

TEHNICI MODERNE DE SEPARARE A SISTEMELOR OMOGENE

Ioan Mămăligă

1. Introducere

În general separarea este o operație prin care un amestec este divizat în două sau mai multe fracțiuni ce au compoziții diferite. Scopul acestei operații este de a concentra un component în raport cu ceilalți.

Separarea se realizează în principal prin metode fizice, deși în unele cazuri se întâlnesc și metode chimice. De-a lungul istoriei, eforturile omului de a înțelege mediul înconjurător și de a-l transforma în folosul său au fost strâns legate de operațiile de separare. În aceste încercări chimia a jucat un rol important. Separarea este opusul amestecării - proces favorizat de legea a II-a a termodinamicii. Marile progrese în chimie, inginerie, tehnologie și științele naturii se bazează pe progrese în separare. Rolul esențial în industria petrolieră și petrochimică îl au operațiile de separare. Începuturile erei atomice au la bază separarea izotopilor uraniului, dezvoltarea biochimiei se bazează pe evoluția tehnicilor de separare, evoluțiile din medicină, limitarea poluării mediului înconjurător au la bază, deasemenea, o serie de metode noi de separare.

Clasificarea metodelor de separare

- A. Metode bazate pe echilibrul dintre faze
 - a. echilibrul gaz-lichid
 - Absorbția
 - Distilarea
 - Cromatografia gaz-lichid
 - Fracționarea spumelor
 - b. echilibrul gaz-solid
 - Adsorbția
 - Sublimarea
 - Cromatografia gaz-solid

Tehnici moderne de separare a sistemelor omogene

c. echilibrul lichid-lichid	Extracția lichid-lichid Flotația ionică
d. echilibrul lichid-solid	Precipitarea Topirea zonală Cristalizarea fracționată Schimbul ionic Adsorbția Extracția solid-lichid

B. Metode care au la bază viteza de transport

În aceste procese sunt implicate proprietățile cinetice ale componentilor din amestec. Aceste metode includ vitezele de transport prin membrane, vitezele de migrare în câmp electric, magnetic, gravitațional sau termic.

a. separare bazată pe câmpuri	Electroforeza Ultracentrifugarea Termodifuziunea Spectrometria de masă
b. separare bazată pe membrane	Ultrafiltrarea Dializa Electrodializa Osmoza inversă Electroosmoza Distilarea osmotică

Tot ca metode moderne de separare pot fi considerate:

- distilarea moleculară
- distilarea enzimatică
- distilarea destructivă.

Ultimele două metode de separare implică și reacții chimice.

2. Separări cu membrane

2.1. Noțiuni introductive

Pe lângă metodele clasice de separare (sedimentarea, filtrarea, centrifugarea, distilarea, extracția, schimbul ionic, adsorbția, absorbția), în a doua parte a secolului XX au apărut o serie de noi metode, bazate pe utilizare membranelor și cunoscute ca procese de membrană. Procesele de membrană se utilizează la nivel industrial în domenii cum ar fi: tratarea apelor uzate, industria alimentară, industria farmaceutică, industria chimică. Evoluția rapidă a acestor metode a fost posibilă datorită perfecționării tehnicilor de obținere și caracterizare a membranelor. Un amestec complex format dintr-un solvent în care se găsesc dizolvate specii chimice ionice, macromolecule, agregate moleculare și particule poate fi separat în componente prin procese de membrană. Deși gama de utilizare a acestora este largă se evidențiază următoarele procese de membrană: microfiltrarea, ultrafiltrarea, osmoza inversă, dializa și electrodializa. Acestea acoperă întregul domeniu de mărimi de particule de separat. Procesele de membrană permit și separarea unor specii chimice dizolvate, deci fracționarea unor sisteme omogene, asemănându-se din acest punct de vedere cu extracția, distilarea sau schimbul ionic. Deoarece microfiltrarea, ultrafiltrarea, nanofiltrarea și osmoza inversă au ca forță motrice diferența de presiune, acestea poartă denumirea de procese de baromembrană. Procesele de baromembrana ocupă primul loc în gama aplicațiilor industriale. Dializa și hemodializa au ca forță motrice diferența de concentrație, iar în electroosmoză și electrodializă separarea se face sub acțiunea unui gradient de potențial electric.

2.2. Tipuri de membrane

Membrana este o zonă de discontinuitate interpusă între două faze, rolul său fiind acela de a acționa ca o barieră selectivă care permite trecerea preferențială a unui component din amestec. Există o mare diversitate de membrane, diferențiate prin structura și funcția pe care o îndeplinesc. O clasificare a membranelor se poate face pe diverse criterii: natura materialului, structura

membranei, domeniul de utilizare etc. Putem astfel distinge: membrane poroase și membrane neporoase.

După mărimea porilor, membranele poroase pot conține:

macropori, $d_p > 50\text{nm}$

mezopori, $2\text{ nm} < d_p < 50\text{ nm}$

micropori, $d_p < 2\text{ nm}$.

În funcție de mărimea porilor o membrană poate fi utilizată în diverse operații de separare (figura 3).

Membranele neporoase sunt de regulă membrane polimerice, iar transportul prin acestea se face prin mecanism solubilizare-difuzie.

Membranele polimerice pot fi clasificate în:

- membrane din polimeri elastici
- membrane din polimeri sticloși (vetroși)
- membrane de schimb ionic (polielectroliți)

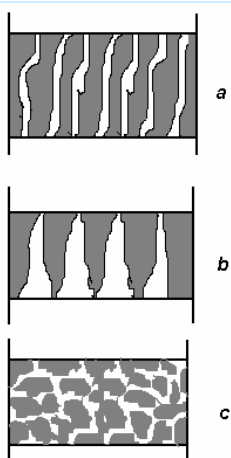


Figura 1. Reprezentarea principalelor tipuri de structură a porilor: a-pori netezi, b-pori netezi asimetrici, c-pori tortuoși

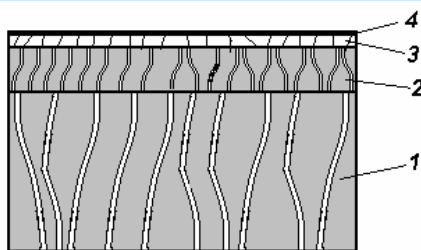


Figura 2. Arhitectura unei membrane asimetrici compozite. 1-strat poros ($d_p=1-15\mu\text{m}$)
2- straturi intermediare ($d_p=100-1500\text{ nm}$)
3- strat de separare mezoporos ($d_p=3-100\text{ nm}$)
4- strat de separare microporos ($d_p=0.5-3\text{ nm}$)

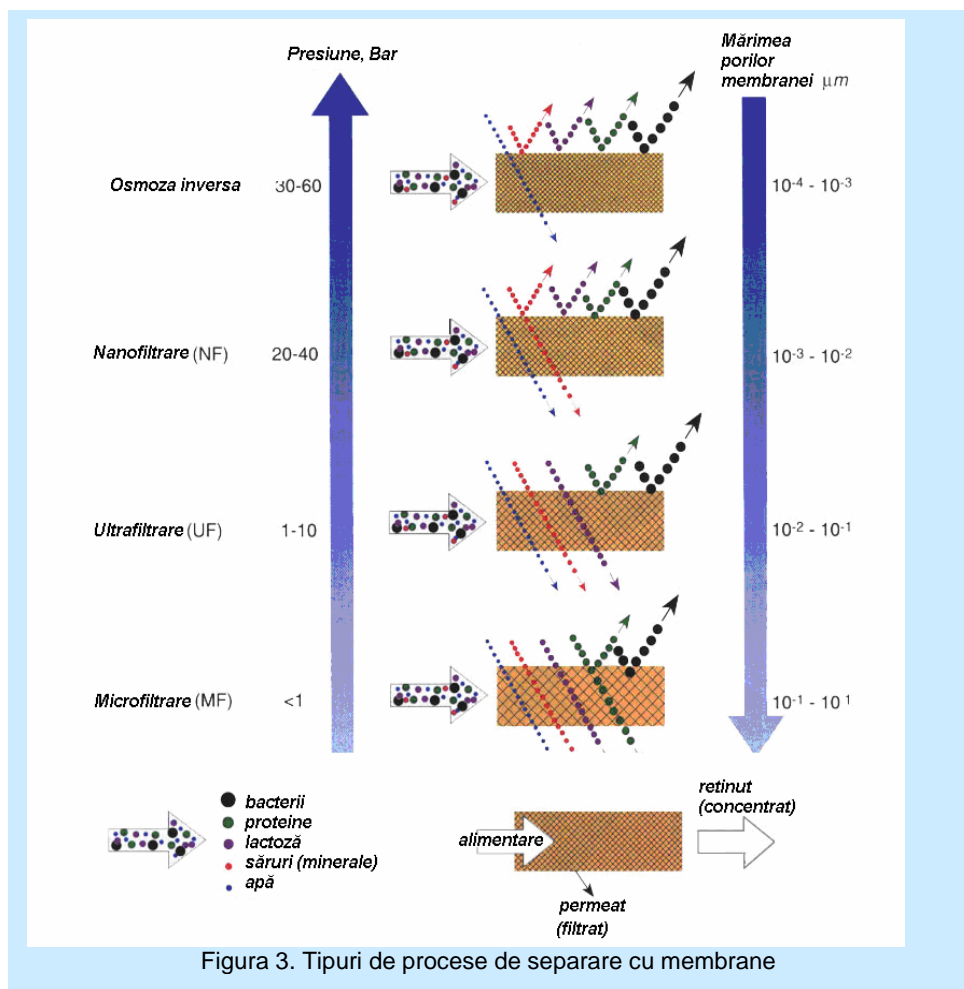
Structura elastică sau vitroasă a polimerului depinde de temperatura de tranziție vitroasă (T_g) la care are loc trecerea de la o structură la alta. Trecerea de la forma vitroasă la cea elastică este însoțită de scăderea

modulului de elasticitate precum și de modificarea altor proprietăți ale materialului. Valoarea temperaturii de tranziție vitroasă depinde de natura materialului, de structura acestuia, de prezența

Tehnici moderne de separare a sistemelor omogene

impurităților etc. Polimerii elastici (de exemplu cauciucul siliconic) se utilizează pentru obținerea membranelor care lucrează la temperaturi situate deasupra temperaturii de tranziție, iar polimerii vitroși (policarbonații) se utilizează pentru membrane care lucrează sub temperatura de tranziție.

Membranele schimbătoare de ioni (polielectroliții) conțin grupe ionice – lanțuri acide (ex. acidul poliacrilic) sau lanțuri bazice (ex. fibra nylon). Aceste membrane sunt foarte selective pentru apă.



2.3. Transportul gazelor prin medii poroase

La separarea amestecurilor gazoase pot fi utilizate atât membrane poroase cât și membrane dense (neporoase). Bariera selectivă va separa un amestec gazos numai dacă componenții sunt transportați cu viteze diferite. Pentru aceasta, membrana trebuie să aibă o anumită structură și în funcție de natura membranei (polimerică sau anorganică), mecanismul de transport este diferit. O dezvoltare cu o dinamică rapidă au avut membranele ceramice (anorganice). În comparație cu membranele organice (polimerice) barierele selective anorganice au următoarele avantaje:

- posibilitatea operării la presiuni mari (peste 100 bar)
- rezistență la temperaturi ridicate
- posibilități de curățire și sterilizare
- regenerare ușoară în cazul apariției colmatării în procesul de separare

Din punct de vedere structural membranele anorganice sunt alcătuite din materiale poroase, porii putând avea diferite forme, dimensiuni și distribuții ale dimensiunilor. Transportul gazelor prin astfel de membrane este influențat de această arhitectură. În figura 2 sunt reprezentate principalele tipuri de pori, iar în figura 3 este arătată arhitectura unei membrane asimetrice compozite.

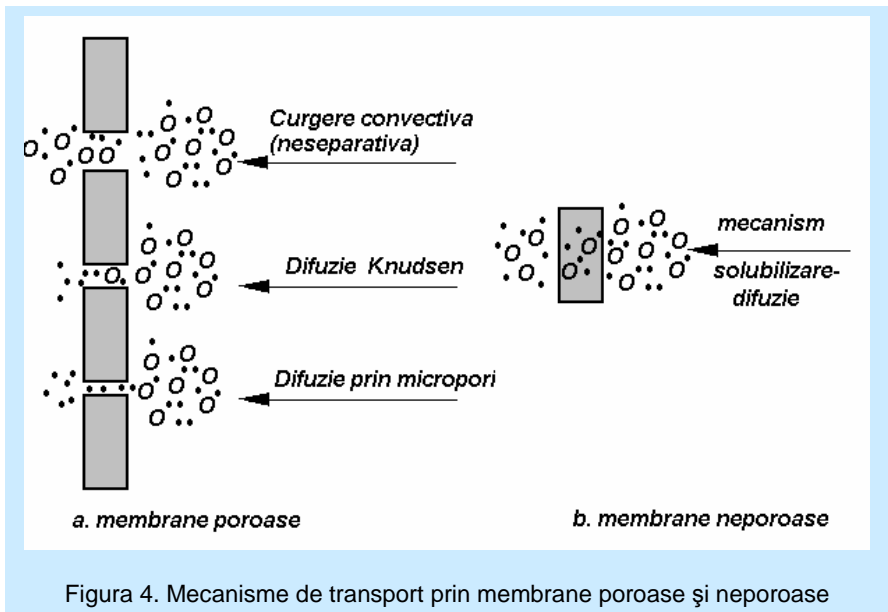
Mecanismele de transport prin membrane poroase și neporoase sunt prezentate schematic în figura 4. Curgerea convectivă prin porii mari nu realizează separarea amestecurilor. Acest mecanism poate fi întâlnit în cazul unor membrane care au o distribuție largă a dimensiunilor porilor, incluzând și pori cu dimensiuni mari. O astfel de membrană este neselectivă și nu poate fi utilizată.

Transportul unor componenți printr-un material poros poate avea loc sub acțiunea unei diferențe de presiune transmembrană. Rezistența mediului la transportul unui fluid se exprimă prin permeanța Q , definită de relația:

$$Q = \frac{J}{-dp/dz},$$

unde J este fluxul de masă și $-dp/dz$ este gradientul de presiune. Selectivitatea transportului de masă, care face posibilă separarea componentelor amestecului, se manifestă numai în anumite condiții ce depind atât de caracteristicile materialului cât și de condițiile de operare. Transportul unui component gazos printr-o membrană poroasă depinde de raportul dintre numărul de coliziuni și numărul de coliziuni între molecule și pereții porilor. Parametrul care caracterizează acest raport și delimitează diferitele domenii de transport este criteriul Knudsen, definit prin:

$$Kn = \frac{\text{lungimea drumului liber mijlociu al moleculelor}}{\text{diametrul caracteristic al porilor}} = \frac{\lambda}{d_p}$$



Drumul liber mijlociu se poate determina cu una din relațiile următoare:

$$\lambda = \frac{16 \cdot \eta}{5 \cdot \pi \cdot p_m}, \quad \lambda = 32 \frac{\eta}{p} \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{0.5}, \quad \lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \bar{\sigma}^2} \frac{RT}{p}$$

În care: η este vâscozitatea gazului,

p_m – presiunea medie în membrană

R – constanta gazelor

T – temperatura absolută

M – masa molară a componentului

p – presiunea gazului

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} - \text{diametrul mediu de coliziune } (\sigma_i - \text{diametrul}$$

de coliziune al speciei moleculare i).

Se remarcă faptul că drumul liber mijlociu depinde de presiune și de masa molară a gazului. Valorile acestuia pot fi comparabile sau nu cu dimensiunile porilor, în funcție de condițiile de operare și de caracteristicile componentului gazos. Ca urmare, criteriul Knudsen are valori diferite ce caracterizează diverse mecanisme de transport.

A. Curgere vâscoasă

Când numărul de coliziuni intermoleculare este mare, transportul gazului sub acțiunea unui gradient de presiune sau concentrație poate fi descris de legea lui Darcy. În canale capilare curgerea este laminară, astfel încât fluxul molar este dat de legea Hagen-Poiseuille:

$$J_v = - \frac{r^2}{8 \cdot \eta} \frac{p}{RT} \frac{dp}{dz}$$

în care J_v este fluxul molar vâscos.

În mediile poroase reale, relația de mai sus trebuie modificată pentru a ține seama de numărul de capilare pe unitatea de volum (porozitatea ε) și de complexitatea structurii (tortuozitatea τ).

$$J_V = -\frac{\varepsilon}{\tau} \frac{r^2}{8 \cdot \eta} \frac{p}{RT} \frac{dp}{dz}$$

Prin integrarea ecuației de mai sus pe grosimea δ_m a membranei se poate defini permeanța:

$$Q_V = \frac{J_V}{\Delta p} = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{r^2}{8 \cdot \eta} \frac{p_m}{RT \delta_m}$$

unde p_m este media aritmetică a presiunilor la intrarea și la ieșirea din pori. Relația arată că permeanța este proporțională cu pătratul razei porilor și cu presiunea medie din pori.

B. Difuzia Knudsen

Așa cum s-a menționat, drumul liber mijlociu al moleculelor este mic în comparație cu diametrul porilor, astfel încât coliziunile intermoleculare sunt mult mai frecvente decât cele molecule-perete ($Kn \ll 1$). Ca urmare, moleculele gazului nu se pot manifesta independent într-o astfel de curgere, iar separarea nu este posibilă.

La presiuni scăzute, drumul liber mijlociu al moleculelor poate deveni mai mare decât diametrul porilor, situație în care numărul de ciocniri molecule-perete este mai mare. În consecință, moleculele sunt transportate independent una față de alta, mecanismul fiind numit difuzie Knudsen. Concomitent cu difuzia Knudsen pot avea loc și alte fenomene care conduc la un transport suplimentar, ilustrate în figura 5.

Fluxul de masă prin difuzie Knudsen sub acțiunea unui gradient de concentrație sau presiune este dat de relațiile:

$$J_{Kn} = -\frac{2}{3} \cdot \bar{v} \cdot r \cdot \frac{dC}{dz}$$
$$J_{Kn} = -\frac{2}{3} \cdot \bar{v} \cdot r \cdot \frac{1}{RT} \frac{dp}{dz}$$

unde $\bar{v} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{0.5}$ este viteza medie a moleculelor de gaz, iar M

este masa molară a gazului.

Pentru medii poroase reale, relațiile de mai sus trebuie completate cu factorul ε/τ . Relațiile sunt deduse în ipoteza că, în urma ciocnirilor cu peretele, moleculele sunt perfect relaxate (ciocnire elastică). În realitate datorită rugozității peretelui, reflexia este difuză, astfel încât relațiile trebuie corectate cu factorul $1/\theta_{Kn}$, în care θ_{Kn} este factorul de reflexie (pentru pereți netezi, $\theta_{Kn}=1$). Ca urmare, fluxul de masă datorat difuziei Knudsen este:

$$J_{Kn} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon \cdot r}{\tau \cdot \theta_{Kn}} \cdot \left(\frac{8}{\pi \cdot R \cdot T \cdot M}\right)^{0.5} \frac{dp}{dz}$$

În urma integrării pe grosimea δ_m a membranei se obține expresia permeanței:

$$Q = \frac{J_{Kn}}{\Delta p} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon \cdot r}{\tau \cdot \theta_{Kn} \cdot \delta_m} \cdot \left(\frac{8}{\pi \cdot R \cdot T \cdot M}\right)^{0.5}$$

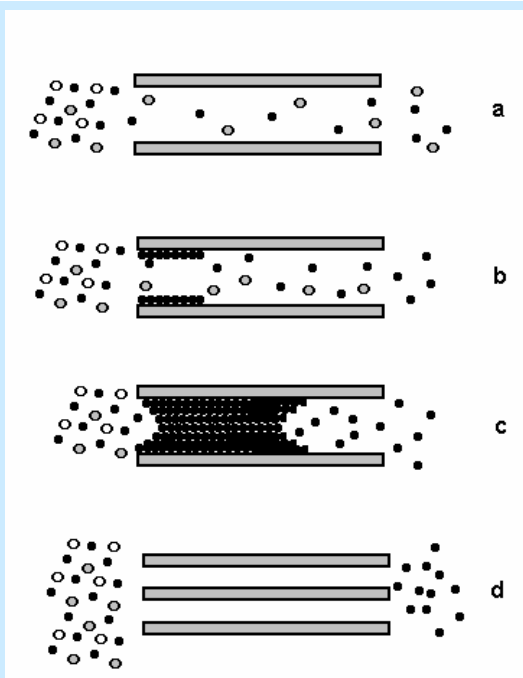


Figura 5. Mecanisme de transport prin membranele poroase: a. difuzie Knudsen, b. difuzie de suprafață, c. condensare capilară, d. cernere moleculară.

Analizând ultima relație, se constată că:

- permeanța este proporțională cu raza medie a porului (nu cu pătratul razei, ca în cazul curgerii vâscoase);
- permeanța este independentă de presiune;
- permeanța este dependentă de masa molară a gazului.

Fluxul de masă datorat difuziei Knudsen este:

$$J_{Kn} = -\frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon \cdot r}{\tau \cdot \theta_{Kn} \cdot \delta_m} \cdot \left(\frac{8}{\pi \cdot R \cdot T \cdot M} \right)^{0,5} (p_1 - p_2)$$

sau:

$$J_{Kn} = \frac{a}{\sqrt{M}} (p_1 - p_2)$$

în care **a** este o constantă care depinde de temperatură și de caracteristicile barierei selective.

C. Domeniul de tranziție

Domeniul de tranziție corespunde unui transport combinat – curgere vâscoasă și difuziune Knudsen și este întâlnit la valori ale numărului Kn apropiate de unitate. Estimarea valorii numărului Kn poate fi făcută pe baza relațiilor prezentate anterior. (De exemplu, pentru argon cu $M=40$, la presiunea $p=1$ bar și temperatura $T=293$ K, drumul liber mijlociu este $\lambda=6.9 \cdot 10^{-8}$ m. Pentru pori cu diametrul $d_p=10$ nm, valoarea numărului Kn este 7. Aceasta înseamnă că în condiții normale, pentru pori cu diametrul $d_p < 10$ nm transportul are loc prin difuzie Knudsen, în timp ce pentru pori cu $d_p=100$ nm, mecanismul este combinat. Fluxul de masă total (J_t) pentru un singur component se determină prin însumarea fluxurilor deduse anterior.

$$J_t = -\frac{\varepsilon}{\tau} (A \cdot r^2 \cdot p_m + B \cdot r) \frac{\Delta p}{\delta_m}$$

unde: $A = (8 \cdot \eta \cdot R \cdot T)^{-1}$ și $B = \frac{2}{3 \cdot \theta_{Kn}} \sqrt{\frac{8}{\pi \cdot R \cdot T \cdot M}}$.

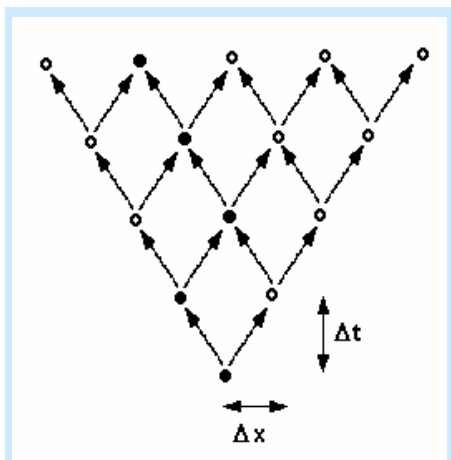


Fig.6. Modelul "random walk"

Aceste relații au aplicabilitate numai dacă se cunosc sau se pot determina parametrii geometrici ai membranei. Pentru o membrană cu mezopori, dependența permeabilității de presiunea medie trebuie să fie o dreaptă orizontală întrucât prin astfel de membrane transportul are loc prin difuzie Knudsen. Dacă reprezentarea grafică are o anumită pantă atunci transportul vâscos va fi prezent cu o

anumită pondere.

D. Difuzia de suprafață

Un alt proces de transport care are loc în paralel cu difuzia Knudsen este difuzia de suprafață. Un gaz se poate adsorbi fizic sau chimic pe pereții porilor și se poate deplasa de-a lungul suprafeței acestora. Difuzia de suprafață mărește permeabilitatea componentilor care se adsorb preferențial și reduce permeabilitatea acelor componente care difuzează prin pori, ca urmare a reducerii diametrului efectiv al porilor. Ponderea acestui proces este influențată de temperatură. Dacă temperatura crește, speciile moleculare se desorb de pe suprafață, difuzia de suprafață scade, iar difuzia Knudsen devine predominantă. Acest mecanism de transport este important pentru membranele cu pori mici (de exemplu, numărul de molecule din monostratul format într-un por cu diametrul de 5 nm poate fi de 200 de ori mai mare decât numărul de molecule din faza gazoasă din por la presiunea de 1 bar). Ponderea difuziei de suprafață poate fi mărită prin modificarea materialului din care se confecționează membrana.

Coeficientul de difuziune de suprafață este definit în funcție de forța motrice a difuziunii, gradientul de specie adsorbită.

$$J = -D_s \rho_p \frac{dq}{dx}$$

Coeficientul de difuziune efectivă de suprafață poate fi scris ca:

$$D_s = \frac{D_s^*}{k_s^2}, \text{ unde } D_s^* \text{ este difuzivitatea de suprafață, iar } k_s^2 \text{ este}$$

tortuozitatea suprafeței de difuziune.

Conform conceptului „random walk” difuzia de suprafață poate fi considerată ca o deplasare întâmplătoare în direcția de difuziune.

Un pas este definit prin lungimea Δx și timpul Δt , conform figurii 6.

După n pași ($n \Delta t$) variația poziției $x = \pm \Delta x \pm \Delta x \pm \dots \pm \Delta x$ (n pași) este dată de:

$$\bar{x}^2 = n \cdot \overline{\Delta x^2}$$

Pentru n mare, conform ecuației Einstein:

$$\bar{x}^2 = 2nD\Delta t$$

D este dat de:

$$D = 0.5 \overline{(\Delta x^2 / \Delta t)}$$

Dacă $\overline{\Delta x}$ și Δt sunt date de un anumit model, difuzivitatea de suprafață poate fi definită explicit.

Când energia termică a moleculelor adsorbite, RT , este mai mare decât bariera de energie dintre straturi, faza adsorbită poate fi considerată a fi un fluid bidimensional. În acest caz, drumul liber mijlociu al unei molecule, λ , este dat de:

$$\lambda = 1 / (2d\sigma)$$

unde d este diametrul moleculei și σ reprezintă cantitatea adsorbită. Viteza unei molecule este:

$$v_t = (\pi kT / 2M)^{1/2}$$

unde k este constanta Boltzmann, T este temperatura absolută, iar M este masa molară a speciei adsorbite. Considerând $\Delta x = \lambda$ și $\Delta t = \lambda / v_t$, difuzivitatea de suprafață va fi dată de relația:

$$D_s = \frac{1}{2} \frac{1}{2d\sigma} \left(\frac{\pi \cdot k \cdot T}{2 \cdot M} \right)^{1/2}$$

E. Condensarea capilară

La temperaturi situate sub temperatura critică a gazului care difuzează, mărirea presiunii determină formarea unui multistrat de gaz adsorbit, astfel încât în final toți porii se umplu cu lichid, condensul format blocând procesul de difuzie în faza gazoasă. Lichidul se evaporă de cealaltă parte a membranei unde presiunea este mai mică. Procesul este denumit condensare

capilară și are loc atunci când presiunea gazului depășește o valoare (p), dată de relația Kelvin.

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \Psi}{r \cdot \rho \cdot R \cdot T}\right)$$

În care: p_0 este presiunea normală de saturație,

γ - tensiunea superficială a lichidului,

ψ - unghiul de contact fluid-perete,

ρ - densitatea molară a lichidului,

r – raza medie a porilor.

Relația pune în evidență faptul că procesul de condensare se poate produce în pori de dimensiuni mici, chiar atunci când presiunea parțială a unui component este mai mică decât presiunea sa de saturație. Ca rezultat al condensării capilare, porii se umplu complet cu lichid astfel încât fluxurile de masă ale celorlalți componenți vor fi sensibil mai mici, fiind limitate de solubilitatea componentilor în lichidul din pori.

2.4 Transferul de masă prin membrane neporoase

În cazul amestecurilor care conțin componente ale căror molecule sunt de dimensiuni apropiate, separarea nu se poate face prin membrane poroase, utilizându-se în acest scop membrane neporoase. Permeația prin astfel de membrane dense este posibilă numai în situația în care componentii se dizolvă în matricea polimerică. Sub acțiunea unei forțe motrice, componentii solubilizati în membrană sunt transportați dintr-o parte în alta a acesteia printr-un mecanism difuzional. Selectivitatea membranei este determinată atât de diferențele de solubilitate ale componentilor amestecului în materialul membranei, cât și de valorile coeficienților de difuziune în membrană.

Membranele dense sunt utilizate atât pentru separarea amestecurilor gazoase cât și a celor lichide, dar există diferențe semnificative între transportul celor două tipuri de componente. Afinitatea lichid-polimer este mult mai mare decât cea gaz-polimer, adică solubilitățile componentilor lichizi sunt mult mai mari decât cele ale componentilor gazoși. O solubilitate mai mare a unui component are influență pozitivă și asupra procesului de difuziune, fiind binecunoscut faptul că valorile coeficienților de difuziune în polimeri sunt mult influențate de concentrația în polimer a componentului care difuzează.

2.5. Difuziunea prin membrane biologice

Un alt caz de difuziune prin membrane neporoase este difuziunea prin membrane biologice. Membranele biologice au permeabilitate selectivă, iar unele permit trecerea unei substanțe numai într-un sens. Asupra permeabilității acestor membrane acționează o serie de factori pasivi cum ar fi: coeficientul de repartiție, gradientul osmotic, dimensiunea particulelor, gradientul electric, difuzia prin schimb ionic, precum și factori activi: difuzia

facilitată și transportul activ care acționează în vederea menținerii biostructurii, adică spre organizare și nu în direcția nivelării factorilor de potențial. În cadrul transportului pasiv, atunci când are loc și un transport de ioni, deoarece mediul intracelular are în general o încărcătura electrică negativă în raport cu mediul extracelular, pe lângă gradientul de concentrație apare și un gradient de potențial electric, care imprimă ionilor o energie suplimentară, astfel ca suma acestor două energii determină caracteristicile transportului pasiv.

Deși membrana celulară este un ansamblu de lipide și proteine, având structura descrisă, trebuie avut în vedere ca ea funcționează în mediu apos, de unde rezultă că apa va avea un rol bine determinat în procesele de membrană. O justificare în acest sens este corelată cu modul în care sunt dispuși componenții membranari lipidici și proteici, adică de a reduce la minim contactul grupărilor hidrofobe cu apa din jur.

Difuziunea este un fenomen cu caracter universal, prin care materia e transportată dintr-un punct în altul, datorită unui gradient de concentrație. Mărimea coeficientului de permeabilitate poate da informații asupra mecanismului molecular al permeabilității, aceste informații putând fi obținute și corelate prin compararea coeficienților calculați prin: variația parametrilor sistemului (concentrația componenților, presiune, temperatură); variația proprietăților speciei care permează (masă moleculară, forma moleculei, structura chimică); variația proprietăților membranei (compoziție, sarcina electrică). Aceste studii permit o împărțire a proceselor de permeabilitate în două grupe: difuzie simplă și difuzie facilitată.

Transportul prin difuzie simplă este întâlnit la neelectroliți. Cercetările asupra permeabilității neelectrolitilor prin membranele celulelor au pus în evidență următoarele aspecte:

- membrana celulară se comportă ca o barieră lipidică, permeabilitatea fiind determinată de aceleași forțe care determină repartiția între apă și lipide.

- membrana celulară acționează ca o barieră de difuzie care permite moleculelor mici să treacă mai ușor decât cele mari. Aceste rezultate pot fi explicate printr-un model de difuzie simplă, care decurge în trei etape:

- a. Difuzia unei particule din exterior, în faza hidrofobă a membranei;
- b. Difuzia prin membrană;
- c. Trecerea din membrană în cealaltă soluție.

Dacă fluxul de difuziune a substanței prin membrană poate fi descris de legea lui Fick, atunci masa de substanță dm transportată în intervalul de timp elementar dt prin suprafața S a membranei se exprimă cu relația:

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot S \frac{dC}{dl}$$

unde C este concentrația, iar D este coeficientul de difuzie, (m^2/s). Semnul minus arată că trecerea moleculelor se face în sensul scăderii concentrației. Permeabilitatea crește odată cu coeficientul de repartiție membrană/apă și scade cu creșterea greutatei moleculare. Forțele de interacțiune moleculară, dintre apă și substanțele dizolvate sunt mai mari decât cele dintre lipide, sau membrană și substanțele dizolvate. Ca urmare, modelul de bază al permeabilității este determinat în primul rând de caracteristicile fizice și chimice ale soluțiilor din soluția apoasă și în al doilea rând de proprietățile membranei. Diferențele de intensitate a forțelor de interacțiune moleculară, în diferite faze se pot exprima din datele termodinamice. În soluția apoasă sunt implicate cu precădere legăturile de hidrogen cu moleculele de apă, în timp ce în faza lipidică; forțele Van der Waals și forțele de dispersie London sunt dominante. Din perspectiva moleculară se poate afirma că predomină capacitatea moleculei de a forma legături de hidrogen. Excepții față de această tendință există la permeabilitatea neelectrolitelor. Moleculele mici hidrofili, ca apa, și în multe membrane ureea și alte amide, difuzează mai ușor. Aceste excepții indică prezența căilor de trecere hidrofili, canale sau pori,

care pot fi traversate numai de molecule mici. Moleculele ramificate trec mai ușor decât izomerii neramificați; aceasta se explică prin faptul ca o membrană, în contrast cu o fază lipidică omogenă, are o structură ordonată, bistratificată. Când o membrană separă două soluții ale aceluiași electrolit, dar de concentrații diferite, va avea loc un transfer al electrolitului dinspre soluția mai concentrată spre cea mai diluată. Dacă un ion se deplasează mai repede decât cel cu sarcina opusă, are loc o separare a sarcinilor și ca urmare apare un câmp electric (potențialul de difuzie) care frânează ionul mai rapid și îl accelerează pe cel mai lent. Un asemenea mecanism păstrează electroneutralitatea și, chiar dacă nu se produce un câmp electric, există un potențial electric care echilibrează fluxul de ioni prin membrane. Nu este sigur că difuzia simplă are un rol important în transportul ionilor anorganici. Forțele de interacțiune dintre ioni și apă sunt mult mai mari la neelectroliți. Trebuie deci să presupunem că electroliții nu pătrund în faza lipidică a membranei în cantități suficiente, pentru a genera un flux ionic măsurabil. Bistraturile lipidice au o rezistență electrică foarte ridicată și deci sunt puțin permeabile față de ioni. Pentru ionii organici, bistraturile lipidice și deci membranele celulare sunt ușor permeabile.

Pătrunderea oxigenului, din aerul atmosferic inspirat, în sânge și apoi în țesuturi, precum și eliminarea bioxidului de carbon în aerul atmosferic se realizează prin difuziune, având loc o solubilizare a lor în plasmă și o fixare pe moleculele de hemoglobină, care au rol de transportor. Sensul difuziunii este acela al modificării presiunilor parțiale (p_{O_2} și p_{CO_2})

2.6. Distilarea osmotică

Este o tehnică de separare care permite păstrarea aromelor mult mai bine decât procesele termice de separare și are aplicații importante în procesarea alimentelor, a produselor farmaceutice și în general a produselor termosensibile.

Distilarea osmotică este un proces de separare în care amestecul lichid care conține componentul volatil este contactat prin intermediul unei membrane microporoase cu o a doua fază, capabilă să absoarbă acest component. Această tehnică de separare se utilizează pentru concentrarea unor băuturi, a unor soluții apoase de preparate farmaceutice și biologice care sunt labile termic. Principalul avantaj constă în posibilitatea de a concentra solutul la nivel ridicat, la temperaturi și presiuni scăzute, cu pierderi minime. Procesul permite de asemenea înlocuirea selectivă a unui singur component volatil dintr-o soluție apoasă (de exemplu, etanol din bere sau vin) folosind apa ca solvent de extracție. În acest mod sunt obținute băuturile cu un conținut mic de alcool, cu pierderi minime ale compușilor care dau aroma și gustul lor.

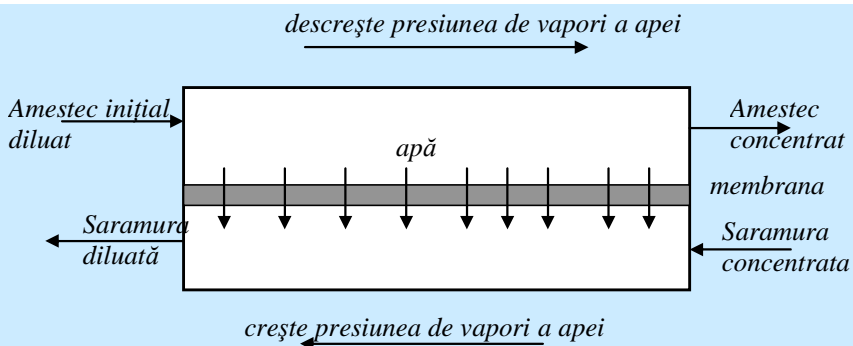


Figura 7. Schema de principiu a distilării osmotice

Distilarea osmotică - numită și distilare izotermă prin membrane - este un proces de transfer în care o fază lichidă (de cele mai multe ori o soluție apoasă) conținând unul sau mai mulți compuși volatili este contactată prin intermediul unei membrane microporoase cu o a doua fază lichidă, în care componentii volatili sunt solubili. Porii membranei nu sunt udați de nici una din cele două faze. Membrana permite doar componentilor volatili să migreze dintr-o fază în alta, prin convecție sau difuzie. Forța motrice pentru un astfel de transfer este diferența între presiunile de vapori ale fiecărui component în cele două faze lichide. Dacă rolul componentului volatil din soluție este cel de solvent, evaporarea solventului din soluția cu presiune de vapori mai mare va duce la concentrarea acesteia. Astfel, viteza de transfer a solventului dintr-o fază lichidă în cealaltă va crește dacă presiunea de vapori a solventului din faza în care trece solventul este redusă. Transferul încetează la egalarea presiunilor de vapori ale solventului în cele două faze. În multe aplicații de interes practic soluția care trebuie concentrată conține solut în cantități mici, iar acesta are masă moleculară mare și stabilitate termică limitată (zahăr, polizaharide, proteine, săruri ale acizilor carboxilici). Datorită activității osmotice reduse ale acestor soluții, presiunea de vapori a apei deasupra acestor soluții este foarte apropiată de cea a apei pure și descrește destul de puțin cu creșterea concentrației soluției. Dacă soluția acceptoare din cealaltă parte a membranei conține nevolatil în concentrație mare, cu activitate osmotică ridicată (adică soluții ionice cu masă moleculară mică și solubilitate mare în apă), presiunea de vapori a solventului din această soluție va fi mai scăzută și va crește puțin cu diluția. Din acest motiv, o astfel de soluție este atractivă pentru transportul rapid al solventului prin membrană.

Distilarea osmotică este un proces de separare prin membrane care permite transferul componentilor volatili între două fluxuri lichide miscibile, forța motrice fiind diferența dintre activitățile componentilor în cele două faze. Există o oarecare analogie între

distilarea osmotică, dializă și extracția solventilor prin membrane. Soluția care a preluat solventul din amestecul de alimentare trebuie reconcentrată pentru a fi recirculată. Pentru recuperarea solventului care a difuzat și reciclarea soluției concentrate trebuie găsite metode de separare ieftine, netoxice și necorozive. Sărurile solubile în apă sunt cele mai atractive deoarece sunt ieftine, ușor de procurat, au solubilitate ridicată în apă, iar soluțiile lor pot fi ușor concentrate. Pentru concentrarea produselor farmaceutice și alimentare, cele mai atractive sunt soluțiile sărurilor de potasiu ale acizilor orto și pirofosforic. Aceste săruri au masă moleculară destul de mică și solubilitate mare în apă. Deasemenea, au proprietatea de a se găsi în mod natural în fluide biologice și la concentrații mici protejează medicamentele sau alimentele.

Transportul apei prin membrană are loc în trei etape:

- evaporarea apei pe meniscul de lichid de la intrarea în por;
- transportul, difuzional sau convectiv, prin porii membranei al apei în stare de vapor;
- condensarea vaporilor de apă în meniscul de lichid de partea saramurii.

Evaporarea necesită consum de căldură. Aceasta poate fi obținută din căldura sensibilă a masei de lichid sau de la faza solidă care constituie membrana. De cealaltă parte a membranei, condensarea vaporilor are loc cu cedare de căldură, care trebuie preluată de masa de lichid. Aceste procese duc la o răcire a alimentării și la o încălzire a fazei care preia apa, având ca urmare o scădere a forței motrice a transferului prin membrană. Conductivitatea termică a membranei este suficient de mare, astfel încât căldura consumată la evaporare poate fi compensată prin transferul convectiv prin membrană a căldurii generate la condensarea vaporilor. În condiții de operare normale, diferența de temperatură între cele două fețe ale membranei este mică (circa 2 Kelvin), procesul fiind considerat izoterm. Pentru aceasta sunt de dorit membrane de grosime mică și bune conducătoare de căldură.

În multe cazuri, lichidele care trebuie concentrate (sucuri de legume sau de fructe, extracte vegetale etc) conțin și mici cantități de arome volatile care trebuie păstrate. Prin distilare osmotică are loc îndepărtarea apei fără a influența calitatea produsului. Dacă operarea are loc la temperatură joasă, presiunea de vapori a acestor componente este mică în raport cu presiunea de vapori a apei. Apoi, solubilitatea acestor arome în soluție salină este foarte redusă. În plus, difuziunea prin porii membranei a acestor compuși cu mase moleculare mari are loc greu. Ca urmare, cantitatea de arome care se pierde în timpul distilării osmotice este nesemnificativă. Prin rediluarea cu apă distilată a concentratului se obține un produs similar cu amestecul original. Astfel, distilarea osmotică este o metodă foarte atractivă de procesare pentru industria alimentară (sucuri, băuturi etc).

Una din aplicațiile distilării osmotice este înlocuirea apei din sucuri, prin trecerea acesteia într-o soluție salină.

Pentru proiectarea unei instalații de separare prin distilare osmotică trebuie să se cunoască sau să se fixeze următoarele mărimi:

- capacitate instalației (debitul de soluție ce trebuie procesată)
- concentrațiile solutului în amestecul de alimentare și în soluția concentrată
- relația presiune de vapori – concentrație pentru amestecul de alimentare
- relația presiune de vapori – concentrație pentru soluția salină
- permeabilitatea apei prin membrana de distilare osmotică (exprimată în litri pe unitate de arie a membranei și unitate de diferență de presiune de vapori, $l/m^2 \text{ atm}$).

În figura 8 este prezentată schița unei instalații de concentrare a sucurile de fructe.

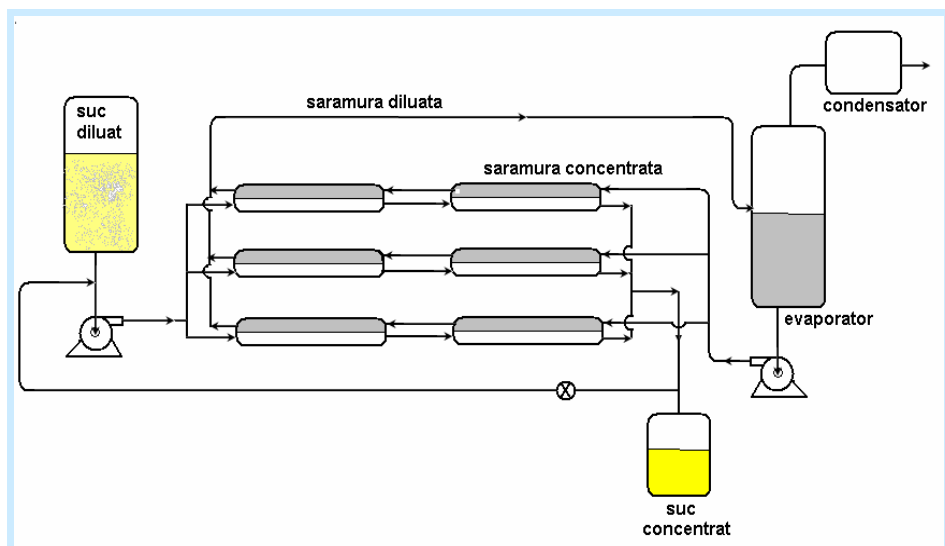


Figura.8. Shema de principiu a unei instalații de distilare osmotică

O altă aplicație importantă este înlocuirea selectivă a soluțiilor volatile din soluții apoase. Componentul volatil din amestecul de alimentare se evaporă la suprafața membranei, trece prin difuziune prin porii membranei și condensează în lichidul de pe partea opusă a membranei. De cele mai multe ori acest lichid este apa pură. Astfel se poate separa etanolul din băuturi de fermentație (vin, bere etc) fără a modifica o serie de caracteristici (gustul, mirosul, culoarea) care dau calitatea produsului.

Operația de separare prin distilare osmotică are largi utilizări la concentrarea unor produse farmaceutice și biologice termosensibile. Distilarea osmotică este un procedeu destul de scump pentru a fi utilizat la eliminarea apei din soluții. Este mai scump decât ultrafiltrarea sau osmoza inversă. Costul este totuși justificat dacă procedeul se aplică la concentrarea unor soluții sensibile la temperatură sau la frecare, calitățile produsului finit fiind mult superioare față cazurile în care separarea se face prin alte metode.

2.7. Osmoza inversă

Alături de microfiltrare și ultrafiltrare, osmoza inversă este definită ca un proces de baromembrană, dată fiind modalitatea comună prin care faza continuă din amestecul supus separării trece prin membrană (acțiunea diferenței de presiune). Ca urmare a sintezei unor membrane performante, separările prin osmoză inversă au cunoscut în ultimii ani o dinamică ascendentă.

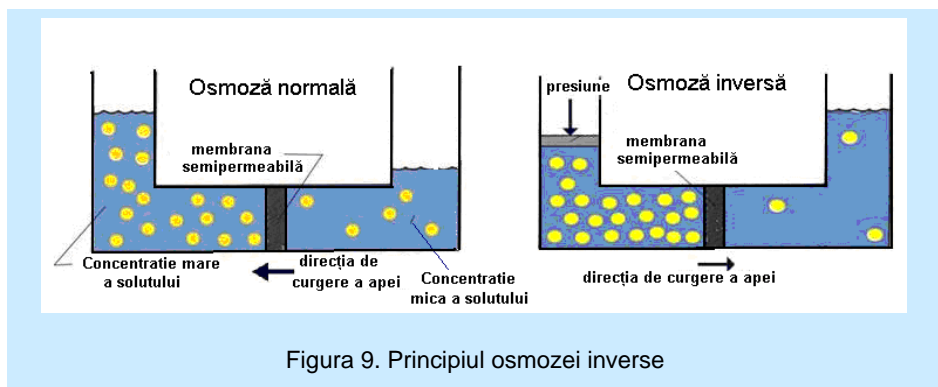


Figura 9. Principiul osmozei inverse

Cercetările sunt orientate spre obținerea de noi materiale cu selectivitate ridicată, pe optimizarea transportului prin acestea și pe extinderea domeniilor de aplicare a operației. Principiul osmozei inverse este prezentat în figura 9.

Modelele de transfer de masă prin membranele de osmoză inversă sunt diferențiate în funcție de natura polimerului. Pentru membranele neutre există trei tipuri de modele de transfer: prin membrane neporoase, prin membrane poroase și modele bazate pe termodinamica proceselor ireversibile.

Modelul solubilizare-difuzie consideră că membrana este o barieră neporoasă, speciile moleculare din amestecul de separat se dizolvă în membrană conform echilibrului membrană-soluție și difuzează printr-un mecanism corespunzător transferului prin solid (polimer) sau lichid (pori). Fluxul total de masă (J_T) prin membrană este dat de suma fluxurilor de solvent (J_W) și solut (J_S). Pentru o membrană cu selectivitate mare:

$$J_T = J_W + J_S \cong J_W$$

Diferența de presiune osmotică este:

$$\Delta\pi = \frac{RT}{V_i} \ln \frac{C_W^2}{C_W^1}$$

Fluxul volumetric de solvent prin membrană este:

$$J_W = \frac{D_W K_W C_W^1}{\delta_m} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{V_i (p_1 - p_2 - \Delta\pi)}{RT} \right] \right\} \text{ sau:}$$

$$J_W = \frac{P_W C_W^1}{\delta_m} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{V_i (p_1 - p_2 - \Delta\pi)}{RT} \right] \right\}$$

Deoarece la valori mici ale lui x se poate scrie, $1 - \exp(-x) = x$ și înlocuind $K_W C_W^1 = C_{W,m}^1$, relația de mai sus devine:

$$J_W = \frac{D_W C_{W,m}^1}{\delta_m} \left[\frac{V_w (\Delta p - \Delta\pi)}{RT} \right] \text{ sau:}$$

$$J_W = \frac{D_W C_{W,m}^1 V_w}{\delta_m RT} (\Delta p - \Delta\pi) = \frac{P_W}{\delta_m} (\Delta p - \Delta\pi) = A (\Delta p - \Delta\pi)$$

în care:

D_W este coeficientul de difuziune al solventului

$C_{W,m}^1$ - concentrația solventului (apei) în membrană

V_w - volumul molar al solventului

Δp - diferența de presiune transmembrană

$\Delta\pi$ - diferența presiunilor osmotice pe cele două fețe ale membranei

δ_m – grosimea membranei

A – constantă pentru solvent.

Deoarece prin membrană poate trece și solut, fluxul acestuia va fi:

$$J_s = \frac{D_{s,m} K_s (\rho_s^1 - \rho_s^2)}{\delta_m} = \frac{P_s}{\delta_m} (\rho_{s,m}^1 - \rho_s^2) = B(C_{s,m}^1 - C_s^2)$$

$D_{s,m}$ este coeficientul de difuziune al solutului prin membrană

$\rho_{s,m}^1$ - concentrația solutului în soluția de alimentare, la suprafața membranei

K_s – constantă de echilibru pentru solut

B – constantă pentru solut

Relațiile obținute se utilizează pentru dimensionarea instalațiilor de osmoză inversă. Parametrii A și B nu depind de concentrațiile soluțiilor, valorile lor determinându-se experimental. Dacă parametrul B este independent de presiune, valoarea lui A scade cu creșterea presiunii, ca rezultat al compactării membranei. Ambii parametri depind de temperatură și de grosimea stratului dens al membranei asimetrice, scăzând cu grosimea.

Pentru dimensionarea utilajelor de separare prin osmoză inversă trebuie să se cunoască: debitul de soluție de separat, concentrația solutului în soluția de alimentare, gradul de separare, caracteristicile de separare ale membranei (constantele A și B), presiunea de operare, natura amestecului și dependența presiunii osmotice de concentrație. Calculele de dimensionare vor stabili ceilalți parametri de funcționare ai instalației sau modulului precum și aria de transfer necesară. Performanțele de separare sunt influențate de modul de contactare a fazelor. Există module cu amestecare perfectă a ambelor faze și modul cu curgere tip piston. Indiferent de modul de curgere a fazelor, pentru calculele de dimensionare se vor utiliza ecuațiile de bilanț precum și cele de transfer ale solventului și solutului.

Caracteristici ale modulelor utilizate la osmoză inversă

Marea diversitate a caracteristicilor fizice ale amestecurilor care se pot separa prin osmoză inversă impune cerințe diverse modulelor de separare. Cele mai importante cerințe sunt:

- rezistența mecanică ridicată;
- condiții hidrodinamice care să minimizeze tendința de colmatare a membranei și să reducă polarizarea concentrației astfel încât intervalul dintre două curățiri să fie cât mai mare;
- costuri minime de investiție și întreținere;
- durată mare de exploatare, întreținere ușoară etc.

Din punct de vedere constructiv modulele de separare prin osmoză inversă pot fi spirale, plane, tubulare și Hollow fiber. Modulele spirale sunt alcătuite din mai multe straturi între care se formează canale distincte de curgere a celor două faze. Lungimea acestor module este de circa 1 m, diametrul de până la 200 mm și au o suprafață totală de 30-60 m². Mai multe astfel de module pot fi înseriate și plasate într-un recipient sub presiune.

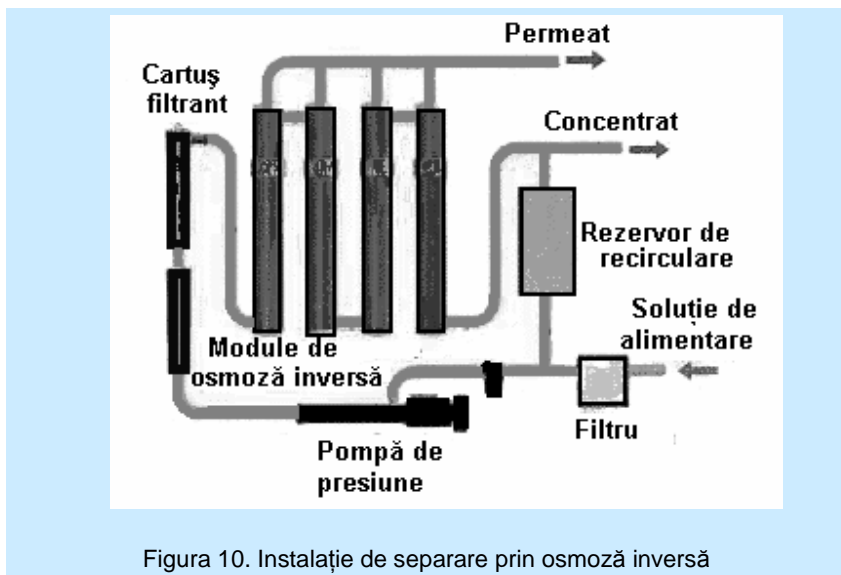


Figura 10. Instalație de separare prin osmoză inversă

Ca aplicații ale osmozei inverse se menționează:

- desalinarea apei de mare în scopul obținerii apei potabile.
Peste 25% din apa potabilă la nivel mondial se obține prin osmoză inversă (Capacitatea unei instalații este de 3000-50000m³/zi, presiunile de operare sunt de 20-60 bari).

- obținerea apei ultrapure pentru microelectronică;
- în industria alimentară (produse lactate, băuturi, sucuri de legume și fructe, concentrarea extractului lichid de cafea);
- tratarea apelor uzate rezultate din diferite procese tehnologice;

În figura 10 este prezentată schema de principiu a unei instalații de separare prin osmoză inversă.

2.8. Electrodializa

Metoda de separare prin electrodializă, introdusă la sfârșitul anilor 1960, oferă o posibilitate ieftină de înlocuire a sării din apă precum și pentru separarea avansată a unor compuși nedoriti din apă și diferite soluții. Metoda se bazează pe următoarele principii generale:

- cele mai multe săruri dizolvate în apă sunt ionice (încărcate cu sarcini pozitive sau negative);
- ionii sunt atrași de electrozi cu sarcină electrică de semn contrar;
- pot fi confecționate membrane care să permită trecerea selectivă a anionilor sau a cationilor.

Modul de funcționare al unei instalații de separare prin electrodializă este pus în evidență în figura 11.

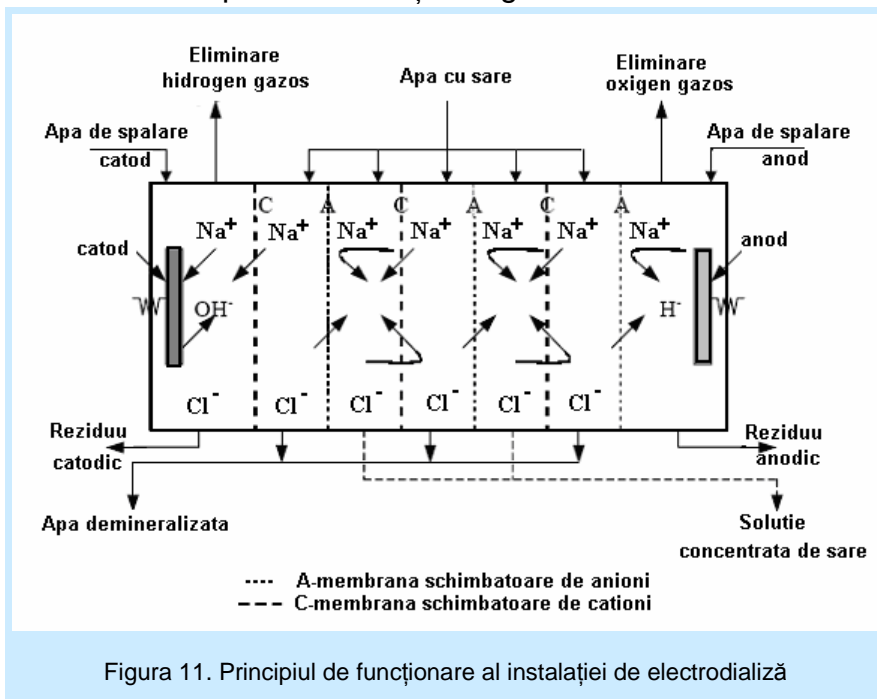


Figura 11. Principiul de funcționare al instalației de electrodializă

Ionii dizolvați într-o soluție salină își neutralizează sarcinile electrice individuale. Dacă în soluție se introduc doi electrozi conectați la o sursă de curent continuu, ionii tind să migreze spre electrozii cu sarcină opusă. Pentru a separa sarea din apă, între cei doi electrozi se plasează alternativ membrane care permit trecerea fie a anionilor, fie a cationilor. Prin spațiile dintre membrane se introduce soluția salină. Deoarece electrozii sunt încărcăți, anionii din soluție sunt atrași de electrodul pozitiv, trec prin membrana schimbătoare de anioni, dar sunt blocați de membrana schimbătoare de cationi. Asemănător, cationii sunt atrași de către catod, trec prin membrana de schimb cationic și sunt blocați de membrana de schimb anionic. Astfel, spațiile dintre două membrane vor fi umplute alternativ cu apă purificată și respectiv cu saramură. O unitate de electroodializă este construită din câteva sute de perechi de celule. Soluția de alimentare trece simultan prin toate celulele, rezultând apă purificată și saramură. O instalație de electroodializă cuprinde următoarele componente: sistem de pretratare, pachetul de membrane, pompa de circulare a soluției, sursa de curent continuu, sistem de tratare finală a apei (corectare pH, eliminare gaze, etc.)

Soluția inițială trebuie pretratată pentru a preveni introducerea în pachetul de membrane a unor substanțe care pot colmata membranele sau canalele de curgere. Pompa de circulație a soluției trebuie să asigure un debit suficient și o presiune mai mare decât rezistența hidraulică a pachetului de membrane.

Electrodializa inversă – introdusă la sfârșitul anilor 1970 se bazează pe aceleași principii ca și electroodializa cu excepția faptului că atât canalele de curgere a saramurii cât și cele de curgere a apei purificate sunt identice din punct de vedere constructiv. La intervale de 15-30 minute, polaritatea electrozilor este inversată, iar canalele de colectare a apei purificate devin canale de colectare a saramurii și invers. Urmare a schimbării sensului de deplasare a ionilor se diminuează efectul de colmatare a membranelor.

Aplicații

Electrodializa este o tehnică de separare caracterizată prin:

- capacitate mare de separare;
- consumul de energie este proporțional cu cantitatea de sare separată;
- capacitatea de a trata ape cu un conținut mare de suspensii;
- influența neglijabilă a prezenței substanțelor neionice.

Ca urmare, aplicațiile sunt în următoarele domenii:

- desalinizarea apei de mare, separarea nitraților din apa potabilă,
- industria farmaceutică (purificarea soluțiilor de fermentație, serului, vaccinurilor)
- industria chimică (purificarea substanțelor organice, tratarea apelor reziduale, separarea unor compuși organici și anorganici)
- industria alimentară (demineralizarea zerului din lapte, stabilizarea vinului, desalinarea sucurilor de fructe, desalinarea proteinelor vegetale hidrolizate)
- alte industrii (regenerarea și reciclarea bateriilor galvanice, purificarea apelor de mină)

Aspecte tehnice

Electrodializa este o tehnică de separare cu aplicații în multe domenii. Unul din parametrii care determină domeniul optim de operare este densitatea de curent. Acesta este forța motrice a procesului deoarece determină cantitatea de component care este transportat prin membrane. Conducând procesul la o densitate mare de curent se reduce suprafața, dar crește consumul de energie. Există o valoare limită a densității de curent, dependentă de geometria pachetului de membrane (grosimea celulei, turbulență), concentrația soluției, temperatură, etc.

La proiectarea unei instalații de electrodializă trebuie să se țină seama și de alți parametri cum ar fi: temperatura, puritatea produsului, pH, etc. Pachetul de membrane poate funcționa la o temperatura de maximum 40°C. Recent au fost obținute

membrane care rezistă până la 60 °C. Acestea permit separarea unor soluții vâscoase și cu conductivitate mică.

În timpul funcționării, pachetul de membrane poate fi colmatat din cauza prezenței impurităților (materii organice, substanțe coloidale, microorganisme, săruri insolubile, etc) în soluția de alimentare. Pentru îndepărtarea acestora este necesară pretratarea soluției de alimentare prin operații de microfiltrare sau schimb ionic. Este posibilă și o curățire a membranelor din pachet cu soluții diluate acide sau bazice. pH-ul soluției trebuie de asemenea luat în considerare deoarece o serie de membrane nu rezistă la soluții puternic bazice.

2.9. Ultrafiltrarea

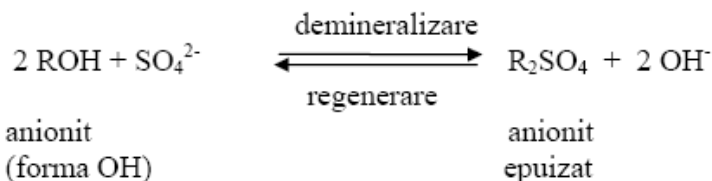
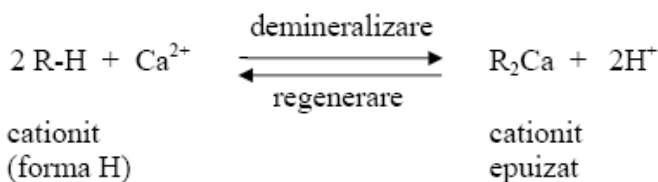
Ultrafiltrarea este procesul de separare prin membrane sub influența unei diferențe de presiune. Membranele utilizate sunt caracterizate printr-o permeabilitate selectivă pentru anumiți componenți ai unei soluții lichide. Se aplică mai ales pentru a separa substanțele dizolvate cu greutate moleculară peste 500, care la concentrații mici au presiuni osmotice mici și nu pot fi separate prin osmoză.

Prin ultrafiltrare pot fi îndepărtate din apă bacterii, viruși, amidon, proteine, pigmenți din vopsele etc. Limita superioară a greutății moleculare a substanțelor care pot fi reținute prin ultrafiltrare este de circa 500000, peste această limită separarea având loc prin filtrare obișnuită.

În cazul ultrafiltrării prin membrane, mecanismul principal este separarea selectivă, în funcție de diametrul particulelor de substanțe și diametrul porilor. Capacitatea de reținere a unei membrane pentru o substanță dată depinde de dimensiunea, forma și flexibilitatea moleculelor constituente ale membranei, precum și de condițiile de exploatare. Pentru scopuri practice, se cere ca membranele de ultrafiltrare să manifeste reținere selectivă pe un domeniu relativ îngust de greutăți moleculare și un flux mare de solvent la diferență mică de presiune. Pentru epurarea apelor uzate separarea selectivă nu prezintă importanță decât în cazul în care concentratele separate pot fi valorificate. Prin acest proces pot fi îndepărtate materii organice inerte și microorganisme.

3. Schimbul ionic

Acest proces de separare are la bază proprietatea unor metale (mai ales solide) ca, atunci când sunt puse în contact cu o apă mineralizată (conținând săruri ionizate), să înlocuiască (să schimbe) ionii din apă cu ioni proprii (prezenți în materialul însuși). Se deosebesc schimbări de cationi (cationiți) și schimbări de anioni (anioniți). În ecuațiile care urmează se ilustrează mecanismul de acțiune al schimbătorilor de ioni: cationiții rețin cationii eliberând ioni de hidrogen (cationiți în forma H), iar anioniții rețin anionii eliberând ioni OH⁻ (anioniți în forma OH)

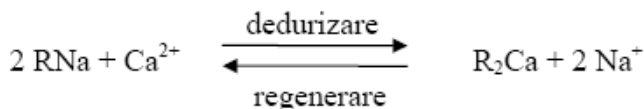


Aducând apa mineralizată în contact succesiv cu cantități suficiente de anionit și de cationit, produsul obținut este o apă lipsită de săruri (apă demineralizată).

Reacțiile prezentate mai sus sunt reversibile; prin tratarea schimbătorilor epuizați cu acizi (ioni H⁺) în cazul cationiților și cu baze (ioni OH⁻) în cazul anioniților, are loc regenerarea acestora, respectiv se reface cationitul în forma H și anionitul în forma OH.

În practică, schimbătorii de ioni se utilizează la scară mare pentru dedurizarea apelor (eliminarea ionilor de metale bivalente). În

acest caz se folosesc cationiți în forma sodiu (Na), iar regenerarea lor se face cu clorură de sodiu.



Există două moduri de aplicare a schimbătorilor de ioni în epurarea apelor, în vase cu amestecare și în coloană. Al doilea mod este preferat. În această variantă apa, eliberată în prealabil de suspensii și impurități organice dizolvate, este trecută peste un strat fix de schimbător sub formă de granule. În aceste condiții, schimbătorul se epuizează treptat dinspre zona amonte spre zona aval. În momentul epuizării se trece la regenerarea schimbătorului prin introducerea în coloană a soluției de regenerare și spălând apoi cu apă curată.

Folosirea schimbătorilor de ioni pentru demineralizarea apelor uzate se aplică numai în zonele cu deficit mare de apă, unde se impune recuperarea apei din efluenții reziduali, epurați în prealabil prin alte metode pentru îndepărtarea suspensiilor și a substanțelor organice dizolvate. Aplicarea extinsă a procesului este limitată de costul ridicat al tratării. Un inconvenient important al schimbătorilor de ioni este acela al formării unor produse de regenerare care constituie reziduuri apoase a căror evacuare finală comportă dificultăți mari. Situația se schimbă atunci când sărurile reținute pe schimbătorii de ioni și eliberate la regenerare își găsesc o valorificare.

4. Flotația ionică

Se bazează pe formarea în soluția de separat a unui ansamblu de bule care datorită prezenței unui agent superficial activ fixează un anumit component, după care se colectează sub formă de spumă deasupra lichidului.

Procesul de separare prin flotație ionică are la bază repartiția componentului de separat între faza soluție și faza spumă, adică pe interfața bulelor monodisperse care formează spuma. Moleculele agentului superficial activ, denumit colector, se distribuie și se fixează pe interfața gaz-lichid a bulelor, cu partea hidrofilă (ionică sau polară) în faza lichidă și cu celaltă parte (hidrofobă) în faza lichidă.

Colectorul, un compus ionic sau neionic, fixează un anumit ion denumit coligand, fie prin interacțiuni electrostatice – datorită sarcinii opuse, fie prin procesul de coordonare. Produsul dintre coligand și colector, denumit sublat, rămâne fixat pe interfața gaz-lichid (deci în faza spumă). Procesul de separare prin flotație ionică bazată pe fixarea ionilor pe bule a fost fundamentat și dezvoltat de Sebba începând din anul 1959. Ca rezultat al cercetărilor care au urmat flotația ionică s-a dovedit a fi o metodă de separare și concentrare a ionilor, de înaltă eficiență, cu largi posibilități de aplicare în domeniul tehnologiei și al depoluării mediului.

Echilibrul de repartiție la formarea sublatului

Procesul de repartiție la formarea sublatului se poate reprezenta considerând echilibrul:



În care A este ionul coligand, C este colectorul, iar S este sublatul. Constanta de echilibru are expresia:

$K = \frac{a_s}{a_A a_C}$. Deoarece sublatul este un compus greu solubil $a_s = 1$.

Astfel:

$K = \frac{1}{a_A a_C} = \frac{1}{F_A}$ unde $F_A = a_A a_C$ este constanta de sublare. În cazul

uni colector ionic C^+ sau C^- și al unui coligand A^{n+} sau A^{n-} rezultă:
 $F_A = a_A a_C^n$. Constanta de sublare are semnificația unui produs de solubilitate.

Deoarece, după introducerea gazului sub formă de microbule, colectorul se află în stare concentrată sub formă de film pe interfața gaz-lichid, procesul de sublare se realizează numai la interfață și nu în lichid. Repartiția unui coligand se poate caracteriza prin coeficientul de repartiție $K = C^S/C^L$ unde C^S este concentrația în lichid după spargerea spumei, iar C^L este concentrația în lichidul supus flotației.

Factorii care influențează procesul de flotație

Cei mai importanți factori sunt: colectorii, concentrația și vechimea soluției, prezența și natura sărurilor neutre, temperatura, pH-ul, tăria ionică, mărimea și viteza bulelor de gaz, stabilitatea spumei, caracteristicile aparatului folosite etc.

Colectorii- trebuie să fie substanțe tensioactive și să poată forma în mod preferențial cu ionul din soluția de separat tot un compus tensioactiv. Se utilizează drept colectori substanțe ionice sau neutre. Colectorii ionici interacționează electrostatic cu ionii de sarcină opusă, iar colectorii neionici interacționează ca liganzi pentru cationii metalici. Colectorii cationici conțin în molecula lor un ion de amoniu provenit din amine alifatiche sau ion cuaternar de amoniu. Colectorii anionici au în molecula lor grupări acide.

Exemple:

cationici - $R - NH_3^+$, $R_1 R_2 - NH_2^+$, $R_1 R_2 R_3 - NH^+$, $R - C_6 H_4 - NH^+$;

anionici: $R - COO^-$, $R - SO_3^-$, $R - O - SO_3^-$, $R - C_6H_4 - SO_3^-$.

Colectorii neionici posedă o grupare hidrofilă care prin coordonare fixează un cation.

Fluxul gazos – Procesul de repartiție soluție - spumă este cu atât mai eficient cu cât interfața lichid-gaz a bulelor este mai mare și mai stabilă. Cu cât debitul de gaz este mai mic, bulele sunt mai mari, deci suprafața de separare va crește cu creșterea debitului de gaz (bule mici și multe). Creșterea debitului de gaz peste anumite limite poate să determine o instabilitate a bulelor având ca efect scăderea eficienței.

Temperatura- influențează procesul de selectivitate și în unele cazuri este favorabilă flotației, iar în altele defavorabilă.

Aparatura

Celulele de flotație pot fi de diferite forme și mărimi, având ca părți principale: celula propriu-zisă prevăzută cu o placă poroasă (de distribuție a gazului), un sistem de introducere a gazului, sistem de îndepărtare și de separare a spumei.

Diametrul celulei este de regulă mai mare decât diametrul plăcii porose, iar înălțimea este mai mare decât diametrul. Porii plăcii de distribuție a gazului au dimensiuni cuprinse între 50 și 100 μm .

Gazele utilizate în mod uzual sunt aerul și azotul. Spuma colectată se tratează cu un agent de colapsare (alcool superior), iar lichidul rezultat care conține componentul flotat, se colectează în vederea prelucrării. Agentul de colapsare se alege astfel încât să aibă densitate mai decât a lichidului supus flotației, să fie nemiscibil cu acesta și dacă este posibil să nu dizolve sublatul.

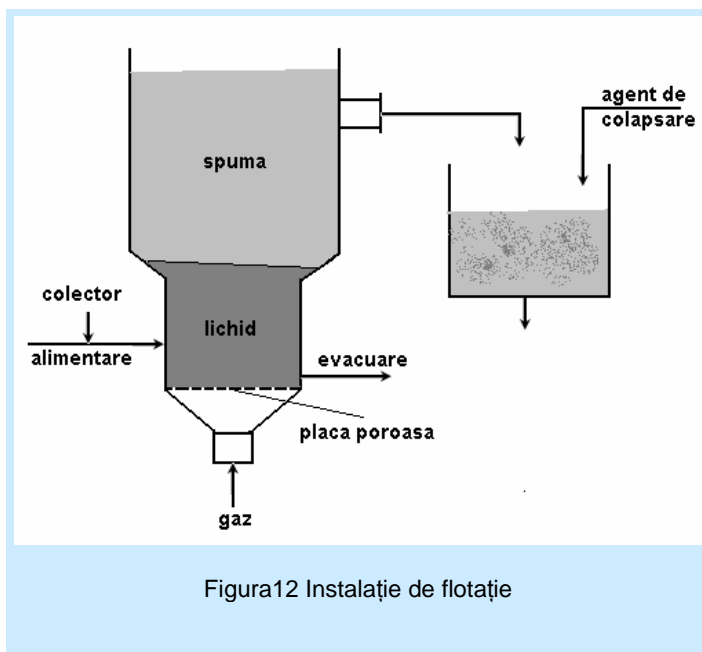


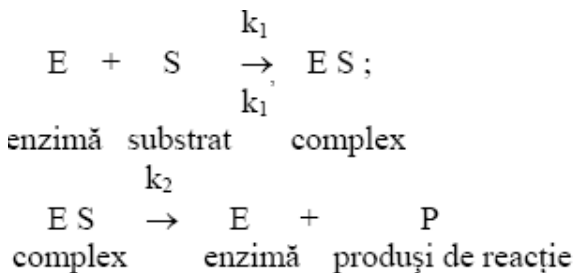
Figura12 Instalație de flotație

Flotația ionică are aplicații la separarea cationilor: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} etc, separarea unor anioni precum și diferite tehnologii de purificare a apelor industriale.

5. Procese biologice de separare

Substanțele organice pot fi îndepărtate din apă de către microorganismele care le utilizează ca hrană, respectiv drept sursă de carbon. O parte din materiile organice utilizate de către microorganismele servesc la producerea energiei necesare pentru mișcare sau pentru desfășurarea altor reacții consumatoare de energie, legate de sinteza de materie vie, respectiv de reproducerea (înmulțirea) microorganismelor. Epurarea realizată cu ajutorul microorganismelor este numită biologică. Ea se desfășoară prin reacții de descompunere și de sinteză, mijlocite de enzime, catalizatori biologici generați de către celulele vii.

Se presupune că reacțiile enzimatică se desfășoară în mai multe etape. Într-o primă fază, între moleculele de enzimă și de substanță utilizată ca hrană (substrat) se formează complexi care într-o fază următoare se descompun eliberând produsul (sau produșii) de reacție și enzima regenerată, care poate acționa succesiv asupra unor noi molecule de substrat. Ecuațiile care ilustrează schematic acest concept sunt:



Combinarea ecuațiilor diferențiale ale vitezelor acestor reacții (k_1 , k_1 , k_2) conduce la expresia ecuației vitezei de îndepărtare a substratului (Michaelis-Menten).

$$\frac{dC_s}{dt} = k_2 C_E C_s / (K_m + C_s)$$

în care : $K_m = (k_1 + k_2) / k_1$ - constanta Michaelis-Menten;

C_s - concentrația substratului la timpul t .

Când C_s este foarte mic în comparație cu K_m , reacția este de ordinul întâi, atât în ceea ce privește dependența de concentrația enzimei, cât și de concentrația substratului. Când C_s este mult mai mare decât K_m , reacția apare a fi de ordinul zero, fiind independentă de C_s .

Viteza maximă, V_{max} , la concentrații foarte mici de substrat și la o concentrație standard de enzimă ($- k_2 C_E$) atunci când K_m este egal cu acea concentrație a substratului la care viteza este egală cu $\frac{1}{2}$ din V_{max} , reprezintă parametri standard pentru caracterizarea reacțiilor enzimatice.

Epurarea biologică se realizează pe baza unui transfer de masa dinspre apă spre celulele vii și dinspre acestea înapoi spre masa de apă. În prima fază, impuritățile trec din apa uzată spre filmul, de microorganisme (biomasă) prin contactul interfacial și prin procese de adsorbție - desorbție. Acest transfer este cu atât mai eficient cu cât aria interfeței lichid-biomasă este mai mare, gradientul de concentrație este mai pronunțat și dacă pe interfață nu sunt acumulări de substanțe care pot frâna procesul. Substanțele de la interfață sunt adsorbite și transferate în prezența enzimelor din celula vie. Drept rezultat sunt sintetizate celule noi, iar produșii finali de descompunere trec înapoi în apă, de unde cei volatili se degajă în atmosferă. În procesele de epurare substanțele organice sunt oxidate, în sensul general și își micșorează conținutul de hidrogen.

După tipul microorganismelor care asigură îndepărtarea poluanților organici din apă se disting procesele aerobe și cele anaerobe.

Microorganismele implicate în procesele aerobe necesită pentru metabolism (ansamblul proceselor vitale de asimilare a unor substanțe din mediul înconjurător și la eliminare a produselor de dezasimilare în mediu) oxigen. În mod normal, necesarul de oxigen este acoperit de oxigenul molecular dizolvat în apă, prezent în proporție foarte mică (0,8% vol.) față de cea de aer (20 % vol.). Aceasta face mediul acvatic foarte sensibil la nevoile de oxigen ale microorganismelor, în sensul că poate deveni cu ușurință deficitar în oxigen. Principalele produse finale ale degradării aerobe sunt bioxidul de carbon, apa, nitrații.

În absența oxigenului dizolvat, organismele aerobe mor, eventual trec în forme latente, iar locul lor este luat de organismele anaerobe sau facultativ anaerobe care folosesc oxigenul din materia organică sau din unele combinații anorganice, de exemplu din nitrați și din sulfați cu formare de amoniac, respectiv de hidrogen sulfurat. Cei mai importanți produși de descompunere anaerobă sunt bioxidul de carbon și metanul.

Capacitatea de epurare a unei instalații biologice depinde de masa de microorganisme (biomasă) pe care o conține. Ea este limitată de cantitatea de poluanți care poate fi asimilată de unitatea de biomasă în unitatea de timp. De aceea, cantitatea de poluanți organici aplicată în unitatea de timp unității de biomasă (încărcarea organică) este la rândul său limitată.

Atât în procesele aerobe cât și în cele anaerobe înmulțirea microorganismelor determină formarea de biomasă nouă (nămol excedentar), care este unul dintre produsele concentrate ale epurării biologice.

6. Separări prin distilare

6.1. Distilarea simplă

Operația constă în fierberea amestecului de separat, îndepărtarea vaporilor pe măsură ce aceștia se formează în spațiul de fierbere, urmată de condensarea lor într-un utilaj exterior. Condensul reprezintă **distilatul** sau fracțiunea ușoară, iar lichidul rămas în blazul de distilare constituie **reziduu** sau fracțiunea grea. Dacă în timpul operării se colectează mai multe fracțiuni de distilat operația poartă numele de distilare simplă fracționată. Metoda se utilizează în cazul în care volatilitatea relativă a componentelor din amestecul de separat este mare sau atunci când nu se impune o separare avansată a componentelor. Distilarea simplă poate avea loc discontinuu sau continuu.

6.1.1. Distilarea simplă discontinuă

Amestecul inițial care conține L_0 (moli) cu concentrația în component ușor volatil x_0 (moli volatil / moli amestec) este încărcat într-un blaz de fierbere, vaporii rezultați fiind trecuți apoi la un condensator. Se obține distilatul, D , de compoziție x_D . Operația se încheie în momentul în care s-au atins condițiile impuse (cantitatea de reziduu, L_f sau concentrația componentului ușor volatil în reziduu, x_f).

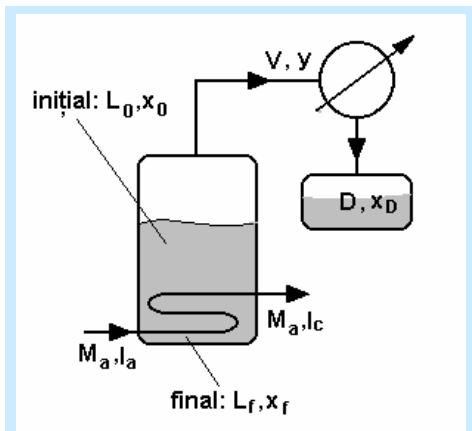


Figura 13. Schema unei instalații de distilare simplă discontinuă

Schema unei instalații de distilare simplă discontinuă este prezentată în figura 13.

Vaporii care se formează sunt în echilibru cu lichidul din care provin numai un timp scurt, cât se găsesc în fierbător; pe ansamblu vaporii formați nu sunt în echilibru cu lichidul rămas în blaz. Pentru a obține relații de calcul la distilarea simplă, se întocmește un bilanț de materiale parțial (pentru componentul ușor volatil) într-un interval de timp infinit mic, $d\tau$, când se transformă în faza de vapori dL moli de lichid, cu concentrația x , în echilibru cu vaporii de concentrație y . Bilanțul parțial are forma:

$$d(L \cdot x) = y \cdot dL \quad (6.1)$$

care devine:

$$L \cdot dx + x \cdot dL = y \cdot dL \quad (6.2)$$

sau, dacă se separă variabilele:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{y - x} \quad (6.3)$$

Ecuția (6.3) dă legătura dintre concentrațiile celor două fracțiuni la momentul τ al separării. Prin integrare între limitele inițiale (L_0 , x_0) și finale (L_f , x_f) rezultă:

$$\ln \frac{L_0}{L_f} = \int_{x_f}^{x_0} \frac{dx}{y - x} \quad (6.4)$$

Rezolvarea acestei ecuații permite fie determinarea concentrației uneia dintre fracțiuni, când se cunosc compoziția celeilalte fracțiuni și cantitățile de distilat și reziduu, fie cantitatea de distilat, când se cunosc cantitatea de amestec inițial și concentrațiile inițială și în reziduu. Rezolvarea integralei se poate face grafic, analitic sau numeric, în funcție de modul în care se exprimă relația de echilibru $y = f(x)$. Integrarea grafică constă în reprezentarea raportului

$\frac{1}{y-x}$ în funcție de concentrația x și planimetrarea suprafeței de sub curba obținută, între limitele $x=x_f$ și $x=x_0$. Diferențele $y-x$ se obțin de pe curba de echilibru a amestecului de separat, ca distanțe pe verticală între curbă și prima diagonală a graficului.

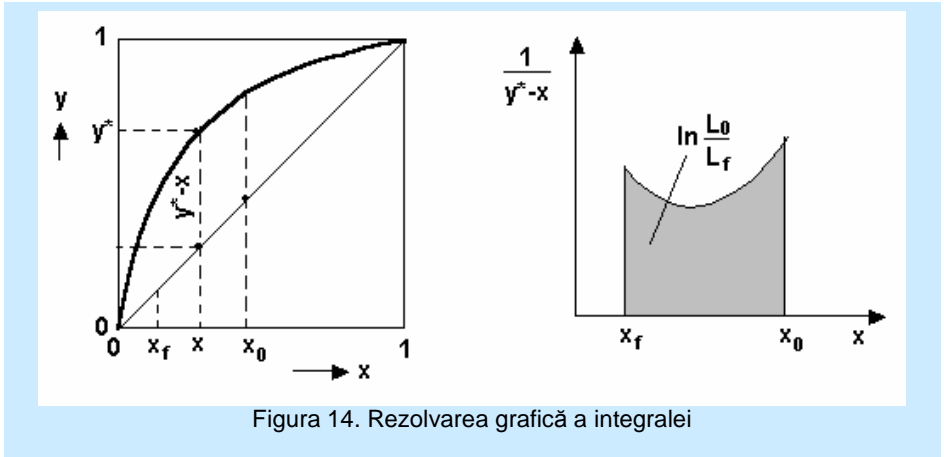


Figura 14. Rezolvarea grafică a integralei

Integrarea analitică este posibilă dacă se cunoaște relația de echilibru $y=f(x)$. Dacă se cunoaște volatilitatea relativă a amestecului (α) și echilibrul este descris de relația:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x} \quad (6.5)$$

rezultă:

$$\ln \frac{L_0}{L_f} = \int_{x_f}^{x_0} \frac{dx}{\frac{\alpha x}{1 + \alpha x - x} - x} = \int_{x_f}^{x_0} \frac{dx}{\frac{\alpha x - x - \alpha x^2 + x^2}{1 - x + \alpha x}} = \quad (6.6)$$

$$\int_{x_f}^{x_0} \frac{(1-x) + \alpha x}{(\alpha - 1)x(1-x)} dx = \frac{1}{\alpha - 1} \int_{x_f}^{x_0} \frac{dx}{x} + \frac{\alpha}{\alpha - 1} \int_{x_f}^{x_0} \frac{dx}{1-x}$$

$$\ln \frac{L_0}{L_f} = \frac{1}{\alpha - 1} \left(\ln \frac{x_0}{x_f} + \alpha \ln \frac{1 - x_f}{1 - x_0} \right) \quad (6.7)$$

Dacă toate fracțiunile de distilat se colectează într-un singur rezervor de stocare, concentrația medie $x_D = y_{med}$ a distilatului final obținut rezultă din ecuația de bilanț parțial de materiale, scrisă pentru componentul volatil:

$$x_D = \frac{L_0 \cdot x_0 - L_f \cdot x_f}{L_0 - L_f} \quad (6.8)$$

Deoarece instalația de distilare simplă discontinuă este construită dintr-o singură unitate de contact lichid-vapori (blazul), în ceea ce privește dimensionarea tehnologică a acesteia, o importanță deosebită o are bilanțul termic. Din ecuația de bilanț se determină consumul de agent termic de încălzire și suprafața de schimb termic necesară. Consumul de căldură în fierbător rezultă dintr-o ecuație de forma:

$$Q_{blaz} = (L_0 - L_f) i_v - L_0 i_{L_0} + L_f i_{L_f} \quad (6.9)$$

în care:

L_0 este cantitatea de amestec supus separării, moli;

L_f - cantitatea de reziduu rămas în blaz după timpul de distilare, τ , moli;

i_v – entalpia molară medie a vaporilor rezultați, J/mol;

i_{L_0}, i_{L_f} - entalpiile molare ale amestecului inițial și reziduu-lui, J/mol;

Q_{blaz} – căldura cedată de agentul de încălzire pe toată durata operării, J.

Entalpiile molare ale lichidului și vaporilor se pot determina prin calcul în funcție de entalpiile componentelor puri și căldurile de

amestecare, atunci când se cunosc compozițiile x_0 , x_f și compoziția medie a distilatului, x_D .

Neglijând pierderile în mediul ambiant, căldura îndepărtată în condensator se poate calcula cu relația:

$$Q_C = D(l_v - i_D) \quad (6.10)$$

în care D este cantitatea de distilat rezultată (moli) iar i_D (J/mol) este entalpia molară medie a distilatului.

6.1.2. Distilarea simplă continuă

Operația constă în alimentarea continuă a blazului de distilare cu amestecul ce trebuie separat și evacuarea continuă din instalație a vaporilor formați. Se consideră că în momentul inițial în blaz se găsesc L_0 moli amestec de compoziție x_0 . Amestecul care trebuie separat are aceeași compoziție (x_0) și se alimentează cu debitul L_a (moli/s), iar din instalație se evacuează debitul de vapori D . Compozițiile celor două faze variază în timpul operării ca și la operarea discontinuă, fiind în echilibru numai un interval de timp foarte scurt $d\tau$, când vaporii se găsesc în contact cu lichidul din care provin. La momentul τ de la începerea distilării, când în blaz se găsesc L moli amestec de concentrație x în component ușor volatil, bilanțul total de materiale are forma:

$$L = L_0 + (L_a - D) \cdot \tau = L_0 + (1 - e)L_a \cdot \tau \quad (6.11)$$

în care: $D/L_a = e$ și poartă denumirea de grad molar de distilare. Prin diferențierea relației (6.11) se obține:

$$dL = (1 - e)L_a \cdot d\tau \quad (6.12)$$

sau rearanjând ec. (6.12)

$$L_a \cdot d\tau = \frac{dL}{1-e} \quad (6.13)$$

Bilanțul parțial de materiale pentru componentul volatil are forma:

$$L \cdot x = L_0 \cdot x_0 + (L_a \cdot x_0 - D \cdot x_D) \cdot \tau \quad (6.14)$$

în care x_D este concentrația medie a distilatului. Într-un interval de timp $d\tau$ ecuația de bilanț parțial are forma:

$$d(L \cdot x) = (L_a \cdot x_0 - D \cdot x_D) \cdot d\tau \quad (6.15)$$

care devine:

$$L \cdot dx + x \cdot dL = (L_a \cdot x_0 - D \cdot x_D) \cdot d\tau = (x_0 - e \cdot x_D) L_a d\tau \quad (6.16)$$

Dacă se în ecuația (6.16) se înlocuiește produsul $L_a d\tau$ conform ecuației (6.13), se separă variabilele și se rearanjează termenii rezultă:

$$L \cdot dx + x \cdot dL = (x_0 - e \cdot x_D) \frac{dL}{1-e} = x_0 \frac{dL}{1-e} - e \cdot x_D \frac{dL}{1-e} \quad (6.17)$$

$$L \cdot dx = \left(\frac{x_0}{1-e} - \frac{e \cdot x_D}{1-e} - x \right) dL \quad \text{sau:} \quad (6.18)$$

$$L \cdot dx = \frac{x_0 - e \cdot x_D - x + e \cdot x}{1-e} dL$$

$$\frac{dL}{L} = \frac{1-e}{x_0 - x + e(x - x_D)} dx \quad (6.19)$$

Se înmulțesc ambii termeni ai ec. 6.19 cu $e/(1-e)$ și rezultă:

$$\frac{e}{1-e} \frac{dL}{L} = \frac{e}{x_0 - x + e(x - x_D)} dx \quad (6.20)$$

Se integrează între momentele inițial și final:

$$\frac{e}{1-e} \int_{L_f}^{L_0} \frac{dL}{L} = \int_{x_f}^{x_0} \frac{dx}{x - x_D + \frac{x_0 - x}{e}} \quad (6.21)$$

Se obține ecuația distilării simple discontinue:

$$\frac{e}{1-e} \ln \frac{L_0}{L_f} = \int_{x_f}^{x_0} \frac{dx}{x - x_D + \frac{x_0 - x}{e}} \quad (6.22)$$

Rezolvarea integralei se poate face grafic sau analitic.

Gradul molar de distilare, e , poate avea două valori limită:

- atunci când $L_a = 0$ sau $1/e = 0$ se obține ecuația valabilă la distilarea simplă discontinuă.

$$\frac{1}{\frac{1}{e} - 1} \ln \frac{L_0}{L_f} = \int_{x_f}^{x_0} \frac{dx}{x - x_D}; \quad \text{sau:} \quad (6.23)$$

$$\ln \frac{L_0}{L_f} = \int_{x_f}^{x_0} \frac{dx}{x_D - x}$$

(Compoziția distilatului x_D se consideră egală cu compoziția vaporilor y)

- dacă debitul de alimentare L_a este egal cu debitul de vapori care sunt evacuați din blaz, adică cu debitul de distilat, $L_a = D$, sau $e=1$, ecuația de bilanț total devine: $L = L_0 = \text{constant}$.

Deci, cantitatea de lichid din blaz rămâne constantă, dar compoziția acestuia se modifică în timp. Din ecuația de bilanț parțial (6.14) se obține:

$$L_0 \cdot dx = (x_0 - x_D)L_a d\tau = (x_0 - x_D)Dd\tau \quad (6.24)$$

Prin separarea variabilelor și integrare aceasta devine:

$$\int_0^\tau d\tau = \frac{L_0}{D} \int_{x_0}^{x_f} \frac{dx}{x_0 - x_D}; \quad \text{sau,} \quad (6.25)$$
$$\frac{D \cdot \tau}{L_0} = \int_{x_f}^{x_0} \frac{dx}{x_D - x_0}$$

Prin rezolvarea grafică a integralei se poate obține durata operării dacă se cunosc concentrațiile lichidului din blaz (inițială și finală). Deoarece distilarea simplă constă într-o singură treaptă de contact, gradul de separare a componentelor este redus, cu excepția situațiilor în care volatilitatea relativă a amestecului este foarte mare. Distilarea simplă se utilizează fie ca fază prealabilă unei separări avansate prin alt procedeu, fie atunci când nu se impune o purificare avansată.

6.2. Rectificarea discontinuă

Rectificarea discontinuă a amestecurilor lichide binare se utilizează atunci când amestecul de separat are compoziție

variabilă sau când cantitatea de amestec este în cantitate mică și nu este posibilă operarea continuă.

O instalație de rectificare discontinuă este compusă din blazul de fierbere, în care se introduce întreaga cantitate de amestec de separat, coloana propriu-zisă, care funcționează numai ca zonă de concentrare, condensatorul, răcitorul de distilat, pompa de reflux, rezervoare de colectare. După introducerea amestecului în fierbător, instalația se aduce în regim staționar la reflux total, după care se începe colectarea distilatului, operarea continuând în regim nestaționar.

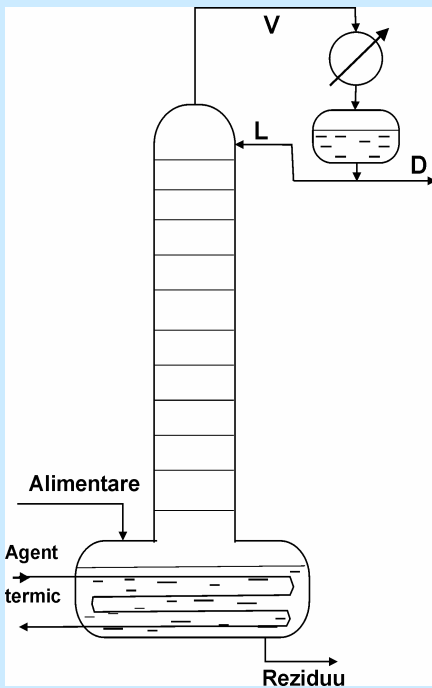


Figura 15. Instalație de rectificare discontinuă

În cursul operației de rectificare discontinuă concentrația componentului volatil în lichidul din blaz scade continuu pe măsură ce operația

avansează, de la x_F la începutul operării până la x_w , la sfârșitul operării. Pot fi evidențiate două variante posibile de operare:

- la reflux constant și compoziție variabilă a distilatului (descrescătoare);
- la reflux variabil (crescător) și compoziție constantă a distilatului.

Calculul operației se face în mod asemănător cu cel utilizat la rectificarea continuă, intervenind în plus, ca variabilă, timpul. Acest fapt face dificilă utilizarea metodelor riguroase de dimensionare, mai frecvent aplicându-se metoda grafică simplificată McCabe – Thiele. Reținerea de lichid în coloană este considerată neglijabilă în raport cu cantitatea de lichid existentă în blaz.

6.2.1. Rectificarea discontinuă la concentrație constantă a distilatului

La începutul operației de separare, concentrația alimentării este x_F , iar cifra minimă de reflux R_{\min} va fi dată de aceeași relație ca și la rectificarea continuă. Pe măsură ce separarea avansează, concentrația componentului volatil din amestecul din blaz scade continuu, ajungând la valoarea impusă x_w . În acest moment cifra de reflux R_{\min} va fi dată de aceeași relație, cu deosebirea că în locul concentrațiilor de echilibru x_F și y_F se introduc concentrațiile de echilibru x_w și y_w . Rezultă:

$$R_{\min f} = \frac{x_D - y_w}{y_w - x_w} \quad (6.26)$$

De aceea, la momentul final al separării, cifra minimă de reflux are valoarea maximă și cu aceasta se va calcula refluxul real ($R_f = C \cdot R_{\min f}$) și numărul de talere teoretice necesar pentru separarea impusă. Pe baza ipotezelor simplificatoare și neglijând zestrea de

lichid a coloanei, dreapta de operare pentru zona de concentrare va avea următoarea formă:

$$y = \frac{R_f}{R_f + 1} x + \frac{x_D}{R_f + 1} \quad (6.27)$$

Pentru trasarea acestei drepte pe diagrama de echilibru și determinarea numărului de talere teoretice se procedează în același mod ca la operarea continuă. Conform figurii 16 rezultă 6 talere teoretice. Dacă se urmărește stabilirea cifrei reale de reflux la momentul inițial al separării, atunci din punctul de coordonate x_D , x_D se duce o dreaptă de operare astfel încât între x_D și x_F să se obțină tot 6 talere teoretice. Din ordonata la origine y_i , a acestei drepte rezultă cifra reală de reflux R_i , mai mică decât R_f . Se

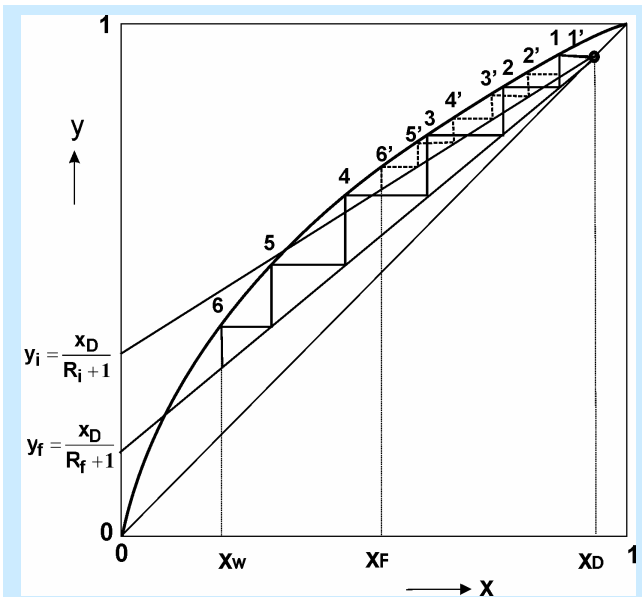


Figura 16. Trasarea numărului de talere teoretice la rectificarea discontinuă cu x_D constant

constată că pentru menținerea constantă a compoziției distilatului (x_D) cifra de reflux trebuie să crească continuu, pe măsură ce separarea avansează.

Dacă fluxul de vapori format în blaz este constant, creșterea cifrei de reflux va avea ca urmare micșorarea debitului de distilat, deoarece diametrul coloanei nu permite un flux de vapori mai mare. Atunci când concentrația componentului ușor volatil din blaz (x_w) tinde către zero, debitul de vapori V tinde să devină egal cu debitul de reflux introdus la vârful coloanei (L), iar linia de operare se suprapune cu prima diagonală a graficului.

Dacă F este numărul de moli al alimentării, iar D , W , V și L numărul total de moli de distilat, reziduu, vapori rezultați din blaz și reflux introdus la vârful coloanei pe întreaga perioadă de separare, ecuațiile de bilanț de materiale sunt:

$$D = F - W \quad (6.28)$$

$$Dx_D = Fx_F - Wx_w \quad (6.29)$$

$$V = D + L \quad (6.30)$$

Într-un interval de timp dt al operației de separare propriu-zisă (exceptând timpul de încărcare, încălzire, descărcare) se produce o cantitate infinit mică de vapori dV . Ecuația (6.30) devine:

$$dV = dD + dL = dD + \frac{dL}{dV} dV, \text{ sau: } dV = \frac{dD}{1 - dL/dV} \quad (6.31)$$

Din relațiile (6.28) și (6.29) rezultă:

$$D = F \frac{x_F - x_w}{x_D - x_w} \quad (6.32)$$

care pentru un moment oarecare t al operării devine:

$$D = F \frac{x_F - x}{x_D - x} \quad (6.33)$$

x reprezintă variabila de operare (adică o concentrație a lichidului din blaz cuprinsă între x_F , la începutul operării și x_w la sfârșitul operării). Diferențiind ecuația în raport cu x se obține:

$$dD = F \frac{x_F - x_D}{(x_D - x)^2} dx \quad (6.34)$$

Se introduce (6.34) în (6.31) și rezultă:

$$dV = F \frac{x_F - x_D}{(x_D - x)^2 (1 - dL/dV)} dx \quad (6.35)$$

Prin integrare între limitele 0 și V , respectiv x_F și x_w , rezultă:

$$\int_0^V dV = F(x_F - x_D) \int_{x_F}^{x_w} \frac{dx}{(x_D - x)^2 (1 - dL/dV)} \quad (6.36)$$

sau:

$$V = F(x_F - x_D) \int_{x_F}^{x_w} \frac{dx}{(x_D - x)^2 (1 - dL/dV)} \quad (6.37)$$

Rezolvarea integralei se poate face grafic sau numeric. Raportul dL/dV reprezintă panta dreptei de operare și este în funcție de concentrația curentă x . Acest raport se poate stabili ducând linii de operare arbitrare și citind valorile concentrației x a lichidului din blaz (între x_F și x_w) corespunzătoare numărului de talere stabilit anterior pentru momentul final al operării, când $R=R_f = C \cdot R_{\min}$. Pe baza cantității de vapori calculate se poate determina diametrul coloanei de rectificare sau, dacă diametrul este impus, se poate determina durata de operare. În calcule intervine viteza vaporilor prin coana de rectificare. Viteza vaporilor depinde de presiunea de operare și de unele proprietăți fizice ale amestecului de separat.

6.2.2. Rectificarea discontinuă la cifră de reflux constantă și compoziție variabilă a distilatului

În acest caz, pe măsură ce operarea avansează, concentrația distilatului scade. Compoziția medie a acestuia se poate calcula din bilanțul de materiale efectuat la sfârșitul operației de rectificare:

$$Fx_F = Dx_{D,m} + Wx_w; \quad x_{D,m} = \frac{Fx_F - Wx_w}{D} \quad (6.38)$$

Folosirea acestei relații necesită cunoașterea relațiilor dintre x_w ,

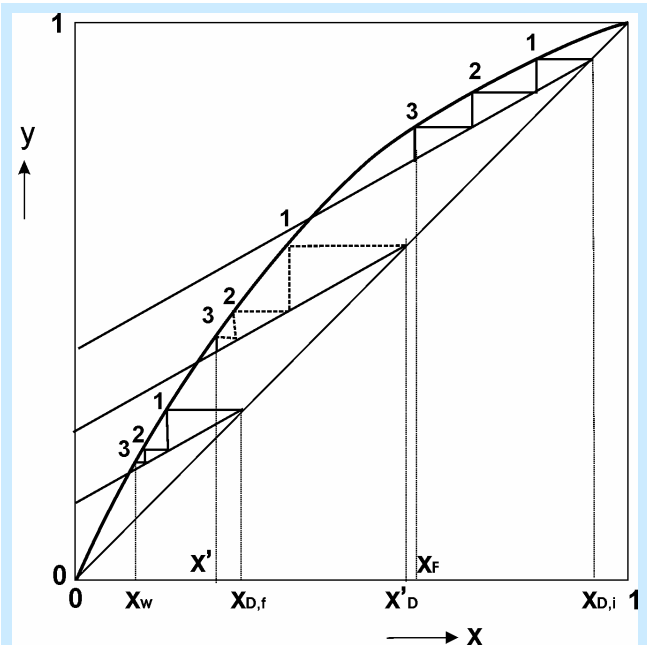


Figura 17. Trasarea numărului de talere teoretice la rectificarea discontinuă cu reflux constant

W , D și x_D , pentru valori date ale cifrei de reflux și numărului de talere (R și n), în orice moment al operării. Se consideră diagrama de echilibru (y , x) și se fixează cifra reală de reflux, respectiv panta dreptei de operare, figura 17. Se trasează numărul de talere teoretice între x_D și x_F în momentul începerii operației de rectificare. Au rezultat 3 talere teoretice. Pe măsură ce separarea avansează, compoziția distilatului scade ca și compoziția lichidului din blaz. La momentul final, $x_D = x_{D,f}$, iar $x = x_w$. Dacă se duc arbitrar mai multe drepte de operare și se trasează același număr de talere, se poate stabili relația dintre concentrația distilatului și a lichidului din blaz în orice moment al separării.

Dacă se notează cu L cantitatea de lichid din blaz la un moment dat și cu x concentrația componentului volatil și într-un interval de timp dt s-a distilat o cantitate dL de concentrație, x_D , iar în blaz a mai rămas cantitatea $L-dL$, de concentrație $x-dx$. Întocmind bilanțul de materiale pentru componentul ușor volatil rezultă:

$$Lx = x_D dL + (L - dL)(x - dx) \quad (6.39)$$

sau:

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx}{x_D - x} \quad (6.40)$$

în care: x_D și x reprezintă concentrațiile curente (x_D , x'_D , ... $x_{D,f}$, respectiv x_F , x' , ..., x_w) corelate cu numărul constant de echilibre din coloană, conform figurii 17.

Integrând ecuația (6.40) între limitele inițiale și finale se obține:

$$\int_W^F \frac{dL}{L} = \int_{x_w}^{x_F} \frac{dx}{x_D - x}; \quad \ln \frac{F}{W} = \int_{x_w}^{x_F} \frac{dx}{x_D - x} \quad (6.41)$$

Integrala în ecuația (6.41) se poate rezolva prin metoda grafică sau prin metoda Simpson. În ambele cazuri trebuie să se

cunoaște variația funcției $1/(x_D - x)$ cu concentrația x . Se calculează apoi W , iar din bilanțul total rezultă cantitatea de distilat ($D=F-W$). Din ecuația (6.38) se calculează apoi concentrația medie a distilatului ($x_{D,m}$). Cantitatea totală de vapori rezultați în blaz în timpul rectificării se calculează cu relația $V=D(R+1)$. Dacă se cunoaște durata operării (t - ore) atunci se poate calcula un debit de vapori ca: V/t . În funcție de acest debit se calculează diametrul coloanei și se dimensionează fiebătorul și condensatorul.

6.3. Antrenarea cu vapori

Este o tehnică de separare care se utilizează atunci când amestecul de separat are punctul de fierbere foarte ridicat sau când prin distilare obișnuită la temperatura de fierbere a amestecului, componenții din amestec se pot degrada sau pot reacționa. Separarea se bazează pe reducerea temperaturii de fierbere a amestecului prin creșterea presiunii cu ajutorul unui antrenant – abur supraîncălzit sau gaze (dioxid de carbon, azot etc.). De regulă se utilizează vapori de apă, nemiscibili cu amestecul de separat, care de cele mai multe ori este un lichid

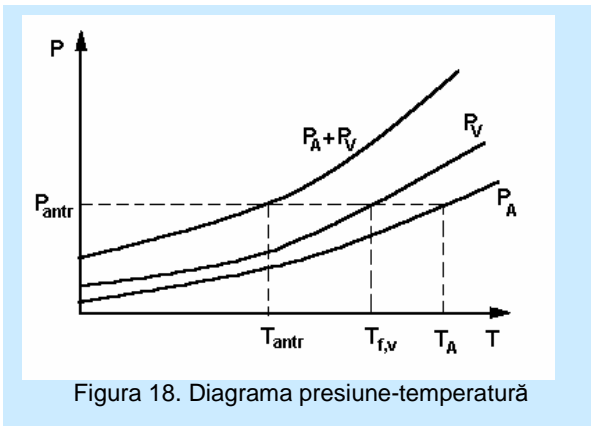


Figura 18. Diagrama presiune-temperatură

organic. În figura 18 este reprezentată grafic presiunea în funcție de temperatură.

Se consideră un amestec binar format din componentii A și B. Componentul A urmează a fi separat prin antrenare, iar B reprezintă inertul. Ca agent de antrenare se utilizează vapori de apă ce au presiunea P_V . Componentul A are presiunea P_A . Suma presiunilor este $P_A + P_V$. La presiunea de antrenare (P_{antr}) amestecul A+V se va separa la temperatura T_{antr} , care este mai scăzută decât temperatura de fierbere a componentului A în stare pură, la aceeași presiune. Conform legii lui Dalton:

$$p = p_A + p_V \quad (6.42)$$

în care p este presiunea totală, iar p_A și p_V sunt presiunile parțiale ale componentului A și vaporilor. Dar pentru faza vapori $p_V = P_V$. Componentul A se află în lichid și conform legii lui Raoult:

$$p_A = P_A x_A.$$

Se obține:

$$p = P_A x_A + P_V \quad (6.43)$$

Din punct de vedere practic presiunea de vapori a componentului care este antrenat este mai mică decât presiunea teoretică datorită unei rezistențe a procesului. Această rezistență a procesului este pusă în evidență prin intermediul noțiunii de

eficacitate a vaporizării, $E = \frac{P_A^{real}}{P_A^{teoretic}}$ care are valori cuprinse între

0.6 și 0.95.

Ecuția (6.43) devine:

$$p = E \cdot P_A x_A + P_V \quad (6.44)$$

În operația de antrenare prezintă importanță consumul de agent de antrenare și durata procesului, dacă antrenarea este discontinuă.

Antrenarea discontinuă

Raportul dintre debitele momentane de vapori și component care trebuie antrenat este egal cu raportul presiunilor parțiale ale celor doi componenți.

$$\frac{dM_V/dt}{-dM_A/dt} = \frac{M_V}{M_A} = \frac{p_V}{p_A} \quad (6.45)$$

sau:

$$-\frac{dM_V}{dM_A} = \frac{p - p_A}{p_A}, \text{ sau: } -\frac{dM_V}{dM_A} = \frac{p - E \cdot P_A \cdot x_A}{E \cdot P_A \cdot x_A} \quad (6.46)$$

Ținând cont de faptul că fracția molară a componentului A în amestecul lichid este:

$$x_A = \frac{M_A}{M_A + M_B} \left(\frac{\text{moliA}}{\text{moliA} + \text{moliB}} \right) \text{ se poate scrie:}$$

$$-\frac{dM_V}{dM_A} = \frac{p(M_A + M_B)}{E \cdot P_A \cdot M_A} - 1, \text{ sau:} \quad (6.47)$$

$$-\frac{dM_V}{dM_A} = \frac{p}{E \cdot P_A} + \frac{p \cdot M_B}{E \cdot P_A \cdot M_A} - 1$$

Ecuția (6.47) poate fi scrisă ca:

$$-dM_V = \frac{p}{E \cdot P_A} dM_A + \frac{p \cdot M_B}{E \cdot P_A \cdot M_A} dM_A - dM_A \quad (6.48)$$

Se integrează ecuația (6.48) între momentele inițial și final, considerând că masa de component A variază de la M_{A1} la M_{A2} .

$$\int_0^{M_V} dM_V = - \left(\frac{p}{E \cdot P_A} - 1 \right) \int_{M_{A1}}^{M_{A2}} dM_A - \frac{p \cdot M_B}{E \cdot P_A} \int_{M_{A1}}^{M_{A2}} \frac{dM_A}{M_A} \quad (6.49)$$

$$M_V = \left(\frac{p}{E \cdot P_A} - 1 \right) (M_{A_1} - M_{A_2}) + \frac{p \cdot M_B}{E \cdot P_A} \ln \frac{M_{A_1}}{M_{A_2}} \quad (6.50)$$

Cu ajutorul relației (6.50) se poate calcula cantitatea de antrenant M_V (moli). Dacă de impune un anumit debit de antrenant (moli/s), se poate calcula durata antrenării:

$$t = \frac{M_V}{M_{V,s}}, \text{ [s]} \quad (6.51)$$

Antrenarea continuă

Utilajul de antrenare (figura 19) este alimentat continuu cu amestecul care trebuie separat și agent de antrenare și se elimină continuu rezidul.

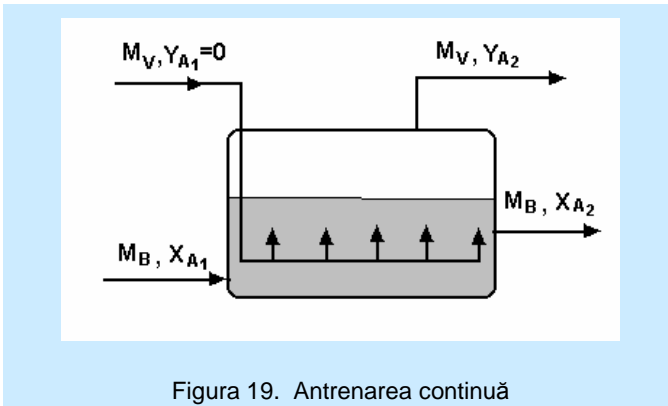


Figura 19. Antrenarea continuă

Pentru simplificarea calculelor se vor exprima concentrațiile sub formă de rapoarte molare: în lichid X (moliA/ moliB) și în vapori Y (moliA/moli antrenant). M_B -este debitul de inert din faza lichidă (moli/s), iar M_V este debitul de antrenant (moli/s). Debitul de antrenant se poate determina din ecuația de bilanț:

$$M_B(X_{A_1} - X_{A_2}) = M_V(Y_{A_2} - Y_{A_1}) \quad (6.52)$$

6.4. Distilarea moleculară

Distilarea este unul din procedeele care se aplică pentru separarea amestecurilor lichide în componenți. Distilarea presupune vaporizarea unui lichid urmată de condensarea vaporilor și colectarea separată a condensatului (distilat) și a rezidului. Dintre multitudinea de procedee de distilare un loc important îl are distilarea în vid. Acesta presupune vaporizarea sub punctul normal de fierbere. Practic presiunea variază între 0,1 și 100 mm Hg, iar metoda se folosește la separarea amestecurilor formate din componenți greu volatili care sub acțiunea temperaturi ridicate se pot degrada. Fenomenul complex al distilării implică procese termice, difuzionale și de echilibru lichid-vapori.

Distilarea moleculară este o distilare în vid înaintat, la o presiune remanentă de ordinul 10^{-3} - 10^{-6} mm Hg. Pentru creșterea eficacității operației este indicat ca evaporarea lichidului și condensarea vaporilor să aibă loc într-o incintă unică cu pereți paraleli, la o diferență de temperatură de cel puțin 50 °C. În aceste condiții moleculele desprinse de pe evaporator ajung, practic fără ciocniri, pe suprafața condensatorului, deoarece distanța dintre cele două suprafețe este mai mică decât drumul liber mijlociu al moleculelor la presiunea și temperatura de lucru. La distilarea moleculară vidul înaintat permite separarea la temperaturi joase deoarece determină creșterea volatilității componentelor amestecului de separat. Dacă într-o instalație de distilare obișnuită, distilarea începe la atingerea unei temperaturi de fierbere bine definite, stabilindu-se un echilibru dinamic între vapori și lichid, la distilarea moleculară, datorită vidului înaintat, nu se mai observă o fierbere a lichidului și, ca atare, nu există un punct de fierbere exact. Moleculele evaporate trec direct de pe suprafața de evaporare pe cea de condensare. Datorită vidului înaintat la care se face separarea, distilarea moleculară are

avantajul că permite separarea sau purificarea substanțelor cu mase moleculare mari, care au puncte de fierbere mari sau sunt termosensibile. Operația a fost utilizată pentru prima dată de Broensted și Hevesy, în 1921, la separarea izotopilor mercurului.

Deoarece distanța dintre suprafața de evaporare și cea de condensare trebuie să fie comparabilă cu drumul liber mijlociu al moleculelor, o importanță deosebită prezintă cunoașterea conceptului de drum liber mijlociu. Spațiul parcurs de către o moleculă între două ciocniri succesive se numește drum liber (λ). Lungimea drumului liber variază după fiecare ciocnire, iar traectoria unei molecule apare neregulată, ca urmare a schimbărilor frecvente ale direcției de mișcare. Din această cauză caracterizarea moleculelor se face prin conceptul de drum liber mijlociu ($\bar{\lambda}$) care reprezintă media parcursului liber al moleculelor, între două ciocniri consecutive.

Calculul drumului liber mijlociu se face practic raportând drumul parcurs de o moleculă în unitatea de timp (v) la numărul de

ciocniri în unitatea de timp (z).

$$\bar{\lambda} = \bar{v}/z \text{ [cm]}$$

Calculul numărului mediu de ciocniri ale moleculei în unitatea de timp se face considerând o moleculă (de formă sferică, cu diametrul d) dintr-un gaz

care se deplasează cu viteza medie \bar{v} printre celelalte molecule considerate imobilizate.

În figura 20 se observă că ciocnirea se va produce dacă distanța dintre centrul moleculei hașurate și al celorlalte molecule pe lângă care aceasta trece este mai mică decât diametrul moleculei $d = \sigma$. Deci, în unitatea de timp, molecula va ciocni toate cele z molecule ale căror centru se află într-un cilindru cu diametrul 2σ și lungimea l numeric egală cu viteza v a moleculei.

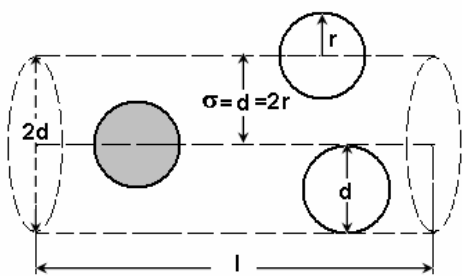


Figura 20

Notând cu n numărul de molecule din unitatea de volum obținem numărul z de molecule care vor fi ciocnite în interiorul cilindrului (frecvența ciocnirilor), conform relației:

$$z = \pi \cdot \sigma^2 \cdot v \cdot n$$

Dacă se înlocuiește v cu \bar{v} rezultă:

$$\bar{z} = \pi \cdot \sigma^2 \cdot \bar{v} \cdot n = 4\pi r^2 \cdot \bar{v} \cdot n$$

Dacă toate moleculele gazului se află în mișcare, va trebui să deosebim viteza medie reală a moleculelor \bar{v} de viteza medie relativă \bar{v}_r . Pentru două specii diferite A și B, viteza medie relativă este:

$$(\bar{v}_r)^2 = (\bar{v}_A)^2 + (\bar{v}_B)^2$$

Considerând $A \equiv B$ rezultă:

$$\bar{v}_r = \bar{v}\sqrt{2} \text{ și } \bar{z} = 4\sqrt{2}\pi r^2 \cdot \bar{v} \cdot n$$

Se obține pentru drumul liber mijlociu relația:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{z}} = \frac{\bar{v}}{4\sqrt{2} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \bar{v} \cdot n} = \frac{1}{4\sqrt{2} \cdot \pi \cdot r^2 \cdot n}$$

Dacă se înlocuiește $2r = \sigma$ (diametrul eficace al moleculei) se obține relația lui Maxwell pentru calculul drumului liber mijlociu.

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot n}$$

în care n este numărul moleculelor dintr-un centimetru cub de gaz și σ este diametrul eficace al moleculei. Relația se aplică la gaze sau vapori în condițiile în care nu are loc condensarea.

Dacă se consideră molecule cu structură compactă în fază lichidă (condensată) care au formă aproximativ sferică, diametrul lor se calculează cu relația:

$$\sigma = 1.33 \cdot 10^{-10} \left(\frac{m}{\rho} \right)^{1/3}, m$$

Relația este valabilă pentru gaze neasociate.

Dacă se ia în considerare relația: $p = nkT$, unde k este constanta Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K și T – temperatura absolută (K), se poate scrie:

$$\bar{\lambda} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} T}{\sqrt{2} \cdot p \cdot \pi \cdot \sigma^2} = 3.1 \cdot 10^{-24} \frac{T}{p \cdot \sigma^2}, m,$$

în care p se exprimă în N/m^2 .

Se observă că prin scăderea presiunii drumul liber mijlociu crește, ajungând ca la presiuni remanente de ordinul 10^{-3} mm Hg să fie de câțiva centimetri. Drumul liber mijlociu (la gaze) poate fi calculat și din coeficienți de vâscozitate sau din cei de difuziune.

$$\eta = \frac{1}{3} n \cdot m \cdot \bar{v} \cdot \bar{\lambda} \quad D = \frac{1}{3} \bar{v} \cdot \bar{\lambda}$$

Pentru un anumit gaz, la temperatură constantă, se poate scrie:

$$\bar{\lambda} \cdot p = \text{constant.}$$

Pentru trigliceride cu masa molară 800 g/mol, valorile drumului liber mijlociu sunt date în tabelul următor.

P, m torr	λ , mm
8	7
3	25
1	50

Viteza de distilare

Ca procedeu de separare a amestecurilor omogene, distilarea moleculară presupune vaporizarea lichidului urmată de condensarea vaporilor. Vaporizarea poate avea loc:

- prin fierbere – adică la o temperatură la care presiunea vaporilor egalează presiunea din spațiul de fierbere,
- prin evaporare atunci când lichidul trece în stare de vapori la o temperatură la care presiunea de vapori a lichidului este inferioară presiunii din spațiul de fierbere.

Distilarea moleculară se desfășoară în vid înaintat și în absența aerului. Teoria distilării moleculare are la bază studiul temperaturii suprafeței lichidului. În condiții de evaporare rapidă în vid avansat, lichidul se răcește brusc și păstrarea unei temperaturi constante la suprafața lichidului este dificil de realizat. De aceea, distilarea moleculară se efectuează cel mai bine în peliculă subțire de lichid.

Viteza teoretică de vaporizare

Condițiile de vaporizare teoretică țin seama de faptul că vaporizarea trebuie să aibă loc fără dezvoltarea de bule și gaz. Când suprafața lichidului este liniștită, moleculele de vapori trec printr-un spațiu lipsit de gaze permanente, iar viteza lor de formare este constantă, adică numărul de molecule care se vaporizează este egal cu numărul de molecule care condensează. În aceste condiții, moleculele din faza gazoasă se comportă după legile cinetice ale gazelor. Viteza teoretică de vaporizare are forma:

$$M_0 = m \cdot v = m \cdot n \cdot \frac{\bar{v}}{4}, \quad [\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$$

unde m este masa unei molecule, n - numărul de molecule dintr-un centimetru cub și \bar{v} este viteza medie a unei molecule. Dacă N_A este numărul lui Avogadro, V^0 este volumul molar al gazului,

M^0 este masa molară a gazului ($M^0=N_A \cdot m$) și ρ este densitatea gazului ($\rho=M^0/V^0$), ecuația de mai sus devine:

$$M_0 = m \cdot v = m \cdot n \cdot \bar{v} = \frac{1}{4} \frac{M^0}{N_A} \frac{N_A}{V^0} \bar{v} = \frac{1}{4} \rho \cdot \bar{v} = \frac{1}{4} \rho \left(\frac{8RT}{\pi M^0} \right)^{1/2}$$

Dar: $pV=RT$ și $\rho = \frac{pM^0}{RT}$

Dacă $p=p^0$ și $\rho_1= M/RT$, rezultă:

$$M_0 = \frac{1}{4} \frac{pM^0}{RT} \left(\frac{8RT}{\pi M^0} \right)^{1/2} = p \left(\frac{M^0}{2\pi RT} \right)^{1/2} = p \left(\frac{\rho_1}{2\pi} \right)^{1/2}, \quad [g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}]$$

Relația arată că viteza de distilare moleculară este direct proporțională cu rădăcina pătrată a masei moleculare a substanței de separat.

Dacă se exprimă masa în grame, suprafața în cm^2 , timpul în secunde, presiunea în mm Hg și temperatura în Kelvin, rezultă relația Langmuir:

$$M_0 = 5.83 \cdot 10^{-2} p \left(\frac{M^0}{T} \right)^{1/2} [g/cm^2s].$$

Pe baza studiilor efectuate la evaporarea mercurului la presiune foarte scăzută (10^{-4} mm Hg) Knudsen a obținut o relație asemănătoare:

$$M_0 = 40.76 \cdot 10^{-6} p \left(\frac{M^0}{T} \right)^{1/2},$$

în care p este presiunea exprimată în $dyne/cm^2$.

Viteza reală de distilare este de regulă mai mică decât viteza teoretică. Diferența se datorează ciocnirilor reciproce ale vaporilor, ciocnirilor vaporilor cu gazele remanente, prezenței gazelor necondensabile etc. Abaterea de la viteza teoretică este pusă în evidență de un coeficient de eficacitate subunitar (f).

$$M_0 = 5.83 \cdot 10^{-2} \cdot f \cdot p \left(\frac{M^0}{T} \right)^{1/2} \quad [\text{g/cm}^2\text{s}].$$

Câteva valori numerice ale vitezei de distilare moleculară, la 120 °C, sunt prezentate în tabelul următor:

Component	Masa molară, M^0	Presiune, p, torr	Viteza de distilare, M_0 , $\text{Kg/m}^2 \text{ h}$
Acid stearic	284	35	1.87
Colesterol	387	0.5	2.02
Tristearină	891	0.0001	2.74

Distilarea moleculară se aplică la separarea compușilor termolabili cu masă molară mare (200-1200 g/mol), ca de exemplu: uleiuri, acizi grași, mono- și di-gliceride, vitamine, hormoni, la dezodorizarea substanțelor cu masă moleculară mare, separarea izotopilor, purificarea metalelor etc.

Distilarea moleculară discontinuă

Este utilizată frecvent la separarea unor cantități mici de amestecuri formate din componenți foarte valoroși. Temperatura are o influență importantă asupra eficienței separării. La temperaturi mari crește presiunea vaporilor și scade drumul liber mijlociu al moleculelor. Drept consecință crește probabilitatea întoarcerii unui număr mare de molecule pe suprafața de evaporare. De aceea, este indicat ca separarea să se facă la o temperatură cât mai joasă.

Determinarea relațiilor de calcul la distilarea moleculară discontinuă pentru un sistem binar se face în condițiile respectării

valabilității legii lui Raoult. În ecuația Langmuir se înlocuiește presiunea p cu presiunea parțială a componentului ($x \cdot P$). Se presupune că fiecare component din amestec se evaporă cu o viteză direct proporțională cu presiunea sa parțială. Dacă F este masa componentului în amestecul inițial și W este masa aceluiași component care rămâne în blazul de distilare după timpul t , se pot scrie vitezele de distilare ale componentelor:

$$\frac{dw_1}{dt} = -\frac{dM_1}{dt} = 5.83 \cdot 10^{-2} \frac{M_1/M_1^0}{M_1/M_1^0 + M_2/M_2^0} P_1 \left(\frac{M_1^0}{T} \right)^{1/2}$$

$$\frac{dw_2}{dt} = -\frac{dM_2}{dt} = 5.83 \cdot 10^{-2} \frac{M_2/M_2^0}{M_1/M_1^0 + M_2/M_2^0} P_1 \left(\frac{M_2^0}{T} \right)^{1/2}$$

Prin împărțirea celor două relații rezultă:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{P_1}{P_2} \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{M_2^0}{M_1^0} \right)^{1/2} \text{ sau:}$$

$$\frac{d(\ln M_1)}{d(\ln M_2)} = \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{M_2^0}{M_1^0} \right)^{1/2} = \alpha_p$$

În timpul distilării la temperatură constantă raportul P_1/P_2 rămâne constant și în asemenea condiții se poate integra ecuația de mai sus între limitele F și W pentru ambii componenți ai amestecului. Rezultă:

$$\ln \frac{F_1}{W_1} = \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{M_2^0}{M_1^0} \right)^{1/2} \ln \frac{F_2}{W_2} \text{ sau: } \frac{F_1}{W_1} = \left(\frac{F_2}{W_2} \right)^{\alpha_p}$$

Spre deosebire de separările prin distilare normală unde volatilitatea relativă a componentilor din amestec este definită ca raportul presiunilor de vapori ale componentilor ($\alpha = P_1/P_2$), la distilarea moleculară în expresia volatilității relative intervin și masele molare ale componentilor.

Deoarece în practică amestecurile care se separă prezintă abateri de la idealitate, relațiile deduse mai sus trebuie completate cu coeficienții de activitate ai componentilor din amestec. În astfel de cazuri:

$$\alpha_r = \frac{\gamma_1 P_1}{\gamma_2 P_2} \left(\frac{M_2^0}{M_1^0} \right)^{1/2}$$

Aparatura de distilare moleculară

Watt (1963) a clasificat distilatoarele moleculare în funcție de sistemul de evaporare în: distilatoare cu blaz (cu funcționare discontinuă), distilatoare rotative, distilatoare cu peliculă descendentă, distilatoare centrifugale etc.

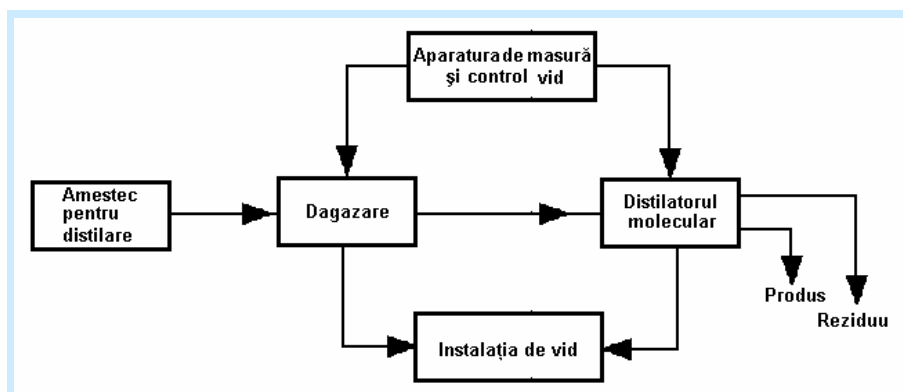
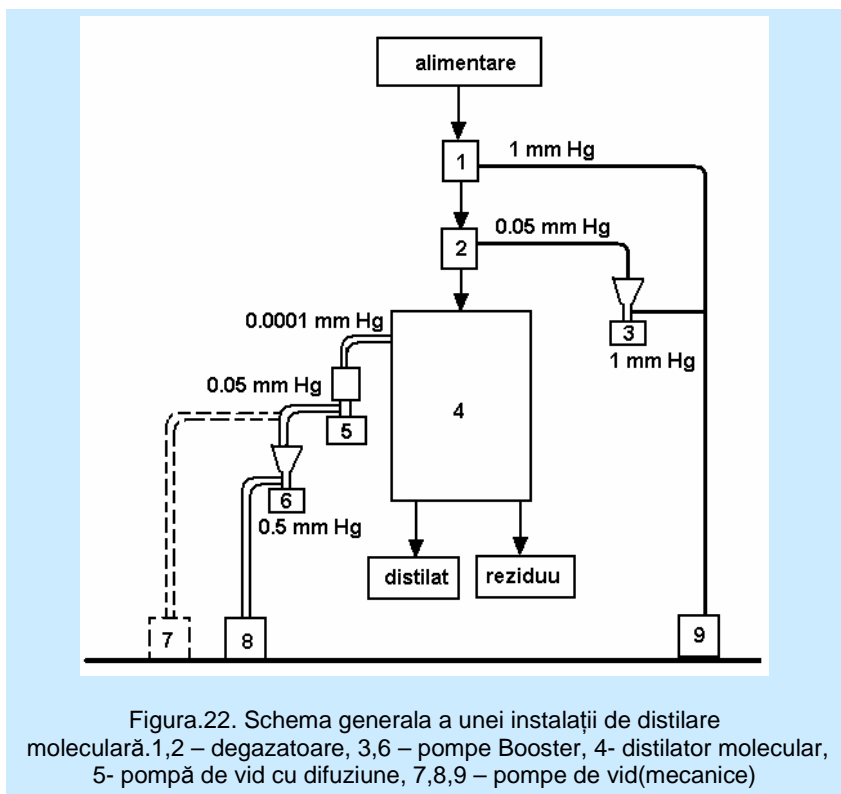


Figura 21. Schema bloc a unei instalații de distilare moleculară



Schema bloc a unei instalații de distilare moleculară este prezentată în figura 22. Indiferent de tipul de distilator folosit, prima operație care se execută la distilarea moleculară este *degazarea*.

Degazarea reprezintă operația care se aplică tuturor lichidelor înainte de a fi supuse distilării în vid, respectiv distilării moleculare și are drept scop eliminarea componentelor volatili neutri și a gazelor. Operația este necesară deoarece reduce tendința de formare a spumei și stropirile de lichid. Deasemenea se asigură o bună menținere a vidului. Degazarea se realizează prin încălzirea materialului la o anumită temperatură sau sub vid. Operația este influențată de următorii factori:

- proprietățile lichidului (densitate, vâscozitate, masă molară, presiune parțială etc.)

- natura și cantitatea de gaze prezente în lichid
- volatilitatea componentilor din amestec.

Schema generală a unei instalații de distilare moleculară cu două trepte de degazare este prezentată în figura 22.

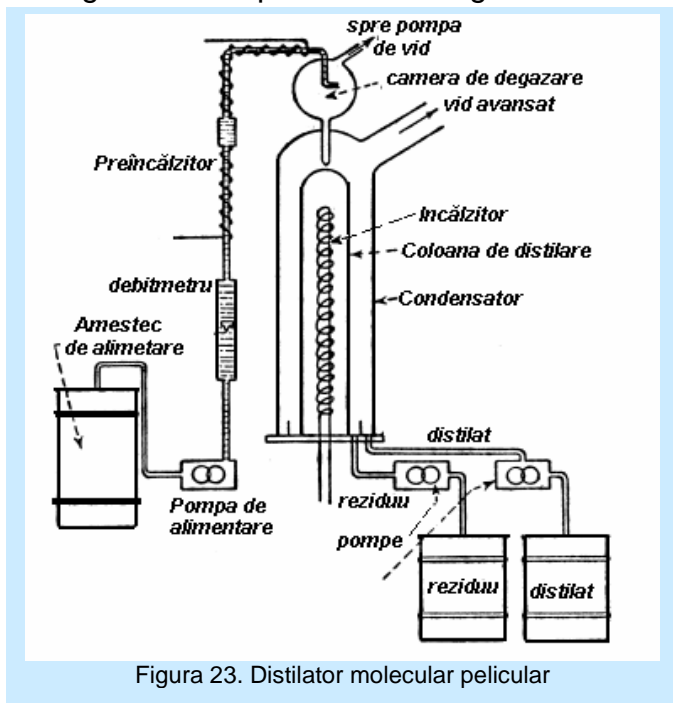


Figura 23. Distilator molecular pelicular

În instalațiile industriale, degazarea se face cu ajutorul unor aparate speciale, de regulă în două trepte. În prima treaptă se folosește o presiune de 1 mm Hg, iar în cea de-a doua 0.05 – 0.001 mm Hg. Timpul de expunere a materialului este de 10-30 secunde.

Aparatele de distilare moleculară sunt confecționate din sticlă, aluminiu sau oțel inoxidabil. Garniturile de etanșare sunt din metal sau materiale sintetice rezistente la temperatura și presiunea de lucru. Ca pompe de vid se utilizează pompe de difuziune care folosesc uleiuri cu presiuni de vapori foarte scăzute.

În figura 23 este prezentat un distilator molecular pelicular. Materialul curge gravitațional sub formă de peliculă subțire pe suprafața încălzită a unui cilindru evaporator, iar vaporii rezultați

sunt condensați pe o suprafață concentrică, răcită. Diametrul este cuprins între 2 și 50 cm, înălțimea 2-10 m, iar productivitatea este de 1-60 litri/h. Pentru a se evita ruperea peliculei de lichid, suprafața de evaporare este rugoasă.

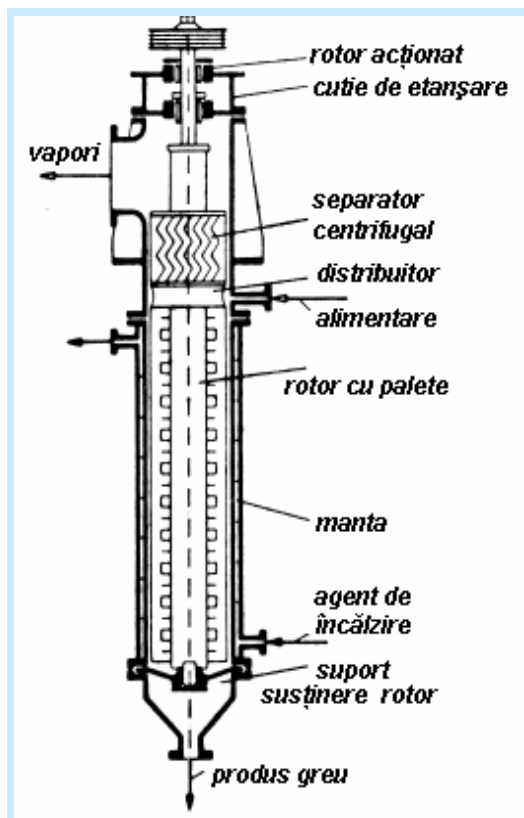


Figura 24. Evaporator cu fim agitat

În figura 24 este prezentat un evaporator cu film agitat. Pelicula de lichid are grosimea de 0.05-0.1 mm. Diametrul rotorului este de până la 1.5 m, iar turația ajunge la 500 rpm. Suprafața de evaporare este de 4-5 m², debitul de alimentare 200-700 litri/h, iar de distilat 2-400 litri/h. Înălțimea distilatoarelor peliculare este limitată de timpul de expunere a materialului la temperatură, riscul termic și viteza de distilare, formarea și menținerea peliculei de lichid pe evaporator fiind dependentă de proprietățile lichidului. Pentru distilarea moleculară multiplă a unor produse, se pot dispune în

serie 3-7 astfel de evaporatoare.

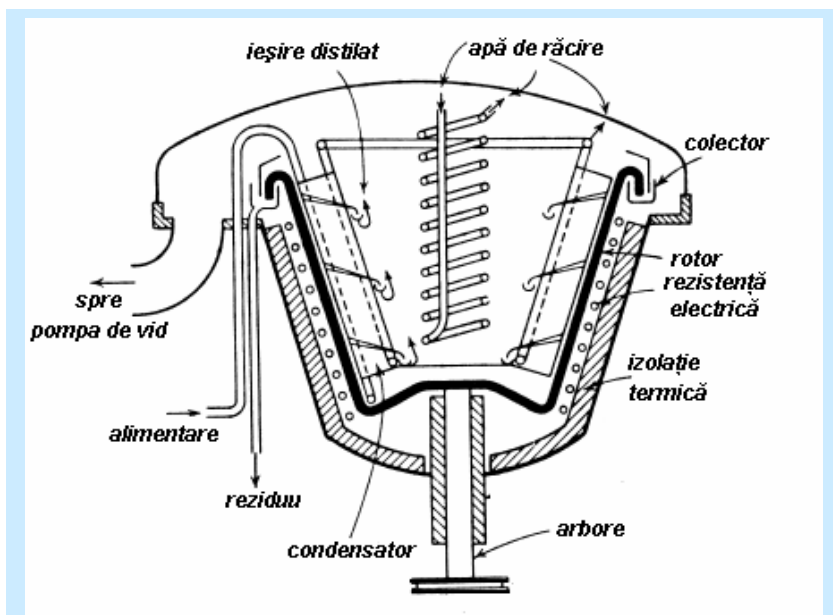


Figura 25. Distilatorul molecular centrifugal (Hickman)

În figura 25 este prezentată schița unui distilator molecular centrifugal, unul dintre cele mai utilizate la scară industrială. În interiorul unei mantale izolate termic se află un rotor tronconic din aluminiu. Amestecul de separat, adus la partea inferioară a rotorului, urcă sub acțiunea forței centrifuge, în film subțire, pe peretele rotorului. Încălzirea rotorului se face prin radiație de la o rezistență electrică. Suprafața de condensare nu este paralelă cu cea de vaporizare; condensatorul este format din plăci de aluminiu prinse de țevile prin care circulă apa de răcire. Plăcile de aluminiu au canale pentru colectarea fracțiunilor separate (conform figurii - 3 fracțiuni de distilat). Rotorul poate avea diametrul superior de circa 1.5 m, cel inferior de 1.1 m, suprafața de vaporizare este de 4-5 m², debitul de distilat ajunge la 750 kg/h, durata distilării este de circa 1.2 secunde. Aparatul este utilizat la separarea vitaminei A din untura de pește.

7.Extracția solid-lichid

7.1. Noțiuni introductive

Extracția solid-lichid este operația de separare a unui sau a mai multor componente din masa unui solid cu ajutorul unui solvent selectiv. Componentul care se separă poate fi în stare lichidă sau solidă. Ca exemple de extracție solid-lichid pot fi amintite: extracția uleiului din semințe, extracția vitaminei C din fructe de măceș, extracția tetraciclinei din complexul de calciu, extracția zahărului din sfecla de zahăr, extracția unor arome din plante etc. Ca solvent de extracție se poate utiliza orice lichid care îndeplinește o serie de condiții similare celor prezentate la capitolul extracția lichid-lichid. Solventul nu trebuie să dizolve componentul A (inertul).

Realizarea operației de extracție solid-lichid implică următoarele etape:

- mărunțirea materialului solid supus extracției, până se obțin granule cu anumite dimensiuni. Cu cât granulele sunt mai mici, cu atât suprafața de contact cu solventul este mai mare și eficiența operației crește.

- materialul granular este tratat cu solvent și după un anumit timp de contact se separă două faze: o fază lichidă care constituie extractul și conține componentul B (solutul) și solventul (S) și o fază solidă îmbibată cu extract, care poartă denumirea de reziduu. Reziduuul obținut conține component A (inert) în faza solidă și componentii B și S în extractul cu care este îmbibat solidul. Dacă dimensiunile granulelor sunt foarte mici, o parte din solid poate fi antrenat de către extract și în acest caz extractul va conține o mică cantitate de A (solid). Pentru îndepărtarea componentului A din extract se recurge la operații de separare (sedimentare, filtrare, centrifugare).

Ca proces fizic, extracția solid-lichid este un proces complex alcătuit din mai multe procese elementare de transfer și transformare. Dacă se consideră o granulă care conține componentii A și B și aceasta este imersată într-un vas cu solvent, în jurul particulei se formează un strat limită de difuziune (figura 26). Pot fi considerate următoarele procese elementare:

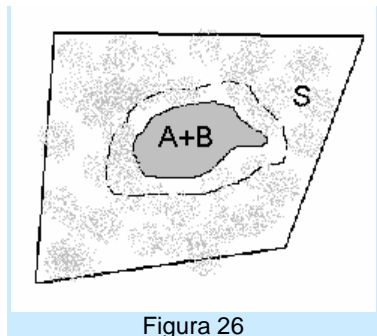


Figura 26

- difuziunea solventului către suprafața granulei (difuzia externă);
- difuziunea solventului în porii granulei (difuzia internă);
- dizolvarea componentului B în solvent;
- difuzia internă a solutului

către exteriorul granulei;

- difuzia externă a solutului de la exteriorul granulei în masa de solvent.

Transferul de masă al solutului are loc la suprafața solidului către faza lichidă care înconjoară granula. Forța motrice a transferului este dată de diferența de concentrație. Dacă determinant de viteză este transferul de masă, atunci forța motrice este diferența dintre concentrația la echilibru și o concentrație reală din faza lichidă.

7.2. Echilibrul în extracția solid-lichid

Extracția solid-lichid presupune tratarea materialului solid care conține componentii A și B cu un solvent. După un timp îndelungat de contactare se atinge starea de echilibru. Materialul solid supus extracției este format din componentul A în stare solidă și componentul B care poate fi în stare solidă sau lichidă. Componentul B poate avea solubilitate totală sau solubilitate limitată în componentul S (solventul). În sistem există trei

componenti: A, B și S care sunt repartizați la echilibru în două faze: faza rafinat și faza extract. Compozițiile fazelor se exprimă în fracții sau procente de masă: pentru rafinat r_A , r_B și r_S , iar pentru extract e_A , e_B și e_S .

În studiul echilibrului pot exista următoarele situații:

1. Componentul B este o substanță solidă și are solubilitate limitată în solventul S

Pentru reprezentarea stării de echilibru se utilizează graficul ternar (mai recomandat este triunghiul dreptunghic isoscel). În vârfurile triunghiului sunt reprezentați componentii puri, pe laturi amestecurile binare, iar în interiorul triunghiului sunt reprezentate sistemele ternare.

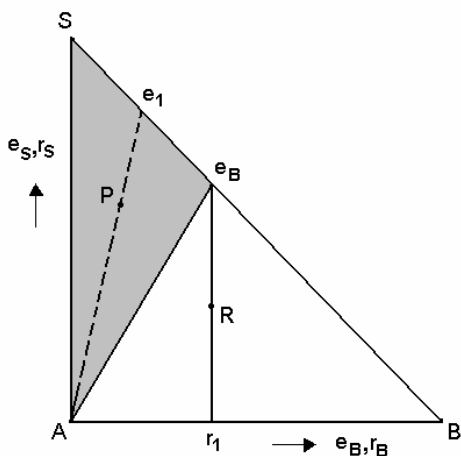


Figura 27

În figura 27 e_B de pe latura BS reprezintă limita de saturație a lui B în S. Dacă în solventul pur se adaugă treptat component B, punctul figurativ al sistemului se deplasează pe ipotenuza triunghiului dinspre S spre B. În punctul e_B se atinge punctul de echilibru (sau limita de solubilitate a lui B

în S). Adăugând în continuare component B, acesta nu se mai dizolvă și va rezulta un sistem eterogen format din component B în stare solidă și o soluție saturată de B în S care are compoziția e_B . Domeniul S- e_B corespunde unor soluții nesaturate de B în S. Dacă în soluția saturată de compoziție e_B se adaugă și component A în stare solidă sistemul evoluează pe dreapta de amestec A - e_B , de la e_B către A. Dreapta de amestec A - e_B împarte triunghiul în două zone. Zona hașurată din stânga liniei de amestec este zona

sistemelor eterogene formate din două faze – o fază solidă constituită din componentul A și o fază lichidă constituită dintr-o soluție nesaturată de B în S. Zona din dreapta liniei de amestec este de asemenea o zonă a sistemelor eterogene formate dintr-o fază lichidă care este o soluție saturată de B în S și o fază solidă formată dintr-un amestec de A și B. Punctul P reprezintă un sistem eterogen format dintr-o fază solidă alcătuită din componentul A și o fază lichidă alcătuită dintr-o soluție nesaturată de B în S cu compoziția e_1 . Punctul R corespunde unui sistem eterogen alcătuit dintr-o fază lichidă (soluție saturată cu compoziția e_B) și o fază solidă – amestec de A și B cu compoziție r_1 .

2. Componentul B este în stare lichidă și este parțial miscibil cu componentul S

Conform figurii 28, în acest caz există două linii de saturație pentru componentii B și S: una care marchează limita de solubilitate a lui B în S (e_B) și una care marchează limita de solubilitate a lui S în B (e_S).

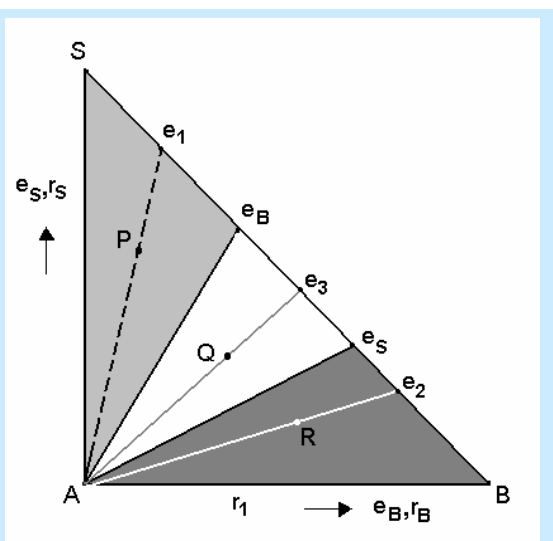
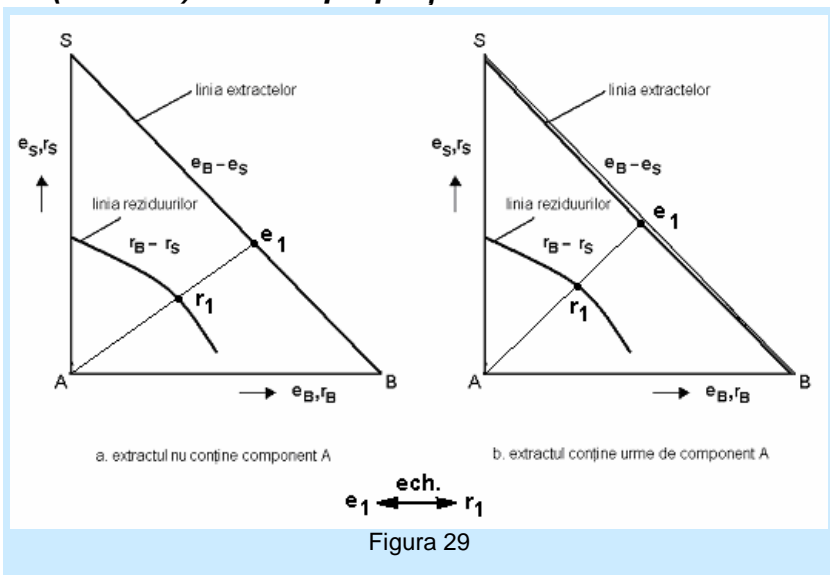


Figura 28

Pe latura BS sunt reprezentate cele două limite de saturație (e_B și e_S). Segmentul $S - e_B$ corespunde unor soluții nesaturate de B în S. Segmentul $B - e_S$ corespunde soluțiilor nesaturate de S în B. Domeniul $e_B - e_S$ corespunde unor amestecuri lichide neomogene care se separă în două faze care au compozițiile e_B și e_S . Dacă la sistem participă și componentul A, compoziția se reprezintă prin puncte figurative situate în interiorul triunghiului. Liniile $A-e_B$ și $A-e_S$ împart triunghiul în trei zone. Cele două zone hașurate reprezintă sisteme eterogene alcătuite dintr-o fază solidă (component A) și o fază lichidă care reprezintă soluție nesaturată de B în S (punctul P) sau de S în B (punctul R). Domeniul nehașurat $A - e_B - e_S$ reprezintă un sistem eterogen alcătuit dintr-o fază solidă formată din component A și 2 faze lichide care au compozițiile e_B și e_S . Punctul Q reprezintă un sistem eterogen alcătuit dintr-o fază solidă (component A) și un amestec lichid neomogen cu compoziția globală e_3 . Acest amestec se separă în două faze lichide cu compozițiile de echilibru e_B și e_S .

3. B este în stare solidă sau lichidă și este solubil (miscibil) în orice proporție cu solventul



Dacă amestecăm faza solidă inițială formată din A și B cu solventul S, după un anumit timp de contactare se obține extractul și reziduul. Reziduul este format din componentul solid îmbibat cu o anumită cantitate de extract. Extractul obținut poate fi un sistem omogen, deci o soluție de B în S - caz în care linia extractelor se suprapune cu ipotenuza triunghiului - sau un sistem eterogen format dintr-o soluție de B în S și din mici cantități de solid A antrenat (figura 29). Datele de echilibru pentru astfel de sisteme se obțin pe cale experimentală.

7.3. Factorii care influențează viteza de extracție

Alegerea utilajelor pentru un proces de extracție este determinată de o serie de factori cu influență asupra vitezei de extracție. Astfel, dacă difuziunea solutului prin materialul solid poros este determinantă de viteză, solidul trebuie mărunțit fin, pentru ca distanța străbătută de solut să fie cât mai mică. Dacă difuzia solutului de la suprafața particulei către masa de solvent este determinantă de viteză, se impune o agitare intensă a fluidului. Cei mai importanți factori care influențează viteza de extracție solid- lichid sunt:

Mărimea particulei – influențează viteza de extracție în diferite moduri. Cu cât particulele sunt mai fine, cu atât aria interfacială dintre solid și lichid este mai mare, cu atât viteza de transfer de masă este mai mare și parcursul de difuziune al solutului este mai mic.

Pe de altă parte, suprafața particulelor fine nu este complet utilizată, iar separarea solidului rezidual din faza lichidă este dificilă. Este de dorit ca polidispersitatea particulelor să fie mică pentru ca timpul de extracție să fie pe cât posibil același, iar separarea să se realizeze ușor.

Solventul – trebuie să fie selectiv și să aibă o vâscozitate mică pentru a fi ușor transportat și amestecat. În general, la începutul operației de extracție se utilizează solvent pur, iar pe măsură ce procesul avansează concentrația solutului în solvent crește și viteza de extracție scade (scade forța motrice și crește vâscozitatea). Deasemenea, solventul trebuie să îndeplinească o serie de condiții legate de toxicitate, corosivitate, inflamabilitate, temperatură de solidificare, volatilitate, densitate.

Temperatura - în multe cazuri influențează solubilitatea componentului care trebuie extras. În plus, o creștere a temperaturii duce la o creștere semnificativă a coeficienților de difuziune, cu implicații pozitive asupra vitezei de extracție. Totuși, în cazul extracției unor compuși termolabili, valorile temperaturii nu pot depăși anumite limite.

Gradul de agitare a fluidului – are influență asupra vitezei de extracție. Dacă determinant de viteză este transferul de masă al solutului în masa de solvent, o creștere a gradului de agitare influențează favorabil procesul. Pe de altă parte, agitarea previne sedimentarea particulelor solide și asigură o utilizare mai eficientă a ariei interfaciale solid-lichid.

7.4. Transferul de masă în extracția solid – lichid

Viteza de transfer de masă în materialul solid poros este greu de evaluat, pentru că este aproape imposibil să se definească forma canalelor prin care are loc transferul. Cu toate acestea este posibil să se obțină informații aproximative asupra vitezei de transfer, de la particule la masa de lichid. Utilizând conceptul de film subțire pentru evidențierea rezistenței la transfer, ecuația pentru transferul de masă poate fi scrisă ca:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{D \cdot A(c_s - c)}{\delta}$$

unde: A este aria interfeței solid – lichid;

δ - grosimea efectivă a filmului de lichid care înconjoară particula;

c – concentrația solutului în volumul soluției la timpul t ;

c_s – concentrația soluției saturate în contact cu particula solidă;

M - masa de solut transferat în timpul t ;

D - este coeficientul de difuziune în faza lichidă (considerat constant). Pentru un process discontinuu în care V este volumul total de soluție, considerat a rămâne constant :

$$dM = V dc$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D \cdot A (c_s - c)}{\delta \cdot V}$$

Timpul t necesar pentru creșterea concentrației solutului de la valoarea inițială c_0 până la valoarea c se poate afla prin integrare, considerând că δ și A rămân constante.

$$\int_{c_0}^c \frac{dc}{c_s - c} = \int_0^t \frac{D \cdot A}{V \cdot \delta} dt$$

$$\ln \frac{c_s - c_0}{c_s - c} = \frac{D \cdot A \cdot t}{V \cdot \delta}$$

Dacă solventul inițial este pur: $c_0 = 0$, și:

$$1 - \frac{c}{c_s} = e^{-\frac{D \cdot A \cdot t}{V \cdot \delta}}$$

$$\text{sau: } c = c_s \left(1 - e^{-\frac{D \cdot A \cdot t}{V \cdot \delta}} \right)$$

În multe cazuri aria interfacială tinde să crească în timpul extracției și, dacă componentul solubil se află într-o proporție ridicată în solid, poate avea loc o dezintegrare totală a particulelor, cu mărirea suprafeței interfaciale.

7.5. Calculul extracției solid-lichid

Pentru proiectarea utilajelor de extracție solid-lichid trebuie să se cunoască numărul de trepte teoretice de extracție (contact). Numărul treptelor de extracție se poate determina prin metode analitice sau grafice. Metodele grafice presupun reprezentarea relațiilor de echilibru și de operare în triunghiul Gibbs sau în triunghiul dreptunghic isoscel.

Determinarea numărului de trepte teoretice de contact la extracția solid-lichid în contracurent

Schema bloc a instalației este prezentată în figura 30.

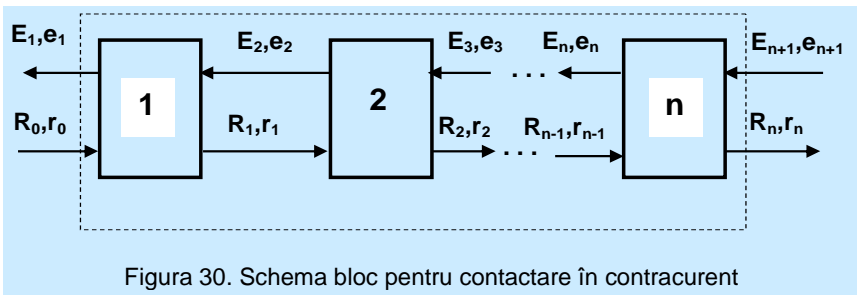


Figura 30. Schema bloc pentru contactare în contracurent

Alimentarea cu fază solidă (A+B) se face în treapta 1, iar solventul se introduce în ultima treaptă. Cele două faze circulă în contracurent. Extractul final rezultă din prima treaptă, iar rezidul final se elimină din ultima treaptă. Pentru calcule se utilizează următoarele notații:

$$R_0, R_1, \dots, R_n : \left[\frac{\text{kg}(A+B)}{h} \right], \quad E_{n+1} : \left[\frac{\text{kg}(B+S)}{h} \right], \quad E_n, \dots, E_2, E_1 : \left[\frac{\text{kg}(B+S)}{h} \right]$$

$$r_0 := \left[\frac{\text{kgB}}{\text{kg}(A+B+S)} \right], \quad r_1, \dots, r_n := \left[\frac{\text{kgB}}{\text{kg}(A+B)} \right], \quad e_{n+1} := \left[\frac{\text{kgB}}{\text{kg}(B+S)} \right],$$

$$e_n, \dots, e_2, e_1 := \left[\frac{\text{kgB}}{\text{kg}(A+B+S)} \right]$$

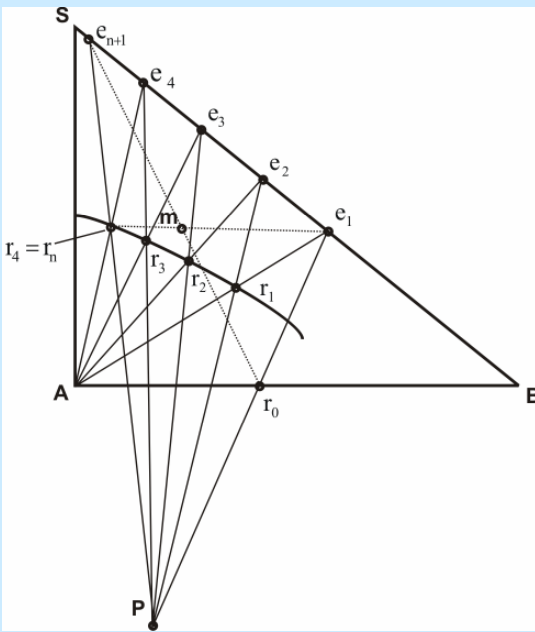


Figura 31. Determinarea numărului de trepte la extracție în contracurent

Pentru determinarea numărului de trepte teoretice de contact se va utiliza graficul ternar (figura 31). Pe grafic se reprezintă datele de echilibru pentru sistemul considerat și se fixează mărimile cunoscute: r_0 , e_{n+1} și r_n (valoare impusă). În continuare se întocmește bilanțul de materiale pentru fiecare treaptă.

$$(1) E_2 + R_0 = E_1 + R_1 \quad \Rightarrow \quad R_0 - E_1 = R_1 - E_2$$

$$(2) E_3 + R_1 = E_2 + R_2 \quad \Rightarrow \quad R_1 - E_2 = R_2 - E_3$$

.....

$$(n) E_{n+1} + R_{n-1} = E_n + R_n \quad \Rightarrow \quad R_{n-1} - E_n = R_n - E_{n+1}$$

sau:

$$R_0 - E_1 = R_1 - E_2 = \dots = R_{n-1} - E_n = R_n - E_{n+1}$$

Șirul de egalități sugerează existența unei familii de drepte concurente într-un punct P, numit pol de operare. Concentrațiile: r_0 - e_1 -P, r_1 - e_2 -P, r_2 - e_3 -P, ..., r_n - e_{n+1} -P sunt coliniare. Pentru fixarea polului de operare este necesară intersecția a două drepte, de exemplu: r_0 - e_1 -P și r_n - e_{n+1} -P. Concentrațiile r_n și e_{n+1} sunt deja fixate, concentrația r_0 este cunoscută, iar concentrația e_1 se determină dintr-un bilanț de masă întocmit pe întreaga instalație.

$$R_0 + E_{n+1} = M$$

$$R_0 \cdot r_0 + E_{n+1} \cdot e_{n+1} = M \cdot m \quad \Rightarrow \quad m = \frac{R_0 \cdot r_0 + E_{n+1} \cdot e_{n+1}}{R_0 + E_{n+1}}$$

Se trasează pe grafic dreapta de amestec global r_0 - e_{n+1} . Pe această dreaptă se fixează punctul m, care reprezintă compoziția amestecului global. Pentru a afla concentrația e_1 , se unește punctul de concentrație r_n cu punctul de concentrație m și în prelungire se citește concentrația e_1 pe ipotenuza triunghiului. Se intersectează apoi e_{n+1} - r_n și e_1 - r_0 . Punctul de intersecție dă polul de operare, P. Reziduul rezultat la treapta 1 conține component A și extract de compoziție e_1 . Se unește e_1 cu vârful A al triunghiului și pe curba reziduului se citește concentrația r_1 . Apoi se unește punctul P cu r_1 și în prelungirea acestei drepte se citește compoziția e_2 pe ipotenuza triunghiului. Se unește e_2 cu A și se citește r_2 pe curba reziduului. Apoi, în continuare: P- r_2 - e_3 , e_3 -A și se citește r_3 , ș.a.m.d. până se obține o concentrație a reziduului mai mică decât concentrația impusă, r_n . Numărul de trepte teoretice este dat de numărul de drepte care unesc vârful A cu ipotenuza triunghiului. Pentru exemplul considerat, numărul de trepte teoretice de extracție este 4 ($r_4=r_n$).

Determinarea numărului de trepte teoretice de contact la extracția solid-lichid în curent încrucișat

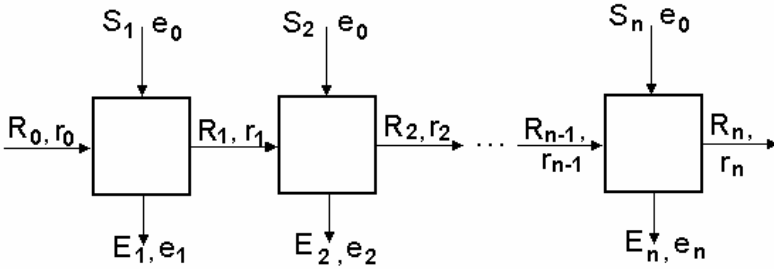


Figura 32. Schema bloc pentru contactare în curent încrucișat

Schema de principiu a unei instalații de extracție solid-lichid în curent încrucișat este prezentată în figura 32. Alimentarea cu amestec solid se face în treapta 1, reziduu rezultat în această treaptă constituie alimentarea la treapta 2, ș.a.m.d. În fiecare treaptă se introduce un anumit debit de solvent proaspăt cu concentrația e_0 . Extractele rezultate au concentrațiile e_1, e_2, \dots, e_n . Debiturile și concentrațiile se exprimă astfel:

$$R_0 : \left[\frac{\text{kg}(A + B)}{h} \right], R_1, \dots, R_n : \left[\frac{\text{kg}(A + B + S)}{h} \right]; S_1, \dots, S_n : \left[\frac{\text{kg}(B + S)}{h} \right],$$

$$E_1, E_2, \dots, E_n : \left[\frac{\text{kg}(B + S)}{h} \right], r_0 : \left[\frac{\text{kg}B}{\text{kg}(A + B)} \right], r_1, \dots, r_n : \left[\frac{\text{kg}B}{\text{kg}(A + B + S)} \right],$$

$$e_0, e_1, \dots, e_n : \left[\frac{\text{kg}B}{\text{kg}(B + S)} \right]$$

Calculul numărului de trepte teoretice de contact se face pe cale grafică, utilizând triunghiul dreptunghic isoscel. Se procedează astfel:

- cu datele de echilibru pentru sistemul considerat se reprezintă linia reziduurilor;
- pe ipotenuza triunghiului se reprezintă linia extractelor;
- se fixează concentrațiile cunoscute (r_0, e_0);
- se impune o valoare pentru r_n și se fixează valoarea pe linia reziduurilor;

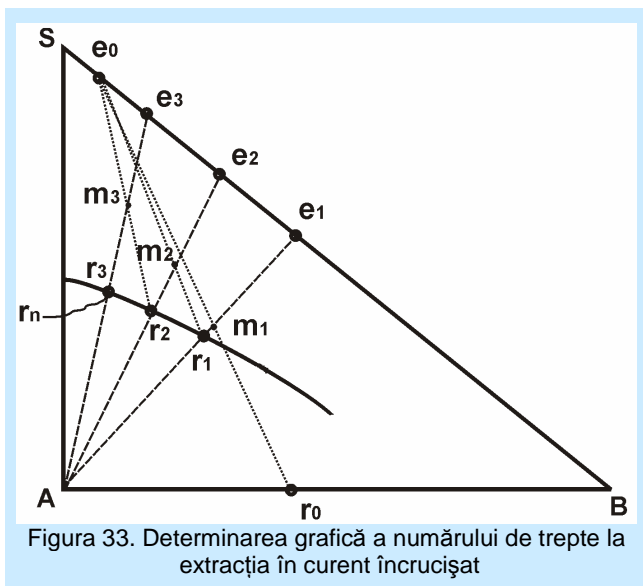


Figura 33. Determinarea grafică a numărului de trepte la extracția în curent încrucișat

Metoda de calcul presupune întocmirea bilanțului de masă pe fiecare treaptă:

- pentru treapta 1:

$$R_0 + S_1 = M_1$$

$$R_0 r_0 + S_1 e_0 = M_1 m_1, \Rightarrow m_1 = \frac{R_0 r_0 + S_1 e_0}{R_0 + S_1}$$

m_1 este compoziția amestecului global din treapta 1; acest punct se află pe linia de amestec care unește e_0 cu r_0 .

Pentru a găsi concentrația extractului și reziduuului corespunzătoare trepte 1 se unește m_1 cu A și se prelungeste dreapta până la intersecția cu ipotenuza triunghiului. Dreapta Ae_1 reprezintă conoda corespunzătoare trepte 1. La intersecția

acestei conode cu linia reziduurilor se obține r_1 , iar la intersecția cu ipotenuza se obține concentrația extractului care părăsește treapta 1 (e_1).

- pentru treapta 2:

se efectuează bilanțul de masă:

$$R_1 + S_2 = M_2$$

$$R_1 r_1 + S_2 e_0 = M_2 m_2, \quad \Rightarrow m_2 = \frac{R_1 r_1 + S_2 e_0}{R_1 + S_2}$$

Debitele R_1 și E_1 se obțin dintr-un bilanț de masă efectuat pe treapta 1:

$$M_1 = R_1 + E_1$$

$$M_1 m_1 = R_1 r_1 + E_1 e_1, \quad \Rightarrow R_1, E_1$$

- punctul m_2 rezultat din calcul se reprezintă pe linia de amestec. Se unește A cu m_2 , rezultând punctele e_2 (pe ipotenuză) și r_2 (pe curba reziduuului). Calculul se continuă până când se obține o valoare a concentrației reziduuului mai mică decât o valoare impusă, $r \leq r_n$. Numărul treptelor teoretice de extracție este dat de numărul de conode (numărul de drepte care trec prin punctul A).

7.6. Clasificarea și descrierea utilajelor pentru extracția solid-lichid

Dacă se ia drept criteriu regimul de funcționare, extractoarele solid-lichid pot fi clasificate în două categorii:

- extractoare cu funcționare continuă;
- extractoare cu funcționare discontinuă.

După modul de contactare a celor două faze există:

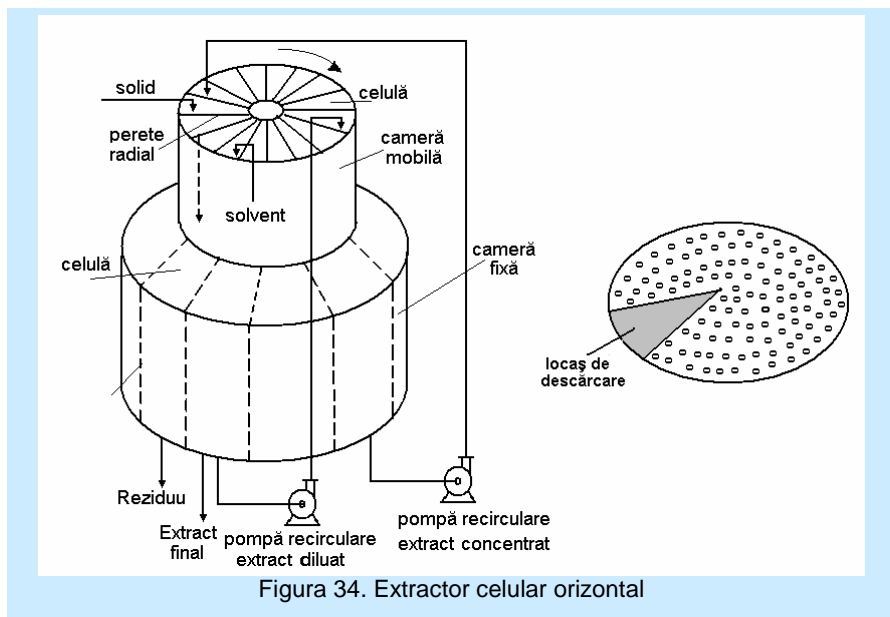
- extractoare cu strat fix de solid;
- extractoare cu strat fluidizat;
- extractoare cu strat mobil.

Spălarea precipitatelor rezultate din procese tehnologice, în scopul recuperării unui component sau îndepărtării unui component înglobat în precipitat, se realizează cu ajutorul decantoarelor etajate sau filtrelor. În decursul timpului s-au utilizat extractoare cu strat fix și cu recircularea fazei lichide cu ajutorul unor pompe; materialul solid era așezat într-un recipient cilindric prevăzut cu un grătar de susținere, iar faza lichidă era recirculată cu ajutorul unei pompe până se realiza o extracție cât mai completă a solutului. Reziduul era descărcat din recipient și se încărca o nouă șarjă. S-au mai utilizat de asemenea și extractoare tip vas cu agitare.

Extractorul celular orizontal

Este alcătuit din două camere cilindrice. Camera superioară are diametrul mai mic și este mobilă. Camera inferioară are diametrul mai mare și este fixă. În zona de contact a celor două camere există o placă perforată care în zona de descărcare a rezidului este prevăzută cu un locaș. Ambele camere sunt compartimentate în celule, prin intermediul unor pereți radiali. La partea inferioară se află pompe de recirculare a extractului. În timpul funcționării, toate celulele din camera superioară trec prin dreptul dispozitivului de alimentare cu solid. În continuare solidul este alimentat cu

extract mai concentrat, apoi extract mai puțin concentrat și, în apropiere de locașul de descărcare, cu solvent.



Reziduu cade printr-un orificiu într-o celulă din camera inferioară, de unde este evacuat. Extractul final este evacuat dintr-o celulă a camerei inferioare situată în zona de alimentare cu extract concentrat.

Extractorul celular vertical

Este alcătuit din doi cilindri concențrici cu axa de simetrie în poziția orizontală. Spațiul dintre cilindri este prevăzut cu plăci perforate care se deplasează în timpul funcționării, transportând material solid de la racordul de alimentare prin spațiul inelar al extractorului, către locașul de evacuare. Cilindrul interior este prevăzut la partea superioară cu un locaș pentru descărcarea reziduuului. La partea inferioară a extractorului se află un colector

pentru extract. În zona colectorului de extract, cilindrul exterior este prevăzut cu orificii prin care se evacuează extractul.

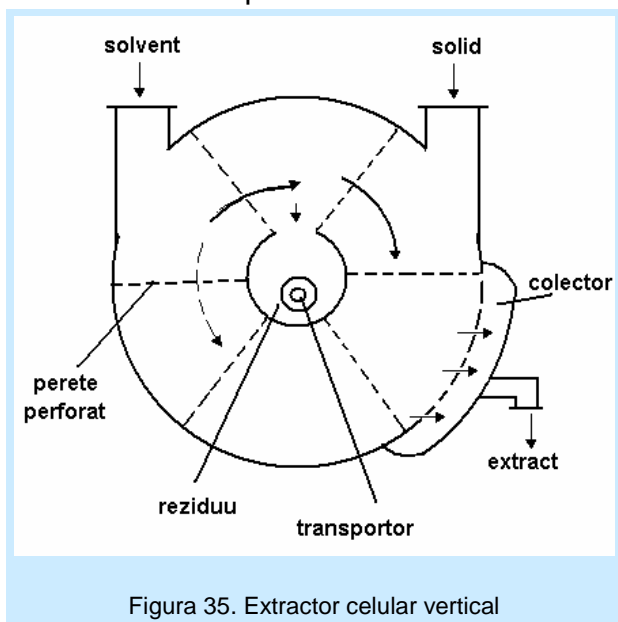


Figura 35. Extractor celular vertical

Alimentarea cu solvent și cu material solid se face prin două racorduri situate la partea superioară. În timpul funcționării, materialul solid este transportat de către pereții perforați, iar în timpul deplasării are loc contactarea cu extract din ce în ce mai diluat. Alimentarea cu solvent se face într-o zonă apropiată de locașul de descărcare. Ajuns la partea superioară, reziduu se descarcă gravitațional, trecând în cilindrul interior, de unde este preluat de un utilaj de transport. Extractul final este evacuat prin racordul din dreptul colectorului.

Extractorul cu melci transportori

Este alcătuit din trei tronsoane cilindrice montate în forma literei U. În interiorul fiecărui tronson se află câte un melc transportor care are rolul de a transporta materialul solid în interiorul extractorului. În timpul deplasării solidului are loc contactarea cu faza lichidă, circulația celor două faze realizându-se în

contracurent. Solventul este alimentat înainte de evacuarea rezidului.

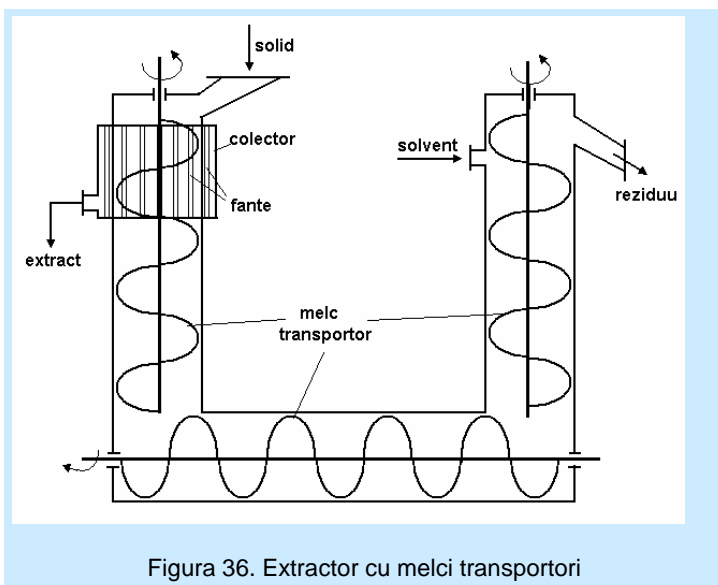


Figura 36. Extractor cu melci transportori

Extractul final intră prin niște fante într-un colector, de unde este evacuat printr-un racord. Extractorul este recomandat pentru debite mari de solid.

Extractorul cu bandă transportoare

Este alcătuit dintr-o bandă perforată fără sfârșit, montată pe doi tamburi (din care unul acționat) și pe role de susținere și ghidare. Sub banda perforată se află mai multe cuve în care se colectează extractul. La extremitatea de descărcare a materialului solid (reziduu) se află o pâlnie. Pentru transportul extractelor de diferite concentrații se utilizează mai multe pompe centrifuge. Solidul este alimentat la un capăt al benzii și este transportat către pâlnia de descărcare. În zona de alimentare a solidului se trimite extract concentrat, apoi pe măsură ce solidul se deplasează se trimite extract mai diluat. Extractele se colectează în celulele de sub

bandă, iar de aici este preluat cu pompele centrifuge și transportat deasupra materialului solid aflat pe bandă.

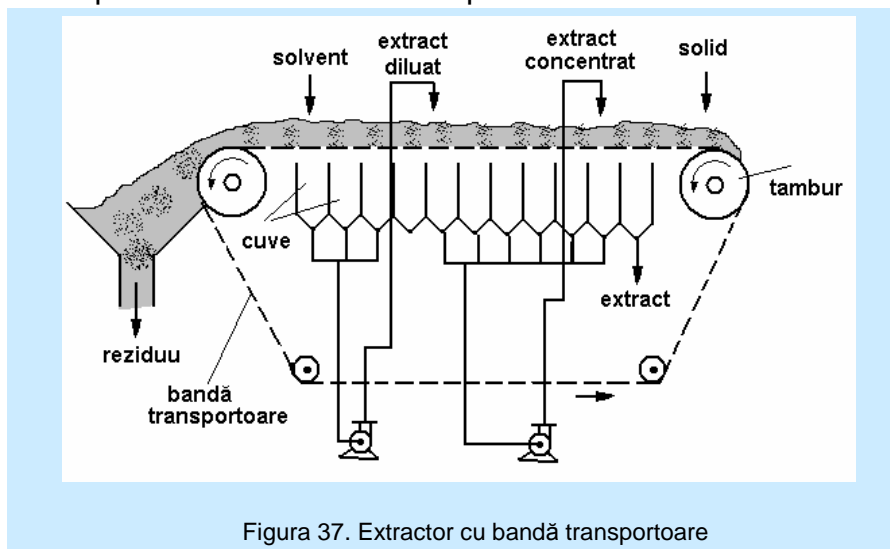


Figura 37. Extractor cu bandă transportoare

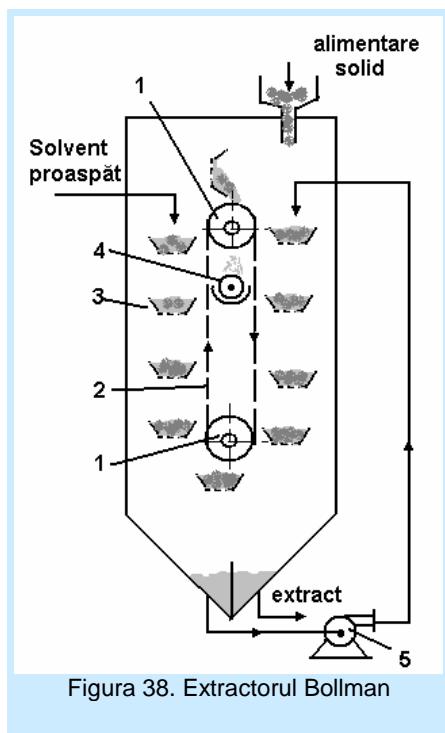


Figura 38. Extractorul Bollman

Acest tip de extractor se caracterizează prin productivitate foarte mare, însă, reziduu obținut preia o cantitate mare de extract.

Extractorul tip elevator (Bollman)

Este format din două roți de lanț (1) pe care sunt dispuse lanțuri (2). De lanțuri sunt fixate cupe pendulare basculante, care au fundul perforat (3). Încărcarea cupelor cu solid se face la partea superioară a utilajului. O cupă încărcată parcurge o turație completă, iar la partea superioară este basculată, materialul cade în

cuva (4) și reziduu este evacuat cu un transportor cu șnec. Solventul proaspăt se introduce pe la partea superioară și este stropit peste materialul solid aflat în cuve. La partea inferioară se adună extractul. O parte din extract este preluat cu o pompă (5) și trimis la partea superioară peste materialul proaspăt. Extractul final se evacuează pe la partea inferioară.

Acest extractor are o productivitate foarte mare, dependentă de volumul unei cuve și de viteza de deplasare a cuvelor. Are ca dezavantaj prezența unui număr mare de piese în mișcare și ca urmare se poate defecta ușor.

Extractorul cu trepte în cascadă (Kennedy)

În figura 39 este prezentat un extractor cu trei trepte. Fiecare treaptă este o cuvă semicilindrică, având un rotor cu palete acționat (1) și o clapetă pendulară (2). Încărcarea cu material solid se face în treapta inferioară, iar reziduu se evacuează din treapta superioară.

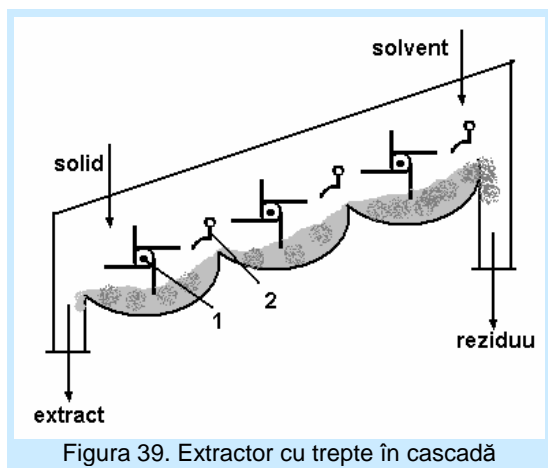


Figura 39. Extractor cu trepte în cascadă

Solventul circulă în contracurent cu materialul solid. Paletele fixate pe rotoare sunt perforate. Rotoarele cu palete și clapetele pendulare au rolul de a deplasa materialul solid dintr-o cuvă inferioară în una superioară. Extractul curge liber din treaptă în treaptă.

Extractorul este utilizat la

extracția taninurilor vegetale.

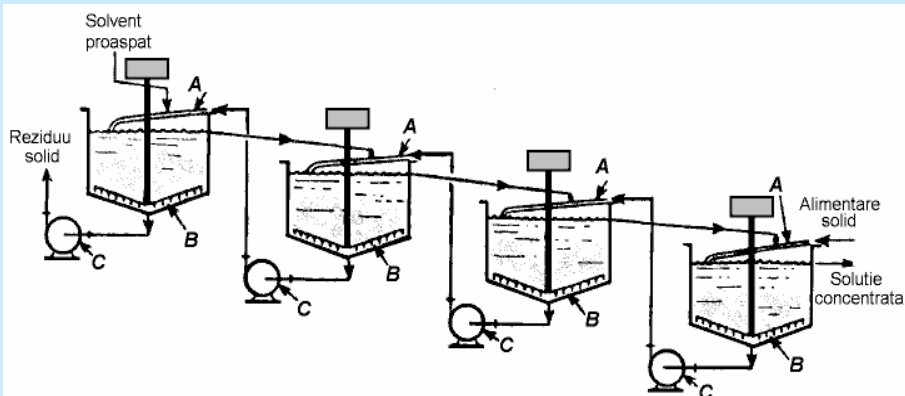


Figura 40. Baterie de extracție în contracurent. A – conductă alimentare solid, B- decantor prevazut cu agitator cu raclete, C- pompă pentru transport nămol

Spălarea solidelor în contracurent

Dacă reziduu solid obținut în urma unei separări conține o cantitate apreciabilă de extract, este recomandată spălarea într-o baterie de decantoare. În figura 40 este prezentată o instalație de extracție în contracurent prevăzută cu decantoare și pompe pentru transportul nămolului. În fiecare decantor are loc o amestecare între faza solidă provenită de la decantorul precedent și faza lichidă provenită de la decantorul anterior.

8. Cristalizarea

8.1. Noțiuni introductive

Cristalizarea este operația de separare a unui component dintr-o fază lichidă (soluție sau topitură) prin trecerea acesteia sub formă de cristale și separarea cristalelor formate. În tehnică cristalizarea este utilizată pentru recuperarea unui component valoros dintr-o soluție, pentru purificarea unor substanțe prin recristalizare (dizolvări și cristalizări succesive) sau pentru obținerea unui produs în formă comercializabilă. Pentru a fi comercializat, un produs cristalin trebuie să îndeplinească anumite cerințe legate de culoare, formă, mărime și distribuție a granulelor. Operația de cristalizare are o importanță deosebită în industria sărurilor anorganice, a îngrășămintelor chimice, a produselor farmaceutice, alimentare, detergenților etc. În cele mai multe cazuri se urmărește obținerea unor cristale cu dimensiuni cât mai mari și omogene, în scopul unei ușoare manipulări a produsului, a reducerii pierderilor prin manipulare și transport. În alte cazuri se preferă obținerea de cristale fine și de înaltă puritate.

8.2. Echilibrul solid-lichid. Solubilitate

În cazul sistemelor solid-lichid implicate în procese de dizolvare și cristalizare, echilibrul se stabilește pe cale experimentală. Datele de echilibru pentru anumite sisteme se găsesc în literatură sub formă de tabele sau diagrame. Diagramele care corelează concentrația cu temperatura se numesc curbe de solubilitate.

Diagrama de solubilitate (figura 41) pune în evidență trei domenii:

- domeniul soluțiilor nesaturate (sub curba de solubilitate);
- domeniul soluțiilor metastabile;

- domeniul sistemelor eterogene solid-lichid (deasupra curbei de solubilitate).

În domeniul soluțiilor metastabile este posibilă din punct de vedere termodinamic formarea germinilor de cristalizare. În domeniul sistemelor eterogene, faza solidă este în echilibru cu faza lichidă.

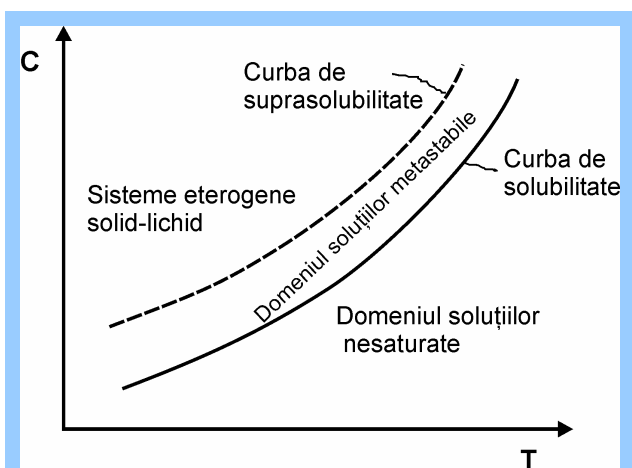


Figura 41. Diagrama de solubilitate

Temperatura influențează în mod diferit solubilitatea tuturor substanțelor. De exemplu, pe intervalul 0 – 100 °C, solubilitatea

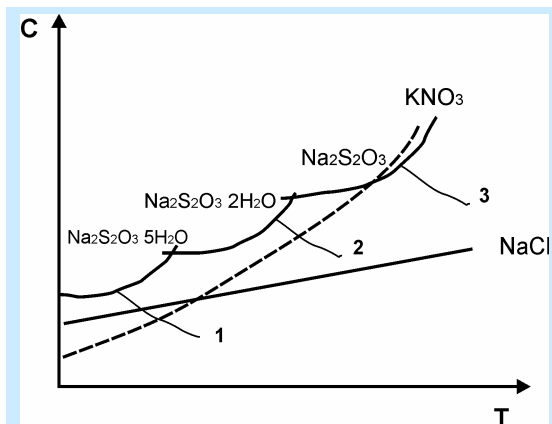


Figura 42. Variația solubilității cu temperatura

KNO_3 se modifică de 18,5 ori, a $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ se modifică de 4,5 ori, iar solubilitatea NaCl se modifică doar cu 10%. În figura 42 este prezentată variația solubilității NaCl , KNO_3 și a tiosulfatului de sodiu cu temperatura. În cazul substanțelor care formează cristalo-

hidrați, curbele de solubilitate prezintă puncte de inflexiune. Curba 1 din figura 42 reprezintă variația fazei solide stabile, care este un pentahidrat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obținut în intervalul de temperatura de la 0 până la 48,2 °C, iar curba 2 reprezintă variația fazei solide, formată dihidrat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, în limitele de temperatură de la 48,2 până la 66,5 °C

Peste această temperatură se obține sarea anhidră. În cazul sistemelor ideale (sau cu comportare ideală) solubilitatea poate fi determinată cu ajutorul următoarei ecuații termodinamice:

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{\Delta H_d}{RT^2}$$

Prin integrarea ecuației se obține:

$$\int d \ln C = \frac{\Delta H_d}{R} \int T^{-2} dT \Rightarrow \ln C = -\frac{\Delta H_d}{RT} + \text{const.}$$

Constanta de integrare se află dacă se cunoaște valoarea solubilității la o anumită temperatură. ΔH_d reprezintă entalpia de dizolvare a substanței respective.

$$C = e^{\frac{-\Delta H_d}{RT} + \text{const}}$$

8.3. Procedee de cristalizare

Procedeele de cristalizare utilizate în industrie sunt:

- cristalizarea izohidrică (prin răcire sau fără îndepărtare de solvent);
- cristalizarea izotermă (prin evaporare);
- cristalizarea adiabatică (la vid);
- cristalizarea prin perlare;

- cristalizarea prin salifiere;
- cristalizarea cu ajutorul reacțiilor chimice;
- topirea zonală.

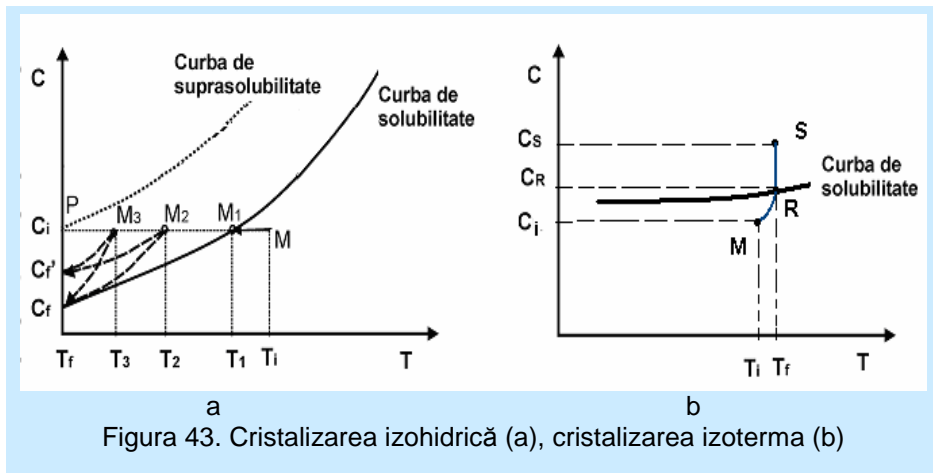


Figura 43. Cristalizarea izohidrică (a), cristalizarea izoterma (b)

Cristalizarea izohidrică – presupune crearea suprasaturației prin răcirea soluției fără îndepărtare de solvent. Acest procedeu se aplică substanțelor care prezintă o variație mare a solubilității cu temperatura. Procedeu de cristalizare izohidrică este reprezentat grafic pe diagrama din figura 43(a) iar cristalizarea izotermă este pusă în evidență pe diagrama (b).

Dacă soluția supusă cristalizării are temperatura T_i și concentrația C_i (punctul M), prin răcirea soluției, procesul evoluează pe dreapta MP . În punctul M_1 se atinge starea de saturație (de echilibru). Dacă stabilitatea soluției este mică, cristalizarea poate începe în punctul M_1 și procesul va evolua după linia M_1C_f , concomitent cu răcirea soluției. Dacă stabilitatea soluției care se formează este mai mare, cristalizarea poate începe în punctul M_2 sau M_3 , evoluând după liniile M_2C_f sau M_3C_f . Dacă stabilitatea soluției suprasaturate este foarte mare, cristalizarea poate începe în punctul P și evoluează pe linia PC_f . În cazul în care după cristalizare, suprasaturația nu este lichidată complet, cristalizarea decurge după liniile M_1C_f' , M_2C_f' , M_3C_f' sau PC_f' . Suprasaturația

este definită în două moduri: ca diferență între concentrația soluției suprasaturate și concentrația de echilibru ($C_A - C_A^*$) sau ca raport al acestora (C_A/C_A^*).

Cristalizarea izotermă presupune realizarea suprasaturației prin îndepărtare de solvent prin evaporare. Acest procedeu se aplică în cazul substanțelor care prezintă o variație mică a solubilității cu temperatura. Procedeu este reprezentat pe diagrama de mai sus prin linia MRS. Plecând de la soluția inițială al cărei punct figurativ este M, prin îndepărtare de solvent crește concentrația soluției și de asemenea crește și temperatura de fierbere. În punctul R se atinge saturația, iar în punctul S se creează suprasaturația necesară cristalizării. Dacă acest procedeu se realizează continuu, cristalierea are loc la suprasaturație practic constantă.

Cristalizarea prin salifiere

Suprasaturația se realizează, în acest caz, cu ajutorul unei substanțe care introdusă în soluția inițială micșorează solubilitatea solutului. Substanța care se adaugă la soluția inițială se numește salifiant. Salifianții pot fi în stare gazoasă, lichidă sau solidă. De exemplu: amoniacul, aminele, alcoolii și unele săruri care au un ion comun cu sarea ce urmează a fi separată.

Cristalizarea prin perlare

Se aplică atunci când faza lichidă este o topitură. Topitura este pulverizată în turnuri de granulare prin care circulă aer. Prin răcire, picăturile se solidifică și se transformă în granule. Acest procedeu este aplicat la granulara îngrășămintelor chimice.

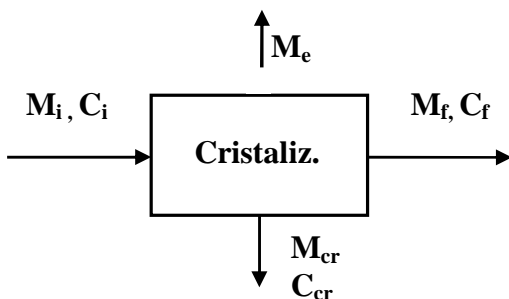
Cristalizarea cu ajutorul reacțiilor chimice – presupune realizarea suprasaturației cu ajutorul unei reacții chimice. Acest procedeu este întâlnit la obținerea bicarbonatului de sodiu, prin tratarea soluției apoase de NaCl cu amoniac și dioxid de carbon. În reacție se formează bicarbonat de sodiu, care, având solubilitate mică, va cristaliza.

Cristalizarea adiabatică sau la vid – se realizează prin autoevaporarea la vid a soluției fierbinți care conține substanța ce

urmează a fi cristalizată. Prin autoevaporare se îndepărtează solvent și în același timp are loc și răcirea soluției.

8.4. Bilanțul de materiale la cristalizare

Se efectuează pentru de terminarea debitului sau a cantității de cristale rezultate. Bilanțul de masă se compune din două ecuații: una de bilanț total și una de bilanț parțial.



$$M_i = M_f + M_{cr} + M_e$$

$$M_i C_i = M_f C_f + M_{cr} C_{cr}$$

M_i – debitul de soluție inițială,

M_f – debitul de soluție finală,

M_{cr} – debitul de cristale

M_e – debit de solvent îndepărtat prin evaporare,

C_i – concentrația inițială a solutului exprimată ca fracție de masă,

C_f – concentrația finală a solutului exprimată ca fracție de masă.

$C_{cr} = \frac{M_s}{M_{sh}}$ - concentrația cristalelor exprimată ca raportul dintre

masa molară a sării anhidre și masa molară a sării hidratate (dacă aceasta formează cristalohidrat). Dacă substanța care cristalizează nu formează cristalohidrat, $C_{cr}=1$.

Din ecuațiile de bilanț de masă rezultă:

$$M_{cr} = \frac{M_i(C_i - C_f) + M_e C_f}{C_{cr} - C_f}$$

Dacă în timpul cristalizării nu se evacuează solvent, $M_e=0$ (cristalizare izohidrică) și:

$$M_{cr} = \frac{M_i(C_i - C_f)}{C_{cr} - C_f}$$

Cu această relație se calculează debitul de cristale sau cantitatea de cristale obținute, după cum modul de operare este continuu sau discontinuu.

8.5. Bilanțul termic

Este utilizat pentru calculul necesarului de agent termic: agent de încălzire la cristalizarea izotermă sau agent de răcire (apă, solă) – la cristalizarea izohidrică. Bilanțul termic diferă în funcție de procedeul de cristalizare.

a. Cristalizarea izotermă

$$Q_i + Q_{inc} + Q_{proc} = Q_f + Q_{cr} + Q_e + Q_p$$

unde:

Q_i – este fluxul termic intrat cu soluția supusă cristalizării;

Q_{inc} – fluxul termic introdus din exterior pentru încălzirea și evaporarea soluției;

Q_{proc} – fluxul termic al procesului de cristalizare;

Q_f – fluxul termic ieșit cu soluția finală;

Q_{cr} – fluxul termic ieșit cu cristalele;

Q_e – fluxul termic evacuat cu vaporii de solvent;

Q_p – este fluxul termic pierdut în mediul ambiant;

Efectul termic al procesului este dat de relația:

$$Q_{\text{proc}} = M_{\text{cr}} (-q_{\text{cr}})$$

q_{cr} - efectul termic al procesului de cristalizare.

$$Q_{\text{cr}} = Q_{\text{cr}}^{\text{ef}} + Q_{\text{dil}}$$

Dacă se neglijează Q_{dil} , rezultă: $Q_{\text{cr}} = Q_{\text{cr}}^{\text{ef}}$

$Q_{\text{cr}}^{\text{ef}}$ - fluxul termic efectiv de cristalizare

Q_{dil} - fluxul termic de diluare

$$Q_{\text{cr}}^{\text{ef}} = -Q_{\text{diz}}$$

$$Q_{\text{diz}} = (-\Delta H_d) \frac{M_{\text{cr}}}{M_s}$$

$$Q_{\text{proc}} = M_{\text{cr}} (-q_{\text{cr}})$$

Detaliind toți termenii ecuației de bilanț termic se poate scrie:

$$M_i C_{\text{pi}} T_i + M_{\text{a}r} (1-u) + M_{\text{cr}} (-q_{\text{cr}}) = M_f C_{\text{pf}} T_f + \\ + M_{\text{cr}} C_{\text{cr}} T_f + M_e i_e + Q_p$$

Din relație rezultă debitul de abur necesar pentru încălzire.

b. Cristalizarea izohidrică

Ecuația de bilanț termic pentru acest caz este următoarea:

$$M_i C_{\text{pi}} T_i + M_{\text{cr}} (-q_{\text{cr}}) = M_f C_{\text{pf}} T_f + M_{\text{cr}} C_{\text{cr}} T_f + M_e i_e + \\ + M_{\text{apa}} C_{\text{p apa}} \Delta T + Q_p$$

T_i - temperatura de intrare;

T_f - temperatura la ieșire;

ΔT - diferența de temperatură a agentului de răcire (apa).

Din ecuația de bilanț termic se calculează debitul de agent de răcire.

c. Cristalizarea adiabatică

Ecuația de bilanț termic este:

$$M_i C_{\text{pi}} T_i + M_{\text{cr}} (-q_{\text{cr}}) = M_f C_{\text{pf}} T_f + M_{\text{cr}} C_{\text{cr}} T_f + M_e i_e + Q_p$$

În acest caz din bilanțul termic se determină debitul de solvent îndepărtat, M_e , și pentru rezolvare se cuplează ecuația de bilanț termic cu cea de bilanț de masă, din care se determină debitul de cristale.

8.6. Mecanismul cristalizării.

Nucleația și creșterea cristalelor

Procesul de cristalizare este alcătuit din două etape:

- nucleația – formarea germenilor de cristalizare
- creșterea cristalelor.

În legătură cu nucleația și creșterea cristalelor, în decursul timpului s-au emis o serie de teorii care încearcă să explice mecanismul acestor etape de cristalizare.

a. Teorii ale nucleației

Prima teorie a fost propusă de către Volmer. Aceasta consideră apariția germenilor de cristalizare ca un fenomen de fluctuație. Pentru viteza de formare a germenilor, Volmer a propus următoarea relație:

$$v_f = K_1 e^{\frac{-L_M}{kT}}$$

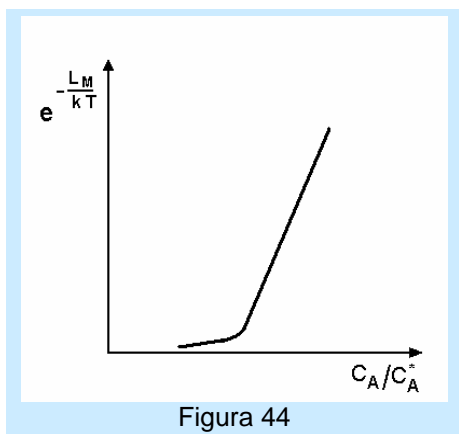


Figura 44

unde v_f este numărul de germeni raportat la unitatea de volum de soluție și la unitatea de timp, K_1 este o constantă, L_M este lucrul mecanic necesar pentru formarea germenilor, k – constanta lui Boltzmann, T – temperatura absolută.

Dacă se reprezintă grafic

$e^{\frac{-L_M}{kT}} = f(C_A / C_A^*)$ se obține dependența din figura 44.

Diagrama arată că la suprasaturații mici viteza de formare a germeilor este foarte mică și la suprasaturații mari sunt stabile formațiunile cristaline cu dimensiuni mici.

O altă teorie a fost propusă de Stranski și Kaisev. Conform acestei teorii procesul de formare a germeilor de cristalizare (nuclee) se desfășoară în mai multe etape. Într-o primă etapă se formează germeni unidimensionali, în următoarea etapă se formează germeni bidimensionali prin asocierea mai multor germeni unidimensionali și apoi se formează germenii tridimensionali.

În ceea ce privește nucleația, până la ora actuală, nu există un punct de vedere comun privind mecanismul acesteia. Cea mai plauzibilă ipoteză ar fi aceea că la formarea unui germene de cristalizare participă blocuri cristaline de diferite mărimi care se asociază (germeni uni și bidimensionali). Asocierea acestor formațiuni cristaline de diferite dimensiuni se realizează prin forțe de atracție și de orientare. Procesul de nucleație este influențat de suprasaturație, temperatură, de gradul de agitare a soluției și de prezența impurităților (solubile sau mecanice).

- *suprasaturația* este pusă în evidență de teoria lui Volmer. La creșterea suprasaturației, crește viteza de formare a germeilor. Pentru calculul vitezei de formare a germeilor se poate utiliza relația: $v_f = K' (C_A - C_A^*)^n$.

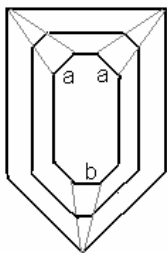
K' - este o constantă care depinde de natura sistemului și temperatură.

n - s-a constatat experimental că are valori cuprinse între 3.5 și 4.

- *temperatura* – influențează pozitiv procesul de nucleație. Această influență se poate constata din relația lui Volmer. La creșterea temperaturii scade lucrul mecanic necesar pentru formarea germeilor datorită micșorării gradului de hidratare. Cu creșterea temperaturii scade tensiunea superficială între germeni și lichid, ceea ce conduce la micșorarea lucrului mecanic de formare.

- *gradul de agitare a soluției* – influențează de asemenea pozitiv procesul de nucleație. Prin agitarea intensă a lichidului se realizează o micșorare a lucrului mecanic de formare și se accelerează procesul de unire a particulelor pentru formarea germenilor. Impuritățile existente în faza lichidă influențează diferit procesul de nucleație. Unele măresc viteza procesului de nucleație, iar altele duc la frânarea procesului.

b. Teorii ale creșterii cristalelor



Teoria termodinamică este prima teorie referitoare la creșterea cristalelor. Conform acesteia, un cristal adoptă acea formă compatibilă cu simetria sa pentru care energia liberă interfacială este minimă. Viteza de creștere a unei fețe pe direcție perpendiculară pe aceasta este proporțională cu energia liberă interfacială. Fețele care cresc mai repede dispar treptat

(cazurile a și b din figură).

Teoria cinetico-moleculară presupune că pe suprafața cristalului aflat în creștere se depune un strat de particule care formează un germen bidimensional. Particulele din acest strat sunt adsorbite de suprafața cristalului și între acestea pot avea loc ciocniri neelastice care conduc la fixarea particulelor sub forma unui strat pe suprafața cristalului. Această stratificare poate să nu fie continuă. După formarea acestui strat procesul continuă până la atingerea formei finale a cristalului. Unele teorii arată că particulele se depun pe suprafața cristalului mai întâi sub formă de germeni bidimensionali și apoi procesul continuă prin depunere de germeni unidimensionali. Dacă germenul unidimensional nu ocupă întreaga dimensiune a cristalului, rămâne un loc activ pentru depunerea unei particule.

Teoria dizlocațiilor. Conform acestei teorii, pe suprafața cristalului în creștere apar dizlocații liniare și respectiv elicoidale.

Aceste dizlocații care apar, pot explica forma unor cristale care rezultă prin creștere. Dizlocațiile pot să apară ca urmare a variației de temperatură sau datorită prezenței unor impurități, care se fixează în rețeaua cristalină.

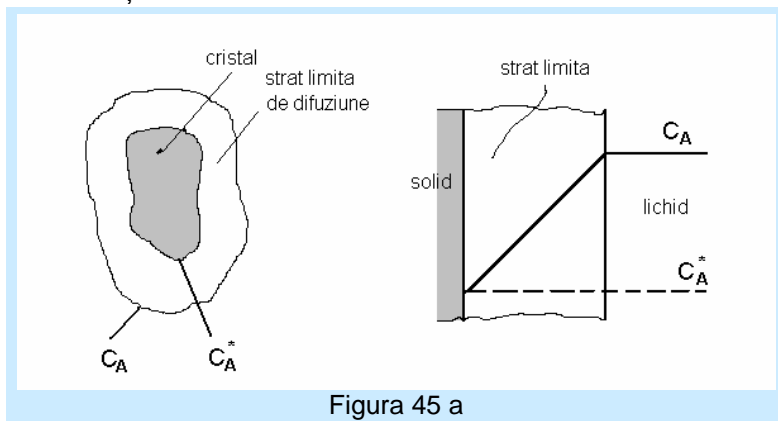


Figura 45 a

Teoria bazată pe difuziune- a fost propusă de Noyes, Withney și Scinkarev pentru procesele de dizolvare a solidelor. Teoria a fost extinsă de Nernst asupra tuturor proceselor eterogene solid-fluid și asupra proceselor de creștere a cristalelor. La cristalizare, cristalul care se formează este înconjurat de un strat limită de difuziune în care este concentrată întreaga rezistență la transferul de masă (fig. 45a).

Conform teoriei, procesul elementar de integrare la suprafață decurge cu o viteză foarte mare, încât el nu este determinant de viteză.

$$n_A = K_1(C_A - C_A^*)$$

Această ecuație permite determinarea fluxului specific de masă al componentului A care se transferă pe suprafață și apoi se depune pe cristal. Datele experimentale arată că la interfață concentrația nu este egală cu cea de echilibru, ci mai mare (fig. 45b).

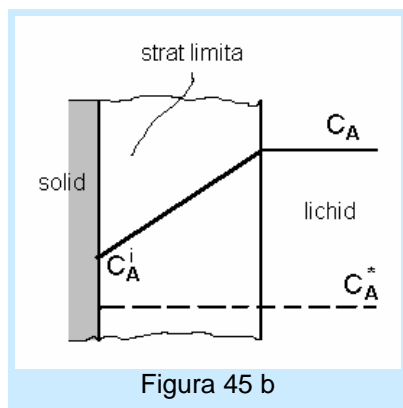


Figura 45 b

Suprasaturația – poate influența forma cristalelor aflate în creștere. Acest lucru se realizează printr-o egalizare a vitezelor de creștere a fețelor. Cu creșterea suprasaturației crește viteza de creștere a cristalelor. Aceasta se evidențiază prin ecuația cinetică de creștere a cristalelor.

$$v_c = K(C_A - C_A^*)^m; \quad m = 1...2$$

La cristalele de clorură de sodiu $m=1$, la sulfat de cupru hidratat cu 5 molecule de apă ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) $m=1.8$.

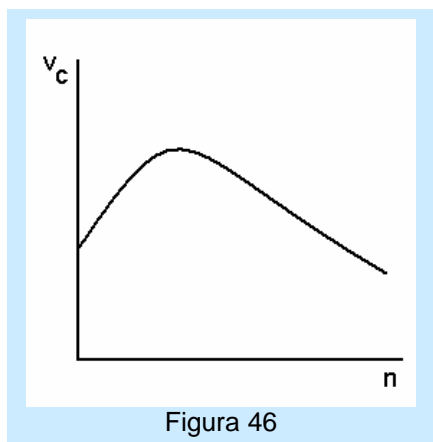


Figura 46

Temperatura influențează pozitiv viteza de creștere a cristalelor. Cu creșterea temperaturii se mărește viteza de creștere. Acest lucru este mai evident când determinant de viteză este procesul elementar de difuziune. Cu creșterea temperaturii scade vîscozitatea lichidului și crește viteza de

creștere a cristalului. Temperatura influențează și forma cristalelor. La temperaturi mari se obțin cristale cu fețe puține, de formă aciculară. La temperaturi mici se obțin cristale cu multe fețe bine dezvoltate.

Gradul de agitare a fazei lichide influențează foarte mult procesul de creștere a cristalelor. Experimentările cu un cristal de sare Seignette fixat pe tija unui agitator a permis stabilirea dependenței între viteza liniară de creștere și turație. Cu creșterea turației se mărește viteza de creștere a cristalului. În această perioadă, determinant de viteză este procesul de difuziune. În continuare, de la o anumită turație, se constată că viteza de creștere scade lent cu turația. La o anumită turație, depunerea particulelor pe suprafața cristalului este frânată. Gradul de agitare a soluției poate influența și forma cristalelor. Dacă soluția nu este agitată, forma cristalelor este aplatizată din cauza curenților de

convecție care se formează. Impuritățile influențează pozitiv și negativ procesul de creștere a cristalelor. Sunt impurități care se adsorb pe suprafața cristalului și nu permit în continuare integrarea pe suprafață a particulelor.

8.7. Utilaje pentru cristalizare

Utilajele pentru cristalizare se pot clasifica după următoarele criterii:

1. după modul de funcționare:
 - cristalizoare cu funcționare continuă;
 - cristalizoare cu funcționare discontinuă;
2. din punct de vedere constructiv:
 - cu elemente mobile;
 - fără elemente mobile;
3. după procedeul de cristalizare:
 - pentru cristalizare izohidrică;
 - pentru cristalizare izotermă;
 - pentru cristalizare adiabată
 - care funcționează după procedee combinate.

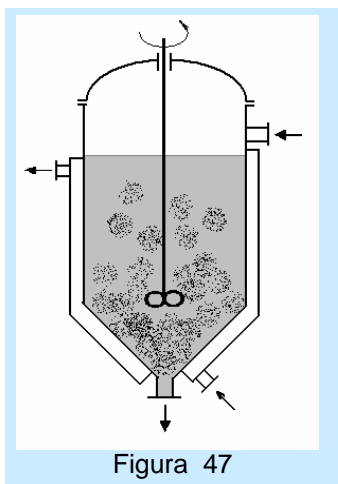


Figura 47

Cristalizorul tip recipient cu agitare
Cristalizorul, conform figurii 47 este utilizat pentru cristalizarea izohidrică. Este alcătuit dintr-un corp cilindric vertical care se termină la partea inferioară cu un con. La exterior este prevăzut cu o manta prin care circulă agentul de răcire. În ax, utilajul este prevăzut cu un agitator. Pentru răcire se pot utiliza și serpentine, care se montează în interior. Soluția fierbinte se introduce în cristalizor printr-un racord situat la partea superioară.

Prin răcire se atinge suprasaturația și apoi are loc cristalizarea. Cristalele formate cresc în timp și sunt evacuate pe la partea inferioară, împreună cu o parte din soluție. Dacă timpul de staționare a soluției este mare, se recomandă utilizarea mai multor cristalizoare dispuse în serie.

Cristalizorul în strat fluidizat pentru cristalizare izohidrică

Este alcătuit dintr-o cameră de cristalizare de formă cilindrică cu fund conic. Cristalizorul este prevăzut cu un schimbător de căldură exterior cu ajutorul căruia se face răcirea soluției. Soluția este recirculată cu o pompă centrifugă. Pentru evacuarea surplusului de soluție mătă se utilizează un separator care are și rolul de a reține particulele mai fine, antrenate de faza lichidă. În timpul funcționării, pompa centrifugă recirculă o parte din soluția mătă și soluția de alimentare inițială. Înainte de a intra în camera de cristalizare amestecul de soluție inițială și recirculată trece printr-un schimbător de căldură tubular, în care se răcește până la temperatura necesară realizării suprasaturației. În funcție de temperatura de răcire se utilizează un agent termic corespunzător.

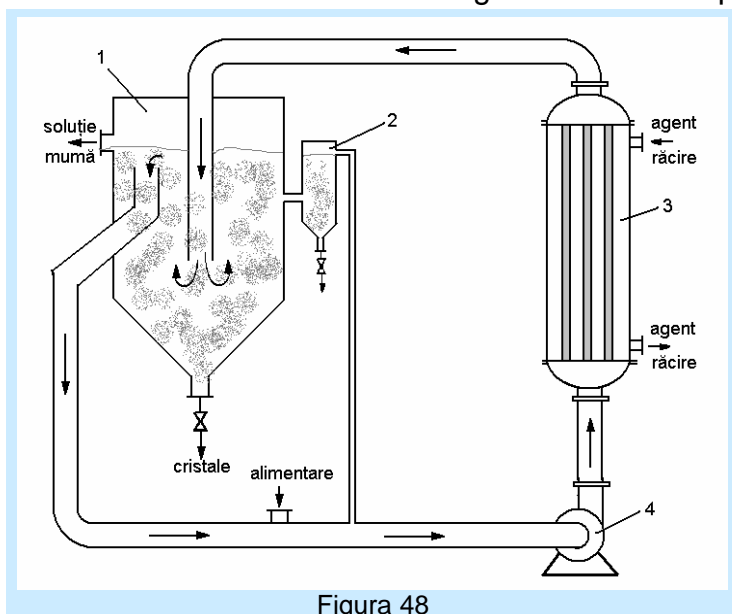


Figura 48

Soluția suprasaturată trece din răcitor în cristalizor cu viteză mare. Ca urmare, are loc formarea germenilor de cristalizare și creșterea acestora. Modul de intrare a soluției suprasaturate în cristalizor și viteza acesteia determină menținerea cristalelor în strat fluidizat. O parte din cristalele mai mici sunt recirculate cu soluția deoarece au viteza de sedimentare mică și nu reușesc să se depună la partea inferioară a cristalizorului. Cristalele mari sedimentează în partea inferioară a zonei conice, de unde sunt evacuate continuu sau periodic. O parte din soluția mămă este evacuată printr-un racord situat la partea superioară, iar o altă parte este recirculată. Dimensiunile cristalelor pot fi reglate prin debitul de recirculare și prin debitul de agent de răcire. Acest cristalizor este caracterizat printr-o productivitate mare și prin aceea că permite obținerea unor cristale de dimensiuni mari. Utilajul prezintă fiabilitate și siguranță în funcționare.

Cristalizorul cu strat fluidizat pentru cristalizarea izotermă

Utilajul (figura 49) este alcătuit dintr-un corp cilindric vertical care se termină la partea inferioară cu o zonă conică. O pâlnie de separare împarte aparatul în două zone: o zonă superioară - de evaporare și o zonă inferioară - de cristalizare. Pentru încălzire, soluția este circulată cu o pompă centrifugă printr-un schimbător de căldură tubular care utilizează ca agent termic abur. Cristalizorul mai este prevăzut cu un separator pentru reținerea particulelor antrenate. Pompa centrifugă preia o parte din soluția mămă (soluția saturată) și soluția de alimentare. Amestecul rezultat este trecut prin schimbătorul de căldură în scopul evaporării soluției și al realizării suprasaturației. Amestecul trece din schimbătorul de căldură în camera de evaporare. Aici are loc evaporarea solventului, iar soluția suprasaturată trece prin pâlnia de separare în camera de cristalizare.

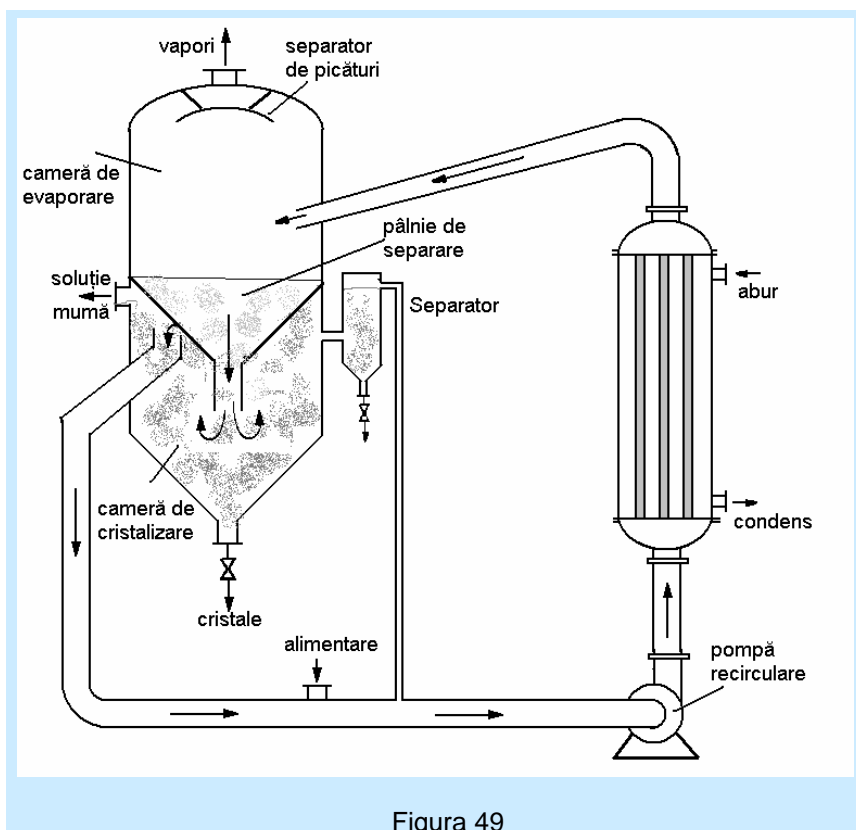


Figura 49

Se formează germenii de cristalizare și are loc creșterea cristalelor în strat fluidizat. Cristalele se depun la baza camerei de cristalizare, iar soluția mură este parțial recirculată. Ca agent de încălzire se utilizează abur. Vaporii secundari rezultați sunt evacuați printr-un racord situat la partea superioară a camerei de evaporare. În timpul funcționării, în utilajul de cristalizare se menține o suprasaturație constantă și la o valoare scăzută. Cristalizorul se caracterizează prin capacități mari de producție, obținerea unor cristale de dimensiuni mari, siguranță în funcționare, cheltuieli de exploatare reduse, fiabilitate.

Cristalizorul cu tambur rotativ

Este utilizat pentru cristalizarea topiturilor. Este alcătuit din doi cilindri concențrici care sunt solidari. În spațiul dintre cilindri circulă un agent de răcire. În timpul funcționării, tamburul execută o mișcare de rotație cu o turație mică, dependentă de proprietățile substanței care cristalizează. Turația este de 4 - 20 rotații/minut. Pe circa $\frac{3}{4}$ din circumferința tamburului are loc răcirea soluției urmată de cristalizare. Desprinderea cristalelor se realizează cu un cuțit. Agentul de răcire este introdus printr-un canal care există în arborele tamburului și iese prin celălalt capăt al tamburului.

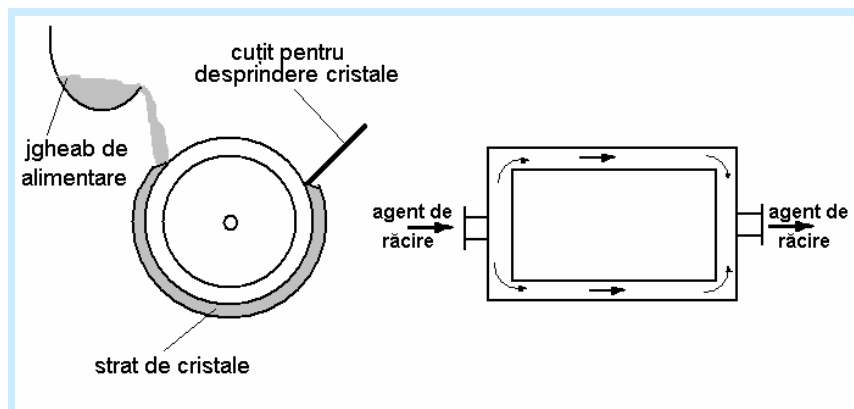


Figura 50

În funcție de dimensiunile geometrice ale cilindrului, suprafața de cristalizare este cuprinsă între 1 și 12 m². Coeficientul global de transfer de căldură are valori cuprinse între 300 și 400 W/m²K.

8.8. Topirea zonală

Este o metodă de purificare avansată a unor materiale prin recristalizare. A fost utilizată pentru prima dată la producerea siliciului și germaniului pentru tranzistoare, iar ulterior la purificarea altor substanțe (compuși intermetalici, săruri ionice, oxizi, bacterii, enzime etc.). Siliciul folosit în prezent la fabricarea microcipurilor se purifică prin această metodă. Așa cum se observă din figura 51, materialul care trebuie purificat, dispus într-un tub, este deplasat cu viteză mică printre zone de încălzire și răcire dispuse alternativ. În zona de încălzire materialul este în stare lichidă, iar în cea de răcire materialul este solid. Impuritățile au tendința de a se acumula în faza lichidă. În timpul deplasării, zona de lichid traversează tubul cu material, de la un capăt la celalalt. Astfel impuritățile din material se vor colecta la un capăt. Acest capăt se poate decupa și pentru o purificare mai avansată se reia procesul.

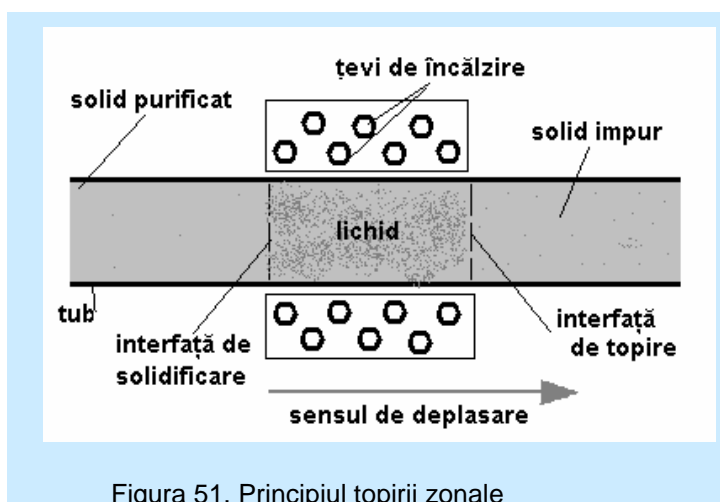


Figura 51. Principiul topirii zonale

Bibliografie

1. Bird, B.R., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., Transport Phenomena, New York, J.Wiley, 1960.
2. Bratu, E., Operații unitare în ingineria chimică, vol. III, Editura Tehnică, București, 1985.
3. Coulson, J. M., Richardson, J. F., Chemical engineering, vol. I-IV, Oxford, Pergamon Press, 1977-1979.
4. Cusler, E. L, Diffusion. Mass Transfer in Fluid Systems, 2nd Edition, Cambridge, University Press, 2000.
5. Dima, R., Pleșu, V., Gîjiu, C.L., Ingineria separărilor cu membrane, Editura Bren, București, 1999.
6. Floarea, O, Dima R, Procese de transfer de masă și utilaje specifice, Editura didactică și pedagogică, București, 1984.
7. Geankoplis, C.J., Mass transport phenomenna, New York, Holt, Reinhart and Winston, 1972.
8. Mămăligă, I., Petrescu S., Operațiile de transfer de masă și utilaje specifice, Editura Cerami, Iași, 2007.
9. Mihăilă, C., Caluianu, V., Marinescu, M., Dănescu A., Procese și instalații industriale de uscare, Editura Tehnică, București, 1982.
10. Perry, R.H., Chilton, C.H., Chemical Engineers Handbook, 5th Edition, New York, McGraw-Hill, 1975.
11. Richardson, J.F., Peacock, D.G., Chemical Engineering, Vol.1, Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer, Pergamon, Oxford, 1994.
12. Richardson, J. F., Harker, J.H., Backhurst, J.R., Coulson and Richardson's Chemical engineering, vol. II, ed. V-a, B.H. Elsevier Science, Oxford, 2002.
13. Ruthven, D.M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York, 1984.
14. Stratulă, C., Fraționarea, principii și metode de calcul, Editura Tehnică, București, 1986.

Tehnici moderne de separare a sistemelor omogene

15. Strumillo, C., Bazele teoriei și tehnicii uscării, Editura Tehnică, București, 1984.
16. Tudose, R.Z., Ibănescu, I., Vasiliu, M., Stancu, A., Cristian, G., Lungu, M., Procese, operații, utilaje în industria chimică, Ed didactică și pedagogică, București, 1977.
17. VDI-Waermeatlas, achte Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1997.
18. Wesselingh, J.A., Krishna, R., Mass Transfer in Multicomponent Mixtures. Delft, Delft University Press, 2000.

Cuprins

1. Introducere	2
2. Separări cu membrane	4
2.1. Noțiuni introductive	4
2.2. Tipuri de membrane	4
2.3. Transportul gazelor prin medii poroase	7
2.4. Transferul de masă prin membrane neporoase	17
2.5. Difuziunea prin membrane biologice	17
2.6. Distilarea osmotică	21
2.7. Osmoza inversă	26
2.8. Electrodializa	31
2.9. Ultrafiltrarea	35
3. Schimbul ionic	36
4. Flotația ionică	38
5. Procese biologice de separare	42
6. Separări prin distilare	45
6.1. Distilarea simplă	45
6.1.1. Distilarea simplă discontinuă	45
6.1.2. Distilarea simplă continuă	49
6.2. Rectificarea discontinuă	53
6.2.1. Rectificarea discontinuă la concentrație constantă a distilatului	54
6.2.2. Rectificarea discontinuă la cifră de reflux constantă și compoziție variabilă a distilatului	58

6.3. Antrenarea cu vapori	60
6.4. Distilarea moleculară	64
7. Extracția solid- lichid	77
7.1. Noțiuni introductive	77
7.2. Echilibrul în extracția solid-lichid	78
7.3. Factorii care influențează viteza de extracție	82
7.4 Transferul de masă în extracția solid – lichid	83
7.5. Calculul extracției solid-lichid	85
7.6. Clasificarea și descrierea utilajelor pentru extracția solid - lichid	91
8. Cristalizarea	98
8.1. Noțiuni introductive	98
8.2. Echilibrul solid-lichid. Solubilitate	98
8.3. Procedee de cristalizare	100
8.4. Bilanțul de materiale la cristalizare	103
8.5. Bilanțul termic	104
8.6. Mecanismul cristalizării. Nucleația și creșterea cristalelor	106
8.7. Utilaje pentru cristalizare	111
8.8. Topirea zonală	116