B = M_B x_B \quad G_C = M_C x_C$$

i ogólną jej masę:

$$G = G_A + G_B + G_C + \dots = M_A x_A + M_B x_B + M_C x_C + \dots = \sum Mx$$

Na podstawie wzoru (1) znajdujemy skład masowy mieszaniny

$$a_A = \frac{M_A x_A}{\sum Mx} \quad a_B = \frac{M_B x_B}{\sum Mx} \quad a_C = \frac{M_C x_C}{\sum Mx}$$

ogólnie dla składnika k-tego:

$$a_k = \frac{M_k x_k}{\sum Mx} \quad (4)$$

Masę 1 kmol mieszaniny nazywa się średnią masą cząsteczkową mieszaniny

$$M = M_A x_A + M_B x_B + M_C x_C + \dots = \sum Mx \quad (5)$$

Dla mieszaniny dwuskładnikowej

Skład mieszaniny dwóch składników (mieszaniny dwuskładnikowe) całkowicie charakteryzuje się zawartością w niej tylko jednego ze składników.

- dla składnika 1: a i x .
- dla składnika 2: $(1 - a)$ i $(1 - x)$.

Wzory (3) i (4) przyjmują w tym przypadku następującą postać:

$$x = \frac{\frac{a}{M_1}}{\frac{a}{M_1} + \frac{1-a}{M_2}} \quad (6)$$

$$a = \frac{M_1 x}{M_1 x + M_2 (1 - x)} \quad (7)$$

gdzie M_1 i M_2 oznaczają masy cząsteczkowe składników mieszaniny.

Przykład 1

Obliczyć skład molowy i średnią masę cząsteczkową mix. benzenu i toluenu, zawierającej 30 % mas. C_6H_6 .

Masy cząsteczkowe składników: $M_1 = 78$ (benzen) i $M_2 = 92$ (toluen).

Na podstawie wzoru (6) znajdujemy ułamek molowy benzenu w mieszaninie (przy $a = 0,3$)

$$x = \frac{\frac{0,3}{78}}{\frac{0,3}{78} + \frac{1-0,3}{92}} = 0,336$$

Ułamek molowy toluenu $(1 - x) = 0,664$.

Wielkość tą można również znaleźć ze wzoru (6) podstawiając do niego:

ułamek masowy toluenu $a = 0,7$; oraz $M_1 = 92$ i $M_2 = 78$.

Średnia masa cząsteczkowa mieszaniny zgodnie ze wzorem (5) wynosi:

$$M = 78 \cdot 0,336 + 92 \cdot 0,664 = 87,2$$

Przykład 2.

Obliczyć skład masowy mieszaniny zawierającej:

20% mol etanu, 35% mol. propanu, 15% mol butanu i 30% mol. izobutanu.

Skład masowy mieszaniny obliczamy na podstawie wzoru (4); wyniki zestawiamy w tabeli:

Składnik	M_k	x_k	$M_k x_k$	a_k
Butan	58	0,15	8,7	0,183
Etan	30	0,20	6,0	0,126
Izobutan	58	0,30	17,4	0,366
Propan	44	0,35	15,4	0,325

- stężenie objętościowe - masa składnika znajdującego się w 1 m^3 mieszaniny.

Suma $\sum C$ jest równa masie 1 m^3 mieszaniny, tj. gęstości ρ mieszaniny.

Ułamek masowy k-tego składnika mieszaniny:

$$a_k = \frac{C_k}{\rho} \quad (8)$$

Gęstość mieszaniny gazowej

$$\rho = \sum_{i=1} x_i \rho_i$$

- ciśnienie cząstkowe - ciśnienie, pod którym znajdowałby się dany składnik, gdyby zajmował całą objętość mieszaniny w jej temperaturze

Zgodnie z prawem Daltona całkowite ciśnienie P mieszaniny gazowej jest równe sumie ciśnień cząstkowych składników $p_A, p_B, p_C, \dots$

$$P = p_A + p_B + p_C$$

Stosunek ciśnienia cząstkowego składnika do ciśnienia całkowitego jest równy ułamkowi objętościowemu składnika w mieszaninie.

jeżeli:

- ciśnienie cząstkowe k -tego składnika wynosi p_{skl} ,
- objętość mieszaniny gazowej - V ,

to objętość V_{skl} zajmowana przez ten składnik pod ciśnieniem P :

$$p_{skl}V = PV_{skl}$$

a ułamek objętościowy składnika w mieszaninie:

$$v_{skl} = \frac{V_{skl}}{V} = \frac{p_{skl}}{P}$$

Sposoby wyrażania składu faz

1 kmol dowolnych składników - tę samą objętość $\implies v_{skł} = y_{skł}$:

$$y_{skł} = \frac{p_{skł}}{P} \quad (9)$$

Równanie stanu dla 1 kg każdego składnika mieszaniny gazowej:

$$p_{skł}V = \frac{RT}{M_{skł}}$$

Objętość V mieszaniny, w której znajduje się 1 kg k-tego składnika.

$$V = \frac{RT}{M_{skł}p_{skł}}$$

Stężenie objętościowe składnika $C_{skł} = 1/V$, czyli:

$$C_{skł} = \frac{M_{skł} \cdot p_{skł}}{RT} \quad (10)$$

Przykład 3

Mieszanina dwutlenku węgla i powietrza zawiera 15% obj. CO_2 . Obliczyć zawartość CO_2 w mieszaninie w % mas., ciśnienie cząstkowe CO_2 w mieszaninie i stężenie objętościowe CO_2 w temp. 25°C i pod całkowitym (bezwzględny) ciśnieniem $P = 19,6$ bar (20 at).

Analiza:

Dla mieszanin gazowych ułamek objętościowy składnika jest równy jego ułamkowi molowemu; zatem ułamek molowy dwutlenku węgla $y = 0,15$.

Masy cząsteczkowe wynoszą: $M_1 = 44$ (dla CO_2), $M_2 = 29$ (dla powietrza).

Przykład 3

Rozwiązanie:

Ułamek masowy CO₂ znajdujemy wg wzoru (7):

$$a = \frac{44 \cdot 0,15}{44 \cdot 0,15 + 29 \cdot (1 - 0,15)} = 0,212 \quad \text{czyli} \quad 21,2\% \text{ mas}$$

Ciśnienie cząstkowe CO₂ obliczamy z równania (9):

$$p = 19,6 \cdot 0,15 = 2,94 \text{ bar}$$

Stężenie objętościowe CO₂ na podstawie równania (10) wynosi:

$$C = \frac{44 \cdot 2,94 \cdot 10^5}{8314 \cdot (273 + 25)} = 5,23 \text{ kg/m}^3$$

- względny skład masowy - stosunek masy rozdzielanego składnika do masy nośnika

Związek między względnym składem masowym X i ułamkiem masowym a :

$$X = \frac{a}{1 - a} \quad \text{czyli} \quad a = \frac{X}{X + 1} \quad (11)$$

Dla ciśnienia całkowitego $\text{mix} = P$, ciśnienie cząstkowe nośnika $= (P - p)$; równania stanu:

$$\text{składnika:} \quad pV = G_{skł} \frac{RT}{M_{skł}} \quad \text{i nośnika} \quad (P - p)V = G_n \frac{R}{M_n} T$$

V - objętość mieszaniny, $G_{skł}$, G_n - ilość składnika i nośnika w objętości V , $M_{skł}$ i M_n - masy cząsteczkowe

Po podzieleniu pierwszego równania przez równanie drugie, otrzymujemy:

$$\frac{p}{P - p} = \frac{G_{skł}}{G_n} \cdot \frac{M_n}{M_{skł}} \quad \text{stąd:} \quad Y = \frac{G_{skł}}{G_n} = \frac{M_{skł}}{M_n} \cdot \frac{p}{P - p} \quad (12)$$

Przykład 4

Znaleźć względny skład masowy mieszaniny rozważanej w przykładzie 3.

Na podstawie wzoru (11) znajdujemy:

$$Y = \frac{0,212}{1 - 0,212} = 0,27 \quad \text{kg CO}_2 \text{ na 1 kg pow.}$$

Jeżeli ułamka masowego nie obliczono, można posłużyć się wzorem (12)

$$Y = \frac{44}{29} \cdot \frac{2,94}{19,6 - 2,94} = 0,27 \quad \text{kg CO}_2 \text{ na 1 kg pow.}$$

Równowaga między fazami

- braku równowagi między fazami (G i L) $\implies$ przejście substancji,
- początkowo substancja znajduje się tylko w fazie G i ma stężenie Y ,
- od momentu pojawienia się substancji rozdzielanej w fazie L , proces odwrotny do G
- równowaga przy równych szybkościach $G \rightleftharpoons L$

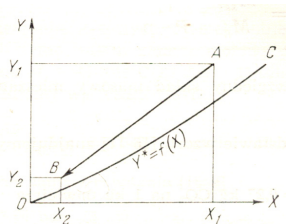
W stanie równowagi istnieje określona zależność między stężeniami substancji rozdzielanej w obu fazach: dowolnemu stężeniu X tej substancji w fazie L odpowiada jej stężenie równowagowe Y^* w fazie G .

$$Y^* = f(X) \tag{13}$$

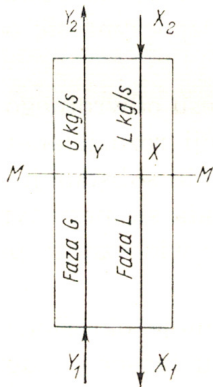
$$Y^* = f(X)$$

jeżeli stężenie robocze Y w G :

- ($Y > Y^*$) to G do L ,
- ($Y < Y^*$), to z L do G ,
- równowagę między fazami można przedstawić graficznie na wykresie $Y - X$
- OC - zależność stężenia równowagowego Y^* od X nazywa się linią równowagi.



Na osi odciętych: stężenie X substancji rozdzielanej w L , a na osi rzędnych - stężenie Y w fazie G .



- składnik z G do L ,
 - w G zmniejsza od Y_1 do Y_2 ,
 - w L powiększa się od X_2 do X_1
- Ilość składnika mieszaniny, który przeszedł z fazy G wynosi:

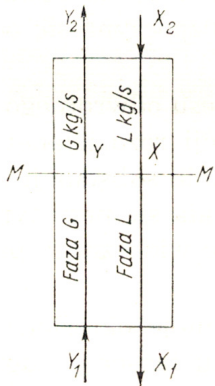
$$M = GY_1 - GY_2 = G(Y_1 - Y_2)$$

- i ilość składnika, który przeszedł do fazy L :

$$M = LX_1 - LX_2 = L(X_1 - X_2)$$

- obie ilości są równe, stąd:

$$M = G(Y_1 - Y_2) = L(X_1 - X_2) \quad (14)$$



- Stąd znajdujemy zależność między ilościami składnika w obu fazach:

$$l = \frac{L}{G} = \frac{Y_1 - Y_2}{X_1 - X_2} \quad (15)$$

- dla dowolnego przekroju aparatu MM:

$$GY + LX_2 = GY_2 + LX$$

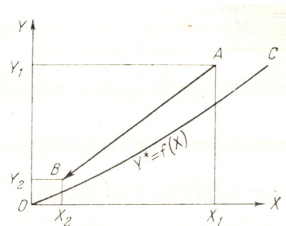
- ostatecznie:

$$Y = Y_2 + \frac{L}{G}(X - X_2) = Y_2 + l(X - X_2) \quad (16)$$

Równanie (16) nazywane jest równaniem linii operacyjnej - wyraża zależność między nierównowagowymi składami faz (Y, X) w dowolnym przekroju aparatu

Po podstawieniu do równania (16) wartości z równania (15) po prostych przekształceniach otrzymujemy:

$$\frac{Y - Y_2}{Y_1 - Y_2} = \frac{X - X_2}{X_1 - X_2}$$



- równanie prostej przechodzącej przez punkt A (X_1, Y_1) i B (X_2, Y_2)
- linia operacyjna powyżej linii równowagi, (stężenia robocze rozdzielanego składnika w fazie G są większe niż stężenia równowagowe)
 - składnik przechodzi z fazy G do fazy L
- jeżeli składnik przechodzi z L do G, linia operacyjna pod linią równowagową

Przykład 5

Amoniak pochłania się wodą z gazu (powietrze) o początkowej zawartości NH_3 wynoszącej 5% obj., końcowa zawartość NH_3 w gazie jest równa 0,27% obj. Ilość dopływającego gazu 10 000 m^3/h (w warunkach normalnych). Ciśnienie całkowite gazu $P = 760 \text{ mm Hg}$. Zawartość NH_3 w wodzie dopływającej do absorpcji wynosi 0,2% mas., zużycie właściwe absorbenta $l = 118 \text{ kg/kg}$. Obliczyć ilość pochłoniętego amoniaku, jego stężenie końcowe w wodzie i wykreślić linie operacyjną powyższego procesu absorpcji.

Przykład 5

Ilość gazu obojętnego (powietrza) wynosi (w warunkach normalnych):

$$10000(1 - 0,05) = 9500 \text{ m}^3/\text{h} \quad \text{czyli} \quad G = 9500 \cdot 1,29 \approx 12300 \text{ m}^3/\text{h}$$

Względne składniki masowe fazy gazowej obliczamy wg wzoru (12):

przy wlocie:

$$Y_1 = \frac{17}{29} \cdot \frac{5}{100 - 5} = 0,0309$$

przy wylocie:

$$Y_2 = \frac{17}{29} \cdot \frac{0,27}{1 - 0,27} = 0,0016$$

Ilość pochłoniętego NH_3 wynosi:

$$M = G(Y_1 - Y_2) = 12300(0,0309 - 0,0016) = 360 \text{ kg/h}$$

Przykład 5

Obliczamy natężenie przepływu wody:

$$L = lG = 1,18 \cdot 12300 = 14500 \text{ kg/h}$$

Stężenie amoniaku w wodzie kierowanej do absorpcji wynosi (we względnych jednostkach masowych)

$$X_2 = \frac{0,002}{1 - 0,002} \approx 0,002$$

Stężenie końcowe amoniaku w wodzie pochłaniającej obliczamy wg równania (15)

$$X_1 = X_2 + \frac{Y_1 - Y_2}{l} = 0,002 + \frac{0,0309 - 0,0016}{1,18} = 0,0268$$

Równanie linii operacyjnej wg wzoru (16) ma postać:

$$Y = 0,0016 + 1,18(X - 0,002) = 1,18X - 0,00076$$

Dla sporządzenia linii operacyjnej na wykresie $Y - X$ prowadzimy prostą przez punkt:

$$A (X_1 = 0,0268, Y_1 = 0,0309) \text{ i } B (X_2 = 0,002, Y_2 = 0,0016).$$

Równanie przenikania masy

Przy odchyleniu od stanu równowagi następuje przechodzenie substancji z fazy, w której jej zawartość jest większa niż równowagowa do fazy, gdzie zawartość tej substancji jest niższa niż równowagowa.

Szybkość przechodzenia substancji:

- jest proporcjonalna do stopnia odchylenia od stanu równowagi - różnicy stężeń
- jest proporcjonalna do powierzchni zetknięcia się faz.
- można określić jako ilość substancji przechodzącej w jednostce czasu z jednej fazy do drugiej

Równanie przenikania:

$$M = KF\Delta \quad (17)$$

M - ilość substancji, jaka przeszła z jednej kg/s, K - współczynnik proporcjonalności, F - powierzchnia zetknięcia faz, Δ - siła napędowa procesu przenikania masy.

Współczynnik przenikania masy wyraża ilość substancji przenikającej z jednej fazy do drugiej w jednostce czasu przez jednostkę powierzchni zetknięcia przy sile napędowej równej jedności.

Jeżeli siłę napędową wyraża się jako różnicę stężeń objętościowych (kg/m^3), wówczas:

$$\Delta = C^* - C$$

C - stężenie rzeczywiste składnika w jednej z faz, C^* - stężenie równowagowe składnika w tej samej fazie.

Równanie (17) przyjmuje wówczas postać:

$$M = K_C F (C^* - C) \quad (18)$$

Jeżeli stężenie robocze $C > C^*$ substancja będzie przechodzić z jednej fazy do fazy drugiej, a siła napędowa będzie równa różnicy stężenia rzeczywistego i równowagowego ($C - C^*$).

Siłę napędową procesów wymiany masy przebiegających w fazie gazowej (np. przy absorpcji) wyraża się przez różnicę ciśnień cząstkowych:

$$\Delta = p - p^*$$

p - rzeczywiste ciśnienie cząstkowe składnika w gazie, p^* - ciśnienie cząstkowe składnika w gazie przy jego równowadze z cieczą.

Związek między współczynnikami przenikania masy K_C i K_P na podstawie wzoru (10):

$$K_P = \frac{M_{skł}}{RT} K_C \quad \text{s/m} \quad (19)$$

Jeżeli siła napędowa jest wyrażona przez różnicę ułamków molowych to K będzie równy:

$$K = \frac{M_{skł}\rho}{M_{śr}} K_C = pK_P \quad (20)$$

Jeżeli natomiast siła napędowa jest wyrażona w postaci różnicy względnych składów masowych (kg/kg):

$$K \approx \rho K_C \approx \frac{M_n}{M_{skł}} pK_P \quad (21)$$

Przykład 6.

Współczynnik przenikania masy przy absorpcji wodą dwutlenku siarki z jego mieszaniny z powietrzem $K_p = 9,35 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{at})$. Temperatura procesu wynosi 20°C , całkowite ciśnienie bezwzględne $p = 0,86 \text{ bar}$ ($0,878 \text{ at}$). Obliczyć współczynnik przenikania masy przy wyrażeniu siły napędowej przez różnicę ciśnień cząstkowych (mm Hg i N/m^2) i różnicy stężeń objętościowych (kg/m^3), ułamków molowych i względnych składów masowych.

Rozwiązanie. Znajdujemy K_p dla siły napędowej podanej w mm Hg lub N/m^2 .

$$K_p = \frac{9,37}{7,35} = 0,0127 \text{ kg}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mm Hg} \quad \text{lub} \quad \frac{9,35}{3,53 \cdot 10^8} = 2,65 \cdot 10^{-8} \text{ s}/\text{m}$$

Jeżeli siła napędowa jest wyrażona w kg/m^3 , to na podstawie równania (19):

$$K_C = \frac{RT}{M_{skł}} K_p = \frac{8314(273 + 20)}{64} \cdot 2,65 \cdot 10^{-8} = 3,63 \text{ m}/\text{h}$$

Przykład 6.

Jeżeli siła napędowa jest wyrażona w ułamkach molowych, wówczas na podstawie wzoru:

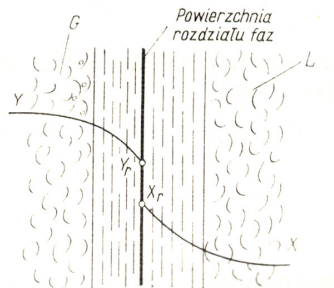
$$K = 0,86 \cdot 10^5 \cdot 2,65 \cdot 10^{-8} = 0,00228 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s ułamek molowy}) = 8,2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{ułamek molowy})$$

Jeżeli siła napędowa jest podana w kg/kg, to na podstawie wzoru:

$$K = \frac{29 \cdot 0,86 \cdot 10^5}{64} \cdot 2,65 \cdot 10^{-8} = 0,00103 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot (\text{kg}/\text{kg})) = 3,7 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot (\text{kg}/\text{kg}))$$

gdzie 29 oznacza masę cząsteczkową nośnika (powietrza) M_n .

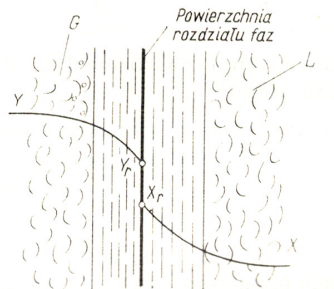
Proces wymiany masy między fazami



Rozróżnia się dwa podstawowe rodzaje procesów wymiany masy:

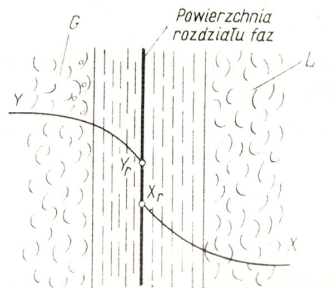
- 1 wymiana masy między cieczą i gazem lub między dwiema niemieszającymi się cieczami,
- 2 wymiana masy między ciałem stałym i cieczą, gazem lub parą

Proces wymiany masy między fazami



- stężenie substancji rozdzielanej w fazie G jest większe niż stężenie równowagowe
 - substancja przechodzi z fazy G do fazy L
- substancja rozdzielana w fazie G przemieszcza się do powierzchni rozdziału faz, a w fazie L przemieszcza się od powierzchni
- przenoszenie substancji w obu fazach przebiega dzięki dyfuzji:
 - cząsteczkowej (tj. dyfuzji cząsteczek przez warstwę nośnika)
 - konwekcyjnej (tj. przez przepływające cząstki nośnika i substancji rozdzielanej).

Proces wymiany masy między fazami



- w każdej fazie rozróżnia się dwa obszary:
 - jądro (masa podstawowa)
 - warstwa graniczna - tworzącą się przy powierzchni rozdziału faz
- przenoszenie substancji rozdzielanej do jądra fazy
 - dyfuzja konwekcyjna
- stężenie substancji rozdzielanej w każdym przekroju (jądra) układu jest stałe

Ilość substancji dyfundującej przez warstwę jest wprost proporcjonalna do pola powierzchni warstwy F , zmiany stężenia substancji dyfundującej wzdłuż grubości warstwy Δ_w , czasu τ , i odwrotnie proporcjonalna do grubości warstwy δ :

$$M = \frac{DF\Delta_w\tau}{\delta} \quad (22)$$

Współczynnik dyfuzji zależy od:

- składnika dyfundującego
- środowiska, w którym zachodzi dyfuzja,
- temperatury
- ciśnienia.

- w tablicach współczynniki dyfuzji D_0 w gazach w temperaturze $T_0 = 273$ K i pod ciśnieniem bezwzględnym $p_0 = 1$ at.
- w innych warunkach:

$$D = D_0 \frac{p_0}{p} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (23)$$

- odwrotnie proporcjonalny do ciśnienia
- wprost proporcjonalny do temperatury bezwzględnej w potęgze $3/2$.

Obliczanie współczynnika dyfuzji gazu A w gazie B (lub, co jest to samo, gazu B w gazie A) w temperaturze bezwzględnej T i pod ciśnieniem bezwzględnym p :

$$D_{AB} = \frac{0,0043 \cdot 10^{-4} \cdot T^{3/2}}{p \left(v_A^{1/3} + v_B^{1/3} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (24)$$

v_A i v_B - objętości molowe gazów A i B, M_A i M_B - masy cząsteczkowe gazów A i B.

Obliczanie współczynników dyfuzji w cieczach w temp. 20°C:

$$D_{20} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{AB \sqrt{\mu} \left(v_A^{1/3} + v_B^{1/3} \right)^2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (25)$$

μ - lepkość rozpuszczalnika, [cP], A i B - współczynniki poprawkowe dla substancji dyfundującej i rozpuszczalnika.

Współczynniki poprawkowe charakteryzują odchylenie własności substancji od własności substancji niezasocjowanych, dla których współczynnik ten jest równy jedności.

Dla gazów współczynnik poprawkowy $A = 1$. Dla wody $B = 4,7$, dla alkoholu metylowego i etylowego $B = 2$, dla acetonu $B = 1,15$.

Współczynnik dyfuzji w cieczy w danej temperaturze t znajduje się z zależności:

$$D = D_0[1 + b(t - 20)] \quad (26)$$

Przy czym współczynnik temperaturowy b oblicza się ze wzoru:

$$b = \frac{0,2\sqrt{\mu}}{\sqrt[3]{\rho}}$$

gdzie: μ - lepkość w 20°C , w cP, ρ - gęstość rozpuszczalnika w kg/m^3 .

Przykład 7.

Obliczyć współczynnik dyfuzji par benzenu w powietrzu w temp. 40°C (313K) i pod ciśnieniem 1 at.

Objętość molowa benzenu C_6H_6 :

$$v_A = 6 \cdot 14,6 + 6 \cdot 3,7 - 15 = 96$$

Objętość molowa powietrza $v_B = 29,9$; masy cząsteczkowe składników:

$M_A = 78$ (dla benzenu), $M_B = 29$ (dla powietrza).

Podstawiając wszystkie znane wartości do wzoru (24), otrzymujemy:

$$D_{AB} = \frac{0,0043 \cdot 10^{-4} \cdot 313^{3/2}}{1 \cdot (96^{1/3} + 29,9^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{78} + \frac{1}{29}} = 0,0866 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

Przykład 8.

Obliczyć współczynnik dyfuzji dwutlenku węgla w powietrzu w temp. 25°C i pod ciśnieniem $p = 20 \text{ at}$.

Współczynnik dyfuzji CO_2 w powietrzu pod ciśnieniem $p_0 = 1 \text{ at}$ i w temperaturze $T_0 = 273\text{K}$ jest równy

$D_0 = 0,138 \cdot 10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$. Na podstawie wzoru (23):

$$D = 0,138 \cdot 10^{-4} \frac{1}{20} \left(\frac{273 + 25}{273} \right)^{3/2} = 0,0106 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

Przykład 9.

Obliczyć współczynnik dyfuzji amoniaku w wodzie w temp. 50°C.

Rozwiązanie. Na początku obliczamy współczynnik dyfuzji w temp. 20°C podstawiając do wzoru (24) wartości $A = 1$, $B = 4,7$, $\mu = 1$ cP, $v_A = 15,6 + 3 \cdot 3,7 = 26,7$ (dla NH_3), $v_B = 2 \cdot 3,7 + 7,4 = 14,8$ (dla wody), $M_A = 17$ (dla NH_3), $M_B = 18$ (dla wody).

$$D_{20} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{1 \cdot 4,7 \sqrt{1} (26,7^{1/3} + 14,8^{1/3})^2} \sqrt{\frac{1}{17} + \frac{1}{18}} = 0,00244 \cdot 10^{-6} \quad [\text{m}^2/\text{s}]$$

Zależność pomiędzy β i K

Rozpatrzmy przejście substancji z fazy G do L :

Równanie wymiany masy przez konwekcję: dla fazy G :

$$M = \beta_1 F(Y - Y_r) \quad (27)$$

dla fazy L :

$$M = \beta_2 F(X_r - X) \quad (28)$$

β_1 i β_2 - współczynniki przenikania masy dla faz G i L ; Niech linia równowagi stanowi prostą z $\tan \alpha = k$:

$$Y^* = kX$$

wówczas na granicy rozdziału faz:

$$Y_r = kX_r$$

Stężenie w fazie L można zatem wyrazić przez stężenie w fazie G

$$X_r = \frac{Y_r}{k}, \quad X = \frac{Y^*}{k}$$

Y^* - oznacza stężenie substancji w fazie G równoważne stężeniu X w jądrze fazy L .

Po podstawieniu wartości do równania (28):

$$M = \frac{\beta_2 F (Y_r - Y^*)}{k} \quad (29)$$

Z równań (27) i (29) obliczamy siłę napędową procesu:

$$Y - Y_r = \frac{M}{\beta_1 F} \quad Y_r - Y^* = \frac{kM}{\beta_2 F}$$

Zależność pomiędzy β i K

Dodając stronami otrzymujemy:

$$Y - Y^* = \frac{M}{F} \left(\frac{1}{\beta_1} - \frac{k}{\beta_2} \right) \quad (30)$$

Równanie przenikania masy ma następującą postać:

$$M = KF(Y - Y^*)$$

lub

$$Y - Y^* = \frac{M}{F} \cdot \frac{1}{K} \quad (31)$$

Po przyrównaniu prawych stron równań (30) i (31):

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{k}{\beta_2} \quad (32)$$

Zależność pomiędzy β i K

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{k}{\beta_2}$$

W powyższym równaniu człon:

- $1/\beta_1$ - opór do przechodzenia substancji w fazie G
- k/β_2 - opór w fazie L
- jeżeli β_1 jest duży, to $1/\beta_1$ jest mały i wówczas: $K \approx \beta_2/k$
 - pomijamy opór w fazie G
- przy dużym β_2 człon k/β_2 jest mały i wtedy: $K \approx \beta_1$
 - pomijamy opór w fazie L

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\beta_1} + \frac{k}{\beta_2}$$

W powyższym równaniu człon:

- założono, że zależność między Y^* i X jest liniowa
- dla braku liniowości:
 - $k = \tan \alpha_i$ - styczna do linii równowagi w danym punkcie
 - k i K - będą się zmieniać wzdłuż długości aparatu
 - w praktyce $k \rightarrow \bar{k}$

Siła napędowa nie ma wartości stałej wzdłuż wysokości aparatu $\rightarrow$ średnia wartość siły napędowej.

Średnia logarytmiczna siła napędowa:

$$\Delta_{\dot{s}r} = \frac{\Delta_1 - \Delta_2}{2,3 \log(\Delta_1/\Delta_2)} \quad (33)$$

Δ_1 i Δ_2 - oznaczają siły napędowe przy wlocie (1) i wylocie (2) z aparatu

Dla warunku: $2 > \Delta_1/\Delta_2 > 0,5$ - średnia arytmetyczna:

$$\Delta_{\dot{s}r} = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{2}$$

$\Delta_{\dot{s}r}$ jest dokładna tylko gdy:

- linia równowagowa i operacyjna są prostymi
- k jest stały wzdłuż całej długości aparatu

Liczba jednostek przenikania masy: Oznaczmy

- wysokość roboczą aparatu - H
- pole powierzchni przekroju poprzecznego aparatu - S
- powierzchnię właściwą zetknięcia faz w jednostce objętości aparatu - f , wtedy:
 - objętość robocza aparatu HS
 - powierzchnia zetknięcia faz $F = HSf$, podstawiając do (17)

$$M = KHSf\Delta_{sr}$$

Przyrównując do bilansu materiałowego:

$$KHSf\Delta_{sr} = G(Y_1 - Y_2)$$

stąd wysokość robocza aparatu:

$$H = \frac{G}{KSf} \cdot \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta_{sr}}$$

Mnożnik:

$$n = \frac{Y_1 - Y_2}{\Delta_{sr}} \quad (34)$$

stanowi liczbę jednostek przenikania masy

Jedna jednostka przenikania masy ($n = 1$) odpowiada części aparatu, w której zmiana stężeń roboczych jest równa średniej sile napędowej występującej w tej części.

Mnożnik:

$$h = \frac{G}{KSf} \quad (35)$$

stanowi wysokość części aparatu, odpowiadającej jednej jednostce przenikania masy i nazywa się wysokością jednostki przenikania masy.

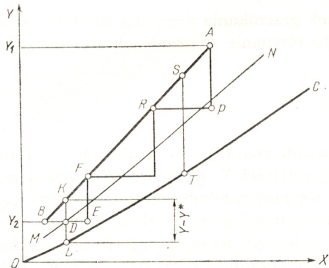
Stąd wysokość robocza aparatu:

$$H = nh \tag{36}$$

Przy pomocy równania (36) można prowadzić obliczenia przenikania masy:

- jeżeli linie równowagowa jest prostą lub krzywą
- powierzchnia zetknięcia faz nie może być określona geometrycznie
 - brak możliwości stosowania (17)

Obliczanie liczby jednostek przenikania masy:



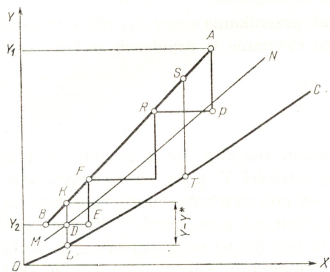
- posługujemy się metodą graficzną
- na wykresie $Y - X$ prowadzimy linię MN dzielącą na połowę odcinki rzędnych znajdujące się między linią operacyjną a linią równowagi
- te odcinki rzędnych są równe ($Y - Y^*$) i wyrażają siłę napędową procesu
- przez punkt B na linii operacyjnej odpowiadający stanowi fazy G przy wylocie z aparatu prowadzi się linię poziomą
 - pozioma przecina się z linią MN w punkcie D dochodzi do punktu E
 - odcinek BE jest równy podwojonemu odcinkowi BD
 - z punktu E prowadzi się linię pionową EF do przecięcia z linią operacyjną

Obliczanie liczby jednostek przenikania masy:

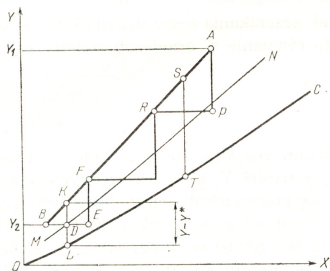
- z podobieństwa trójkątów BEF i BDK wynika $EF/KD = BE/BD$
- z wykresu widać, że $BE = 2BD$ i $KD = KL/2$ stąd:

$$EF = KD \frac{BE}{BD} = \frac{KL}{2} \cdot \frac{2BD}{BD} = KL$$

- Stopień BEF odpowiada pewnemu odcinkowi aparatu, w którym zmiana stężeń roboczych:
 - w fazie G jest równa EF
 - w fazie L odpowiada BE
- odcinek KL wyobraża średnią siłę napędową na tym odcinku aparatu;
- ponieważ zmiana stężenia roboczego EF wg wykresu jest równa średniej sile napędowej KL , to:
 - stopień BEF odpowiada jednej jednostce przenikania masy



Obliczanie liczby jednostek przenikania masy:



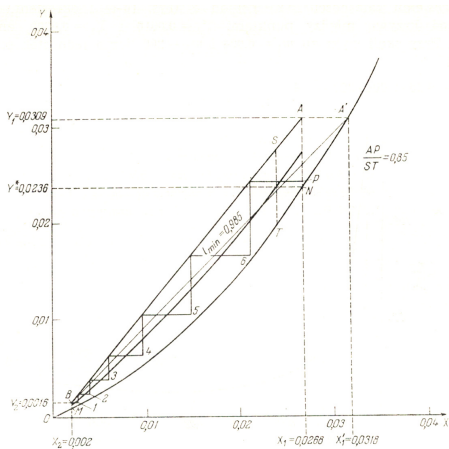
- Wykreślając w podany wyżej sposób stopnie do punktu A, odpowiadającego stanowi układu przy wlocie do aparatu, znajdujemy liczbę jednostek przenikania masy (równą liczbie stopni) niezbędną do osiągnięcia założonej zmiany stężenia roboczego między punktami A i B.

Przykład 10.

Obliczyć liczbę jednostek przenikania masy przy pochłanianiu amoniaku wodą w warunkach opisanych w przykładzie 5. Stężenie równowagowe Y^* przy różnych wartościach X podano w tabeli w zadaniu (obliczanie danych w przykładzie 1).

X	0,002	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030
Y^*	0,0009	0,0025	0,0057	0,0097	0,0147	0,0212	0,0284
Y	0,0016	0,0051	0,0110	0,0169	0,0228	0,2870	0,0346
$1/(Y - Y^*)$	1430	385	189	139	122	134	162

Przykład 10.



Siła napędowa w dolnej części absorbera (przy wlocie gazu):

$$\Delta_1 = 0,0309 - 0,0236 = 0,0073$$

w górnej części absorbera (przy wylocie gazu)

$$\Delta_2 = 0,0016 - 0,0009 = 0,0007$$

Średnią logarytmiczną siłę napędową (??):

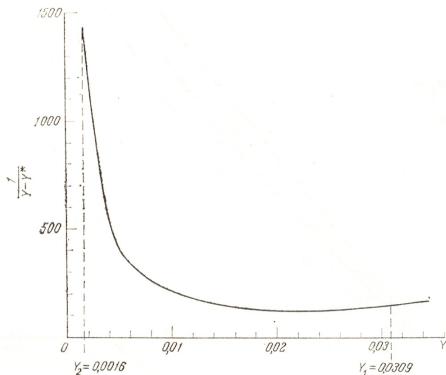
$$\Delta_{sr} = \frac{0,0073 - 0,0007}{2,3 \log \frac{0,0073}{0,0007}} = 0,00289$$

Odpowiadającą liczbę jednostek przenikania masy (??)

$$n = \frac{0,0309 - 0,0016}{0,00289} \approx 10,1$$

Stosując graficzną metodę znajdujemy $n \approx 6,85$

Przykład 10.



Dla wykresu zależności $1/(Y - Y^*)$ od Y i określeniu pola między punktami $Y_2 = 0,0016$ i $Y_1 = 0,0309$:

$f = 9,25 \text{ cm}^2$, przy skali $m_1 = 0,004$ i $m_2 = 200$

Wówczas liczba jednostek przenikania masy wynosi:

$$n = 9,25 \cdot 0,004 \cdot 200 = 7,4$$

Wyniki zbliżone dla metody:

- graficznej
- całkowania graficznego

Podstawowe pojęcia:

- absorpcja - proces pochłaniania gazu lub pary przez ciekły absorbent
- desorpcja - proces odwrotny - wydzielanie pochłoniętego gazu

Rozpuszczalność gazów w cieczach zależy od własności gazu i cieczy, od:

- temperatury
- ciśnienia cząstkowego składnika

Prawo Henry'ego:

Ciśnienie cząstkowe p^* jest proporcjonalne do zawartości rozpuszczonego gazu w roztworze X .

$$p^* = \psi X \quad (37)$$

ψ - oznacza współczynnik proporcjonalności

Rozpuszczalność wielu gazów znacznie odchyła się od prawa Henry'ego:

- dobrze rozpuszczalne
- wysokie stężenia

Do obliczeń praktycznych :

$$Y^* = \frac{M_{skł}}{M_n} \cdot \frac{p^*}{P - p^*} \quad (38)$$

Na podstawie znalezionych wartości Y^* wykreśla się linię równowagi.

Przy niewielkich wartościach p^* w porównaniu z P można napisać (z pr. Henry'ego):

$$Y^* = \frac{M_{skł}}{M_n} \cdot \frac{p^*}{P} = \frac{M_{skł}}{M_n} \cdot \frac{\psi X}{P} = kX \quad (39)$$

Wówczas linia równowagi stanowi prostą, której tangens kąta nachylenia jest równy k .

Bilans materiałowy absorbera charakteryzuje równanie (14), w którym

- G - ilość gazu obojętnego, kg/s,
- L - ilość absorbenta, kg/s,
- Y - zawartość składnika w fazie gazowej, kg/kg gazu obojętnego,
- X - zawartość składnika w fazie ciekłej, kg/kg absorbenta.

Wielkość l obliczana z równania (15) jest zużyciem właściwym absorbenta (kg/kg gazu obojętnego).

- przy całkowitym wymyciu składnika z gazu $Y_2 = 0$
- ilość pochłoniętego składnika wynosiłaby GY_1

Stopień wymycia - stosunek ilości składnika rzeczywiście pochłoniętego $G(Y_1 - Y_2)$ do ilości pochłanianej przy wymyciu całkowitym:

$$\varepsilon = \frac{G(Y_1 - Y_2)}{GY_1} = \frac{Y_1 - Y_2}{Y_1} = 1 - \frac{Y_2}{Y_1} \quad (40)$$

Linie operacyjną procesu absorpcji opisuje się równaniem (16).

Na wykresie X-Y linia ta jest położona:

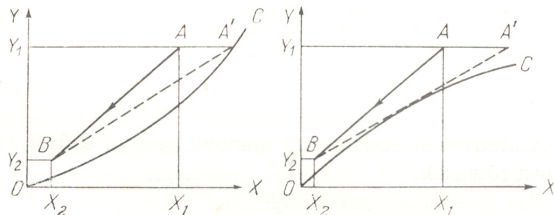
- powyżej linii równowagi - absorpcja
 - podczas absorpcji zawartość składnika w fazie gotowej jest większa niż zawartość równowagowa
- poniżej linii równowagi - desorpcja

Aby wykreślić linię operacyjną należy znać skład fazy

- przy wlocie do absorbera (X_2, Y_1)
- przy wylocie z absorbera (X_1 i Y_2).

Na podstawie tych składów konstruuje się punkty A i B, a zużycie absorbenta oblicza się wg równania (15).

Zwykle jednak są założone tylko początkowe składy gazu i cieczy (Y_1 i X_2) i stopień wymycia ε .



- Zwykle znamy tylko (Y_1 i X_2) i stopień wymycia ε , Y_2 (40) i ten sposób wykreślić punkt B
- W zależności od zużycia właściwego absorbenta linia operacyjna będzie obracać się około punktu B, przy czym punkt A będzie przesuwać się po linii poziomej odpowiadającej rzędnej Y_1
- Położenie A'B, gdy punkt A' leży na linii równowagi (zwróconej wypukłą częścią ku dołowi) lub gdy linia operacyjna styka się z linią równowagi (zwróconej wypukłą częścią ku dołowi), odpowiada minimalnemu zużyciu absorbenta l_{min}

Jeżeli absorpcja przebiega bez odprowadzania ciepła lub z niecałkowitym jego odprowadzaniem,

- temperatura podnosi się wskutek wydzielania ciepła przy rozpuszczaniu gazu w cieczy, co prowadzi do:
 - wzrostu równowagowego ciśnienia cząstkowego składnika
 - przesunięcia linii równowagi w górę
 - zmniejszenia siły napędowej
 - pogorszenie warunków

Ilość ciepła wydzielającego się podczas absorpcji wynosi

$$Q = M\Phi = \Phi L(X_1 - X_2) \quad (41)$$

gdzie: Φ - różniczkowe ciepło rozpuszczania (w J/kg), tj. ilość ciepła wydzielającego się podczas pochłaniania 1 kg składnika w roztworze o danym stężeniu, M - ilość pochłoniętego składnika, kg/s.

Dla procesu bez odprowadzania ciepła - całe wydzielające się ciepło zużywa się na ogrzanie cieczy

$$Q = Lc(t_1 - t_2) \quad (42)$$

Porównując prawe strony (41) i (42) otrzymujemy równanie bilansu cieplnego absorbera pracującego bez odprowadzania ciepła

$$\Phi(X_1 - X_2) = c(t_1 - t_2) \quad (43)$$

Dla części absorbera znajdującej się powyżej przekroju, w którym skład cieczy = X , a temperatura t :

$$(X - X_2) = c(t - t_2)$$

skąd temperatura cieczy w dowolnym przekroju absorbera przy składzie cieczy X będzie wynosić

$$t = t_2 + \frac{\Phi}{c}(X - X_2) \quad (44)$$

Przy wykreślaniu linii równowagi dla każdej wartości X należy obliczyć wielkość t na podstawie równania (44), a następnie znaleźć wielkość Y^* dla tych wartości X i t wg równania (38).

Przykład 12.

Wykreślić linię równowagi procesu pochłaniania amoniaku za pomocą wody w warunkach przykładu 5, jeżeli temperatura dopływającej wody $t_2 = 20^\circ\text{C}$, a współczynnik ψ w równaniu (37) dla roztworu amoniaku w wodzie wyraża się wzorem

$$\log \psi = 9,343 - \frac{1922}{T}$$

gdzie: ψ - w mm Hg, T - temperatura roztworu, K.

Ciepło różniczkowe rozpuszczania NH_3 w wodzie $= 2070 \cdot 10^9 \text{ J/kg}$.

Przykład 12.

Przyjmując ciepło właściwe cieczy (wody) $c = 4190 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ znajdujemy na podstawie wzoru (44) temperaturę cieczy:

$$t = 20 + \frac{2070 \cdot 10^3}{4190}(X - 0,002) = 19 + 495X$$

gdzie 0,002 oznacza zawartość NH_3 w wodzie doprowadzanej do absorpcji (X_2), przykład 5.

Zakładając kolejno wartości X znajdujemy temperaturę t i obliczamy odpowiadające wielkości ψ .

Przykład 12.

Następnie wg równania (37) znajdujemy wartości p^* i obliczamy Y^* z równania (38)

$$Y^* = \frac{17}{29} \left(\frac{p^*}{760 - p^*} \right) = \frac{0,588p^*}{760 - p^*}$$

gdzie 17 i 29 oznaczają masy cząsteczkowe NH_3 i powietrza. Wyniki obliczenia podano w tabeli poniżej.

X	0,002	0,005	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035
t	20	21,5	24	26,4	28,9	31,4	33,9	35,3
ψ	605	658	742	855	945	1060	1200	1280
p^*	1,2	3,3	7,4	12,8	18,9	26,6	36	45
Y^*	0,0009	0,0025	0,0057	0,0097	0,0147	0,0212	0,0284	0,037

Komentarz

Przykład 13.

Obliczyć minimalne zużycie właściwe absorbenta przy absorpcji amoniaku wodą w warunkach przykładu 5.
Rozwiązanie.

Na wykresie Y-X przykładu 5 wykreślamy punkt B o współrzędnych ($X_2 = 0,002$, $Y_2 = 0,0016$) i punkt A' na linii równowagi o rzędnej $Y_1 = 0,0309$. Odciętą punktu A' będzie $X_1 = 0,0318$.

Minimalne zużycie właściwe absorbenta wynosi:

$$l_{min} = \tan \alpha = \frac{Y_1 - Y_2}{X'_1 - X_2} = \frac{0,0309 - 0,0016}{0,0318 - 0,002} = 0,985$$

Przyjęte w przykładzie 5 zużycie właściwe absorbenta $l = 1,18$ jest większe niż l_{min} 1,2 raza.

Ekstrakcją - procesy rozdzielania ciekłych mieszanin i wydobywania składników i substancji stałych za pomocą ciekłego rozpuszczalnika (ekstrahenta), rozpuszczającego selektywnie tylko składniki wydobywane.

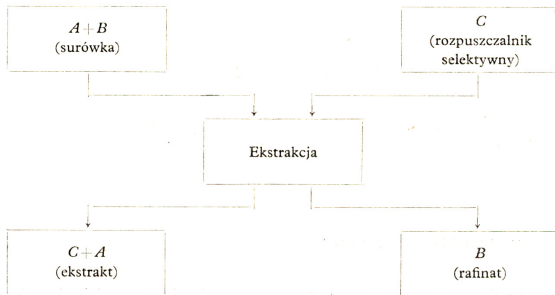
Pojęcia wstępne:

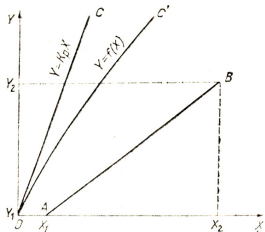
- ekstrakt - roztwór składników wyciągniętych z surówki w ekstrahencie
- rafinat - cieśla mieszanina pozbawiona ekstrahowanych składników i zawierająca zwykle pewną ilość ekstrahenta

Rozdzielanie ciekłej mieszaniny metodą ekstrakcji składa się z następujących procesów:

- mieszania surówki z ekstrahentem w celu wytworzenia między nimi ścisłego kontaktu,
- rozdzielania dwóch niemieszających się ciekłych faz (ekstraktu i rafinatu,
- regeneracji ekstrahenta, tzn. usuwania go z ekstraktu i rafinatu.

Schemat zasadniczy procesu ekstrakcji (bez regeneracji ekstrahenta)





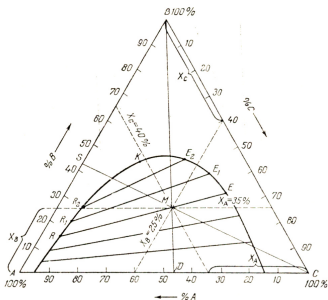
- substancja rozpuszczona dzieli się między fazy do momentu osiągnięcia równowagi
- stan równowagi charakteryzuje się prawem podziału równowagowego - K_p ,
 - stosunek stężeń równowagowych rozdzielanej substancji w ekstrakcie Y i rafinacie X w danej temperaturze.

$$Y = K_p X \quad (45)$$

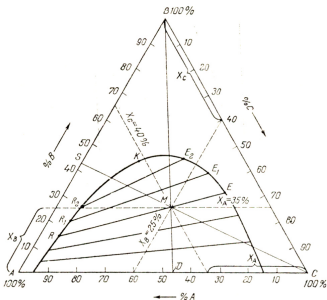
Wyrażenie (45) jest słuszne pod tym warunkiem, że:

- rozpuszczalnik i ekstrahent są wzajemnie całkowicie nie rozpuszczalne
- nie następuje asocjacja lub dysocjacja cząsteczek substancji rozdzielanej

Równowagę w układach potrójnych wyraża się poglądowo przy pomocy wykresu trójkątnego.



- składniki układu A, B i C - punkty leżące na wierzchołkach trójkąta,
- długość każdego boku trójkąta przyjęto przy tym za 100 %,
- skład mieszaniny określa się punktem leżącym wewnątrz trójkąta (np. M)
- punkty leżące na bokach wyrażają składy mieszanin dwuskładnikowych
- skład mieszaniny potrójnej określa się długością odcinków poprowadzonych równolegle do boków trójkąta do przecięcia z nimi.
- punkt M charakteryzuje mieszaninę potrójną, składającą się z:
 - 35 % składnika A,
 - 25 % składnika B,
 - 40 % składnika C.



Niech:

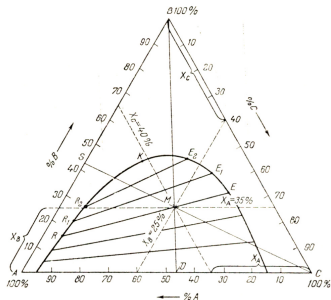
- wierzchołek A - odpowiada rozpuszczalnikowi
- wierzchołek B - substancji rozdzielanej,
- wierzchołek C - ekstrahentowi.
- Punkt S na boku AB skład surówki ekstrakcyjnej (dwuskładnikowej)

W procesie ekstrakcji surówka początkowo miesza się z ekstrahentem. Proces mieszania - prosta CS, położenie M, odpowiadającego składowi mieszaniny, znajduje się z proporcji:

$$\frac{G_A + G_B}{G_C} = \frac{\overline{CM}}{\overline{MS}}$$

Otrzymana mieszanina rozwarstwia się na dwie fazy:

- ekstrakt E - roztwór wzbogacony w rozdzielany składnik B
- rafinat R - roztwór zubożony w składnik B
 - składy ekstraktu i rafinatu znajdują się wzajemnie w równowadze
- konoda - linia łącząca punkty składów równowagowych ekstraktu i rafinatu



Bilans materiałowy procesu ekstrakcji odpowiada równaniu (14) ogólnemu dla procesów wymiany masy

$$G(Y_1 - Y_2) = L(X_1 - X_2)$$

- G - ilość składnika reagującego, kg/kg,
- L - ilość rozpuszczalnika wyjściowego, kg/kg,
- Y_1 i Y_2 - zawartość składnika w ekstrakcie i w ekstrahencie, kg/kg ekstrahenta,
- X_1 i X_2 - zawartość składnika w surówce ekstrakcyjnej i w rafinacie, kg/kg rozpuszczalnika

Zużycie ekstrahenta wynosi:

$$G = L \frac{X_1 - X_2}{Y_1 - Y_2}$$

Z równania bilansu materiałowego oblicza się zużycie właściwe ekstrahenta $l = L/G$.

- zależność między składami ekstraktu i rafinatu wyraża linia operacyjna - równanie (16)
- wykreślanie linii operacyjnej analogiczne do procesów absorpcji
- aby wykreślić linię operacyjną procesu ekstrakcji należy znać skład roztworu wyjściowego i ekstraktu lub rafinatu przy wylocie z aparatu.

Procesy ekstrakcji prowadzi się najczęściej bez doprowadzania lub odprowadzania ciepła w temperaturze pokojowej.

Adsorpcja - proces pochłaniania gazów, par lub cieczy przez powierzchnię porowatych ciał stałych

Procesy adsorpcji są procesami selektywnymi odwracalnymi, co znaczy, że:

- każdy adsorbent odznacza się zdolnością pochłaniania tylko określonej substancji i nie pochłania
- substancja pochłonięta może być zawsze wydzielona z adsorbenta przez desorpcję

Adsorbenty odznaczają się znaczną porowatością, wskutek czego ich powierzchnia jest bardzo duża.

Najbardziej rozpowszechnione adsorbenty:

- węgiel aktywny, 1 g- od 200 do 1000 m²
- żel kwasu krzemowego (silikażel), 1 g - 500 m² i więcej

Procesy adsorpcji przebiegają w warstwie:

- nieruchomej lub ruchomej adsorbenta ziarnistego
- fluidalnej
 - przebiega znacznie intensywniej niż w warstwie nieruchomej
 - może przyczyniać się do budowy bardziej zwartej aparatury.

Siły przyciągania międzycząsteczkowego - cząsteczki gazu lub pary koncentrują się na powierzchni adsorbenta

Równowaga adsorpcyjna: między stężeniem substancji adsorbowanej X (w kg/kg adsorbenta) i jego stężeniem Y w fazie stykającej się z adsorbentem

$$X = AY^{1/n} \quad (46)$$

- Y - stężenie równowagowe, kg/kg części obojętnej mieszaniny parowo-gazowej lub roztworu,
- A i n - współczynniki wyznaczone doświadczalnie,

Stężenie substancji adsorbowanej w mieszaninie w stałej temperaturze jest proporcjonalne do jej ciśnienia.

Równanie (46) może być dlatego przedstawione w postaci

$$X = A_1 P^{1/n} \quad (47)$$

- A_1 - współczynnik proporcjonalności,
- P - ciśnienie równowagowe substancji pochłanianej w mieszaninie parowo-gazowej.

Czynnikami wpływające na przebieg adsorpcji:

- własności adsorbenta, temperatura, ciśnienie, własności substancji pochłanianych i skład fazy

Po pewnym okresie pracy adsorbent przestaje pochłaniać całkowicie składnik adsorbowany i następuje „przebiecie” składnika przez warstwę adsorbenta. Adsorbenty charakteryzuje aktywność:

- statyczna
 - ilość substancji pochłoniętej przez jednostkę masy adsorbenta w okresie czasu od rozpoczęcia adsorpcji do początku zjawiska „przebiecia”
- dynamiczna
 - ilość substancji pochłoniętej przez tę samą ilość adsorbenta w okresie czasu od rozpoczęcia adsorpcji do ustalenia się równowagi
- dynamiczna zawsze mniejsza niż statyczna
 - zużycie adsorbenta określa się jego aktywnością dynamiczną

- gaz (w ilości G w jednostce czasu) przepływając w czasie $d\tau$ warstwę adsorbenta o wysokości dH , zmienia swoje położenie o wielkość dY
 - oddaje ilość substancji $G \cdot dY \cdot d\tau$
- w tym samym czasie stężenie substancji pochłanianej w elemencie warstwy powiększa się o dX
 - ilość substancji pochłoniętej przez warstwę o wysokości dH wynosi $S \cdot dH \rho \cdot dX$

Równanie bilansu materiałowego będzie więc miało postać

$$-GdYd\tau = SdH\rho dX$$

czyli

$$dY = -\frac{S\rho}{G} \cdot \frac{dG}{d\tau} dX \quad (48)$$

Rektyfikacja (a destylacja)

Do rozdzielania mieszaniny cieczy stosuje się zwykle destylację.

Pojęcia podstawowe:

- destylacja - wykorzystuje różnice w temperaturze wrzenia poszczególnych składników
- składnik bardziej lotny - niskowrzący - przechodzi do oparów
 - po skropleniu destylat
- składnik o wyższej temperaturze wrzenia składnik mniej lotny - wysokowrzący - ciecz
 - ciecz nieodparowana - ciecz wyczerpana (pozostałość podestylacyjna)

W wyniku destylacji składnik:

- bardziej lotny przechodzi do destylatu
- mniej lotny pozostaje w cieczy wyczerpanej

Charakterystyka procesu dla aparatu w którym:

- z dołu do góry przepływają pary
- z góry (w przeciwnym kierunku do par) doprowadza się ciecz
 - prawie czysty składnik bardziej lotny
- przy kontakcie faz:
 - częściowe skroplenie par - wykrapla się składnik mniej lotny
 - częściowe odparowanie cieczy - odparowuje składnik bardziej lotny
- efekt:
 - płynąca ciecz wzbogaca się w składnik mniej lotny
 - wznoszące się pary wzbogacają się w składnik bardziej lotny
- wypływająca z aparatu para zawiera prawie czysty składnik bardziej lotny
 - wpływają do skraplacza (deflegmatora), gdzie ulegają skropleniu.
 - kondensat zwracany do zraszania - flegma, część odprowadzana - destylat

Najważniejsze właściwości, zależność

- ❶ ciśnienia pary,
- ❷ temperatury wrzenia,
- ❸ składu pary

od składu cieczy.

Własności takich mieszanin - metoda graficzna, wykresy:

- zależności ciśnienia pary od składu cieczy - wykres $p - x$
- zależności temperatury wrzenia i skraplania od składu cieczy i pary - wykres $t - x - y$
- równowagi wyrażającym zależność między składami pary i cieczy - wykres $y - x$

Rektyfikacja - własności podstawowe mieszanin cieczy i ich par

W zależności od wzajemnej rozpuszczalności składników rozróżnia się następujące typy mieszanin podwójnych:

- mieszaniny cieczy wzajemnie rozpuszczalnych
 - mieszaniny doskonałe
 - siły przyciągania międzycząsteczkowego składników = siły działające między cząsteczkami każdego ze składników
 - mieszaniny z dodatnimi odchyleniami od pr. Raulta
 - siły przyciągania między cząsteczkami składnika bardziej lotnego i składnika mniej lotnego są mniejsze niż między cząsteczkami każdego ze składników
 - mieszaniny z ujemnymi odchyleniami od pr. Raulta
 - siły przyciągania między cząsteczkami składnika bardziej lotnego i mniej lotnego są większe niż między cząsteczkami każdego ze składników
- mieszaniny cieczy nierozpuszczalnych w sobie
- mieszaniny cieczy częściowo wzajemnie rozpuszczalnych.

Prawo Raulta - ciśnienie (prężność) cząstkowe pary każdego składnika mieszanin doskonałych zależy od temperatury i zawartości danego składnika i jest proporcjonalne do ułamka molowego danego składnika w mieszaninie.

- x skład cieczy - ułamek molowy składnika bardziej lotnego w ciekłej mieszaninie,
 - ułamek molowy składnika mniej lotnego: $(1 - x)$
- $p_{b.lot}$ i $p_{m.lot}$ - ciśnienia cząstkowe par składnika bardziej i mniej lotnego nad mieszaniną
- $P_{b.lot}$ i $P_{m.lot}$ - ciśnienia par czystego składnika bardziej i mniej lotnego w danej temperaturze.

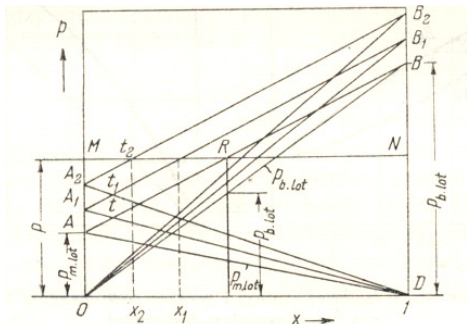
$$p_{b.lot} = xP_{b.lot} \quad (49)$$

$$p_{m.lot} = (1 - x)P_{m.lot} \quad (50)$$

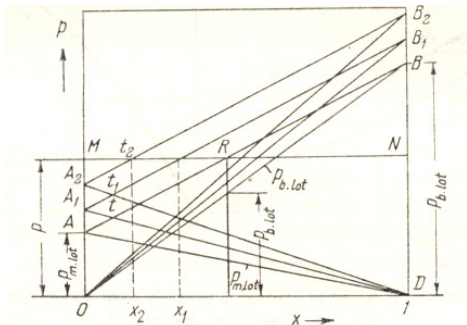
Ciśnienie całkowite pary nad cieczą jest równe sumie ciśnień cząstkowych składników

$$P = p_{b.lot} + p_{m.lot} = xP_{b.lot} + (1 - x)P_{m.lot} \quad (51)$$

Rektyfikacja - mieszaniny doskonałe

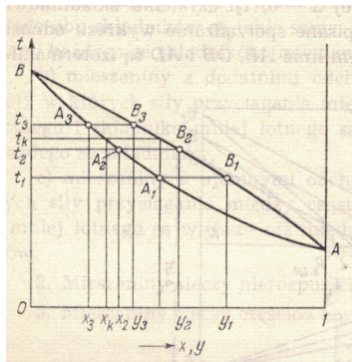


- na osi odciętych odłożono skład cieczy x
- na osi rzędnych - ciśnienie pary p
- równania (49) - (51) wyraża się liniami prostymi:
 - ciśnienie cząstkowe $p_{b.lot}$ - linią OB
 - ciśnienie cząstkowe $p_{m.lot}$ - linią AD
 - ciśnienie całkowite - linią AB
- odcinek DB ($x = 1$), jest równy $P_{b.lot}$
- odcinek OA ($x = 0$), jest równy $P_{m.lot}$



Dla określenia temperatury wrzenia mieszanin o różnym składzie należy:

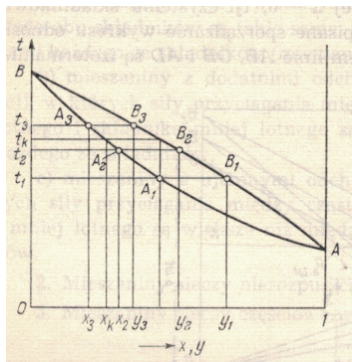
- wykreślić szereg izoterm ciśnienia całkowitego AB, A_1B_1 , A_2B_2 dla temperatur: t , t_1 i t_2
- poprowadzić linię poziomą MN o rzędnej $= P$ (zew)
- w R ciśnienie całkowite pary (x) = ciśnieniu zewnętrznemu
 - mieszanina zacznie wrzeć w temperaturze t odpowiadającej izotermie AB (analogicznie dla t_1 , t_2 z x_1 , x_2)



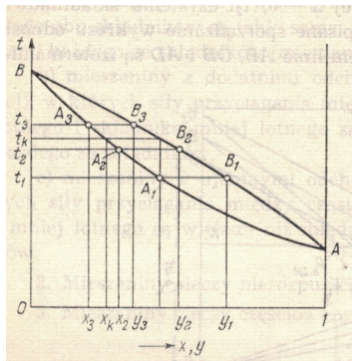
na wykresie t - x - y :

- na osi rzędnych - temperatury wrzenia t_1, t_2, t_3
 - dla mieszanin o składzie x_1, x_2, x_3
 - łącząc punkty A_1, A_2, A_3 otrzymamy krzywą $AA_1A_2A_3B$ nazywaną linią wrzenia
- na osi odciętych składy cieczy i pary: x i y ;
 - odkładając na osi odciętych składy par y_1, y_2, y_3
 - odpowiadające temperaturom t_1, t_2, t_3
 - łącząc punkty punktów B_1, B_2, B_3
 - otrzymujemy linię $AB_1B_2B_3B$ nazywaną linią kondensacji

Interpretacja:

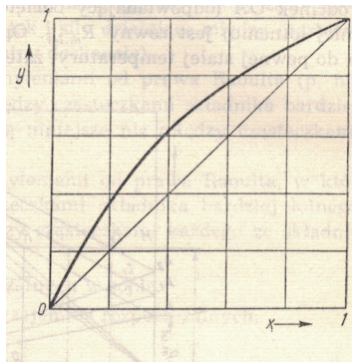


- rzędne linii wrzenia odpowiadają temperaturom wrzenia mieszanin (skład - odcięta tej linii)
- rzędne linii kondensacji wyrażają temperatury skraplania par (skład - odcięta tej linii)
- aby znaleźć skład pary:
 - odkładamy na osi odciętych skład mieszaniny
 - z tego punktu prowadzimy pionową do przecięcia z linią wrzenia;
 - z punktu przecięcia prowadzimy poziomą do przecięcia z linią kondensacji
 - odcięta ostatniego punktu przecięcia wyraża skład pary



Interpretacja:

- odcięte linii kondensacji są większe niż linii wrzenia ($x = const$)
 - zawartość skł. b. lot. w parach jest większa niż w cieczy
- mieszanina o składzie x_1 zaczyna wrzeć w t_1 ; skład pary y_1
- mieszanina zuboża się w skł. b. lot - rośnie t_w
- wrzenie kończy się w t_k - rzędna linii kondensacji dla x_1
- skład cieczy - x_k
- obszar między linią wrzenia i kondensacji - dwufazowy



Wykres równowagi $y - x$

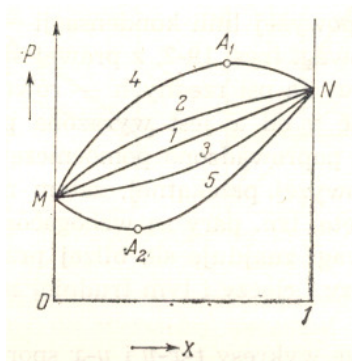
- na osi odciętych - x
- na osi rzędnych - równowagowe y
- zależność y od x - linia równowagi
- „przekątna” - linia pomocnicza
- im $\uparrow$ linia równowagi $\Rightarrow$ para bogatsza w skł. b. lot
- im bliżej są linie $\Rightarrow$ mix. trudniejsza do rozdzielienia

Mieszaniny rzeczywiste:

- odbiegają od mieszanin doskonałych
- substancji podobnych mało odbiegają od mieszanin doskonałych (np. benzen + toluen)
- nie stosują się do prawa Raoult'a
 - dodatnie odchylenia (częściej)
 - ujemne odchylenia

Rektyfikacja - mieszaniny odbiegające od mieszanin doskonałych

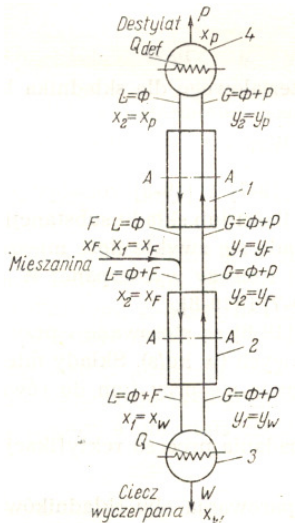
Wykres $p - x$, odchylenie



- dodatnie - ciśnienie cząstkowe pary składników jest wyższe niż z prawa Raoult'a - krzywa 2
- ujemne - ciśnienie cząstkowe pary składników jest niższe niż z prawa Raoult'a - krzywa 3
- niewielkie - izotermy ciśnień cząstkowych i ciśnienia całkowitego przedstawia się nie prostymi, a krzywymi

Charakter wykresów: $t - x - y$ i $y - x$ pozostaje taki sam, jak i dla mieszanin doskonałych.

Bilans materiałowy procesu rektyfikacji



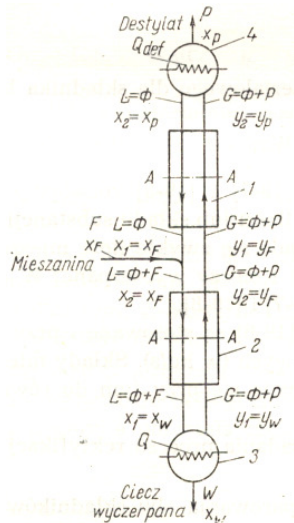
Podczas rektyfikacji mieszanina wyjściowa dzieli się na dwie części:

- wzbogaconą w składnik bardziej lotny (destylat)
- zubożoną o ten składnik (ciecz wyczerpana)

Rektyfikację ciągłą prowadzi się w kolumnach rektyfikacyjnych:

- surówkę wprowadza się na górę dolnej części (kolumna odpędowa 2)
 - ciekła surówka styka się w przeciwnie z parą
- część górna - kolumna wzmacniająca 1
 - para dopływająca z dolnego stopnia styka się w przeciwnie z cieczą,
- parę tworzy się w kotle 3
- ciecz do zraszania aparatu (flegmę) otrzymuje się w deflegmatorze 4

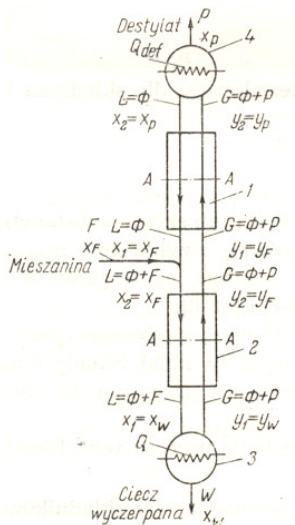
Bilans materiałowy procesu rektyfikacji



Podczas rektyfikacji mieszanina wyjściowa dzieli się na dwie części:

- ciepło do odparowania mieszaniny jest jej przekazywane w kotle
- w deflegmatorze następuje odprowadzenie ciepła
- destylat odprowadza się z deflegmatora w stanie ciekłym lub jako parę
- pozostałość podestylacyjną usuwa się z kotła w postaci cieczy.

Bilans materiałowy procesu rektyfikacji



Oznaczenia:

- F - ilość mieszaniny kierowanej do rektyfikacji (w kmol/s),
- P - ilość otrzymanego destylatu (w kmol/s),
- W - ilość cieczy wyczerpanej (w kmol/s)
- x_F , x_P i x_W - składy mieszaniny, destylatu i cieczy wyczerpanej
 - w ułamkach molowych składnika bardziej lotnego

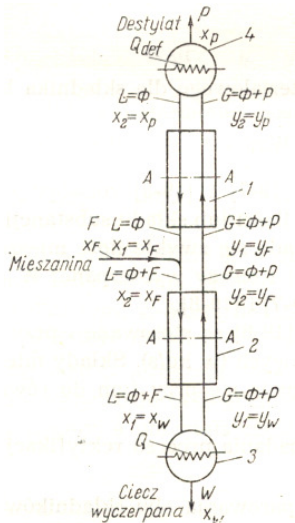
Równanie bilansu materiałowego dla całej ilości mieszaniny:

$$F = P + W \quad (52)$$

Równanie bilansu materiałowego dla składnika bardziej lotnego

$$F x_F = P x_P + W x_W \quad (53)$$

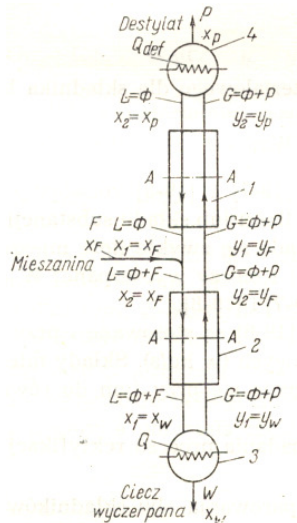
Bilans materiałowy procesu rektyfikacji



Założenia:

- ciepła molowe obu składników są jednakowe
 - każdy kmol skroplonej pary odparowuje kmol cieczy
 - w praktyce wielkości molowe nie masowe
- cieśla surówka wprowadzana do kolumny w temp. wrzenia
 - ciepło nie jest zużywane na ogrzanie surówki
- przy skraplaniu pary w deflegmatorze nie następuje zmiana składu
 - skład pary = skład destylatu
- przy odparowaniu cieczy w kotle nie następuje zmiana jej składu
 - skład powstającej pary = skład cieczy wyczerpanej

Bilans materiałowy procesu rektyfikacji



Dla dowolnego przekroju $A - A$, bilans wzg. skł. b. lotnego:

Powyżej przekroju $A - A$

$$Gy + Lx_2 = Gy_2 + Lx \quad \text{skąd:} \quad y = y_2 - \frac{L}{G}(x_2 - x) \quad (54)$$

Poniżej przekroju $A - A$

$$Gy_1 + Lx = Gy + Lx_1 \quad \text{skąd:} \quad y = y_1 + \frac{L}{G}(x - x_1) \quad (55)$$

Równania (54) i (55) są równaniami linii operacyjnej procesu rektyfikacji.

Ilość wznoszącej się pary G jest stała w całej kolumnie.

- tworzy się w kotle i wpływa do deflegmatora
- część zawraca do kolumny w postaci flegmy
- część P zostaje odprowadzona jako destylat

$$G = \Phi + P$$

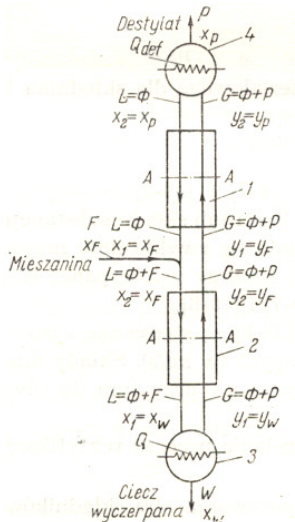
Stosunek ilości flegmy do ilości destylatu - stopień deflegmacji.

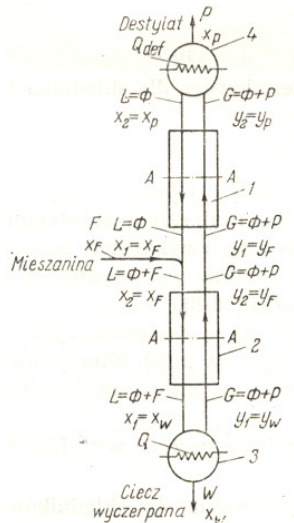
$$R = \frac{\Phi}{P} \quad (56)$$

Ilość flegmy $\Phi = PR$ i ilość wznoszącej się pary wynosi

$$G = RP + P = P(R + 1) \quad (57)$$

na każdy kmol destylatu - odparowane $(R + 1)$ kmol cieczy wyczerpanej.





W kolumnie wzmacniającej ilość spływającej cieczy jest równa ilości flegmy

$$L = \Phi = PR$$

skład pary (wylot) z kolumny jest równy składowi flegmy do zraszania

$$y_2 = x_2 = x_P$$

Po podstawieniu wielkości L , G , y_2 i x_2 do równania (54), otrzymujemy:

$$y = y_P - \frac{R}{R+1}(x_P - x)$$

lub

$$y = \frac{R}{R+1}x + \frac{x_P}{R+1} \quad (58)$$

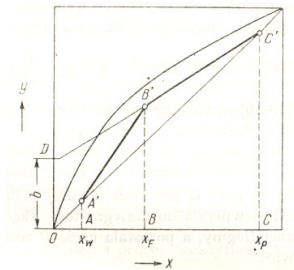
Oznaczenia:

- A'B' - linia operacyjna kolumny odpędowej
- B'C' - linia operacyjna kolumny wzmacniającej

Podstawiając do równania (58) $x = x_P$, otrzymujemy $y = x_P$:

- linia operacyjna kolumny wzmacniającej przechodzi przez leżący na przekątnej punkt C' o odciętej x_P
- z równania (58) kąt nachylenia linii operacyjnej: $\tan \alpha = R/(R + 1)$
- odcinek odcinany na osi rzędnych wynosi:

$$b = \frac{x_P}{R + 1} \quad (59)$$



W kolumnie odpędowej ilość spływającej cieczy L jest większa niż ilość flegmy o ilość surówki F .

Oznaczając $F/P = f$ znajdujemy dla kolumny odpędowej

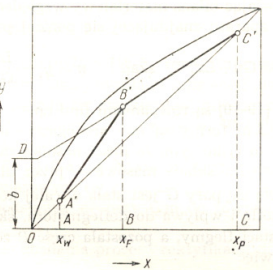
$$L = \Phi + F = P(R + f)$$

Składy pary doprowadzanej do kolumny i wypływającej z niej cieczy są równe składowi cieczy wyczerpanej

$$y_1 = x_1 = x_W$$

Po podstawieniu wielkości L , G , y_1 i x_1 do równania (55), otrzymujemy

$$y = \frac{R + f}{R + 1}x - \frac{f - 1}{R + 1}x_W \quad (60)$$

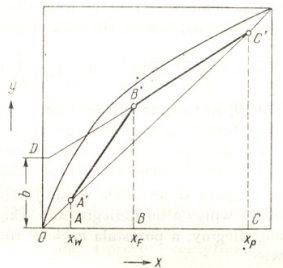


Podstawiając do równania (60) $x = x_W$ otrzymujemy $y = y_W$

- linia operacyjna kolumny odpędowej - punkt A' o odciętej x_W .

Odcięta punktu B' przecięcia linii operacyjnych obu kolumn:

- rzędna z równań (58) i (60) będzie jednakowa;



$$\frac{R}{R+1}x + \frac{x_P}{R+1} = \frac{R+f}{R+1}x - \frac{f-1}{R+1}x_W$$

Upraszczając:

$$x_P = fx - (f - 1)x_W$$

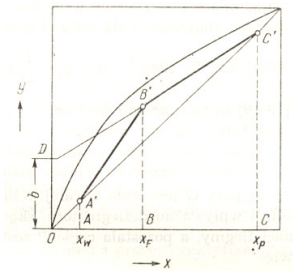
Po podstawieniu $f = F/P$:

$$x = \frac{Px_P + (F - P)x_W}{F} = \frac{Px_P + Wx_W}{F} = \frac{Fx_F}{F} = x_F$$

odcięta punktu B' jest równa składowi surówki x_F .

Na podstawie znalezionych zależności można wykreślić na wykresie y - x :

- na osi odciętych odkładamy punkty A, B i C odpowiadające składom:
 - cieczy wyczerpanej x_W , mieszaniny x_F , destylatu x_P
- prowadzimy przez te punkty linie pionowe: AA', BE' i CC'
- w zależności R (stopnia deflegmacji) odkładamy na osi rzędnych odcinek OD - (59)
- punkt D i C' łączymy prostą DC'
- punkt B' z linią pionową BB' z A'
- przecięcia AA' z przekątną
- odcinek B'C' będzie linią operacyjną kolumny wzmacniającej,
- odcinek A'B' — linią operacyjną kolumny odpędowej.



Do rektyfikacji kieruje się mieszaninę metanolu i wody w ilości $F = 5000 \text{ kg/h}$ zawierającą metanolu $a_F = 40 \text{ \% mas.}$ Zawartość metanolu w destylacie $a_P = 98,5\% \text{ mas.}$, w cieczy wyczerpanej $a_W = 1,5 \text{ \% mas.}$

Obliczyć ilość destylatu i cieczy wyczerpanej.

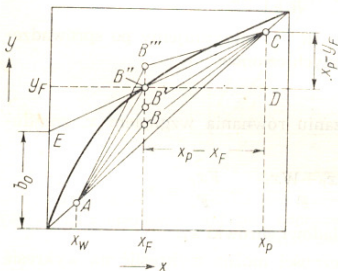
Rozwiązanie: Na podstawie równań bilansu materiałowego (52) i (53) zestawionych dla ilości masowych, mamy:

$$5000 = P + W \qquad 5000 \cdot 0,4 = P \cdot 0,985 + W \cdot 0,015$$

Przez łączne rozwiązanie tych równań znajdujemy

$$P = 1985 \text{ kg/h} = 0,552 \text{ kg/s}, \quad W = 3015 \text{ kg/h} = 0,838 \text{ kg/s}.$$

Minimalny i roboczy stopień deflegmacji



Przy zmianie stopnia deflegmacji zmienia się położenie linii operacyjnych

- dla $R=\infty$ nie odbieramy destylatu
 - $b = 0$, linia operacyjna = przekątna
- jeżeli maleje stopień deflegmacji to linia operacyjna kolumny:
 - wzmacniającej obraca się wokół punktu C
 - odpędowej obraca się dokoła punktu A
 - linia operacyjna kolumny zajmie kolejno położenia ABC, AB'C, AB''C

Minimalny i roboczy stopień deflegmacji

Położenie linii operacyjnej $AB''C$ odpowiada R_{min}

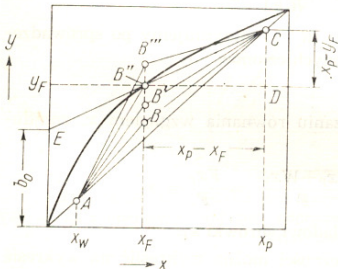
Analizując trójkąt $B''CD$, długość odcinka:

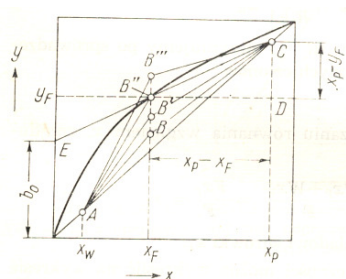
- CD jest równa $(x_P - y_F)$
- $B''D$ równa $(x_P - x_F)$
- tangens kąta nachylenia:

$$\tan \alpha = \frac{x_P - y_F}{x_P - x_F}$$

Jednocześnie:

$$\tan \alpha = \frac{R_{min}}{R_{min} + 1}$$





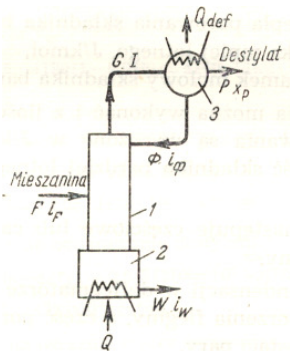
Graficzne określanie R_{min}

- prosta CE z punktu B”do punktu C
- odczytujemy b_0 z rysunku
- R_{min} wg wzoru (59):

$$R_{min} = \frac{x_P}{b_0} - 1 \quad (62)$$

Wartość roboczego stopnia deflegmacji: od $R = 1,2R_{min}$ do $R = 2,5R_{min}$.

Stosunek roboczego stopnia deflegmacji do minimalnego nazywa się współczynnikiem nadmiaru flegmy.

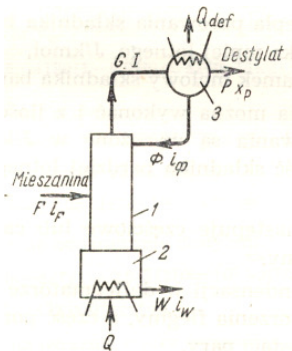


- Przychód ciepła:

- doprowadzone do kotła - Q
- z surówką - $F i_F$
- z flegmą - Φi_Φ

- Rozchód ciepła:

- z parą wypływającą z aparatu - $G I$
- z cieczą wyczerpaną - $W i_W$
- straty do otoczenia - Q_{str}



$$Q + F i_F + \Phi i_\Phi = G I + W i_W + Q_{str} \quad (63)$$

- W - ilości cieczy wyczerpanej i flegmy, kmol/s,
- G - ilość par uchodzących z aparatu, kmol/s,
- I - entalpia par, J/kmol,
- i_F, i_W, i_Φ - entalpia surówki, cieczy wyczerpanej i flegmy, J/kmol.

Podstawiając do (63) wartości G i F z (57) i (52) i rozwiązując je względem Q , otrzymujemy:

$$Q = PR(I - i_{\Phi}) + P(I - i_F) + W(i_W - i_F) + Q_{str} \quad (64)$$

Gdzie, człon:

- $PR(I - i_{\Phi})$ stanowi zużycie ciepła na odparowanie flegmy
- $P(I - i_F)$ - zużycie ciepła na odparowanie destylatu
- $W(i_W - i_F)$ - zużycie ciepła na ogrzanie cieczy wyczerpanej

Entalpię cieczy i_Φ , i_W i i_F można wyrazić w postaci:

$$i_\Phi = c_\Phi t_\Phi \quad i_W = C_W t_W \quad i_F = c_F t_F$$

Do kolumny wpływa flegma w temperaturze jej wrzenia, entalpia pary wynosi:

$$I = i_\Phi + r_\Phi$$

r_Φ oznacza ciepło parowania flegmy, J/kmol.

Różnica $I - i_\Phi = r_\Phi$ i człon $PR(I - i_\Phi)$ w równaniu (64) mogą być zastąpione przez PRr_Φ .

Reguła mieszania (w tablicach c i r tylko dla substancji czystych):

$$c = c_{b.lot}x + c_{m.lot}(1 - x)$$

$$r = r_{b.lot}x + r_{m.lot}(1 - x)$$

$c_{b.lot}$ i $c_{m.lot}$ - molowe ciepła właściwe składników bardziej i mniej lotnego, J/(kmol · K),

$r_{b.lot}$ i $r_{m.lot}$ - ciepła parowania składnika bardziej mniej lotnego, J/kmol,

x - ułamek molowy składnika bardziej lotnego.

W deflegmatorze następuje częściowe lub całkowite skroplenie par dopływających z kolumny.

- obciążenie cieplne przy kondensacji częściowej:

$$Q_{def} = \Phi(I - i_{\Phi}) = PRr_{\Phi} \quad (65)$$

- skrapla się część par niezbędna do wytworzenia flegmy, pozostałość odpływa z deflegmatora w postaci pary
- obciążenie cieplne przy kondensacji całkowitej:

$$Q_{def} = (\Phi + P)(I - i_{\Phi}) = P(R + 1)r_{\Phi} \quad (66)$$

- skrapla się całość dopływających do niego par
- część skroplin zawraca się do kolumny w postaci flegmy,
- część odprowadza się jako destylat