

POLITECHNIKA ŁÓDZKA

ZESZYTY NAUKOWE Nr 867

ROZPRAWY NAUKOWE, Z. 287

ANDRZEJ CHACUK

**MODELOWANIE MATEMATYCZNE
WIELOSKŁADNIKOWEGO RUCHU MASY
I JEDNOCZESNEGO RUCHU MASY I CIEPŁA
W PODSTAWOWYCH TYPACH ABSORBERÓW**

ŁÓDŹ 2001



ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

НАУЧНЫЕ ЗАПИСКИ

ЛОДЗИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

SCIENTIFIC BULLETIN OF ŁÓDŹ TECHNICAL UNIVERSITY

**BULLETIN SCIENTIFIQUE DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE
DE ŁÓDŹ**

WISSENSCHAFTLICHE HEFTE

DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE IN ŁÓDŹ



3808/R

Redaktor Działu: prof. dr hab. Michał Tadeusiewicz

Opiniodawca: prof. dr hab. Roman Zarzycki

Adres Redakcji – Адрес Редакции - Editor's Office

Adresse de Redaction – Schriftleitungsadresse:

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŁÓDZKIEJ

93-005 Łódź, ul. Wólczajska 223

ISSN 0137-4834

Nakład 140 egz. Ark. wyd. 5,75. Ark. druk. 7,0. Papier offset. 80 g 70x100

Druk ukończono w lutym 2001 r.

Zamówienie 30/2001

Wykonano w A.C.G.M. LODART SA., 93-005 Łódź, ul. Wólczajska 223



SPIS TREŚCI

(praca habilitacyjna)

STRESZCZENIE	5
WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ	6
1. WPROWADZENIE.....	9
2. KINETYKA RUCHU MASY I JEDNOCZESNEGO RUCHU MASY I CIEPŁA	13
2.1. Przykład obliczeniowy (A) – chlorowanie p-krezolu	23
3. RÓWNANIA BILANSOWE WYMIENNIKA MASY	26
4. KOLUMNY PÓŁKOWE	31
4.1. Równania bilansowe	33
4.2. Przykład obliczeniowy (B) – absorpcja amoniaku z powietrza w wodzie	41
4.2.1 Kinetyka przenikania masy i ciepła.....	42
4.2.2 Równania bilansowe.....	43
4.2.3 Równowaga chemiczna	46
4.2.4 Hydrodynamika półki.....	48
4.2.5 Wyniki obliczeń.....	49
5. KOLUMNY WYPEŁNIONE.....	59
5.1. Równania bilansowe	62
5.2. Przykład obliczeniowy (C) – absorpcja amoniaku z powietrza w wodzie	67
5.2.1. Kinetyka przenikania masy i ciepła.....	68
5.2.2. Równania bilansowe.....	68
5.2.3. Równowaga termodynamiczna	70
5.2.4. Hydrodynamika kolumny	70
5.2.5. Wyniki obliczeń.....	71

6. KOLUMNY BARBOTAŻOWE	77
6.1. Równania bilansowe	80
6.2. Przykład obliczeniowy (D) – niskociśnieniowa synteza metanolu.....	85
6.2.1. Kinetyka reakcji.....	85
6.2.2. Kinetyka przenikania masy	87
6.2.3. Równania bilansowe kolumny	89
6.2.4. Równowaga termodynamiczna	92
6.2.5. Hydrodynamika kolumny	92
6.2.6. Wyniki obliczeń.....	94
7. PODSUMOWANIE.....	97
8. LITERATURA CYTOWANA	99
STRESZCZENIE W JĘZYKU ANGIELSKIM.....	110
CHARAKTERYSTYKA ZAWODOWA AUTORA	112

STRESZCZENIE

W pracy sformułowano jednolity model matematyczny pozwalający w sposób ilościowy opisać przebieg procesu wieloskładnikowego ruchu masy i jednoczesnego ruchu masy i ciepła w podstawowych typach absorberów (kolumnach półkowych, wypełnionych i barbotażowych). Model matematyczny tworzą równania kinetyki przenikania masy i ciepła oraz równania bilansu materiałowego i cieplnego strumieni fazy gazowej i ciekłej przepływających przez absorber. Do opisu kinetyki przenikania masy i ciepła wykorzystano teorię filmu. Zgodnie z tą teorią równania przenikania obejmują: równania określające strumienie wnikażącej masy i ciepła w fazie gazowej i ciekłej, warunki ciągłości strumieni masy i ciepła na powierzchni międzyfazowej, równania równowagi fazowej oraz warunki jednoznaczności definiujące konkretny przypadek ruchu masy. Strumienie wnikażącej masy w każdej z faz obliczano na podstawie rozwiązania równań dyfuzji Maxwella-Stefana lub Ficka, a strumienie ciepła – uwzględniając poprawki Ackermanna. Opis wnikanía w fazie ciekłej obejmuje możliwość nakładania się na wieloskładnikowy ruch masy i ciepła złożonej reakcji chemicznej zachodzącej zarówno w filmie jak i rdzeniu tej fazy.

Równania bilansu materiałowego i cieplnego odnoszą się do najczęściej stosowanych modeli przepływu każdej z faz przez wymiennik masy: modelu idealnego wymieszania, modelu przepływu tłokowego oraz modelu przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją osiową. Obejmują zarówno warunki nieustalone jak i ustalone.

Zaproponowany model matematyczny wykorzystano do przeprowadzenia symulacji numerycznej adiabatycznej absorpcji amoniaku z powietrza w wodzie w kolumnie półkowej o półkach sitowych z przelewami i kolumnie wypełnionej oraz symulacji niskociśnieniowej syntezy metanolu w półprzepływowej zawieszinowej kolumnie barbotażowej. Dla kolumny półkowej uzyskane rezultaty porównano z wynikami otrzymanymi z istniejących modeli literaturowych (półki teoretycznej i modelu Taylora), a dla kolumny wypełnionej z danymi doświadczalnymi.

Na podstawie uzyskanych wyników numerycznych oceniono znaczenie efektów wieloskładnikowego ruchu masy i efektów jednoczesnego ruchu masy i ciepła w procesach absorpcji o dużym efekcie cieplnym.

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

a	–	aktywność,
a	–	właściwa powierzchnia wypełnienia, m^2/m^3
a_m	–	czynna powierzchnia wymiany masy i ciepła, m^2/m^3
A_ϕ	–	parametr Debye'a-Huckla
C	–	całkowite stężenie molowe, kmol/m^3
C_p	–	ciepło molowe, $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
d_k	–	średnica półki (kolumny), m
d_p	–	średnica pęcherzyka, m
D	–	kinematyczny współczynnik dyfuzji, m^2/s
$\bar{D}$	–	uogólniony kinematyczny współczynnik dyfuzji, m^2/s
$\hat{D}_D$	–	współczynnik dyspersji, m/s
E_0	–	lokalna sprawność Murphree'go,
g_z	–	przyspieszenie siły ciężkości, m/s^2
G	–	molowe natężenie przepływu gazu, kmol/s
h_C	–	wysokość mieszaniny gazowo-ciekłej na półce, m
H	–	entalpia molowa, kJ/kmol
He	–	stała Henry'ego, $\text{kg} \cdot \text{Pa}/\text{mol}$
k	–	współczynnik wnikania masy, m/s
l	–	współrzędna, m
l_C	–	odległość między przelewami, m
l_W	–	długość przelewu, m
L	–	molowe natężenie przepływu cieczy, kmol/s
m	–	molalność, mol/kg
n	–	liczba składników
N	–	gęstość strumienia masy, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
N_t	–	gęstość całkowitego strumienia masy, $\text{kmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$
p	–	liczba półek
P	–	ciśnienie całkowite, Pa
r	–	liczba reakcji chemicznych
r	–	molowe ciepło parowania, kJ/kmol
R	–	stała gazowa, $\text{kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$
R	–	szybkość reakcji chemicznej, $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$
s	–	współrzędna bezwymiarowa
t	–	czas, s
T	–	temperatura, K
u	–	liniowa prędkość przepływu, m/s

- W – prędkość molowa, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
- x – współrzędna, m
- x – ułamek molowy w fazie ciekłej
- y – ułamek molowy w fazie gazowej
- z – współrzędna, m
- z – ogólne oznaczenie ułamka molowego
- Z – wysokość kolumny, m

Litery greckie

- α – współczynnik wnikania ciepła, $\text{kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$
- α – zatrzymanie gazu, m^3/m^3
- β – zatrzymanie cieczy, m^3/m^3
- δ – grubość filmu, m
- ΔH_r – ciepło reakcji, kJ/kmol
- ε – gęstość strumienia ciepła, kW/m^2
- η – dynamiczny współczynnik lepkości, $\text{Pa} \cdot \text{s}$
- η – stopień absorpcji,
- η_t – całkowity stopień absorpcji w kolumnie,
- Ξ_H – czynnik poprawkowy Ackermanna
- ν – współczynnik stechiometryczny
- ρ – gęstość, kg/m^3
- σ – napięcie powierzchniowe, N/m
- ϕ_H – bezwymiarowy czynnik szybkości wnikania ciepła
- λ – współczynnik przewodzenia ciepła, $\text{kW}/(\text{m} \cdot \text{K})$

Wektory i macierze

- $\hat{\mathbf{D}}_D$ – tensor współczynników dyspersji, m/s
- $\mathbf{I}$ – macierz jednostkowa
- $\mathbf{k}$ – macierz współczynników wnikania masy, m/s
- $\mathbf{N}$ – wektor strumieni molowych, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
- $\mathbf{W}$ – wektor molowych prędkości przepływu, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
- $\mathbf{x}$ – wektor ułamków molowych w fazie ciekłej
- $\mathbf{y}$ – wektor ułamków molowych w fazie gazowej
- $\mathbf{z}$ – ogólne oznaczenie wektora ułamków molowych
- Φ – macierz bezwymiarowych czynników szybkości wnikania masy
- Γ – macierz czynników termodynamicznych
- Ξ – macierz poprawkowa na duże strumienie masy

Indeksy dolne

- G – gaz
i, j – składniki mieszaniny
L – ciecz
0 – wlot cieczy
Z – wlot gazu

Indeksy górne

- j – numer półki
0 – termodynamiczny stan odniesienia
(α) – odnosi się do fazy gazowej
(β) – odnosi się do fazy ciekłej
* – powierzchnia międzyfazowa gaz-ciecz
~ – wielkość cząstkowa
– – wartość średnia

Liczby kryterialne

$$Re = \frac{\rho \cdot u}{\eta \cdot a} \quad - \quad \text{liczba Reynoldsa}$$

$$Fr = \frac{a \cdot u^2}{g_z} \quad - \quad \text{liczba Froude'a}$$

$$Fr = \frac{u}{(g_z \cdot d_k)^{0.5}} \quad - \quad \text{liczba Froude'a}$$

$$We = \frac{\rho \cdot u^2}{a \cdot \sigma} \quad - \quad \text{liczba Webera}$$

$$Sc = \frac{\eta}{\rho \cdot D} \quad - \quad \text{liczba Schmidta}$$

$$Bo = \frac{g_z \cdot d_k^2 \cdot \rho}{\sigma} \quad - \quad \text{liczba Bonda}$$

$$Ga = \frac{g_z \cdot d_k^3 \cdot \rho^2}{\eta^2} \quad - \quad \text{liczba Galileusza}$$

1. WPROWADZENIE

Absorpcja, polegająca na rozpuszczaniu gazów w cieczach w wyniku ich bezpośredniego kontaktu, jest od powstania nowoczesnego przemysłu chemicznego do chwili obecnej, przedmiotem dużego zainteresowania praktyków i teoretyków inżynierii procesowej. Jest ona bowiem operacją podstawową wielu procesów technologicznych. W przemyśle chemii nieorganicznej jest podstawą otrzymywania kwasu solnego, siarkowego i azotowego. W przemyśle chemii organicznej jest wykorzystywana m.in. w reakcji Fischera-Tropscha, w procesie utleniania cykloheksenu, toluenu czy kumenu, a także w procesie chlorowania benzenu, toluenu czy fenoli. W przemyśle farmaceutycznym, spożywczym i biochemicznym znajduje zastosowanie przy produkcji witaminy C, uwodornianiu olejów roślinnych czy w procesach fermentacji aerobowej przy otrzymywaniu enzymów i antybiotyków. Również odgrywa istotną rolę w ochronie środowiska (oczyszczalnie ścieków, stacje uzdatniania wody czy oczyszczanie gazów spalinowych z dwutlenku siarki).

Absorpcja z reguły przebiega nieizotermicznie w układach wieloskładnikowych. Jej teoria jest ściśle związana z modelowaniem matematycznym.

Kolumny półkowe, wypełnione i barbotażowe są podstawowymi typami wymienników masy, w których na skalę przemysłową prowadzone są procesy absorpcji.

Modelowanie matematyczne wieloskładnikowego ruchu masy i jednoczesnego ruchu masy i ciepła w procesach absorpcji w rozważanych typach wymienników masy mimo, iż ma już kilkudziesięcioletnią historię to w dalszym ciągu jest intensywnie rozwijane. Szczególnie szybki rozwój obserwuje się w ostatnim dziesięcioleciu, co wynika z bardzo intensywnego rozwoju technik komputerowych.

Modele matematyczne dotyczące rozważanego zagadnienia można zasadniczo podzielić na dwie podstawowe grupy. Pierwszą stanowią tzw. modele niedyfuzyjne oparte na pojęciu stopnia równowagowego lub stopnia o określonej sprawności. Druga grupa obejmuje modele dyfuzyjne, w których bezpośrednio uwzględnia się strumienie masy i strumień ciepła przenoszone między fazą gazową a ciekłą. W stopniu równowagowym, tzw. półce teoretycznej, fazy są idealnie wymieszane i strumienie opuszczające stopień znajdują się w stanie równowagi termodynamicznej. Odchylenia od stanu równowagi są uwzględniane przez pojęcie sprawności stopnia (najczęściej jest to sprawność Murphree'go). Modele te

zostały opracowane dla kolumn półkowych, a na kolumny wypełnione przenoszone są poprzez wprowadzenie pojęcia wysokości równoważnej półce teoretycznej.

Interesującą historię rozwoju modeli niedyfuzyjnych przedstawił Seader w pracach [1] i [2]. Sposoby rozwiązywania tych modeli nazwał: metodami „przedkomputerowymi” (są to metody graficzne, rachunkowo graficzne czy rachunkowe) i metodami z użyciem komputerów (polegającymi na numerycznym rozwiązaniu dużych układów nieliniowych równań algebraicznych). Zarówno jedne jak i drugie metody zostały szeroko opisane w literaturze przedmiotu. Jako przykładowe można tutaj wymienić prace Bennetta i Myersa [3], Hollanda [4], Kinga [5], Henleya i Seadera [6], Taylora i Krishny [7], a w języku polskim prace Hoblera [8], Ciborowskiego [9], Serwińskiego [10], czy Zarzyckiego i wsp. [11].

Sprawność stopnia określana jest albo na podstawie danych (czy korelacji) doświadczalnych, albo na drodze teoretycznej, przy wykorzystaniu modeli dyfuzyjnych (np. Locket [12], Taylor i Krishna [7]).

Modele dyfuzyjne, do końca lat siedemdziesiątych wykorzystywane były głównie do obliczeń kolumn wypełnionych czy barbotażowych. W modelach tych strumienie przenoszonej masy między fazą gazową a ciekłą obliczano na podstawie teorii filmu przy wykorzystaniu klasycznych równań Ficka lub bardzo uproszczonej wersji równań Maxwella-Stefana (np. Bennet i Myers [3], Sherwood i wsp. [13], Treyball [14], Hobler [8], Ciborowski, [9], Serwiński [10]).

Bardzo istotny rozwój modelowania matematycznego wymienników masy nastąpił po uzyskaniu macierzowego rozwiązania równań dyfuzji Maxwella-Stefana dla izotermicznych układów wieloskładnikowych nie reagujących chemicznie. Obecnie znane są rozwiązania tych równań dla teorii filmu, penetracji i warstwy granicznej (Burghardt [15], Krishna i Taylor [7]). Z punktu widzenia modelowania matematycznego wymienników masy największe jak dotąd znaczenie mają rozwiązania wynikające z teorii filmu.

Dla teorii filmu istnieje ścisła oraz szereg uproszczonych metod rozwiązania równań Maxwella-Stefana. Rozwiązanie ścisłe zostało uzyskane przez Turevskiego [16] oraz przez Krishnę i Standarta [17]. Rozwiązania przybliżone opierające się na linearyzacji i innych modyfikacjach równań Maxwella-Stefana zostały przedstawione np. przez Stewarta i Probera [18], Burghardta i Krupiczkę [19] czy Taylora i Smitha [20]. Rozwiązanie ścisłe odnosi się jednakże do płynów idealnych. W przypadku płynów rzeczywistych Krishna i Taylor [7] polecają stosowanie przybliżonego

rozwiązania równań Maxwella-Stefana podanego przez Krishnę [21], bowiem postać tego rozwiązania daje dobrą zgodność z wynikami doświadczalnymi i jest niemal identyczna jak postać rozwiązania ścisłego. Dla płynów rzeczywistych znane są także rozwiązania ogólniejsze, np. uzyskane przez Kubaczkę i Bandrowskiego [22], ale są one bardziej skomplikowane niż rozwiązanie Krishny.

Dla warunków nieizotermicznych (przy pominięciu termodyfuzji) omówione rozwiązania wykorzystywane są bezpośrednio, przy czym występujące parametry w równaniach Maxwella-Stefana obliczane są dla średniej temperatury filmu płynu (Krishna i Taylor [7] czy Zarzycki i Chacuk [23]).

Ścisłe jak i przybliżone rozwiązania równań Maxwella-Stefana zostało wykorzystane przez wielu autorów do modelowania zarówno kolumn półkowych, wypełnionych jak i barbotażowych. Przykładowo można tu wymienić prace Taylora i Krishny [7], Góraka [24], Zarzyckiego i Chacuka [23].

W przypadku absorpcji z reakcją chemiczną obliczenia wymienników masy są o wiele bardziej złożone.

Podstawy teoretyczne absorpcji z reakcją chemiczną zostały przedstawione przez Astaritę [25] i Danckwertsza [26]. Wprowadzenie czynnika przyspieszenia absorpcji zdefiniowanego jako stosunek szybkości wnikania masy z reakcją chemiczną do szybkości fizycznego wnikania masy pozwoliło obliczać wymienniki masy, w których zachodzi absorpcja z reakcją chemiczną w sposób niemalże identyczny jak wymienniki, w których zachodzi absorpcja fizyczna. Koncepcja czynnika przyspieszenia absorpcji posiada jednak bardzo wiele ograniczeń i może być stosowana tylko do wybranych przypadków reakcji chemicznych. W ogólnym przypadku złożonej reakcji chemicznej zachodzącej zarówno w filmie jak i rdzeniu cieczy strumienie masy mogą być obliczone jedynie na drodze numerycznej. Szczegółowe omówienie tego zagadnienia w odniesieniu do modelowania wymienników masy zostało przedstawione przez Zarzyckiego i Chacuka [23].

Celem niniejszej pracy jest zaproponowanie jednolitego modelu matematycznego pozwalającego w sposób ilościowy opisać przebieg procesu wieloskładnikowego ruchu masy i jednoczesnego ruchu masy i ciepła przy uwzględnieniu złożonej reakcji chemicznej w fazie ciekłej, w podstawowych typach absorberów (kolumnach półkowych, wypełnionych i barbotażowych).

Model matematyczny tworzą dwie grupy równań, którymi są:

- równania kinetyki przenikania masy i ciepła z reakcją chemiczną w fazie ciekłej,
- równania bilansu materiałowego i cieplnego strumieni fazy gazowej i ciekłej przepływających przez absorber.

Równania kinetyki przedstawiono w rozdziale drugim. Do opisu kinetyki przenikania masy i ciepła wykorzystano teorię filmu. Zgodnie z tą teorią równania przenikania obejmują: równania określające strumienie wnikającej masy i ciepła w fazie gazowej i ciekłej, warunki ciągłości strumieni masy i ciepła na powierzchni międzyfazowej, równania równowagi fazowej i kinetyki reakcji chemicznej oraz warunki jednoznaczności definiujące konkretny przypadek ruchu masy.

W fazie gazowej (gdzie zakłada się brak reakcji chemicznej) strumienie masy obliczane są na podstawie ścisłego analitycznego rozwiązania równań dyfuzji Maxwella-Stefana a w fazie ciekłej (przy braku reakcji chemicznej) na podstawie rozwiązania przybliżonego (ale analitycznego) uogólnionej postaci tych równań odnoszących się do płynów rzeczywistych. Strumienie ciepła obliczane są przy uwzględnieniu poprawek Ackermanna. W przypadku reakcji chemicznej w fazie ciekłej strumienie masy i strumień ciepła w tej fazie obliczane są na podstawie jednoczesnego rozwiązania różniczkowych bilansów masy składników wraz z równaniami dyfuzji (Ficka, Maxwella-Stefana czy ich postacią uogólnioną) i różniczkowego bilansu energii.

Równania bilansu materiałowego i cieplnego przedstawiono w rozdziale trzecim. Te równania są równaniami ogólnymi i odnoszą się do każdego z rozważanych typów absorberów.

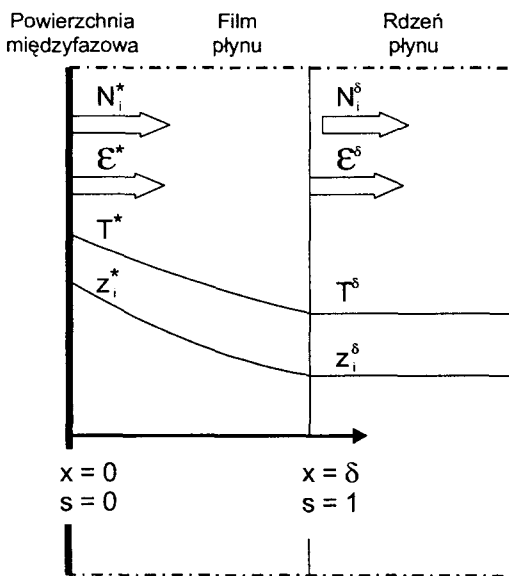
W kolejnych rozdziałach przedstawiono uproszczenia równań ogólnych dla konkretnych wymienników masy: kolumn półkowych, wypełnionych i barbotażowych, przy założeniu różnych modeli przepływu fazy gazowej i ciekłej przez te aparaty: idealnego wymieszania, przepływu tłokowego czy przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją.

Każdy rozdział zilustrowano przykładem obliczeniowym. Wyniki tych obliczeń umożliwiają ocenę znaczenia efektów wieloskładnikowego ruchu masy i efektów jednoczesnego ruchu masy i ciepła w procesach absorpcji.

Praca stanowi podsumowanie i uporządkowanie badań (w większości opublikowanych) jakie prowadziłem w latach 1986-1999 odnośnie wieloskładnikowego ruchu masy i jednoczesnego ruchu masy i ciepła w podstawowych typach absorberów.

2. KINETYKA RUCHU MASY I JEDNOCZESNEGO RUCHU MASY I CIEPŁA

Ze strumieniami masy biorącymi udział w procesie przenikania między fazą gazową a ciekłą związane są strumienie entalpii niesione przez strumienie masy. Z tego względu wszystkim procesom przenikania masy nieodłącznie towarzyszy wymiana ciepła między fazami. W warunkach nieizotermicznych w wyniku istnienia gradientów temperatury pojawiają się konwekcyjne strumienie ciepła w każdej z faz. Samoistny ruch ciepła może być spowodowany także istnieniem gradientów stężeń (efekt Dufoura), jednakże zjawisko to na tle pozostałych nie ma praktycznego znaczenia (Taylor i Krishna [7] czy Zarzycki i Chacuk [23]). W procesie jednoczesnego ruchu masy i ciepła nie tylko przenoszenie masy indukuje przenoszenie ciepła, ale występuje również zjawisko odwrotne, zwane termodyfuzją. Z reguły przyjmuje się jednak, że oddziaływanie ruchu ciepła na ruch masy ma mniejsze znaczenie i zwykle jest pomijane.



Rys. 2.1. Wnikanie masy i ciepła w teorii filmu

W obrębie każdej z faz strumienie przenoszonej masy i strumień ciepła (dokładniej gęstości tych strumieni) określane są w wyniku jednoczesnego rozwiązania różniczkowych bilansów masy składników wraz z odpowiednimi równaniami konstytutywnymi (Ficka, Maxwella-Stefana czy ich postacią uogólnioną) i różniczkowego bilansu energii dla przyjętego modelu hydrodynamicznego płynu. W chwili obecnej z punktu widzenia modelowania matematycznego wymienników masy największe znaczenie mają wyniki uzyskane z przyjęcia teorii filmu (ustalony, jednowymiarowy transport masy i ciepła).

W teorii filmu ruch masy w płynie wieloskładnikowym, w którym zachodzą homogeniczne reakcje chemiczne o stechiometrii

$$\sum_{i=1}^n v_{ij} A_i = 0, \quad j = 1, \dots, r, \quad (2-1)$$

jest opisywany za pomocą różniczkowych bilansów masy składników postaci

$$\frac{1}{\delta} \frac{d N_{iL}}{ds} = \sum_{j=1}^r v_{ij} R_j, \quad i = 1, \dots, n, \quad (2-2)$$

wraz z równaniami konstytutywnymi, które w postaci uogólnionego równania Ficka można zapisać jako

$$\mathbf{N} = \mathbf{z} N_t - \mathbf{Ck}\Gamma \frac{dz}{ds}, \quad (2-3)$$

gdzie $\mathbf{N} = [N_1, N_2, \dots, N_{n-1}]^T$ jest $n-1$ wymiarowym wektorem gęstości strumieni molowych składników, $\mathbf{z} = [z_1, z_2, \dots, z_{n-1}]^T$ jest $n-1$ wymiarowym wektorem ułamków molowych składników w danej fazie (y dla fazy gazowej, x dla fazy ciekłej), Γ jest $n-1 \times n-1$ wymiarową macierzą czynników termodynamicznych, a s jest bezwymiarową współrzędną w filmie płynu: $s = x/\delta$.

Różniczkowy bilans energii w rozważanym przypadku można zapisać w postaci (Zarzycki i Chacuk [23])

$$\frac{d}{ds} \left(\alpha \frac{dT}{ds} - \sum_{i=1}^n \tilde{H}_i N_i \right) = 0, \quad (2-4)$$

gdzie $\alpha = \lambda/\delta$, a cząstkowa molowa entalpia składnika $\tilde{H}_i$ w mieszaninie może być obliczona z zależności ($z = \text{const}$)

$$\tilde{H}_i(T, z) = \tilde{H}_i(T^*, z) + \int_{T^*}^T \tilde{C}_{pi}(T, z) dT . \quad (2-5)$$

Dla oznaczeń jak na rys. 2.1 warunki brzegowe równań (2-2) + (2-4) są następujące:

$$s = 0 \quad (x = 0) \quad z = z^*, \quad T = T^*, \quad (2-6)$$

$$s = 1 \quad (x = \delta) \quad z = z^\delta, \quad T = T^\delta, \quad (2-7)$$

przy czym

$$\sum_{i=1}^n z_i^* = 1, \quad \sum_{i=1}^n z_i^\delta = 1 . \quad (2-8)$$

W przypadku fizycznego transportu masy różniczkowe bilanse masy składników są niezależne od różniczkowego bilansu energii i stąd te dwa typy równań mogą być rozwiązywane osobno. Ponadto z zależności (2-2) wynika, iż strumienie masy są stałe wzdłuż grubości filmu. Dla tego przypadku mamy bowiem

$$\frac{d N_{iL}}{ds} = 0, \quad i = 1, \dots, n , \quad (2-9)$$

a stąd

$$N_i^* = N_i^\delta = N_i = \text{const}, \quad i = 1, \dots, n . \quad (2-10)$$

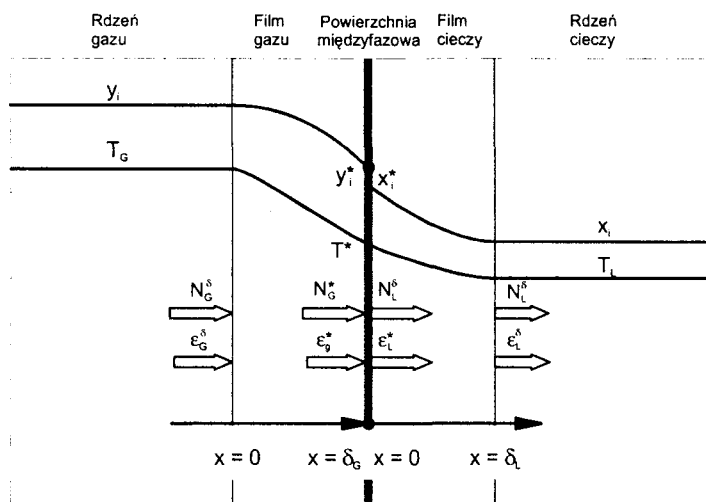
Analogicznie dla równania (2-4). Jeśli przez ϵ oznaczmy wyrażenie w nawiasie to

$$\epsilon^* = \epsilon^\delta = \epsilon = \text{const} . \quad (2-11)$$

Dla układów wieloskładnikowych strumienie masy obliczane są obecnie na podstawie ścisłego (analitycznego) rozwiązania równań dyfuzji Maxwella-Stefana. To rozwiązanie odnosi się jednakże do płynów doskonałych i dlatego w praktyce stosowane jest do fazy gazowej. W fazie cie-

kłej (płyn rzeczywisty) strumienie masy mogą być obliczane na podstawie analitycznego, ale przybliżonego rozwiązania uogólnionych równań dyfuzji Maxwella-Stefana (Taylor i Krishna [7] czy Zarzycki i Chacuk [23]). Postać tego rozwiązania jest analogiczna do postaci odpowiadającej płynom doskonałym, z tym że uzupełniona jest o macierz czynników termodynamicznych Γ a binarne współczynniki dyfuzji Maxwella-Stefana zastąpione są współczynnikami uogólnionymi. Rozwiązanie przybliżone uzyskane zostało przy założeniu, że macierz Γ i uogólnione współczynniki dyfuzji Maxwella-Stefana nie zależą od składu chemicznego płynu, a ogólna koncentracja płynu jest stała. W rzeczywistości założenia te są spełnione jedynie w dużym przybliżeniu, najczęściej w niewielkich zakresach stężeń. Wymienione wielkości należy zatem przyjmować dla warunków oczekiwanego średniego składu płynu $\bar{x} = 0,5(x^* + x^\delta)$.

Zarówno ściśle rozwiązanie równań Maxwella-Stefana jak i przybliżone rozwiązanie dla płynów rzeczywistych odnoszą się do warunków izotermicznych. Zastosowanie tych rozwiązań do układów nieizotermicznych wymaga obliczania parametrów równań Maxwella-Stefana dla średniej temperatury płynu, np. średniej arytmetycznej $\bar{T} = 0,5(T^* + T^\delta)$. Zagadnienie to szerzej omówiłem w pracy [23].



Rys. 2.2. Przenikanie masy i ciepła w teorii filmu

W przypadku ogólnym o intensywności ruchu masy i ciepła między fazą gazową a ciekłą decydują opory wnikania w obu fazach. Z tego względu opis matematyczny procesu przenikania masy i ciepła obejmuje:

- równania wnikania masy w fazie gazowej i ciekłej,
- równania wnikania ciepła w fazie gazowej i ciekłej,
- warunki ciągłości strumieni masy i ciepła na powierzchni międzyfazowej,
- równania równowagi termodynamicznej na powierzchni międzyfazowej,
- warunki określoności definiujące konkretny przypadek ruchu masy.

Dla właściwego wyboru równań wnikania masy i ciepła w każdej z faz, a także równań ciągłości tych strumieni na powierzchni międzyfazowej, konieczne jest ustalenie położenia układu współrzędnych względem hipotetycznych filmów. W pracy przyjęto, że w fazie gazowej oś układu współrzędnych skierowana jest z głębi fazy ku powierzchni międzyfazowej, a w fazie ciekłej od powierzchni międzyfazowej w głąb tej fazy (rys. 2.2). Dla tak przyjętego układu współrzędnych równania fizycznego wnikania masy w fazie gazowej i ciekłej mają postać:

$$N_G = C_G k_G \Xi_G^* (y - y^*) + y N_{iG} , \quad (2-12)$$

$$N_L = C_L k_L \Gamma \Xi_L^* (x^* - x) + x N_{iL} , \quad (2-13)$$

gdzie zarówno dla fazy gazowej, jak i ciekłej

$$N_t = \sum_{i=1}^n N_i . \quad (2-14)$$

Macierz k_G współczynników wnikania masy w mieszaninie wieloskładnikowej dla małych (zerowych) strumieni masy jest określona przez elementy macierzy do niej odwrotnej $k_G^{-1} = (\kappa_{ij})_{i,j \leq n-1}$:

$$\kappa_{ii} = \frac{y_i}{k_{in}} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^n \frac{y_l}{k_{il}} , \quad i = 1, \dots, n-1 , \quad (2-15)$$

$$\kappa_{ij} = y_i \left(\frac{1}{k_{in}} - \frac{1}{k_{ij}} \right) , \quad i \neq j = 1, \dots, n-1 . \quad (2-16)$$

Macierz $\mathbf{k}_L$ określona jest analogicznie do macierzy $\mathbf{k}_G$. Macierze poprawkowe na duże (skończone) strumienie masy opisane są zależnościami:

– faza gazowa

$$\Xi_G^* = \Phi [\exp(\Phi) - \mathbf{I}]^{-1}, \quad (2-17)$$

– faza ciekła

$$\Xi_L^* = \Gamma^{-1} \Phi [\exp(\Gamma^{-1} \Phi) - \mathbf{I}]^{-1}, \quad (2-18)$$

$$\Xi_L = \Xi_L^* \exp(\Gamma^{-1} \Phi). \quad (2-19)$$

Elementy macierzy bezwymiarowych czynników wnikania masy w każdej z faz określają wzory:

$$\Phi_{ii} = \frac{N_i}{Ck_{in}} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^n \frac{N_l}{Ck_{il}}, \quad i = 1, \dots, n-1, \quad (2-20)$$

$$\Phi_{ij} = N_i \left(\frac{1}{Ck_{in}} - \frac{1}{Ck_{ij}} \right), \quad i \neq j = 1, \dots, n-1, \quad (2-21)$$

a elementy macierzy czynników termodynamicznych w fazie ciekłej, wzory:

$$\Gamma_{ii} = \delta_{ij} + x_i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{P, T, x_{h \neq j}, n}, \quad i, j = 1, \dots, n-1, \quad (2-22)$$

$$\Gamma_{nj} = -1 + x_n \left(\frac{\partial \gamma_{ni}}{\partial x_j} \right)_{P, T, x_{h \neq j}, n}, \quad j = 1, \dots, n-1. \quad (2-23)$$

Binarne współczynniki wnikania masy k_{ij} (dla każdej z faz) oblicza się z dostępnych równań korelacyjnych obowiązujących dla absorberów określonego typu, przy czym w równaniach tych dla fazy gazowej używa się binarnych współczynników dyfuzji a dla fazy ciekłej uogólnionych współczynników dyfuzji Maxwella-Stefana.

Równania wnikania ciepła w fazie gazowej i ciekłej (rys.2.2) mają postać:

$$\varepsilon_G = \alpha_G \Xi_{HG} (T - T^*) + \sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG}^* N_{iG} , \quad (2-24)$$

$$\varepsilon_L = \alpha_L \Xi_{HL}^* (T^* - T) + \sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL}^* N_{iL} . \quad (2-25)$$

Współczynnik wnikania ciepła α (w każdej z faz) dla małych (zerowych) strumieni masy oblicza się z dostępnych korelacji lub opierając na wybranej analogii ruchu ciepła i masy. Poprawki Ackermanna (Bird i wsp. [27]) uwzględniające wpływ dużych (skończonych) strumieni masy na ruch ciepła wyraża się wzorami:

$$\Xi_H^* = \frac{\Phi_H}{\exp(\Phi_H) - 1} , \quad (2-26)$$

$$\Xi_H = \Xi_H^* \exp(\Phi_H) , \quad (2-27)$$

gdzie

$$\Phi_H = \frac{\sum_{i=1}^n \tilde{C}_{pi} N_i}{\alpha} . \quad (2-28)$$

Warunki ciągłości strumieni masy i ciepła na powierzchni międzyfazowej (rys.2.2) można zapisać w postaci:

$$N_G^* = N_L^* , \quad (2-29)$$

$$\varepsilon_G^* = \varepsilon_L^* . \quad (2-30)$$

Układ równań wnikania masy i ciepła uzupełniają równania równowagi termodynamicznej

$$f(y^*, x^*, T^*) = 0 , \quad (2-31)$$

przy czym

$$\sum_{i=1}^n y_i^* = 1 , \quad \sum_{i=1}^n x_i^* = 1 , \quad (2-32)$$

oraz warunki określoności definiujące konkretny przypadek ruchu masy. Dla większości procesów absorpcji są to warunki inertności nierozpuszczalnych składników fazy fazowej i nielotnych składników fazy ciekłej:

$$N_{iG} = 0, \quad i = k+1, \dots, n, \quad (2-33)$$

$$N_{iL} = 0, \quad i = 1+1, \dots, n, \quad (2-34)$$

gdzie k jest liczbą absorpcyjnie czynnych składników fazy gazowej, a l jest liczbą lotnych składników fazy ciekłej.

Równania (2-12) ÷ (2-34) tworzą układ nieliniowych równań algebraicznych, który w ogólnym przypadku może być rozwiązany jedynie na drodze numerycznej. Efektywność numeryczna uzyskania rozwiązania jest zależna zarówno od przyjętej metody (zwykle są to modyfikacje metody Newtona-Raphsona) jak i od sposobu obliczania macierzowej funkcji wykładniczej $\exp(\Phi)$. Obecnie najlepsze efekty uzyskuje się stosując zależności podane przez Buffhama i Krophollera [28]:

$$\exp(\Phi) = \left[\mathbf{I} + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(\Phi / 2q)^i}{i!} \right]^{2q}, \quad (2-35)$$

$$q = \max \left\{ 0, \text{Int} \left(\frac{\ln |\hat{\Phi}_{\max}|}{\ln 2} \right) + 1 \right\}, \quad (2-36)$$

$$|\hat{\Phi}_{\max}| \leq \max_i \left(\sum_{j=1}^{n-1} |\Phi_{ij}| \right). \quad (2-37)$$

Ostatecznie dla przyjętego stanu rdzeni obu faz (skład i temperatura) w danym punkcie półki czy przekroju kolumny wypełnionej i barbotażowej (dla fizycznego transportu masy) zależności (2-12) ÷ (2-37) umożliwiają określenie warunków panujących na powierzchni międzyfazowej, strumieni masy poszczególnych składników oraz strumień ciepła, niezbędne w bilansach rozważanych wymienników masy.

W przypadku transportu masy z reakcją chemiczną w filmie cieczy obliczenia strumienia masy i strumienia ciepła w tej fazie wymagają rozwiązania równań różniczkowych (2-2) ÷ (2-4) wraz z warunkami brzegowymi (2-6) ÷ (2-8) oraz warunkiem określoności, danym np. równa-

niem (2-34). Tutaj bowiem różniczkowe bilanse masy składników są zależne od różniczkowego bilansu energii, ponadto strumienie masy ulegają zmianom wzdłuż grubości filmu. To rozwiązanie można jednak uzyskać tylko na drodze numerycznej. Dla warunków izotermicznych i prostej reakcji chemicznej rozwiązania numeryczne przedstawili Viani i wsp. [29], [30], dla warunków izotermicznych i nieizotermicznych ale prostej reakcji chemicznej – Frank i wsp. [31], [32].

Dla przyjętego stanu rdzeni fazy gazowej i ciekłej obliczenie warunków panujących na powierzchni międzyfazowej, strumieni masy i ciepła na tej powierzchni oraz strumieni masy i ciepła na powierzchni film cieczy-rdzeń (dla transportu masy z reakcją chemiczną) wymaga rozwiązania układu nieliniowych równań algebraiczno-różniczkowych (2-2) ÷ (2-5), (2-12), (2-14) ÷ (2-17), (2-20) ÷ (2-24) i (2-26) ÷ (2-37) z warunkami brzegowymi postaci (2-6) ÷ (2-8). Z punktu widzenia matematycznego określenie wymienionych wielkości sprowadza się do rozwiązania dwupunktowego zagadnienia brzegowego dla układu nieliniowych równań algebraiczno-różniczkowych.

W wielu przypadkach (szczególnie w procesach izotermicznej absorpcji chemicznej) dyfuzja składników w fazie ciekłej zachodzi w obecności dużego nadmiaru rozpuszczalnika (n-tego składnika fazy ciekłej), a część reagentów jest nietalna (są inertami na powierzchni międzyfazowej gaz-ciecz). Wówczas uogólnione równania Ficka (2-3) sprowadzają się do klasycznych równań Ficka postaci

$$N_{iL} = -C_L k_{iL} \frac{dx_i}{ds}, \quad i = 1, \dots, n-1. \quad (2-38)$$

Wstawienie tych równań do różniczkowych bilansów masy (2-2) prowadzi do zależności

$$\frac{d^2 x_i}{ds^2} = -C_L \frac{D_{iL}}{k_{iL}^2} \sum_{j=1}^r v_{ij} R_j, \quad i = 1, \dots, n-1. \quad (2-39)$$

Warunki brzegowe równań (2-39) po włączeniu do nich warunków określoności wynikających z rozważanego przypadku ruchu masy przyjmują postać:

$$s=0 \quad x_i = x_i^*, \quad i=1,...,k; \quad \frac{dx_i}{ds} = 0, \quad i=k+1,...,n-1, \quad (2-40)$$

$$s=1 \quad x_i = x_i^\delta, \quad i=1,...,n-1. \quad (2-41)$$

Numeryczne rozwiązanie dwupunktowego zagadnienia brzegowego (2-39) ÷ (2-41) dla konkretnej reakcji chemicznej pozwala obliczyć rozkłady stężeń reagentów w filmie cieczy oraz strumienie masy składników na powierzchni międzyfazowej gaz-ciecz i na powierzchni film cieczy- rdzeń, odpowiednio ze wzorów:

$$N_{iL}^* = -C_L k_{iL} \left(\frac{dx_i}{ds} \right)_{s=0}, \quad i=1,...,n-1, \quad (2-42)$$

$$N_{iL}^\delta = -C_L k_{iL} \left(\frac{dx_i}{ds} \right)_{s=1}, \quad i=1,...,n-1. \quad (2-43)$$

Strumienie N_{iL}^δ , $i=1,...,n-1$ wchodzą bezpośrednio do równań bilansowych kolumn półkowych, wypełnionych czy barbotażowych.

Przeprowadzone przeze mnie obliczenia numeryczne, które przedstawiłem w pracach [23], [33] ÷ [36], zarówno procesu wnikania jak i przenikania masy z prostą i złożoną reakcją chemiczną w fazie ciekłej, wykazały, że dwupunktowe zagadnienie brzegowe dane równaniami (2-39) ÷ (2-41) posiada nieskończenie wiele rozwiązań, ale tylko jedno z nich ma sens fizyczny. Pozostałe rozwiązania sensu fizycznego nie mają. Informacja o istnieniu więcej niż jednego rozwiązania rozważanego dwupunktowego zagadnienia brzegowego jest szczególnie istotna przy obliczaniu aparatów, w których zachodzi proces absorpcji (czy rektyfikacji) z reakcją chemiczną. Metody numeryczne rozwiązywania zagadnień brzegowych to metody iteracyjne, wymagające znajomości przybliżenia początkowego (tzw. punktu startu). Zły dobór przybliżenia początkowego może prowadzić do rozwiązania pozbawionego sensu fizycznego i dającego błędne wartości strumieni masy poszczególnych reagentów wynikających z równań (2-42) i (2-43). Błędne wartości tych strumieni prowadzą w konsekwencji do błędnych obliczeń absorberów.

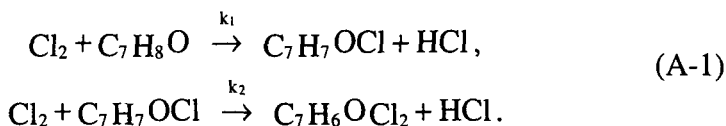
Przykładowe rozwiązania numeryczne zagadnienia brzegowego (2-39) ÷ (2-41) zostaną przedstawione w przykładzie obliczeniowym dotyczącym złożonej reakcji chemicznej.

Reasumując:

- w przypadku fizycznego przenikania masy stan powierzchni międzyfazowej gaz-ciecz, strumienie wnikałej masy i strumień wnikałego ciepła w fazie gazowej i ciekłej (wchodzące bezpośrednio do równań bilansowych wymienników masy) obliczane są w wyniku numerycznego rozwiązania nieliniowego układu równań algebraicznych,
- w przypadku przenikania masy z reakcją chemiczną w filmie cieczy stan powierzchni międzyfazowej gaz-ciecz, strumienie wnikałej masy i strumień ciepła na powierzchni międzyfazowej oraz strumienie wnikałej masy i strumień ciepła na powierzchni film cieczy-rdzeń cieczy obliczane są w wyniku numerycznego rozwiązania dwupunktowego zagadnienia brzegowego dla układu nieliniowych równań algebraiczno-różniczkowych.

2.1. Przykład obliczeniowy (A) – chlorowanie p-krezolu

Chlorowanie p-krezolu jest przypadkiem procesu, w którym na wieloskładnikowy ruch masy w fazie ciekłej nakłada się złożona reakcja chemiczna o równaniu stechiometrycznym:



Szybkości poszczególnych reakcji parcjalnych dane są zależnościami:

$$R_1 = k_1 C_{\text{AL}} C_{\text{BL}}, \quad (\text{A-2})$$

$$R_2 = k_2 C_{\text{AL}} C_{\text{CL}}, \quad (\text{A-3})$$

gdzie $A \equiv \text{Cl}_2$, $B \equiv \text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, $C \equiv \text{C}_7\text{H}_7\text{OCl}$, $D \equiv \text{C}_7\text{H}_6\text{OCl}_2$.

Dla rozważanego procesu układ równań różniczkowych (2-39) po wykorzystaniu zależności

$$x_i = C_{\text{IL}} / C_{\text{L}}, \quad (\text{A-4})$$

sprowadza się do postaci:

$$D_{AL} \frac{d^2 C_{AL}}{dx^2} = k_1 C_{AL} C_{BL} + k_2 C_{AL} C_{CL} , \quad (A-5)$$

$$D_{BL} \frac{d^2 C_{BL}}{dx^2} = k_1 C_{AL} C_{BL} , \quad (A-6)$$

$$D_{CL} \frac{d^2 C_{CL}}{dx^2} = -k_1 C_{AL} C_{BL} + k_2 C_{AL} C_{CL} , \quad (A-7)$$

$$D_{DL} \frac{d^2 C_{DL}}{dx^2} = -k_2 C_{AL} C_{CL} . \quad (A-8)$$

Z kolei warunki brzegowe (2-40) i (2-41) upraszczają się do postaci:

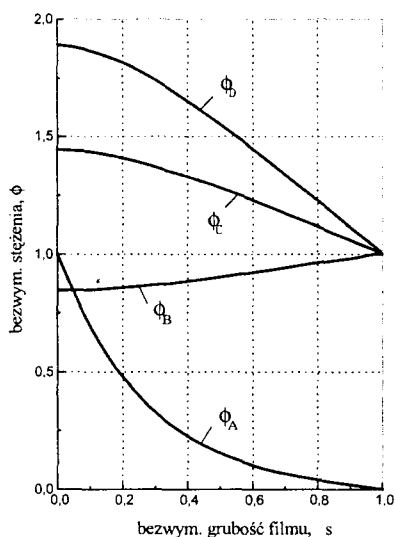
$$x = 0 \quad C_{AL} = C_{AL}^* , \quad \frac{dC_{iL}}{dx} = 0 , \quad i = B, C, D , \quad (A-9)$$

$$x = \delta \quad C_{iL} = C_{iL}^\delta , \quad i = A, B, C, D . \quad (A-10)$$

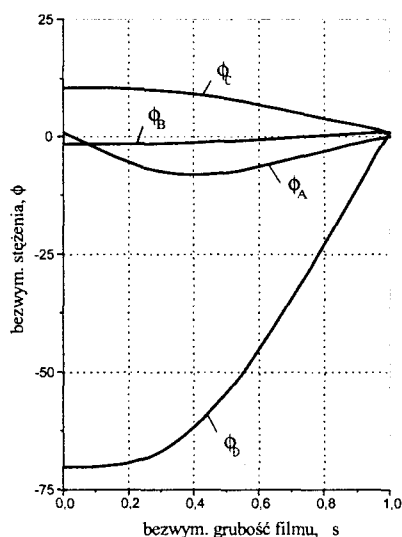
Równania (A-5) ÷ (A-10) tworzą dwupunktowe zagadnienie brzegowe dla układu nieliniowych równań różniczkowych zwyczajnych. W pracy zagadnienie to rozwiązano za pomocą prostej metody strzału [37]. Równania różniczkowe całkowano metodą Mersona [38], a układ nieliniowych równań algebraicznych występujący w metodzie strzału prostego rozwiązywano za pomocą metody Marquardta [39].

Symulację przeprowadzono na podstawie danych przedstawionych przez Pangarkara i Sharmę [40]. Przeprowadzone obliczenia numeryczne wskazują, że zagadnienie brzegowe (A-5) ÷ (A-10) ma nieskończenie wiele rozwiązań. Kilka przykładowych rozwiązań w układzie bezwymiarowym przedstawiono na rys. A.1. Bezwymiarowe stężenia poszczególnych reagentów i bezwymiarową współrzędną grubości filmu określano z zależności

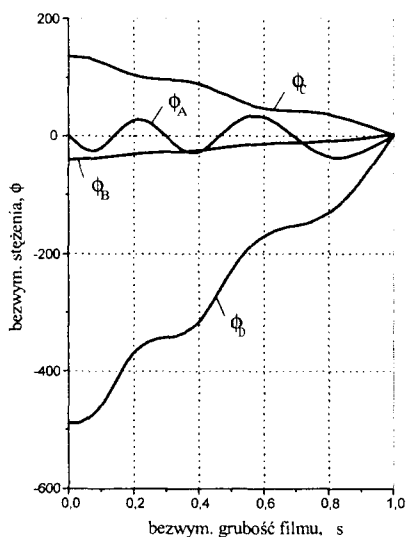
$$\phi_{AL} = C_{AL} / C_{AL}^* , \quad \phi_{iL} = C_{iL} / C_{iL}^\delta , \quad i = B, C, D . \quad (A-11)$$



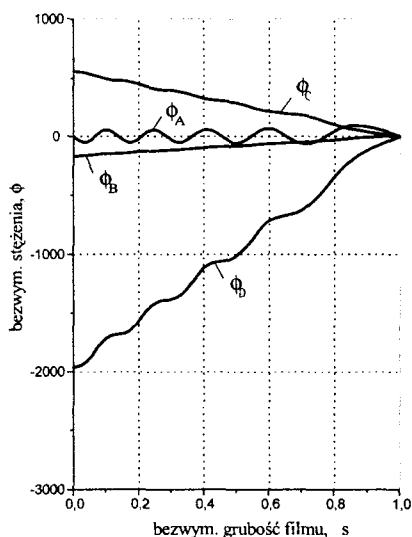
Rozwiązanie nr "0"



Rozwiązanie nr "1"



Rozwiązanie nr "5"



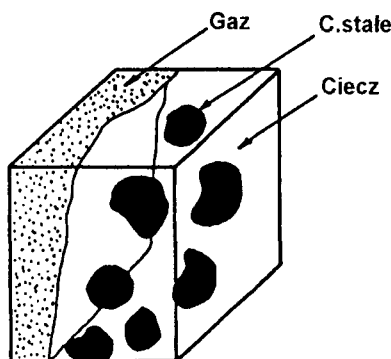
Rozwiązanie nr "10"

Rys. A.1. Rozkład bezwymiarowych stężeń w filmie cieczy

Rozwiązanie nr „0” jest rozwiązaniem „klasycznym”, zwykle przedstawianym w literaturze przedmiotu. To rozwiązanie, jako jedyne, ma sens fizyczny. Pozostałe rozwiązania takiego sensu nie mają.

3. RÓWNANIA BILANSOWE WYMIENNIKA MASY

Sformułowane w tym rozdziale równania bilansów masy i ciepła odnoszą się do różniczkowej objętości dV (rys. 3.1) każdego z podstawowych typów wymienników masy: kolumny półkowej, wypełnionej i barbotażowej.



Rys. 3.1. Element różniczkowy objętości aparatu

W rozważanym elemencie różniczkowym dV każdą z faz traktuje się jako fazę ciągłą, o parametrach (skład, temperatura, prędkość przepływu) zmieniających się w sposób ciągły w tej objętości. Jeśli α oznacza zatrzymanie gazu, β zatrzymanie cieczy w aparacie, a ε porowatość wypełnienia, to udziały objętości tych faz w elemencie dV wynoszą odpowiednio $\alpha \cdot dV$, $\beta \cdot dV$ i $(1-\varepsilon)dV$. Z kolei gdy a_m oznacza czynną powierzchnię wymiany masy, to powierzchnia międzyfazowa zawarta w elemencie dV wynosi $a_m \cdot dV$.

Przyjmuje się, że faza gazowa i ciekła są układami n składnikowymi, oraz że w fazie ciekłej zachodzi r homogenicznych reakcji chemicznych o stechiometrii (2-1).

Odnosnie fazy stałej zakłada się, że jest ona inerta z punktu widzenia ruchu masy. Ważnym wyjątkiem są jednak przypadki absorpcji w reaktorach zawieszinowych, w których przenoszenie składników odbywa się z fazy gazowej poprzez ciekłą do cząstek chemicznie reaktywnego ciała stałego. Tego typu przypadki bardziej szczegółowo opisałem w pracach [41] ÷ [43] i tutaj nie będą one rozważane.

Przedmiotem bilansowania są jedynie fazy gazowa i ciekła. Bilanse składników w poszczególnych fazach dotyczą wyłącznie rdzeni tych faz. Dla fizycznego transportu masy sporządzenie bilansów dla całej fazy lub tylko dla jej rdzenia prowadzi do tych samych wyników, gdyż strumienie wnikające do danej fazy są równe strumieniom wnikającym do jej rdzenia. W przypadku transportu masy z reakcją chemiczną strumienie te nie są sobie równe bowiem część składników przereagowuje w filmie płynu (równanie (2-2)). Strumienie wnikającej masy na powierzchni film cieczy-rdzeń cieczy wynikają z równań podanych w rozdziale 2.

Sposób wyprowadzenia równań bilansowych w przestrzeni trójwymiarowej (zarówno za pomocą wielkości masowych jak i molowych) szczegółowo przedstawiłem w pracach [11], [23], tutaj zostaną podane jedynie wyniki końcowe (wyrażone przy pomocy wielkości molowych).

Dla fazy gazowej, w której zakłada się brak reakcji chemicznych, równania bilansu masy dowolnego składnika mieszaniny n składnikowej mają postać

$$\alpha \frac{\partial C_{iG}}{\partial t} = -\alpha \operatorname{div} \mathbf{W}_{iG}^{(\alpha)} - a_m N_{iG}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3-1)$$

W równaniu tym wektor

$$\mathbf{W}_{iG}^{(\alpha)} = \left[\left(W_{iG}^{(\alpha)} \right)_x, \left(W_{iG}^{(\alpha)} \right)_y, \left(W_{iG}^{(\alpha)} \right)_z \right], \quad i = 1, \dots, n \quad (3-2)$$

jest molową prędkością przepływu i -tego składnika w fazie gazowej i może być przedstawiony jako

$$\mathbf{W}_{iG}^{(\alpha)} = \mathbf{J}_{D,iG} + y_i \mathbf{W}_G^{(\alpha)}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3-3)$$

gdzie

$$\mathbf{W}_G^{(\alpha)} = \sum_{i=1}^n \mathbf{W}_{iG}^{(\alpha)}. \quad (3-4)$$

Składowa dyspersyjna $\mathbf{J}_{D,iG}$ prędkości molowej $\mathbf{W}_{iG}^{(\alpha)}$ zwykle opisywana jest wzorem

$$\mathbf{J}_{D,iG} = -C_G \hat{\mathbf{D}}_{DG} \operatorname{grad} y_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3-5)$$

przy czym $\hat{D}_{DG}$ jest tensorem, którego składowe są współczynnikami dyspersji, wspólnymi dla wszystkich składników mieszaniny wieloskładnikowej, w wybranym kierunku przestrzeni.

W wielu problemach praktycznych składowa dyspersyjna może być pominięta. W takim przypadku równanie (3-3) upraszcza się do postaci

$$\mathbf{W}_{iG}^{(\alpha)} = y_i \mathbf{W}_G^{(\alpha)}, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3-6)$$

Ogólny bilans masy fazy gazowej ma postać

$$\alpha \frac{\partial C_G}{\partial t} = -\alpha \operatorname{div} \mathbf{W}_G^{(\alpha)} - a_m N_{tG}. \quad (3-7)$$

Równania bilansu masy dla fazy ciekłej są analogiczne do równań bilansu masy fazy gazowej, z tym że zawierają dodatkowy składnik uwzględniający przebieg złożonej reakcji chemicznej. I tak bilans masy i-tego składnika mieszaniny n składnikowej ma postać

$$\beta \frac{\partial C_{iL}}{\partial t} = -\beta \operatorname{div} \mathbf{W}_{iL}^{(\beta)} + a_m N_{iL} + \beta \sum_{j=1}^r v_{ij} R_j, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3-8)$$

a całkowity bilans masy fazy ciekłej, postać

$$\beta \frac{\partial C_L}{\partial t} = -\beta \operatorname{div} \mathbf{W}_L^{(\beta)} + a_m N_{tL} + \beta \sum_{j=1}^r \left(R_j \sum_{i=1}^n v_{ij} \right). \quad (3-9)$$

Prędkości molowe $\mathbf{W}_{iL}^{(\beta)}$ i $\mathbf{W}_L^{(\beta)}$ zdefiniowane są analogicznie jak dla fazy ciekłej.

Ogólny bilans ciepła fazy gazowej, wyrażony w terminach entalpii, ma postać

$$\begin{aligned} \alpha \frac{\partial (H_G C_G)}{\partial t} = & -\alpha \operatorname{div} \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} \mathbf{W}_{iG}^{(\alpha)} \right) + \alpha \operatorname{div} (\lambda_G \operatorname{grad} T_G) + \\ & - a_m q_G - a_m \sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} N_{iG}, \end{aligned} \quad (3-10)$$

a w terminach temperatury, postać

$$\alpha C_{pG} \left(C_G \frac{\partial T_G}{\partial t} + W_G^{(\alpha)} \text{grad } T_G \right) = -\alpha \sum_{i=1}^n J_{D,iG} \text{grad } \tilde{H}_{iG} + \\ + \alpha \text{div} (\lambda_G \text{grad } T_G) - a_m q_G . \quad (3-11)$$

Analogicznie dla fazy ciekłej

$$\beta \frac{\partial (H_L C_L)}{\partial t} = -\beta \text{div} \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}^{(\beta)} \right) + \beta \text{div} (\lambda_L \text{grad } T_L) + \\ + a_m q_L + a_m \sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} N_{iL} , \quad (3-12)$$

$$\beta C_{pL} \left(C_L \frac{\partial T_L}{\partial t} + W_L^{(\beta)} \text{grad } T_L \right) = -\beta \sum_{i=1}^n J_{D,iL} \text{grad } \tilde{H}_{iL} + \\ + \beta \text{div} (\lambda_L \text{grad } T_L) + a_m q_L + \beta \sum_{j=1}^r (-\Delta H_{rj}) R_j , \quad (3-13)$$

gdzie ciepło molowe reakcji chemicznej jest określone wzorem

$$(-\Delta H_{rj}) = \sum_{i=1}^n \nu_{ij} \tilde{H}_{iL} , \quad j = 1, \dots, r . \quad (3-14)$$

W przedstawionych równaniach bilansowych molowe prędkości przepływu zarówno składników jak i faz są rzeczywistymi prędkościami występującymi w aparacie. W obliczeniach praktycznych konkretnych typów wymienników masy wygodnie jest stosować prędkości pozorne, tzn. prędkości odniesione do przekroju poprzecznego aparatu. Prędkości pozorne wyrażają się iloczynem zatrzymania danej fazy i prędkości rzeczywistej. Przykładowo, pozorna prędkość molowa fazy gazowej:

$$W_G = \alpha W_G^{(\alpha)} . \quad (3-15)$$

Analogiczne równanie obowiązuje dla fazy ciekłej.

W dalszej części pracy będą używane wielkości pozorne.

Sformułowane w tym rozdziale równania bilansu masy i ciepła są równaniami ogólnymi i odnoszą się do dowolnego podstawowego typu wymiennika masy (kolumny półkowej, wypełnionej i barbotażowej),

w którym przepływ każdej z faz odpowiada jednemu z trzech modeli: modelowi idealnego wymieszania, przepływu tłokowego czy przepływu tłokowego z dyspersją. Obliczenia wymienników masy określonego typu wymagają nadania równaniom ogólnym postaci szczegółowych, wynikających z przyjętego modelu przepływu każdej z faz oraz warunków operacyjnych prowadzenia procesu.

Równania bilansowe muszą być uzupełnione o zależności dotyczące hydrodynamiki absorbera: czynnej powierzchni wymiany masy, współczynników wnikania masy i ciepła czy współczynników dyspersji. Tego typu równania zostaną przedstawione w przykładach obliczeniowych odnoszących się do poszczególnych aparatów absorpcyjnych.

4. KOLUMNY PÓŁKOWE

Kolumny półkowe są podstawowymi typami wymienników masy, w których na skalę przemysłową prowadzony jest proces absorpcji (rektyfikacji) i absorpcji (rektyfikacji) z reakcją chemiczną mieszanin dwu i wieloskładnikowych. Aparaty te pracują głównie przy przeciwnym przepływie fazy gazowej i ciekłej, a z uwagi na wymianę ciepła z otoczeniem w warunkach izotermicznych, nieizotermicznych czy adiabatycznych. Ten trzeci typ pracy stosowany jest w przypadku absorpcji z dużym efektem cieplnym (absorpcja amoniaku czy chlorowodoru z powietrza w wodzie).

Jak już powiedziano wcześniej, modele matematyczne opisujące wieloskładnikowy ruch masy i jednoczesny ruch masy i ciepła w kolumnach półkowych można podzielić na dwie podstawowe grupy. Pierwszą stanowią tzw. modele niedyfuzyjne oparte na pojęciu stopnia równowagowego lub stopnia o określonej sprawności. Druga grupa obejmuje modele dyfuzyjne, w których bezpośrednio uwzględnia się strumienie masy i strumień ciepła przenoszone między fazą gazową a ciekłą.

Większość algorytmów grupy pierwszej można dodatkowo podzielić na dwie klasy. Pierwsza z nich obejmuje metody polegające na dekompozycji równań bilansowych, podczas gdy druga wymaga równoczesnego rozwiązania wszystkich równań bilansowych ze względu na występujące w nich parametry procesu.

Niezależnie jednak od klasy algorytmów, z punktu widzenia matematycznego, modele niedyfuzyjne obliczeń kolumn półkowych (dla warunków ustalonych) sprowadzają się do rozwiązania dużych nieliniowych układów równań algebraicznych. Układy tych równań rozwiązywane są za pomocą iteracyjnej metody Newtona-Raphsona lub wielu jej modyfikacji.

Obecnie modele niedyfuzyjne przeważnie wykorzystywane są do obliczeń kolumn półkowych pracujących w warunkach nieustalonych (np. Ruiz i wsp. [44], Kumar i Daoutidis [45]).

Modele dyfuzyjne stanowią połączenie równań opisujących strumienie masy i strumień ciepła przenoszone między fazą gazową a ciekłą z równaniami bilansowymi, których postać jest zależna od przyjętych modeli przepływu tych faz.

W połowie lat osiemdziesiątych Krishnamurthy i Taylor [46] + [48] do obliczania kolumn półkowych zaproponowali tzw. nierównowagowy model stopnia. W modelu tym strumienie przenoszonej masy między

fazami określano na podstawie rozwiązania równań dyfuzji Maxwella-Stefana dla teorii filmu a strumienie ciepła – przy uwzględnieniu poprawek Ackermanna. Równania bilansowe wyprowadzono przy założeniu idealnego wymieszania zarówno fazy gazowej jak i ciekłej. W konsekwencji model ten stanowił duży układ nieliniowych równań algebraicznych i do jego rozwiązania wykorzystano identyczne metody jak dla modeli niedyfuzyjnych. Model przetestowano dla wielu przypadków wieloskładnikowej absorpcji i rektyfikacji (Taylor i wsp. [49], [50], Powers i wsp. [51]). Podsumowanie dotyczące tego modelu zostało przedstawione przez Taylora i Krishnę w pracy [7].

Burghardt i Warmuziński [52], do obliczania kolumn półkowych o małych średnicach zaproponowali równania bilansowe wynikające z założenia tłokowego modelu przepływu fazy gazowej i idealnego wymieszania fazy ciekłej. Strumienie masy obliczano na podstawie przybliżonego rozwiązania równań dyfuzji Maxwella-Stefana. Równania modelu tworzą układ nieliniowych równań różniczkowo-algebraicznych z warunkami brzegowymi odpowiadającymi znanym parametrom strumieni fazy gazowej i ciekłej dopływających do kolumny. Równania te rozwiązywano metodami iteracyjnymi. Model przetestowano dla kilku przypadków rektyfikacji trójskładnikowej (Buzek i wsp. [53]), uzyskując dobrą zgodność wyników teoretycznych i doświadczalnych.

De Leye i Froment [54] podobnie jak Burghardt i Warmuziński, do obliczania kolumn półkowych zaproponowali równania bilansowe wynikające z założenia tłokowego modelu przepływu fazy gazowej i idealnego wymieszania fazy ciekłej. Model odnosi się do aparatów w których zachodzi absorpcja z reakcją chemiczną. Strumienie masy przenoszone między fazami obliczane są przy wykorzystaniu równań dyfuzji Ficka. Model przetestowano zarówno dla prostej jak i złożonej reakcji chemicznej.

Higler i wsp. [55] do obliczania kolumn półkowych zaproponowali model komórkowy oparty na modelu stopnia nierównowagowego. Dla pojedynczej półki przepływ faz jest przepływem krzyżowym. Zasadniczo model odnosi się do tłokowych przepływów fazy gazowej i ciekłej. Przepływ tłokowy przybliżono za pomocą kaskady przepływów z idealnym wymieszaniem. Przepływ dyspersyjny fazy ciekłej uwzględniono pośrednio, na podstawie podanej w pracy zależności. Ta zależność określa liczbę zastępczych reaktorów z idealnym wymieszaniem, jaka odpowiada reaktorowi rurowemu o przepływie tłokowym z nałożoną dyspersją osiową (wiąże liczbę tych stopni z liczbą Pecleta). Strumienie masy przenoszone

między fazami obliczane są na podstawie uogólnionych równań Maxwella-Stefana dla teorii filmu, przy uwzględnieniu złożonej reakcji chemicznej. Strumienie ciepła uwzględniają zarówno ciepło przenoszone na drodze wnikania jak i ciepło przenoszone wraz z masą. Model przetestowano dla rektyfikacji układu kwas octowy-bezwodnik octowy-woda w kolumnie trzydziestopółkowej, uzyskując dobrą zgodność wyników teoretycznych i doświadczalnych. Ten model jest ogólniejszy niż wcześniejsze modele przedstawione przez Kooijmana i Taylora [56] oraz Alejskiego [57].

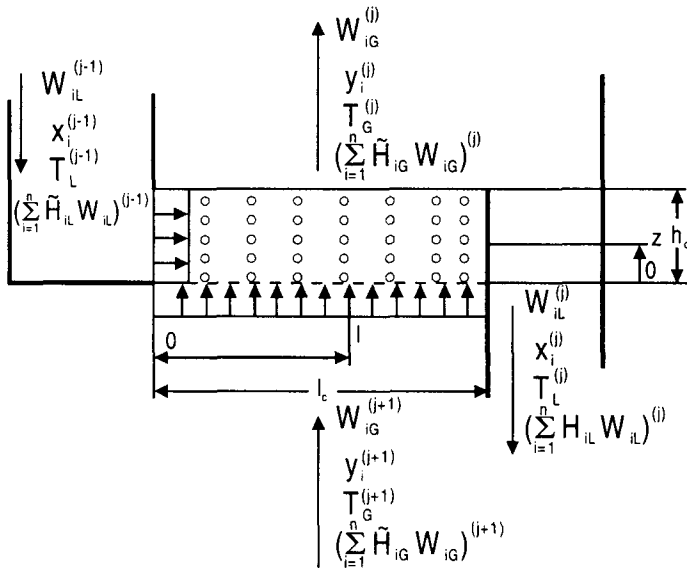
W pracy [11] do obliczeń pojedynczej półki kolumny zaproponowałem równania bilansowe wynikające z krzyżowego przepływu fazy gazowej i ciekłej przez półkę oraz przyjęcia tłokowego przepływu gazu i idealnego wymieszania oraz tłokowego przepływu cieczy. Przedstawiłem przykłady obliczeniowe zarówno dla absorpcji fizycznej jak i absorpcji z reakcją chemiczną. W pracach [58] ÷ [63] model pojedynczej półki uogólniłem na przypadek dyspersyjnego przepływu cieczy.

W pracach [64] ÷ [66] zaproponowałem model przeciwprądowej kolumny wielopółkowej, oparty na krzyżowym przepływie faz przez pojedynczą półkę i założeniu tłokowego przepływu gazu i tłokowego lub dyspersyjnego przepływu cieczy. W wymienionych pracach, dla absorpcji fizycznej, strumienie masy w fazie gazowej obliczałem na podstawie ścisłego rozwiązania równań Maxwella-Stefana dla teorii filmu, a w fazie ciekłej, na podstawie analitycznego ale przybliżonego rozwiązania uogólnionej postaci tych równań. Strumienie ciepła obliczałem przy wykorzystaniu poprawek Ackermanna. Na podstawie obliczeń adiabatycznej absorpcji amoniaku z powietrza w wodzie, w kolumnie wielopółkowej, dokonałem oceny wpływu efektów wieloskładnikowego ruchu masy oraz jednoczesnego ruchu masy i ciepła na proces absorpcji z dużym efektem cieplnym.

4.1. Równania bilansowe

Kolumny półkowe o ciągłym przepływie fazy gazowej i ciekłej zazwyczaj pracują w warunkach ustalonych (poza krótkim okresem rozruchu). Przepływ faz przez całą kolumnę jest najczęściej przepływem przeciwprądowym natomiast przepływ przez pojedynczą półkę jest zależny od jej konstrukcji. W pracy sformułowane równania bilansowe

dotyczą krzyżowego przepływu faz (półki sitowe z przelewami, kołpakowe czy zaworkowe).



Rys. 4.1. Schemat półki sitowej z przelewami

Przy założeniu idealnego wymieszania zarówno fazy gazowej jak i ciekłej i przy oznaczeniach jak na rysunku 4.1, ogólne równania bilansu materiałowego i cieplnego (3-1), (3-8), (3-10) i (3-12) upraszczają się do postaci:

– faza gazowa

$$W_{iG}^{(j+1)} - W_{iG}^{(j)} = a_m h_c N_{iG}^{(j)}, \quad i = 1, \dots, n, \quad j = 1, \dots, p, \quad (4-1)$$

$$\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)^{(j+1)} - \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)^{(j)} = a_m h_c \epsilon_G^{(j)}, \quad j = 1, \dots, p, \quad (4-2)$$

gdzie

$$y_i^{(j)} = W_{iG}^{(j)} / W_G^{(j)}, \quad i = 1, \dots, n, \quad W_G^{(j)} = \sum_{i=1}^n W_{iG}^{(j)}, \quad (4-3)$$

– faza ciekła

$$W_{iL}^{(j)} - W_{iL}^{(j-1)} = a_m h_C (N_{iL}^\delta)^{(j)} + \beta h_C \left(\sum_{k=1}^r v_{ik} R_k \right)^{(j)}, i = 1, \dots, n, j = 1, \dots, p, \quad (4-4)$$

$$\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)^{(j)} - \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)^{(j-1)} = a_m h_C \varepsilon_L^{(j)}, j = 1, \dots, p, \quad (4-5)$$

gdzie

$$x_i^{(j)} = W_{iL}^{(j)} / W_L^{(j)}, i = 1, \dots, n, \quad W_L^{(j)} = \sum_{i=1}^n W_{iL}^{(j)}. \quad (4-6)$$

Dla fizycznego transportu masy równania (4-1) ÷ (4-6) wraz z zależnościami opisującymi strumienie masy i ciepła określanymi na podstawie rozwiązania równań dyfuzji Maxwella-Stefana (rozdział 2), w literaturze przedmiotu noszą nazwę „modelu Taylora”.

Dla kolumn o małych średnicach zwykle przyjmuje się, że przepływ fazy gazowej odpowiada przepływowi tłokowemu a przepływ fazy ciekłej modelowi idealnego wymieszania. Przy takich założeniach odnośnie przepływu faz, ogólne równania bilansowe (3-1), (3-8), (3-10) i (3-12) redukują się do postaci:

– faza gazowa

$$\frac{d W_{iG}}{dz} = -a_m N_{iG}, \quad W_{iG}(0) = W_{iG}^{(j+1)}, i = 1, \dots, n, j = 1, \dots, p, \quad (4-7)$$

$$\frac{d \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)}{dz} = -a_m \varepsilon_G, \quad \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)(0) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)^{(j+1)}, j = 1, \dots, p, \quad (4-8)$$

gdzie

$$y_i = W_{iG} / W_G, \quad i = 1, \dots, n, \quad W_G = \sum_{i=1}^n W_{iG}, \quad (4-9)$$

– faza ciekła

$$W_{iL}^{(j)} - W_{iL}^{(j-1)} = a_m h_C (\overline{N}_{iL}^\delta)^{(j)} + \beta h_C \left(\sum_{k=1}^r v_{ik} R_k \right)^{(j)}, i=1, \dots, n, j=1, \dots, p, \quad (4-10)$$

$$\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)^{(j)} - \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)^{(j-1)} = a_m h_C \bar{\epsilon}_L^{(j)}, j=1, \dots, p, \quad (4-11)$$

gdzie

$$x_i^{(j)} = W_{iL}^{(j)} / W_L^{(j)}, i=1, \dots, n, \quad W_L^{(j)} = \sum_{i=1}^n W_{iL}^{(j)}, \quad (4-12)$$

$$\overline{N}_{iL}^\delta = \frac{1}{h_C} \int_0^{h_C} N_{iL}^\delta dz, i=1, \dots, n, \quad (4-13)$$

$$\bar{\epsilon}_L = \frac{1}{h_C} \int_0^{h_C} \epsilon_L dz. \quad (4-14)$$

Dla fizycznego transportu masy równania od (4-7) do (4-14) wraz z zależnościami opisującymi strumienie masy i ciepła określonymi na podstawie rozwiązania równań dyfuzji Maxwella-Stefana (rozdział 2), tworzą model zaproponowany przez Burghardta i Warmuzińskiego [52].

Dla kolumn o większych średnicach zwykle przyjmuje się tłokowy model przepływu fazy gazowej i model przepływu tłokowego lub przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją osiową fazy ciekłej. W przypadku tłokowego modelu przepływu fazy gazowej i dyspersyjnego przepływu fazy ciekłej, ogólne równania bilansowe (3-1), (3-8), (3-10) i (3-12) przybierają postać:

– faza gazowa

$$\frac{\partial W_{iG}}{\partial z} = -a_m N_{iG}, \quad W_{iG}(0) = W_{iG}^{(j+1)}, \quad i=1, \dots, n, j=1, \dots, p, \quad (4-15)$$

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)}{\partial z} = -a_m \epsilon_G, \quad \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)(0) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)^{(j+1)}, j=1, \dots, p, \quad (4-16)$$

gdzie

$$y_i = W_{iG} / W_G, \quad i = 1, \dots, n, \quad W_G = \sum_{i=1}^n W_{iG}, \quad (4-17)$$

– faza ciekła

$$\frac{d W_{iL}}{dl} = a_m \bar{N}_{iL}^\delta + \beta \sum_{k=1}^r v_{ik} R_k, \quad W_{iL}(0) = W_{iL}^{(j-1)}, \quad i = 1, \dots, n, \quad j = 1, \dots, p, \quad (4-18)$$

$$\frac{d \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)}{dl} = a_m \bar{\varepsilon}_L, \quad \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)(0) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)^{(j-1)}, \quad j = 1, \dots, p, \quad (4-19)$$

gdzie

$$W_{iL} = \beta J_{D,iL} + x_i W_L, \quad i = 1, \dots, n, \quad W_L = \sum_{i=1}^n W_{iL}, \quad (4-20)$$

$$J_{D,iL} = -C_L \hat{D}_{DL} \frac{dx_i}{dl}, \quad x_i(l_c) = W_{iL}(l_c) / W_L(l_c), \quad (4-21)$$

$$\bar{N}_{iL}^\delta = \frac{1}{h_c} \int_0^{h_c} N_{iL}^\delta dz, \quad i = 1, \dots, n, \quad (4-22)$$

$$\bar{\varepsilon}_L = \frac{1}{h_c} \int_0^{h_c} \varepsilon_L dz. \quad (4-23)$$

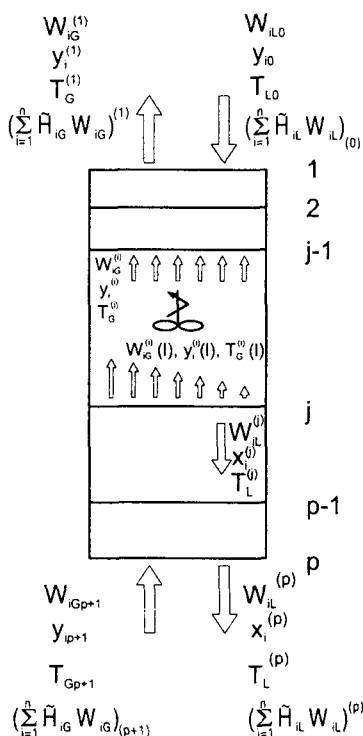
Dla tłokowego modelu przepływu zarówno fazy gazowej jak i ciekłej formalna postać równań bilansowych jest identyczna jak dla tłokowego modelu przepływu fazy gazowej i dyspersyjnego przepływu fazy ciekłej. W tym jednak przypadku składowa dyspersyjna $J_{D,iL}$ prędkości molowej składników w fazie ciekłej jest równa zero. Do obliczania składu fazy ciekłej (wyrażonego za pomocą ułamków molowych składników) zamiast zależności (4-20) i (4-21) należy użyć zależności

$$x_i = W_{iL} / W_L, \quad i = 1, \dots, n, \quad W_L = \sum_{i=1}^n W_{iL}. \quad (4-24)$$

Występujące w przedstawionych równaniach bilansowych wielkości N_{iG} , N_{iL} , ϵ_G , ϵ_L są wielkościami pomocniczymi, które obliczane są ze wzorów podanych w rozdziale 2.

Rozwiązanie równań bilansowych dla tłokowego przepływu fazy gazowej i tłokowego lub dyspersyjnego przepływu fazy ciekłej wymaga dodatkowego założenia odnośnie przepływu fazy gazowej pomiędzy półkami. W pracy przyjęto, że pomiędzy półkami faza gazowa ulega idealnemu wymieszaniu.

Model opisany równaniami (4-15) ÷ (4-23) jest ogólniejszy niż model komórkowy zaproponowany przez Higlera i wsp. [55]. Dla procesów nieizotermicznych (możliwość sztywności różniczkowych równań bilansowych) zastąpienie reaktora rurowego o przepływie tłokowym czy dyspersyjnym kaskadą reaktorów z idealnym wymieszaniem, jest zawodne i z reguły nie daje pozytywnych rozwiązań. Model ten dla absorpcji fizycznej jest o wiele bardziej ogólny niż nierównowagowy model Krishnamurthy i Taylora.



Rys. 4.2 Schemat przeciwpływowej kolumny półkowej

Obliczenia kolumn półkowych zwykle prowadzone są przy zadanej liczbie półek i przy znanych parametrach strumieni dopływających do kolumny. W przypadku przeciwwprądowego przepływu faz (dla całej kolumny) warunki brzegowe równań bilansowych (przy oznaczeniach jak na rys.4.2) można zapisać w postaci:

$$W_{iG}^{(p+1)} = W_{iG(p+1)}, \quad i = 1, \dots, n, \quad \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)^{(p+1)} = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)_{(p+1)}, \quad (4-25)$$

$$W_{iL}^{(0)} = W_{iL0}, \quad i = 1, \dots, n, \quad \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)^{(0)} = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)_0. \quad (4-26)$$

Z punktu widzenia matematycznego obliczenia kolumn półkowych dla warunków brzegowych (4-25) i (4-26), przy założeniu idealnego wymieszania fazy gazowej i ciekłej oraz fizycznego przenikania masy, sprowadzają się do numerycznego rozwiązania dużego układu nieliniowych równań algebraicznych. Obliczenia kolumn półkowych dla wszystkich pozostałych przypadków (wynikających z przyjętych modeli przepływu faz i rodzaju przenikania masy) sprowadzają się do numerycznego rozwiązania dwupunktowego zagadnienia brzegowego dla układu równań algebraiczno-różniczkowych. Dla idealnego wymieszania czy tłokowego przepływu gazu i idealnego wymieszania cieczy równania różniczkowe są równaniami zwyczajnymi. Dla tłokowego przepływu gazu i tłokowego lub dyspersyjnego przepływu cieczy równania różniczkowe są równaniami cząstkowymi. W przypadku tłokowego przepływu gazu i dyspersyjnego przepływu cieczy zagadnienie brzegowe równań bilansowych dotyczy nie tylko całej kolumny ale także, z uwagi na warunek brzegowy równania różniczkowego (4-21), każdej z jej półek.

W przypadku absorpcji fizycznej oraz tłokowego modelu przepływu gazu i tłokowego lub dyspersyjnego przepływu cieczy, równania bilansowe fazy ciekłej można znacznie uprościć bowiem bezpośrednie korzystanie z równań różniczkowych (4-18) i (4-19) nie jest wygodne z uwagi na zależności (4-22) i (4-23) określające średnie wartości strumieni molowych składników i średni strumień ciepła. Te średnie strumienie nie muszą być jednak obliczane bezpośrednio. Całkując równanie różniczkowe (4-15) dla ustalonej wartości współrzędnej długości półki l (rys.4.1) w przedziale W_{iG} od $W_{iG}^{(j+1)}$ do $W_{iG}^{(j)}$ (l) i z od 0 do h_c otrzymujemy

$$W_{iG}^{(j+1)} - W_{iG}^{(j)}(l) = \int_0^{h_c} a_m N_{iG} dz, \quad i = 1, \dots, n, \quad j = 1, \dots, p, \quad (4-27)$$

Wykorzystując warunek ciągłości strumieni masy na powierzchni międzyfazowej oraz zależności (4-22) i (4-27) w równaniu różniczkowym (4-18) uzyskujemy ostatecznie

$$\frac{dW_{iL}}{dl} = \frac{1}{h_c} (W_{iG}^{(j+1)} - W_{iG}^{(j)}(l)), \quad W_{iL}(0) = W_{iL}^{(j-1)}, \quad i = 1, \dots, n, \quad j = 1, \dots, p. \quad (4-28)$$

Analogiczną procedurę można wykorzystać do wyeliminowania średniego strumienia ciepła z równania różniczkowego (4-19). Po scałkowaniu równania różniczkowego (4-16) dla ustalonej wartości współrzędnej długości półki l w przedziale $\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG}$ od $(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG})^{(j+1)}$ do $(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG})^{(j)}$ i z od 0 do h_c , skorzystaniu z warunku ciągłości strumieni ciepła na powierzchni międzyfazowej i zależności (4-23) otrzymujemy ostatecznie:

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)}{dl} &= \frac{1}{h_c} \left(\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)^{(j+1)} - \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)^{(j)} \right), \\ \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)(0) &= \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)^{(j-1)}, \quad j = 1, \dots, p. \end{aligned} \quad (4-29)$$

Średnia wartość pozornej molowej prędkości przepływu składnika $W_{iG}^{(j)}$ na wylocie z półki j (średnia całkowita z wartości $W_{iG}^{(j)}(l)$) wynika ze scałkowania równania różniczkowego (4-23) w przedziale W_{iL} od $W_{iL}^{(j)}(0)$ do $W_{iL}^{(j)}(l_c)$ i l od 0 do l_c . Po wykonaniu tej operacji i uwzględnieniu definicji średniej całkowitej otrzymujemy

$$W_{iG}^{(j)} = W_{iG}^{(j+1)} - \frac{h_c}{l_c} (W_{iL}^{(j)}(l_c) - W_{iL}^{(j)}(0)), \quad i = 1, \dots, n, \quad j = 1, \dots, p. \quad (4-30)$$

Średnia wartość entalpii strumienia opuszczającego półkę j wynika ze scałkowania równania różniczkowego (4-29) w przedziale $\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}$ od

$(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL})^{(j)}(0)$ do $(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL})^{(j)}(l_C)$ i 1 od 0 do l_C . Po wykonaniu tej operacji i uwzględnieniu definicji średniej całkowej otrzymujemy

$$\begin{aligned} (\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG})^{(j)} &= (\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG})^{(j+1)} + \\ &- \frac{h_C}{l_C} \left((\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL})^{(j)}(l_C) - (\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL})^{(j)}(0) \right), i = 1, \dots, n, j = 1, \dots, p. \end{aligned} \quad (4-31)$$

Dla równoległego przepływu faz (np. półki sitowe bez przelewów) i idealnego wymieszania gazu i cieczy oraz tłokowego przepływu gazu i idealnego wymieszania cieczy, formalna postać równań bilansowych jest identyczna jak dla krzyżowego przepływu tych faz. Dla tłokowego przepływu gazu i tłokowego lub dyspersyjnego przepływu cieczy równania bilansowe są identyczne jak dla kolumny wypełnionej czy barbotażowej (równania te zostaną przedstawione w dalszej części pracy).

Efektem końcowym obliczeń kolumn półkowych przy powyższych założeniach jest znajomość parametrów strumieni przepływających przez każdą z półek jak i znajomość parametrów strumieni opuszczających półki (a stąd i kolumnę). Znajomość tych parametrów umożliwia projektowanie kolumn półkowych oraz pozwala na ocenę znaczenia efektów wieloskładnikowego ruchu masy i efektów jednoczesnego ruchu masy i ciepła w procesach absorpcji nieizotermicznej.

4.2. Przykład obliczeniowy (B) – absorpcja amoniaku z powietrza w wodzie

Nieliniowość równań różniczkowych stanowiących bilanse masy i ciepła dla poszczególnych półek kolumny oraz wyjątkowo uwikłany charakter zależności opisujących proces przenikania masy i ciepła powodują, że przetestowania zaproponowanego modelu matematycznego, porównania go z innymi modelami literaturowymi, a także oceny znaczenia efektów wieloskładnikowego ruchu masy i jednoczesnego ruchu masy i ciepła można dokonać wyłącznie na podstawie wyników obliczeń numerycznych konkretnego układu poddawanego rozdziałowi, np. absorpcji czy rektyfikacji. W pracy jako przykład obliczeniowy wybrano proces absorpcji amoniaku (1) z powietrza (3) w wodzie (2) w adiabatycznej kolumnie półkowej o półkach sitowych z przelewami. Układ amoniak-powietrze-woda jest prostym układem wieloskładnikowym charaktery-

zującym się bardzo dobrą rozpuszczalnością gazu w cieczy oraz dużym ciepłem absorpcji.

4.2.1 Kinetyka przenikania masy i ciepła

Proces przenikania masy w różniczkowym elemencie półki obejmuje: trójskładnikowe wnikanie w fazie gazowej z udziałem NH_3 , H_2O i powietrza jako składnika inertnego oraz dwukierunkowe, różnomolowe wnikanie NH_3 i H_2O w fazie ciekłej.

Równania przenikania masy po uwzględnieniu warunku ciągłości (2-29) i zależności (2-10) mają postać:

$$\begin{bmatrix} N_1 \\ N_2 \end{bmatrix} - C_G k_G \Xi_G^* \begin{bmatrix} y_1 - y_1^* \\ y_2 - y_2^* \end{bmatrix} - (N_1 + N_2) \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad (\text{B-1})$$

$$N_1 - C_L k_{11L} \Gamma_{11} \Xi_{11L} (x_1^* - x_1) - (N_1 + N_2) x_1 = 0, \quad (\text{B-2})$$

a warunek określoności dla inertnego składnika fazy gazowej (powietrza)

$$N_3 = 0. \quad (\text{B-3})$$

Uwzględnienie warunku ciągłości (2-30), po wykorzystaniu wzorów (2-24) i (2-25), daje

$$\begin{aligned} & \alpha_G \Xi_{HG} (T_G - T^*) + \tilde{H}_{1G}^* N_1 + \tilde{H}_{2G}^* N_2 + \\ & - \alpha_L \Xi_{HL}^* (T^* - T_L) - \tilde{H}_{1L}^* N_1 - \tilde{H}_{2L}^* N_2 = 0. \end{aligned} \quad (\text{B-4})$$

Cząstkowe molowe entalpie składników w fazie gazowej obliczano ze wzoru

$$\tilde{H}_{iG} = \tilde{C}_{piG} (T - T^0) + r_i (T^0), \quad i = 1, 2, 3, \quad (\text{B-5})$$

a w fazie ciekłej ze wzorów:

$$\tilde{H}_{1L} = H_L + (1 - x_1) \frac{d H_L}{d x_1}, \quad (\text{B-6})$$

$$\tilde{H}_{2L} = H_L - x_1 \frac{d H_L}{d x_1}, \quad (\text{B-7})$$

$$H_L = C_{pL} (T_L - T^0) + \Delta H_s. \quad (\text{B-8})$$

Jeśli w temperaturze odniesienia T^0 składnik i jest gazem, to $r_i(T^0) = 0$.

4.2.2 Równania bilansowe

Konkretne postaci równań bilansowych kolumny są zależne między innymi od przyjętego rodzaju przepływu faz przez półkę. O ile dla całej kolumny przepływ faz jest najczęściej przepływem przeciwpładowym, to przepływ przez pojedynczą półkę jest zależny od jej konstrukcji. W pracy przyjęto, że przepływ faz przez półkę jest przepływem krzyżowym (rys. 4.1).

W celu sformułowania równań bilansowych kolumny półkowej przyjęto ponadto następujące założenia upraszczające:

- proces jest ustalony,
- proces prowadzony jest adiabatycznie i pod stałym ciśnieniem,
- przepływ fazy gazowej odpowiada modelowi przepływu tłokowego, a przepływ fazy ciekłej – modelowi dyspersyjnemu,
- pomiędzy półkami faza gazowa jest idealnie wymieszana,
- powierzchnie wymiany masy i ciepła są jednakowe,
- znane są wszystkie parametry strumieni dopływających do kolumny (temperatury, składy i pozorne molowe prędkości przepływu).

Dla tak przyjętych założeń równania bilansu materiałowego i cieplnego (4-15) + (4-23) sporządzone dla elementu półki o różniczkowej objętości dV (rys. 4.1) upraszczają się do postaci:

– faza gazowa

$$\frac{\partial W_{iG}}{\partial z} = -a_m N_{iG}, \quad W_{iG}(0) = W_{iG}^{(j+1)}, \quad i=1, 2, \quad j=1, \dots, p, \quad (B-9)$$

$$\frac{\partial \left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)}{\partial z} = -a_m \varepsilon_G, \quad \left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)(0) = \left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)^{(j+1)}, \quad j=1, \dots, p, \quad (B-10)$$

gdzie

$$y_i = W_{iG} / W_G, \quad i=1, 2, \quad W_G = \sum_{i=1}^3 W_{iG}, \quad (B-11)$$

$$W_{3G} = W_{in} = \text{const.} \quad (B-12)$$

– faza ciekła

$$\frac{d W_{iL}}{dl} = a_m \bar{N}_{iL}, \quad W_{iL}(0) = W_{iL}^{(j-1)}, \quad i = 1, 2, \quad j = 1, \dots, p, \quad (B-13)$$

$$\frac{d \left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)}{dl} = a_m \bar{\varepsilon}_L, \quad \left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)(0) = \left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)^{(j-1)}, \quad j = 1, \dots, p, \quad (B-14)$$

gdzie

$$W_{iL} = \beta J_{D,iL} + x_i W_L, \quad i = 1, 2, \quad W_L = \sum_{i=1}^2 W_{iL}, \quad (B-15)$$

$$J_{D,iL} = -C_L D_{DL} \frac{d x_i}{dl}, \quad x_i(l_C) = W_{iL}(l_C) / W_L(l_C), \quad i = 1, 2, \quad (B-16)$$

$$\bar{N}_{iL} = \frac{1}{h_c} \int_0^{h_c} N_{iL} dz, \quad i = 1, 2, \quad (B-17)$$

$$\bar{\varepsilon}_L = \frac{1}{h_c} \int_0^{h_c} \varepsilon_L dz. \quad (B-18)$$

Temperatury T_G i T_L w każdym punkcie półki wynikają z definicji entalpii molowej przyjętej dla danej fazy.

Dla absorpcji fizycznej, zgodnie z rozważaniami przedstawionymi w rozdziale 4.1 bilanse molowe fazy ciekłej można zapisać w postaci

$$\frac{d W_{iL}}{dl} = \frac{1}{h_c} (W_{iG}^{(j+1)} - W_{iG}^{(j)}(l)), \quad W_{iL}(0) = W_{iL}^{(j-1)}, \quad i = 1, 2, \quad j = 1, \dots, p, \quad (B-19)$$

przy czym średnia wartość pozornej molowej prędkości przepływu składnika $W_{iG}^{(j)}$ na wylocie z półki j dana jest zależnością

$$W_{iG}^{(j)} = W_{iG}^{(j+1)} - \frac{h_c}{l_c} (W_{iL}^{(j)}(l_C) - W_{iL}^{(j)}(0)), \quad i = 1, 2, \quad j = 1, \dots, p. \quad (B-20)$$

Równanie bilansu entalpii sprowadzi się z kolei do postaci

$$\frac{d\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)}{dl} = \frac{1}{h_c} \left(\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)^{(j+1)} - \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)^{(j)} \right), \quad (B-21)$$

$$\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)(0) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)^{(j-1)}, \quad j = 1, \dots, p,$$

a średnia wartość entalpii strumienia opuszczającego półkę do postaci

$$\left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)^{(j)} = \left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)^{(j+1)} +$$

$$- \frac{h_c}{l_c} \left(\left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)^{(j)}(l_c) - \left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)^{(j)}(0) \right), \quad j = 1, \dots, p. \quad (B-22)$$

Zgodnie z przyjętym założeniem, iż znane są wszystkie parametry strumieni dopływających do kolumny (rys. 4.2), warunki brzegowe powyższego zagadnienia można przedstawić w postaci:

$$W_{iG}^{(p+1)} = W_{iGp+1}, \quad i = 1, 2, 3, \quad \left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)^{(p+1)} = \left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)_{(p+1)}, \quad (B-23)$$

$$W_{iL}^{(0)} = W_{iL0}, \quad i = 1, 2, \quad \left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)^{(0)} = \left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)_0. \quad (B-24)$$

Dla danej liczby p półek kolumny półkowej równania różniczkowe (B-9) i (B-10), (B-16) oraz (B-19) ÷ (B-21) z warunkami (B-23) i (B-24) tworzą dwupunktowe zagadnienie brzegowe z ustaloną granicą (Stoer i Bulirsch [67]). W literaturze istnieje wiele metod numerycznych do rozwiązywania dwupunktowych zagadnień brzegowych. W szczególności można wymienić prostą metodę strzałów, wielocelową metodę strzałów, metody różnicowe czy wariacyjne, jak również wiele ich modyfikacji, nawiązujących do specyfiki zagadnień wynikających z postaci warunków brzegowych. Szersze omówienie tej problematyki w odniesieniu do projektowania kolumn przeciwprądowych przedstawiłem w pracy [23].

4.2.3 Równowaga chemiczna

Równowaga chemiczna ciecz-para układu $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ jest stosunkowo dobrze poznana. Dane doświadczalne opublikowane do roku 1977 zostały zebrane i ilościowo opisane przez Edwardsa i wsp. [68] i [69]. Podane w tych pracach zależności równowagowe wyprowadzone na podstawie teorii słabych elektrolitów obowiązują w szerokim zakresie stężeń (od 0 do 20 moli $\text{NH}_3/\text{kg H}_2\text{O}$) i szerokim zakresie temperatury (273 K+443 K). W roztworach słabych elektrolitów kompletny opis równowagi obejmuje:

- równania równowagi molekularnej,
- bilans masy słabego elektrolitu (amoniaku),
- równowagę reakcji dysocjacji,
- warunek elektroobojętności roztworu elektrolitu.

Równania równowagi molekularnej mają postać:

$$y_1 \phi_{1G} P = m_1 \gamma_1 \text{He}_1^P, \quad (\text{B-25})$$

$$y_2 \phi_{2G} P = a_2 \phi_{2L}^0 P_2^0 \exp \frac{\tilde{v}_2 (P - P_2^0)}{RT}. \quad (\text{B-26})$$

Współczynnik aktywności NH_3 γ_1 i aktywności H_2O a_2 są opisane zależnościami:

$$\ln \gamma_1 = 2\beta m_1, \quad (\text{B-27})$$

$$\ln a_2 = -M_2 m_1 (\beta m_1 + 1), \quad (\text{B-28})$$

gdzie współczynnik β dla NH_3 wynosi

$$\beta = -0,026 + 12,29 / T. \quad (\text{B-29})$$

Stała Henry'ego He_1^P i prężność nasyconej pary wodnej P_2^0 są określone równaniami:

$$\ln \text{He}_1^P = \frac{-157,552}{T} + 28,101 \ln T - 0,049227T + \quad (\text{B-30})$$

$$-137,48 + \frac{\tilde{v}_1^\infty (P - P_2^0)}{RT}$$

$$\log_{10} P_2^0 = 10,07395 - \frac{1657,46}{T - 46,13}, \quad (\text{B-31})$$

gdzie wartość $\tilde{v}_1^\infty$ podana jest w pracy [68].

Amoniak w fazie wodnej dysocjuje zgodnie z równaniem



Bilans masy słabego elektrolitu ma postać

$$m_{t1} = m_1 + \frac{1}{v_+ + v_-} (m_+ + m_-) , \quad (\text{B-33})$$

gdzie v_+ i v_- są współczynnikami stechiometrycznymi równania (B-32).

Równowaga reakcji dysocjacji NH_3 ma postać

$$K = \frac{(a_+^{v_+})(a_-^{v_-})}{a_1} , \quad (\text{B-34})$$

gdzie

$$a_i = m_i \gamma_i , \quad i = 1, +, - \quad (\text{B-35})$$

oraz

$$\ln K = -3335,7 / T + 1,4971 \ln T - 0,0370566T + 2,76 . \quad (\text{B-36})$$

Współczynniki aktywności jonów dane są wzorami

$$\ln \gamma_i = -A_\phi z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + 1,2\sqrt{I}} + \frac{2}{1,2} \ln(1 + 1,2\sqrt{I}) \right] , \quad i = +, - , \quad (\text{B-37})$$

gdzie

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 . \quad (\text{B-38})$$

Warunek elektroobojętności prowadzi do równania

$$z_+ m_+ = z_- m_- . \quad (\text{B-39})$$

Zależności (B-25) ÷ (B-39) opisujące równowagę ciecz-para układu $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ tworzą układ nieliniowych równań algebraicznych, który może być rozwiązany jedynie na drodze numerycznej. Sposób rozwiązywania tego układu równań przedstawiłem w pracy [23].

4.2.4 Hydrodynamika półki

Z punktu widzenia modelowania matematycznego znajomość hydrodynamiki półki jest wykorzystywana do określenia:

- prędkości przepływu fazy gazowej i ciekłej zapewniających prawidłową jej pracę,
- zatrzymania cieczy i gazu,
- wysokości mieszanki gazowo-ciekłej,
- właściwej powierzchni wymiany masy i ciepła,
- współczynników wnikania masy i ciepła oraz dyspersji w fazie gazowej i ciekłej,
- spadku ciśnienia gazu.

W pracy dla półki sitowej z przelewami, wymienione wielkości obliczano na podstawie korelacji przedstawionych przez Stichlmaira [70]. Zatrzymanie cieczy i gazu określano z zależności:

$$\beta = 1 - (F / F_{\max})^{0,28} , \quad (\text{B-40})$$

$$\alpha = 1 - \beta , \quad (\text{B-41})$$

gdzie wielkości F i $F_{\max}$ wynikają ze wzorów:

$$F = u_G \sqrt{\rho_G} , \quad (\text{B-42})$$

$$F_{\max} = 2,5 \left[\varphi^2 \sigma (\rho_L - \rho_G) g_z \right]^{1/4} . \quad (\text{B-43})$$

Wysokość mieszanki gazowo-ciekłej na półce dana jest zależnością

$$h_C = h_L / \beta , \quad (\text{B-44})$$

gdzie

$$h_L = h_w + \frac{1,45}{g_z^{1/3}} (v_L / l_w)^{2/3} . \quad (\text{B-45})$$

Właściwa powierzchnia wymiany masy dana jest za pomocą wzorów:

- dla $F / F_{\max} \leq 0,7$

$$a_m = a_B - \left(\frac{F / F_{\max}}{0,7} \right)^2 (a_B^o - a_T^o) , \quad (\text{B-46})$$

- dla $F / F_{\max} > 0,7$

$$a_m = \frac{F^2}{2\sigma\varphi^2} \left[1 - (F / F_{\max})^{0,28} \right] . \quad (\text{B-47})$$

Wielkości a_B , a_B^o , a_T^o opisują następujące zależności:

$$a_B = 6 \left[\frac{(\rho_L - \rho_G) g_z}{6\sigma} \right]^{0,5} (F / F_{\max})^{0,28} , \quad (B-48)$$

$$a_B^o = 6 \left[\frac{(\rho_L - \rho_G) g_z}{6\sigma} \right]^{0,5} (0,7)^{0,28} , \quad (B-49)$$

$$a_T^o = \frac{(0,7 F_{\max})^2}{2\sigma \varphi^2} (1 - 0,7)^{0,28} . \quad (B-50)$$

Binarne współczynniki wnikania masy w fazie gazowej i ciekłej (niezbędne w obliczeniach macierzy wieloskładnikowych współczynników wnikania masy) dane są za pomocą wzorów:

$$k_{ijG} = \sqrt{\frac{4}{\pi} D_{ijG} \frac{u_G}{h_c \alpha}} , \quad (B-51)$$

$$k_{ijL} = \sqrt{\frac{4}{\pi} D_{ijL} \frac{u_G}{h_c \alpha}} , \quad (B-52)$$

a współczynnik dyspersji składników w fazie ciekłej za pomocą wzoru

$$\hat{D}_{DL} = 1,06 F h_c \sqrt{\frac{\beta}{\rho_L - \rho_G}} . \quad (B-53)$$

Binarne współczynniki dyfuzji w fazie gazowej obliczano na podstawie korelacji podanych przez Fullera i wsp. [71], a uogólniony współczynnik dyfuzji Maxwella-Stefana w fazie ciekłej – na podstawie pracy Franka i wsp. [72].

Współczynniki wnikania ciepła określano korzystając z analogii przenoszenia ciepła i masy. W fazie gazowej przyjęto analogię wynikającą z teorii filmu (Chiltona-Colburna), natomiast w fazie ciekłej – z teorii penetracji.

4.2.5 Wyniki obliczeń

Przeprowadzone obliczenia numeryczne dotyczą następującego przypadku absorpcji: do kolumny doprowadzana jest od dołu w temperaturze $T_{Gp+1} = 298,2$ K mieszanina amoniaku (1), pary wodnej (2) i powietrza (3)

o składzie: $y_{1p.+1} = 0,44$, $y_{2p.+1} = 0,0$ i $y_{3p.+1} = 0,56$ ułamka molowego z molowym natężeniem przepływu $G_{p+1} = 0,02$ kmol/s, a od góry czysta woda o temperaturze $T_{L0} = 298,2$ K z molowym natężeniem przepływu $L_0 = 0,12$ kmol/s. Każda z półek jest półką sitową z przelewami o następujących parametrach:

- średnica $d_k = 1$ m
- długość przelewu $l_w = 0,7$ m
- wysokość przelewu $h_w = 0,05, 0,1$ m
- średnica otworka $d_h = 0,005$ m
- odległość między otworkami $p = 0,015$ m
- odległość między przelewami $l_C = 0,714$ m
- odległość między półkami $H_C = 0,5$ m
- liczba półek od 3 do 8.

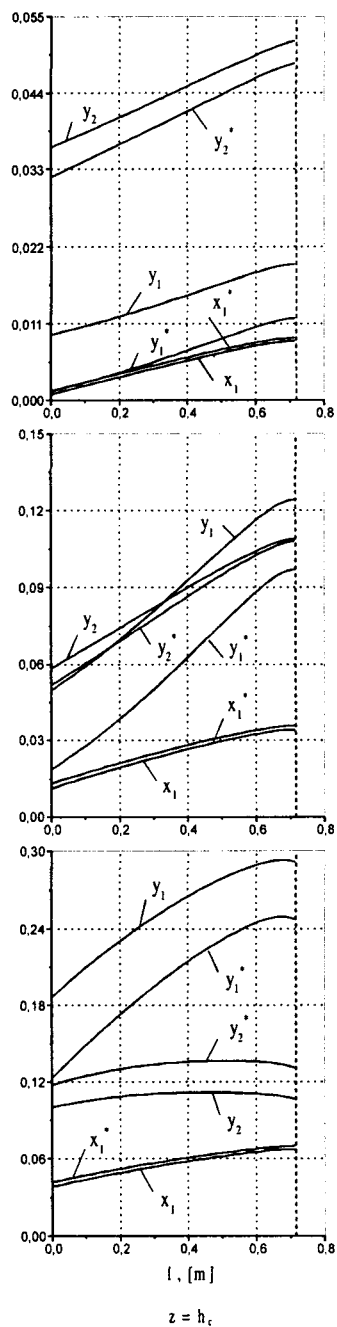
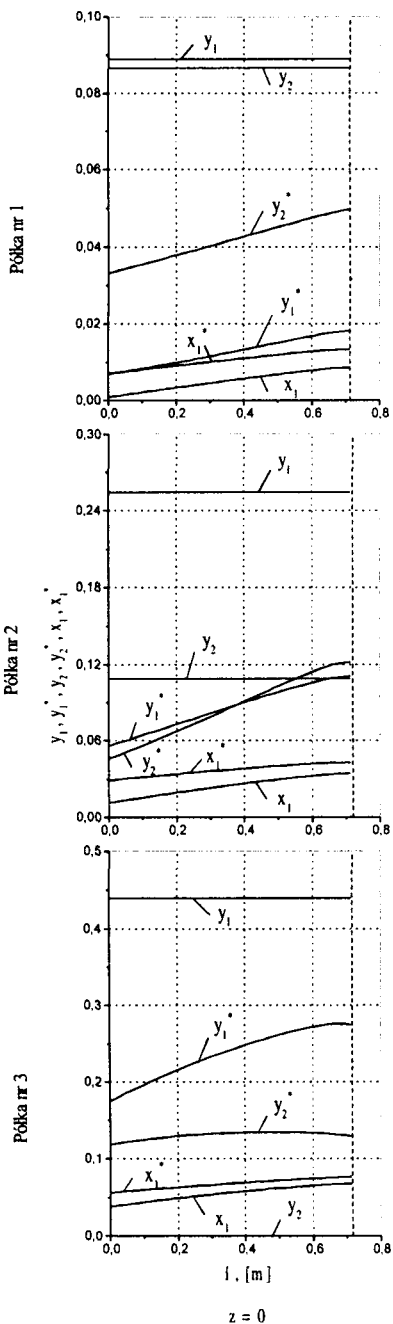
W celu rozwiązania sformułowanego powyżej problemu absorpcji konieczne jest zastosowanie wyspecjalizowanych metod numerycznych. W szczególności układ nieliniowych równań algebraicznych przenikania masy i ciepła (B-1) i (B-2) rozwiązywano metodą Newtona-Raphsona w wersji Marquardta [39]. Macierz poprawkową Ξ_G^* i związaną z nią macierzową funkcję wykładniczą obliczano za pomocą wzorów (2-17), (2-20) i (2-21), i (2-35) ÷ (2-37). Równania bilansowe kolumny całkowano metodą Mersona [38].

Dwupunktowe zagadnienie brzegowe z ustaloną granicą rozwiązywano za pomocą prostej metody strzałów [37], przy ponownym wykorzystaniu algorytmu Marquardta.

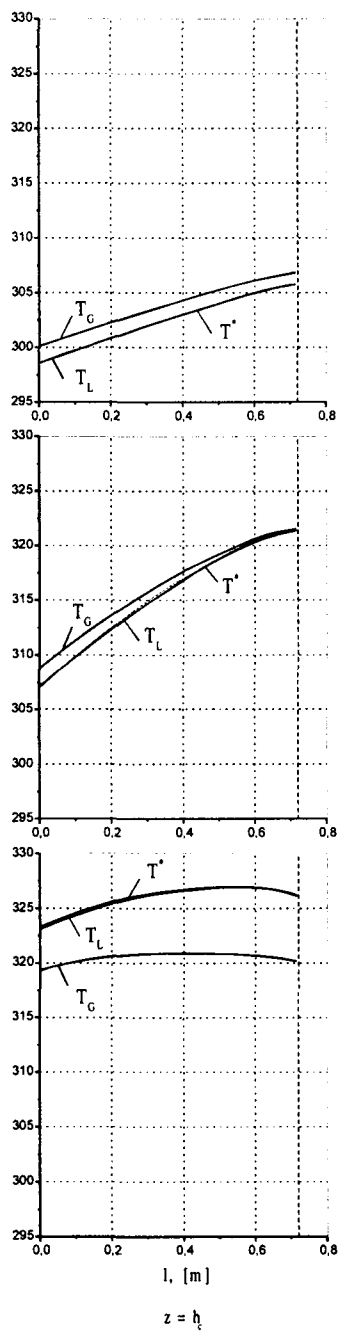
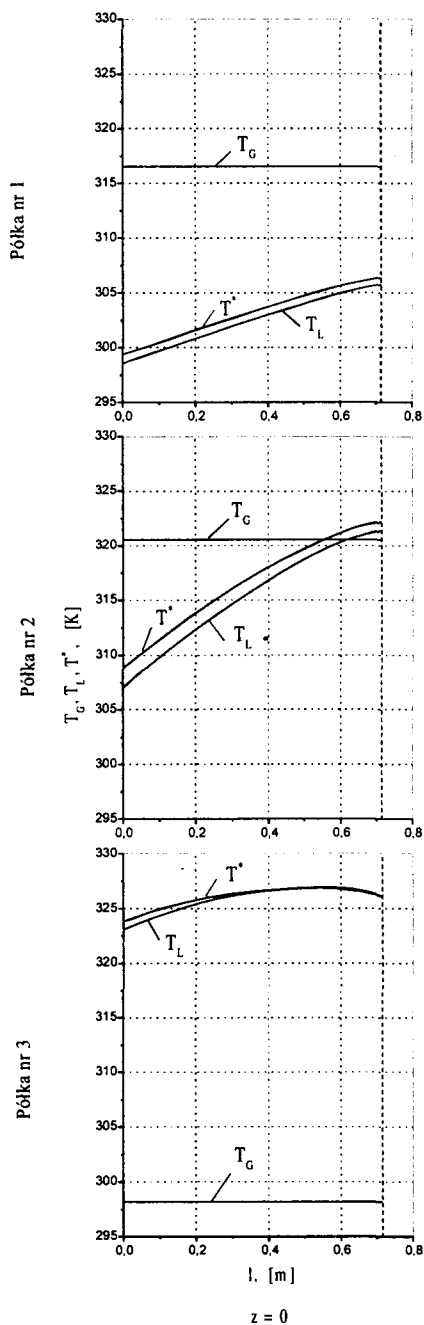
Wszystkie parametry fizykochemiczne występujące w równaniach (B-1) ÷ (B-53) jako funkcje temperatury i składu faz obliczano z zależności podanych w pracach [23] i [11].

Wyniki obliczeń numerycznych dla kolumny składającej się z trzech półek, o wysokości przelewu $h_w = 0,1$ m i średniej wysokości cieczy na półce (obliczonej z zależności (B-44)) $h_C = 0,14$ m przedstawiono na rysunkach B.1 ÷ B.7.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, iż w warunkach przykładu główny opór przenikania masy leży po stronie fazy gazowej (rys. B.1), stąd stężenie amoniaku na powierzchni międzyfazowej po stronie cieczy i w jej rdzeniu są sobie bliskie. Na trzeciej półce (dolnej) woda ulega odparowaniu do strumienia gazu, podczas gdy na półkach drugiej i pierwszej para wodna kondensuje do strumienia cieczy.

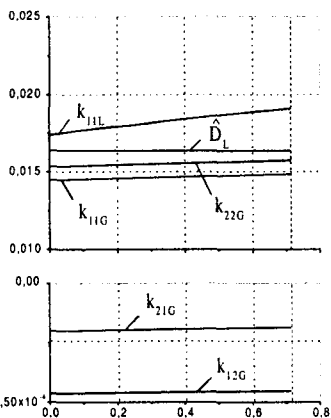


Rys. B.1. Rozkład stężeń składników w kolumnie półkowej

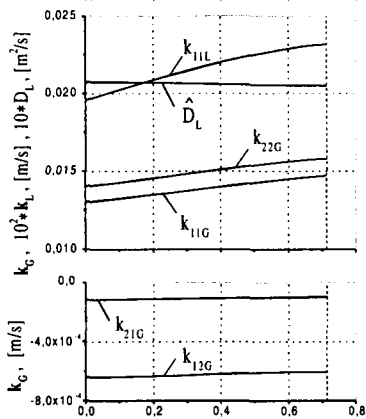


Rys. B.2. Rozkład temperatur w kolumnie półkowej

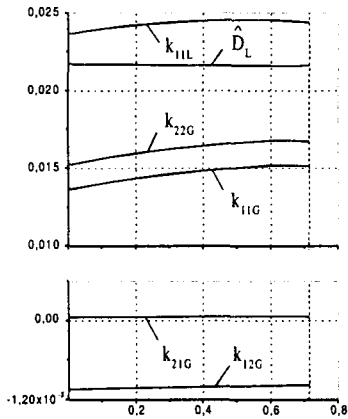
Półka nr 1



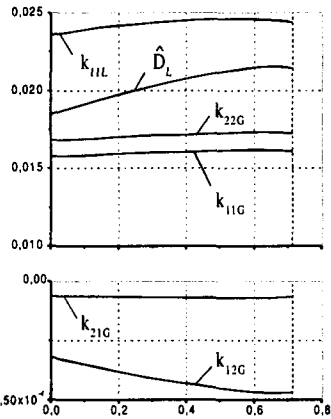
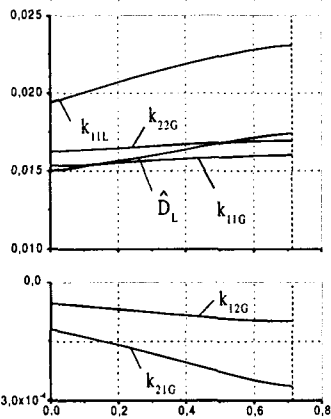
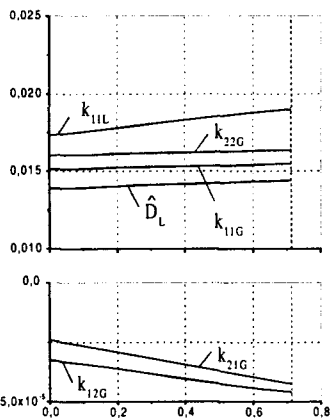
Półka nr 2



Półka nr 3

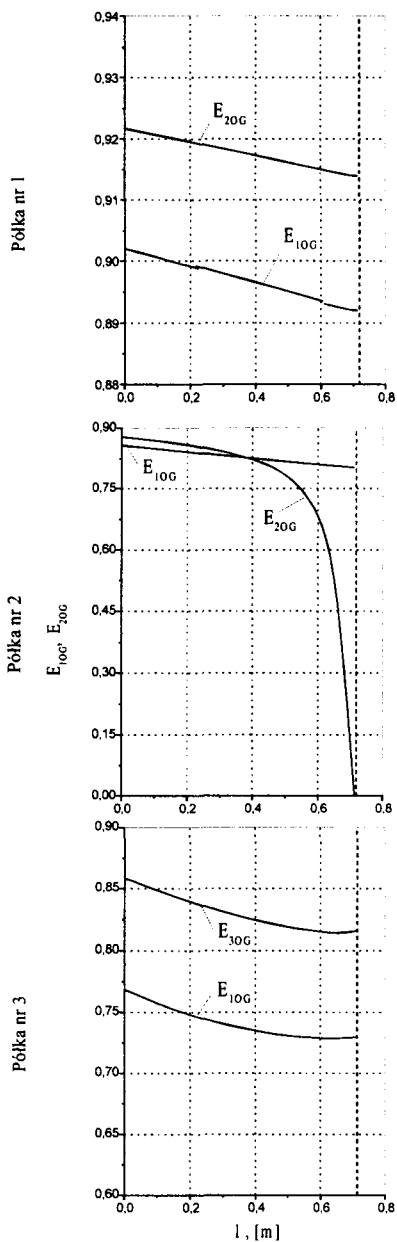


$z = 0$

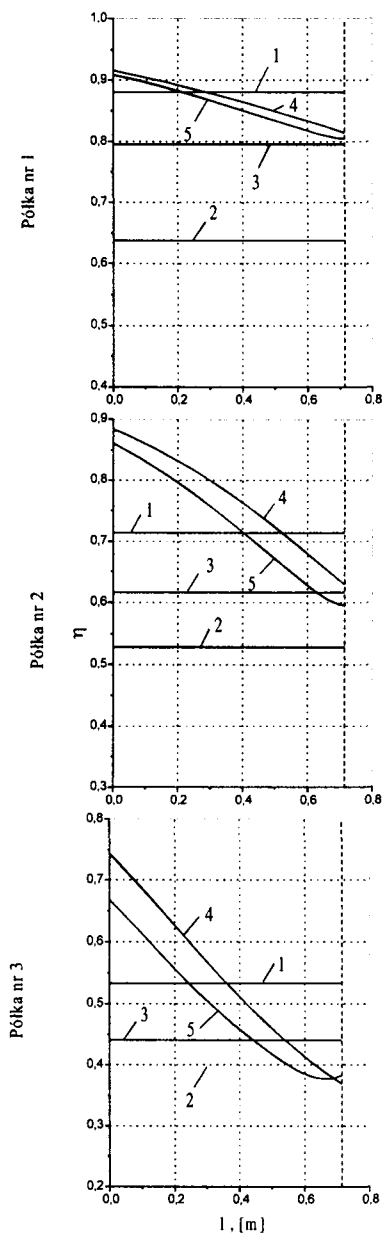


$z = h_\epsilon$

Rys. B.3. Rozkład macierzy k_G , k_L i współczynnika dyspersji $\hat{D}$ w kolumnie półkowej

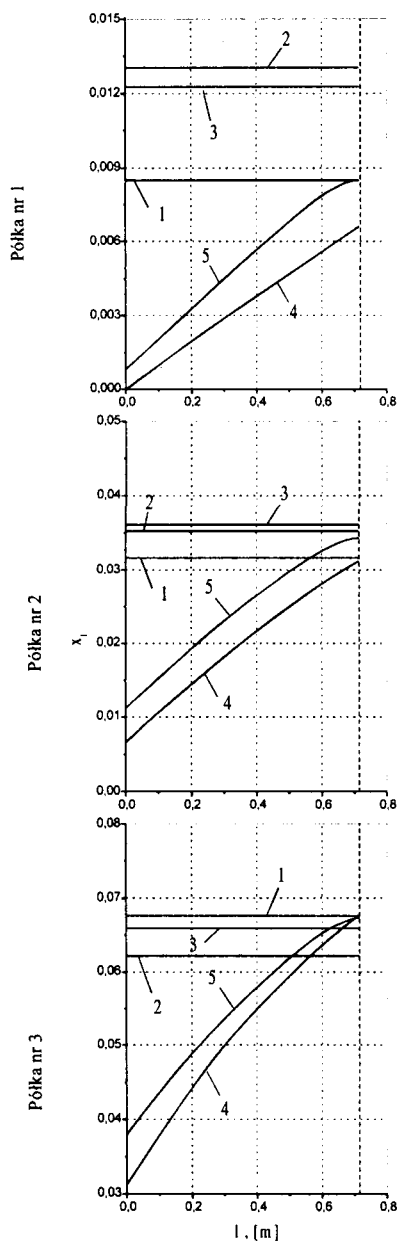


Rys. B.4. Rozkład lokalnej sprawności Murphree'go w kolumnie półkowej



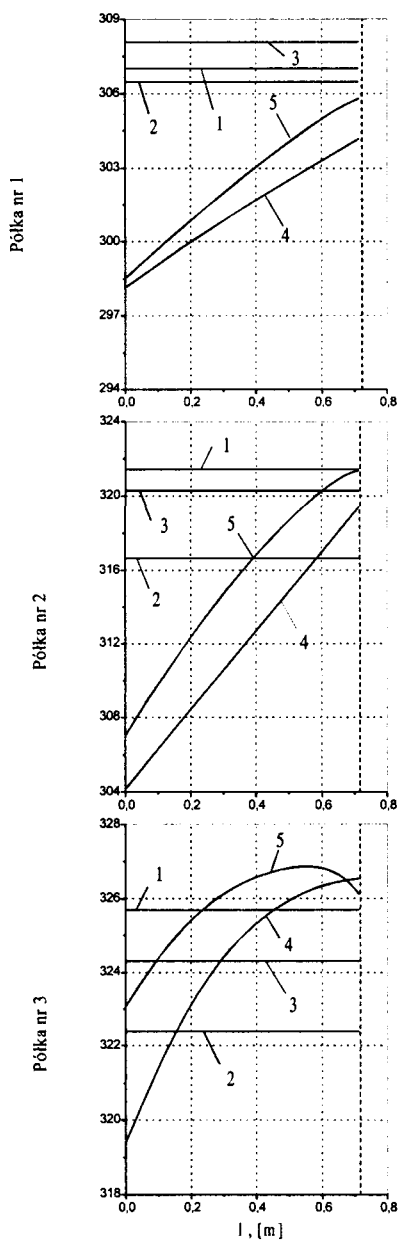
1 - półka teoret., 2 - G, L - id. wym.,
3 - G - p. tłok., L - id. wym., 4 - G, L - p. tłok.,
5 - G - p. tłok., L - p. dyspersyjny

Rys. B.5. Rozkład stopnia absorpcji NH_3 w kolumnie półkowej dla różnych modeli przepływu faz



1 - półka teoret., 2 - G, L - id. wym.,
3 - G - p. tłok., L - id. wym., 4 - G, L - p. tłok.,
5 - G - p. tłok., L - p. dyspersyjny

Rys. B.6. Rozkład stężenia NH_3 w fazie ciekłej w kolumnie półkowej dla różnych modeli przepływu faz



1 - półka teoret., 2 - G, L - id. wym.,
3 - G - p. tłok., L - id. wym., 4 - G, L - p. tłok.,
5 - G - p. tłok., L - p. dyspersyjny

Rys. B.7. Rozkład temperatury fazy ciekłej w kolumnie półkowej dla różnych modeli przepływu faz

Temperatura powierzchni międzyfazowej (rys. B.2) jest bliska temperatury rdzenia fazy ciekłej. Temperatura fazy gazowej rośnie w obszarze odparowania wody, spada – w obszarze kondensacji pary wodnej.

Wartości elementów diagonalnych macierzy współczynników wnikania masy w mieszaninie wieloskładnikowej k_G , zarówno w obrębie danej półki jak i na poszczególnych półkach kolumny (rys. B.3) zmieniają się o ponad 25%. Wartości elementów niediagonalnych tej macierzy stanowią co najwyżej kilka procent wartości elementów diagonalnych. Świadczy to o znikomym udziale efektów krzyżowych dyfuzji w procesie przenikania masy.

Analogiczne uwagi dotyczą macierzy poprawkowej na duże (skończone) strumienie masy w fazie gazowej Ξ_G^* . Elementy niediagonalne tej macierzy stanowią co najwyżej kilka procent wartości elementów diagonalnych. Elementy diagonalne odchylają się maksymalnie o 30% od jedności jedynie w obszarze kondensacji pary wodnej. W pozostałej części kolumny są bliskie jedności. Wpływ tej poprawki na ruch masy jest zatem niezbyt wielki.

Współczynnik wnikania masy amoniaku w fazie ciekłej, w obrębie danej półki zmienia się jedynie o 12%, podczas gdy na poszczególnych półkach zmiany dochodzą do 40% (rys. B.5). Znaczne zmiany tego współczynnika wynikają ze zmian zarówno prędkości przepływu faz jak i parametrów fizykochemicznych tych faz. Poprawka na duży strumień masy Ξ_L w fazie ciekłej jest bliska jedności (odchylenia od jedności nie przekraczają 5%), co świadczy o znikomym wpływie dużych (skończonych) strumieni masy na ruch masy w fazie ciekłej.

Współczynnik dyspersji w fazie ciekłej na każdej z półek zmienia się o mniej niż 20%, podczas gdy na poszczególnych półkach zmiany dochodzą do 50% (rys. B.3). Te zmiany, podobnie jak dla współczynnika wnikania masy, wynikają ze zmian zarówno prędkości przepływu faz jak i parametrów fizykochemicznych tych faz.

Współczynniki wnikania ciepła w fazie gazowej i ciekłej (obliczone na podstawie analogii przenoszenia masy i ciepła) są praktycznie stałe ($\alpha_G = 48,8 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, $\alpha_L = 5,29 \cdot 10^3 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$) zarówno w obrębie danej półki jak i na poszczególnych półkach (dla α_G zmiany nie przekraczają 5%, a dla α_L 7%).

W układach wieloskładnikowych wpływ dużych strumieni masy na strumień ciepła wyraża się w postaci poprawek Ackermanna (dla każdej z faz oddzielnie). W rozważanym przypadku poprawka Ackermanna

w fazie gazowej zmienia się zarówno w obrębie danej półki jak i na poszczególnych półkach kolumny (zmiany dochodzą do 30% powyżej jedności), natomiast w fazie ciekłej poprawka ta jest praktycznie równa jedności (odchylenia nie przekraczają 2%). Wartości tych poprawek świadczą o istotnym wpływie dużych strumieni masy na strumień ciepła w fazie gazowej i braku takiego wpływu w fazie ciekłej.

Lokalna sprawność Murphree'go dla amoniaku zmienia się niewiele wzdłuż długości półek (zmiany nie przekraczają 8%) podczas gdy lokalna sprawność dla pary wodnej może zmieniać się bardzo istotnie wzdłuż długości półek (ponad 90%), szczególnie w obszarze kondensacji pary wodnej (rys. B.4).

Porównanie wyników uzyskanych z zaproponowanego modelu z wynikami z innych modeli literaturowych (półki teoretycznej, idealnego wymieszania fazy gazowej i ciekłej (model Taylora), tłokowego przepływu gazu i idealnego wymieszania cieczy oraz tłokowego przepływu zarówno fazy gazowej jak i ciekłej) przedstawiono na rys. B.5 ÷ B.7.

Dla całej kolumny najwyższą wartość stopnia absorpcji amoniaku zdefiniowanego jako

$$\eta_t = (W_{IG}^{p+1} - W_{IG}^1) / W_{IG}^{p+1} \quad (B-54)$$

uzyskano dla tłokowego modelu przepływu zarówno fazy gazowej jak i ciekłej ($\eta_t = 0,994$), najniższą wartość dla modelu idealnego wymieszania obu tych faz ($\eta_t = 0,895$). Rozkłady wartości stopnia absorpcji amoniaku zdefiniowanego jako

$$\eta = (W_{IG}^{j+1} - W_{IG}^j(l)) / W_{IG}^{j+1} \quad (B-55)$$

przedstawiono na rysunku B.7. Stopień absorpcji amoniaku na poszczególnych półkach jest zależny zarówno od przyjętych modeli przepływu faz jak i od stężenia tego składnika w fazie gazowej i ciekłej. Niezależnie jednak od zakresu stężeń, najwyższą wartość stopnia absorpcji na poszczególnych półkach otrzymuje się dla tłokowych modeli przepływu faz, najniższą dla idealnego wymieszania tych faz. Półka teoretyczna, model tłokowego przepływu fazy gazowej i idealnego wymieszania fazy ciekłej oraz model tłokowego przepływu gazu i dyspersyjnego przepływu cieczy dają wartości pośrednie między tymi skrajnymi modelami. Wartości stopnia absorpcji amoniaku dla modelu tłokowego przepływu gazu i dyspersyjnego przepływu cieczy są jednak bardziej zbliżone do wyników odpowiadających tłokowym modelom przepływu faz niż do modelu tłokowego

przepływu cieczy i idealnego wymieszania gazu. Analogiczne wnioski dotyczą rozkładów stężenia amoniaku w cieczy – rys. B.6 i temperatur fazy ciekłej – rys. B.7.

Przeprowadzone obliczenia dla kolumny pięcio i ośmiopółkowej oraz wysokości przelewu $h_w = 0,05$ m prowadzą do identycznych wniosków jak dla kolumny o trzech półkach.

5. KOLUMNY WYPEŁNIONE

Kolumny wypełnione należą, obok kolumn półkowych i barbotażowych, do podstawowych typów wymienników masy, w których na skalę przemysłową prowadzony jest proces, absorpcji (rektyfikacji) i absorpcji (rektyfikacji) z reakcją chemiczną mieszanin dwu i wieloskładnikowych. Aparaty te pracują zarówno przy przeciwprądowym jak i współprądowym przepływie fazy gazowej i ciekłej, a z uwagi na wymianę ciepła z otoczeniem w warunkach izotermicznych, nieizotermicznych czy adiabatycznych. Ten trzeci typ pracy (analogicznie jak w kolumnach półkowych) stosowany jest w przypadku absorpcji z dużym efektem cieplnym (absorpcja amoniaku czy chlorowodoru z powietrza w wodzie).

Współczesne modele matematyczne opisujące wieloskładnikowy ruch masy i jednocześnie ruch masy i ciepła w tego typu aparatach to modele dyfuzyjne, w których bezpośrednio uwzględnia się strumienie masy i strumień ciepła przenoszone między fazą gazową i ciekłą.

Górak oraz Górak i wsp. [73] ÷ [78], zaproponowali model matematyczny obliczania wieloskładnikowej rektyfikacji fizycznej w przeciwprądowej kolumnie wypełnionej o zadanej wysokości (znanej powierzchni wymiany masy). W modelu tym strumienie przenoszonej masy między fazą gazową a ciekłą obliczano na podstawie analitycznego rozwiązania równań dyfuzji Maxwella-Stefana dla teorii filmu, przy założeniu równomolowości procesu przenikania masy. Strumienie ciepła określano pomijając ciepło przenoszone w każdej z faz na drodze wnikania (uwzględniano tylko ciepło przenoszone wraz ze strumieniami masy). Równania bilansowe kolumny odnoszą się do tłokowych modeli przepływu faz i założenia nieskończonego powrotu. Te równania bilansowe tworzą układ nieliniowych równań różniczkowych zwyczajnych z zadanymi warunkami brzegowymi (odpowiadającymi parametrom strumieni wlotowych do kolumny), który autorzy rozwiązywali numerycznie za pomocą klasycznej metody Rungego-Kutty czwartego rzędu. Wyniki rozwiązania modelu matematycznego porównali z wynikami doświadczalnymi rektyfikacji układów trój i czteroskładnikowych w kolumnie wypełnionej. Dla wszystkich przypadków uzyskali dobrą zgodność wyników teoretycznych i doświadczalnych. W cytowanych pracach autorzy ocenili także znaczenie efektów wieloskładnikowego ruchu masy (wpływ efektów krzyżowych na przebieg procesu rektyfikacji) oraz dokonali analizy wpływu dokładności wyznaczania parametrów modelu matematycznego

rektyfikacji wieloskładnikowej na wyniki obliczeń. Ten model może być także użyty do obliczeń absorpcji wieloskładnikowej.

Krishnamurthy i Taylor [79], [80] zaproponowany przez siebie model stopnia nierównowagowego (odnoszący się do fizycznego transportu masy) użyli do modelowania przeciwprądowej kolumny wypełnionej o zadanej wysokości (znanej powierzchni wymiany masy). Kolumnę wypełnioną o tłokowym przepływie fazy gazowej i ciekłej zastąpili kaskadą stopni nierównowagowych, w których przyjęto idealne wymieszanie faz. W rezultacie opis matematyczny stanowi duży układ nieliniowych równań algebraicznych, którzy autorzy rozwiązali numerycznie za pomocą tych samych metod, jakie stosowali przy obliczaniu kolumn półkowych. Wyniki obliczeń tego modelu porównali z literaturowymi wynikami doświadczalnymi dotyczącymi zarówno wieloskładnikowej rektyfikacji jak i absorpcji. Uzyskali dobrą zgodność wyników teoretycznych i doświadczalnych oraz bardzo dobrą zgodność z wynikami numerycznymi podanymi przez Górkę.

W pracy [79] Krishnamurthy i Taylor przedstawili szczegółowy przegląd literatury do roku 1985 dotyczący modelowania matematycznego wieloskładnikowego ruchu masy i ciepła w kolumnach wypełnionych, stwierdzając, iż zaproponowany przez nich model jest modelem najbardziej ogólnym eliminującym większość założeń dotyczących wcześniejszych modeli literaturowych.

Dobłą zgodność wyników doświadczalnych, dla kilku przypadków rektyfikacji układów dwu i trójskładnikowych w kolumnie wypełnionej, z wynikami numerycznymi uzyskanymi na podstawie modelu stopnia nierównowagowego uzyskali także Ovejero i wsp. [81].

De Leye i Froment [82] zaproponowali model matematyczny umożliwiający ilościowy opis izotermicznej absorpcji z reakcją chemiczną w kolumnie wypełnionej. Model odnosi się do absorpcji z dowolną prostą reakcją chemiczną natomiast dla złożonej reakcji chemicznej obejmuje tylko jeden przypadek – jednoczesnej absorpcji dwóch gazów w tym samym rozpuszczalniku zawierającym nietłoczne reagenty. Do opisu kinetyki przenikania masy autorzy wykorzystali teorię filmu. Strumienie wnika-
jącej masy w każdej z faz obliczane są z klasycznych równań Ficka. Opis wnikania w fazie ciekłej obejmuje możliwość nakładania się na wieloskładnikowy ruch masy reakcji chemicznej zachodzącej zarówno w filmie jak i w rdzeniu cieczy. Równania bilansu materiałowego wypro-
wadzono przy założeniu tłokowego przeciwprądowego modelu przepływu fazy gazowej i ciekłej. Równania bilansowe rozwiązano nume-

rycznie za pomocą klasycznej metody Rungego-Kutty czwartego rzędu. Zaproponowany model matematyczny wykorzystano do przeprowadzenia symulacji numerycznej absorpcji CO_2 w wodnym roztworze monoetanolaminy oraz jednoczesnej absorpcji CO_2 i H_2S w wodnym roztworze dwuetanolaminy.

W przypadku absorpcji z reakcją chemiczną wiele przedstawionych w literaturze modeli matematycznych dotyczących kolumn wypełnionych ściśle związanych jest ze stechiometrią i kinetyką reakcji chemicznej. Przykładowo dla absorpcji CO_2 w wodnych roztworach węglanu potasowego modele matematyczne procesu zostały opracowane przez Pohoreckiego i Kucharskiego [83] i [84], Augoliaro i Lucio [85], Sanyala i wsp. [86], Hagendoorna i wsp. [87] a dla absorpcji tego gazu w wodnym roztworze monoetanolaminy przez Danckwertsa [26] czy Zarzyckiego i Chacuka [23]. Modele matematyczne jednoczesnej absorpcji CO_2 i H_2S w roztworach reaktywnych (amin czy węglanów) opracowane zostały przez Cornellisena [88], Yih i wsp. [89] a modele absorpcji tlenków azotu, przez Cartę [90], Suchaka i wsp. [91] oraz Wiesnera i wsp. [92].

Kreul i wsp. [93] oraz Kenig i wsp. [94] zaproponowali ogólny model matematyczny opisujący izotermiczny wieloskładnikowy ruch masy ze złożoną reakcją w kolumnie wypełnionej. W modelu strumienie masy przenoszone między fazą gazową i cieklą obliczano na podstawie równań dyfuzji Maxwella-Stefana przy uwzględnieniu złożonej reakcji chemicznej zachodzącej zarówno w filmie jak i rdzeniu każdej z faz. Równania bilansowe kolumny wyprowadzono przy założeniu tłokowych modeli przepływu faz. Model matematyczny przetestowano dla kilku przypadków wieloskładnikowej absorpcji i rektyfikacji z reakcją chemiczną uzyskując dobrą zgodność wyników teoretycznych i doświadczalnych. Podobny model zaproponowali także Rascol i wsp. [95].

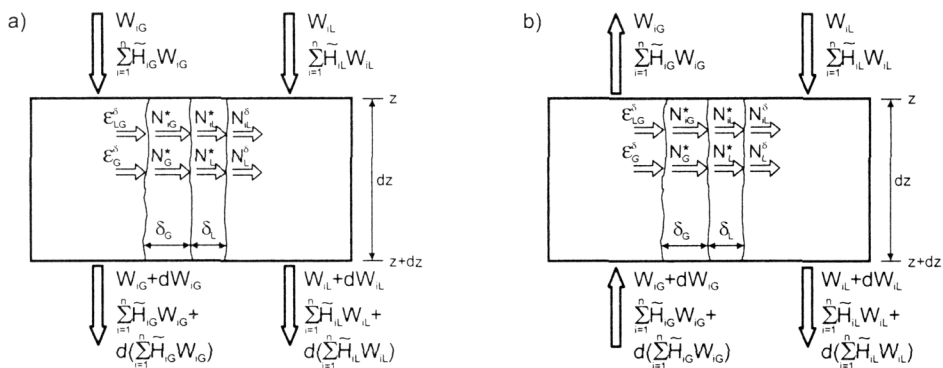
W pracach [96] ÷ [101] zaproponowałem model matematyczny opisujący wieloskładnikowy fizyczny ruch masy i jednoczesny ruch masy i ciepła w przeciwprądowej kolumnie wypełnionej. W modelu tym strumienie masy obliczane są na podstawie analitycznego rozwiązania równań dyfuzji Maxwella-Stefana, a strumienie ciepła – przy uwzględnieniu poprawek Ackermanna. Równania bilansowe kolumny wyprowadziłem przy założeniu tłokowych modeli przepływu fazy gazowej i cieklej. Przedstawiony model odnosi się zarówno do kolumn o znanej wysokości (znanej powierzchni wymiany masy) jak również do kolumn, w których wysokość (powierzchnię wymiany masy) należy obliczyć przy spełnieniu

dodatkowego warunku jakim jest np. zadany stopień absorpcji wybranego składnika fazy gazowej. Opis matematyczny procesu tworzy duży układ nieliniowych równań różniczkowo-algebraicznych z odpowiednimi warunkami brzegowymi (warunkami są parametry strumieni wlotowych do aparatu). Układ tych równań rozwiązałem numerycznie przy wykorzystaniu procedur dotyczących rozwiązywania nieliniowych układów równań algebraicznych i różniczkowych zwyczajnych oraz dwupunktowych zagadnień brzegowych dla nieliniowych równań różniczkowych z ustaloną i swobodną granicą. Na podstawie zaproponowanego modelu przeprowadziłem symulację numeryczną adiabatycznej absorpcji chlorowodoru oraz amoniaku z powietrza w wodzie w przeciwprądowej kolumnie wypełnionej. Wyniki absorpcji amoniaku z powietrza w wodzie porównałem z doświadczalnymi danymi literaturowymi uzyskując dobrą ich zgodność. W cytowanych pracach dokonałem oceny znaczenia efektów wieloskładnikowego ruchu masy oraz efektów jednoczesnego ruchu masy i ciepła na proces absorpcji fizycznej z dużym efektem cieplnym.

W pracach [23], [11], [101] i [102] podałem szereg przykładów obliczeniowych dotyczących zarówno absorpcji fizycznej jak i absorpcji z reakcją chemiczną.

5.1. Równania bilansowe

W kolumnach wypełnionych rzeczywisty przepływ obydwu faz, zarówno gazowej, jak i ciekłej, zwykle przybliżany jest modelem przepływu tłokowego, względnie modelem przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją wzdłużną. Aparaty te o ciągłym przepływie fazy gazowej i ciekłej zazwyczaj pracują w warunkach ustalonych (poza krótkim okresem rozruchu). Z uwagi na występujące w literaturze przedmiotu rozbieżności dotyczące wpływu mieszania wzdłużnego na przebieg procesu absorpcji, niepewność podanych tam korelacji na współczynnik dyspersji oraz to, iż dotychczas istniejące korelacje na współczynniki wnikania masy i ciepła obowiązują dla modelu tłokowego, w pracy zostaną przedstawione tylko te równania bilansowe kolumn wypełnionych, które bazują na tłokowym modelu przepływu faz.



Rys. 5.1. Różniczkowy element kolumny wypełnionej: a) współprąd, b) przeciwprąd

Przy założeniu tłokowych modeli przepływu faz i warunków ustalonych oraz oznaczeniach jak na rys.5.1, ogólne równania bilansowe (3-1), (3-8), (3-10) i (3-12) redukują się do postaci:

– faza gazowa

$$\frac{dW_{iG}}{dz} = \mp a_m N_{iG}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (5-1)$$

$$\frac{d\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)}{dz} = \mp a_m \epsilon_G, \quad (5-2)$$

gdzie

$$y_i = W_{iG} / W_G, \quad i = 1, \dots, n, \quad W_G = \sum_{i=1}^n W_{iG}, \quad (5-3)$$

– faza ciekła

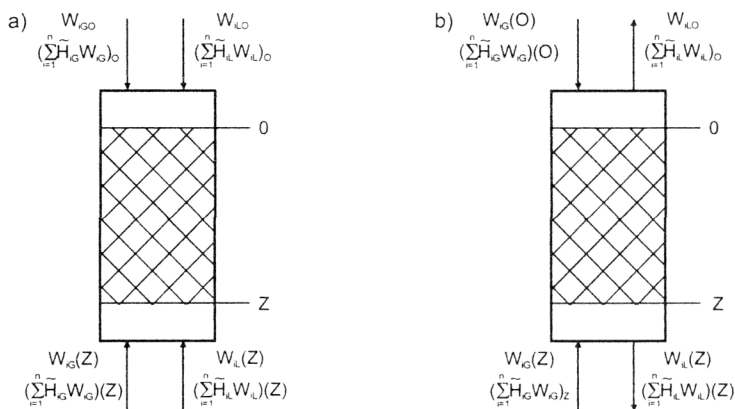
$$\frac{dW_{iL}}{dz} = a_m N_{iL}^{\delta} + \beta \sum_{k=1}^r v_{ik} R_k, \quad i = 1, \dots, n, \quad (5-4)$$

$$\frac{d\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)}{dz} = a_m \epsilon_L, \quad (5-5)$$

gdzie

$$x_i = W_{iL} / W_L, \quad i = 1, \dots, n, \quad W_L = \sum_{i=1}^n W_{iL}. \quad (5-6)$$

Znak – w równaniach (5-1) i (5-2) odnosi się do współprądowego przepływu faz, a znak + do przepływu przeciwpłądowego.



Rys. 5.2. Schemat kolumny wypełnionej: a) współprąd, b) przeciwpłąd

W przypadku ogólnym, obliczenia kolumn wypełnionych polegają na rozwiązaniu równań różniczkowych (5-1), (5-2), (5-4) i (5-5) wraz z równaniami opisującymi proces przenoszenia masy i ciepła między fazami oraz przebieg reakcji chemicznej (prostej czy złożonej) w filmie cieczy (rozdział 2), przy odpowiednio sformułowanych warunkach brzegowych. Warunki brzegowe wynikają z przyjęcia konkretnego sposobu prowadzenia procesu absorpcji. Zazwyczaj wszystkie parametry strumieni dopływających do kolumny są dane lub łatwe do określenia. Parametry tych strumieni są warunkami brzegowymi rozważanych równań bilansowych. Dla kolumn współprądowych (rys. 5.2a):

$$W_{iG}(0) = W_{iG0}, \quad i = 1, \dots, n, \quad \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)(0) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)_0, \quad (5-7)$$

$$W_{iL}(0) = W_{iL0}, \quad i = 1, \dots, n, \quad \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)(0) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)_0, \quad (5-8)$$

a dla kolumn przeciwprowodowych (rys. 5.2b):

$$W_{iG}(Z) = W_{iGZ}, \quad i = 1, \dots, n, \quad \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)(Z) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)_Z, \quad (5-9)$$

$$W_{iL}(0) = W_{iL0}, \quad i = 1, \dots, n, \quad \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)(0) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)_0. \quad (5-10)$$

Przy znanych wszystkich parametrach strumieni gazu i cieczy kierowanych do aparatu, zadanie obliczeniowe kolumn wypełnionych formułowane jest przeważnie w dwojaki sposób:

- dla danej wysokości Z absorbera należy obliczyć wszystkie parametry strumieni opuszczających aparat (zwykle obliczenia dotyczą istniejącego już aparatu, który ma pracować w nowych warunkach operacyjnych prowadzenia procesu absorpcji);
- należy określić wysokość Z absorbera (powierzchnię wymiany masy), przy której osiągnięta zostanie założona wartość wybranego parametru strumienia gazu lub cieczy opuszczającego aparat (zwykle parametrem tym jest stopień absorpcji danego składnika gazu w cieczy).

Zadanie obliczeniowe dla kolumn wypełnionych pracujących w warunkach współprądowego przepływu faz, w teorii równań różniczkowych zwyczajnych znane jest jako zagadnienie początkowe, ponieważ na jednym z końców kolumny (wlocie) dane są wszystkie parametry strumieni gazu i cieczy – warunki (5-7) i (5-8). Dla zadania typu a oznacza ono całkowanie równań różniczkowych bilansu kolumny (5-1), (5-2), (5-4) i (5-5) z warunkami początkowymi (5-7) i (5-8) w przedziale $[0, Z]$. Dla zadania typu b) całkowanie równań różniczkowych prowadzi się aż do spełnienia dodatkowego warunku, o którym mowa w zadaniu.

Zadanie obliczeniowe dla kolumn wypełnionych pracujących w warunkach przeciwprowodowego przepływu faz nosi z kolei nazwę dwupunktowego zagadnienia brzegowego, gdyż parametry strumieni wlotowych gazu i cieczy są dane na dwóch przeciwnych krańcach kolumny – warunki (5-9) i (5-10). Problem tego rodzaju można rozwiązać numerycznie, stosując np. metody iteracyjne polegające na wielokrotnym całkowaniu odpowiednio sformułowanego zagadnienia początkowego (Zarzycki i Chacuk [23]). Dla zadania typu a jest to tzw. dwupunktowe zagadnienie brzegowe z ustaloną granicą (dana jest wysokość kolumny). Jego rozwiązanie polega na iteracyjnym doborze nieznanych parametrów dowolnie

wybranego strumienia na wylocie z kolumny. Proces iteracji należy prowadzić tak długo dopóki nie zostaną osiągnięte znane parametry tego strumienia na wlocie – drugim końcu kolumny.

Dla zadania typu b problem nosi nazwę dwupunktowego zagadnienia brzegowego ze swobodną granicą (wysokość absorbera nie jest znana, a stąd nie jest znany koniec przedziału całkowania dla równań bilansowych). Sposób rozwiązywania tego przypadku szczegółowo opisałem w pracach [23] i [11].

W szczególnym przypadku absorpcji fizycznej, zarówno zagadnienie początkowe, jak i brzegowe można częściowo scałkować analitycznie. W przypadku tym zachodzą bowiem związki wynikające z równań (2-10), (2-11), (2-29) i (2-30):

$$a_m N_{iG} = a_m N_{iL}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (5-11)$$

$$a_m \varepsilon_G = a_m \varepsilon_L, \quad (5-12)$$

czyli

$$\frac{dW_{iG}}{dz} = \mp \frac{dW_{iL}}{dz}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (5-13)$$

$$\frac{d\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)}{dz} = \mp \frac{d\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)}{dz} \quad (5-14)$$

Scałkowanie równań różniczkowych (5-13) i (5-14) w przedziale $[0, Z]$ prowadzi do prostej zależności między zmiennymi stanu fazy gazowej i ciekłej:

– dla współprądowego przepływu faz

$$W_{iL}(z) = W_{iL0} - W_{iG}(z) + W_{iG0}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (5-15)$$

$$\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)(z) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)_0 - \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)(z) + \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)(0), \quad (5-16)$$

– dla przeciwprądowego przepływu faz

$$W_{iL}(z) = W_{iL0} + W_{iG}(z) - W_{iG}(0), \quad i = 1, \dots, n, \quad (5-17)$$

$$\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)(z) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)_0 + \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)(z) - \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)(0). \quad (5-18)$$

Obliczenia kolumn wypełnionych w przypadku absorpcji fizycznej są identyczne, jak przedstawione poprzednio (zależnie od typu sformułowanego zadania) dla absorpcji z reakcją chemiczną w fazie ciekłej. Jednakże liczba nieliniowych równań różniczkowych, które należy scałkować numerycznie, jest dwukrotnie mniejsza.

W przypadku absorpcji prowadzonej izotermicznie zagadnienie obliczania kolumn wypełnionych polega na numerycznym rozwiązaniu równań różniczkowych będących bilansami masy składników w fazie gazowej i ciekłej – równania (5-1) i (5-4). W szczególnym przypadku, izotermicznej absorpcji fizycznej obliczenia polegają jedynie na numerycznym rozwiązaniu równań różniczkowych będących bilansami masy składników fazy gazowej, ponieważ równania różniczkowe opisujące stan fazy ciekłej można rozwiązać analitycznie. Sposoby rozwiązań tych równań są identyczne jak przedstawione poprzednio (zależne od typu sformułowanego zadania).

Jeśli pominąć reakcje chemiczne w fazie gazowej, to model opisany równaniami (5-1) ÷ (5-6) jest równoważny modelom opisanym w pracach [95] i [93]. Model opisany w pracy [94] odnosi się do warunków nieustalonych. Ten przypadek obejmują ogólne równania bilansowe przedstawione w rozdziale 3.

5.2. Przykład obliczeniowy (C) – absorpcja amoniaku z powietrza w wodzie

Podobnie jak w przypadku kolumn półkowych, nieliniowość równań różniczkowych stanowiących bilanse masy i ciepła kolumny wypełnionej oraz wyjątkowo uwikłany charakter zależności opisujących proces przenikania masy i ciepła powodują, że przetestowania zaproponowanego modelu matematycznego, porównania go z danymi literaturowymi także oceny znaczenia efektów wieloskładnikowego ruchu masy i jednocześnie ruchu masy i ciepła można dokonać wyłącznie na podstawie wyników obliczeń numerycznych konkretnego układu poddawanego absorpcji. W niniejszej pracy (analogicznie jak dla kolumny półkowej) jako przykład obliczeniowy wybrano proces absorpcji amoniaku (1) z powietrza (3) w wodzie (2) w przeciwnopływowej adiabatycznej kolumnie wypełnionej.

5.2.1. Kinetyka przenikania masy i ciepła

Równania opisujące kinetykę przenikania masy i ciepła w układzie amoniak-powietrze-woda są identyczne jak przedstawione w rozdziale 4.2 – równania (B-1) ÷ (B-8).

5.2.2. Równania bilansowe

W celu sformułowania równań bilansowych (modelu matematycznego) przeciwprądowej kolumny wypełnionej przyjęto następujące założenia upraszczające:

- proces jest ustalony,
- proces prowadzony jest adiabatycznie i pod stałym ciśnieniem,
- przepływ każdej z kontaktujących się faz odpowiada modelowi przepływu tłokowego,
- powierzchnie wymiany masy i ciepła są jednakowe,
- znane są wszystkie parametry strumieni dopływających do kolumny (temperatury, składy i pozorne molowe prędkości przepływu).

Dla tak przyjętych założeń równania bilansu materiałowego i cieplnego (5-1) ÷ (5-6) sporządzone dla elementu aparatu o różniczkowej objętości dV (rys. 5.2b) upraszczają się do postaci:

– faza gazowa

$$\frac{dW_{iG}}{dz} = a_m N_{iG}, \quad i = 1, 2, \quad (C-1)$$

$$\frac{d\left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)}{dz} = a_m \epsilon_G, \quad (C-2)$$

gdzie

$$y_i = W_{iG} / W_G, \quad i = 1, \dots, 3, \quad W_G = \sum_{i=1}^3 W_{iG}, \quad (C-3)$$

– faza ciekła

$$\frac{dW_{iL}}{dz} = a_m N_{iL}, \quad i = 1, 2, \quad (C-4)$$

$$\frac{d\left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)}{dz} = a_m \epsilon_L, \quad (C-5)$$

gdzie

$$x_i = W_{iL} / W_L, \quad i = 1, 2, \quad W_L = \sum_{i=1}^2 W_{iL}. \quad (C-6)$$

Przy znanych wszystkich parametrach strumieni gazu i cieczy kierowanych do aparatu, warunki brzegowe powyższych równań bilansowych sprowadzają się do postaci (rys. 5.2b):

$$W_{iG}(Z) = W_{iGZ}, \quad i = 1, \dots, 3, \quad \left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)(Z) = \left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)_Z, \quad (C-7)$$

$$W_{iL}(0) = W_{iL0}, \quad i = 1, 2, \quad \left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)(0) = \left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)_0. \quad (C-8)$$

Zgodnie z wynikami przedstawionymi w rozdziale 5.1, dla absorpcji fizycznej, rozważane zagadnienie brzegowe może być częściowo scałkowane metodą analityczną. W rezultacie różniczkowe bilanse fazy ciekłej można zastąpić prostymi zależnościami algebraicznymi, wiążącymi stan fazy ciekłej ze stanem fazy gazowej przez warunki brzegowe:

$$W_{iL}(z) = W_{iL0} + W_{iG}(z) - W_{iG0}, \quad i = 1, 2, \quad (C-9)$$

$$\left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)(z) = \left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)_0 + \left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)(z) - \left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)(0). \quad (C-10)$$

Temperatury rdzeni faz wynikają bezpośrednio z definicji entalpii molowej przyjętej dla danej fazy. W rozważanym przypadku entalpie molowe zdefiniowano za pomocą wzorów (B-5) ÷ (B-8) i stąd przy wykorzystaniu równania (C-10) temperaturę fazy ciekłej można obliczyć z zależności:

$$T_L(z) = T^0 + \left[\frac{\left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)_0 + \left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)(z) - \left(\sum_{i=1}^3 \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)(0)}{W_L(z)} - \Delta H_S \right] / C_{pL}. \quad (C-11)$$

Przeprowadzenie symulacji numerycznej procesu absorpcji na podstawie przedstawionego modelu matematycznego kolumny wypełnionej wymaga dodatkowo znajomości:

- równowagi termodynamicznej konkretnego układu absorpcyjnego,
- hydrodynamiki kolumny wypełnionej.

5.2.3. Równowaga termodynamiczna

Równania opisujące równowagę termodynamiczną układu amoniak-powietrze-woda są równaniami przedstawionymi w rozdziale 4.2 – równania (B-25) ÷ (B-39).

5.2.4. Hydrodynamika kolumny

Z punktu widzenia modelowania matematycznego znajomość hydrodynamiki kolumny wypełnionej jest wykorzystywana do określenia:

- prędkości przepływu fazy gazowej i ciekłej zapewniających prawidłową jej pracę,
- zatrzymania cieczy i gazu,
- właściwej powierzchni wymiany masy i ciepła,
- współczynników wnikania masy i ciepła w fazie gazowej i ciekłej,
- spadku ciśnienia gazu.

W rozważanym przykładzie czynną powierzchnię wnikania masy oraz współczynniki wnikania masy i ciepła obliczano na podstawie klasycznych korelacji odnoszących się do wypełnień usypowych. I tak czynną powierzchnię wymiany masy obliczano z korelacji zaproponowanej przez Ondę [103]:

$$\frac{a_m}{a} = 1 - \exp \left[-1.45 \cdot \text{Re}_L^{0.1} \cdot \text{Fr}_L^{-0.05} \cdot \text{We}_L^{0.2} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} \right], \quad (\text{C-12})$$

gdzie

$$\text{Re}_L = \frac{\rho_L \cdot u_L}{\eta_L \cdot a}, \quad (\text{C-13})$$

$$\text{Fr}_L = \frac{a \cdot u_L^2}{g_z}, \quad (\text{C-14})$$

$$We_L = \frac{\rho_L \cdot u_L^2}{a \cdot \sigma} . \quad (C-15)$$

Współczynniki wnikania masy w fazie gazowej i ciekłej określano także z korelacji podanych przez Ondę:

$$\frac{k_G}{a D_G} = C \cdot Re_G^{0.7} \cdot Sc_G^{0.333} (a \cdot d_p)^{-2} , \quad (C-16)$$

$$k_L \left(\frac{\rho_L}{u_L \cdot g_z} \right)^{1/3} = 0,0051 (Re'_L)^{1/3} Sc_L^{-1/2} (a \cdot d_p)^{1/25} , \quad (C-17)$$

gdzie dla $d_p \geq 0,015$ m $C = 5,23$, a dla $d_p < 0,015$ m $C = 2$ oraz

$$Sc_G = \frac{\eta_G}{\rho_G \cdot D_G} . \quad (C-18)$$

Liczby kryterialne Re_G i Sc_L są zdefiniowane analogicznie jak we wzorach (C-13) i (C-18) natomiast w liczbie kryterialnej Re'_L zamiast wielkości a występuje wielkość a_m .

Współczynniki wnikania ciepła określano korzystając z analogii przenoszenia ciepła i masy. W fazie gazowej przyjęto analogię wynikającą z teorii filmu (Chiltona-Colburna), natomiast w fazie ciekłej – wynikającą z teorii penetracji.

5.2.5. Wyniki obliczeń

Raal i Khurana [104] badali doświadczalnie proces absorpcji amoniaku z powietrza w wodzie w kolumnie przeciuprądowej, wypełnionej siodełkami Berla (1/2”), o średnicy $d_k = 0,15$ m i wysokości $Z = 0,55$ m. Jeden z przeprowadzonych przez tych autorów eksperymentów dotyczył następującego przypadku absorpcji: do kolumny doprowadzano od dołu w temperaturze $T_{GZ} = 287,8$ K mieszaninę amoniaku (1), pary wodnej (2) i powietrza (3) o składzie: $y_{1Z} = 0,4414$, $y_{2Z} = 0,0069$ i $y_{3Z} = 0,5517$ ułamka molowego z molowym natężeniem przepływu $G_Z = 6,194 \cdot 10^{-4}$ kmol/s, a od góry czystą wodę o temperaturze $T_{L0} = 298,2$ K z molowym natężeniem przepływu $L_0 = 3,919 \cdot 10^{-3}$ kmol/s. Proces prowadzono adiabatycznie pod ciśnieniem $P = 1,067 \cdot 10^5$ Pa. W wyniku eksperymentu uzyskano następujące wyniki: stopień absorpcji amoniaku w kolumnie

wyniósł 96,5%; temperatura cieczy opuszczającej kolumnę $T_L(Z) = 326,1$ K, a stężenie amoniaku w fazie ciekłej $x_1(Z) = 0,0638$ ułamka molowego.

Powyższe parametry strumieni wlotowych do kolumny wypełnionej zostały wykorzystane do przeprowadzenia symulacji numerycznej absorpcji amoniaku z powietrza w wodzie według modelu matematycznego zaproponowanego w rozdziale 5.2.1.

Warunki brzegowe dla tego modelu, po przeliczeniu danych Raala i Khurany wynoszą:

$$W_{1GZ} = 1,547 \cdot 10^{-2} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}), W_{2GZ} = 2,454 \cdot 10^{-4} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}),$$

$$T_{GZ} = 287,8\text{K},$$

$$W_{1L0} = 0 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}), W_{2L0} = 2,218 \cdot 10^{-1} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}),$$

$$\left(\sum_{i=1}^2 \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)_0 = 10,85 \text{ kW}/\text{m}^2.$$

W wyniku obliczeń uzyskano następujące wartości:

$$W_{1G}(0) = 4,172 \cdot 10^{-4} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}), W_{2G}(0) = 7,814 \cdot 10^{-4} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}),$$

$$T_G(0) = 302,4 \text{ K},$$

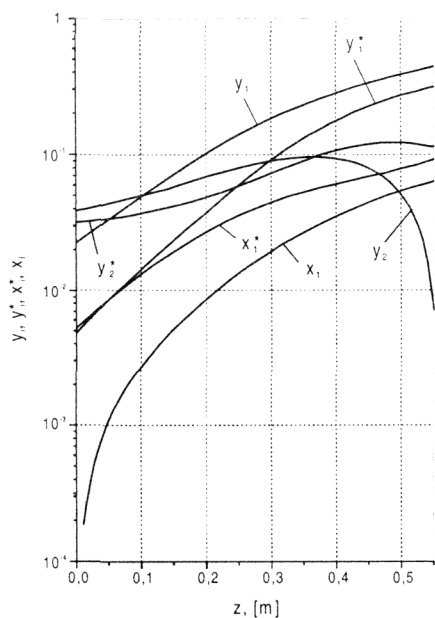
$$W_{1L}(Z) = 1,516 \cdot 10^{-2} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}), W_{2L}(Z) = 2,212 \cdot 10^{-1} \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}),$$

$$T_L(Z) = 325,8\text{K},$$

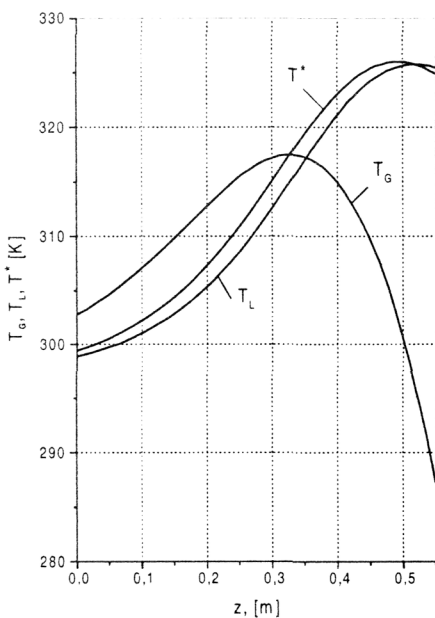
a stąd $x_1(Z) = 0,0641$ ułamka molowego i stopień absorpcji amoniaku równy 97,3%.

Pozostałe wyniki obliczeń numerycznych przedstawiono na rysunkach (C.1) ÷ (C.8).

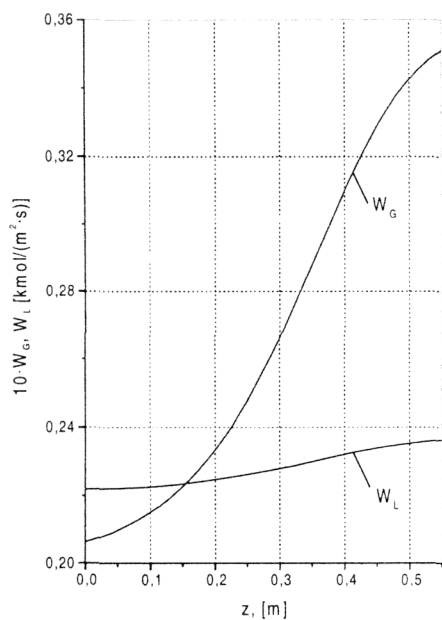
Ułamek molowy amoniaku w rdzeniu fazy ciekłej szybko wzrasta wzdłuż wysokości kolumny od zera na wlocie do wartości 0,0641 na wylocie z kolumny (rys. C.1). Równocześnie w rdzeniu fazy gazowej ułamek molowy amoniaku maleje od wartości 0,4414 na wlocie do wartości 0,0203 na wylocie z kolumny. Ułamek molowy pary wodnej rośnie gwałtownie w dolnej części kolumny i po przekroczeniu łagodnego maksimum maleje do wartości 0,0203 na jej szczycie. W kolumnie występuje graniczny przekrój na wysokości $\sim 0,15\text{m}$ (liczonej od wlotu gazu), w którym para wodna zachowuje się jak składnik inerty. Powyżej tej wysokości para wodna kondensuje do strumienia cieczy, stąd wartość ułamka molowego tego składnika na powierzchni równowagowej jest



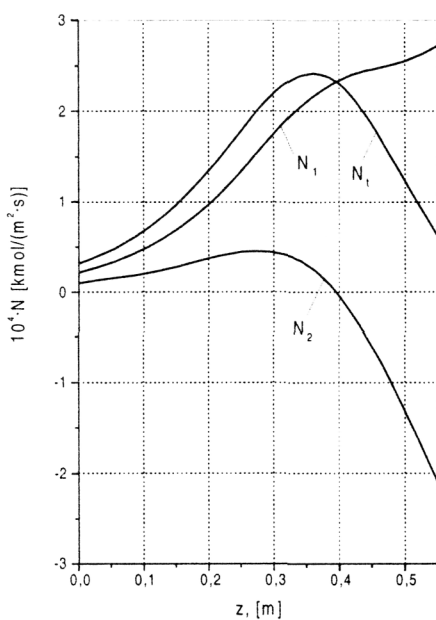
Rys. C.1. Rozkład stężeń składników



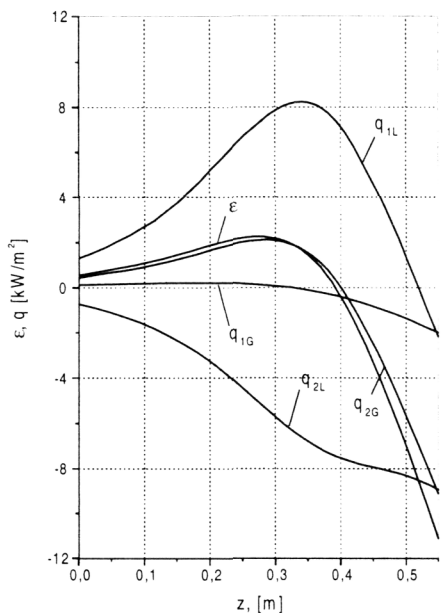
Rys. C.2. Rozkład temperatury



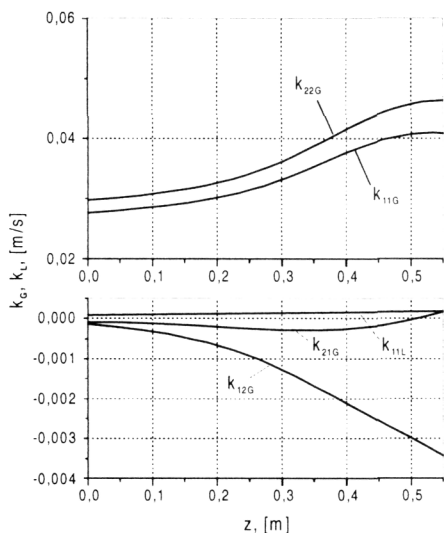
Rys. C.3. Rozkład poziomych molowych prędkości przepływu faz



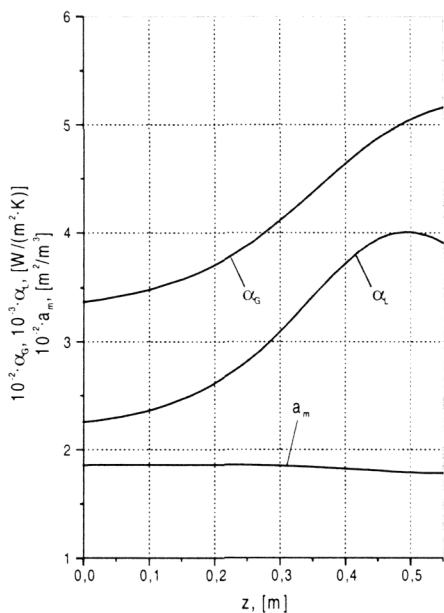
Rys. C.4. Rozkład gęstości molowych strumieni



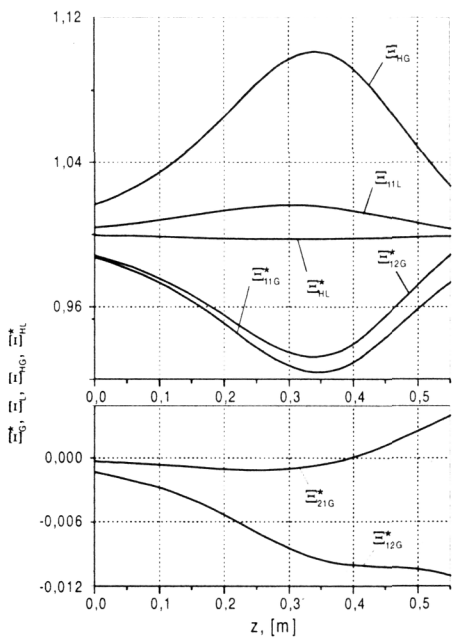
Rys. C.5. Rozkład gęstości strumieni ciepła



Rys. C.6. Rozkład elementów macierzy k_G i k_L



Rys. C.7. Rozkład współczynników wnikania ciepła



Rys. C.8. Rozkład współczynników poprawkowych na skończone strumienie masy i ciepła

mniejsza niż odpowiadająca jej wartość ułamka molowego w rdzeniu fazy. Poniżej tej wysokości następuje odparowanie wody do strumienia gazu i stąd ułamek molowy pary wodnej w rdzeniu fazy gazowej jest niższy niż na powierzchni międzyfazowej.

Temperatura rdzenia fazy gazowej, patrząc od dołu kolumny, gwałtownie wzrasta i po osiągnięciu maksimum ($T_{Gmax} = 317\text{ K}$ dla $z \approx 0,3\text{ m}$), obniża się co jest spowodowane kondensacją pary wodnej, jak też przeniesieniem ciepła przez przewodzenie do fazy ciekłej (rys. C.2). Temperatura rdzenia fazy ciekłej wzrasta na ponad 80% wysokości kolumny i dopiero w dolnej jej części, przechodząc przez łagodne maksimum obniża się do wartości $T_L = 325,8\text{ K}$. Temperatura na powierzchni międzyfazowej T^* jest na całej długości kolumny bliska temperaturze rdzenia cieczy. Różnica między tymi temperaturami nie przekracza 3 K.

Pozorna molowa prędkość przepływu fazy gazowej, patrząc od dołu kolumny, spada wzdłuż całej kolumny co świadczy o tym, iż szybkość absorpcji amoniaku jest większa niż szybkość odparowania wody jak i szybkość kondensacji pary wodnej (rys. C.3).

Wiele istotnych informacji dotyczących przebiegu procesu absorpcji amoniaku w wodzie można uzyskać z rozkładów gęstości strumienia masy i ciepła wzdłuż kolumny (rys. C.4 i C.5). O nierównomolowości ruchu masy świadczy bezpośrednio rozkład gęstości całkowitego strumienia masy (rys. C.4). Gęstość strumienia amoniaku jest dodatnia w całej kolumnie (nie stwierdzono zjawiska desorpcji NH_3 z roztworu), z kolei rozkład gęstości strumienia pary wodnej pozwala wyróżnić obszary kondensacji i odparowania wody w kolumnie.

W obszarze kondensacji pary wodnej gęstość całkowitego strumienia ciepła jest dodatnia, natomiast zmienia znak w obszarze odparowania (rys. C.5). Na gęstość całkowitego strumienia ciepła przenoszonego między fazami składa się gęstość strumienia ciepła przenoszonego na drodze wnikania q_1 i gęstość strumienia przenoszonego ze strumieniem masy q_2 – równania (2-24) i (2-25). W fazie gazowej udział procentowy przeniesienia ciepła przez wnikanie q_{1G} jest bardzo mały wzdłuż całej kolumny, w porównaniu ze strumieniem ciepła niesionym wraz z masą q_{2G} . W fazie ciekłej obserwuje się zasadniczo odmienną sytuację. Oba strumienie: ciepło przenoszone przez wnikanie q_{1L} oraz przenoszone wraz ze strumieniem masy q_{L2} są wartościami tego samego rzędu wzdłuż prawie całej wysokości kolumny. Jedynie na krótkim odcinku na jej dole wartość q_{1L} jest znacznie mniejsza niż q_{2L} . Całkowite gęstości strumienia masy i cie-

pła posiadają charakterystyczne ekstrema, będące rezultatem zmian sił napędowych ruchu masy i ciepła (rys. C.4 i C.5), a także zmian wartości współczynników wnikania masy i ciepła wzdłuż kolumny (rys. C.6 i C.7).

Czynna powierzchnia wymiany masy a_m jest praktycznie stała na całej wysokości kolumny. Jej zmiany nie przekraczają 2% (rys. C.7).

Wartości elementów diagonalnych macierzy współczynników wnikania masy w mieszaninie wieloskładnikowej k_G , wzdłuż wysokości kolumny (rys. C.8) zmieniają się o ponad 50%, a w fazie ciekłej o ponad 100%. Tak znaczne zmiany są spowodowane zmianami pozornych molowych prędkości przepływu faz (rys. C.3) jak i zmianami parametrów fizykochemicznych. Wartości elementów niediagonalnych macierzy k_G stanowią co najwyżej kilka procent wartości elementów diagonalnych. Świadczy to o znikomym udziale efektów krzyżowych dyfuzji w procesie przenikania masy.

Analogiczne uwagi dotyczą macierzy poprawkowej na duże (skończone) strumienie masy w fazie gazowej Ξ_G^* . Elementy niediagonalne tej macierzy (rys. C.8) stanowią co najwyżej kilka procent wartości elementów diagonalnych. Elementy diagonalne odchylają się od jedności wzdłuż całej wysokości kolumny, jednak maksymalne odchylenie nie przekracza 10%. Wpływ tej poprawki na ruch masy w fazie gazowej jest zatem niezbyt wielki.

Poprawka Ackermanna na duży strumień masy Ξ_L w fazie ciekłej jest bliska jedności (odchylenia od jedności nie przekraczają 1%), co świadczy o znikomym wpływie dużych (skończonych) strumieni masy na ruch masy w fazie ciekłej. W fazie gazowej poprawka ta odchyła się od jedności wzdłuż całej wysokości kolumny ale maksymalne odchylenie nie przekracza 10%. Świadczy to o małym wpływie dużych (skończonych) strumieni masy na ruch masy w fazie gazowej.

Przeprowadzone obliczenia symulacyjne dla innych warunków operacyjnych procesu absorpcji amoniaku w wodzie (podanych przez Raala i Khurane) wykazują także dużą zbieżność z wynikami doświadczalnymi.

W pracach [95], [96], [23], przedstawiłem wyniki obliczeń procesu absorpcji w kolumnach wypełnionych według zaproponowanego modelu matematycznego dla innych układów wieloskładnikowych. Wnioski z tych obliczeń dotyczące znaczenia efektów wieloskładnikowego ruchu masy i efektów jednoczesnego ruchu masy i ciepła są niemal identyczne jak te odnoszące się do układu amoniak-powietrze-woda.

6. KOLUMNY BARBOTAŻOWE

Kolumny barbotażowe to trzeci z podstawowych typów absorberów, w których na skalę przemysłową prowadzony jest proces absorpcji mieszanin dwu i wieloskładnikowych. Aparaty te stosowane są głównie do prowadzenia absorpcji z reakcją chemiczną. Stosowane są również jako reaktory chemiczne w procesach, w których bierze udział faza gazowa, ciekła i stała.

Kolumny barbotażowe mogą pracować albo przy przepływie (współ czy przeciwprowodnym) obydwu faz – gazowej i ciekłej, albo przy przepływie tylko fazy gazowej; faza ciekła jest umieszczona w aparacie w całości i mieszana przez pęcherzyki gazu. W pierwszym przypadku kolumny barbotażowe pracują w warunkach ustalonych (poza krótkim okresem rozruchu), w drugim – zarówno w warunkach ustalonych jak i niestabilnych. Modele matematyczne opisujące ruch masy i ciepła w tego typu aparatach, to modele dyfuzyjne.

Dla fizycznego transportu masy Brodowicz i Pacek [105] zaproponowali model matematyczny adiabaticznej kolumny barbotażowej (wypełnionej, rozpryskowej), pracującej w warunkach ustalonych. Przepływ fazy gazowej i ciekłej opisali zarówno modelem przepływu tłokowego jak i modelem przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją osiową. Strumienie wnikałej masy w każdej z faz obliczali na podstawie rozwiązań równań dyfuzji Ficka dla teorii filmu. Model przetestowano dla absorpcji amoniaku z powietrza w wodzie. Podobny model, ale odnoszący się do warunków izotermicznych i wolnej reakcji chemicznej zachodzącej jedynie w rdzeniu cieczy, został zaproponowany przez Parulekara i wsp. [106].

Lohse i wsp. [107] oraz Tabiś [108] zaproponowali model matematyczny izotermicznej kolumny półprzepływowej pracującej w warunkach niestabilnych. Przepływ fazy gazowej autorzy opisali modelem przepływu tłokowego a przepływ fazy ciekłej – modelem idealnego wymieszania. Rozważono uproszczenia tych modeli dla dwóch skrajnych przypadków przebiegu reakcji chemicznej (obszaru dyfuzyjnego i kinetycznego). W pracy [107] model wykorzystano do przeprowadzenia symulacji numerycznej procesu chlorowania toluenu, a w pracy [108] – do procesu chlorowania dwuchloroetanu.

W pracach [11], [23], [109] + [111] przedstawiono modele matematyczne izotermicznych jak i nieizotermicznych kolumn barbotażowych, pracujących zarówno w warunkach niestabilnych jak i ustalonych, dla różnych modeli przepływu fazy gazowej i ciekłej przez aparat (idealnego

wymieszania, przepływu tłokowego czy dyspersyjnego). Modele te uwzględniają przebieg reakcji chemicznej (prostej czy złożonej) zarówno w filmie i rdzeniu cieczy jak i tylko w filmie cieczy czy tylko jej rdzeniu. W cytowanych pracach podano szereg przykładów obliczeniowych procesów absorpcji z reakcją chemiczną mających istotne znaczenie przemysłowe (np. utlenianie czy chlorowanie związków organicznych).

W wielu przypadkach modele matematyczne kolumn barbotażowych ściśle związane są ze stechiometrią i kinetyką reakcji chemicznej, obecnością cząstek ciała stałego (np. katalizatora) w fazie ciekłej czy konstrukcją tych aparatów. Przykładowo dla niskociśnieniowej syntezy metanolu w trójfazowej kolumnie barbotażowej, w pracach [112] ÷ [115] zaproponowano model matematyczny, w którym przepływ fazy gazowej opisano modelem przepływu tłokowego, a dla cieczy przyjęto model idealnego wymieszania oraz model stagnacyjny. W modelu pominięto opór fazy gazowej, a mieszaninę cieczy inertej i stałego katalizatora potraktowano jako „pseudofazę”. Strumienie wnikaącej masy w fazie ciekłej obliczano na podstawie rozwiązań równań Ficka dla teorii filmu zakładając, że reakcja chemiczna nie zachodzi w filmie cieczy, a jedynie w jej rdzeniu. Model odnosi się do izotermicznych i ustalonych warunków przebiegu procesu. Gran-Heedfeld i wsp. [116] zaproponowali dwa modele matematyczne kolumny barbotażowej typu air-lift z obiegiem wewnętrznym dla nieizotermicznej reakcji mokrego utleniania związków organicznych. W obydwu modelach fazę ciekłą zawierającą cząstki ciała stałego potraktowano jako „pseudofazę”. Przyjęto, iż reakcja chemiczna zachodzi jedynie w rdzeniu fazy ciekłej. Strumienie wnikaącej masy w każdej z faz obliczono z równań Ficka. W modelu pierwszym (dotyczącym warunków ustalonych) przepływ faz opisano modelem przepływu tłokowego, w modelu drugim (dotyczącym warunków nieustalonych) – modelem idealnego wymieszania. Dla uzdatniania wody w wyniku ozonowania, model matematyczny tego typu absorbera został sformułowany przez Muroyamę i wsp [117]. Model odnosi się do izotermicznych i ustalonych warunków przebiegu procesu. W obiegu wewnętrznym przepływ faz autorzy opisali modelem przepływu tłokowego, a w obiegu zewnętrznym – przepływ gazu modelem tłokowym, natomiast przepływ cieczy modelem kaskady reaktorów z idealnym wymieszaniem. Uzyskali dobrą zgodność rozwiązań tego modelu z wynikami doświadczalnymi. Orajcs [118] przedstawił model matematyczny kolumny barbotażowej typu air-lift z obiegiem zewnętrznym dla reakcji chlorowania etylenu

przebiegającej w warunkach nieizotermicznych. Przepływ fazy gazowej przybliżył za pomocą modelu przepływu tłokowego natomiast przepływ fazy ciekłej – za pomocą modelu tłokowego z nałożoną dyspersją osiową. Strumienie wnikałej masy w każdej z faz określał na podstawie równań Ficka. Uwzględnił przebieg reakcji chemicznej zarówno w filmie jak i rdzeniu cieczy. Pętlę zewnętrzną poraktował jako płaszczowo-rurowy wymiennik ciepła (chłodnicę) zakładając jednofazowy przepływ mieszniny reakcyjnej.

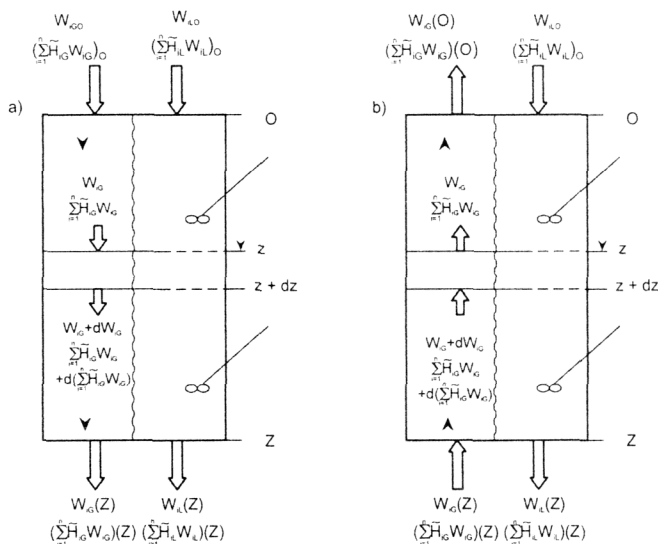
Debellefontaine i wsp. [119] zaproponowali model matematyczny kolumny barbotażowej dla reakcji mokrego utleniania związków organicznych przebiegającej w warunkach izotermicznych. Przepływ fazy gazowej i ciekłej opisali modelem przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją osiową. Przyjęto, iż reakcja chemiczna zachodzi jedynie w rdzeniu fazy ciekłej, a strumienie molowe obliczano na podstawie rozwiązań równań Ficka dla teorii filmu.

Toppinen i wsp. [120] w modelu trójfazowej nieizotermicznej kolumny barbotażowej ze stałym katalizatorem przyjęli tłokowe modele przepływu fazy gazowej i ciekłej. Założyli, iż reakcja chemiczna przebiega w rdzeniu fazy ciekłej, a strumienie wnikałej masy w każdej z faz obliczali na podstawie rozwiązań równań dyfuzji Maxwella- Stefana dla teorii filmu. Przeprowadzili symulację numeryczną modelu dla reakcji uwodorniania związków aromatycznych.

W pracach [121] ÷ [123] zaproponowałem model matematyczny procesu ozonowania wodnych roztworów związków organicznych w przepływowej izotermicznej kolumnie barbotażowej. Model odnosi się zarówno do równoległego (współ i przeciwpłdowego) przepływu fazy gazowej i ciekłej jak i przepływu krzyżowego tych faz. Strumienie masy w każdej z faz obliczane są przy wykorzystaniu równań Ficka. W fazie ciekłej uwzględniłem przebieg złożonej reakcji chemicznej zarówno w filmie jak i rdzeniu. Model wykorzystałem do obliczeń ozonowania wodnego roztworu fenolu. Porównałem wyniki obliczeń dla tłokowego modelu przepływu faz oraz idealnego wymieszania i tłokowego przepływu gazu oraz idealnego wymieszania i tłokowego przepływu cieczy w aparacie o jednakowej długości i wysokości.

6.1. Równania bilansowe

Dla kolumn o ciągłym przepływie faz równania bilansowe zwykle odnoszą się do tłokowego modelu przepływu fazy gazowej i jednego z trzech modeli przepływu fazy ciekłej: idealnego wymieszania, przepływu tłokowego czy przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją osiową.



Rys. 6.1. Schemat kolumny barbotażowej dla tłokowego modelu przepływu gazu i idealnego wymieszania cieczy: a) współprąd, b) przeciuprąd

Przy założeniu tłokowego modelu przepływu gazu i idealnego wymieszania fazy ciekłej (rys. 6.1), ogólne równania bilansowe (3-1), (3-8), (3-10) i (3-12), upraszczają się do postaci identycznej jak dla kolumny wypełnionej. Zatem są one następujące:

– faza gazowa

$$\frac{d W_{iG}}{dz} = \mp a_m N_{iG}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (6-1)$$

$$\frac{d \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)}{dz} = \mp a_m \epsilon_G, \quad (6-2)$$

gdzie

$$y_i = W_{iG} / W_G, \quad i = 1, \dots, n, \quad W_G = \sum_{i=1}^n W_{iG}, \quad (6-3)$$

– faza ciekła

$$W_{iL}(Z) - W_{iL}(0) = a_m Z \bar{N}_{iL}^\delta + \beta Z \left(\sum_{j=1}^r v_{ij} R_j \right), \quad i = 1, \dots, n, \quad (6-4)$$

$$\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)(Z) - \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)(0) = a_m Z \bar{\varepsilon}_L, \quad (6-5)$$

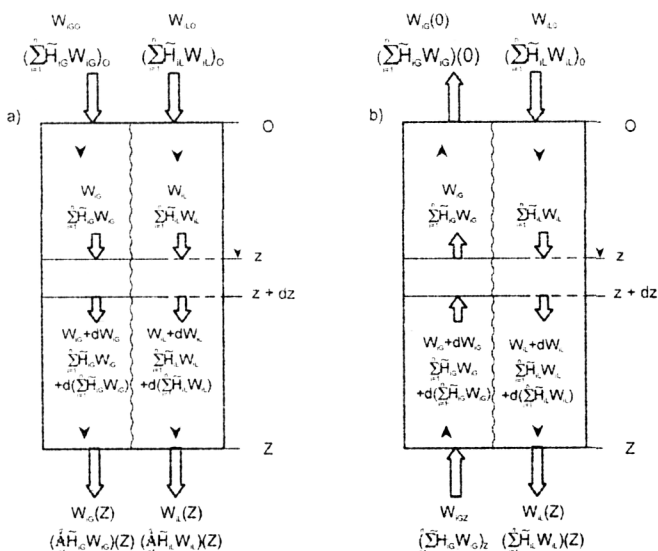
gdzie

$$x_i(Z) = W_{iL}(Z) / W_L(Z), \quad i = 1, \dots, n, \quad W_L(Z) = \sum_{i=1}^n W_{iL}(Z), \quad (6-6)$$

$$\bar{N}_{iL}^\delta = \frac{1}{Z} \int_0^Z N_{iL}^\delta dz, \quad i = 1, \dots, n, \quad (6-7)$$

$$\bar{\varepsilon}_L = \frac{1}{Z} \int_0^Z \varepsilon_L dz, \quad (6-8)$$

Znak – w równaniach (6-1) i (6-2) odnosi się do współprądowego przepływu faz a znak + do przepływu przeciwpładowego.



Rys. 6.2. Schemat kolumny barbotażowej dla tłokowych modeli przepływu gazu i cieczy: a) współprąd, b) przeciwpład

Dla modelu tłokowego przepływu fazy gazowej i dyspersyjnego przepływu fazy ciekłej (rys 6.2), równania bilansowe fazy gazowej dane są zależnościami (6-1) ÷ (6-3) natomiast równania bilansowe fazy ciekłej (3-1), (3-8), (3-10) i (3-12) upraszczają się do postaci:

$$\frac{dW_{iL}}{dz} = a_m N_{iL}^\delta + \beta \sum_{k=1}^r v_{ik} R_k, \quad i = 1, \dots, n \quad (6-9)$$

$$\frac{d\left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)}{dz} = a_m \epsilon_L \quad (6-10)$$

gdzie

$$W_{iL} = \beta J_{D,iL} + x_i W_L, \quad i = 1, \dots, n, \quad W_L = \sum_{i=1}^n W_{iL} \quad (6-11)$$

$$J_{D,iL} = -C_L \hat{D}_{DL} \frac{dx_i}{dz}, \quad x_i(Z) = W_{iL}(Z)/W_L(Z). \quad (6-12)$$

Dla tłokowego modelu przepływu zarówno fazy gazowej jak i ciekłej formalna postać równań bilansowych (analogicznie jak w przypadku kolumn półkowych) jest identyczna jak dla tłokowego modelu przepływu fazy gazowej i dyspersyjnego przepływu fazy ciekłej. W tym jednak przypadku składowa dyspersyjna $J_{D,iL}$ prędkości molowej składników w fazie ciekłej jest równa zeru. Do obliczania składu fazy ciekłej (wyrażonego za pomocą ułamków molowych składników) zamiast zależności (6-11) i (6-12) należy użyć zależności (5-6).

Obliczenia kolumn barbotażowych zwykle prowadzone są przy znanych parametrach strumieni fazy gazowej i ciekłej dopływających do aparatu. W takim przypadku warunki brzegowe równań bilansowych (rys. 6.2) są identyczne jak dla kolumn wypełnionych:

– dla przepływu współprądowego

$$W_{iG}(0) = W_{iG0}, \quad i = 1, \dots, n, \quad \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)(0) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG}\right)_0 \quad (6-13)$$

$$W_{iL}(0) = W_{iL0}, \quad i = 1, \dots, n, \quad \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)(0) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL}\right)_0 \quad (6-14)$$

– dla przepływu przeciwprowadowego

$$W_{iG}(Z) = W_{iGZ}, i = 1, \dots, n, \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)(Z) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)_Z, \quad (6-15)$$

$$W_{iL}(0) = W_{iL0}, i = 1, \dots, n, \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)(0) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iL} W_{iL} \right)_0. \quad (6-16)$$

Zadanie obliczeniowe kolumn barbotażowych przy ciągłym przepływie faz formułowane jest przeważnie w dwojaki sposób:

- dla danej wysokości Z kolumny należy obliczyć wszystkie parametry strumieni opuszczających aparat (zwykle obliczenia dotyczą już istniejącego aparatu, który ma pracować w nowych warunkach operacyjnych prowadzenia procesu),
- należy określić wysokość Z kolumny przy której zostanie osiągnięta założona wartość wybranego parametru strumienia gazu lub cieczy opuszczającego aparat (zwykle parametrem tym jest stopień absorpcji danego składnika gazu w cieczy).

Zadanie obliczeniowe dla kolumn współprądowych, dla tłokowego przepływu gazu i idealnego wymieszania lub tłokowego przepływu cieczy, w teorii równań różniczkowych jest znane jako zagadnienie początkowe. Na jednym z końców kolumny (wlocie) dane są wszystkie parametry strumieni gazu i cieczy. Rozwiązanie problemu nie przedstawia zatem większych trudności numerycznych. Dla zadania typu a oznacza ono całkowanie odpowiednich równań różniczkowych bilansu kolumny z warunkami początkowymi (6-13) i (6-14) w przedziale $[0, Z]$. Dla zadania typu b całkowanie równań różniczkowych prowadzi się aż do spełnienia dodatkowego warunku (np. osiągnięcia zadanego stopnia absorpcji wybranego składnika gazu).

Zadanie obliczeniowe dla kolumn przeciwprowadowych oraz współprądowych dla tłokowego przepływu gazu i dyspersyjnego przepływu cieczy klasyfikowane jest z kolei jako dwupunktowe zagadnienie brzegowe. Dla kolumn przeciwprowadowych parametry strumieni wlotowych gazu i cieczy dane są bowiem na dwóch przeciwnych końcach kolumny – warunki (6-15) i (6-16). W przypadku kolumn współprądowych wynika to z warunku brzegowego równania (6-12). Dla zadania typu a jest to tzw. zagadnienie brzegowe z ustaloną granicą (dana jest wysokość kolumny, a zatem i przedział całkowania równań różniczkowych), dla zadania

typu b zagadnienie brzegowe ze swobodną granicą (wysokość kolumny nie jest dana).

Z punktu widzenia matematycznego obliczenia kolumn barbotażowych pracujących przy ciągłym przepływie faz sprowadzają się do numerycznego rozwiązania zagadnienia początkowego lub dwupunktowego zagadnienia brzegowego (z ustaloną czy swobodną granicą) dla układu nieliniowych równań algebraiczno- różniczkowych.

Dla półprzepływowych kolumn barbotażowych pracujących w warunkach nieustalonych, przy założeniu tłokowego modelu przepływu fazy gazowej i idealnego wymieszania fazy ciekłej, ogólne równania bilansowe (3-1), (3-8), (3-10) i (3-11), przybierają postać:

– faza gazowa

$$\alpha \frac{\partial C_{iG}}{\partial t} = - \frac{\partial W_{iG}}{\partial z} - a_m N_{iG}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (6-17)$$

$$\alpha \frac{\partial (H_G C_G)}{\partial t} = - \frac{\partial \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)}{\partial z} - a_m \epsilon_G, \quad (6-18)$$

gdzie

$$y_i = W_{iG} / W_G, \quad i = 1, \dots, n, \quad W_G = \sum_{i=1}^n W_{iG}, \quad (6-19)$$

– faza ciekła

$$\beta \frac{\partial C_{iL}}{\partial t} = a_m \bar{N}_{iL}^\delta + \beta \sum_{j=1}^r v_{ij} R_j, \quad i = 1, \dots, n, \quad (6-20)$$

$$\frac{\partial (H_L C_L)}{\partial t} = a_m \bar{\epsilon}_L, \quad (6-21)$$

gdzie średnie wartości gęstości strumieni masy i strumienia ciepła dane są za pomocą wzorów (6-7) i (6-8).

W wielu przypadkach absorpcji równania bilansowe fazy gazowej można znacznie uprościć, bowiem zmiany czasowe stężeń składników i temperatury są bardzo małe w porównaniu ze zmianami tych wielkości wzdłuż wysokości kolumny (Kreul [93]). W tym przypadku równania bilansowe fazy gazowej redukują się do równań (6-1) + (6-3), a warunki brzegowe i początkowe sprowadzają się do postaci:

$$\begin{aligned} Z=0 \quad W_{iG} &= W_{iG0}, \quad i=1, \dots, n, \quad \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right) = \left(\sum_{i=1}^n \tilde{H}_{iG} W_{iG} \right)_0 \\ t=0 \quad C_{iL} &= C_{iL0}, \quad i=1, \dots, n, \quad (H_L C_L) = (H_L C_L)_0. \end{aligned} \quad (6-22)$$

Obliczenia kolumn półprzepływowych zwykle polegają na określeniu czasu po którym zostanie osiągnięta zadana wartość stężenia wybranego reagenta w fazie ciekłej. Z punktu widzenia matematycznego stężenie to wynika z numerycznego rozwiązania układu równań różniczkowych (6-1) ÷ (6-3), (6-20) i (6-21) dla warunków (6-22).

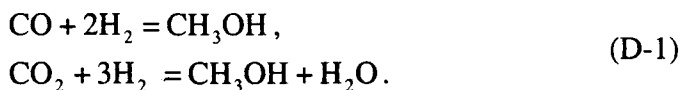
Szersze omówienie tego typu zagadnień przedstawiłem w pracy [11].

6.2. Przykład obliczeniowy (D) – niskociśnieniowa synteza metanolu

Podobnie jak w przypadku kolumn półkowych i wypełnionych, nieliniowość równań różniczkowych stanowiących bilanse masy i ciepła kolumn barbotażowych oraz uwikłany charakter zależności opisujących proces przenikania masy powodują, że oceny znaczenia efektów wieloskładnikowego ruchu masy można dokonać wyłącznie na podstawie wyników obliczeń numerycznych konkretnego układu absorpcyjnego. W pracy jako przykład obliczeń wybrano proces niskociśnieniowej syntezy metanolu w trójfazowej kolumnie barbotażowej. Niskociśnieniowa synteza metanolu jest procesem złożonym, w którym na wieloskładnikowy transport masy w fazie gazowej i ciekłej nakłada się złożona reakcja chemiczna zachodząca na stałym katalizatorze zawartym w cieczy.

6.2.1. Kinetyka reakcji

Reakcja syntezy metanolu jest reakcją złożoną o nie do końca poznanym mechanizmie a stąd i kinetyce. Do celów obliczeniowych przyjęto, iż w fazie ciekłej zachodzą dwie reakcje chemiczne o równaniach sumarycznych:



W dalszych równaniach opisujących proces syntezy metanolu przyjęto następujące oznaczenia:

$$1 \equiv \text{H}_2; \quad 2 \equiv \text{CO}; \quad 3 \equiv \text{CO}_2; \quad 4 \equiv \text{CH}_3\text{OH}; \quad 5 \equiv \text{H}_2\text{O}; \quad 6 \equiv \text{N}_2 \text{ (inert)}. \quad (\text{D-2})$$

Przy powyższych oznaczeniach macierz stechiometrii reakcji (D-1) ma postać

$$v = \begin{bmatrix} -2 & -3 \\ -1 & 0 \\ 0 & -1 \\ 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{D-3}$$

Na podstawie pracy [114] szybkości poszczególnych reakcji parcjalnych określono wzorami:

$$R_1 = k_1 \left(C_{1L}^2 \cdot C_{2L} \right)^{n_1} \cdot \left(1 - \frac{C_{4L}}{C_{1L}^2 \cdot C_{2L} \cdot K_c} \right) , \tag{D-4}$$

$$R_2 = k_2 \left(C_{1L} \cdot C_{3L} \right)^{n_2} , \tag{D-5}$$

przy czym zależności stałych szybkości k_j , $j = 1,2$ od temperatury T wyrażono wzorem Arrheniusa

$$k_j = k_{0j} \exp \left[- E_j / (RT) \right] , \quad j = 1,2 \tag{D-6}$$

Wartości współczynników k_{0j} , E_j , n_j , $j = 1,2$ zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Współczynniki kinetyczne reakcji syntezy metanolu

Lp.	k_{0j}	E_j , kJ/mol	n_j
1.	$7,235 \cdot 10^6$	75,14	0,42
2.	2444,0	46,99	0,90

Stała równowagi K_c występująca w równaniu (D-4) dana jest wzorem

$$K_c = \frac{K_p}{K_{He}} , \tag{D-7}$$

gdzie

$$K_{He} = \frac{He_4}{He_1^2 \cdot He_2} . \tag{D-8}$$



Stałą równowagi K_p obliczono z zależności podanej przez Reida i wsp. [124]

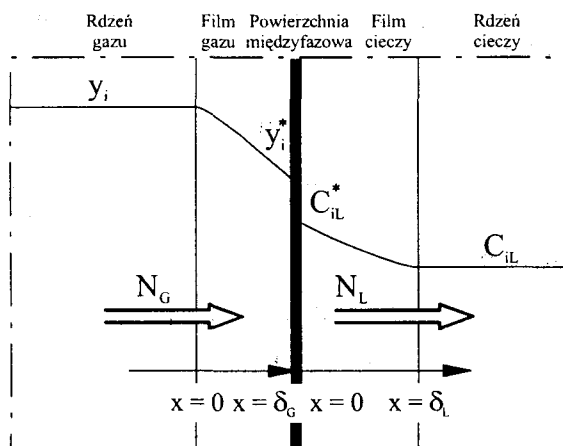
$$\log_{10} K_p = \frac{5139,0}{T} - 12,621 \quad (D-9)$$

6.2.2. Kinetyka przenikania masy

Niskociśnieniowa synteza metanolu jest procesem wieloskładnikowym. W fazie gazowej odbywa się wnikanie masy z udziałem pięciu składników dyfuzyjnie czynnych (wodór, tlenek węgla, dwutlenek węgla, metanol, para wodna) i jednego inerta (azot). W fazie ciekłej dyfuzyjnie czynnymi jest tych samych pięć składników natomiast inertem jest mieszanina alkoholi tłuszczowych. Dodatkowo w fazie ciekłej (dokładniej na katalizatorze zawartym w tej fazie) zachodzi złożona reakcja chemiczna. Ponieważ reakcja chemiczna jest reakcją wolną, więc w pracy przyjęto, że nie zachodzi ona w filmie cieczy, a jedynie na katalizatorze zawartym w rdzeniu fazy ciekłej.

Opis matematyczny procesu przenikania masy obejmuje:

- równania wnikania masy w fazie gazowej i ciekłej,
- warunki ciągłości strumieni masy na powierzchni międzyfazowej,
- równania równowagi termodynamicznej na powierzchni międzyfazowej,
- warunki określoności definiujące konkretny przypadek ruchu masy.



Rys. D.1 Przenikanie masy w teorii filmu

Układ współrzędnych, pozwalający na prawidłowy wybór równań wnikania masy w każdej z faz, a także równań ciągłości strumieni na powierzchni międzyfazowej, przyjęto jak na rys. D1. Dla tak przyjętego układu współrzędnych równania wnikania masy w fazie gazowej (2-12) sprowadzają się do postaci

$$N_G = C_G k_G \Xi_G^* (\mathbf{y} - \mathbf{y}^*) + \mathbf{y} N_{tG} , \quad (D-10)$$

gdzie

$$N_{tG} = \sum_{i=1}^6 N_{iG} . \quad (D-11)$$

Macierz k_G współczynników wnikania masy w mieszaninie wieloskładnikowej dla małych (zerowych) strumieni masy jest określona przez elementy macierzy do niej odwrotnej $k_G^{-1} = (\kappa_{ij})_{i,j \leq n-1}$ – zależności (2-15) i (2-16), które dla rozważanego przypadku redukują się do postaci:

$$\kappa_{ii} = \frac{y_i}{k_{in}} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^6 \frac{y_l}{k_{il}} , \quad i = 1, \dots, 5 , \quad (D-12)$$

$$\kappa_{ij} = y_i \left(\frac{1}{k_{in}} - \frac{1}{k_{ij}} \right) , \quad i \neq j = 1, \dots, 5 . \quad (D-13)$$

Macierz poprawkowa na duże (skończone) strumienie masy opisana jest zależnością (2-17)

$$\Xi_G^* = \Phi [\exp(\Phi) - I]^{-1} , \quad (D-14)$$

gdzie elementy macierzy bezwymiarowych czynników wnikania masy określają wzory (2-20) i (2-21), które w rozważanym przypadku upraszczają się do postaci:

$$\Phi_{ii} = \frac{N_i}{Ck_{in}} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq i}}^6 \frac{N_l}{Ck_{il}} , \quad i = 1, \dots, 5 , \quad (D-15)$$

$$\Phi_{ij} = N_i \left(\frac{1}{Ck_{in}} - \frac{1}{Ck_{ij}} \right) , \quad i \neq j = 1, \dots, 5 , \quad (D-16)$$

Binarne współczynniki wnikania masy k_{ij} (dla każdej z faz) obliczano z dostępnych korelacji obowiązujących dla kolumn barbotażowych.

W fazie ciekłej, z uwagi na małe stężenia reagentów, równania wnikania masy (2-13) redukują się do postaci

$$N_{iL} = k_{iL} (C_{iL}^* - C_{iL}), \quad i = 1, \dots, 5 \quad (D-17)$$

Warunek ciągłości strumieni masy na powierzchni międzyfazowej (2-29) można zapisać w postaci

$$N_{iG} = N_{iL}, \quad i = 1, \dots, 5 \quad (D-18)$$

Układ równań wnikania masy uzupełniają równania równowagi termodynamicznej oraz warunki określoności definiujące konkretny przypadek ruchu masy.

W rozważanym przypadku warunki określoności mają postać:

$$N_{6G} = N_{6L} = 0 \quad (D-19)$$

Równania (D-1) ÷ (D-19) wraz z równaniami równowagi termodynamicznej tworzą układ nieliniowych równań algebraicznych, który może być rozwiązany jedynie na drodze numerycznej. Ostatecznie dla przyjętego stanu rdzeni obu faz w danym przekroju kolumny rozwiązanie tego układu równań umożliwia określenie warunków panujących na powierzchni międzyfazowej i strumieni masy poszczególnych składników, niezbędne w bilansach kolumny barbotażowej.

6.2.3. Równania bilansowe kolumny

Jak już stwierdzono wcześniej, kolumny barbotażowe (w tym trójfazowe zawieszinowe) mogą pracować albo przy ciągłym przepływie obydwu faz (gazowej i ciekłej), albo przy przepływie tylko fazy gazowej; faza ciekła jest umieszczona w aparacie w całości i mieszana przez pęcherzyki gazu.

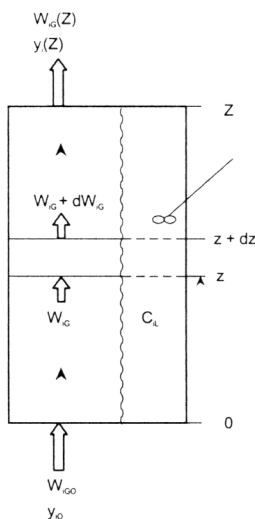
Rozważany w pracy sposób prowadzenia syntezy metanolu odpowiada drugiemu przypadkowi przepływu faz.

Opis matematyczny procesu sformułowano przyjmując następujące założenia upraszczające:

- proces jest ustalony i przebiega w warunkach izobaryczno-izotermicznych,
- faza gazowa jest mieszaniną gazów doskonałych,

- katalizator (z uwagi na znaczne rozdrobnienie) jest nieporowaty,
- katalizator jest równomiernie rozłożony w całej objętości fazy ciekłej,
- parametry fizykochemiczne zawiesiny mogą być obliczone na podstawie danych dotyczących stałego katalizatora i czystej cieczy (alkoholu stearylowego),

Konkretne postaci równań bilansu masy składników w fazie ciekłej są zależne od przyjętych modeli przepływu tych faz. W pracy rozważano tłokowy przepływ fazy gazowej i idealne wymieszanie fazy ciekłej.



Rys. D.2. Schemat kolumny barbotażowej dla tłokowego modelu przepływu gazu i idealnego wymieszania cieczy

Dla rozważanego przepływu faz, przyjętych założeniach upraszczających i oznaczeniach jak na rys. D.2, równania bilansowe (6-1) ÷ (6-8) upraszczają się do postaci:

- faza gazowa

$$\frac{dW_{iG}}{dz} = -a_m N_{iG}, \quad i = 1, \dots, 5, \quad (D-20)$$

gdzie

$$y_i = W_{iG} / W_G, \quad i = 1, \dots, 5, \quad W_G = \sum_{i=1}^6 W_{iG}, \quad (D-21)$$

$$y_6 = 1 - \sum_{i=1}^5 y_i, \quad (D-22)$$

– faza ciekła

$$a_m \bar{N}_{iL} + \beta_{zaw} c_{kat} \sum_{j=1}^2 v_{ij} R_j = 0, \quad i = 1, \dots, 5, \quad (D-23)$$

gdzie

$$\bar{N}_{iL}^\delta = \frac{1}{Z} \int_0^Z N_{iL} dz, \quad i = 1, \dots, 5. \quad (D-24)$$

Średni strumień molowy $\bar{N}_{iL}^\delta$, $i = 1, \dots, 5$ może być wyrażony za pomocą molowych prędkości przepływu składników W_{iG} na wlocie i wylocie z kolumny. Całkując zależność (D-20) w granicach z od 0 do Z i W_{iG} w granicach od W_{iG0} do $W_{iG}(Z)$ po wykorzystaniu zależności (D-24) otrzymujemy

$$\bar{N}_{iL}^\delta = \frac{W_{iG0} - W_{iG}(Z)}{a_m Z}, \quad i = 1, \dots, 5. \quad (D-25)$$

Stopień konwersji tlenu węgla oraz wodoru i tlenu węgla obliczano odpowiednio ze wzorów:

$$X_2 = 1 - \frac{W_{2G}}{W_{2G0}}, \quad (D-26)$$

$$X_{1+2} = 1 - \frac{W_{1G} + W_{2G}}{W_{1G0} + W_{2G0}}. \quad (D-27)$$

Produktywność metanolu, rozumianą jako masę metanolu uzyskiwaną w kolumnie z jednostki masy katalizatora w ciągu jednej godziny obliczono z zależności

$$W_{Me} = 3,6 \cdot 10^3 \cdot A_K \cdot W_{4G} / m_{kat}, \quad (D-28)$$

gdzie

$$A_K = \frac{\pi d_K^2}{4}. \quad (D-29)$$

Przedstawione równania bilansowe tworzą układ nieliniowych równań różniczkowo-algebraicznych.

W pracy układy równań algebraicznych rozwiązywano za pomocą metody Marquardta [39], a układy równań różniczkowych za pomocą metody Mersona [38].

6.2.4. Równowaga termodynamiczna

Rozpuszczalność poszczególnych składników syntezy metanolu w rozważanej mieszaninie alkoholi alifatycznych opisano prawem Henry'ego postaci

$$p_i^* = y_i^* P = He_i C_{iL}^* \quad , \quad i = 1, \dots, 5 \quad , \quad (D-30)$$

przy czym zależność stałych Henry'ego He_i od temperatury określono wzorem

$$He_i = a_i \exp[-b_i / (R \cdot T)] \quad , \quad i = 1, \dots, 5 \quad . \quad (D-31)$$

Wartości współczynników a_i , b_i , $i = 1, \dots, 5$ występujących w równaniu (D-31) przyjęto na podstawie pracy [125].

6.2.5. Hydrodynamika kolumny

Z punktu widzenia modelowania matematycznego znajomość hydrodynamiki kolumny barbotażowej jest wykorzystywana do określenia:

- współczynników wnikania masy i ciepła w fazie gazowej i ciekłej,
- właściwej powierzchni wymiany masy i ciepła,
- zatrzymania gazu i cieczy,
- spadku ciśnienia gazu.

W rozważanym przykładzie współczynniki wnikania masy w fazie gazowej określano z korelacji podanej przez Sharmę i Mashelkara [126]

$$k_{AG} = -\frac{d_p}{6t_k} \ln \left[\frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(-\frac{4 D_{AG} n^2 \pi^2 A_k}{d_p^2} \right) \right] \quad . \quad (D-32)$$

Współczynniki wnikania masy poszczególnych składników syntezy metanolu w fazie ciekłej obliczano na podstawie korelacji podanej przez Nakanoha i Yoshidę [127]

$$\frac{k_{iL} a_m d_k^2}{D_{iL}} = 0,09 \text{Bo}^{0,75} \cdot \text{Ga}^{0,39} \cdot \text{Fr} \cdot \text{Sc}^{0,5} , \quad (\text{D-33})$$

gdzie

$$\text{Bo} = \frac{g_z \cdot d_k^2 \cdot \rho_{zaw}}{\sigma} , \quad (\text{D-34})$$

$$\text{Ga} = \frac{g_z \cdot d_k^3 \cdot \rho_{zaw}^2}{\eta_{zaw}^2} , \quad (\text{D-35})$$

$$\text{Fr} = \frac{u_G}{(g_z \cdot d_k)^{0,5}} , \quad (\text{D-36})$$

$$\text{Sc} = \frac{\eta_{zaw}}{\rho_{zaw} \cdot D_{iL}} , \quad (\text{D-37})$$

Czynna powierzchnia wymiany masy dana jest wzorem

$$a_m = 6\alpha/d_p . \quad (\text{D-38})$$

Zatrzymanie gazu określano z zależności podanej przez Akitę i Yoshidę [128]

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^4} = 0,2 \cdot \text{Bo}^{1/8} \cdot \text{Ga}^{1/12} \cdot \text{Fr} . \quad (\text{D-39})$$

Zakładając „pseudohomogeniczność” fazy ciekłej, zatrzymanie tej fazy obliczano ze wzoru

$$\beta_{zaw} = 1 - \alpha . \quad (\text{D-40})$$

Średnicę pęcherzyka gazu określano z zależności podanej przez Akitę i Yoshidę [129]

$$d_p/d_k = 26 \cdot \text{Bo}^{-0,5} \cdot \text{Ga}^{-0,12} \cdot \text{Fr}^{-0,12} . \quad (\text{D-41})$$

Dla kolumn o średnicy większej niż 0,6 m wymienieni autorzy proponują podstawiać do wzoru (41) $d_k = 0,6$.

Wszystkie parametry fizykochemiczne występujące we wzorach (D-32) ÷ (D-41) obliczano na podstawie korelacji podanych w pracy [66]. Współczynniki dyfuzji w fazie gazowej określano z zależności Fullera i wsp. [71], a w fazie ciekłej z zależności Wilkego-Changa [130].

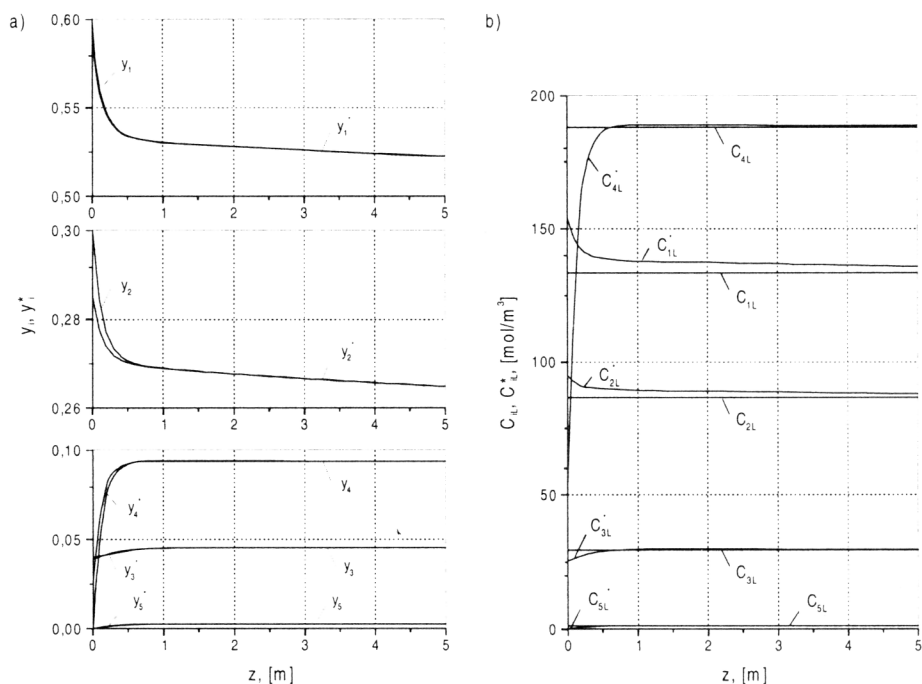
6.2.6. Wyniki obliczeń

W celu przetestowania zaproponowanego modelu matematycznego przeprowadzono symulację numeryczną syntezy metanolu dla następujących warunków operacyjnych:

- ciśnienie procesu, $P = 7,5 \text{ MPa}$,
- temperatura procesu, $T = 523 \text{ K}$,
- skład gazu syntezowego, $y_1 = 0,6$, $y_2 = 0,3$, $y_3 = 0,04$, $y_4 = 0$, $y_5 = 0$, $y_6 = 0,06$,
- objętościowe natężenie dopływu gazu do kolumny, $v_{0G} = 0,464 \text{ N} \cdot \text{m}^3/\text{s}$,
- zawartość katalizatora w cieczy, $w_{\text{kat}} = 0,2$ ułamka masowego.

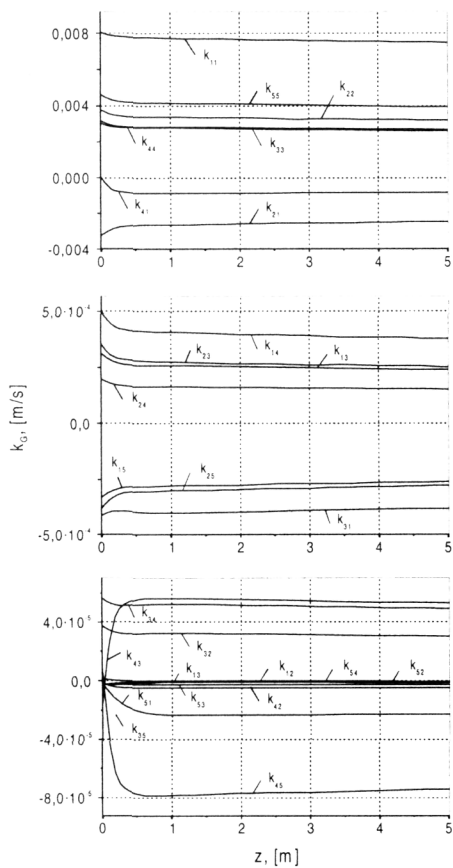
Obliczenia prowadzono dla kolumny o średnicy $d_K = 0,5 \text{ m}$ i wysokości czystej cieczy $Z_L = 3,8 \text{ m}$. Rzeczywista wysokość cieczy w kolumnie wynika z wysokości czystej cieczy, masy danego katalizatora i zatrzymania gazu. Dla przyjętych danych wysokość ta wynosi $Z = 5,0 \text{ m}$.

Wyniki obliczeń numerycznych przedstawiono na rysunkach D.3 ÷ D.5.

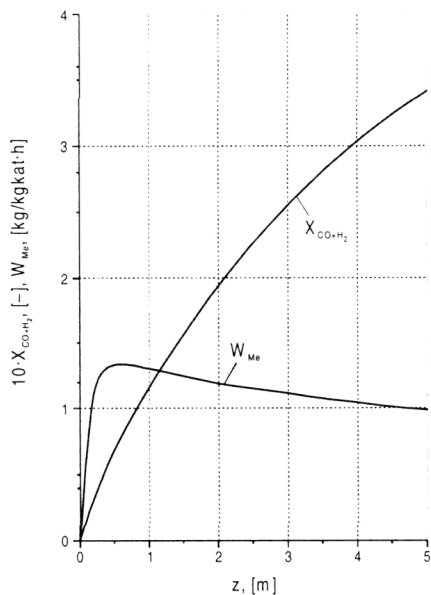


Rys. D.3. Rozkład stężeń składników w fazie gazowej i ciekłej wzdłuż wysokości kolumny: a) faza gazowa, b) faza ciekła

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, iż opór wnikania masy w fazie gazowej może być praktycznie pominięty (rys. D.3). Rezultat ten jest zgodny z wcześniejszymi informacjami literaturowymi [114].



Rys. D.4. Rozkład elementów macierzy k_g wzdłuż wysokości kolumny



Rys. D.5. Rozkład stopnia konwersji
tlenku węgla i wodoru oraz
produktywności metanolu
wzdłuż wysokości kolumny

Wartości elementów niediagonalnych macierzy współczynników wnika-
nia masy w mieszaninie wieloskładnikowej $\mathbf{k}_G$, z wyjątkiem elemen-
tów k_{21G} i k_{41G} , stanowią co najwyżej kilka procent wartości elementów
diagonalnych (rys. D.4). Elementy k_{21G} i k_{41G} są tego samego rzędu co
elementy diagonalne. Świadczy to o istnieniu wzajemnych oddziaływań

(tzw. efektów krzyżowych) między tlenkiem węgla (2) i wodorem (1) oraz między metanolem (4) i wodorem.

Wartości elementów niediagonalnych macierzy poprawkowej Ξ_G^* stanowią co najwyżej kilka procent wartości elementów diagonalnych. Z kolei elementy diagonalne tej macierzy odbiegają maksymalnie o 3% od jedności i to wzdłuż wysokości całej kolumny. Wpływ tej poprawki na ruch masy jest więc praktycznie nieistotny.

Opór fazy ciekłej ma niezbyt duży wpływ na przebieg procesu syntezy metanolu. Pominiecie oporu fazy ciekłej daje produktywność metanolu wyższą tylko o 4% niż w przypadku uwzględnienia tego oporu.

Stężenie metanolu w gazie, a stąd i jego produktywność (rys. D.5), osiągają wewnątrz kolumny maksimum. Ten fakt wynika z kondensacji metanolu do fazy ciekłej (przepływający gaz o zmiennym składzie kontaktuje się z cieczą o stałym składzie reagentów). Na pewnej wysokości kolumny stężenie metanolu w rdzeniu gazu przekracza wartość stężenia metanolu na powierzchni międzyfazowej i stąd następuje kondensacja tego związku. Analogiczna uwaga dotyczy wody, odparowującej do strumienia gazu na krótkim odcinku dolnej części aparatu i kondensującej pary wodnej do fazy ciekłej na pozostałej wysokości aparatu.

Analogiczne wyniki uzyskuje się dla innych warunków operacyjnych niskociśnieniowej syntezy metanolu w kolumnie barbotażowej.

7. PODSUMOWANIE

W pracy sformułowano jednolity model matematyczny pozwalający w sposób ilościowy opisać przebieg procesu wieloskładnikowego ruchu masy i jednoczesnego ruchu masy i ciepła w podstawowych typach absorberów (kolumnach półkowych, wypełnionych i barbotażowych). Model matematyczny tworzą równania kinetyki przenikania masy i ciepła oraz równania bilansu materiałowego i cieplnego strumieni fazy gazowej i ciekłej przepływających przez absorber. Do opisu kinetyki przenikania masy i ciepła wykorzystano teorię filmu. Zgodnie z tą teorią równania przenikania obejmują: równania określające strumienie wnikażącej masy i ciepła w fazie gazowej i ciekłej, warunki ciągłości strumieni masy i ciepła na powierzchni międzyfazowej, równania równowagi fazowej oraz warunki jednoznaczności definiujące konkretny przypadek ruchu masy. W fazie gazowej (gdzie zakłada się brak reakcji chemicznych) strumienie wnikażącej masy obliczane są na podstawie ścisłego analitycznego rozwiązania równań dyfuzji Maxwella-Stefana, a w fazie ciekłej (przy braku reakcji chemicznych) na podstawie rozwiązania przybliżonego (ale analitycznego) uogólnionej postaci tych równań odnoszących się do płynów rzeczywistych. Strumienie ciepła obliczane są przy uwzględnieniu poprawek Ackermanna. W przypadku reakcji chemicznych w fazie ciekłej strumienie masy i strumień ciepła w tej fazie obliczane są na podstawie jednoczesnego rozwiązania różniczkowych bilansów masy składników wraz z równaniami dyfuzji (Ficka, Maxwella-Stefana czy ich postacią uogólnioną) i różniczkowego bilansu energii.

Równania bilansu materiałowego i cieplnego odnoszą się do najczęściej stosowanych modeli przepływu każdej z faz przez wymiennik masy: modelu idealnego wymieszania, modelu przepływu tłokowego oraz modelu przepływu tłokowego z nałożoną dyspersją osiową.

Zaproponowany model matematyczny wykorzystano do przeprowadzenia symulacji numerycznej adiabaticznej absorpcji amoniaku z powietrza w wodzie w kolumnie półkowej o półkach sitowych z przelewami, kolumnie wypełnionej oraz symulacji niskociśnieniowej syntezy metanolu w półprzepływowej zawieszinowej kolumnie barbotażowej. Dla kolumny półkowej uzyskane rezultaty porównano z wynikami otrzymanymi z istniejących modeli literaturowych (półki teoretycznej i modelu Taylora), a dla kolumny wypełnionej z danymi doświadczalnymi. Dla kolumny wypełnionej uzyskano bardzo dobrą zgodność wyników doświadczalnych i teoretycznych.

Na podstawie uzyskanych wyników numerycznych oceniono znaczenie efektów wieloskładnikowego ruchu masy i efektów jednoczesnego ruchu masy i ciepła w procesach absorpcji o dużym efekcie cieplnym. Stwierdzono, iż efekty wieloskładnikowego ruchu masy (efekty krzyżowe) ujawniają się (przykład obliczeniowy D) w przypadku bardzo dużych różnic współczynników dyfuzji poszczególnych składników, a wpływ dużych strumieni masy na ruch ciepła (w postaci poprawki Ackermanna) jest istotny w fazie gazowej natomiast w fazie ciekłej może być praktycznie pominięty. Ponadto wykazano, że równania opisujące wnikanie jak i przenikanie masy zarówno z prostą jak i złożoną reakcją chemiczną w fazie ciekłej (dla równań dyfuzji Ficka) posiadają nieskończenie wiele rozwiązań, ale tylko jedno z tych rozwiązań posiada sens fizyczny. Pozostałe rozwiązania takiego sensu nie mają. Ta informacja jest szczególnie istotna przy prawidłowym projektowaniu różnego typu wymienników masy w których w fazie ciekłej zachodzi reakcja chemiczna.

Sformułowany model matematyczny może być także wykorzystany do obliczeń innych typów absorberów niż rozważane w pracy (np. absorberów o ściankach zraszanych czy natryskowych), a także do obliczeń procesów wieloskładnikowej rektyfikacji, kondensacji czy ekstrakcji.

8. LITERATURA CYTOWANA

- [1] **Seader J. D.**, The B. C. (Before Computers) and A. D. of Equilibrium – Stage Operations, Chem, Eng. Educ., **19**, 88, 1985.
- [2] **Seader J. D.**, Computer Modeling of Chemical Processes, AIChE Monograph Series, **81**, 1, 1985.
- [3] **Bennett C. O., Myers J. E.**, Przenoszenie pędu, ciepła i masy, (tł. z j. angielskiego), WNT, Warszawa, 1967.
- [4] **Holland, C. D.**, Fundamentals and Modelling of Separation Processes, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1975.
- [5] **King C. J.**, Separation Processes, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [6] **Henley, E. J., Seader, J. D.**, Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering, Wiley, New York, 1981.
- [7] **Taylor, R., Krishna, R.**, Multicomponent Mass Transfer, Wiley, New York, 1993.
- [8] **Hobler T.**, Dyfuzyjny ruch masy i absorber, WNT, Warszawa, 1976.
- [9] **Ciborowski J.**, Inżynieria procesowa, WNT, Warszawa, 1973.
- [10] **Serwiński M.**, Zasady inżynierii chemicznej. Operacje jednostkowe, WNT, Warszawa, 1971.
- [11] **Zarzycki R., Chacuk A., Starzak M.**, Absorpcja i absorbery, WNT, Warszawa, 1995.
- [12] **Lockett M J.**, Distillation Tray Fundamentals, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1986.
- [13] **Sherwood T. K., Pigford R. L., Wilke C. R.**, Mass Transfer, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [14] **Treyball R. E.**, Mass Transfer Operations, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [15] **Burghardt A.**, Modele transportu masy dla mieszanin wieloskładnikowych, Inż. Chem. i Proc., **4**, 593, 1984.
- [16] **Turevskii E. N., Aleksandrov T. A., Goretchenkov V. G.**, An Approximate Method for Calculating Nonequimolar Diffusion in Multicomponent Mixtures, Int. Chem. Eng., **14**, 112, 1974.
- [17] **Krishna R., Standart, G. L.**, A Multicomponent Film Model Incorporating an Exact Matrix Method of Solution to the Maxwell – Stefan Equations, AIChE J, **22**, 383, 1976.
- [18] **Stewart W. E., Prober R.**, Matrix Calculation of Multicomponent Mass Transfer in Isothermal Systems, Ind. Eng. Chem. Fundam., **3**, 224, 1964.

- [19] **Burghardt A., Krupiczka R.,** Inż. Chem., Dyfuzja wieloskładnikowa w obecności kilku składników inertnych, **1**, 13, 1974.
- [20] **Taylor R., Smith L. W.,** On Some Explicit Approximate Solutions of the Maxwell-Stefan Equations for the Multicomponent Film Model, Chem. Eng. Commun., **6**, 361, 1982.
- [21] **Krishna R.,** A Generalized Film Model for Mass Transfer in Non - Ideal Fluid Mixtures, Chem. Eng. Sci., **32**, 659, 1977.
- [22] **Kubaczka A., Bandrowski J.,** Solutions of a System of Multicomponent Mass Transport Equations for Mixtures of Real Fluid, Chem. Eng. Sci., **46**, 539, 1991.
- [23] **Zarzycki R., Chacuk A.,** Absorption: Fundamentals and Applications, Pergamon Press, Oxford, 1993.
- [24] **Górak A.,** Berechnungsmethoden der Mehrstoffrektifikation – Theorie und Anwendungen, Habilitationsschrift der RWTH Aachen, Germany, 1991.
- [25] **Astarita G.,** Mass Transfer with Chemical Reaction, Elsevier, Amsterdam, 1967.
- [26] **Danckwerts P. H.,** Gas – Liquid Reactions, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [27] **Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N.,** Transport Phenomena, Wiley, New York, 1960.
- [28] **Buffham B. A., Kropholler H. W.,** The Evaluation of the Exponential Matrix, Proceedings of the Conference On Line Computer Methods Relevant to Chemical Engineering, University of Nottingham, **64**, 1971.
- [29] **Vanni M., Baldi G.,** Mass Transfer and Chemical Reaction with Multicomponent Diffusion, Chem. Eng. Sci., **46**, 2465, 1991.
- [30] **Valerio S., Vanni M.,** Interfacial Mass Transfer and Chemical Reaction in Non – Ideal Multicomponent Systems, Chem. Eng. Sci., **49**, 3297, 1994.
- [31] **Frank W. J. M., Kuipers J. A. M., Versteeg G. F., Van Swaaij W. P. M.,** Modelling of Simultaneous Mass and Heat Transfer with Chemical Reaction Using the Maxwell – Stefan Theory. I. Model Development and Isothermal Study, Chem. Eng. Sci., **50**, 1645, 1995.
- [32] **Frank W. J. M., Kuipers J. A. M., Krishna R., Van Swaaij W. P. M.,** Modelling of Simultaneous Mass and Heat Transfer with Chemical Reaction Using the Maxwell – Stefan Theory. II. Non – Isothermal Study, Chem. Eng. Sci., **50**, 1661, 1995.

- [33] **Chacuk A.**, Rozwiązania równań procesu z reakcją chemiczną dla teorii filmu, XIV Ogólnopolska Konferencja Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Kraków, 1992.
- [34] **Chacuk A., Zarzycki R.**, Symulacja numeryczna procesu katalitycznego chlorowania toluenu, Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej. Inżynieria chemiczna, **19**, 105, 1995.
- [35] **Zarzycki R., Chacuk A.**, Symulacja numeryczna procesu chlorowania związków organicznych, I Kongres Technologii Chemicznej, Szczecin, czerwiec 1995.
- [36] **Chacuk A.**, Wielokrotność rozwiązań równań dyfuzji z reakcją chemiczną w fazie ciekłej dla teorii filmu, VII Sympozjum Naukowo-Techniczne nt. „Inżynieria Reaktorów Chemicznych”, Ustroń, październik 1996.
- [37] **Kubicek M., Hlavacek V.**, Numerical Solution of Nonlinear Boundary Value Problems with Applications, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1983.
- [38] **Christiansen J.**, Numerical Solution of Ordinary Simultaneous Differential Equations of the 1st Order Using a Method for Automatic Step Change, Numer. Math., **14**, 317, 1970.
- [39] **Marquardt D. W.**, An Algorithm for Least – Squares Estimation of Nonlinear Parameters, J. Soc. Indust. Appl. Math., **11**, 431, 1963.
- [40] **Pangarkar V. G., Sharma M. M.**, Consecutive Reactions: Role of Mass Transfer Factors, Chem. Eng. Sci., **29**, 561, 1974.
- [41] **Chacuk A., Zarzycki R.**, Mathematical Modelling of Multicomponent Absorption in Bubble Columns, European Federation of Chemical Engineering. Working Party on Distillation, Absorption and Extraction, Warsaw, May 1996.
- [42] **Zarzycki R., Chacuk A.**, Symulacja pracy absorbera w obecności rozpuszczającego się ciała stałego w fazie ciekłej, Inż. Chem. i Proc., **2**, 247, 1995.
- [43] **Zarzycki R., Chacuk A.**, Metody obliczeń procesu wieloskładnikowej absorpcji z reakcją chemiczną. Absorpcja dwutlenku węgla w roztworach alkaliów, I Kongres Technologii Chemicznej, Szczecin, czerwiec 1995.
- [44] **Ruiz C. A., Basualdo M. S., Scenna N. J.**, Reactive Distillation Dynamic Simulation, Trans IchemE, **73**, 363, 1995.
- [45] **Kumar A., Daoutidis P.**, Modeling, Analysis and Control of Ethylene Glycol Reactive Distillation Column, AIChE J., **45**, 51, 1999.

- [46] **Krishnamurthy R., Taylor R.,** A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. I – Model Development and Method of Solution, *AIChE J.*, **31**, 449, 1985.
- [47] **Krishnamurthy R., Taylor R.,** A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. II – Comparison with Experiment, *AIChE J.*, **31**, 456, 1985.
- [48] **Krishnamurthy R., Taylor R.,** A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. III – The Influence of Unequal Component Efficiencies in Design, *AIChE J.*, **31**, 1973, 1985.
- [49] **Taylor R., Powers M. F., Lao, M., Arehole A.,** The Development of a Nonequilibrium Model for Computer Simulation of Multicomponent Distillation and Absorption Operations, *ICHEME Symp. Series, Distillation and Absorption*, **104**, B321, 1987.
- [50] **Taylor R., Kooijman H. A., Woodman M. R.,** Industrial Applications of a Nonequilibrium Model of Distillation and Absorption Operations, *ICHEME Symp. Series, Distillation and Absorption*, **128**, A415, 1992.
- [51] **Powers M.F., Vickery D.J., Arehole A., Taylor R.,** A Nonequilibrium Stage Model of Multicomponent Separation Processes. V – Computational Methods for Solving the Model Equations, *Comput. Chem. Engng.*, **12**, 1229, 1988.
- [52] **Burghardt A., Warmużiński K.,** Dyfuzyjne metody obliczania aparatów rektyfikacyjnych dla układów wieloskładnikowych. I. Modele ekwimolarnego i nieekwimolarnego ruchu masy., *Inż. Chem. i Proc.*, **2**, 29, 1981.
- [53] **Buzek A., Pytlik A., Warmużiński K.,** Dyfuzyjne metody obliczania aparatów rektyfikacyjnych dla układów wieloskładnikowych. III. Eksperymentalna weryfikacja modeli., *Inż. Chem. i Proc.*, **2**, 739, 1981.
- [54] **De Leye L., Froment G. F.,** Rigorous Simulation and Design of Columns for Gas Absorption and Chemical Reaction – II. Plate Columns, *Comput. Chem. Eng.*, **5**, 505, 1986.
- [55] **Higler A., Krishna R., Taylor R.,** Nonequilibrium Cell Model for Multicomponent (Reactive) Separation Processes, *AIChE J.*, **45**, 2357, 1999.
- [56] **Kooijman H. A., Taylor R.,** Modelling Mass Transfer in Multicomponent Distillation, *Chem. Eng. J.*, **57**, 177, 1995.

- [57] **Alejski K.**, Computation of the Reacting Distillation Column Using a Liquid Mixing Model on the Plates, *Comput. Chem. Eng.*, **15**, 313, 1991.
- [58] **Chacuk A.**, Dyfuzyjny ruch masy w układach gaz-ciecz, Ogólnopolska Konferencja Naukowa nt. Projektów badawczych KBN z zakresu Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Gliwice, kwiecień 1994.
- [59] **Chacuk A.**, Sprawozdanie z projektu badawczego nr. 3 3442 92 03 pt. Dyfuzyjny ruch masy w układach gaz-ciecz, przyznanego przez KBN, Łódź, 1994.
- [60] **Chacuk A.**, Modelowanie matematyczne procesu wieloskładnikowej absorpcji gazów w kolumnach półkowych. Absorpcja NH_3 z powietrza w wodzie, I Kongres Technologii Chemicznej, Szczecin, czerwiec 1994.
- [61] **Chacuk A.**, Symulacja numeryczna wieloskładnikowej absorpcji gazów w kolumnach półkowych, XV Ogólnopolska Konferencja Naukowa Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Gdańsk, 1995.
- [62] **Chacuk A.**, Modelowanie matematyczne absorberów, II Konferencja – Komputer w Ochronie Środowiska, Poznań, wrzesień 1995.
- [63] **Chacuk A., Zarzycki R.**, Mathematical Modelling of Multicomponent Absorption in Bubble Columns, European Federation of Chemical Engineering. Working Party on Distillation, Absorption and Extraction, Warsaw, May 1996.
- [64] **Chacuk A.**, Modelowanie matematyczne wieloskładnikowego ruchu masy i ciepła w kolumnach półkowych, *Inż. Chem. i Proc.*, **19**, 1, 1998.
- [65] **Chacuk A.**, Mathematical Modelling of Multicomponent Gas Absorption in Plate Columns, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, **142**, 453, 1997.
- [66] **Chacuk A.**, Sprawozdanie z projektu badawczego nr. 3T09C 004 10 pt. Opracowanie metod obliczeń kolumn półkowych i barbotażowych, przyznanego przez KBN, Łódź, 1998.
- [67] **Stoer J., Bulirsch R.**, Wstęp do metod numerycznych, PWN, Warszawa, 1980.
- [68] **Edwards T. J., Maurer G., Newman J., Prausnitz J. M.**, Thermodynamics of Aqueous Solutions Containing Volatile Weak Electrolytes, *AIChE J.*, **21**, 248, 1975.

- [69] **Edwards T. J., Maurer G., Newman J., Prausnitz J. M.,** Vapor – Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes, *AIChE J.*, **24**, 966, 1978.
- [70] **Stichlmair J.,** Grundlagen der Dimensionierung des Gas/Flüssigkeit Kontaktapparates. Bodenkolone, Verlag Chemie, Weinheim, 1978.
- [71] **Fuller E. N., Ensley K., Giddings, J. C.,** Diffusion of Halogenated Hydrocarbons in Helium. The Effect of Structure on Collision Cross Sections, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3679, 1969.
- [72] **Frank M. J. W., Kuipers J. A. M., Van Swaaij W. P. M.,** Experimental Validation of Maxwell – Stefan Theory for the Description of Liquid – Side Mass Transfer in a binary Mixture – Ammonia Absorption in Water Using a Stirred Cell, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 2619, 1996.
- [73] **Górak A.,** Berechnungsmethoden der Mehrstoffrektifikation – Theorie und Anwendung, Habilitationsschrift der RWTH Aachen, Germany, 1991.
- [74] **Górak A., Vogelpohl A.,** Experimental Study of Ternary Distillation in a Packed Column, *Sep. Sci. Technol.*, **20**, 33, 1985.
- [75] **Górak A.,** Simulation Methods for Steady State Multicomponent Distillation in Packed Columns, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, **104**, A413, 1987.
- [76] **Górak A.,** Sensitivity of Film Mass Transfer Models in Multicomponent Distillation Calculations, *Inż. Chem. i Proc.*, **1**, 93, 1988.
- [77] **Górak A., Kraslawski A., Vogelpohl A.,** Simulation and Optimization of Multicomponent Distillation, *Int. Chem. Eng.*, **39**, 1, 1990.
- [78] **Górak A., Wozny G., Jeronim L.,** Industrial Application of the Rate – Based Approach for Multicomponent Distillation Simulation, proceedings of the 4th World Congress in Chemical Engineering, Karlsruhe, Germany, 1991.
- [79] **Krishnamurthy R., Taylor R.,** Simulation of Packed Distillation and Absorption Columns, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **24**, 513, 1985.
- [80] **Krishnamurthy R., Taylor R.,** Absorber Simulation and design Using a Nonequilibrium Stage Model, *Can. J. Chem. Eng.*, **64**, 96, 1986.

- [81] **Ovejero G., Van Grieken R., Rodriguez L., Valverde J. L.,** Simulation of Multicomponent Distillation Using a Nonequilibrium Stage Model, *Sep. Science and Techn.*, **29**, 1805, 1994.
- [82] **De Leye L., Froment G. F.,** Rigorous Simulation and Design of Columns for Gas Absorption and Chemical Reaction – I. Packed Columns, *Comput. Chem. Engng.*, **5**, 493, 1986.
- [83] **Pohorecki R., Kucharski E.,** Weryfikacja metody obliczeń szybkości absorpcji z reakcją chemiczną w kolumnach wypełnionych w skali półtechnicznej i przemysłowej, *Inż. Chem. i Proc.*, **4**, 505, 1986.
- [84] **Pohorecki R., Kucharski E.,** Desorption with Chemical Reaction in the System CO_2 – Aqueous Solution of Potassium Carbonate, *Chem. Eng. J. Bio. Chem. Eng. J.*, **46**, 1, 1991.
- [85] **Augoliaro V., Lucio R.,** Kinetics of Carbon Dioxide Absorption into Catalysed Potassium Carbonate Solutions, *Chem. Eng. Sci.*, **42**, 2339, 1987.
- [86] **Sanyal D., Danckwerts N., Saraf D. N.,** Modeling of Carbon Dioxide Absorber Using Hot Carbonate Process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 2149, 1988.
- [87] **Hagendoorn J. A., Versteeg G. F., Van Swaaij W. P. M.,** Mass Transfer Accompanied by Reversible Chemical Reactions in an Inert Porous Sphere Impregnated with a Stagnant Liquid, *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 2727, 1993.
- [88] **Cornelissen A. E.,** Simulation of Absorption of H_2S i CO_2 into Aqueous Alkanolamines in Tray and Packed Columns, *Trans. Inst. Chem. Engrs*, **58**, 242, 1980.
- [89] **Yih S. M., Lai H. C.,** Simultaneous Absorption of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Hot Carbonate Solutions in a Packed Absorber-Stripper Unit, *Chem. Eng. Comm.*, **51**, 277, 1987.
- [90] **Carta G.,** Scrubbing of Nitrogen Oxides with Nitric Acid Solutions, *Chem. Eng. Commun.*, **42**, 157, 1986.
- [91] **Suchak N. J., Jethani K. R., Joshi I. B.,** Modeling and Simulation of NO_x Absorption in Pilot – Scale Packed Columns, *AIChE J.*, **37**, 323, 1991.
- [92] **Wiesner U., Wittig M., Górak A.,** Design and Optimization of a Nitric Acid Recovery Plant from Nitrous Waste Gases, *Comp. Chem. Eng.*, **20**, 1425, 1996.

- [93] **Kreul L. U., Górak A., Barton P. I.**, Modeling of Homogeneous Reactive Separation Processes in Packed Columns, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 19, 1999.
- [94] **Kenig E. Y., Schneider R., Górak A.**, Rigorous Dynamic Modelling of Complex Reactive Absorption Processes, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 5195, 1999.
- [95] **Rescol E., Meyer M., Prevost M.**, Reactive Absorption Column modelisation, ECCE 2 – Second European Congress of Chemical Engineering, Montpellier, France, 1999.
- [96] **Chacuk A., Starzak M., Zarzycki R.**, Obliczanie jednoczesnego ruchu masy i ciepła w absorpcji wieloskładnikowej- absorpcja HCl w H₂O, *Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej*, 18, 197, 1986.
- [97] **Zarzycki R., Chacuk A., Starzak M.**, Symulacja numeryczna procesu absorpcji fizycznej z dużym efektem cieplnym, *Inż. Chem. i Proc.*, **3**, 493, 1988.
- [98] **Zarzycki R., Chacuk A., Starzak M.**, Obliczanie jednoczesnego ruchu masy i ciepła w absorpcji wieloskładnikowej, XII Ogólnopolska Konferencja Naukowa Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Poznań, 1986.
- [99] **Chacuk A., Zarzycki R.**, Modelowanie kolumn wypełnionych do prowadzenia absorpcji wieloskładnikowej z dużym efektem cieplnym, *Ogólnopolskie Sympozjum nt. „Ochrona powietrza w przemyśle chemicznym”*, Łódź-Dobieszków, 1989.
- [100] **Zarzycki R., Chacuk A.**, Modelowanie absorpcji wieloskładnikowej, III Sympozjum nt. Ograniczenie emisji zanieczyszczeń do atmosfery, POLEMIS'96, Szklarska Poręba, czerwiec 1996.
- [101] **Chacuk A.**, Symulacja numeryczna wieloskładnikowej absorpcji fizycznej prowadzonej w podstawowych typach wymienników masy, IV Ogólnopolskie Sympozjum – Ochrona Powietrza w Przemysle, Łódź, maj 1996.
- [102] **Chacuk A., Zarzycki R., Iciek J.**, A Mathematical Model of Absorption/Stripping Columns for Removal of Ammonia from Condensates, *Zuckerindustrie*, **12**, 1008, 1994.
- [103] **Onda K., Takeuchi H., Okumoto Y.**, Mass Transfer Coefficients Between Gas and Liquid Phases in Packed Columns, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1**, **56**, 1968.
- [104] **Raal J. D., Khurana M. K.**, Gas Absorption with Large Heat Effects in Packed Columns, *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 162, 1973.

- [105] **Brodowicz K., Pacek A.**, Numeryczne wyznaczanie rozkładów stężeń i temperatur w wymienniku masy o ciągłym kontakcie faz, *Inż. Chem. i Proc.*, **4**, 663, 1983.
- [106] **Parulekar S. J., Shertukde P. V., Joshi J. B.**, Underutilization of Bubble Column Reactors due to Desorption, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 543, 1989.
- [107] **Lohse M., Alper E., Deckwer D.-W.**, Modeling of Batch Catalytic Chlorination of Toluene in a Bubble Column, *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 1399, 1983.
- [108] **Tabiś B.**, Obliczanie reaktora półprzepływowego gaz-ciecz i estymacja parametrów modelu dla obszaru dyfuzyjnego i kinetycznego, *Inż. Chem. i Proc.*, **1**, 23, 1989.
- [109] **Doraiswamy L.K., Sharma M.M.**, Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and Reactor Design, J. Wiley, N.Y., 1984.
- [110] **Deckwer W.-D.**, Reaktionstechnik in Blasensäulen, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, 1985.
- [111] **Kastanek F., Zahradnik J., Kratochvil J., Cermak J.**, Chemical Reactors for Gas – Liquid Systems, Ellis Horwood, New York, 1993.
- [112] **Ledakowicz S., Stelmachowski M., Chacuk A., von Deckwer W.-D.**, Methanol Synthesis in Bubble Column Slurry Reactors, *Chem. Eng. Process.*, **31**, 213, 1992.
- [113] **Nowicki L., Chacuk A., Stelmachowski M., Kotowski W.**, Niskociśnieniowa synteza metanolu w trójfazowej kolumnie barbotażowej, VII Sympozjum Naukowo-Techniczne nt. „Inżynieria Reaktorów Chemicznych”, Ustroń, październik 1996.
- [114] **Stelmachowski M., Chacuk A., Nowicki L., Kotowski W.**, Modelowanie matematyczne procesu niskociśnieniowej syntezy metanolu. I. Modelowanie matematyczne trójfazowej kolumny barbotażowej, *Inż. Chem. i Proc.*, **19**, 71, 1998.
- [115] **Stelmachowski M., Chacuk A., Nowicki L., Kotowski W.**, Modelowanie matematyczne procesu niskociśnieniowej syntezy metanolu. II. Optymalizacja warunków pracy, *Inż. Chem. i Proc.*, **19**, 87, 1998.
- [116] **Gran-Heedfeld J., Schluter S., Daun M.**, Modelling and Simulation of a Deep Well Reactor for the Wet Air Oxidation of Sewage Sludge, *Chem. Eng. Proc.*, **34**, 121, 1995.

- [117] **Muroyama K., Noreida T., Morioka A., Tsuji T.,** Hydrodynamiccs and Computer Simulation of an Ozone Oxidation Reactor for Treating Drinking Water, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 52855, 1999.
- [118] **Orajes J.A.,** Modelling and Simulation of a Bubble-column Reactor with External Loop: Application to the Direct Cchlorination of Ethylene, *Eng. Sci.*, **54**, 5299, 1999.
- [119] **Debellefontaine H., Crispel S., Reilhac P., Perie F., Foussars J.,** Wet Air Oxidation (WAO) for the Treatment of Industrial Wastewater and Domestic Sludge. Design of Bubble Column Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 4953, 1999.
- [120] **Toppinen S., Aittamaa J., Salmi T.,** Interfacial Mass Transfer in Trickle-Bed Reactor Modelling, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, 4335, 1996.
- [121] **Stempczyńska G., Chacuk A.,** Model matematyczny procesu ozonowania roztworów związków organicznych w absorberach barbotażowych, 18 Międzynarodowe Sympozjum Naukowe Studentów i Młodych Pracowników Naukowych, Zielona Góra, kwiecień 1996.
- [122] **Chacuk A., Markiewicz M.,** Mathematical Modelling of the Ozonization of Aqueous Solutions of Organic Compounds in Bubble Columns, 3rd European Meeting on Chemical Industry and Enironmental, Kraków, September 1999.
- [123] **Chacuk A., Markiewicz M.,** Modelowanie matematyczne ozonowania wodnych roztworów związków organicznych w absorberach barbotażowych, *Inż. Chem. i Proc.*, **21**, 283, 2000.
- [124] **Reid R. C., Prausnitz J. M., Sherwood T. K.,** The properties of gases and liquids, McGraw - Hill, New York, 1977.
- [125] **Sprawozdanie z pracy pt. Synteza metanolu z gazu syntezowego. Badania rozpuszczalności reagentów w cieczach dyspergujących katalizator, termodynamiki procesu oraz mechanizmu reakcji,** Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska PŁ, Łódź, 1994.
- [126] **Sharma M.M., Mashelkar R. A.,** AIChE Chem. Eng. Symp. Ser., **28**, 10, 1968.
- [127] **Nakanoh M., Yoshida F.,** Gas Absorption by Newtonian and Non-Newtonian Liquids in a Bubble Column, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **19**, 190, 1980.

- [128] **Akita K., Yoshida F.**, Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns. Effects of Liquid Properties, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **12**, 76, 1973.
- [129] **Akita K., Yoshida F.**, Bubble Size, Interfacial Area, and Liquid-Phase Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **13**, 84, 1974.
- [130] **Wilke C. R., Chang P.**, Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions, AIChE J., **1**, 264, 1955.

MATHEMATICAL MODELLING OF MULTICOMPONENT MASS TRANSFER AND SIMULTANEOUS MASS AND HEAT TRANSFER IN BASIC TYPES OF ABSORBERS

Summary

A uniform mathematical model used for a quantitative description of the processes of multicomponent mass transfer and simultaneous mass and heat transfer in basic types of absorbers (plate columns, packed and bubble- type) is formulated in the paper. The mathematical model consists of the equations of mass and heat transfer kinetics and material balance equations as well as heat balance equations for gas and liquid phases flowing through the absorber. In the description of mass and heat transfer kinetics the film theory was used. According to this theory the transfer equations include the equations determining mass and heat transfer in the gas and liquid phases, conditions of mass and heat flux continuity on the interface, phase equilibrium equations and determinancy conditions defining a specific case of mass transfer. In the gas phase, where the lack of chemical reactions is assumed, mass fluxes are calculated on the basis of the exact analytical solution of Maxwell-Stefan diffusion equations, in the liquid phase with no chemical reaction, on the basis of an approximated (but no analytical) solution of the generalized form of these equations referring to real liquids. Heat fluxes are calculated using the Ackermann correction factors.

In the case of chemical reactions in the liquid phase, mass and heat fluxes in this phase are calculated on the basis of a simultaneous solution of differential mass balances of the components with Fick, Maxwell-Stefan or generalized form of diffusion equations, and differential energy balance.

The material and heat balance equations refer to most frequently used models of flow of each phase through the mass exchanger, i.e. the model of ideal mixing, plug flow model and the plug flow model with imposed axial dispersion. They cover both unsteady and steady conditions.

The proposed mathematical model was used in the numerical simulation of the adiabatic ammonia absorption from air in water in a sieve plate column with downcomers and in a packed column. It was also used in the simulation of a low-pressure methanol synthesis in a semi-

flow bubble column slurry reactor. Results obtained for the plate column were compared with the results obtained from theoretical models (ideal plate and Taylor's model), and those obtained for the packed column – with experimental data.

The significance of multicomponent mass transfer effects and simultaneous mass and heat transfer effects in the processes of absorption with high thermal effect was evaluated on the basis of the numerical results.

*Faculty of Process
and Environmental Engineering,
Technical University of Lodz*



3808/R



CHARAKTERYSTYKA ZAWODOWA AUTORA

Andrzej Chacuk ukończył z wyróżnieniem studia w Instytucie Inżynierii Chemicznej Politechniki Łódzkiej w roku 1976. W latach 1976-1979 był słuchaczem studium doktoranckiego, a od 1980 roku rozpoczął pracę na etacie inżynieryjno-technicznym w Instytucie Inżynierii Chemicznej PŁ. W roku 1982 obronił z wyróżnieniem pracę doktorską p.t. „Reakcja stapiania alkalicznego soli sodowej kwasu 2-naftalenosulfonowego z wodorotlenkiem sodowym – kinetyka i modelowanie”. Po obronie pracy doktorskiej został zatrudniony na etacie asystenta, a następnie starszego asystenta. W roku 1992 po ukończeniu rocznego Podyplomowego Studium Pedagogicznego przy PŁ i odbyciu półrocznego stażu przemysłowego został zatrudniony na etacie adiunkta.

W ramach pracy dydaktycznej autor prowadził zajęcia z zakresu informatyki, podstaw inżynierii procesowej, dyfuzyjnego ruchu masy i inżynierii procesów reaktorowych. Obecnie prowadzi zajęcia dotyczące komputerowych technik projektowania w inżynierii procesowej i ochronie środowiska, modelowania matematycznego w ochronie środowiska, ruchu masy z reakcją w układach wieloskładnikowych oraz ochroną powietrza przed zanieczyszczeniami gazowymi. Był opiekunem 15 prac inżynierskich i magisterskich.

Andrzej Chacuk jest współautorem trzech książek, w tym jednej w języku angielskim, za które uzyskał nagrody Ministra Edukacji Narodowej stopnia trzeciego i drugiego. Ponadto jest autorem lub współautorem 23 publikacji przedstawionych w czasopismach krajowych i zagranicznych oraz autorem lub współautorem 37 referatów wygłoszonych na konferencjach krajowych i zagranicznych. W latach 1992-1998 był kierownikiem dwóch projektów badawczych KBN dotyczących modelowania matematycznego wieloskładnikowego ruchu masy i jednoczesnego ruchu masy i ciepła w kolumnach półkowych, wypełnionych i barbotażowych.

Obecne zainteresowania naukowe autora związane są z modelowaniem matematycznym procesów wieloskładnikowego ruchu masy i ciepła ze złożoną reakcją chemiczną w fazie ciekłej przy obecności reaktywnych cząstek ciała stałego. Dotyczą szczególnie procesów związanych z ochroną środowiska (oczyszczalni ścieków, stacji uzdatniania wody czy oczyszczania gazów spalinowych). Ponadto dotyczą metod identyfikacji parametrów kinetycznych złożonych reakcji chemicznych przebiegających zarówno w reaktorach o działaniu ciągłym jak i okresowym.