VEGYIPARI MŰVELETTAN

JEGYZET

CSÉFALVAY EDIT
MIKA LÁSZLÓ TAMÁS

ELTE KÉMIAI INTÉZET
BUDAPEST
2008

1 BEVEZETÉS 5

2 A VEGYIPARI ÉS VELE ROKONIPARI MŰVELETEK CSOPORTOSÍTÁSA 5

3 A MŰVELETI EGYSÉG 6

3.1 A MŰVELETI EGYSÉGEK CSOPORTOSÍTÁSA 6

4 A MŰVELETI EGYSÉGEK MATEMATIKAI LEÍRÁSA 8

4.1 TRANSZPORTFOLYAMATOK ÉS AZ ÁRAM FOGALMA 8
4.1.1 Konvektív áram, áramsűrűség 9
4.1.2 Vezetéses áram, áramsűrűség 9
4.1.3 Az átadási áram 10
4.1.4 Források és a lokális megváltozás 10
4.2 A MÉRLEGEK ÁLTALÁNOS ALAKJA, A BENEDEK – LÁSZLÓ – EGYENLET 11
4.2.1 Az általános komponensmérleg 11
4.2.2 Az általános hőmérleg 12
4.2.3 Az általános impulzusmérleg (lásd még 5.2) 13
4.3 AZ ÁTADÁSI TAG ÁLTALÁNOSABB ÉRTELMEZÉSE, A MUNKAVONAL FOGALMA 14
4.3.1 Egyenáramú kétfázisú műveleti egység leírása i komponensre, stacionárius, izoterm kémiai reakciót nem tartalmazó rendszerben 14
4.3.2 Ellenáramú kétfázisú műveleti egység leírása i komponensre, stacionárius, izoterm kémiai reakciót nem tartalmazó rendszerben 15
4.4 ÁRAMOK ÉS ÁRAMSŰRŰSÉGEK ÖSSZEFOGLALÁSA 16

5 AZ ÁRAMLÁSTAN ALAPJAI 16

5.1 A FOLYTONOSSÁGI TÉTEL 16
5.2 A NAVIER – STOKES – TÉTEL 19
5.3 EGYSZERŰSÍTETT MÉRLEGEGYENLETEK, AZ EULER- ÉS BERNOULLI-EGYENLET 22
5.4 A BERNOULLI-EGYENLET ALKALMAZÁSA, AZ ÁRAMLÁS SEBESSÉGÉNEK MÉRÉSE 23
5.5 REOLÓGIAI ALAPFOGALMAK 23
5.6 AZ ÁRAMLÁSOK JELLEGE 24
5.6.1 Lamináris áramlás 25
5.6.2 Turbulens áramlás 26
5.7 A HAGEN-POISEUILLE-EGYENLETET ALKALMAZÁSA, CSŐVEZETÉKEK VESZTESÉGMAGASSÁGA 26
5.8 FLUIDIZÁCIÓ 27

6 KÉMIAI REAKTOROK 28

6.1 KÉMIAI REAKTOROK CSOPORTOSÍTÁSA 28
6.2 A REAKTOROK MŰKÖDÉSÉT BEFOLYÁSOLÓ FŐBB TÉNYEZŐK 30
6.3 AZ EGYES REAKTORTÍPUSOK MATEMATIKAI LEÍRÁSA 30
6.3.1 Homogén, szakaszos izoterm üstreaktor, elsőrendű reakció 31
6.3.2 Homogén, folyamatos izoterm üstreaktor, elsőrendű reakció 31
6.3.3 Folyamatos stacionárius csőreaktor, elsőrendű reakció 32
6.3.4 Folyamatos stacionárius reaktorkaszkád, elsőrendű reakció 33
6.3.5 Adiabatikus reaktorok elsőrendű reakció esetén 33
6.4 A REAKTOROK KIVÁLASZTÁSA ÉS TERVEZÉSE 35
6.5 A REAKTOROK KIVÁLASZTÁSA 35
6.6 REAKTOROK TERVEZÉSE 38
6.7 REAKTOROK A GYAKORLATBAN 39

7 DESZTILLÁCIÓ 43

7.1 GŐZ- FOLYADÉK EGYENSÚLYOK 43
7.2 BINER ELEGY SZAKASZOS DESZTILLÁCIÓJA 44
7.3 BINER ELEGY FOLYAMATOS DESZTILLÁCIÓJA 45
7.4 MOLEKULÁRIS DESZTILLÁCIÓ 46
7.5 VÍZGŐZDESZTILLÁCIÓ 47
7.6 LABORATÓRIUMI DESZTILLÁCIÓS BERENDEZÉSEK 48

8 REKTIFIKÁCIÓ 48

8.1 ANYAGÁRAMOK, MUNKAVONALAK 49

8.2 AZ ELMÉLETI TÁNYÉRSZÁM MEGHATÁROZÁSA MCCABE – THIELE MÓDSZERREL ... 52
8.3 A MINIMÁLIS ÉS MAXIMÁLIS REFLUX- ÉS VISSZAFORRALÁSI ARÁNY ... 52
8.4 OPTIMÁLIS REFLUX- ÉS VISSZAFORRALÁSI ARÁNY ... 54
8.5 TÖBBKOMPONENSŰ REKTIFIKÁCIÓ, A REKTIFIKÁLÓOSZLOPOK KAPCSOLÁSI SORRENDJE ... 54
8.6 FOLYAMATOS REKTIFIKÁCIÓ TÖLTETES OSZLOPBAN ... 55
8.7 KŐOLAJIPARI DESZTILLÁLÓ ÜZEMEK ... 57
8.8 A REKTIFIKÁLÓBERENDEZÉSEK FELÉPÍTÉSE ÉS SZERKEZETI ELEMEI ... 58

9 EXTRAKCIÓ ... 65

9.1 ALAPELVEK, CSOPORTOSÍTÁS ... 65
9.2 FOLYADÉK-FOLYADÉK EXTRAKCIÓ ... 65
9.2.1 Folyadék-folyadék extrakció egyensúlyi viszonyai ... 66
9.2.2 Keverő-ülepítő extraktorok ... 66
9.2.3 Egyfokozatú extrakció ... 67
9.2.4 Többfokozatú F-F extrakció fokozatonként friss oldószerrel ... 69
9.2.5 Többfokozatú folyamatos ellenáramú extrakció ... 71
9.2.6 Az extrakció számítása ... 72
9.2.7 Keverő-ülepítő extraktorok hatásossága ... 73
9.3 SZILÁRD – FOLYADÉK EXTRAKCIÓ ... 74
9.3.1 Szilárd – Folyadék extrakció fizikai oldással ... 74
9.3.2 A szilárd-folyadék extrakciós folyamat tervezési szempontjai és lépései ... 74
9.3.3 Szilárd folyadék – extrakció kémiai reakcióval ... 75
9.3.4 Szilárd folyadék – extrakció szuperkritikus körülmények között (SCE) ... 75

10 ABSZORPCIÓ – DESZORPCIÓ ... 82

10.1 A KOMPONENSÁTADÁS KÉTFILM ELMÉLETE (LEWIS – WHITMAN FÉLE KÉTFILM MODELL) ... 83
10.1.1 Kétfilm elmélet fizikai abszorpcióra ... 83
10.1.2 Kétfilm elmélet igen gyors kémiai reakció esetén ... 85
10.2 EGY- ÉS TÖBBFOKOZATÚ ABSZORPCIÓS EGYENSÚLYI EGYSÉGEK ... 86
10.3 ELLENÁRAMÚ IZOTERM ABSZORPCIÓ, DESZORPCIÓ ... 87
10.4 ABSZORBER – DESZORBER RENDSZEREK ... 90
10.4.1 Oldószer-regenerálás ... 90

11 ADSZORPCIÓ ... 91

11.1 ADSZORBENSEK ... 92
11.2 ADSZORPCIÓS EGYENSÚLYOK ... 93
11.3 ADSZORPCIÓS KINETIKA ... 96
11.4 AZ EGYENSÚLYI ADSZORPCIÓ ÉS MODELLJE ÉS ANALITIKUS MEGOLDÁSA ... 97
11.5 PSA (PRESSURE SWING ADSORPTION) ... 100

12 HŐTANI ALAPISMERETEK ÉS MŰVELETEK ... 102

12.1 HŐVEZETÉS ... 103
12.1.1 Stacionárius hővezetés sík és hengeres falon keresztül ... 103
12.1.2 Hengeres falon végbemenő stacionárius hővezetés ... 104
12.2 KONVEKTÍV HŐÁTADÁS ... 104
12.3 HATÁRRÉTEG- VAGY FILMELMÉLET ... 105
12.4 HŐÁTBOCSÁTÁS ... 105
12.5 HŐSUGÁRZÁS ... 106
12.6 A HŐCSERE ... 107
12.7 HŐKÖZVETÍTŐ KÖZEGEK ... 108
12.8 A HŐCSERÉLŐK ÁTTEKINTÉSE ... 108
12.9 A HŐCSERÉLŐK TEMA SZERINTI OSZTÁLYOZÁSI RENDSZERE ... 110
12.10 ALKALMAZOTT HŐCSERÉLŐK ... 111
12.11 HŰTŐTORNYOK ... 111
12.12 BEPÁRLÁS ... 114

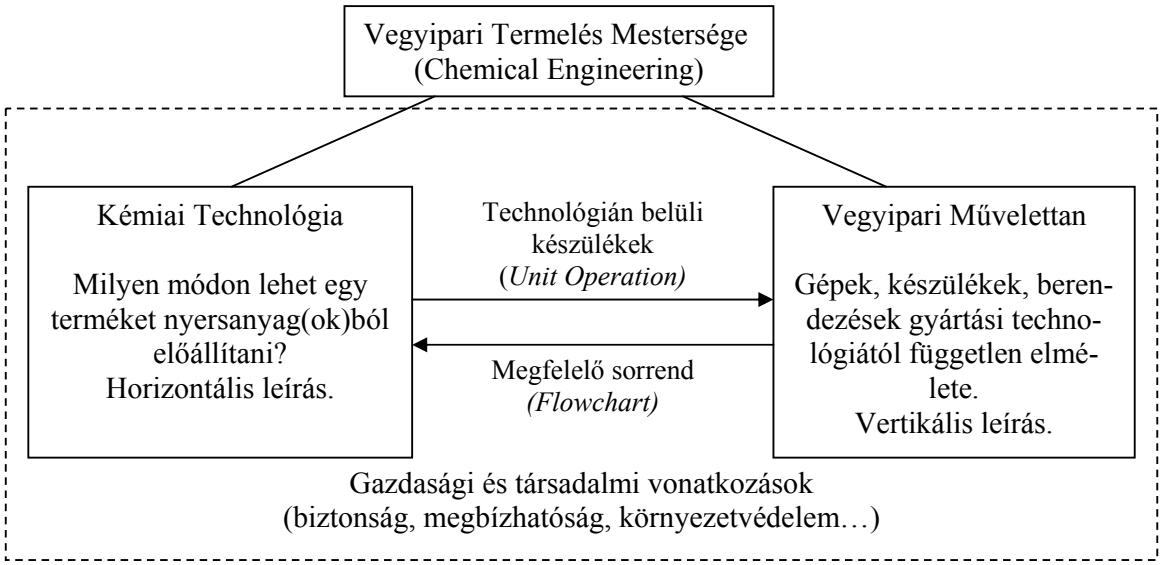
13 MEMBRÁNSZEPARÁCIÓ ... 116

13.1 A MEMBRÁNOK OSZTÁLYOZÁSA ... 117
13.1.1 Osztályozás a membrán anyaga és halmazállapota szerint ... 117
13.1.2 Osztályozás a membrán előállítási módja szerint ... 118
13.2 A MEMBRÁNSZŰRÉS ALKALMAZÁSÁNAK TARTOMÁNYA ... 119

13.3 A MEMBRÁN SZEPARÁCIÓ MÓDJAI ... 119
13.4 MEMBRÁNMŰVELETEKKEL KAPCSOLATOS ALAPFOGALMAK ... 120
13.5 MEMBRÁNMODULOK KIALAKÍTÁSA: ... 123
13.6 MEMBRÁN SZEPARÁCIÓ IPARI ALKALMAZÁSAI: ... 124
14 SZŰRÉS ... 126
15 ÜLEPÍTÉS ... 132
16 CENTRIFUGÁLÁS ... 135
17 POR ÉS CSEPPLEVÁLASZTÁS ... 138
17.1 GÁZTISZTÍTÁS ... 138
17.2 PORTALANÍTÁSI FOK ... 139
17.3 PORLEVÁLASZTÓ KÉSZÜLÉKEK ... 139
17.4 CSEPPFOGÓK ÉS CSEPPLEVÁLASZTÓK ... 143
18 KOMBINÁLT MŰVELETEK ... 144
18.1 GŐZ-FOLYADÉK EGYENSÚLYOK ÉS AZ AZEOTRÓPIA JELENSÉGE ... 144
18.2 AZEOTRÓP VAGY KIS ILLÉKONYSÁGÚ ELEGYEK SZÉTVÁLASZTÁSA ... 146
18.2.1 Kétnyomásos rektifikálás ... 146
18.2.2 Extraktív desztilláció ... 148
18.2.3 Azeotróp desztilláció ... 149
18.3 EGYÉB IPARI PÉLDAELJÁRÁSOK ... 151
19 KRISTÁYLOSÍTÁS ... 153
19.1 OLDATBÓL TÖRTÉNŐ KRISTÁLYOSÍTÁS ... 153
19.1.1 Készülékek ... 154
19.2 OLVADÉKBÓL TÖRTÉNŐ KRISTÁLYOSÍTÁS ... 155
20 SZÁRÍTÁS ... 156
20.1 A SZÁRÍTÓBERENDEZÉSEK CSOPORTOSÍTÁSA ... 157
21 KEVERÉS ... 160
21.1 KEVERŐTÍPUSOK ... 160

1 BEVEZETÉS

A vegyipari művelettan a kémiai technológiával összevetve:



1.1 ábra

Kapcsolódó egyéb főbb tudományterületek:

- Biztonságtechnika
- Folyamattervezés és irányítástechnika
- Energetika stb.

2 A VEGYIPARI ÉS VELE ROKONIPARI MŰVELETEK CSOPORTOSÍTÁSA

- Hidrodinamikai műveletek (folyadékok és gázok mozgatása)
  - Folyadékok és gázok áramlása csőben, készülékben és szemcsehalmazon.
  - Ülepítés, szűrés, centrifugálás, flotálás, fluidizáció és folyadékok keverése.
- Hőátadási műveletek (hőterjedés és hőátadás)
  - Melegítés, hűtés, kondenzáció, hőcsere, bepárlás.
- Anyagátadási (komponensátadási) műveletek
  - Egyensúlyi műveletek: desztilláció és rektifikáció, abszorpció, extrakció, adszorpció, szárítás és kristályosítás.
  - Nemegyensúlyi elválasztási műveletek: membránszűrés, mikro- és ultraszűrés, fordított (reverz) ozmózis, pervaporáció, dialízis és elektrodialízis.
- Mechanikai műveletek
  - Szilárd anyagok előkészítése és szilárd végtermékek megmunkálása.
  - Szilárd darabos és por alakú anyagok előkészítése: aprítás, fajtázás, osztályozás, granulálás és szilárd anyagok keverése.

3 A MŰVELETI EGYSÉG

- A művelettan alapvető fogalma a műveleti egység (unit operation), melynek alapján a vegyipari eljárások széles köre jól definiált, viszonylag kevés számú alapműveletből összeállítható.
- Első közelítésben azt mondhatjuk, hogy az elvi folyamatábrákon található egyszerű készülékszimbólumok általában egy-egy műveletet képviselnek (kolonna: desztilláció, reaktor: reagáltatás, szűrő: szűrés, kondenzátor: gőz-folyadék fázisátalakulás, stb.).
- A készülékek a legtöbb esetben műveleti egységeknek tekinthetőek, de nem minden esetben azonosak annak fogalmával. Előfordulhat, hogy az elvi folyamatábrán a műveleti egység nem szerepel készülékként (pl. elágazás), vagy több, egyszerű műveleti egység alkot egy készüléket (pl. reaktorkaszkád vagy rektifikálóoszlop).

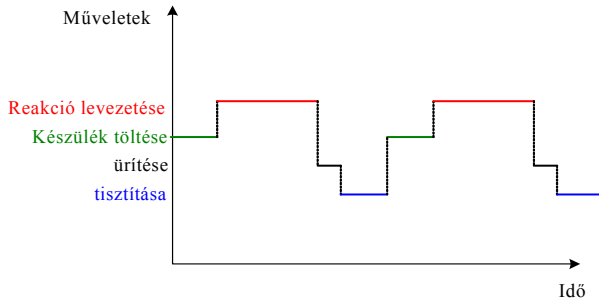
3.1 A műveleti egységek csoportosítása

- A bennük végbemenő transzportfolyamatok alapján:
  - Mechanikus: Impulzustranszport (szűrés, aprítás, centrifugálás…)
  - Termikus: Entalpiaváltozás (bepárlás, hűtés, hőcsere…)
  - Diffúziós műveletek: komponenstranszport (komponensszétválasztási műveletek…)
- Fázisérintkeztetés alapján:
  - Gőz – folyadék: desztilláció, rektifikáció…
  - Gáz – folyadék: abszorpció, deszorpció…
  - Folyadék – folyadék: extrakció…
  - Folyadék – szilárd: extrakció, adszorpció, ioncsere…
  - Szilárd – folyadék – gőz: nedvesítés, szárítás…
  - Folyadék – szilárd – folyadék: membránszeparáció, dialízis…

- Üzemvitel szerint: szakaszos, folyamatos

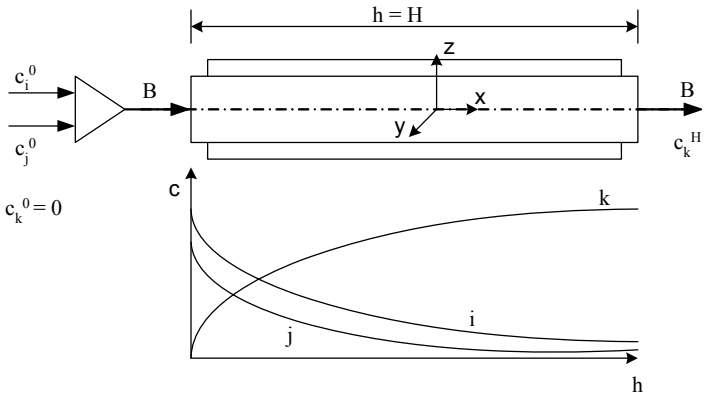
  - *szakaszos egység*: Időben periodikusan ismétlődő részműveletekből áll.

1. Kiindulási anyag adagolása.
2. Művelet elvégzése vagy folyamat levezetése.
3. Készülék vagy gép ürítése.
4. Tisztítás



3.1 ábra

– *Folyamatos egység*: a betáplálás és a termékek elvezetése folyamatos.
+ Csőreaktor esetén:



Dugószerű áramlás esetén:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial z}\right)_t = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial y}\right)_t = 0$$

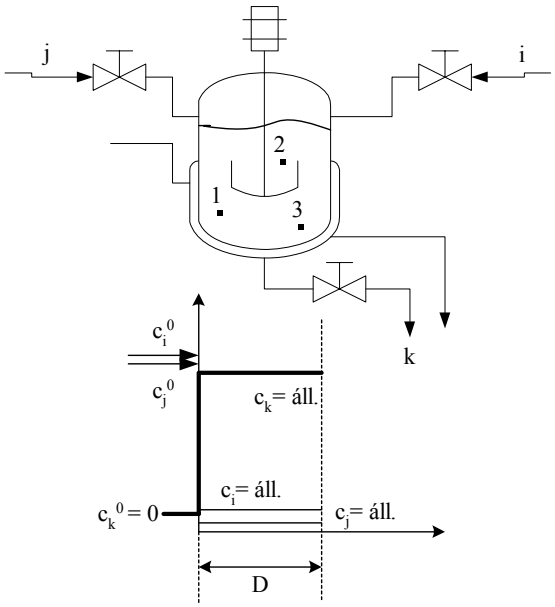
Stacionárius esetben:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial x}\right)_t \neq 0$$

Γ: intenzív (térfogatfüggetlen) állapotjelző (pl.: T, p, c)
A kémiai reakció: i + j = k

3.2 ábra

+ Üstreaktor esetén:



Tökéletes keveredés esetén:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial y}\right)_t = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial z}\right)_t = 0 \quad (1.1)$$

Stacionárius esetben:

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial t}\right)_{x,y,z} = 0 \quad (1.2)$$

Γ: intenzív (térfogatfüggetlen) állapotjelző

3.3 ábra

- Fázisérintkeztetés módja szerint: integrális, differenciális

  Integrális, ha Γ intenzív állapotjelző:

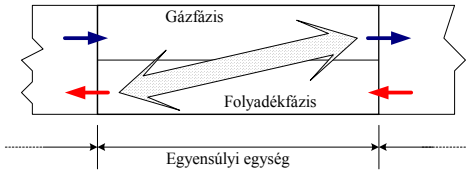
$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial x}\right)_t = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial y}\right)_t = \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial z}\right)_t = 0 \quad (1.3)$$

  Differenciális, ha a fenti parciális deriváltak nullától különböznek.
- Időbeni viselkedés szerint: stacionárius és instacionárius

  Stacionárius esetben az intenzív paraméterek eloszlása időtől független, instacionárius esetben pedig függ az időtől.
- Fázisok száma szerint: egyfázisú, többfázisú (homogén, heterogén)
- Áramlási irány szerint: egyenáramú, ellenáramú, keresztáramú
- Hőtani szempontból: izoterm, adiabatikus, politrop

- Energiafelhasználás szerint: mechanikai, termikus, kémiai (elektrokémiai)
- Egyensúlyi, nem egyensúlyi

  Egyensúlyi egységnek nevezzük a műveleti egység azon részét, melyből a távozó fázisok egymással termodinamikai egyensúlyban vannak, vagyis a fázisokban a hőmérséklet, a nyomás és a komponensek kémiai potenciálja egyenlő.



3.4 ábra

4 A MŰVELETI EGYSÉGEK MATEMATIKAI LEÍRÁSA

- A vegyipari gyakorlatban a folyamatok leírásához öt alapmennyiség elegendő, melyek bázist alkotnak. Ezek a következők:

  Hosszúság, idő, tömeg, hőmérséklet és anyagmennyiség.

- A leíró mennyiségek számát tekintve egy műveleti egység leírását akkor tekintjük teljesnek, ha megadunk minden be- és kilépési pontra, az anyagáramokra vonatkozóan – *C* számú komponens esetén –, fázisonként *(C+2)* adatot. Igy a következőket kapjuk eredményül: komponensáram, impulzusáram és energiaáram.

  Ha az energiaáramot hőáramra korlátozzuk, akkor az előző három áram helyett megadhatunk az anyagáramokra fázisonként egy extenzív és *(C+1)* intenzív adatot is, mégpedig:

  a tömegáramot, a *(C-1)*móltörtet, a hőmérsékletet és a nyomást.

- A szabadsági fok fogalma

  Egy műveleti egység matematikai modellezésénél, tervezésénél, ill. üzemeltetésénél szabadon megválasztható paraméterek száma: $F = N - M$, ahol F a szabadsági fok, N a változók száma, M a változók közötti összefüggéseket leíró egyenletek és egyéb megkötések száma.

4.1 Transzportfolyamatok és az áram fogalma

- A műveleti egységek kvantitatív leírásához a bennük áramló mennyiségek tér-idő függése alapvető jelentőségű. Az áramló közeget — halmazállapotától függetlenül — *fluidumnak* nevezzük. A fluidum lehet áramló gőz, gáz, folyadék, valamint az összenyomatóságot tekintve kompresszibilis és inkompresszibilis.
- A művelettan témakörében az anyag általános mozgásegyenlete, vagyis a tömeg-mérlegegyenlet mellett további három extenzív mennyiség transzportjával kell foglalkoznunk. Ezek a komponens–, hő(termikus energia)– és az impulzus transzport.
- A műveleti egység leírásához három féle tér(x, y, z) – idő(t) függvény ismerete szükséges, ezeket mező kifejezéssel adjuk meg:
  - sűrűségmező: $\rho = \rho\,(x, y, z, t)$ vagy koncentrációmező $c_i = c_i\,(x, y, z, t)$, $i = 1 \ldots C$;
  - hőmérsékletmező: $T = T\,(x, y, z, t)$;
  - sebességmező: $v_x = v_x\,(x, y, z, t)$, $v_y = v_y\,(x, y, z, t)$, $v_z = v_z\,(x, y, z, t)$

- *Áram* (jele: I): egy extenzív mennyiség (ψ) adott A felületen történő elmozdulása, adott időtartam alatt. Skaláris mennyiség, dimenzióját tekintve:

$$\text{áram(I)} = \frac{\text{extenzív mennyiség}}{\text{idő}} = \frac{\Psi}{t} \tag{1.4}$$

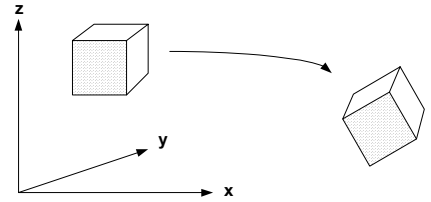
A művelettanban a rendszer jellemzésére négy áram elegendő, ezek:
- tömegáram (kg/s)
- komponensáram (mol/s)
- hőáram (J/s)
- impulzusáram (kgm/s^2, azaz $\frac{d(m\bar{v})}{dt}$).

- *Áramsűrűség* (jele: j): Vektor, melynek iránya megegyezik az áramlás irányával, nagysága egyenlő az extenzív mennyiségnek az áramlás irányára merőleges egységnyi keresztmetszetű felületen időegység alatt átlépő mennyiségével.

$$\text{áramsűrűség(j)} = \frac{\text{extenzív mennyiség}}{\text{felület} \cdot \text{idő}} = \frac{\Psi}{A \cdot t} \tag{1.5}$$

4.1.1 Konvektív áram, áramsűrűség

A konvekció (vándorlás) azon transzportmechanizmus, melyben az anyag teljes tömegében mozgást végez egy adott térben. Leginkább a fluidumokra jellemző és a mértékadó a sebességvektor $(\bar{v})$ (rögzített koordinátarendszerben).



rögzített koordinátarendszer

4.1 ábra

$$j_{\text{konvektív}} = \frac{\text{extenzív mennyiség}}{\text{felület} \cdot \text{idő}} = \frac{\text{extenzív mennyiség}}{\text{térfogat}} \cdot \text{sebesség} \tag{1.6}$$

Komponensre: $j_{\text{konvektív}} = c_i \cdot \bar{v}$ (1.7)

Hőre: $j_{\text{konvektív}} = (\rho c_p T) \cdot \bar{v}$ (1.8)

c_p: állandó nyomásra vontkozó hőkapacitás [J/kg*K]
c_i: i-dik anyag koncentrációja [mol/dm^3]

4.1.2 Vezetéses áram, áramsűrűség

Ha a térben egy adott fizikai mennyiség sűrűsége nem egyforma (nem uniform rendszer), akkor a rendszerben vezetéses transzportmechanizmus indul, amely ezt a sűrűségkülönbséget igyekszik kiegyenlíteni (a rendszert uniformmá teszi).

Mivel a nem uniform rendszert leíró intenzív tulajdonságok között mutatkozó térbeli különbségeket tekintjük a rendszerben lezajló változások okainak, ezért a két pont közti különbségüket, vagy folytonos rendszereknél gradiensüket *hajtóerőnek* nevezzük (kémiai potenciál, hőmérséklet ill. nyomás különbség).

Hajtóerők megléte esetén tehát mindig olyan extenzív áramok indulnak meg, amelyek a hajtóerők kioltására törekednek.

A kialakuló vezetéses áramsűrűségeket az ún. *fenomenológiai egyenletek* írják le. Ezek általános alakja:

$$j_v = -L_v \operatorname{grad} \varphi \qquad \text{ahol } L_v \text{ a vezetéses transzportegyüttható} \qquad (1.9)$$

A negativ előjel az áram irányára vonatkozik, azaz a magasabb potenciálú hely felől az alacsonyabb potenciálú hely felé irányul. φ: általánosított extenzív változó, amely lehet, hőmérséklet, koncentráció, sebesség).

4.1.3 Az átadási áram

A változásokat leíró folytonos függvények helyett olyan áramokat is definiálnunk kell, amelyek értéke arányos a fázisok közötti érintkezési felülettel, és a fázisok belsejében lévő intenzív paraméterek különbségével.

A fázisok a határfelületén az intenzív állapotjelzők értéke törést, a koncentrációé pedig szakadást mutat.

Az arányossági együtthatót átadási tényezőnek nevezzük. Így az átadási áram kifejezése pl.:

komponensre: $$j_{\text{átadási}} = \beta A \Delta c_i \qquad (1.10)$$

hőre: $$j_{\text{átadási}} = \alpha A \Delta T \qquad (1.11)$$

ahol: β: komponensátadási tényező [m/s], α: hőátadási tényező [J/m^{2}Ks]
A: átadási felület [m^2], Δc_i: koncentrációkülönbség, *i*-komponensre nézve
ΔT: hőmérséklet-különbség

4.1.4 Források és a lokális megváltozás

Áramló rendszerek esetében a nem megmaradó extenzív mennyiségekre források és nyelők (*G*) is előfordulhatnak, ilyenek pl.: a kémiai reakciók. A térfogatelemben előálló áramtöbbletet *forrásnak*, az áramcsökkenést pedig *nyelőnek* nevezzük. Matematikailag az áram térfogat szerinti differenciálhányadosa:

$$G = \frac{dI}{dV} = \frac{d(jA)}{dV}, \left[\frac{\text{mennyiség}}{m^3 \cdot s}\right] \qquad (1.12)$$

$$\text{Komponensre}: \frac{dc_i}{dt} \qquad (1.13)$$

$$\text{Hőre}: \frac{d\rho c_p T}{dt} \qquad (1.14)$$

4.2 A mérlegek általános alakja, a Benedek – László* – egyenlet

A fenti meggondolások alapján a műveleti egységeket leíró mérlegegyenletek általános alakja:

$$\left(\begin{array}{c}\text{Lokális megváltozás}\\ \text{Időbeni változás}\end{array}\right) = \left(\text{Konvekció}\right) + \left(\text{Vezetés}\right) + \left(\text{Átadás}\right) + \left(\text{Forrás}\right) \quad (1.15)$$

4.2.1 Az általános komponensmérleg

A (1.15) egyenlet alapján adott *i* komponens esetén az időbeli változást kifejező egyenlet:

$$\boxed{\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\mathrm{div}(c_i \bar{v}) - \mathrm{div}(D_i \ \mathrm{grad}\ c_i) \pm \beta_i \omega \Delta c_i + \upsilon_i r} \quad (1.16)$$

ahol: c_i: *i* komponens koncentrációja [mol/dm^3]
v: sebességvektor (v_x, v_y, v_z)
D_i: diffúziós állandó [m^2/s]
β: komponensátadási tényező [m/s]
ω: fajlagos felület [m^2]
ν_i: sztöchiometriai együttható
r: reakciósebesség
Δc_i: komponensátadás hajtóereje

- A ”konvektív tag” – div (vc) értelmezése:

  div (vc) = div (cv_x, cv_y, cv_z) =

$$\frac{\partial c v_x}{\partial x} + \frac{\partial c v_y}{\partial y} + \frac{\partial c v_z}{\partial z} = c\frac{\partial v_x}{\partial x} + c\frac{\partial v_y}{\partial y} + c\frac{\partial v_z}{\partial z} + v_x\frac{\partial c}{\partial x} + v_y\frac{\partial c}{\partial y} + v_z\frac{\partial c}{\partial z} = c \cdot \mathrm{div}\ v + v \cdot \mathrm{grad}\ c \quad (1.17)$$

  (Csővezeték esetére a formula $v\frac{dc}{dx}$ alakra egyszerűsödik.)

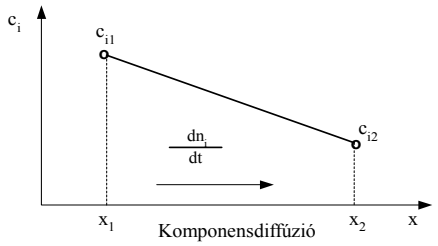
- A ”vezetéses tag” értelmezése:

  A (1.16) egyenlet második tagját tekintve a FICK II. törvény néven ismert összefüggést kapjuk:
  (A negatív előjel azt fejezi ki, hogy a nagyobb koncentrációjú hely felől a kisebb koncentrációjú felé irányul a komponenstranszport)

  A komponensdiffúzióra vonatkozó FICK I. törvény (stacionárius eset):

$$\frac{dc_i}{A dt} = -D_i \frac{dc_i}{dx}, \quad (\mathrm{mol\,m^{-2}s^{-1}}) \quad (1.18)$$

* Benedek Pál és László Antal professzorokról elnevezett egyenlet. Az irodalomban kibővített Damköhler egyenletnek is nevezik.



4.2 ábra

$$\operatorname{div}(D\cdot \operatorname{grad} c)=\operatorname{div}\left(D\frac{\partial c}{\partial x};D\frac{\partial c}{\partial y};D\frac{\partial c}{\partial z}\right)=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(D\frac{\partial c}{\partial y}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial c}{\partial z}\right)=$$

$$=D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}+D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2}+D\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}+\frac{\partial D}{\partial x}\frac{\partial c}{\partial x}+\frac{\partial D}{\partial y}\frac{\partial c}{\partial y}+\frac{\partial D}{\partial z}\frac{\partial c}{\partial z}=D\nabla^2 c+\nabla D\nabla c \qquad (1.19)$$

A (1.19) egyenlet esetében figyelembe vettük, hogy a diffúziós állandó függ a koncentrációtól (gázok esetében mindenképp). Abban az esetben, ha ezt a feltételezést elhanyagoljuk és a térnek csak egy irányát tekintjük, instacionárius esetben, akkor a FICK II. törvényt kapjuk.

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (1.20)$$

Kizárólag diffúziót feltételezve és D = áll. az általános diffúziós egyenlet:

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}+\frac{r}{x}\frac{\partial c}{\partial x}\right) \qquad (1.21)$$

r = 0, ha réteget vizsgálunk (ekkor az (1.20) egyenletet kapjuk),

r = 1, ha henger geometriát vizsgálunk,

r = 2, ha gömb geometriát vizsgálunk

Az 1.21 egyenlet az 1.17 egy speciális esete, abból levezethető.

- A ”forrás” tag értelmezése

  A koncentráció körülhatárolt térfogatelemben történő megváltozását jelenti, amely legtöbbször kémiai reakció eredménye. Forrás: az adott anyag a reakcióban termékként szerepel, ”nyelő”: negatív forrás, az adott anyag reaktáns.

4.2.2 Az általános hőmérleg

Egy rendszer hőtartalmának időbeni változását kifejező általános mérlegegyenlet:

$$\boxed{\frac{\partial(\rho c_p T)}{\partial t}=-\operatorname{div}(\rho c_p T\cdot \bar{v})+\operatorname{div}(\lambda\cdot \operatorname{grad} T)+\alpha\omega\Delta T+(-\Delta_R H)r} \qquad (1.21)$$

ahol: ρ: sűrűség [mol/dm^3],

v: sebességvektor (v_x, v_y, v_z);

λ: hővezetési tényező [J/msK]

α: hőátadási tényező [m/s]
ω: fajlagos felület [m^2]
$\Delta_R H$: reakcióhő [J/mol]
r: reakciósebesség
c_p: fajhő, állandó nyomáson [J/kg*K]

- Vezetéses tag: A hővezetés FOURIER–egyenlet egy irányt (*x* irány) figyelembe véve:

$$\frac{dQ}{Adt} = -\lambda \frac{dT}{dx} \tag{1.22}$$

ahol: Q: hő [J],

Instacioner állapotra kapjuk a 1.21 második tagját.

- Átadásos tag: Az átadott hőmennyiség arányos a felülettel, a hőmérsékletkülönbséggel és a hőátadási tényezővel.
- Forrás tag: exoterm ill. endoterm reakció esetén a rendszerben hőforrás ill. nyelő van.

4.2.3 Az általános impulzusmérleg (lásd még 5.2)

$$\boxed{\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} = -\mathrm{div}(\rho v \circ \bar{v}) + \mathrm{Div}\eta(\mathrm{Grad}\,\bar{v}) + \gamma\omega\Delta v - \mathrm{grad}\,p} \tag{1.23}$$

ahol: ρ: sűrűség [mol/dm^3] v: sebességvektor (v_x, v_y, v_z)
η: viszkozitás γ: impulzusátadási tényező [m/s]
ω: fajlagos felület [m^2] p: impulzusforrás

Fontos megjegyezni, hogy $\mathrm{grad}\,v \neq \mathrm{Grad}\,v$ (1.24)

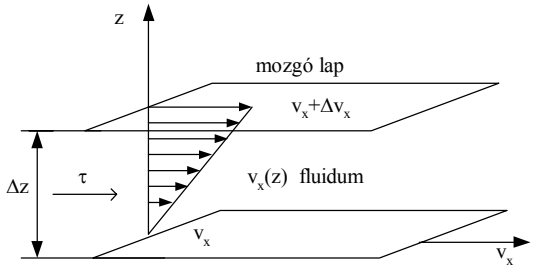
- A ”konvektív tag” értelmezése:

$$\mathrm{Div}(\rho v \circ v) = \rho v \cdot \mathrm{div}(v) + (v \circ v) \cdot \mathrm{grad}\rho + \rho(\mathrm{Grad}v) \cdot v \tag{1.25}$$

(Ebben a felírásban a lehető legbővebb értelmezést adtuk a konvektív tagnak: a sebesség és a sűrűség is helyfüggő. A gyakorlatban azonban egyszerűsíteni szoktak.)

- A ”vezetéses tag” értelmezése:

$$\mathrm{Div}\eta\mathrm{Grad}v = \eta\mathrm{DivGrad}v + \mathrm{Grad}v \cdot \mathrm{grad}\eta \tag{1.26}$$



Nyírófeszültség két párhuzamos lap között

4.3 ábra

NEWTON súrlódási törvénye, ami szintén származtatható (1.23)-ból, egyetlen irányt figyelembe véve:

$$\tau = \frac{dI}{Adt} = -\upsilon \frac{d(\rho v_x)}{dz} = -\eta \frac{dv_x}{dz}, \quad (kgm^{-1}s^{-2} = Nm^{-2}) \tag{1.27}$$

- Az ”átadásos tag” értelmezése:

  Analóg módon értelmezhető, mint a komponens esetében: Adott fajlagos felületen történő átadás adott sebességkülönbség mellett. Az átadás az ún. impulzusátadási tényezővel arányos.

- Forrás tag:

  Akkor kell vele számolni, ha az adott térfogatelemben impulzusforrás, vagy nyelő van.

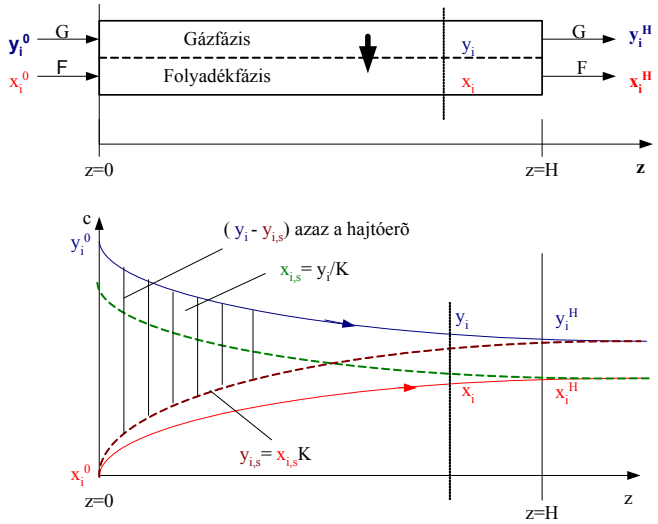
4.3 Az átadási tag általánosabb értelmezése, a munkavonal fogalma

- Munkavonal: a kétfázisú műveleti egység adott pontján (adott helyén) az egymáshoz tartozó fáziskoncentrációk halmaza.

- Egyensúlyi görbe: adott ϕ_1 fázisbeli koncentrációval termodinamikai egyensúlyban lévő ϕ_2 fázisbeli koncentrációk halmaza (pl.: gőz - folyadék egyensúlyi görbe). Az egyensúlyt minden esetben a kémiai potenciálok egyenlősége jelenti.

- Hajtóerő: az egyensúlyi görbe és a munkavonal közötti különbség, amely lehet pl.: koncentrációkülönbség: komponenstranszport, hőmérsékletkülönbség: hőtranszport.

4.3.1 Egyenáramú kétfázisú műveleti egység leírása *i* komponensre, stacionárius, izoterm kémiai reakciót nem tartalmazó rendszerben



4.4 ábra

Koncentrációk jele: x_i: folyadékfázis, y_i: gőzfázis. G: gázáram, F: folyadákáram [kg, mol/sec]
A telítési egyensúlyi koncentrációk: $x_{i,s}$ és $y_{i,s}$. (Meghatározásuk a Henry-törvény ($y_{i,s}=Kx_i$) alapján történik.)

A megmaradási tételekből $\Sigma_{\text{belépő áram}} - \Sigma_{\text{kilépő áram}} = 0$

$$Gy_i^0 + Fx_i^0 = Gy_i^H + Fx_i^H \tag{1.28}$$

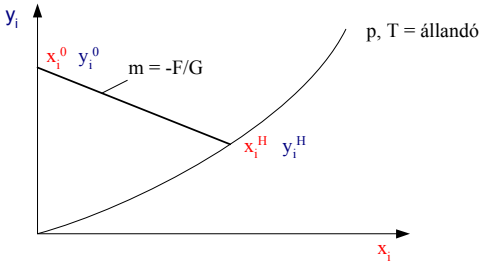
tetszőleges belső ponttal kettéosztva a műveleti egységet, a mérlegek:

$$Gy_i^0 + Fx_i^0 = Gy_i + Fx_i \quad \text{és} \quad Gy_i + Fx_i = Gy_i^H + Fx_i^H \tag{1.29}$$

A fenti egyenleteket rendezve a munkavonal (y_i) egyenletéhez jutunk:

$$y_i = -\frac{F}{G}\left(x_i - x_i^0\right) + y_i^0 \text{ vagy,} \tag{1.30}$$

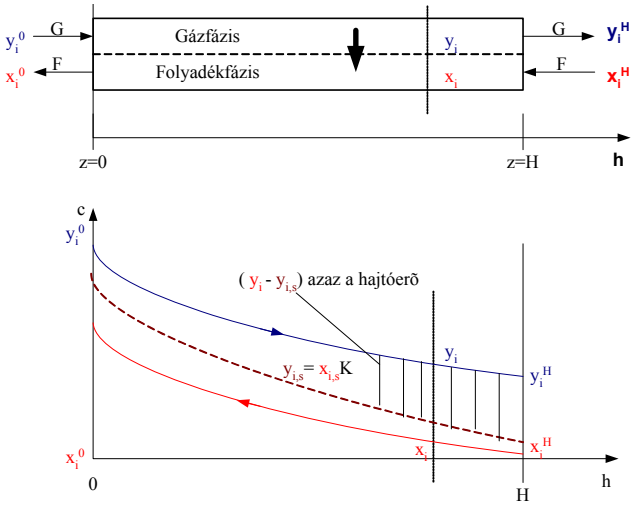
$$y_i = -\frac{F}{G}\left(x_i - x_i^H\right) + y_i^H \tag{1.31}$$



4.5 ábra

Az egyensúly fennállása esetén a munkavonal eléri az egyensúlyi vonalat, a hajtóerő értéke zérus lesz, megszűnik a komponenstranszport.
Az átadási áram értéke: $I_{átadási}=\beta_y A(y_i-y_{i,s})=\beta_x A(x_{i,s}-x_i)$. (1.32)
(β_y és β_x a gáz- és a folyadékkoncentrációkkal kifejezett komponensátadási tényező).

4.3.2 Ellenáramú kétfázisú műveleti egység leírása *i* komponensre, stacionárius, izoterm kémiai reakciót nem tartalmazó rendszerben



4.6 ábra

Mérlegek:

$$Gy_i^0 + Fx_i^H = Gy_i^H + Fx_i^0 \tag{1.33}$$

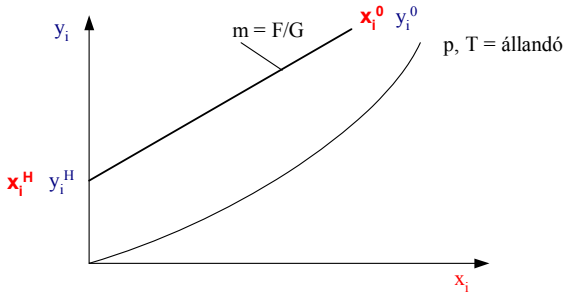
$$Gy_i^0 + Fx_i = Gy_i + Fx_i^0 \tag{1.34}$$

$$Gy_i + Fx_i^H = Gy_i^H + Fx_i \tag{1.35}$$

A munkavonal egyenletei:

$$y_i = \frac{F}{G}\left(x_i - x_i^0\right) + y_i^0 \tag{1.36}$$

$$y_i = \frac{F}{G}\left(x_i - x_i^H\right) + y_i^H \tag{1.37}$$



4.7 ábra

4.4 Áramok és áramsűrűségek összefoglalása

	Mennyiség jele	Áram	Sűrűség	Áramsűrűség	
				Konvektív	Vezetéses
Általánosan	Ψ	$\frac{\Psi}{t}$	$\frac{\Psi}{V}$	$\varphi\underline{v}$	$-L_v \mathrm{grad}\varphi$
Tömeg	m [kg]	$\frac{m}{t}\left[\frac{kg}{s}\right]$	$\rho = \frac{m}{V}\left[\frac{kg}{m^3}\right]$	$\rho\underline{v}\left[\frac{kg}{m^2 s}\right]$	$-D\mathrm{grad}\rho$
Komponens	$n_i = \frac{m_i}{M_i}[mol]$	$\frac{n_i}{t}\left[\frac{mol}{s}\right]$	$c_i = \frac{n_i}{V}\left[\frac{mol}{m^3}\right]$	$c_i\underline{v}\left[\frac{mol}{m^2 s}\right]$	$-D_i \mathrm{grad}c_i$
Hő (entalpia)	$Q = mc_pT[J]$	$\frac{mc_pT}{t}\left[\frac{J}{s}\right]$	$\rho c_pT\left[\frac{J}{m^3}\right]$	$\rho c_pT\underline{v}\left[\frac{J}{m^2 s}\right]$	$-\lambda \mathrm{grad}T$
Impulzus	$\underline{I} = m\underline{v}\left[\frac{kgm}{s}\right]$	$\frac{m\underline{v}}{t}\left[\frac{kgm}{s^2}\right]$	$\rho\underline{v}\left[\frac{kg}{m^2 s}\right]$	$\rho\underline{v}^2\left[\frac{kg}{m^2 s}\right]$	$-\mu \mathrm{grad}\underline{v}$

5 AZ ÁRAMLÁSTAN ALAPJAI

A modern természettudomány alapvető felismerése (elsősorban LOMONOSZOV, LAVOISIER, EULER és JOULE megfigyelései alapján), hogy az anyagi világ olyan tulajdonságait sikerült leírni (tömeg és energia), amelyekre ún. megmaradási törvények érvényesek. Ezen tulajdonságokhoz rendelt mennyiségek ui. a változások során összegükben állandóak maradnak.
Általánosan azt mondhatjuk, hogy egy rendszerbe belépő összes energia egyenlő a kimenő és a felhalmozódó összes energiák összegével.

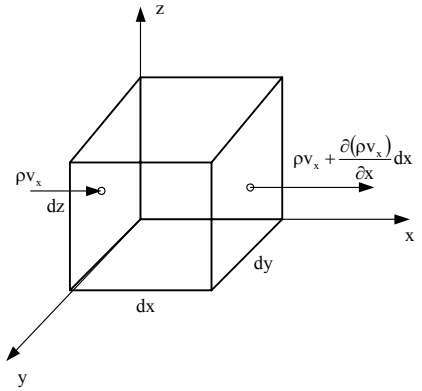
5.1 A folytonossági tétel

A vegyipar, biokémia, élelmiszeripar stb. többnyire áramló rendszerekkel dolgoznak. A tömegmegmaradás törvényét áramló rendszerekre a folytonossági vagy más néven kontinuitási egyenlet fejezi ki. A folyadékok mozgását kétféle módon adhatjuk meg:

- LAGRANGE szerint: A leírás a ”részecskékkel együtt haladva” történik úgy, hogy megadjuk valamennyi részecske pályáját az idő függvényében.
- EULER szerint: Rögzített pontból figyeljük az áramlási tér minden egyes pontját és megadjuk az ott áthaladó részecskék sebességét.

A levezetéshez határoljuk el az áramlási tér kijelölt helyén egy adott koordinátarendszerhez kötött dV térfogatelemet *(control volume),* majd írjuk fel a dt idő alatt átáramlott tömegmennyiséget:

$$dV = dx \cdot dy \cdot dz \tag{5.1}$$



5.1 ábra

A térfogatelem x iránnyal párhuzamosan belépő áramsűrűség ρv_x, ebből az x irányba dt idő alatt belépő tömegmennyiség $\rho v_x dydzdt$.

A x iránnyal párhuzamosan kilépő sűrűség és sebesség általában más értékű, a belépőhöz képest megváltozik:

$$\left(\rho v_x + \frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} dx\right) dy\, dz\, dt \tag{5.2}$$

A kilépő többlet:

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} dy\, dz\, dx \tag{5.3}$$

A másik két irányban történő megváltozás ugyanúgy írható fel a megfelelő indexek szerinti jelöléssel.

Az így kapott három kifejezés összegéből – azaz a térfogatelemből időegység alatt ki- és belépő tömegmennyiség különbsége – egyenlő a térfogatelemben lévő tömegmennyiség időegységre eső csökkenésével, azaz:

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} dx\, dy\, dz \tag{5.4}$$

A tömegmegmaradás tétele tehát általánosan a kiválasztott térfogatelemre:

$$\sum_{\text{kilépő}} \dot{m} - \sum_{\text{belépő}} \dot{m} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} dy\, dz\, dx \tag{5.5}$$

ahol $\dot{m}$ a ki- és belépő tömegáramot jelenti.

Ennek alapján:

$$\left(\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} \right) dx\, dy\, dz = -\frac{\partial \rho}{\partial t} dx\, dy\, dz \tag{5.6}$$

Az egyszerűsítés után:

$$\left(\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v_y)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v_z)}{\partial z} \right) = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \tag{5.7}$$

Vektorként felírva:

$$\boxed{\operatorname{div}(\rho \bar{v}) = -\frac{\partial \rho}{\partial t}} \tag{5.8}$$

Ez az összefüggés a folytonossági tétel általános alakja, összenyomható (kompresszibilis) és súrlódásos közegre is alkalmazható.

Ha az (5.7) kifejezést úgy általánosítjuk, hogy a sűrűség is a hely függvénye, akkor a differenciálásokat elvégezve:

$$v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} + \rho \frac{\partial v_x}{\partial x} + \rho \frac{\partial v_y}{\partial y} + \rho \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \tag{5.9}$$

majd rendezve:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} = -\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \tag{5.10}$$

az egyenlet bal oldala a sűrűség teljes megváltozását adja, azaz teljes differenciál.

Ennek megfelelően:

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \nabla \underline{v} = 0 \tag{5.11}$$

Ha az áramlás időben állandósult (stacionárius, $\frac{\partial \rho}{dt} = 0$), akkor a folytonossági tétel alakja egyszerűsödik:

$$\operatorname{div}(\rho \bar{v}) = 0 \tag{5.12}$$

További fontos speciális eset, ha stacionárius áramlást feltételezünk és a közeget összenyomhatatlannak tekintjük (ρ = állandó), ekkor a (5.10) bal oldala zérus:

$$0 = \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \tag{5.13}$$

vagy: $\operatorname{div}(\bar{v}) = 0$

A tételt adott *A* keresztmetszeten áthaladó áramra megfogalmazva (5.8 alapján):

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x}A + \frac{\partial \rho}{\partial t}A = 0 \tag{5.14}$$

illetve stacionárius áramlásnál:

$$\frac{\partial(\rho v_x)}{\partial x}A = 0 \tag{5.15}$$

azaz: $\rho v_x A$ = állandó (5.15)

Ha az áramló közeg összenyomhatatlan: $\boxed{vA = \text{állandó azaz } v_1A_1 = v_2A_2}$ (5.16)

5.2 A NAVIER – STOKES – tétel

Az impulzusra (mozgásmennyiségre), azaz $m\bar{v}$-re felírt mérleg nem más mint NEWTON második törvényének alkalmazása áramló rendszerek egy körülhatárolt térfogatelemére.

$$\frac{d(m\bar{v})}{dt} = \sum \bar{F} \tag{5.17}$$

azaz, az m tömegre ható erők összege egyenlő az impulzus időszerinti teljes differenciáljával. Konstans tömeg esetén:

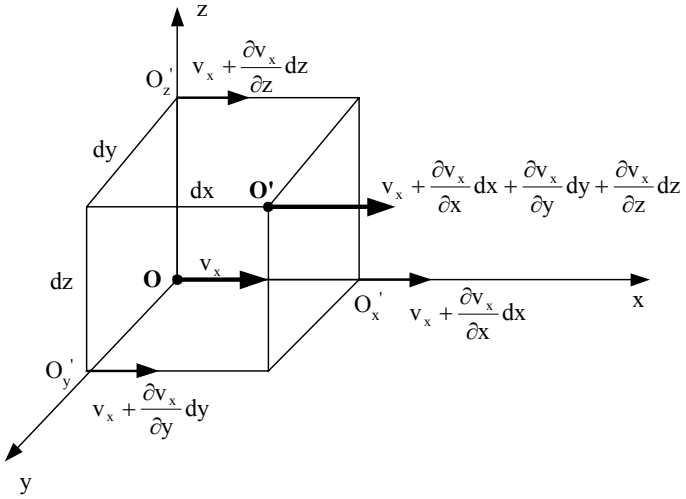
$$m\frac{d(\bar{v})}{dt} = \sum \bar{F} = m\bar{a}, \text{ ahol } \bar{a} \text{ : gyorsulásvektor} \tag{5.18}$$

- A sebesség teljes differenciálhányadosa

  A sebességvektor:

  $v_x = f(x,y,z,t)$, $v_y = f(x,y,z,t)$, $v_z = f(x,y,z,t)$ (5.19)

  A sebesség x irányú komponensének megváltozása O pontból O' pontba:



5.2 ábra

az *x* irányú komponensre v_x változása dx, dy, és dz távolságban:

$$v_x + \frac{\partial v_x}{\partial x}dx, \quad v_x + \frac{\partial v_x}{\partial y}dy, \quad v_x + \frac{\partial v_x}{\partial z}dz \tag{5.20}$$

a sebesség v_x komponense dt idő alatt $\frac{\partial v_x}{\partial t}dt$ értékkel változik meg. A

távolságváltozások felírhatók:

$$dx = v_x dt, \quad dy = v_y dt, \quad dz = v_z dt \tag{5.21}$$

Így tehát:

O' pontban a sebesség $v_x + dv_x$, azaz (5.22)

$$v_x + \left(\frac{\partial v_x}{\partial x}dx + \frac{\partial v_x}{\partial y}dy + \frac{\partial v_x}{\partial z}dz \right) \tag{5.24}$$

idővel kifejezve:

$$dv_x = \frac{\partial v_x}{\partial x}dx + \frac{\partial v_x}{\partial y}dy + \frac{\partial v_x}{\partial z}dz + \frac{\partial v_x}{\partial t}dt \tag{5.25}$$

amely a sebesség totális differenciálhányadosa. Az 5.21 kifejezést felhasználva:

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{Dv_x}{Dt} = \frac{\partial v_x}{\partial x}v_x + \frac{\partial v_x}{\partial y}v_y + \frac{\partial v_x}{\partial z}v_z + \frac{\partial v_x}{\partial t} \tag{5.26}$$

Hasonló módon levezethető az *y* és *z* irányú megváltozás is. Ezeket is felhasználva a sebesség teljes deriváltja idő és hely szerint:

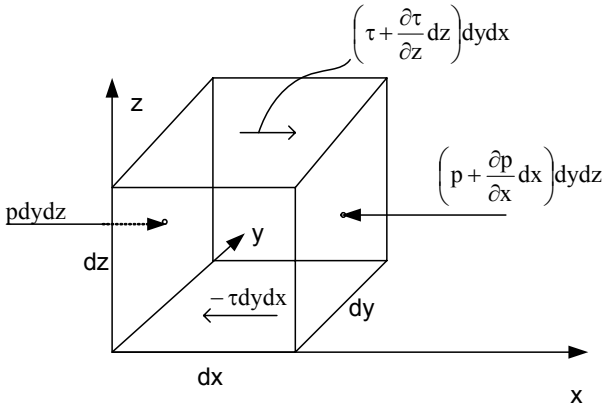
$$\boxed{\frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{D\bar{v}}{Dt} = \left(\frac{\partial}{\partial x}v_x + \frac{\partial}{\partial y}v_y + \frac{\partial}{\partial z}v_z \right) \cdot \bar{v} + \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + (\bar{v} \cdot \nabla) \cdot \bar{v}} \tag{5.27}$$

- A térfogatelem m tömegére ható erők

Csoportosításuk:

- Környezetből származó erők: nyomóerő ($F_\perp$) és surlódási erő (F_{II})
- Külső erőterek okozta erő a nehézségi erő (F_g)

a) A térfogatelem bal és jobb oldalára ható nyomóerők, valamint a felső és alsó lapokon ható súrlódási erők:



5.3 ábra

A felületre merőlegesen ható eredő nyomóerő:

$$\bar{F}_{\perp,x} = -\frac{\partial p}{\partial x}dxdydz \tag{5.28}$$

A másik két koordináta irányába ugyanezek az egyenletek érvényesek, így felírható az általános formula:

$$\bar{F}_{\perp} = \left[-\left(\bar{i}\frac{\partial}{\partial x} + \bar{j}\frac{\partial}{\partial y} + \bar{k}\frac{\partial}{\partial z} \right) p \right] dxdydz = (-\text{grad}p)dxdydz = (-\nabla p)dxdydz \qquad (5.29)$$

b) A felülettel párhuzamosan ható eredő súrlódási erő: A nyomás helyett itt τ nyírófeszültséggel kell számolni:

$$\bar{F}_{II,z} = \frac{\partial \tau}{\partial z} dzdxdy \qquad (5.30)$$

A nyírófeszültséget 1.27 szerint (előjel-korrekcióval) felhasználva:

$$\bar{F}_{II,z} = \frac{\partial}{\partial z}\left[\eta \frac{\partial v_x}{\partial z} \right] dzdxdy \qquad (5.31)$$

ha a viszkozitás a helytől független:

$$\bar{F}_{II,z} = \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} dzdxdy \qquad (5.32)$$

A valóságban azonban mindhárom irányban fellép a nyíróerő:

$$\bar{F}_{II,z} = \eta\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) dxdydz \qquad (5.33)$$

A másik két koordináta irányát is figyelembe véve:

$$\bar{F}_{II} = \left[\eta \cdot \text{grad}(\text{div}\underline{v}) \right] dxdydz = \left(\eta \nabla^2 \underline{v} \right) dxdydz \qquad (5.34)$$

c) Az elemi térfogatra *x* irányba ható tömegerő:

$$ma = \rho a dxdydz \qquad (5.35)$$

$$F_{g,x} = \rho a_x dxdydz \qquad (5.36)$$

Mindhárom irány figyelembevételével:

$$\bar{F}_g = \rho \underline{a} dxdydz \qquad (5.37)$$

A levezetett (a,b,c) összefüggések alapján már felírható az impulzus-mérlegegyenlet, azaz 5.18-be helyettesíthetjük az (5.27), (5.29), (5.34) és (5.37) – et, *x* irányban. Így a NAVIER – STOKES – egyenlet:

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} v_x + \frac{\partial v_x}{\partial y} v_y + \frac{\partial v_x}{\partial z} v_z + \frac{\partial v_x}{\partial t} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} + \upsilon\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} \right) + a_x \qquad (5.38)$$

ahol: $\upsilon = \frac{\eta}{\rho}$ izotróp (helytől független) kinematikai viszkozitás (5.39)

Általánosan a többi térirányt is figyelembe véve, vektoranalitikus formában:

$$\boxed{\frac{D\bar{v}}{Dt}=\frac{\partial\bar{v}}{\partial t}+(\bar{v}\cdot\nabla)\bar{v}=-\frac{1}{\rho}\text{grad}(p)+\upsilon\text{Grad}(\text{Div}\bar{v})+\bar{a}} \tag{5.40}$$

Az egyenlet áramsűrűség dimenzióban felírt alakja:

$$\rho\frac{D\bar{v}}{Dt}=-\nabla p+\eta\nabla(\nabla\bar{v})+\rho\bar{a} \tag{5.41}$$

5.3 Egyszerűsített mérlegegyenletek, Az EULER- és BERNOULLI-egyenlet

A fenti NAVIER – STOKES – egyenlet zárt analitikus megoldása általában nem lehetséges, emiatt egyszerűsítések alkalmazása célszerű.

1. Belső súrlódástól mentes közeg esetén, a sebesség másodrendű, helyszerinti deriváltjai zérusok lesznek. Így kapjuk az EULER–egyenletet:

$$\boxed{\rho\frac{D\bar{v}}{Dt}=-\nabla p+\rho\bar{a}} \tag{5.42}$$

stacionárius áramlás esetén *z* irányra felírva:

$$\rho v_z\frac{dv_z}{dz}=-\frac{dp}{dz}+\rho a_z \tag{5.43}$$

2. Ha a konstans nehézségi gyorsulást, továbbá a stacionárius és a földi gyorsulás ellen irányuló áramlást feltételezünk: $a_z = -g$, és az (5.43)-et *h* magasságra integráljuk, akkor a jól ismert BERNOULLI-egyenlethez jutunk:

$$\boxed{\int_{v_1}^{v_2}\rho v\,dv=-\int_{h_1}^{h_2}g\rho\,dh-\int_{p_1}^{p_2}dp} \tag{5.44}$$

elvégezve az integrálást, rendezés után:

$$\rho\frac{v_2^2}{2}+p_2+g\rho h_2=\rho\frac{v_1^2}{2}+p_1+g\rho h_1=\text{konstans.} \tag{5.45}$$

A BERNOULLI-egyenlet legfontosabb alakjai:

- Nyomásformula

$$\rho\frac{v^2}{2}+p+g\rho h=\text{konstans.} \tag{5.46}$$

- Magassági formula

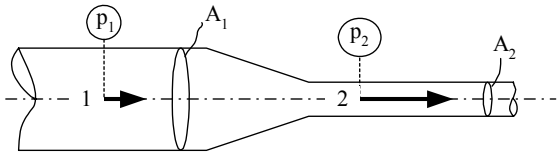
$$\frac{v^2}{2g}+h+\frac{p}{g\rho}=\text{konstans.} \tag{5.47}$$

- Energiaformula

$$\frac{v^2}{2}+gh+\frac{p}{\rho}=\text{konstans.} \tag{5.48}$$

5.4 A BERNOULLI-egyenlet alkalmazása, az áramlás sebességének mérése

Az áramlások sebességének meghatározására gyakran alkalmazzák a cső keresztmetszetének szűkítését (mérőperem, mérőtorok, VENTURI-cső). A mérés elve, hogy az áramlási sebesség a szűkítés folyamán kialakult nyomáskülönbséggel arányos.



5.4 ábra

A 5.16 alapján és bevezetve α kontrakciós tényezőt $v_1A_1 = \alpha v_2A_2$
A BERNOULLI-egyenlet nyomásformuláját felhasználva:

$$\rho\frac{v_1^2}{2} + p_1 + g\rho h_1 = \rho\frac{v_2^2}{2} + p_2 + g\rho h_2 \qquad (5.49)$$

figyelembe véve, hogy $h_1=h_2$

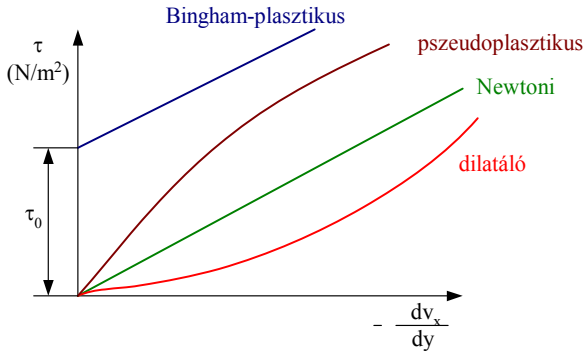
$$2(p_1 - p_2) = 2\Delta p = \rho\left[\left(\frac{v_1A_1}{\alpha A_2}\right)^2 - v_1^2\right] = \rho v_1^2\left[\left(\frac{A_1}{\alpha A_2}\right)^2 - 1\right] \qquad (5.50)$$

átrendezve:

$$v_1 = \sqrt{\frac{2\Delta p}{\rho\left[\left(\frac{A_1}{\alpha A_2}\right)^2 - 1\right]}} \qquad (5.51)$$

5.5 Reológiai alapfogalmak

A newtoni és nemnewtoni fluidumok folyási görbéi:



5.5 ábra

- NEWTONI – fluidumok: a nyírófeszültség és a sebességgradiens közötti összefüggés egyszerű egyenes arányosság. Az arányossági tényező a dinamikus viszkozitás, melynek értéke a dv_x/dz – től független anyagi állandó, lásd 1.27 egyenlet.

- BINGHAM-féle plasztikus folyadékok: ebben az esetben is a nyírófeszültség lefutása lineáris, de az nem megy át az origón. Egy véges τ_0 nyírófeszültség szükséges az áramlás (folyás) beindításához.

$$(\tau - \tau_0) = -B\frac{dv_x}{dz}, \qquad (5.52)$$

ahol τ_0 a folyási határ, B a látszólagos vagy plasztikus viszkozitási együttható. Bizonyos Bingham-fluidumok nyírófeszültség-lefutása felfelé, vagy lefelé kis mértékben elgörbül. Sűrű szuszpenziók, paszták és zagyok viselkedése írható le ezzel a modellel.

- Pszeudoplasztikus fluidumok: a newtoni folyadékokhoz hasonlóan már kis τ érték esetén folynak. Ezeknél a fluidumoknál azonban a nyírófeszültség és a sebességgradiens aránya függ a τ nagyságától. B' ún. látszólagos viszkozitás értéke (dv_x/dz) értékének növekedésével csökken. A görbe jól közelíthető az Ostwald-deWaele-egyenlettel:

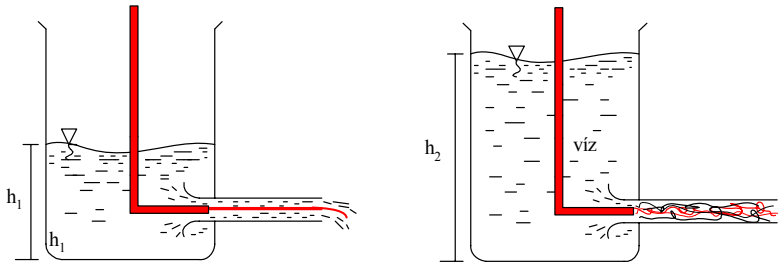
$$\tau = B'\left(-\frac{dv_x}{dz}\right)^n, (n<1). \qquad (5.53)$$

A legtöbb nemnewtoni fluidum ebbe a csoportba tartozik, pl.: polimeroldatok, olvadékok, keményítőszuszpenzió, festékek…

- Dilatáló fluidumok: ezekre a folyadékokra is érvényes az Ostvald-deWaele-modell, de itt n>1, ami azt jelenti, hogy B' értéke dv_x/dz értékének növekedésével nő. Nagy mennyiségű szilárd szuszpenziót tartalmazó folyadékok tartoznak ebbe a csoportba, pl.: tengerparti homok, porok vízben…
- Tixotrop fluidumok: a legfontosabb időfüggő newtoni folyadék a tixotrop folyadék. A látszólagos viszkozitás s itt már nemcsak a sebességgradienstől, hanem a nyírás idejétől is függ. A tixotrop folyadékok esetében az állandó nyírófeszültség ideje alatt a folyadék szerkezete felbomlik és a folyékonyság nő. A feszültség megszűnése után azonban a folyadékszerkezet fokozatosan helyreáll és a folyás megszűnik. Ide tartoznak: sok festékfajta, a kefir és a tejtermékek.
- Maxwelli fluidumok: ebbe a csoportba tartoznak a rugalmas folyadékok, amelyek t nyírófeszültség hatására folynak, de a feszültség megszűnése után részben felveszik a szilárd test alakját. Ilyenek többek között a műgyanták, bitumenek és a tészták.

5.6 Az áramlások jellege

REYNOLDS már 1883-ban ismertette a róla elnevezett kísérletet, amely a folyadékok áramlásának két alaptípusát különbözteti meg.



5.6 ábra

Az áramlás jellemzésre REYNOLDS egy dimenziómentes számot vezetett be, melynek kritikus értéke 2300**. A Re szán ezen értéke alatt lamináris, felette turbulens áramlásról beszélünk.

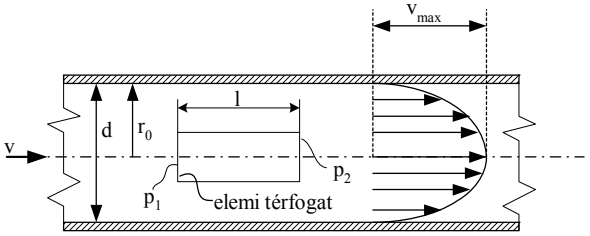
$$\mathrm{Re} = \frac{d \cdot v}{\upsilon} \tag{5.54}$$

ahol: d: áramlási keresztmetszet, vagy egyenértékátmérő [m]
v: áramlási sebesség [m/s]
ν: kinematikai viszkozitás [m^2/sec]

5.6.1 Lamináris áramlás

Lamináris (réteges) áramlásról akkor beszélünk, ha a fluidum adott pontjában, stacionárius áramlást feltételezve a sebességvektorok időben állandók. Ilyen rendszerben keveredést csak a molekuláris mozgás idézhet elő.

Az áramlás során időben konstans profil alakul ki, ha r_0 a csősugár:



5.7 ábra

A (5.18) egyenletet felhasználva, annak jobb oldala zérus, mivel sebességváltozás nincs, a bal oldalon pedig a nyíró és súrlódási erők összege adja az eredő erőt:

$$F_{\perp} = (p_1 - p_2) r^2 \pi \tag{5.55}$$

$$F_{II} = 2rl\pi\tau = -2rl\pi\eta \frac{dv}{dr} \tag{5.56}$$

$$(p_1 - p_2) r^2 \pi = -2rl\pi\eta \frac{dv}{dr} \tag{5.57}$$

$$\frac{(p_1 - p_2)}{2l\eta} \int_r^{r_0} r\,dr = -\int_v^0 dv \tag{5.58}$$

$$\frac{(p_1 - p_2)}{2l\eta} \left[\frac{r^2}{2} \right]_r^{r_0} = \left[-v \right]_v^0 \tag{5.59}$$

a kapott $v = v(r^2)$ összefüggés adja a lamináris áramlásokra jellemző parabolikus profilt.

ha $r = r_0$ akkor $v = 0$, és $r = 0$ esetén $v = v_{max}$, így $\frac{(p_1 - p_2)}{4l\eta}\left(r_0^2 - r^2\right) = v$ (5.60)

$$\frac{(p_1 - p_2)}{4l\eta} r_0^2 = v_{max} \tag{5.61}$$

Az átáramlott térfogatra felírható:

** A szakirodalom Re=2300 kritikus értéket ad meg, sokszor azonban ez az érték széles tartományon belül mozoghat. Re~2100….10000.

$$\int_{\dot{V}} d\dot{V} = \int_{A} v dA = v_{átlag} A \tag{5.62}$$

ahol $dA = 2\pi r dr$ (5.63)

helyettesítéssel:

$$\int_{0}^{\dot{V}} d\dot{V} = \int_{0}^{r_0} v(2\pi r dr) = \int_{0}^{r_0} \frac{\Delta p}{4\eta l}(r_0^2 - r^2)(2\pi r dr) \tag{5.64}$$

az integrálást elvégezve a Newtoni folyadékokra érvényes HAGEN-POISEUILLE-egyenletet kapjuk:

$$\dot{V} = \frac{\Delta p}{8\eta l}\pi r_0^4 \tag{5.65}$$

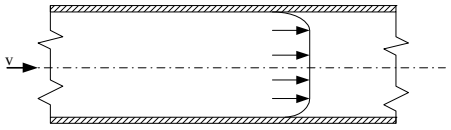
a (5.65) egyenletet elosztva az (5.61)-el kapjuk, hogy a $v_{átlag} = \frac{v_{max}}{2}$ (5.66)

5.6.2 Turbulens áramlás

Turbulens áramlásra a (5.61) összefüggés már nem érvényes. Empirikus közelítő összefüggés a NIKURADZE-egyenlet:

$$v \approx v_{max}\left(\frac{r_0 - r}{r_0}\right)^{\frac{1}{n}}, \text{ ahol } n = 6\ldots10 \tag{5.67}$$

Turbulens sebességprofil esetén a maximális sebességérték az áramlási átmérő mintegy 2/3 részén csak közelítőleg érvényes:



5.8 ábra

5.7 A HAGEN-POISEUILLE-egyenletet alkalmazása, csővezetékek veszteségmagassága

A csővezetékeken kialakuló nyomásveszteséget a gépészetben a veszteségmagassággal adják meg. A (5.62) és a (5.65)-ből:

$$\dot{V} = A \cdot v_{átlag} = \frac{d^2\pi}{4} \cdot \frac{\Delta p}{8\eta l}\pi r_0^2 \tag{5.68}$$

az (5.39) segítségével (5.69)

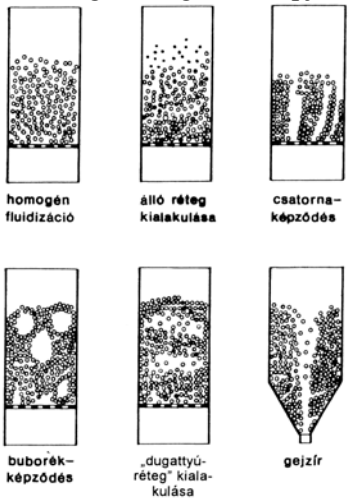
$$\Delta p = \frac{128}{\frac{2d \cdot v_{átlagos}}{\upsilon}} \cdot \frac{l}{2d}\rho v_{átlagos}^2 = \frac{64}{Re} \cdot \frac{l}{d}\frac{\rho}{2} v_{átlagos}^2 = \lambda \frac{l}{d}\frac{\rho}{2} v_{átlagos}^2 \tag{5.70}$$

A helyettesített tagot ($\frac{64}{Re} = \lambda$) csősúrlódási tényezőnek nevezzük. Ha a fenti egyenlet elosztjuk a gravitációs gyorsulással és átrendezzük, megkapjuk a veszteségmagasságot (h'):

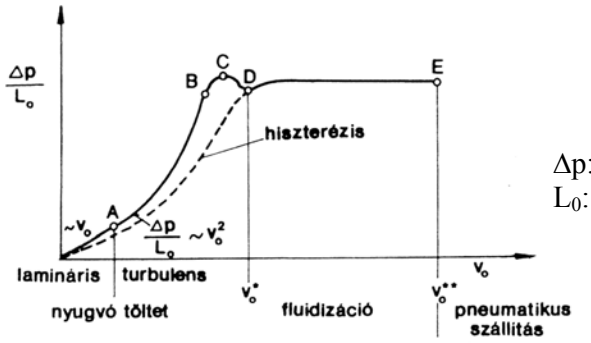
$$\frac{\Delta p}{g\rho} = \lambda \frac{l}{d} \frac{v^2_{\text{átlagos}}}{2g} = h' \qquad (5.71)$$

5.8 Fluidizáció

Fluidizáció alatt azt a jelenséget értjük, amikor egy töltött oszlopon áramló fluidum szilárd részecskéket lebegő állapotban tart (5.9 ábra). Ha a töltött csőben áramló fluidum üres oszlopra vonatkoztatott áramlási sebességét (v_0) növeljük és közben mérjük az oszlop nyomásesését akkor az 5.10 ábrának megfelelő görbét kapjuk.



5.9 ábra



Δp: nyomáskülönbség
L_0: tömörített töltetmagasság

5.10 ábra

O – A	Lineáris szakasz, a nyomásesés a sebességgel egyenesen arányosan nő
A – **B**	Növekvő Re számmal a nyomásesés négyzetes összefüggéssel írható le. Ez azonban csak addig érvényes amíg a részecskék nyugalomban vannak. **(A számított súrlódási nyomásesés egyenlő lesz az 1m² felületre számolt tötet Archimedeszi súlyával, B pont)**
B – C	A részecskék elkezdenek lebegni, a legkisebb ellenállás irányába rendeződnek.
C – D	A sebsség növelésével az ellenállás tovább nő, de kisebb mértékben, majd a C ponton egy maximumot ér el. Ennek oka, hogy a fellazulás már csökkenti az ellenállást, mégpedig nagyobb mértékben mint ahogy a sebességnövekedés növelné azt.
D – E	Fluidizált állapot, további sebességnövekedés már nem okoz nyomásesést. A D pont a fluidizáció kezdőpontja.
E	Megkezdődik a töltet pneumatikus kiszállítása

A fluidum áramlási sebessége és a nyomásveszteség között az alábbi FANNING-egyenlet adja meg:

$$\frac{\Delta p}{L_0} = 4 f_m \frac{1}{d_p} \frac{v_0^2 \rho_f}{2} \tag{5.72}$$

ahol: v_0: üres oszlopra vonatkoztatott áramlási sebesség [m/s]
f_m: surlódási tényező [m/s]
d_p: részecskeátmérő [m]
ρ_f: fluidum áramlási sebessége [m/s]

Paraméterek hatása a fluidizációra:

- Szemcseátmérő hatása
  - Finom porokat (d = 10μm) fluidizáltatva csatornák alakulnak ki, a gáz és szilárd anyag nem keveredik.
  - Szemcseátmérő d = 0.1…1mm, a gáz buborékokban tör át a rétegen
  - Durvább porok esetén d = 1..3mm, löketszerű fluidizáció.
- Rétegmagasság hatása
  - Kis rétegmagasságnál (1.5-2cm), több kis csatorna alakul ki, melyek folyamatosan vándorolnak. Az áramlási sebességet növelve a csatornák helye állandósul.
  - Közepes rétegmagasságnál, buborékképződés lép fel
  - Vastag rétegnél (25cm), lökés jelensége lép fel

6 KÉMIAI REAKTOROK*

Laboratóriumi körülmények között a kémiai reakciókat kis méretben (lombikokban, kisebb nyomástartó berendezésekben) valósíthatjuk meg. Az iparban ezek a reakciók ipari kémiai reaktorokban zajlanak, melyekben a nagymennyiségű anyagok kezelése, reagáltatása különleges problémák megoldását követeli.

Az ipari reaktorok tervezésénél (modellezésénél) az alábbi kérdésekre kell választ adni:

- Milyen reaktort alkalmazzunk?
- Milyen méretben?
- Milyen műveleti paraméterek mellett?

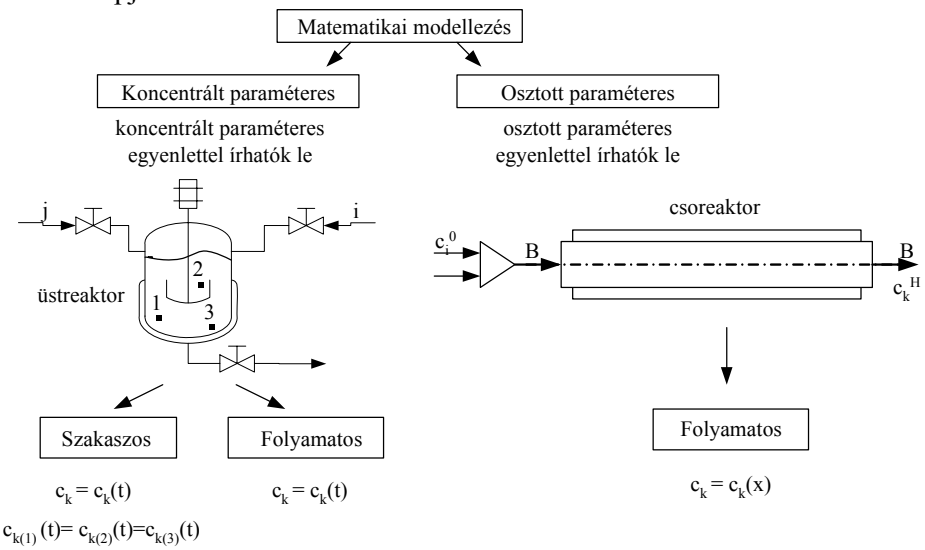
6.1 Kémiai reaktorok csoportosítása

A reaktorok a külső megjelenés szempontjából igen változatos alakúak lehetnek, az esetek zömében azonban zömök üst vagy hosszú cső alakú berendezések. Itt igazából nem a geometria az elsődleges, hanem az, hogy milyen a reaktoron belül a komponensek eloszlása. Az olyan reaktorban, melyben a komponensek eloszlása egyenletes, a koncentrációk a reaktor minden pontján azonosak, ezért a koncentráció-függvények legfeljebb az időben változhatnak. A c(t) hely szerint konstans koncentráció-függvénnyel jellemezhető reaktorokat üstreaktornak nevezzük. Geometriailag igen sok fajta üstreaktor létezik (gömb, hasáb, henger). Működési mód szerint szakaszos és folyamatos üstreaktort ismerünk. A cső szerű reaktorra leginkább az a jellemző, hogy benne a komponenseknek az áramlás irányában eloszlása van. Szakaszos

* Dr. Argyelán János (VE Vegyipari Műveletek Tsz.) előadásai alapján

csőreaktor nem létezik. A stacionárius működésű csőreaktorban a koncentráció csak a hely koordináták függvénye: c(x). Az instacionárius körülmények között működő csőreaktorban a c(x,t) koncentráció a helykoordinátán kívül az időtől is függ.

- Modellezés alapján



- Üzemvitel szerint

	Stacionárius	Instacionárius
Szakaszos	–	$c_k(t)$ mindig instacionárius állapotban vannak
Folyamatos	$c_k(x)$	$c_k(x,t)$ csak indításkor és leálláskor, vagy zavarás esetén

⇕

	Szakaszos	Folyamatos
Csőreaktor	–	$c_k(x, t)$
Üstreaktor	$c_k(t)$	$c_k(t)$

- Üzemmód szerint:
  Ha egy reaktorban a termék koncentrációját c-vel jelöljük, akkor matematikai szempontból – és itt most lényegtelen, hogy szakaszos vagy folyamatos reaktorról van szó – a reaktorban a c koncentráció a 4. táblázat szerint függ a c_b belépő anyagáram koncentrációtól, a c_k kezdeti koncentráció eloszlástól, az x helytől és a t időtől.

	Stacionárius	Instacionárius
Üstreaktor	$c(c_b)$	$c(c_b(t), c_k, t)$
Csőreaktor	$c(c_b, x)$	$c(c_b(t), c_k(x), x, t)$

Ahol: c_b:belépő anyagáram koncentrációja, c_k: kezdeti koncentrációeloszlás, c:koncentráció
t:idő, x: helykoordináta

A szakaszos üstreaktor ebben az értelemben instacionárius reaktornak tekinthető, amelyben adott c_k kezdeti koncentrációjú anyag van, de betáplálás nincs így: $c_b(t)=0$ és $c(0,c_k,t)$

- Technikai osztályozás, mely során figyelembe vesszük a reaktorok geometriáját, működési módját, a lehetséges fázisok számát és halmazállapotát:

Reakció / Reaktor	Homogén Fluid	Heterogén			
		Foly.-szilárd.	Gáz-szilárd	Foly.-foly.	Gáz-foly.
Szakaszos üst	Közepes reakció sebesség, keverés		–	erős keverés	erős keverés
Foly. üst kaszkád	Közepes reakció sebesség, keverés		–	erős keverés	erős keverés + gázcirkuláció
Foly. cső	Üres vagy katalizátorral töltött cső			–	filmreaktor
Félfoly. üst	–	A szilárd fázis elreagál	–	–	–

- Hőtani jellemzés szerint:
  - Izoterm, azaz a reaktor hőmérséklete konstans.
  - Adiabatikus, azaz nincs hőforgalom a környezettel
  - Politrop, azaz van hőforgalom, de a reakcióhő és a hőforgalom több nagyságrendben különbözik.

6.2 A reaktorok működését befolyásoló főbb tényezők

- A reaktorban induláskor bentlévő anyagok, azaz a kiindulási koncentrációeloszlás $c_k(x)_{t=0}$
- A reaktor kezdeti hőmérsékleteloszlása $T(x)_{t=0}$
- A reaktorba belépő térfogatáram – ha van ilyen – és annak hőmérséklete, valamint koncentrációja.
- A komponensek reakciókészsége (νr)
- A működés módja
- A reakció hőszínezete (ΔH_r)

6.3 Az egyes reaktortípusok matematikai leírása

Az egyes reaktortípusok leírásánál az (1.16) és az (1.22) egyenleteket tekintjük kiindulásnak. A leírásokat csak néhány alapesetre adjuk meg, a koncentrációváltozás az (1.16) egyenlet alapján tetszőleges esetre megadható. Az egyszerűsítés érdekében csak az *x* irányú változásokat vesszük figyelembe, így az (1.16) az alábbi egyenletté egyszerűsödik:

$$\frac{\partial c_i^{\alpha}}{\partial t} = -v_x \frac{\partial c_i^{\alpha}}{\partial x} + D_i \frac{\partial^2 c_i^{\alpha}}{\partial x^2} + \beta_i \omega \Delta c_i + \upsilon_i r \qquad (6.1)$$

A hőmérlegre érvényes 1.22 egyenlet pedig az alábbiak szerint alakul:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -v_x \rho c_p \frac{\partial T}{\partial x} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \Delta H \upsilon_i r \qquad (6.2)$$

6.3.1 Homogén, szakaszos izoterm üstreaktor, elsőrendű reakció

Tökéletesen kevert üstreaktorokat tekintve a vezetéses tag értéke zérus (diffúzióval nem kell számolni). Konvekció nincs a rendszerben, és a homogenitás miatt az átadási tag értéke is nulla. Az (6.1) egyenletet integráljuk a reakciótérfogatra, egyetlen irányt figyelembevéve, elsőrendű reakcióra:

$$V \cdot \frac{dc_i}{dt} = \upsilon r V = V \upsilon k c_i \tag{6.3}$$

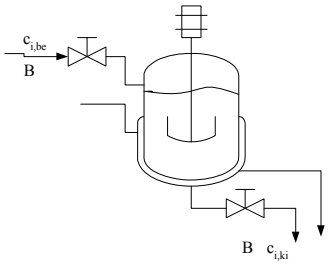
H a vizsgált komponens a reakcióban fogy akkor $\nu = -1$, így megoldva (6.3)-t:

$$c_i = c_i^0 e^{-kt} \tag{6.4}$$

a konverzió időbeni alakulására a következő kifejezés érvényes:

$$\kappa = 1 - \frac{c_i}{c_{i,be}} = 1 - e^{-kt} \tag{6.5}$$

6.3.2 Homogén, folyamatos izoterm üstreaktor, elsőrendű reakció



6.1 ábra

Jelen esetben a folyamatos betáplálás és elvét miatt már a konvekciós taggal számolni kell, a diffúzió értékét nullának vehetjük.

- Ha a rendszer többfázisú (α, β) akkor a *i*-dik komponens mérlegét az α fázisra felírva:

$$B \cdot c_{be}^{\alpha} - B \cdot c_{ki}^{\alpha} + \omega \beta_i (m_i c_i^{\beta} - c_i^{\alpha}) + V \upsilon_i r = V \frac{dc_i^{\alpha}}{dt} \tag{6.6}$$

  (Az egyenlet az átadási taggal egészül ki.)

- Egyfázisú reaktor esetén nincs átadási tag, így a (6.1) egyenletet integrálva kapjuk az egyfázisú folyamatos üstreaktor általános mérlegegyenletét:

$$B \cdot c_{i,be} - B \cdot c_{i,ki} + V \upsilon_i r = V \frac{dc_i}{dt} \tag{6.7}$$

  Bevezetve az átlagos tartózkodási időt:

$$\tau = V / B \tag{6.8}$$

  A reaktorban a c_i koncentráció a következő függvény szerint alakul (c_i^0 a t = 0 időpillanathoz tartozó koncentráció):

$$c_i = \frac{(1 + k\tau) c_i^0 - c_{i,be}}{1 + k\tau} e^{-\frac{1+k\tau}{\tau} t} + \frac{c_{i,be}}{1 + k\tau} \tag{6.9}$$

  Ha csökkentjük azaz B értéke tart nullához tart, akkor a tartózkodási idő végtelenné válik, így a $c_i = c_i^0 e^{-kt}$, azaz a szakaszos üstreaktor egyenletét kaptuk vissza.

Ha feltételezzük a rendszer stacionárius állapotát akkor a (6.7) egyenlet a következőképpen alakul:

$$B \cdot c_{i,be} - B \cdot c_{i,ki} + V\upsilon_i r = V\frac{dc_i}{dt} = 0 \tag{6.10}$$

Rendezve és a (6.8)-as összefüggést felhasználva kapjuk az *i* anyag koncentrációját az üstben:

$$c_i = \frac{c_{i,be}}{1+k\tau} \tag{6.11}$$

A konverzió definícióját felhasználva a folyamatos üstreaktor konverziójára az alábbi összefüggés érvényes:

$$\kappa = 1 - \frac{c_i}{c_{i,be}} = \frac{k\tau}{1+k\tau} \tag{6.12}$$

6.3.3 Folyamatos stacionárius csőreaktor, elsőrendű reakció

Ha az eddig tárgyalt elsőrendű reakciót folyamatos csőreaktorban hajtjuk végre és feltételezzük, hogy koncentrációváltozás csak a tengely irányában tapasztalható, akkor a (6.1)-es egyenlet az alábbi szerint egyszerűsödik:

$$-v\frac{dc_i}{dx} - kc_i = \frac{dc_i}{dt} = 0 \tag{6.13}$$

a peremfeltétel: $x = 0$, $c_i = c_i^0$

az egyenlet megoldása a koncentráció–hely függvény:

$$c_i = c_i^0 e^{-\frac{k}{v}x} \tag{6.14}$$

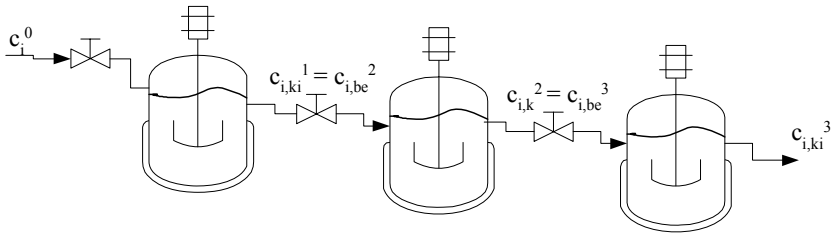
Tehát az *i* anyag koncentrációja a hossz mentén exponenciálisan csökken. Ha adott x pont elérésének idejét x/v=t-vel jelöljük, és c_i^0 betáplálási koncentráció megegyezik az üstreaktornál tárgyalt c_i^0 koncentrációval, akkor a (6.14) egyenlet szó szerint azonossá válik az üstreaktorra felírt (6.4) egyenlettel.

Ennek magyarázatául ragadjunk ki egy folyadékelemet a betáplálás pillanatában. Ha együtt mozgunk a kiszemelt fáziselemmel, akkor csupán az idő múlását érzékeljük, vagyis a fáziselem koncentrációja az időben szükségszerűen úgy változik, mintha egy szakaszos üstbe tettük volna. Arról, hogy a fáziselem „egy üstben ülve utazik” és az időben a reaktor más-más helyén tartózkodik arról a folyadékelem nem tud.

Az elérhető konverzió a csőreaktor hosszától (L), és az tartózkodási időtől $L/v = \tau$ függ:

$$\kappa = 1 - \frac{c_i}{c_{i,be}} = 1 - e^{-k\frac{L}{v}} = 1 - e^{-k\tau} \tag{6.15}$$

6.3.4 Folyamatos stacionárius reaktorkaszkád, elsőrendű reakció



6.2 ábra

N darab reaktor van a rendszerben és a reaktorok egyenkénti térfogata *V*. Kellően hosszú idő elteltével a kezdeti zavarások hatása elenyészik és mindegyik reaktor stacionárius állapotba kerül. Ezt az állapotot tekintjük vizsgálatunk kiindulópontjának.

Az első reaktor kilépő koncentrációja a (6.11) alapján $c_{i,ki}^1 = c_i^0 \frac{1}{1+k\tau}$ (6.16)

A második reaktor belépő koncentrációja az elsőből kilépőével azonos ($c_{i,ki}^1 = c_{i,be}^2$) így:

$$c_{i,ki}^2 = c_{i,be}^2 \frac{1}{1+k\tau} = c_i^0 \frac{1}{(1+k\tau)^2} \tag{6.17}$$

Ezen elv alapján az *N*-edik kaszkádelemet elhagyó c_i koncentráció:

$$c_{i,ki}^N = c_i^0 \frac{1}{(1+k\tau)^N} \tag{6.18}$$

Amennyiben a kaszkádelemek nem azonos térfogatúak, akkor $\tau_j = V_j / B$-vel jelölve a tartózkodási időt az j-edik elemben a kilépő koncentráció:

$$c_{i,ki}^N = c_i^0 \frac{1}{\prod_{j=1}^{N}(1+k\tau_j)} \tag{6.19}$$

6.3.5 Adiabatikus reaktorok elsőrendű reakció esetén

Az adiabatikus reaktorokra az a jellemző, hogy a reakció által termelt hő a reakcióelegyben marad, azaz a reakció hőszükségletét a reakcióelegy fedezi. A reaktorok hőtani tárgyalása meghaladja e tárgy kereteit, így csak a legegyszerűbb két típust ismertetjük:

- Adiabatikus szakaszos üstreaktor

A (6.2) egyenletet üstszerű berendezésre megoldva:

$$B\rho c_p T_{be} - B\rho c_p T + V\Delta H \upsilon_i r = V\rho c_p \frac{dT}{dt} \tag{6.20}$$

Mivel a vizsgált rendszerben a betáplálás és az elvétel értéke zérus a (6.20) egyenlet az alábbi formára egyszerűsödik:

$$V\Delta H \upsilon_i r = V\rho c_p \frac{dT}{dt} \tag{6.21}$$

A (6.3) és a (6.21) egymásba helyettesítésével a

$$\frac{dc_i}{dt} = \frac{\rho c_p}{\Delta H}\frac{dT}{dt} \tag{6.22}$$

egyenletet kapjuk, integrálva c_i^0 kezdeti koncentráció és T_0 kezdeti hőmérséklet mellett

$$c_i - c_i^0 = \frac{\rho c_p}{\Delta H}\left(T - T_0\right) \tag{6.23}$$

Látható, hogy a vizsgált *i* anyag koncentrációja és a közeg hőmérséklete között lineáris az összefüggés. Ha a kiindulási komponens teljes egészében elreagált, akkor a közeg hőmérséklete az úgynevezett T* adiabatikus véghőmérséklet lesz.

$$-c_i^0 = \frac{\rho c_p}{\Delta H}\left(T^* - T_0\right) \tag{6.24}$$

A térfogatváltozás nélküli reakciók esetében a konverzió nemcsak a koncentrációk, hanem a hőmérsékletek segítségével is kifejezhető, ugyanis a (6.23) és (6.24) hányadosa éppen a konverziót adja

$$\kappa = \frac{c_i^0 - c_i}{c_i^0} = \frac{T - T_0}{T^* - T_0} \tag{6.25}$$

azaz:

$$c_i = c_i^0\frac{T^* - T}{T^* - T_0} \tag{6.26}$$

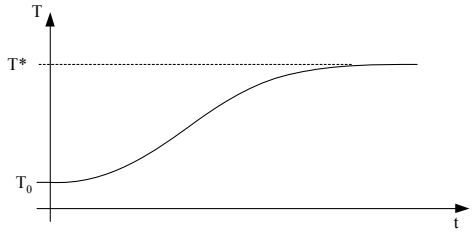
Elsőrendű kinetikával lejátszódó reakció esetén ($\nu = -1$) az entalpiamérleg:

$$-\Delta H k c_i = \rho c_p\frac{dT}{dt} \tag{6.27}$$

A (6.27) egyenletből a (6.26) segítségével eliminálják c_i-t, továbbá a (6.25) egyenletből kifejezzük a $-\Delta H/\rho c_p$ hányadost és ezt is behelyettesítve a (6.27) egyenletbe, a következő differenciálegyenlethez jutunk:

$$k\left(T^* - T\right) = Ae^{-\frac{E}{RT}}\left(T^* - T\right) = \frac{dT}{dt} \tag{6.28}$$

A megoldás csak végtelen sor formájában szolgáltatja a hőmérséklet-idő függvényt. Tipikus exoterm reakcióra érvényes hőmérsékletprofilt mutat be a 21. ábra.



6.3 ábra

- Adiabatikus csőreaktor

A (6.28) egyenlet alkalmazható csőreaktorra is azzal a megkötéssel, hogy a hőmérséklet ebben az esetben a hely függvénye.

$$dx = vdt \tag{6.29}$$

így:

$$k\left(T^* - T\right) = Ae^{-\frac{E}{RT}}\left(T^* - T\right) = v\frac{dT}{dx} \tag{6.30}$$

6.4 A reaktorok kiválasztása és tervezése

Az egyes reaktortípusok koncentráció – idő , koncentráció – hely, hőmérséklet – idő stb. eloszlását leíró függvények a (6.1) és a (6.2) egyenletek megoldásával megadhatók. Ennek bizonyos eseteire láttunk példát a 6.3 részben. Ezekben egy egyszerű A → B típusú elsőrendű átalakulást vettünk alapul, a valóságban és az ipari gyakorlatban azonban a kémiai átalakulások összetett (konszekutív, egyensúlyra vezető, kompetitív) reakciók, melyekre optimális reakciókörülményeket kell biztosítani, hogy a kívánt célterméket minél gazdaságosabban tudjuk előállítani.

A további tárgyalások előtt be kell vezetnünk két új fogalmat:

- *differenciális reakciószelektivitás (Ψ),* amely azt mutatja meg, hogy egy reakcióelegyben a nyersanyagfogyás sebessége (r_A), hogyan viszonyul a termékképződés sebességéhez (r_p) (összetett reakcióban természetesen ezt minden egyes termékre meg lehet adni). Példaként tekintsük az alábbi reakciót:

  $$A \rightarrow P \rightarrow Q\,, \qquad \Psi = \frac{r_p}{r_A} \tag{6.31}$$

  (Ψ) azért differenciális mennyiség, mert a reakciósebességek viszonya mindig a pillanatnyi állapottól (hőmérséklet, konverzió /κ/) függ. A szelektivitás a reakció előrehaladtával, a konverzióval pontról pontra változik.

- *Fajlagos hozam (η)*, amely azt mutatja meg, hogy az A anyag a reakció befejeztével milyen mértékben alakult át termékké. A fajlagos kihozatal a differenciális szelektivitások eredőjeként megjelenő integrális mennyiség:

  $$\eta = \frac{c_P}{c_A^0} \tag{6.32}$$

  mólszámváltozással járó reakciók esetében

  $$\eta = \frac{c_P}{c_A^0} \cdot \left(\frac{\nu_A}{\nu_P}\right) \tag{6.33}$$

6.5 A reaktorok kiválasztása

A kihozatalra vonatkozó vizsgálatainkat a következő $\nu_A A \rightarrow \nu_P P \rightarrow \nu_Q Q$ konszekutív reakció alapján végezzük cső- és üstreaktor esetén.

- Egy térfogatváltozással nem járó reakcióban a csőreaktor komponensmérlege (6.13) alapján:

$$A - \text{ra:}\quad \nu_A r_A = \nu \frac{dc_A}{dx} = B \frac{dc_A}{dV} \tag{6.34}$$

$$P - \text{re:}\quad \nu_P r_P = \nu \frac{dc_P}{dx} = B \frac{dc_P}{dV} \tag{6.35}$$

A két egyenletet osztva egymással a differenciális szelektivitás és a koncentrációváltozás közötti összefüggéshez jutunk:

$$\frac{\nu_P r_P}{\nu_A r_A} = \frac{dc_P}{dc_A} = \frac{\nu_P}{\nu_A} \Psi \tag{6.36}$$

Ha a belépő anyagáramban (B, mol/sec) P termék nincs jelen ($c_p^0 = 0$), akkor:

$$c_P = \int_{c_p^0}^{c_p} dc_P = \int_{c_A^0}^{c_A} \Psi \frac{\nu_P}{\nu_A} dc_A \tag{6.37}$$

behelyettesítve a (6.33) egyenletbe:

$$\eta = \frac{\nu_A}{\nu_P} \frac{1}{c_A^0} \int_{c_A^0}^{c_A} \Psi \frac{\nu_P}{\nu_A} dc_A \tag{6.38}$$

és felhasználva a konverzió definícióját:

$$\eta = -\int_0^{\kappa} \Psi d\kappa \tag{6.38}$$

Megkaptuk a jól ismert összefüggést miszerint, a hozam = konverzió $*$ szelektivitás.

Ez azonban csak integrálisan érvényes, mivel a reakciósebesség függvénye a konverziónak és a hőmérsékletnek. Így a fajlagos kihozatal a differenciális szelektivitás integráljaként előállítva:

$$\eta = -\int_0^{\kappa} \Psi d\kappa = -\int_0^{\kappa} \frac{r_P(\kappa, T)}{r_A(\kappa, T)} d\kappa \tag{6.39}$$

- Egy térfogatváltozás nélküli reakcióban egy üstreaktor komponensmérlege (6.7) alapján:

$$V\nu_P r_P = B\,(c_P - c_P^0) \tag{6.40}$$

$$V\nu_A r_A = B\,(c_A - c_A^0) \tag{6.41}$$

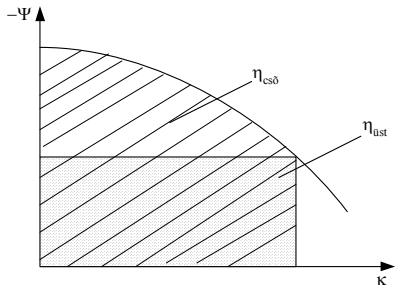
Osztva egymással a két egyenletet:

$$\frac{\nu_P}{\nu_A} \Psi = \frac{(c_P - c_P^0)}{(c_A - c_A^0)} \tag{6.42}$$

Ismét feltételezve, hogy a betáplált elegyben *P* termék nincs:

$$\eta = \frac{c_P}{c_A^0} \frac{\nu_A}{\nu_P} = \Psi \frac{c_A - c_A^0}{c_A^0} = -\kappa \Psi(\kappa, T) \tag{6.43}$$

Ábrázoljuk a $\Psi(\kappa,T)$ differenciális szelektivitást a κ függvényében olyan esetben, amikor a szelektivitás a konverzió előrehaladtával csökken:



6.4 ábra

Csőreaktor esetében az *A* anyag konverziója a fajlagos hozam a (6.39) egyenlet szerint a Ψ függvény integráljaként a sraffozott, görbe alatti területtel egyenlő. Üstreaktor esetében a hozam egyszerűen a κΨ szorzattal, vagyis az árnyékolt téglalap területével egyenlő. Látható, hogy csökkenő Ψ függvénynél a csőreaktorban elérhető fajlagos hozam bármilyen konverziót is valósítunk meg mindig nagyobb, mint ugyanolyan konverziójú üstben.

A megfelelő reaktor kiválasztásához elő kell állítani a Ψ függvényt, amely nem mindig egyszerű. A fenti példát tekintve, ha k_1–el jelöljük a A $\rightarrow$ P és k_2–vel a P $\rightarrow$ Q reakció sebességi állandóját akkor:

$$\Psi = \frac{k_1 c_A - k_2 c_P}{k_1 c_A} \tag{6.44}$$

Felhasználva a konverziót:

$$c_A = \frac{1-\kappa}{c_A^0} \tag{6.45}$$

A *P* anyag koncentrációja (a levezetést nem részletezzük):

$$c_P = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_A^0 (1-\kappa)\left[1-(1-\kappa)^{\frac{k_1}{k_2-k_1}}\right] \tag{6.46}$$

Így Ψ:

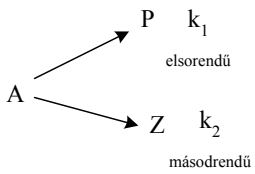
$$\Psi = 1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1}\left[1-(1-\kappa)^{\frac{k_1}{k_2-k_1}}\right] \tag{6.47}$$

Ebből a differenciálást elvégezve:

$$\frac{d\Psi}{d\kappa} = -\frac{k_1}{k_2}(1-\kappa)^{\frac{k_2-2k_1}{k_1}} < 0 \tag{6.48}$$

Tehát a vizsgált konszekutív reakciót csőreaktorban érdemes végezni!

Most vizsgáljunk meg egy olyan esetet, amikor a differenciális szelektivitás a konverzióval nő. Az alábbi párhuzamos reakcióban:



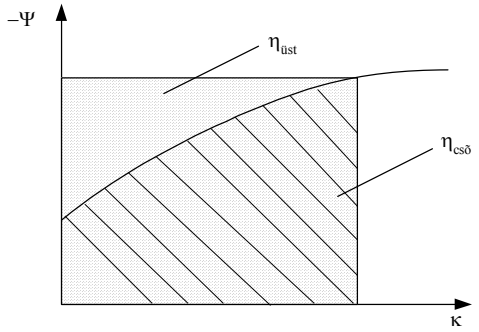
$$r_A = k_1 c_A + k_2 c_A^2 \tag{6.49}$$

$$r_P = k_1 c_A \tag{6.50}$$

A Ψ szelektivitási függvény most:

$$\Psi = \frac{k_1 c_A}{k_1 c_A + k_2 c_A^2} = \frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_A} = \frac{1}{1 + K(1-\kappa) c_A^0} \tag{6.50}$$

κ növekedésével a nevező csökken, ezért a tört értéke nő. A κ-val monoton növekvő Ψ függvény esetén választásunk a 6.5 ábra alapján értelmezhető.



6.5 ábra

Az ismertetett példában látható tehát, hogy hozam szempontjából akármilyen κ konverziót is választunk, az üstreaktor mindig kedvezőbb mint a csőreaktor. Ennek az oka, hogy mivel a másodrendű reakcióknak a magasabb koncentrációértékek kedveznek, célszerű a reakciót annyira kis koncentrációértékek mellett vezetni, amennyire csak lehet. Tekintve, hogy az üstreaktorban az elegy azonnal felhígul, ezért ez a konstrukció az ilyen típusú reakciók levezetésére alkalmasabb, mint a cső.

6.6 Reaktorok tervezése

A reaktortervezést már tulajdonképpen az előző pontban érintettük. Maga a tervezés valójában a reaktortérfogat és az adott térfogathoz rendelt hőmérséklet függvény megadását jelenti. A hőmérsékletet eddig úgy választottuk meg, hogy a reakciósebesség maximális legyen. Tudjuk azonban, hogy a maximális reakciósebesség ”nem minden”, bonyolultabb reakciómechanizmusoknál, vagy reakciókörülményeknél a hőmérsékletváltozás több mellékreakciót ill. fizikai – kémiai paramétert is befolyásol, sajnos nem mindig kedvező irányba.
Tekintve, hogy a konverziót a kulcskomponensre kell megállapítani, és általában a kulcskomponens a reakcióban szereplő legdrágább anyag, ezért az optimális hőmérsékletnek azt a hőmérsékletet tekintjük, amelyen a kulcskomponensre vonatkoztatott hozam a lehető legnagyobb.

Ennek tükrében

- Csőreaktorra

$$B\,dc = \nu\, r_{\Psi,opt}\, dV \tag{6.51}$$

Integrálva az egyenletet:

$$V = \frac{B}{\upsilon}\int_{c_0}^{c}\frac{dc}{r_{\Psi,opt}} = -\frac{Bc_0}{\upsilon}\int_{0}^{\kappa}\frac{d\kappa}{r_{\Psi,opt}} \tag{6.52}$$

- Üstreaktorra

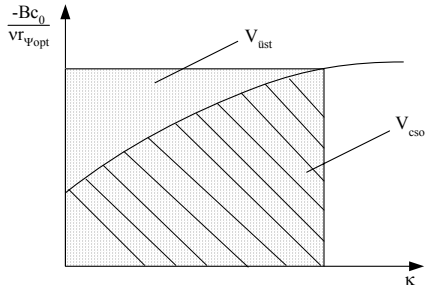
$$B(c_0 - c) = -\,V\,\nu\, r_{\Psi,opt} \tag{6.53}$$

Ebből a reaktortérfogat:

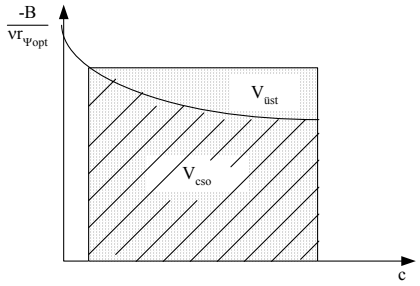
$$V = -\frac{B}{\upsilon}\frac{1}{r_{\Psi,opt}}(c_0 - c) = -\frac{B}{\upsilon}\frac{1}{r_{\Psi,opt}}c_0\kappa \tag{6.54}$$

Az optimális reakciósebességhez tartozó hőmérséklet pontosan olyan elvek alapján keressük meg, mint azt tettük a maximális reakciósebesség meghatározásánál. A (6.52) és a (6.54) egyenletekkel egyszerre biztosítjuk a maximális kihozatalt és a maximális kihozatalhoz tartozó reaktortérfogatot.

Ha ábrázoljuk a $-B/\nu\, r_{\Psi,opt}$ –ot a koncentráció, vagy a $-Bc_0/\nu\, r_{\Psi,opt}$ –ot a κ függvényében, akkor a görbék adott határok közötti integrálja, vagyis a megkívánt koncentrációhatárok közé eső, illetve adott κ–ig terjedő görbe alatti terület csőreaktor esetében a reaktortérfogatot adja. Üstreaktornál egyszerűen a koncentráció változással, vagy a κ–val szorozzuk az említett függvényértékeket, és máris megkaptuk a kívánt átalakítást biztosító reaktortérfogatot. Mindezt a 6.6 ábrán szemléltetve:



6.6/a ábra



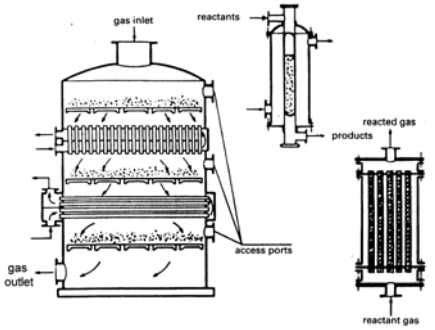
6.6/b ábra

Természetesen a $-B/\nu\, r_{\Psi,opt}$ függvény részleteiben nem feltétlenül az ábráknak megfelelően változik. Az optimális szelektivitásnak megfelelően, bonyolult mechanizmusok esetén még szélsőértéke is lehet. Ilyenkor nehéz megbecsülni, hogy vajon az üst, vagy a cső (vagy ezek kombinációja) jelent-e kisebb reaktortérfogatot, és ezzel együtt kisebb beruházási költséget.

6.7 Reaktorok a gyakorlatban

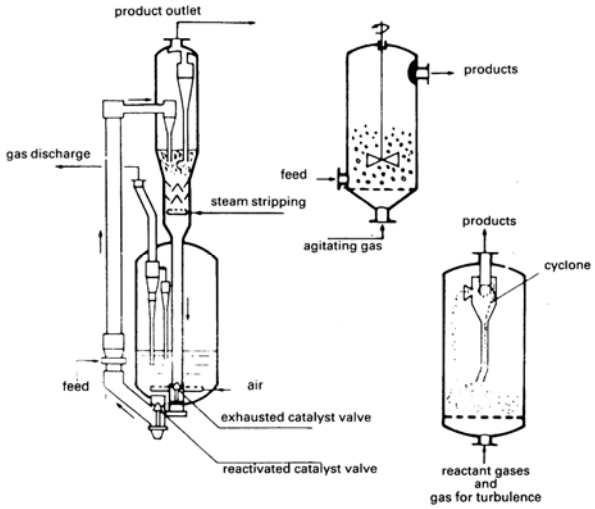
A következőkben néhány reaktortípust mutatunk be, melyeket az iparban napjainkban is alkalmaznak:

- Fix – ágyas reaktorok *[E. Stocci, Industrial Chemistry, Ellis Horwood, 1994]*



6.7 ábra

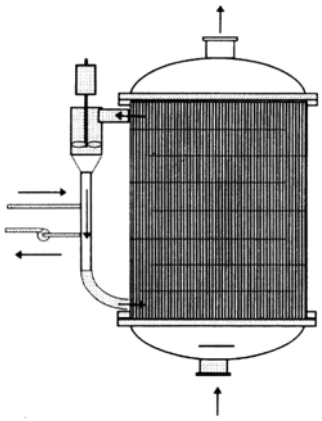
- Mozgóágyas reaktorok: *[E. Stocci, Industrial Chemistry, Ellis Horwood, 1994]*



6.8 ábra

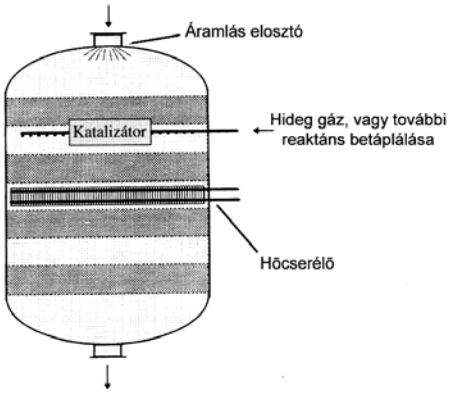
- Csőköteges reaktor *[Magyar Kémikusok Lapja, 2002, 1-2]*

  Etilénoxid-üzem: 9 darab egyenként 7000 csöves reaktor. Termelése 200 000 tonna etilén-oxid.



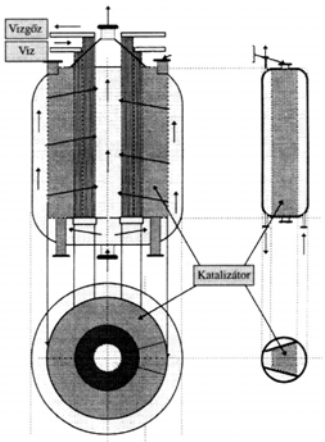
6.9 ábra

- Tálcás reaktor *[Magyar Kémikusok Lapja, 2002, 1-2]*

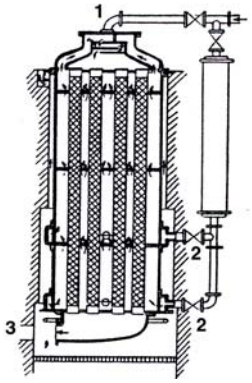


6.10 ábra

- Radiális reaktor *[Magyar Kémikusok Lapja, 2002, 1-2]*



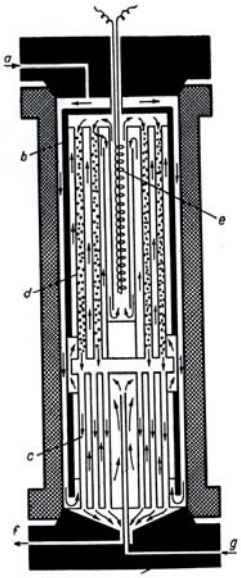
6.11 ábra



Kénsavgyártás, kontakt kemence:

A pörkgáz az 1 és 2 pontokon lép be a reaktorba és keveredve érintkezik a katalizátorral.
A kén-trioxid a 3 ponton lép ki.
A hőmérséklet szabályozása az 1 és 2 belépő gázok térfogatáramával történik, mivel az 1 gáz hideg a 2 belépő gázok forróak.

6.12 ábra

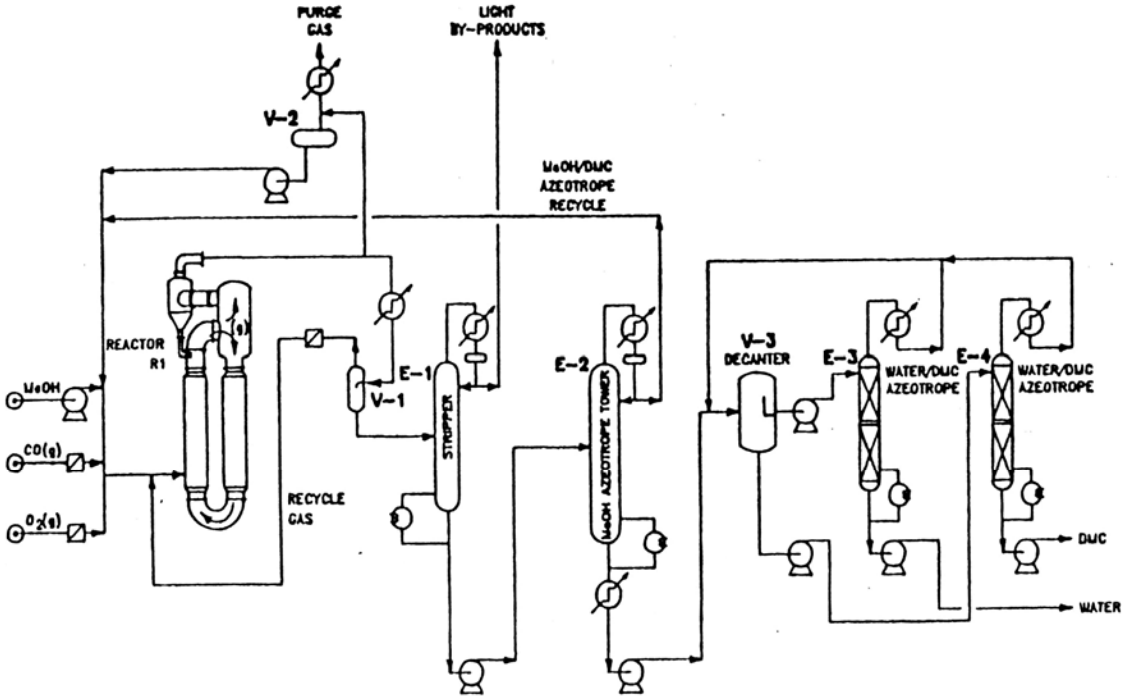


Az ammóniaszintézis reaktora:

a: hideg gázelegy belépési pontja
b: hőszigetelő réteg
c: belső csővezetékek
d: reaktorcsövek
e: elektromosan fűtött tér
f: kilépési pont
g: a friss gázelegy egy részének bevezetési pontja, helye

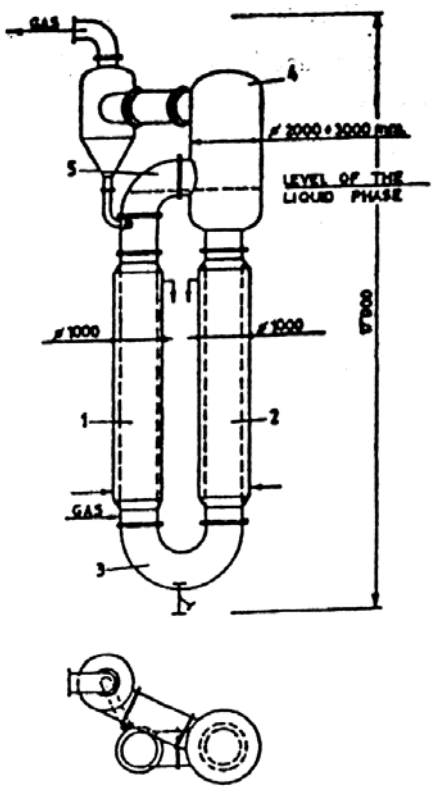
6.13 ábra

- Egy speciális reaktor és a köré épített technológia [Review of Dimethyl Carbonate Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive, Energy & Fuels, **1997**, 11, 2-29]



6.14a ábra

A reaktor:



6.14b ábra

7 DESZTILLÁCIÓ

A folyadékelegyek szétválasztásának egyik leggyakrabban alkalmazott módszere a gőz-folyadék egyensúlyon alapuló desztilláció ill. az ismételt desztilláció: a rektifikálás.

Mindkét művelet a szétválasztandó komponensek illékonyságának a különbségén alapszik. A folyadékkal érintkező, vele termodinamikai egyensúlyban lévő gőzfázisban a két, vagy több, eltérő illékonyságú vegyületet tartalmazó rendszer esetén a nagyobb tenziójú (alacsonyabb forráspontú) komponens(ek) koncentrációja nagyobb, mint a folyadékban. Ezt a dúsulási lehetőséget hasznosítjuk a desztilláció (rektifikáció) művelete során, laboratóriumi és ipari méretekben egyaránt.

A desztilláció elhelyezése a művelettanon belül: diffúziós vegyipari művelet.

A művelet a vegyipar egyik legfontosabb szeparációs művelete, az ipar legkülönbözőbb területein találkozunk vele:

- kőolajfeldolgozás
- élelmiszer- és növényolajipar
- gyógyszeripar
- szerves anyagok szétválasztása

7.1 Gőz- folyadék egyensúlyok

A desztillációs művelet leírásához szükségünk van az elválasztandó komponensek, adott rendszerre vonatkoztatott egyensúlyi (x_i,y_i) görbéjére.

A számítások során az ideális gőz-folyadék rendszerekre érvényes RAOULT- és DALTON-törvényt tekintik kiindulási alapnak.

RAOULT-törvény: $p_A = p°_A x_A$ (7.1)

DALTON-törvény: $p_A = p_Ö y_A$ (7.2)

Ahol p_A az *A* komponens parciális nyomása, $p°_A$ a tiszta *A* komponens gőznyomása, x_A az *A* komp. folyadékfázisbeli móltörtje, $p_Ö$ a teljes gőznyomás, y_A az *A* komp. gőzfázisbeli móltörtje.

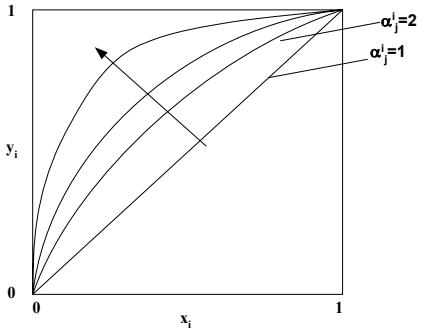
Definiáljuk a relatív illékonyságot (α^i_j : *i* komponens *j* komponensre vonatkoztatott rel. illékonysága):

$$\alpha^i_j \equiv \frac{p^0_i}{p^0_j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} \tag{7.3}$$

a törvényeket felhasználva kapjuk az egyensúlyi görbe egyenletét:

$$y_i = \frac{\alpha^i_j \cdot x_i}{1 + (\alpha^i_j - 1) \cdot x_i} \tag{7.4}$$

Különböző α értékek mellett ábrázolva ezeket a görbéket:

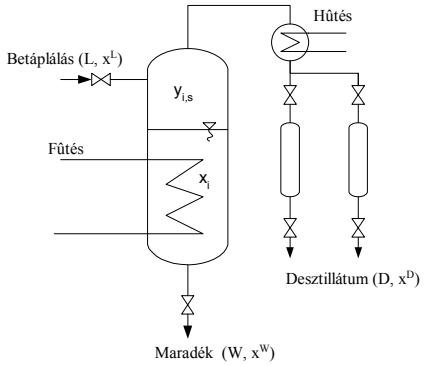


7.1 ábra

Természetesen ha α=1, akkor nem lehet a két komponenst elválasztani, mert a folyadékfázisbeli összetétel megegyezik a gőzfázisbeli összetétellel.

7.2 Biner elegy szakaszos desztillációja

- A művelet lényege: A készülékbe bemért adott mennyiségű és összetételű (L, x^L) szétválasztandó folyadékelegyet hőközléssel elpárologtatunk, a gőzt kondenzáltatjuk és a párlatokat (D, x^D) a termék tartályokban összegyűjtjük.



7.2 ábra

(L, M, D általánosan a tömegeket, x^{index} általánosan az összetételt, $y_{i,s}$ pedig egyensúlyi gőzösszetételt jelöli)

- Az integrális mérlegegyenletek:

Tömegmérleg:	$L = M + D$	(7.5)
Komponensmérleg i-re:	$Lx_i^L = Mx_i^M + Dx_i^D$	(7.6)
Komponensmérleg j-re:	$Lx_j^L = Mx_j^M + Dx_j^D$	(7.7)

- A folyamatot egy adott pillanatban tekintve levezethető a műveletet leíró differenciálegyenlet (*i* legyen az illékonyabb komponens), melyenk a megoldását RAYLEIGH-egyenletnek (7.8) nevezzünk.

Tekintsük a rendszert egy adott közbenső időpillanatban. Ekkor a készülékben F tömegű folyadék van (W<F<L) és az általános összetételek x_i, x_j illetve $y_{i,s}$ és $y_{j,s}$. A folyadékból elpárolog dF tömegű $y_{i,s}$ és $y_{j,s}$ összetételű gőz. (x_i értéke csökken, x_j értéke növekszik).
A továbbiakban csak *i* komponensre a differenciális mérleg:

$$Fx_i = y_{i,s}dF + (F - dF)(x_i - dx_i) \tag{7.8}$$

Egyszerűsítve:

$$Fdx_i = dF(y_{i,s} - x_i) \tag{7.9}$$

A differenciálegyenlet határozott integrálja:

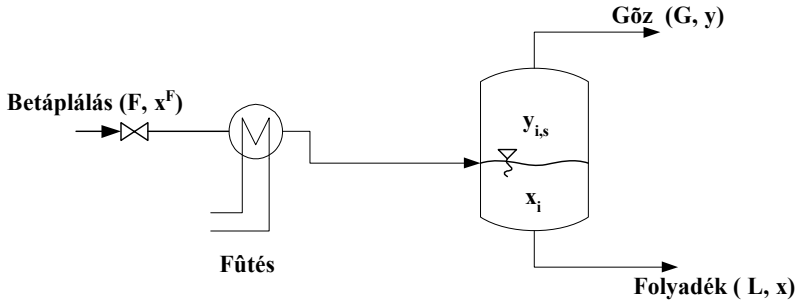
$$\int_L^W \frac{dF}{F} = \int_{X_i^L}^{X_i^W} \frac{dx_i}{y_{i,s} - x_i} = \ln \frac{W}{L} \tag{7.10}$$

Az integrálás elvégzését nehezíti, hogy $y_{i,s} = f(x_i)$ szerint változik, így az integrálás csak numerikusan végezhető el, a gyakorlatban sokszor inkább grafikus megoldást alkalmaznak.

- Desztillációnál a rendszer egyesúlyi egységeinek a száma max. 1
  (Az elválasztás egy tányéron valósul meg)

7.3 Biner elegy folyamatos desztillációja

- Folyamatos desztilláció esetén a két vagy több komponenst tartalmazó folyadékelegyet felmelegítés után, állandó áramban táplálják be egy lepárló rendszerbe és a keletkezett egyensúlyi összetételű gőz- és folyadékfázisokat folyamatosan, külön-külön elvezetik. Ezt a műveletet gyakran *flash lepárlás*nak is nevezik.



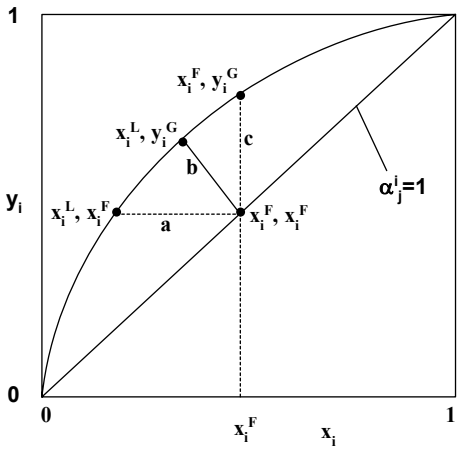
7.3 ábra

- A művelet során a folyadék- és gőzösszetétel továbbá, a rendszer a hőmérséklete és nyomása időben állandó.
- Stacionárius üzemre a felírt mérlegegyenletek:

$$F = G + L \tag{7.11}$$

$$Fx^F = Gy^G + Lx^L \tag{7.12}$$

- Ábrázolva egyensúlyi diagramon:



7.4 ábra

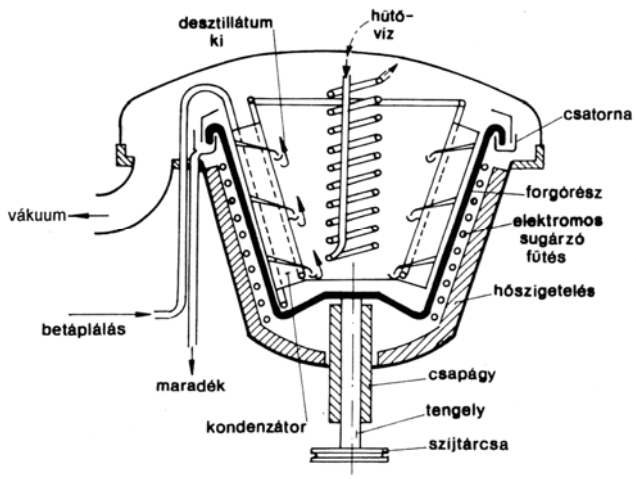
A munkavonal (b egyenes) két szélső eset által határolt tartományban helyezkedhet el, a szétválasztandó folyadék kezdeti hőállapotától függően.

- $F \cong L$, a munkavonal az ordinátával párhuzamosan halad (c egyenes). Ekkor kevés gőzfázist kapunk, amely az illékony komponensben maximálisan dúsul. A folyadék összetétel gyakoratilag változatlan marad. Az entalpia csak kis mértékben lett emelve a forrponti folyadék entalpiája fölé.
- $F \cong G$, a munkavonal az abszcisszával halad párhuzamosan (*a* egyenes). Ekkor kevés folyadékfázist kapunk, amely maximáslisan dúsul a kevésbé illékony komponensben. A gőzösszetétel gyakorlatilag változatlan marad. Az entalpia jelentősen meg lett emelve, telített gőzállapot áll elő.

7.4 Molekuláris desztilláció

- Számtalan hőérzékeny anyag (pl.: kőolaj- és növényolajszármazékok, vitaminok, gyógyszerhatóanyagok…) nem desztillálhatók a saját forrponti hőmérsékletükön, mert bomlást vagy károsodást szenvedhetnek (pl.: izomer átalakulás).
- Ezen anyagok desztillálását igen alacsony hőmérsékleten és nyomáson kell végezni, amelyre a vákuumdesztilláció alkalmas, amelynek egy különleges esete a molekuláris desztilláció.
- Ezen műveletnél a nyomás $10^{-4}…10^{-2}$ torr, a molekulák szabad úthossza nagy, cm nagyságrendű.
- *Konstrukciós megoldás*: A folyadékelegyet elhagyó molekulák az átlagos szabad úthossznál kisebb távolságra lévő kondenzációs felületre jutnak.
- Az ilyen és ehhez hasonló berendezésekben az elválasztási arány 80-95%. Igen értékes anyagok esetében azonban többfokozatú rendszereket is alkalmazhatnak.

- HICKMANN-féle centrifugális rendszerű molekuláris desztillálókészülék:



[Fonyó-Fábry: Vegyipari Művelettani Alapismeretek 19.26]

7.5 ábra

7.5 Vízgőzdesztilláció

- Hasonlóan a molekuláris desztillációhoz kíméletes eljárás hőérzékeny, kis mennyiségben is értékes anyagok elválasztására (gyógyszeripar, kozmetikai ipar).
- Kedvező, hogy a szóbanforgó (általában magas forrpontú) anyagok vízzel nem elegyednek.
- *A művelet lényege*: Ha két egymásban nem oldódó folyadék elegyét melegítjük, akkor a telített gőz parciális nyomása nem függ az elegy összetételétől, csak a hőmérséklettől és a tiszta komponensek tenziójától. Az ilyen rendszer gőznyomása alacsonyabb hőmérsékleten éri el a külső nyomást, tehát forráspontja alacsonyabb, mint a komponenseké külön-külön.
- A gőz összetételét a DALTON-törvény határozza meg:

$$y_A = \frac{p_A^0}{P}, \qquad y_B = \frac{p_B^0}{P} \tag{7.14), (7.15}$$

- A ledesztillált B/A komponens-mólarány:

$$\frac{n_B}{n_A} = \frac{p_B^0}{p_A^0} \tag{7.16}$$

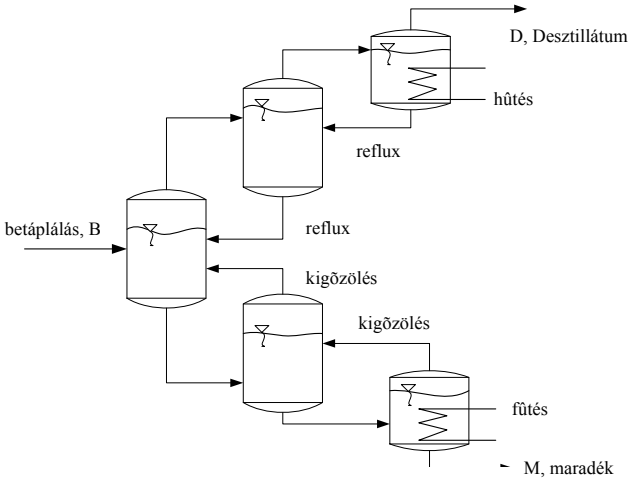
7.6 Laboratóriumi desztillációs berendezések

Forrás: *[www.greenlab.hu]*

7.6 ábra

8 REKTIFIKÁCIÓ

- Az egyszerű lepárlással (desztillációval, 7) elérhető, hogy a párlat összetétele különbözik a maradék összetételétől, de a teljes komponensszétválasztás nem valósul meg.
- A további szeparációhoz a párlatot és a maradékot ismételt lepárlásnak kellene alávetni, ami energetikailag rendkívül rossz hatásfokú a külön készülékekben alkalmazott fűtés és hűtés miatt.
- Az energetikai hatásfokon úgy lehet javítani, hogy az elpárolgó folyadék gőzét nem kondenzáltatjuk külön egységekben, hanem a lepárlandó folyadékpárlatokba vezetjük. Ezen párlatokban (folyadékfázisokban) a gőz kevésbé illékony komponensei kondenzálódnak és a kondenzációs hő illékonyabb komponenseket fog elpárologtatni. Ezen az elven a gőz az illékonyabb a folyadék a kevésbé illékony komponensben fog dúsulni. A megoldás elvi vázlata a 8.1-es ábrán látható.

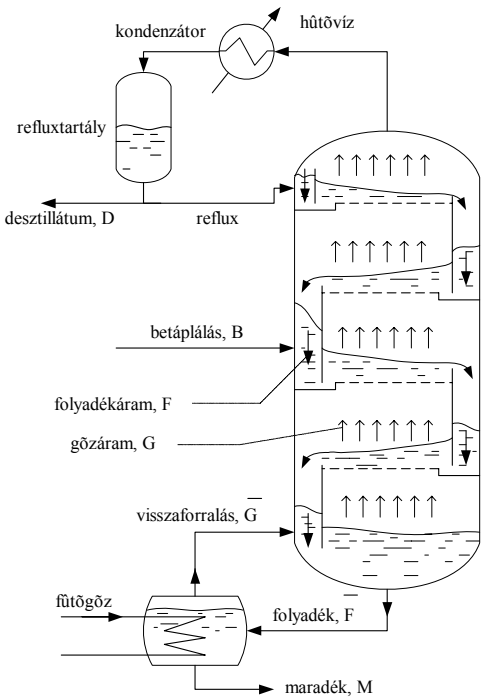


8.1 ábra

- A gyakorlati kivitelezés során, nem kaszkádrendszerszerű megoldást alkalmaznak, hanem a nehézségi erőteret kihasználva a fázisokat oszlopszerű berendezésben áramoltatják. A

fázisok az ún. tányérokon érintkeznek egymással. A fűtés céljából az oszlop aljára hőközlő egységet (reboiler-t), a tetejére hőelvonót (kondenzátort) építenek.

- Egy rektifikáló oszlop vázlata feltüntetve az anyagforgalommal:



8.2 ábra

- A tányéros rektifikálószerkezetek mellett a leggyakrabban alkalmazott fázisérintkeztető berendezések az ún. töltött vagy töltetes oszlopok. A töltet viszonylag nagy fajlagos felületű részecskék halmaza, amely fázisérintkezésnek nagy felületet képes biztosítani. Az elméleti tányér (egyensúlyi egység) fogalma a töltetekre is kiterjeszthető, hiszen itt is elkülöníthetőek olyan egységek, melyekről a távozó fázisok egymással termodinamika egyensúlyban vannak. Részletesen lásd 8.6 pont.

8.1 Anyagáramok, munkavonalak

Tekintsük egy biner folyadékelegy szétválasztást, ideális gőz – ideális folyadék fázisok esetén egybetáplálásos, kéttermékes folyamatos üzemű, tányéros rektifikáló oszlopban, stacionárius állapotban.

Továbbiakban a jelölések, az illékonyabb komponenre nézve:

x és y: mindig az illékonyabb komponens összetétele

B, x^B : betáplálási áram és összetétele

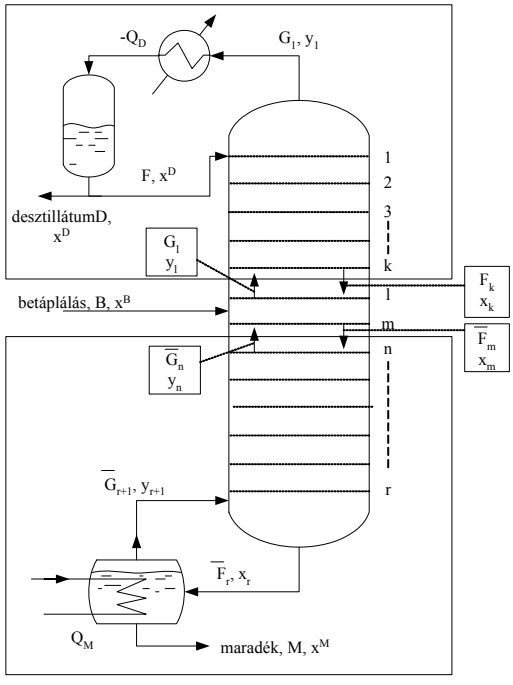
M, x^M: maradék áram és annak összetétele

D, x^D: desztillátum és annak összetétele

1,2,3…,r-1,r,r+1: az oszlop tányérjainak sorszáma felülről lefelé nézve. (r+1. tányér maga a kiforraló)

R: refluxarány

R_r: visszaforralási arány



$G_{1\ldots r+1}$: gőzáram jele az indexel jelölt tányéron

$F_{1\ldots r}$: folyadékáram indexe a jelölt tányéron

Q: a kiforraló és a kondenzátor hőforgalma
ΔH_P: párolgáshő 8.3 ábra

$\overline{F}$ és $\overline{G}$: az alsó oszloprész re érvényes folyadék és gõzáramok.

A fenti jelölésekkel egy rektifikáló oszlop a 8.3-as ábrán látható:

- A bruttó anyagmérleg:

$$B = M + D \tag{8.1}$$

$$Bx^B = Mx^M + Dx^D \tag{8.2}$$

- A felső oszloprészre (dúsítóra) felírható mérleg:

$$G_1 = D + F \tag{8.3}$$

$$G_1 y_1 = Dx^D + Fx^D \tag{8.4}$$

A k-dik tányérra vonatkozóan $G_l = D + F_k$ (8.5)

$$G_l y_l = Dx^D + F_k x_k \tag{8.6}$$

A fenti egyenleteket azonban egyszerűsíthetjük, ha feltételezzük, hogy a moláris túlfolyás esete (azaz az oszlopon felfelé áramló gőz és a lefelé haladó folyadék összmólszáma időben állandó $F=F_1=F_2=...=F_k$) érvényesül:

$$Gy_l = Dx^D + Fx_k \tag{8.7}$$

Vezessük be a refluxarányt: $R=F/D$ (8.8)

Ekkor (8.7) egyenletet átrendezve:

$$y_l = \frac{F}{G}x_k + \frac{D}{G}x^D = \frac{R}{R+1}x_k + \frac{1}{R+1}x^D, \tag{8.9}$$

amit a rektifikáló oszlop *felső munkavonal* egyenletének nevezünk.

- Az alsó oszloprészre vagy kigőzölőre felírható mérlegek:

$$\overline{F}_r = \overline{G}_{r+1} + M \tag{8.10}$$

$$\overline{F}_r x_r = \overline{G}_{r+1} y_{r+1} + Mx^M \tag{8.11}$$

Az m-dik tányért tekintve: $\overline{F}_m = M + \overline{G}_n$ (8.12)

$$\overline{F}_m x_m = Mx^M + \overline{G}_n y_n \tag{8.13}$$

Ebben az esetben is alkalmazzuk a moláris túlfolyás feltételét ($F=F_m=F_n=...=F_r$) és vezessük be a visszaforralási arányt:

$$R_r = \overline{G}/M \tag{8.14}$$

A (8.13) egyenlet átrendezésével:

$$y_n = \frac{\overline{F}_m}{\overline{G}_n}x_m - \frac{M}{\overline{G}_n}x^M = \frac{R_r+1}{R_r}x_m - \frac{1}{R_r}x^M, \tag{8.15}$$

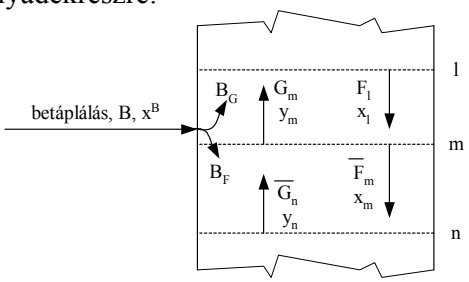
a rektifikáló oszlop *alsó munkavonal*át kapjuk.

- A betáplálási tányérra felírt mérlegek:

Az m-dik (betáplálási tányérra) érkező betáp áram két részre osztható

$$B = B_F + B_G \tag{8.16}$$

azaz egy gőz- és egy folyadékrészre:



8.4 ábra

Stacionárius állapot esetén:

$$B + \overline{G}_n + F_l = G_m + \overline{F}_m \tag{8.17}$$

$$Bx^B + \overline{G}_n y_n + F_l x_l = G_m y_m + \overline{F}_m x_m \tag{8.18}$$

ha érvényes a moláris túlfolyás, akkor az indexek elhagyhatók:

$$Bx^B + \overline{G}y_n + Fx_l = Gy_m + \overline{F}x_m \tag{8.19}$$

az általánosítás érdekében szintén hagyjuk el az összetétel indexeit:

$$Bx^B + \overline{G}y + Fx = Gy + \overline{F}x \tag{8.20}$$

felhasználva a (16) egyenletet:

$$G = \overline{G} + B_G \quad (8.21) \quad \text{és} \quad \overline{F} = F + B_F \quad (8.22)$$

A betáplálás állapotát a folyadékfázisnak az egész betáplálláshoz viszonyított értéke jellemzi, melyet q-val jelölünk:

$$q = F / B \tag{8.23}$$

rendezzük a (8.20) egyenletet a (8.21-8.23) összefüggések segítségével:

$$y = \frac{F-\overline{F}}{G-\overline{G}}x + \frac{B}{G-\overline{G}}x^B = \frac{q}{q-1}x - \frac{1}{q-1}x^B \tag{8.24}$$

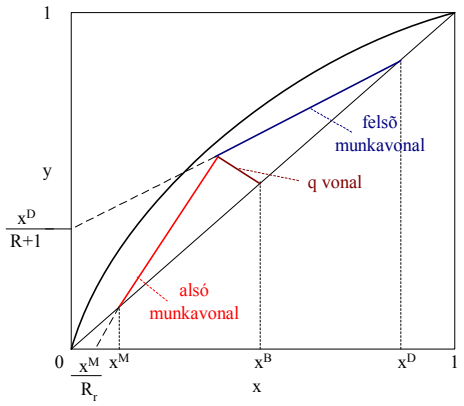
A (8.24) egyenlet a rektifikáló oszlop *q-vonal*ának egyenlete. A q értékét hőtani szempontból is értelmezhetjük:

$$q = \frac{Q}{\Delta H_P} \tag{8.25}$$

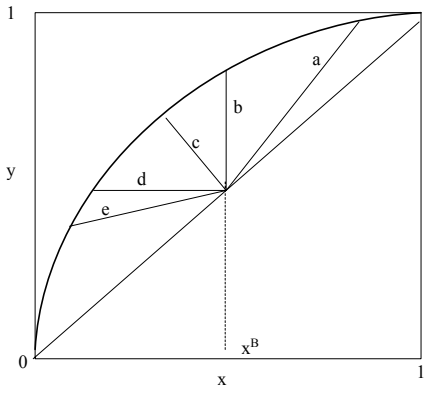
azaz a betáplált folyadék 1 móljának telített gőzzé alakításához szükséges hőmennyiség és a párolgáshő hányadosa.

A q-vonal minden esetben átmegy az alsó és felső munkavonal metszéspontján.

A munkavonalakat ábrázolva: A q-vonal elhelyezkedésének esetei:



8.5 ábra



8.6 ábra

A q-vonal elhelyezkedésének esetei a betáplálásra vonatkozóan

a: folyadék, $Q > \Delta H_p$ így $q > 1$

b: forrásponti folyadék, $Q = \Delta H_p$ így $q = 1$

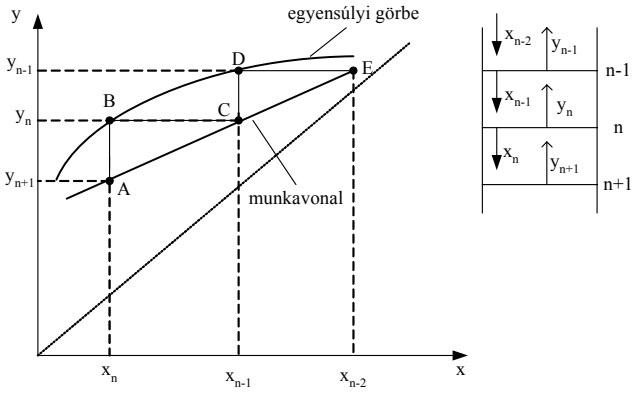
c: részleges gőz részleges folyadék, $0 < Q < \Delta H_p$ így $0 < q < 1$

d: telített gőz, $Q = 0$ így $q = 0$

e: túlhevített gőz, $Q < 0$ így $q < 0$

8.2 Az elméleti tányérszám meghatározása McCabe – Thiele módszerrel

Az alsó (8.15) és a felső (8.9) munkavonalak segítségével az adott elválasztáshoz szükséges elméleti tányérok száma egyszerű grafikus módszerrel meghatározható. A meghatározás az egyensúlyi egység és a munkavonal definíciója alapján történik, amelyet a 8.7 ábrán mutatunk be.



8.7 ábra

Az n-dik tányért tekintve – C pont – az *n-1*-dik tányérról lecsorgó folyadék összetétele egyensúlyban van az n-dik tányérról felszálló gőzzel, de az *n*-dik tányérról távozó fázisok is egyensúlyban vannak, ezért *x* összetételük közös. Ezzel a B pontba jutottunk, amely a termodinamikai egyensúlyi összetételt adja meg az *n*-dik tányéron.

8.3 A minimális és maximális reflux- és visszaforralási arány

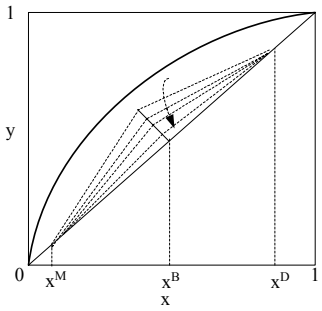
- A maximális reflux és visszaforralási arány esete akkor áll fenn, ha egy rektifikáló oszlop feltöltése után elzárjuk a desztillátum és a maradék elvételét és megvárjuk a stacionárius állapot kialakulását. Ekkor:

$$R = R_{\infty} \qquad \text{és} \qquad R_r = R_{r,\infty}$$

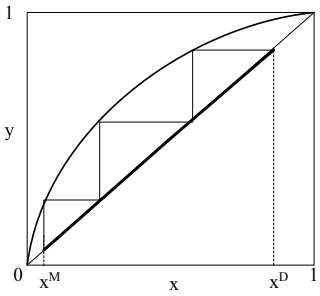
A maximális reflux- és visszaforralási arányhoz minimális tányérszám tartozik, amelyet az ún. FENSKE-egyenlet fejezi ki (felhasználva, hogy a relatív illékonyság /α/ nem változik az összetétel függvényében):

$$N_{min} = r = \frac{\log \frac{\left(1 - x^M\right)x^D}{\left(1 - x^D\right)x^M}}{\log \alpha} - 1 \tag{8.26}$$

A munkavonalak az egyensúlyi görbébe fordulnak:

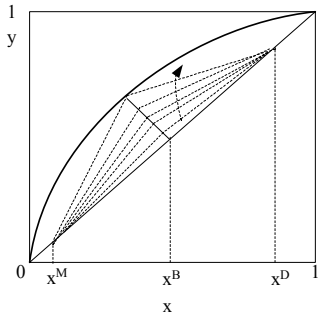


8.8a ábra

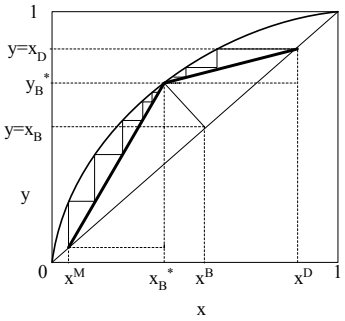


8.8b ábra

- Minimális reflux- és visszaforralási arány esetén a desztillátum és a maradék elvétele folyamatos, azonban R és R_r értéke zéusnál nagyobb, de minimális érték (ha zérus lenne nem beszélhetnénk rekifikációról). Ebben az esetben a munkavonalak az egyensúlyi görbe felé fordulnak, a tányérszám végtelenné válik.



8.9a ábra



8.9b ábra

Mivel az alsó munkavonal meredeksége (8.15 alapján és indexelve, hogy minimális értékről van szó): $\frac{R_r^{min} + 1}{R_r^{min}}$, a 8.8b ábra alapján, felírható:

$$\frac{R_r^{min} + 1}{R_r^{min}} = \frac{y_B^* - x_M}{x_B^* - x_M} \tag{8.27}$$

rendezve kapjuk az ún. UNDERWOOD-egyenletet, amely a minimális visszaforralási arány értékét adja:

$$R_r^{min} = \frac{x_B^* - x^M}{y_B^* - x_B^*} \tag{8.28}$$

Hasonlóképpen a felső munkavonal esetében a minimális refluxarány:

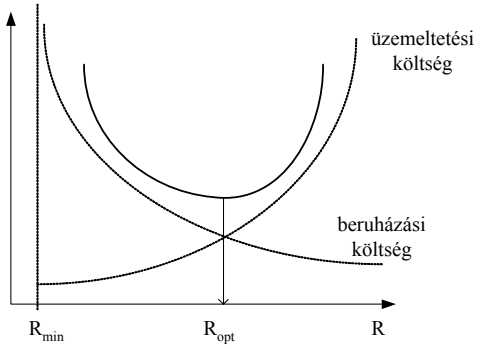
$$R_{min} = \frac{x^D - y_B^*}{y_B^* - x_B^*} \tag{8.29}$$

Az optimális refluxarány értéke a gyakorlatban 1.1 … 1.5 R_{min}

8.4 Optimális reflux- és visszaforralási arány

A folyamatos rektifikáló berendezés által előállított termék költségét alapvetően a következő tényezők határozzák meg:

- beruházási költség
- az üzemeltetési költség
  - a kiforralóban befektetendő hőenergia költsége
  - a kondenzátorba felhasznált hűtővíz költsége



8.10 ábra

Az üzemeltetési költség a reflux és visszaforralási arány függvénye, a beruházási költség pedig a tányérszám függvénye. Ezeket vizsgálva a rendszernek optimuma van.

8.5 Többkomponensű rektifikáció, a rektifikálóoszlopok kapcsolási sorrendje

- Az előzőekben kétkomponensű rendszerre vizsgáltunk egy rektifikáló oszlopot. Az ipari folyamatok többségénél azonban többkomponensű rendszerek elválasztása a feladat. Ehhez két problémakör tartozik:
  - Kolonnakapcsolások kérdése
  - Szabadsági fok kérdése

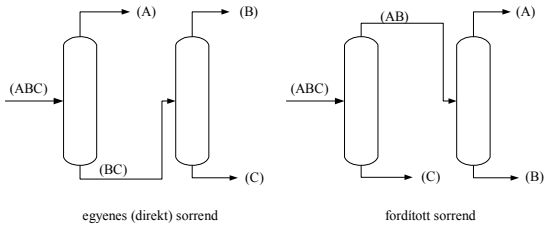
- Rektifikálóoszlopk kapcsolási sorrendje:
  - Fontos alapszabály, hogy egy oszlop egynél több komponenst nem tud tisztán elválasztani.
  - A tisztán kinyert komponens vagy a legillékonyabb, vagy a legkevésbé illékony lehet.
  - C komponensű rendszer esetében mindenképp C-1 számú oszlopra van szükség.
  - A lehetséges kapcsolások száma:

$$N_C = \frac{[2(C-1)]!}{C!(C-1)!} \tag{8.30}$$

Ez alapján a lehetőségek száma:

Komponens	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Kapcsolások száma	1	2	5	14	42	132	429	1430	4862	16796

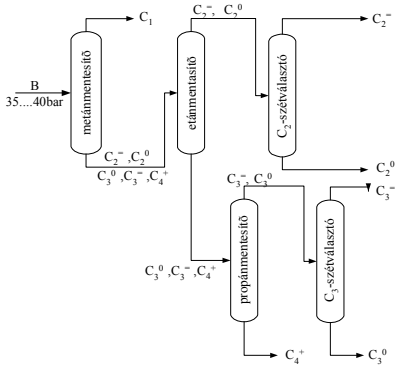
- Háromkomponensű elegy elválasztásának kapcsolási módjai:



8.11 ábra

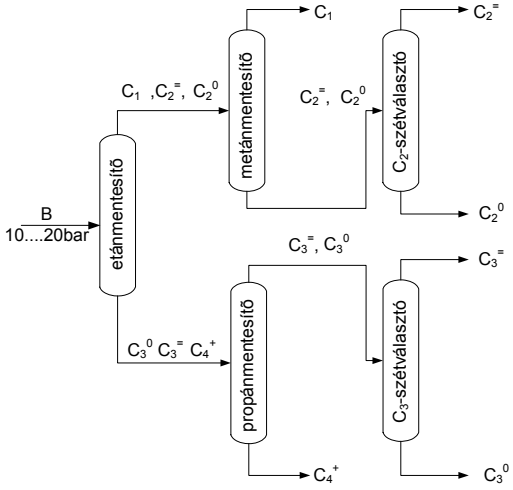
- Ipari példa: a pirolízisgázok elválasztása. Hat termékből álló rendszer, melyhez öt kolonnát használnak. Az öt kolonna 42-féleképpen kapcsolható, amelyből a két leggyakoribban használt elrendezés:

  a) nagynyomású eljárás pl.: Lummus, Kellog – eljárás



8.12 ábra

  b) kisnyomású eljárás pl.: Linde – eljárás

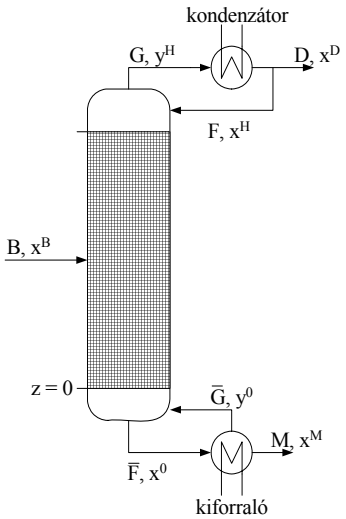


8.13 ábra

8.6 Folyamatos rektifikáció töltetes oszlopban

A folyamatos rektifikálást megvalósíthatjuk töltetes oszlopokban is. Ekkor a kolonnában tányérok helyett töltettesteket helyezünk el (lásd 8.7 pont alatt).

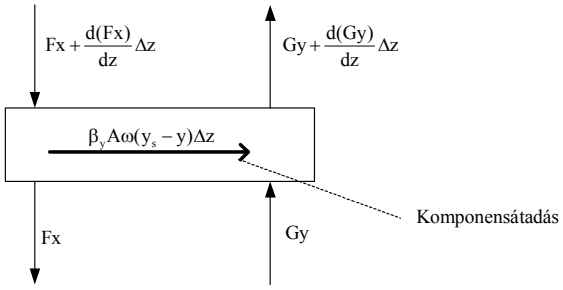
A folyamatos töltetes rektifikáló oszlop vázlata a 8.14 ábrán látható:



8.14 ábra

A tányéros és a töltetes kolonna leírásban abban különbözik, hogy előbbi esetben Γ intenzív mennyiségek az oszlophosszúság szakadásos függvényei, míg az utóbbi esetben az intenzív mennyiségek hosszmenti eloszlása az alsó és felső oszloprészben folytonos függvénnyel írható le. A függvény a betáplálási ponton nem deriválható.

A leíráshoz tekintsük az oszlop Δz hosszúságú részét a dúsító szakaszban és írjuk fel a komponensmérleget a gőzfázis illékonyabb komponensére nézve, stacionárius esetben (8.15. ábra).



8.15 ábra

Ekkor:

$$Gy + \frac{d(Gy)}{dz}\Delta z - Gy = \beta_y A\omega(y_s - y)\Delta z \tag{8.31}$$

Egyszerűsítve:

$$\frac{d(Gy)}{dz} = \beta_y A\omega(y_s - y) \tag{8.32}$$

Ha a gőz mennyisége nem változik a *z* koordináta függvényében (a moláris túlfolyás érvényben van), akkor:

$$G\frac{dy}{dz} = \beta_y A\omega(y_s - y) \tag{8.33}$$

Hasonló módon a kigőzölő részre felírt mérlegekből:

$$\overline{G}\frac{dy}{dz} = \beta_y A\omega(y_s - y) \tag{8.34}$$

Integráljuk a (8.33) és (8.34) egyenleteket az alábbi határok között:

$$z = 0 \qquad y = y^0 \tag{8.35}$$

$$z = z_B \qquad y = y^B \tag{8.36}$$

$$z = H \qquad y = y^H \tag{8.37}$$

Eredménye a folyamatos üzemű, töltetes rektifikáló oszlop magassága:

$$H = \frac{G}{A\omega\beta_y}\int_{y^B}^{y^H}\frac{dy}{y_s - y} + \frac{\overline{G}}{A\omega\beta_y}\int_{y^0}^{y^B}\frac{dy}{y_s - y} \tag{8.38}$$

Ezt az integrálást többnyire csak numerikus módszerrel lehet elvégezni. Az egyenletből azonban két fontos mennyiség származtatható:

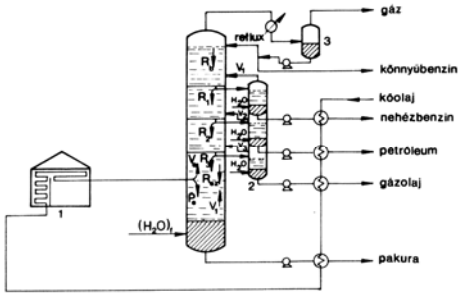
1. $\frac{G}{A\omega\beta_y}$ illetve $\frac{\overline{G}}{A\omega\beta_y}$ tagokat átviteli egység magasságnak nevezzük.

2. $\int_{y^B}^{y^H} \frac{dy}{y_s - y}$ illetve $\int_{y^0}^{y^B} \frac{dy}{y_s - y}$ integrálokat pedig átviteli egységszámnak nevezzük.

Az átviteli egység tehát a műveleti egység azon része, amelyben valamely fázis koncentrációváltozása éppen az átlagos hajtóerővel egyezik meg.

8.7 Kőolajipari desztilláló üzemek

- Atmoszférikus desztilláló üzem egyszerűsített vázlata

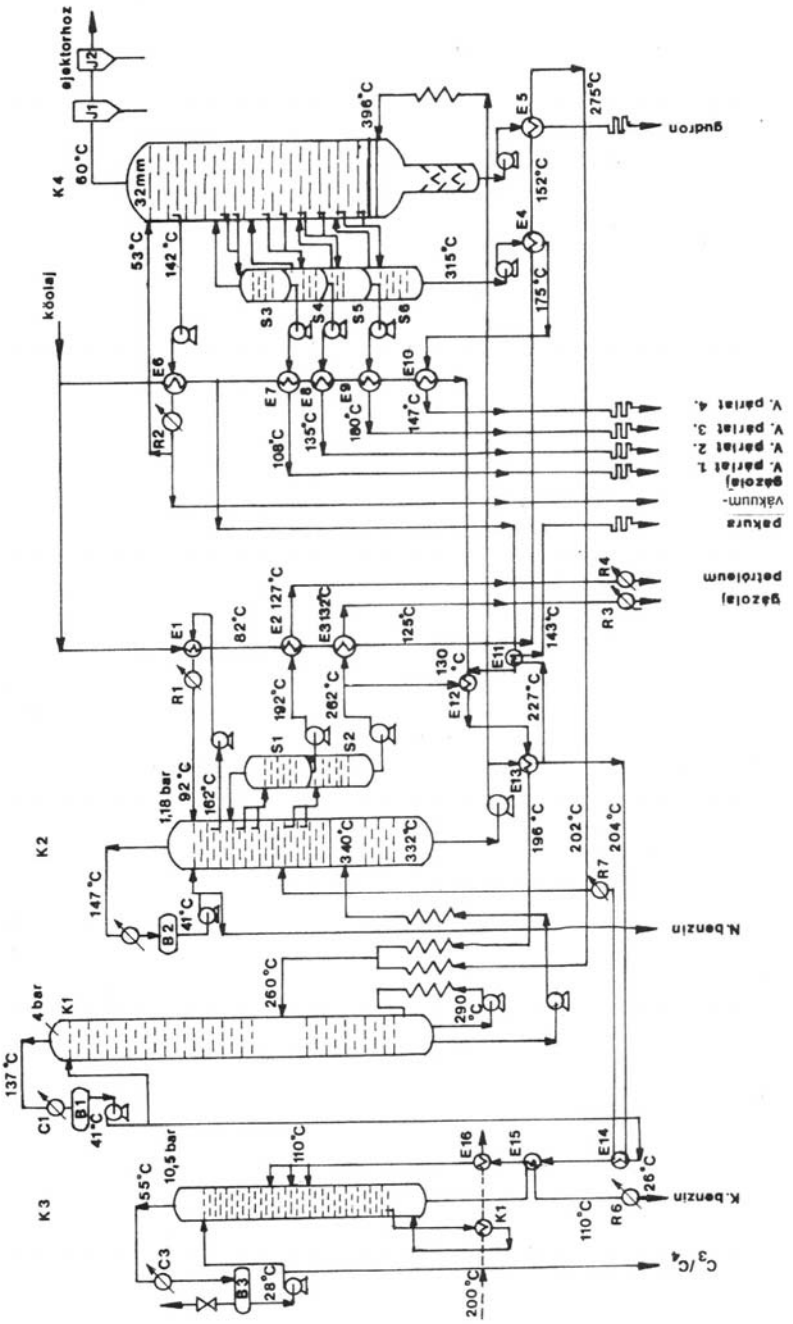


Jelölések:
1 – csőkemence,
2 – kigőzölőoszlop,
3 – refluxtartály

8.16 ábra
Forrás: [Fonyó – Fábry: Vegyipari Művelettani alapismeretek 19.19]

A szétválasztandó anyagot a termékek és az ún. cirkulációs refluxok hőjét hasznosító hőcserélőkben melegítik elő, majd a kívánt véghőmérsékletre csőkemencében hevítik fel, majd innen jut a kolonna ún. evaporációs részébe. A kolonna mellett található az oldalkigőzölő oszlop, amelyben a termékeket vízgőzbefúvatással „sztrippelik". A szrippelő oszlopokban az adott zónában nemkívánatos könnyű komponenseket kiforralják.

- Atmoszférikus és vákuumdesztilláló üzem:



8.17.ábra

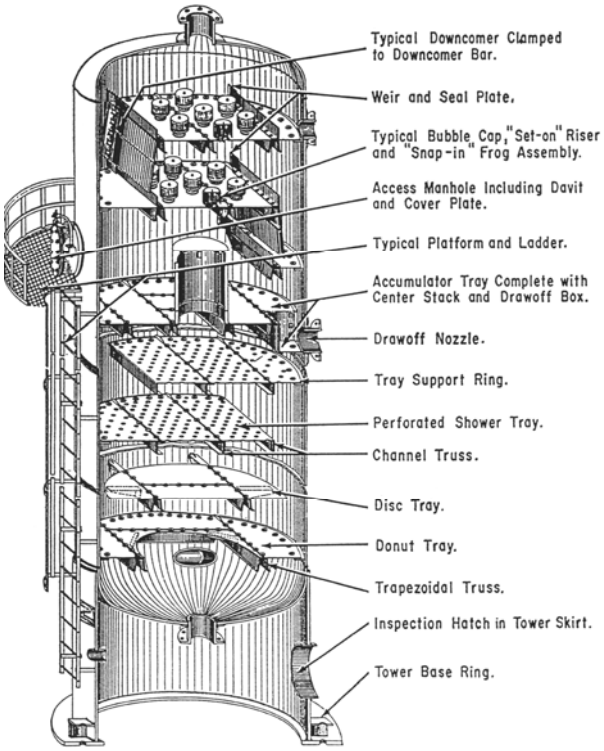
Forrás: [Fonyó – Fábry: Vegyipari Műveletttani alapismeretek 19.20]

Jelölések: K – kolonna, S – kiforralóoszlop, B – refluxtartály, C – kondenzátor, R – hűtő, J – barometrikus kondenzátor

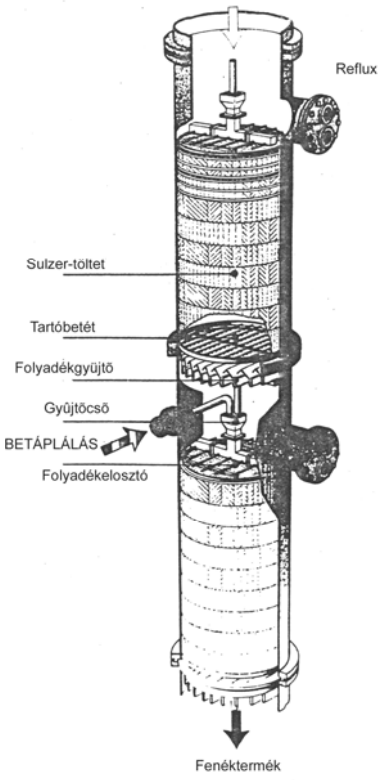
8.8 A rektifikálóberendezések felépítése és szerkezeti elemei

– Tányéros kolonna szerkezete:

– Töltetes kolonna szerkezete



8.18 ábra



8.19 ábra

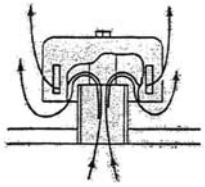
A valóságban:

Forrás: *[http://www.vendomecopper.com]*

MOL Rt. Százhalombattai finomító

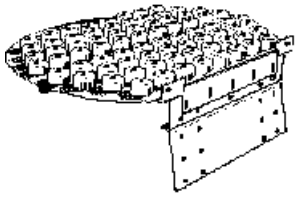
- Leggyakrabban alkalmazott tányértípusok:

Buboréksapkás tányér:
A buboréksapka alatt intenzív folyadék-gőz fázisérintkezte-tés valósul meg. Finom-diszperz rendszer alakul ki.
A legrégebben alkalmazott tányértípus.
Az áramlási viszonyok:



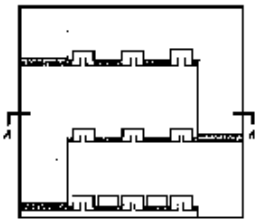
8.20 ábra

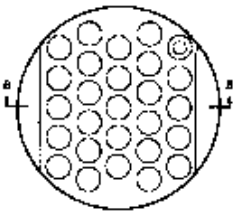
Egy tányér:



8.21 ábra

Beépítve:

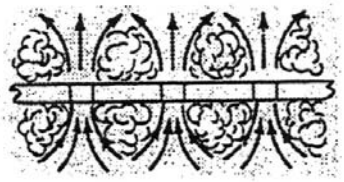




8.22 ábra

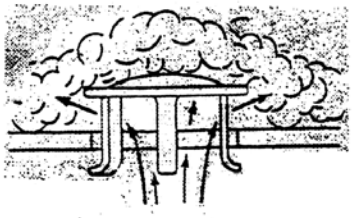
Rács–, vagy szitatányér:

A folyadékot a gőz dinamikus nyomása tartja fenn. Ha nincs elég gőz, romlik a hatásfok.
Olcsó.
Használata pl.: a levegő cseppfolyósításánál.

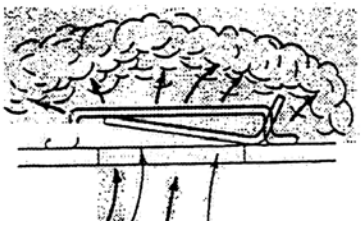


8.23 ábra

Szelepes tányérok:



8.24 ábra GLICH – szelep



8.25 ábra NUTTA – szelep

Önszabályozó rendszer, az elem mozgása a gőzsebességtől függ. Nagy flexibilitás, különböző terhelés mellett is jó hatásfokkal dolgozik. Egyszerűen tisztíthatóak, karbantarthatóak. Praktikusságukkal folyamatosan szorítják ki a buboréksapkás és szitatányérokat.

Glich – szelep nézeti képe:

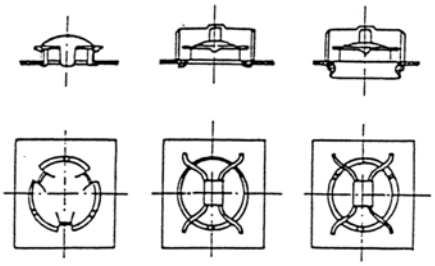
8.26 ábar

Metawa Snap-in™ valves:

8.27 ábra

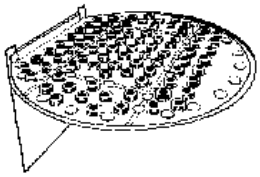
[Forrás: www.sulzerkemtech.com]

Korong alakú tányérszelepek:



8.28 ábra

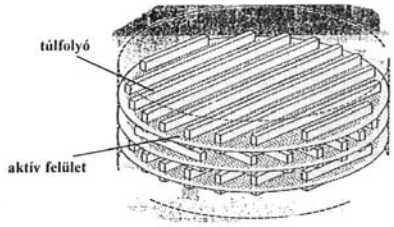
Felszerelt szelepes tányér:



8.28a ábra

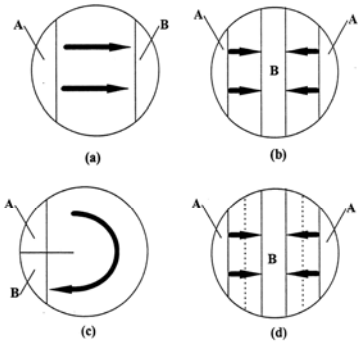
8.28b ábra

Túlfolyós tányér:



8.29 ábra

Túlfolyós tányérok folyadékelvezetése:



(a) egyszeres átvezetés; (b) kétszeres átvezetés; (c) U-alakú folyadékvezetés; (d) kétszeres átvezetés közbenső gáttal
A - ráfolyás; B - lefolyás

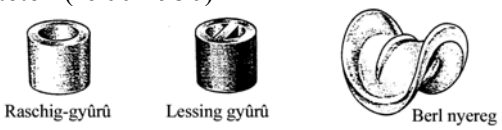
8.30 ábra

Tányértípus	Karbantartási igény	Érzékenység a szilárd szemcsékre	Érzékenység a korrózív közegre	Tervezési algoritmus hozzáf.hetősége	Beszerési költség	Piaci részesedés
Szitatányér	kicsi	kicsi	kicsi	Jó	Alacsony	~25%
Szelepes tányér	Kicsi - közepes	Kicsi - közepes	Kicsi - közepes	Nehezen hozzáf.	20% magasabb mint a szitat.	~75%
Buboréksapkás tányér	Viszonylag nagy	Nagy	Nagy	Jó	Nagy	~5%

- Töltettestek
  - Lehetnek rendezettek vagy rendezetlenek
  - Anyaguk lehet
    - Fém, ha nem korrozív a közeg. Nagy kapacitás és hatásfok jellemzi őket, széles geometriai skála. Nyomásállóak, azonban a nedvesítésük nem olyan jó mint a kerámiáké. Viszonylag drágák, speciális igények esetén jelentős árnövekedés pl.: SS 3-5x árnövekedés.
    - Kerámia: Kis kapacitásúak, mechanikailag kevésbé ellenállóak, azonban a magas hőmérsékletet és a korrozív közeget jól bírják.
    - Műanyag: Olcsóak, de az ellenállóképességgel és a mechanikai szilárdásággal gond lehet (alacsony hőmérsékleten rideggé válnak).
  - A töltet hatékonyságára utaló jellemzők:
    - Átviteli egységmagasság (HTU)
    - Elméleti tányérszám (NTP)

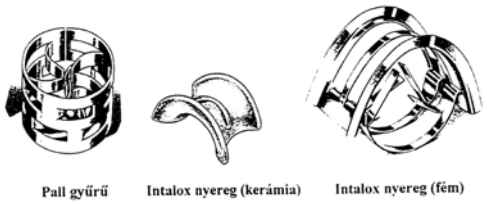
Rendezetlen töltetetek:

Első generációs töltetek (1900-1950)



8.31a 8.31b 8.31c

Második generációs töltetek (1950-70)



8.32a 8.32b 8.32c

Nutter ring *[Forrás: www.sulzerkemtech.com]*

8.33 ábra

Struktúrált töltetetek:

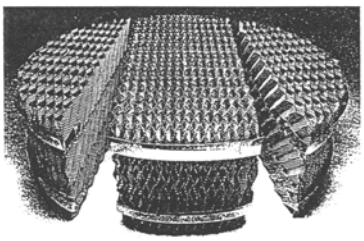
Sulzer BX
8.34a ábra

Sulzer töltetek
8.34b ábra

Glitsch Goodloe
8.34c ábra

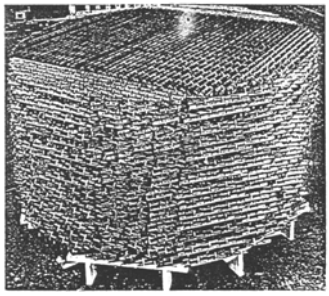
[Forrás: www.sulzerkemtech.com]

Sulzer BX plastic
8.34d ábra
[Forrás: www.sulzerkemtech.com]



Intalox, Norton Co.
8.34e ábra

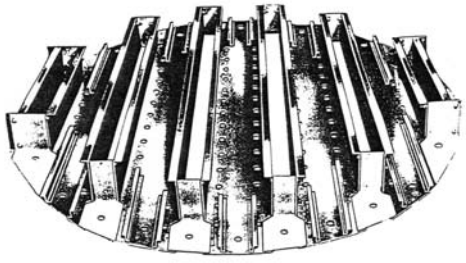
Rácsos töltetek:



Glitsch EF-25A Grid
8.35 ábra

- Folyadékelosztók és újraelosztók:

  Teljes keresztmetszetű újraelosztó, [Norton Co.]



8.36a ábra

Rosette típusú újraelosztó, Norton Co.
8.36b ábra

Folyadékelosztó
8.36b ábra

Töltetes kolonnák alkalmazása preferált:

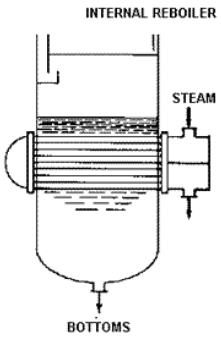
- Vákuum alatt működő rendszereknél.

- Olyan nyomás alatt működő berendezéseknél, ahol kis nyomásesést kell tartani.
- Kis átmérőjű kolonnák esetén.
- Korrozív rendszerek esetén.
- Habzásra hajlamos komponensek szétválasztásakor.
- Szakaszos desztillációkor.

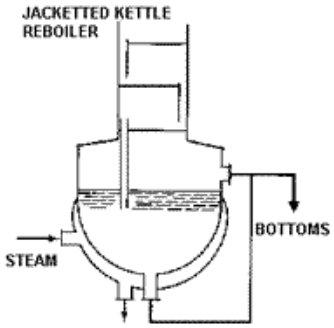
Tányéros kolonnák alkalmazása preferált, ha:

- Szilárd szennyezők jelenléte esetén
- Nagy folyadékterhelésnél
- Nagy átmérőjű kolonnák esetén
- Komplex kolonnákban

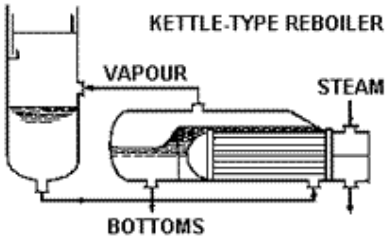
• Kiforraló rendszerek:



8.37 ábra



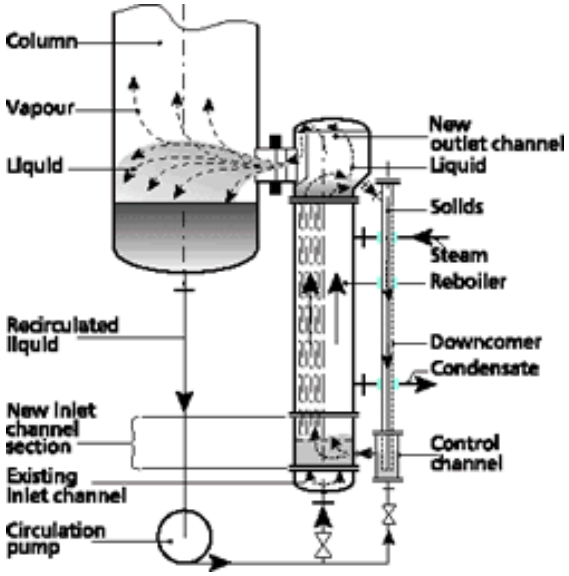
8.38 ábra



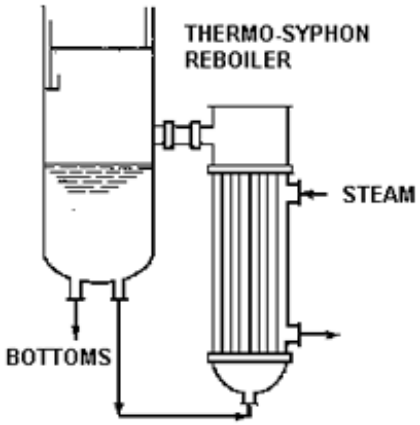
8.39a ábra

u.ez a valóságban:

8.39b ábra



8.40 ábra



8.41 ábra

9 EXTRAKCIÓ

9.1 Alapelvek, csoportosítás

Az extrakció szétválasztó anyagátviteli művelet. A kiinduló anyag (elegy, keverék) adott komponensét nyerjük ki oldószer segítségével.

- **Az extrakciós műveletek csoportosítása:**
  - *Folyadék-folyadék extrakció*: mind a kiindulási anyag, mind az oldószer folyadékfázisú (szolvens extrakció)
  - *Szilárd-folyadék extrakció*: a kiinduló anyag összetett szilárd anyag, az extrahálószer folyadék (diffúziós extrakció)
  - *Szuperkritikus extrakció*: a kiinduló anyag szilárd /esetleg folyadékelegy/, az oldószer nagynyomású gáz (az ún. destrakció), avagy szuperkritikus állapotban lévő anyag.
  - Az extrakció ipari alkalmazása jelentős. Legfontosabb területei:
    - kőolajipar
    - petrolkémiai ipar
    - szerves vegyipar
    - élelmiszer-, növényolaj-, gyógyszeripar
    - környezetvédelem, stb.

9.2 Folyadék-folyadék extrakció

Az elválasztás lényege: a folyadékelegy adott komponensét nyerjük ki úgy, hogy a folyadékot olyan korlátozottan elegyedő oldószerrel érintkeztetjük, amely oldószer szelektíven oldja a folyadékelegy extrahálandó komponensét.

- Az F-F extrakció alkalmazása indokolt:
  - Az extrakció gazdaságosabb a desztillációnál, ha a folyadékelegy magas forráspontú, kis koncentrációjú komponense az értékes

- Ha a szétválasztandó folyadékelegy komponenseinek kicsi a forráspontkülönbsége
- Ha a desztilláció, rektifikáció során azeotróp képződik, ennek további szétválasztására
- Ha a kinyerendő komponens hőre érzékeny, magasabb hőmérsékleten bomlik

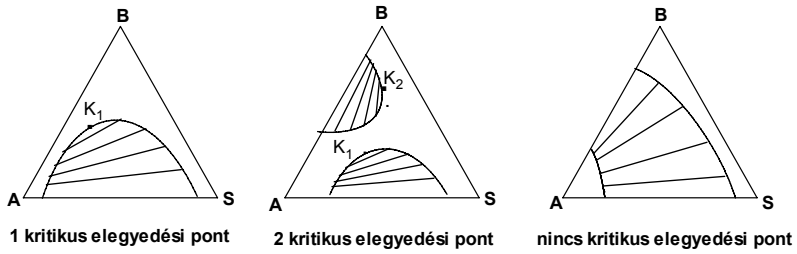
- Az extrahálószerrel szemben támasztott követelmények:

  - legyen szelektív, jó oldóképességű
  - legyen olcsó, visszaforgatható
  - ne oldódjék jól az elválasztandó folyadékelegyben
  - ne legyen korrozív, tűz- és robbanásveszélyes
  - ne legyen mérgező

9.2.1 Folyadék-folyadék extrakció egyensúlyi viszonyai

- Különböző folyadékokat adott hőmérsékleten és nyomáson összekeverve az tapasztalható, hogy azok, vagy tökéletesen-, vagy korlátozottan elegyednek egymással, vagy két fázist alkotva nem elegyednek.

- Az elegyedési viszonyok, melyeket a hőmérséklet jelentősen befolyásol jól szemléltethetők az elegyedési diagramokon:



9.1 ábra
A, B - elválasztandó komponensek, S – extrahálószer

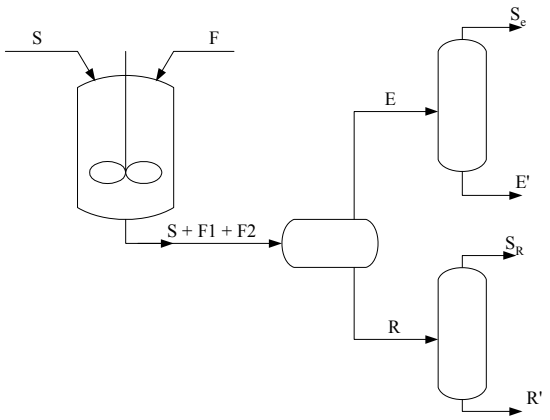
Korlátozott elegyedési tartomány – görbe alatti terület (heterogén fázis)
Korlátlan elegyedési tartomány – a görbe fölötti terület (homogén fázis)
Binódák – az egymással egyensúlyban lévő fázisok összetételeit összekötő egyenesek

9.2.2 Keverő-ülepítő extraktorok

Olyan szakaszos vagy folyamatos üzemű műveleti egység illetve egységsor, ahol az oldószert /S/ és a szétválasztandó fázist /F/ intenzíven érintkeztetjük, majd az extrakt- és a raffinát fázisokat szétválasztjuk.

Extrakt fázis – a kinyert komponens és az oldószer elegye
Raffinát fázis – a maradék folyadékelegy

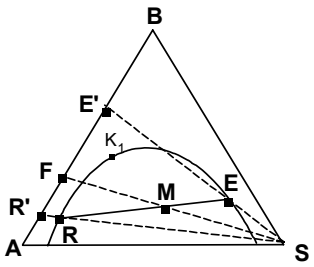
Folyamatos keverő-ülepítő extraktor:



9.2 ábra

9.2.3 Egyfokozatú extrakció

- Háromszög diagramon bemutatva:



A, B egymással korlátlanul elegyedő két anyag esetén, S oldószert hozzáadva, ha S A-val korlátozottan elegyedik, akkor az alábbi diagramot kapjuk, K1-el jelölt egyetlen kritikus elegyedési ponttal. Az F összetételű A,B elegy Adott S mennyiség és a binóda ismeretében M munkapi összetételt kapjuk. Ha az oldószer mennyisége megfelelő, akkor az M munkaponti összetételnél két fázis, – az E extraktum és az R raffinátum – fog kialakulni.

9.3 ábra

Az extraktumot és a raffinátumot oldószermentesítve az E' és R' összetételű fázisok jelennek meg.
Az egyfokozatú, egyszeres érintkeztetésű F-F extrakció mérlegei:

$$F + S = M = E + R \tag{9.1}$$

$$F \cdot x_F + S \cdot y_S = M \cdot x_M = E \cdot y + R \cdot x \tag{9.2}$$

$$\frac{E}{R} = \frac{\overline{RM}}{\overline{ME}} \qquad \frac{F}{S} = \frac{\overline{MS}}{\overline{FM}} \tag{9.3}$$

Háromszög diagramon dolgozva meghatározható R és E mennyisége:

- Ismert: F, x_F, S, (y_S~0, azaz az oldószer B komponenstől mentes) , így x_M számítható
- A diagramról leolvasva x_M-hez tartozó x és y értéket, megoldható a mérleg-egyenlet
- Emelőszabályt alkalmazunk

- Mérleget írunk fel minden komponensre, felhasználjuk az egyensúlyi összefüggéseket és kiszámítjuk E, R, x_A, y_A, y_B összetételeket.

Ha A és S kölcsönös oldhatósága kicsi, vagyis

az extraktum alig tartalmaz A komponenst: $y_A \to 0$ és

a raffinátum alig tartalmaz oldószert: $X_S \to 0, \rightarrow$

*akkor célszerű az extrakciót derékszögű koordináta-rendszerben ábrázolni***.** Azaz A B komponens összetétele A ill. S komponensre vonatkoztatva:

$$\underline{x}^B = \frac{x_B}{x_A} \quad \text{valamint} \quad \underline{y}^B = \frac{y_B}{y_S} \qquad (9.4), (9.5)$$

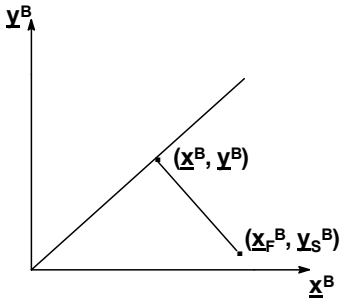
Komponensmérleg a B komponensre:

$$F^A \cdot \underline{x}_F^B + S \cdot \underline{y}_S^B = S \cdot \underline{y}^B + F^A \cdot \underline{x}^B \quad \rightarrow \quad \underline{y}^B = -\frac{F^A}{S} \cdot \underline{x}^B + \frac{F^A}{S} \cdot \underline{x}_F^B + \underline{y}_S^B \qquad (9.6)$$

kiindulási koncentráció a B komponensre

raffinátum koncentrációja a B komponensre

Egyensúlyi diagramban:



9.4 ábra

Ha az egyensúlyi összefüggés lineáris: $\underline{y}^B = m \cdot \underline{x}^B$ (9.7)

az oldószer kiinduláskor nem tartalmaz B-t: $y_S^B = 0$ (9.8)

Így:

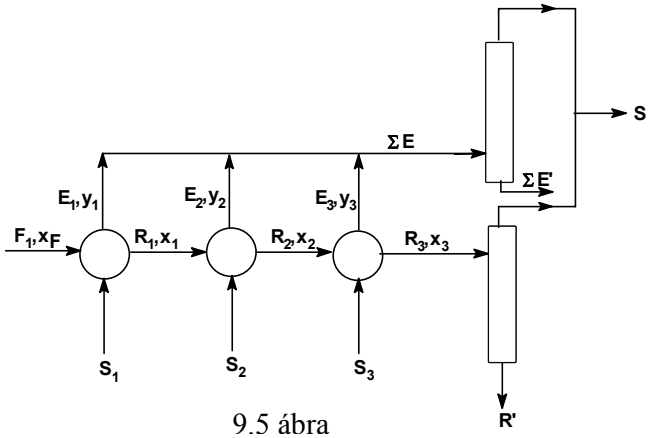
$$m \cdot \underline{x}^B = \underline{y}^B = -\frac{F^A}{S} \cdot \underline{x}^B + \frac{F^A}{S} \cdot \underline{x}_F^B \rightarrow \underline{x}^B = \frac{\underline{x}_F^B}{1 + \frac{S \cdot m}{F^A}} = \frac{\underline{x}_F^B}{1 + a'} \qquad (9.9)$$

Az extrakció célja: $\underline{x}^B$ minél kisebb legyen

Az extrakció hatásosságát az 1/(1+a') kifejezés adja.

9.2.4 Többfokozatú F-F extrakció fokozatonként friss oldószerrel

Ha az egyfokozatú extrakció után a raffinátumban még jelentős mennyiségű extrahálandó komponens van, akkor a fázisszétválasztás után nyert raffinátum ismételten extrahálható. Ez több fokozatban valósítható meg 9.5 ábra



9.5 ábra

A fokozatonként felírható tömeg- és komponens mérlegek:

$$F + S_1 = E_1 + R_1 \tag{9.10}$$

$$R_1 + S_2 = E_2 + R_2 \tag{9.11}$$

$$R_2 + S_3 = E_3 + R_3 \tag{9.12}$$

$$F \cdot x_F + S_1 \cdot y_S = E_1 \cdot y_1 + R_1 \cdot x_1 \tag{9.13}$$

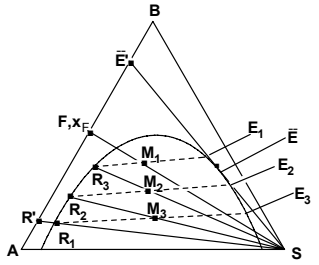
$$R_1 \cdot x_1 + S_2 \cdot y_S = E_2 \cdot y_2 + R_2 \cdot x_2 \tag{9.14}$$

$$R_2 \cdot x_2 + S_3 \cdot y_S = E_3 \cdot y_3 + R_3 \cdot x_3 \tag{9.16}$$

$$F + S_1 + S_2 + S_3 = E_1 + E_2 + E_3 + R_3 = \overline{E} + R_3 \tag{9.17}$$

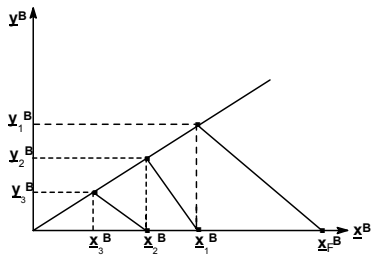
$$F \cdot x_F + (S_1 + S_2 + S_3) \cdot y_S = E_1 \cdot y_1 + E_2 \cdot y_2 + E_3 \cdot y_3 + R_3 \cdot x_3 = \overline{E \cdot y} + R_3 \cdot x_3 \tag{9.18}$$

Háromszögdiagramon ábrázolva:



9.6 ábra

Ha A és S komponensek kölcsönös oldhatósága kicsi, derékszögű koordinátarendszerben dolgozhatunk:



9.7 ábra

$$\underline{x}_1{}^B = \frac{\underline{x}_F^B}{1+\frac{S_1 \cdot m}{F^A}}; \quad \underline{x}_2{}^B = \frac{\underline{x}_1^B}{1+\frac{S_2 \cdot m}{F^A}}; \quad \underline{x}_3{}^B = \frac{\underline{x}_2^B}{1+\frac{S_3 \cdot m}{F^A}} \tag{9.19}$$

Az 1 fokozatú extrakciónál levezetett kifejezéssel analóg módon írható:

$$\underline{x}_3{}^B = \frac{\left(F^A\right)^3 \cdot \underline{x}_F^B}{\left(F^A + S_1 m\right) \cdot \left(F^A + S_2 m\right) \cdot \left(F^A + S_3 m\right)} \tag{9.20}$$

4.2 A többfokozat extrakciónál két kérdést kell megválaszolni:

1. *Adott mennyiségű oldószert hogyan kell elosztani az egyes fokozatok között?*
2. Előnyösebb-e a többfokozatú extrakció, mint az egyfokozatú?

Az első kérdés megválaszolásához a (9.20) *egyenletet kell megvizsgálni.*

$\underline{x}_3{}^B$ akkor minimális, ha a tört nevezője maximális, mivel F^A és $\underline{x}_F{}^B$ állandók.

Legyen a nevező U, melyben S a rendelkezésre álló összes oldószer mennyisége.

$$U = \left(F^A + S_1 m\right) \cdot \left(F^A + S_2 m\right) \cdot \left(F^A + \left[S - S_1 - S_2\right] m\right) \tag{9.21}$$

$$S = S_1 + S_2 + S_3 \tag{9.22}$$

Az U függvény ott maximális, ahol az S_1, S_2, S_3 szerinti első deriváltak értéke zérus, illetve a második deriváltak kisebb mint 0.

$$\frac{\partial U}{\partial S_1} = S - 2S_1 - S_2 = 0 \tag{9.23}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S_1{}^2} = -2 \tag{9.24}$$

$$\frac{\partial U}{\partial S_2} = S - 2S_2 - S_1 = 0 \tag{9.25}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S_2{}^2} = -2 \tag{9.26}$$

Felhasználva a (9.27), (9.23) és (9.25) egyenleteket:

$$S_1 = S_2 = S_3 \tag{9.27}$$

azaz a fokozatonkénti optimális extrahálószer mennyiségek egyenlők egymással.

Általánosítva: ”*n*” fokozat esetén az optimális oldószermennyiség $S^{opt} = S / n$.

A második kérdés megválaszolása: tekintsük a következő példát

Legyen:

a fokozatok száma: 3
az összes extrahálószer mennyiség: S
az extrahálandó elegyben
A komponenseinek mennyisége: F^A
az extrahálandó elegy kezdeti összetétele: $\underline{x}_F^B$

1 fokozatú extrakció 3 fokozatú extrakció

$$\underline{x}^B = \frac{\underline{x}_F^B}{1+\frac{S\cdot m}{F^A}} = \frac{\underline{x}_F^B}{1+a'} \qquad \underline{x}_3{}^B = \frac{\underline{x}_F^B}{\left(1+\frac{Sm}{3F^A}\right)^3} = \frac{\underline{x}_F^B}{\left(1+\frac{a'}{3}\right)^3} \quad (9.28, 29)$$

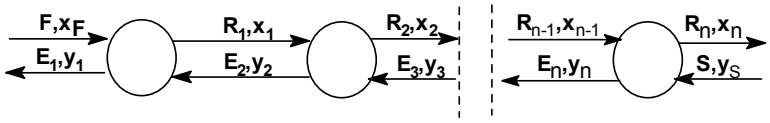
Könnyen belátható, hogy:

$$\frac{1}{1+a'} > \frac{1}{\left(1+\frac{a'}{3}\right)^3} \quad (9.30)$$

Azaz a többfokozatú extrakció a kedvezőbb.

9.2.5 Többfokozatú folyamatos ellenáramú extrakció

- Folyamatábra horizontális elrendezés esetén:



9.8 ábra

- A szétválasztandó folyadékelegy és az oldószer ellenáramban halad. Az egyes fokozatokból kilépő raffinát és extrakt fázisok egymással termodinamikai egyensúlyban vannak, ha a fokozat egy egyensúlyi egységgel egyenértékű.

Tömeg- és komponens mérlegek:

1. fokozatra :

$$F - E_1 = R_1 - E_2 \quad (9.31)$$

$$F\cdot x_F - E_1\cdot y_1 = R_1\cdot x_1 - E_2\cdot y_2 \quad (9.32)$$

1. 2. fokozatra :

$$F - E_1 = R_2 - E_3 \quad (9.33)$$

$$F\cdot x_F - E_1\cdot y_1 = R_2\cdot x_2 - E_3\cdot y_3 \quad (9.34)$$

1. 2.....n. fokozatra

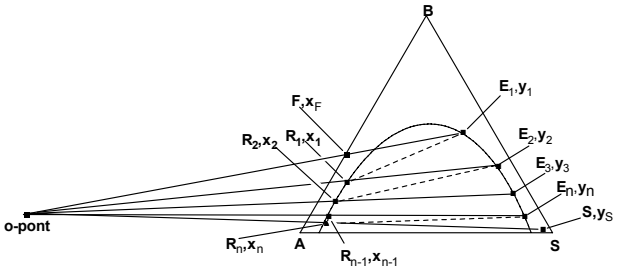
$$F - E_1 = R_n - S$$

$$F \cdot x_F - E_1 \cdot y_1 = R_n \cdot x_n - S \cdot y_S \tag{9.35}$$

$$F - E_1 = R_n - S = R_1 - E_2 = R_2 - E_3 = R_3 - E_4 = \ldots\ldots\ldots = \text{áll.} \tag{9.36}$$

A fenti egyenletek szerint a műveleti egység adott helyén a tömeg- és komponensáramok különbsége állandó (9.36), háromszög diagramon az áramok összetételeit jelző pontokat összekötő egyenesek (munkavonalak) ugyanazon pontban, az un. Különbségi pontban /O/ kell, hogy találkozzanak (9.9 ábra).

Az egyes fokozatokból kilépő fázisok összetételeit a binódák /egyensúlyi összekötő vonalak/ határozzák meg.



9.9 ábra

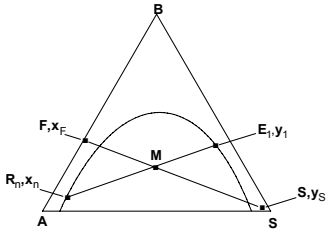
9.2.6 Az extrakció számítása

Ismert: F, x_F, y_S értéke

Szétválasztási követelményként előírt: x_n, y_1

Meghatározandó: E_1, S, R_n és n

Ha az A és S kölcsönös oldhatósága kicsi, derékszögű koordinátarendszerben is ábrázolható az ellenáramú F-F extrakció munkavonala az egyensúlyi vonallal együtt.



9.10 ábra

B komponensre felírható mérlegek:

$$S \cdot \left(\underline{y}_1^{\,B} - \underline{y}_S^{\,B} \right) = F_A \cdot \left(x_F^{\,B} - \underline{x}_n^{\,B} \right) \tag{9.37}$$

$$\underline{y}^B = \frac{F^A}{S} \cdot \underline{x}^B - \frac{F^A}{S} \cdot \underline{x}_n^{\,B} + \underline{y}_S^{\,B} \tag{9.38}$$

$$\underline{y}^B = \frac{F^A}{S} \cdot \underline{x}^B - \frac{F^A}{S} \cdot \underline{x}_F^{\,B} + \underline{y}_1^{\,B} \tag{9.39}$$

Mivel F^A és S állandók az extraktor hossza mentén, ezért a (9.38), (9.39) összefüggésekkel megadott munkavonal egyenes. Az egyensúlyi egységek száma MCCABE – THIELE-féle lelépcsőzéssel határozható meg, mely eltérhet a fokozatok számától a fokozat hatásfok miatt. Vegyipari műveleti szempontból kedvezőtlen határesetek

Rögzített $\underline{x}_F^B$, $\underline{y}_S^B$, F^A értékek és fokozatosan csökkentett oldószer mennyiség esetén:

S csökken → F^A/S nő

Határesetben a kilépő extraktum egyensúlyba kerül a belépő feldolgozandó eleggyel:

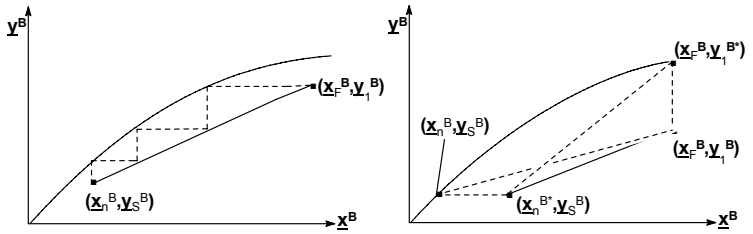
$$S_{min} = F^A \cdot \frac{\underline{x}_F^B - \underline{x}_n^B}{\underline{y}_1^{B^*} - \underline{y}_S^B} \tag{9.40}$$

Ha S mennyisége állandó, analóg módon F^A_{max} értékét kapjuk.

Fokozatosan növelt oldószer mennyiség esetén : S nő → F^A/S csökken

$$S_{max} = F^A \cdot \frac{\underline{x}_F^B - \underline{x}_n^{B^*}}{\underline{y}_1^B - \underline{y}_S^B} \tag{9.41}$$

Ha S mennyisége állandó, analóg módon F^A_{min} értékét kapjuk.



9.11 ábra

A B komponensre felírható mérlegekből az egyfokozatú extrakcióhoz hasonlóan levezethető:

$$\underline{x}_n^B = \frac{\underline{x}_F^B}{1 + \frac{Sm}{F^A} + \left(\frac{Sm}{F^A}\right)^2 + ... + \left(\frac{Sm}{F^A}\right)^n} = \frac{\underline{x}_F^B}{1 + a' + (a')^2 + ... + (a')^n} \tag{9.42}$$

9.2.7 Keverő-ülepítő extraktorok hatásossága

Az extrakció célja: raffinátumban $\underline{x}^B$=0

Az extrakció hatásosságát az 1/(1+a') kifejezés adja

1. fokozatú		több fokozatú		
$\underline{x}^B = \frac{\underline{x}_F^B}{1+a'}$		$\underline{x}_n^B = \frac{\underline{x}_F^B}{\left(1+\frac{a'}{3}\right)^n}$		$\underline{x}_n^B = \frac{\underline{x}_F^B}{1 + a' + (a')^2 + ... + (a')^n}$
		friss oldószeres		ellenáramú
$\frac{1}{1+a'}$	>	$\frac{1}{\left(1+\frac{a'}{3}\right)^3}$	>	$\frac{1}{1 + a' + (a')^2 + ... + (a')^n}$

A többfokozatú ellenáramú extrakció a legkedvezőbb módszer

9.3 Szilárd – Folyadék extrakció

Típusai:

Szilárd – Folyadék extrakció → fizikai oldás
Szilárd – Folyadék extrakció → kémiai reakció is lejátszódik
Szilárd-fluidum extrakció → az oldószer kritikus állapotban van

9.3.1 Szilárd – Folyadék extrakció fizikai oldással

- A művelet lényege: szilárd anyag értékes komponenseinek kioldása oldószerrel. A szilárd anyag többnyire növényi eredetű, melynek üregeiben, sejtjeiben, vázanyagában található a kinyerendő komponens.

- Lépései:
  - A szárított szilárd anyag oldószerben történő duzzasztása melynek eredményeképpen az anyag belsejében a kinyerendő komponens tömény oldata alakul ki.
  - A duzzasztott anyag friss oldószerrel történő érintkeztetése.
  - Az értékes anyag az extrahálószerbe juttatása, amely diffúzió útján valósul meg.
- Szilárd – Folyadék extrakció transzportfolyamatai:

  Lépései:
  - Duzzasztás
  - Extrahálószerrel érintkeztetés
  - Elválasztás
  - Szilárd fázis újraextrahálása
  - Egyesített folyadékfázisból komponens kinyerése különböző elválasztási módszerekkel (bepárlás, kristályosítás, stb.)

9.3.2 A szilárd-folyadék extrakciós folyamat tervezési szempontjai és lépései

- Extraháló folyadék kiválasztása
  - Legyen könnyen elpérologtatható
  - Forráspontja megfelelő legyen
  - Ne károsítsa az értékes komponenst
  - Ne legyen korrozív, tűz- és robbanásveszélyes
  - Fizikai-kémiai tulajdonságai (viszkozitás, sűrűség, felületi feszültség, stb) megfelelőek legyenek
  - Vegyileg és termikusan stabil legyen
  - Legyen olcsó
- κ-drogextrakciós tényező meghatározása
- Extrakciós idő, fokozatszám meghatározása
- Készüléktípus kiválasztása
  - perkolátor: az oldószer átszivárog (átcsöpög) a szilárd anyagon
  - immerziós: a szilárd anyag úszik a folyadék fázisban
- Anyag- és energiamérleg felírása

- tervezési adatok ellenőrzése
- konkrét berendezés kiválasztása
  - szakaszos - folyamatos
  - egyfokozatú – többfokozatú

9.3.3 Szilárd folyadék – extrakció kémiai reakcióval

Lényege: duzzasztás után nem egyszerű fizikai oldás, hanem kémiai reakció is lejátszódik.
A kiindulási komponensek mellett a keletkező komponenseket is figyelembe kell venni → ha lehetséges tisztázni kell a reakció mechanizmusát, a diffúziós folyamatokat.

9.3.4 Szilárd folyadék – extrakció szuperkritikus körülmények között (SCE)

- Lényege: a szilárd vagy folyékony halmazállapotú anyagból szuperkritikus állapotban lévő oldószerrel vonják ki az értékes komponenseket. Az oldott anyagot nyomáscsökkentéssel (vagy abszorpcióval, adszorpcióval) választják el az oldószertől.

- Alkalmazása: ma már igen elterjedt
  - Kávé, tea koffeinmentesítése
  - Dohány nikotintartalmának csökkentése
  - Fűszerkivonatok, gyógynövény-hatóanyagok, kozmetikumok előállítása
  - Kőolaj feldolgozása

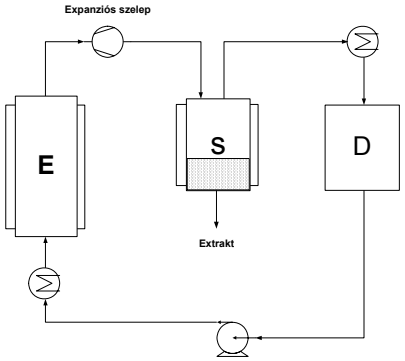
- Előnyei:
  - Nem illékony, magas forrpontú, hőérzékeny anyagok is kinyerhetőek
  - Nagy szelektivitás, nagy hatásfok
  - Négy paraméter is változtatható: Oldószer minősége, Hőmérséklet, Nyomás, Entréner – oldódást befolyásoló segédanyag alkalmazása.
  - A kioldott anyag oldószermentes
  - Extraktum és extrakt könnyen elválasztható
  - Nagy a komponenstranszport sebessége
- Hátrányai:
  - Magas beruházási költség
  - Az élelmiszeripar konzervativizmusa (nem szeretik a nagynyomású készülékeket)
  - Sok egymást fedő, áttekinthetetlen szabadalom

- Az SCE során alkalmazott oldószerek, oldószercsoportok:
  - Freonok: kiváló oldószerek, de drágák, mérgezőek
  - Ammónia: reaktív, szennyezi a környezetet
  - Telített és telítetlen könnyű szénhidrogének: kis t_{krit}, de alacsony oldóképesség
  - Aromás CH-k: magas kritikus hőmérséklet
  - Szén-dioxid: leggyakrabban alkalmazott oldószer
    - Nem káros az egészségre
    - Nagy oldóképesség (elsődlegesen apoláros komponenseket old, polárosabbakat segédanyagok hozzáadásával) és nagy sűrűség

- Alacsony t_{krit},(31.3°C) → a kezelt anyag nem károsodik, nem kell a berendezésre hőszigetelés
- Nem reaktív, a kezelt anyaggal nem lép reakcióba
- Nem környezetszennyező
- Olcsó

– Oldószerelegyek: CO_2+propán, CO_2+alkoholok, éterek → oldóképességet, szelektivitást, kritikus paramétereket befolyásolják

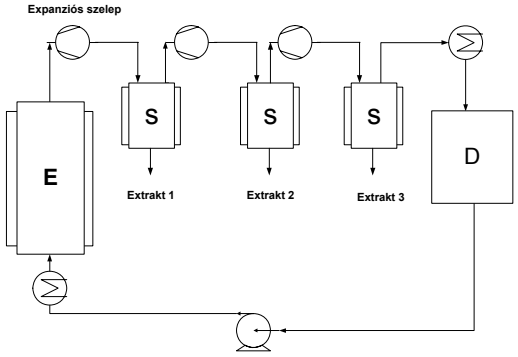
• Az SCE művelete és készülékei



9.15 ábra

Az előkészített nyersanyagot az extrakciós tartályba töltik (E). A szivattyú a (D) oldószertartályból cseppfolyós oldószert szív P nyomáson, majd az extraktorba (E)-be nyomja. Az oldószer a nyersanyagból kioldja az extrahálandó komponenst. Az oldat nyomáscsökkentő szelepen keresztül a (S) szeparátorba jut. A szeparátor hőmérsékletén az anyag és az oldószer különválik. A szeparátorból távozó oldószergőz kondenzátoron keresztül visszakerül (D)-be

A frakcionálás egy másik módja szerint egyszerre extrahálják az összes kioldható komponenst, majd P-t és T-t fokozatosan változtatva az egyes komponenseket külön szeparátorban gyűjtik.

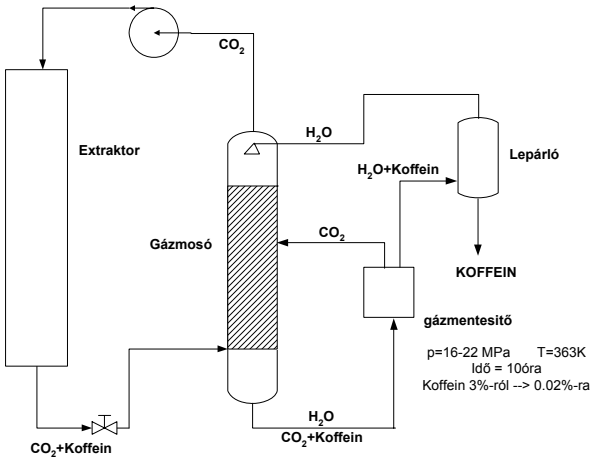


9.16 ábra

• Paraméterek hatása az extrakcióra
- Nyomás: állandó hőmérsékleten P_{extr}→ nő => kiextrahált mennyiség → nő
- Hőmérséklet: állandó nyomáson t_{extr} → nő => kiextrahált mennyiség → csökken
- Szemcseméret: nagy oldószerterhelésnél
kisebb szemcseméret (a diffúziós gátlás csökken) => nagyobb extrakciós fok

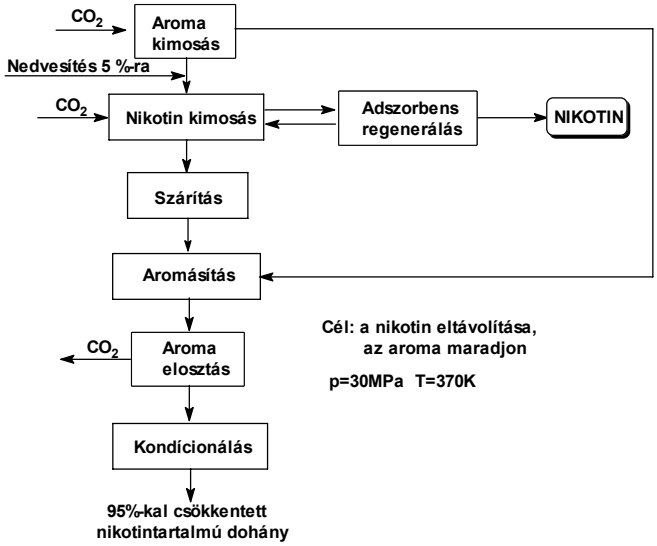
- Gázterhelés: ugyanazt az extrakciós fokot el tudom érni kis gázterhelésnél, mint nagynál, csak hosszabb idő alatt => mennyiséget nem befolyásol, csak az időt

- Néhány ipari példa:
  - Kávé koffeinmentesítése:



9.17 ábra

  - Dohány nikotinmentesítése:



9.18 ábra

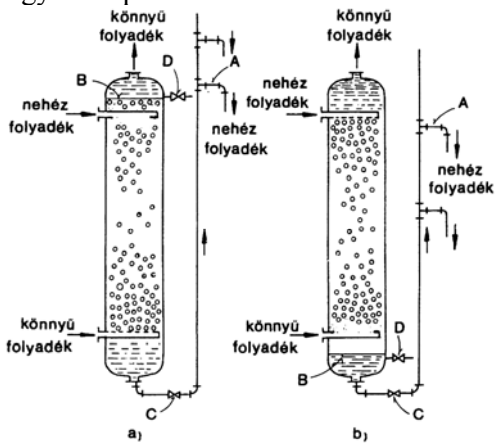
Extrakciós berendezések [Forrás: Fonyó – Fábry: Vegyipari Művelettani Alapismeretek]

A folyadék – folyadék extraktorokat szerkezetük és működésük alapján négy fő csoportba lehet sorolni:

- Oszlopszerű berendezések.
  - Külső mechanikai energia nélkül működő egyszerű oszlopok.
  - Forgóelemes oszlopok.
  - Alternáló mozgású elemekkel ellátott berendezések.
  - Pulzáló vagy folyadéklüktetéses extraktorok.
- Centrifugális extraktorok.
- GRAESSER – extraktor.

- Keverő – ülepítő extraktorok.

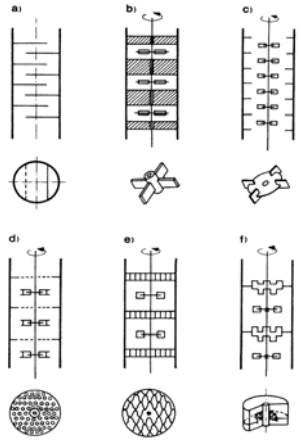
Egyszerű permetező extraktor:



9.19 ábra

a – a könnyű folyadék a diszpergált fázis, b – a nehéz folyadék a diszpergált fázis

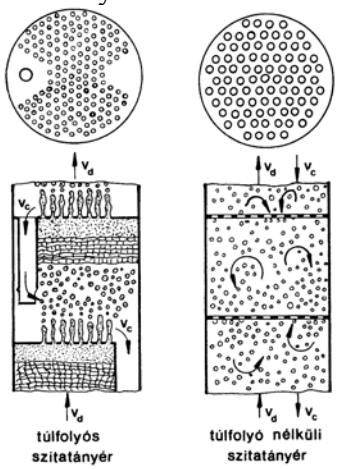
Terelőlemezes oszlopok:



9.20 ábra

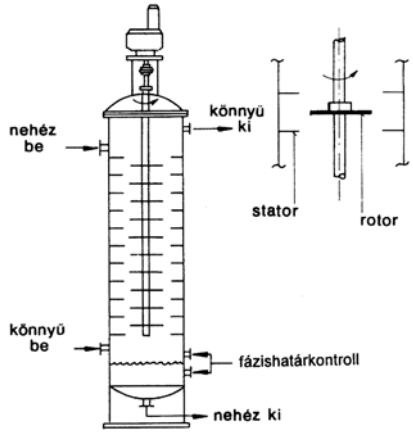
a – terelőlemezes, b – Scheibel-oszlop, c – Mixco-oszlop, Kühni-oszlop, e – EC-oszlop, f – RZE-oszlop

Szitatányéros extraktorok:



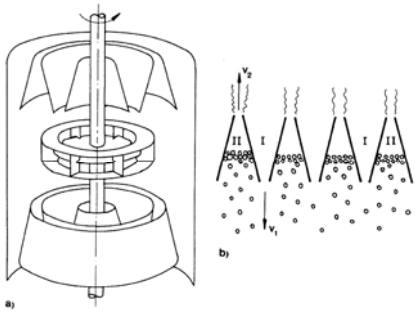
9.21 ábra

RDC ((roating disc contactor) oszlop:



9.22 ábra

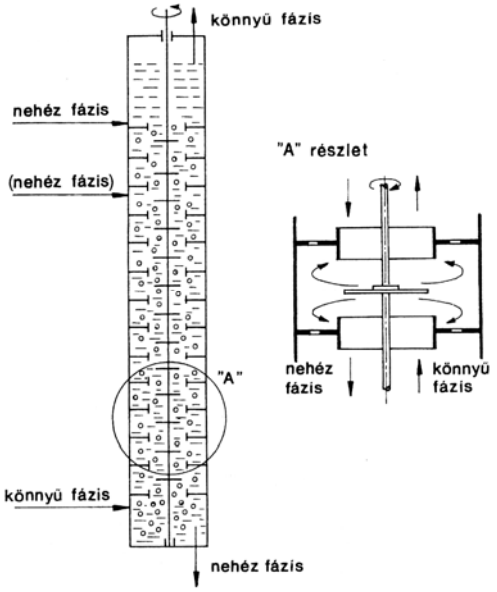
SHE – oszlop:



a – szerkezete, b – működési vázlat

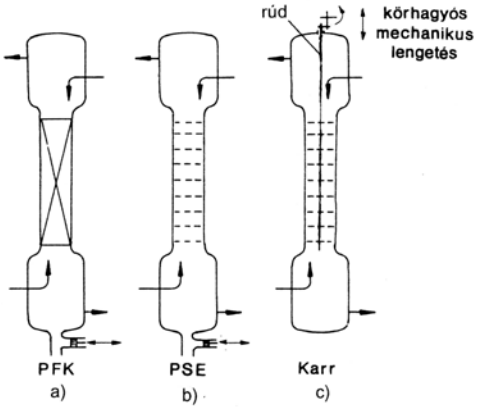
9.22 ábra

BTC (belső terelőcsöves) – oszlop:



9.23 ábra

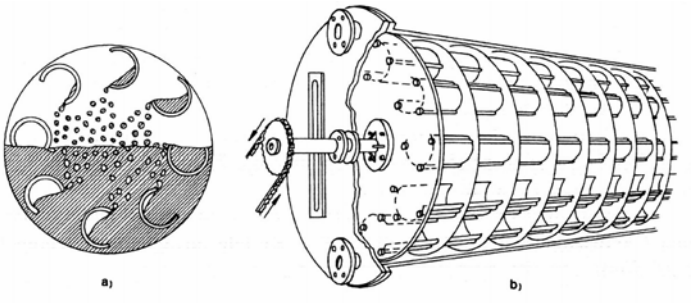
Pulzált és lengetett extraktorok:



a – PFK (pulzált töltött oszlop), b – PSE (pulzált szitatányéros oszlop),
c – Kar (lengetett lemezes oszlop)

9.24 ábra

GRAESSER – extraktor:

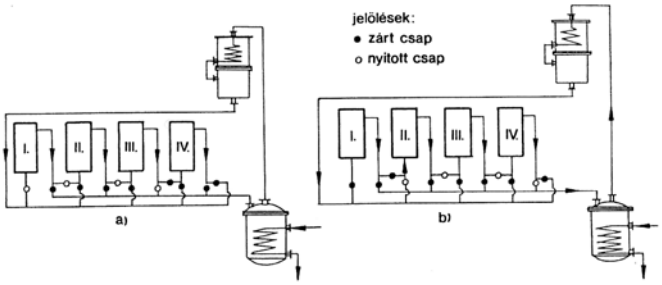


a – keresztmetszet, b – szerkezeti vázlat

9.25 ábra

Szilárd – folyadék extrakciós berendezések

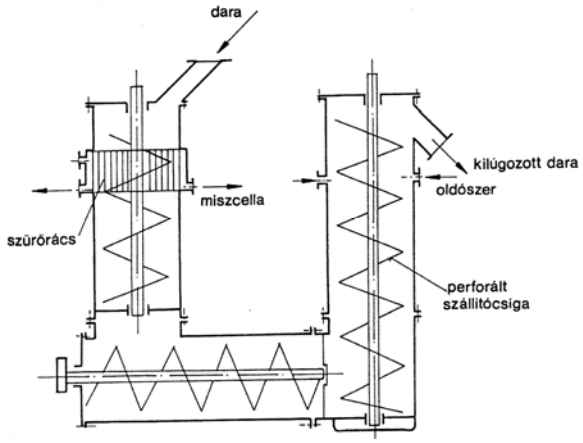
Négytestes extrakciós telep:



a – és b – két különböző működési állapot

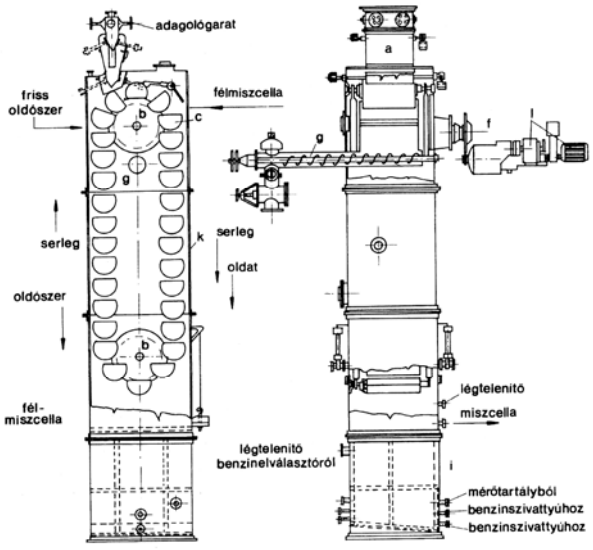
9.26 ábra

HILDEBRANT – extraktor:



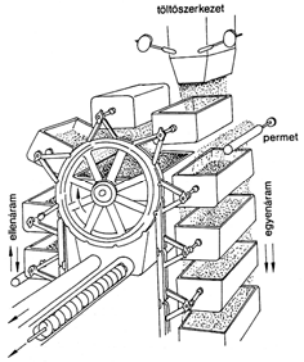
9.27 ábra

BOLLMANN – extraktor:



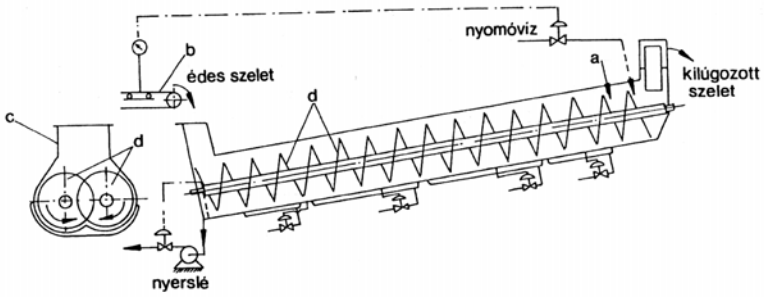
9.28 ábra

BOLLMANN – extraktor felső részének szerkezet:



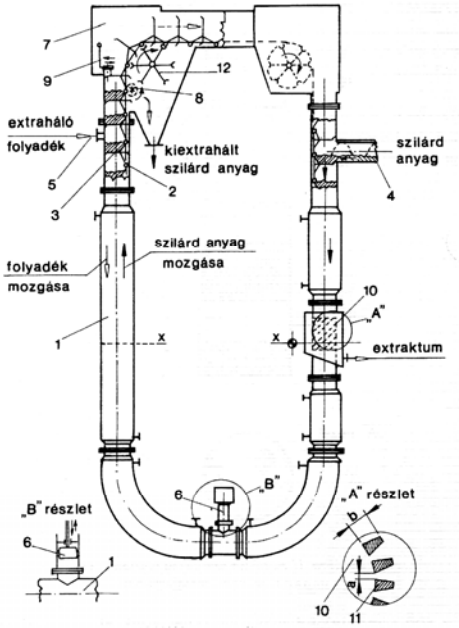
9.29 ábra

DDS – extraktor (Szolnoki cukorgyár):



9.30 ábra

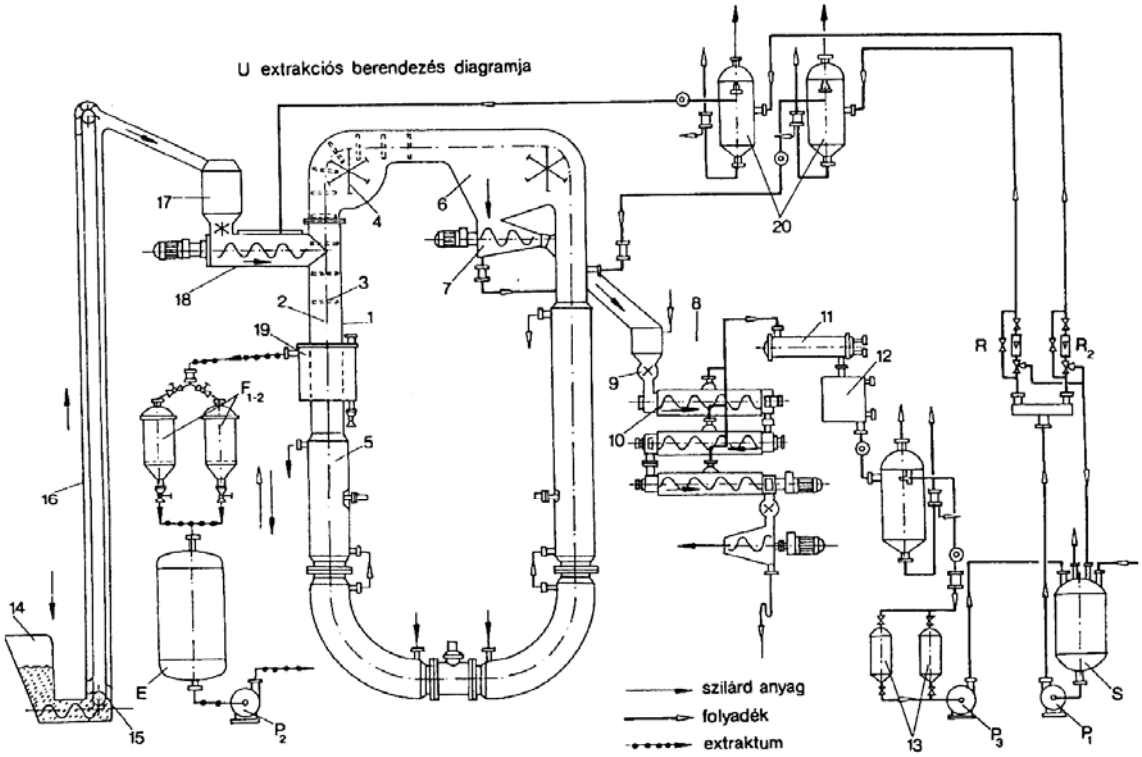
U – extraktor:



1 – duplikált cső, 2 – továbbító lánc, 3 – szállító torlólap, 4 – extrahálandó anyag csigás adagolója, 5 – oldószer bevezetése, 6 – pulzátor, 7 – felső házrész, 8 – görgő tisztító, 9 – tárcsatisztító, 10 – szűrőrácsos ház, 11 – szűrőelem, 12 – lánctovábbító csillagkerék, 13 – szita, 14 – szállító torlólap galléros tömítése, 15 – vonólánc görgő, 16 – szilárd (szemcsés) anyag

9.31 ábra

U – extraktor berendezés:



1 – *U*-extraktor-ház, 2 – továbbítólánc, 3 – szállító tárcsa, 4 – csillagkerék, 5 – köpeny, 6 – extrahált anyag kivezető járata, 7 – kivezető csiga, 8 – extrahált anyag oldószer-mentesítő alegysége, 9 – forgórekeszes adagoló, 10 – továbbító csiga, 11 – kigőzölt oldószerkeverék, 12 – edény, 13 – tartályok, 14 – extrahálandó anyag alsó bevezető garata, 15 – bevezető csiga, 16 – elevátor, 17 – extrahálandó anyag adagolótartálya, 18 – beadagoló csiga, 19 – szűrőelemes edény, 20 – oldószertartály, E – extraktoldat (kivonat) tartálya, F – extraktoldatedény, P – szivattyú, R – rotaméter, S – tartály

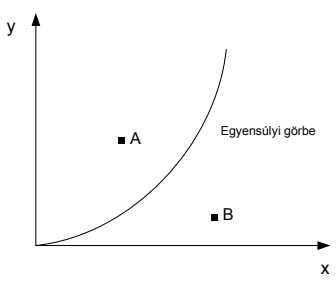
9.32 ábra

10 ABSZORPCIÓ – DESZORPCIÓ

Az abszorpció azon vegyipari művelet, amely során gázelegy komponense(i) a határfelületen keresztül diffúzióval a folyadékfázisba hatolnak és oldódnak. Azt a vegyipari műveletet, ahol a komponenstranszport iránya a fentivel ellentétes deszorpciónak nevezzük.

Adszorpciós, deszorpciós egyensúlyok:

- Az abszorpciós, deszorpció legegyszerűbb esetben, olyan rendszerekben játszódik le, ahol az egyik komponens gázhalmazállapotú, míg a másik komponens kis illékonyságú folyadék. Az egyensúlyok három esetét kell megkülönböztetni:
- Fizikai abszorpció, kémiai reakció nem játszódik le.
- Fizikai abszorpció, de az adszorbeálódó komponens és az oldószer reakciója is bekövetkezik.
- Kémiai abszorpció (kemiszorpció), az abszorbeálódó komponens az oldószerrel és az oldott komponenssel is reagál.



Az abszorpciós, deszorpciós egyensúlyok jelentős hőmérsékletfüggést mutatnak. Az abszorpció általában

exoterm, a deszorpció pedig endoterm folyamat. Az abszorpciós hőt a folyadék, gáz és a készülék falán és a készülék falán keresztül a környezet veszi fel, a deszorpciós hőt pedig hőközléssel kell biztosítanunk. A 10.0 ábrán egy egyszerű egyensúlyi görbével szemléltethetjük az abszorpciós-deszorpciós folyamatokat. Ha a komponens koncentrációja a gőzfázisban nagyobb, mint az egynsúlyi összetétel (A pont) abszorpció, ha kisebb (B pont) deszorpció következik be.

10.0 ábra

10.1 A komponensátadás kétfilm elmélete (LEWIS – WHITMAN féle kétfilm modell)

A kétfilm elméletet két rendszerre dolgozták ki 1924 – ben. Első esetben kizárólag fizikai abszorpció játszódik le, a második esetben a fizikai abszorpciót igen gyors kémiai reakció kíséri.

10.1.1 Kétfilm elmélet fizikai abszorpcióra

Az elmélet feltételrendszere a 10.1 ábra alapján:

- A rendszerben mindkét fázis turbulensen mozog, melyek mellett a határfelületen két lamináris határréteg (film) alakul ki. Ezeket δ_G-vel és δ_F-el jelöljük.
- A határrétegben nincs anyagfelhalmozódás és a közegek belsejének összetétele is időben állandó (stacionárius)

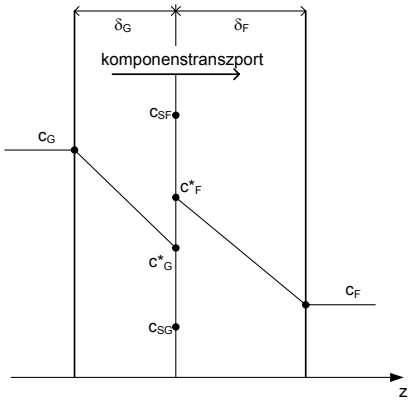
$$\left.\frac{\partial c_G}{\partial t}\right|_{\text{gázfázis}} = \left.\frac{\partial c_G}{\partial t}\right|_{\text{film}} = \left.\frac{\partial c_F}{\partial t}\right|_{\text{film}} = \left.\frac{\partial c_F}{\partial t}\right|_{\text{folyadékfázis}} \qquad (10.1)$$

- A koncentrációváltozást csak egy dimenzióban engedjük meg. Az 1.16 egyenletet csak *x* irányban alkalmazzuk.
- A folyadék – gáz határfelületen egyensúly van. Az abszorbeálódó komponens egyensúlyát a HENRY – törvény írja le, ahol *m* a görbe meredeksége:

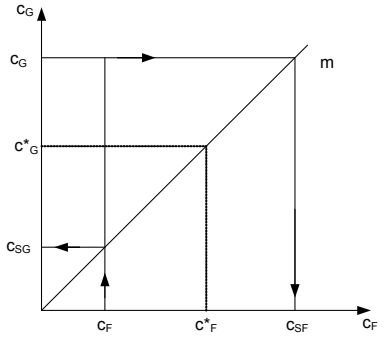
$$c_G^* = \frac{1}{H} c_F^* = m c_F^* \qquad (10.2)$$

- A határrétegben kémiai reakció nem játszódik le (1.16 alapján):

$$\nu_i \, r = 0 \qquad (10.3)$$



10.1 ábra



10.2 ábra

A * – al jelzett egyensúlyi összetételek a határfelületen alakulnak ki. A c_{SF} és c_{SG}-vel jelölt koncentrációk azon egyensúlyi koncentrációk, ún. telítési koncentrációk, melyek a 10.2 ábra szerint a fázisok belsejének összetételei alapján a következőképpen definiálhatóak:

$$c_{SF} = \frac{c_G}{m} \tag{10.4}$$

$$c_{SG} = mc_F \tag{10.5}$$

Ezen telítési összetételek szemléletesen azt jelentik, hogy ha a gáz összetétele c_G, a folyadék összetétele pedig c_{SF} (másik irányból c_F ill. c_{SG}) lenne, akkor nem történne komponensátadás. Ha a folyadék összetétele $c_F < c_{SF}$, a gáz összetétele pedig $c_G > c_{SG}$, akkor a gázfázisból megindul az abszorbeálódó komponens transzportja a folyadék irányába, melyek hajtóereje $c_{SF} - c_F$, illetve $c_G - c_{SG}$.

A 10.1 egyenlet alapján a komponensátadási áramok a határréteg minden *z* koordinátájú helyén azonosak, ezt a következő egyenlettel fejezhetjük ki:

$$I_{átadási} = \beta_G A(c_G - c_{SG}) = \beta_{g,G} A(c_G - c_G^*) = \beta_{f,F} A(c_F^* - c_F) = \beta_F A(c_{SF} - c_F) \tag{10.6}$$

ahol: β_G: gázkoncentrációval kifejezett teljes komponensátadási tényező.
$\beta g_{,G}$: gázkoncentrációval kifejezett részleges komponensátadási tényező.
$\beta_{f,F}$: folyadékoldali, folyadékkoncentrációval kifejezett részleges komponensátadási tényező.
β_F: folyadékoldali, folyadékkoncentrációval kifejezett teljes komponensátadási tényező.
A: fázisok határfelülete.

Felmerül a kérdés: Milyen kapcsolat van a teljes és a részleges komponensátadási tényező között?
Ennek megválaszolásához tekintsük a $c_G - c_{SG}$ hajtóerőt.

$$c_G - c_{SG} = (c_G - c_G^*) + (c_G^* - c_{SG}) \tag{10.7}$$

A 10.2 ábra alapján:

$$c_G^* - c_{SG} = m \cdot (c_F^* - c_F) \tag{10.8}$$

Behelyettesítve 10.8 egyenletet a 10.7-be, és felhasználva a 10.6 egyenletet az alábbi összefüggést kapjuk:

$$\frac{1}{\beta_G} = \frac{1}{\beta_{g,G}} + \frac{m}{\beta_{f,F}} \tag{10.9}$$

A folyadékoldali koncentrációkkal kifejezett hajtóerők közötti összefüggés a fentiekhez hasonló módon vezethető le:

$$\frac{1}{\beta_F} = \frac{1}{m\beta_{g,G}} + \frac{1}{\beta_{f,F}} \tag{10.10}$$

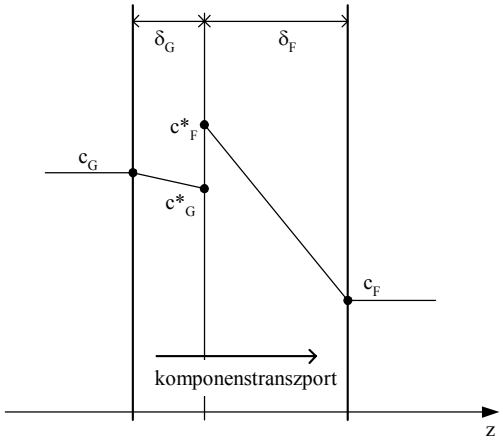
Az 1.16 egyenlet alapján pedig $\beta_{f,F}$, és $\beta_{g,G}$ értéke:

$$\beta_{g,G} = \frac{D_G}{\delta_G} \text{ és } \beta_{f,F} = \frac{D_F}{\delta_F} \tag{10.11-12}$$

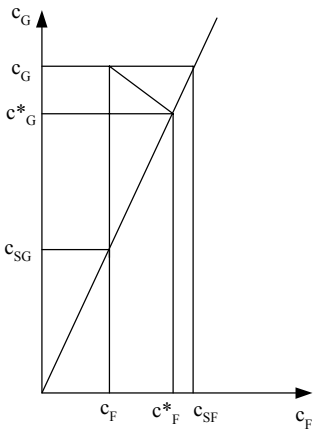
Rosszul oldódó gázok esetén *m* nagyon nagy , 10.9 alapján:

$$\beta_{f,F} = \beta_F \tag{10.13}$$

tehát az abszorbeálódó komponens traszportja csak folyadékoldalról gátolt:



10.3 ábra



10.4 ábra

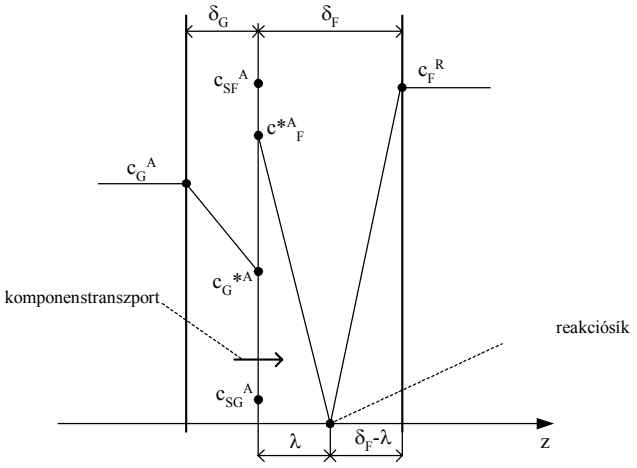
Jól oldódó gázok esetén *m* kicsi

$$\beta_{g,G} = \beta_G \qquad (10.14)$$

azaz a komponensátadás csak gázoldalról gátolt.

10.1.2 Kétfilm elmélet igen gyors kémiai reakció esetén

A kemiszorpció leírásánál ismét alkalmazzuk a 10.1.1-ben megadott feltételrendszert, azzal a módosítással, hogy annak utolsó tagját elhagyjuk.
Kemiszorpció esetén a folyadékfázis olyan reagenst (R) tartalmaz, amellyel az abszorbeálódó komponens (A) kémiai reakcióba lép (a reakció gázfázisba nem játszódik le). Ilyen eset pl.: szén-dioxid elnyeletése nátrium-hidroxid oldatban.
A koncentrációprofilok:



10.5 ábra

Az áramsűrűségek:

$$j_{átad} = \beta_{g,G}(c_G^A - c_G^{*A}) = \beta_G^R(c_G^A - c_{SG}^A) = \beta_F^R(c_{SF}^A - c_F^A) = \beta_{f,F}^R c_F^{*A} = D_F^A \frac{c_F^{*A}}{\lambda} = D_F^R \frac{c_F^R}{\delta_F - \lambda}\nu \qquad (10.15)$$

Az R index a fizikai abszorpciótól történő megkülönböztetésre szolgál. A sztöchiometriai koefficiens azért szerepel az egyenletben, mert a móláramokat a kémiai reakció sztöchiometriai koefficiensével is szorozni kell, ha ekvivalens mennyiségű abszorbeálódó és reagáló komponens áramát vesszük figyelembe a reakcióban.

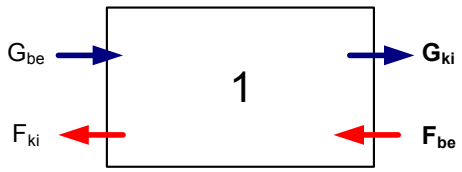
Vizsgáljuk meg a 10.15 utolsó két tagját. Rendezéssel:

$$\frac{\beta^{R}_{f,F}}{\beta_{f,F}} = \frac{D^{A}_{F}/\lambda}{D^{A}_{F}/\delta_{F}} = \frac{\delta_{F}}{\lambda} = 1 + \frac{D^{R}_{F} c^{R}_{F} \nu}{D^{A}_{F} c^{*A}_{F}} \qquad (10.16)$$

Tehát a fizikai abszorpcióhoz képest a kemiszorpcióban növekszik a folyadékoldali, folyadékkoncentrációkkal kifejezett komponensátadási tényező. Ezt a tényt rosszul oldódó gázok esetén használhatjuk ki elsősorban, melyeknél a komponenstranszport folyadékoldalról gátolt. Tehát kémiai reakcióval változtathatjuk az abszorpció sebességét.

10.2 Egy- és többfokozatú abszorpciós egyensúlyi egységek

- Egyfokozatú érintkeztetésnél a két különböző fázist először intenzív érintkeztetésbe hozzuk, majd fizikailag szétválasztjuk. Az érintkezés ideje alatt végbemegy a különböző komponensek transzportja a két fázis között, és megfelelő tartózkodási idő elteltével beáll az egyensúly. Ilyen esetben egyfokozatú, ellenáramú egyensúlyi egységről beszélünk:



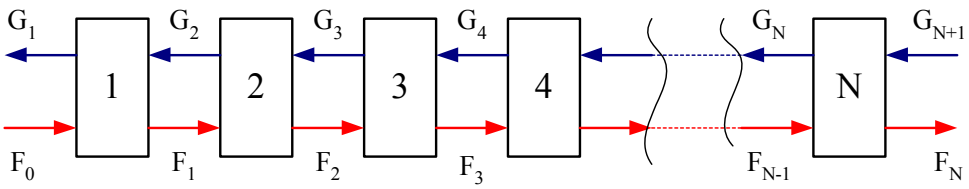
10.6 ábra

A teljes tömegmérleg: $F_{be} + G_{be} = F_{ki} + G_{ki}$ (10.17)

A komponensmérleg: $F_{be}x^{i}_{be} + G_{be}y^{i}_{be} = F_{ki}x^{i}_{ki} + G_{ki}y^{i}_{ki}$ (10.18)

Ahol: F és G a folyadék és a gáz tömegárama [kg/s] vagy tömege [kg], x és y a folyadék és a gázfázis móltörtje 'i' komponensre nézve.

- Többfokozatú egyensúlyi egységnél az egyfokozatú egységeket sorba kötjük, ezáltal a fázisok újraérintkeztetése valósul meg, az elválasztás mértéke növekszik. A szeparáció több elméleti tányéron valósul meg.



10.7 ábra

A teljes tömegmérleg: $F_0 + G_{N+1} = F_N + G_1$ (10.19)

A komponensmérleg: $F_0x^i_0 + G_{N+1}y^i_{N+1} = F_Nx^i_N + G_1y^i_1$ (10.20)

Az első *n* fokozatig a fentiek alapján felírva a komponensmérleg:

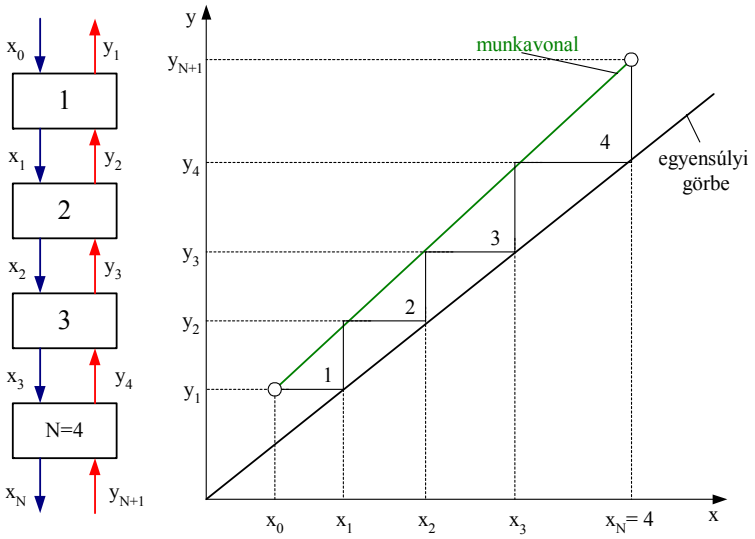
$$F_0x^i_0 + G_{n+1}y^i_{n+1} = F_nx^i_n + G_1y^i_1 \quad (10.21)$$

Stacionárius állapotot feltételezve a folyadék és gáz áramok (F, G) indexei elhagyhatóak.

Ebből kifejezve y^i_n-t, a munkavonal egyenletét kapjuk:

$$y^i_{n+1} = \frac{F_n}{G_{n+1}}x^i_n + \frac{G_1y^i_1 - F_0x^i_0}{G_{n+1}} \quad (10.22)$$

Ha a résztvevő áramok nem elegyedők: az egyensúlyi egységek ún. lelépcsőzéssel is meghatározhatók:

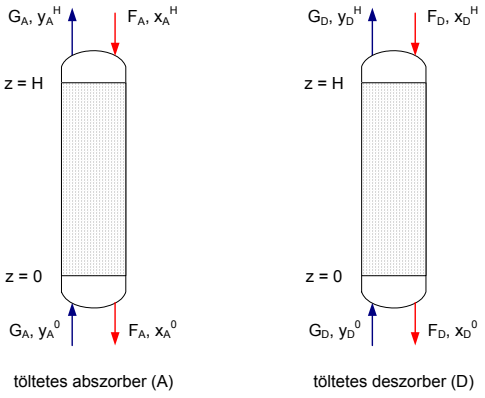


10.8 ábra

- Abban az esetben, ha az egyes egységeken áthaladó tömegáramok nem egyenlőek, a munkavonal nem egyenes, hanem a változásnak megfelelően görbül.

10.3 Ellenáramú izoterm abszorpció, deszorpció

- A mennyiségi leírásokhoz tekintsük a következő ábrákat:



10.9 ábra

A készülék egy tetszőleges ’*z* magasságában’ felírva az anyagmérlegeket:

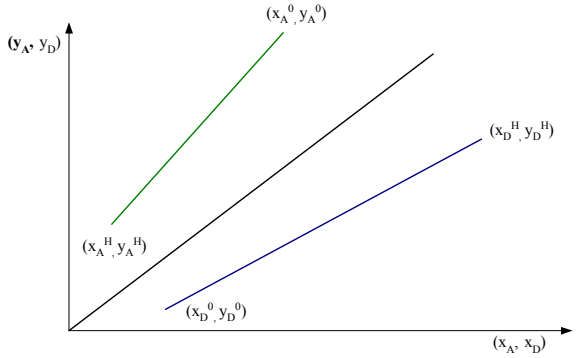
$$y_A = \frac{F_A}{G_A}(x_A - x_A^H) + y_A^H \tag{10.23}$$

$$y_A = \frac{F_A}{G_A}(x_A - x_A^0) + y_A^0 \tag{10.24}$$

$$y_D = \frac{F_D}{G_D}(x_D - x_D^H) + y_D^H \tag{10.25}$$

$$y_A = \frac{F_D}{G_D}(x_D - x_D^H) + y_D^H \tag{10.26}$$

A munkavonalak az egyensúlyi diagramban, abszorpció esetén az egyensúlyi görbe felett, deszorpció esetén az egyensúlyi görbe alatt, helyezkednek el:



10.10 ábra

- A folyadék és gázterhelés hosszmenti állandósága csak kis koncentrációk esetén igaz. Nagyobb gázkoncentrációknál, amennyiben lehetséges a nem abszorbeálódó komponensre célszerű vonatkoztatni a koncentrációkat:

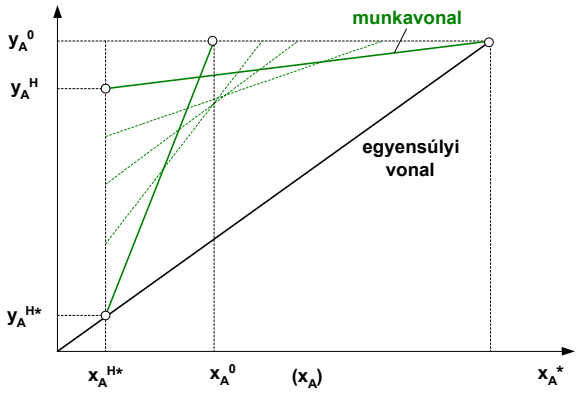
$$y_A, y_D \left[\frac{\text{mol, kg, m}^3 \text{ abszorbeálódó komponens}}{\text{mol, kg, m}^3 \text{ nem abszorbeálódó komponens}} \right]$$

A folyadék összetételét szintén a tiszta folyadékmennyiségre vonatkozóan adjuk meg:

$$x_A, x_D \left[\frac{\text{mol, kg, m}^3 \text{ abszorbeálódó komponens}}{\text{mol, kg, m}^3 \text{folyadék}} \right]$$

- Az abszorpciós – deszorpciós folyamatokban változtatva a folyadék és a gázterhelést a munkavonalak elfordulnak, és határértékben adják a minimális és maximális folyadék- és gázterhelést.

- Abszorpció esetén csökkentve a folyadék-, illetve növelve a gázterhelést, a munkavonal az alábbi ábrának megfelelően fordul (feltételezzük, hogy a belépő áramok összetétele állandó).



10.11 ábra

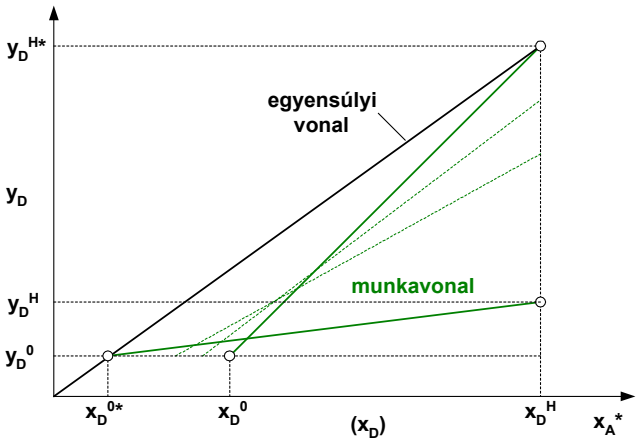
Azt a folyadék és gázterhelés értéket, amelynél a belépő gáz és a kilépő folyadék egyensúlyban van, minimális folyadékmennyiségnek ($F_{A,min}$) illetve maximális gázmennyiségnek ($G_{A,\,max}$) nevezzük:

$$\frac{F_A}{G_{A,max}} = \frac{F_{A,min}}{G_A} = \frac{y_a^0 - y_A^H}{x_A^0 * - x_A^H} \tag{10.27}$$

A másik szélső esetben a kilépő gáz van egyensúlyban a belépő folyadékkal. Ehhez maximális folyadékterhelés ($F_{A,\,max}$), illetve minimális gázterhelés ($G_{A,\,min}$) tartozik:

$$\frac{F_A}{G_{A,min}} = \frac{F_{A,max}}{G_A} = \frac{y_a^0 - y_A^H *}{x_A^0 - x_A^H} \tag{10.28}$$

- Deszorpció esetében rögzítve a belépő folyadék és a belépő gáz összetételét a munkavonalak fordulása:



10.12 ábra

Azt a folyadékterhelés értéket, ahol a belépő folyadék és a kilépő gáz egyensúlyban van minimális gázterhelésnek ($G_{D,min}$) illetve maximális folyadékterhelésnek ($F_{D,\,max}$) nevezzük.

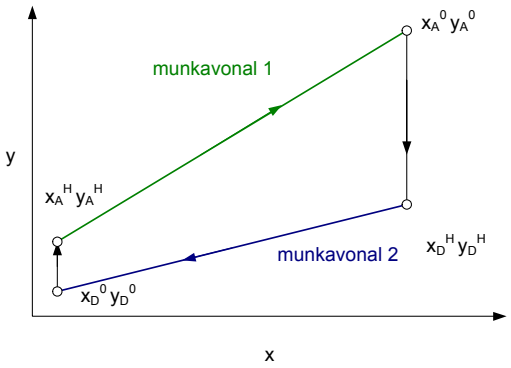
$$\frac{F_D}{G_{D,min}} = \frac{F_{D,max}}{G_D} = \frac{y_D^H * - y_D^0}{x_D^H - x_D^0} \tag{10.29}$$

A kilépő folyadék és a belépő gáz egyensúlya esetén:

$$\frac{F_D}{G_{D,min}} = \frac{F_{D,max}}{G_D} = \frac{y_D^H - y_D^0}{x_D^H - x_D^0 *} \qquad (10.30)$$

10.4 Abszorber – deszorber rendszerek

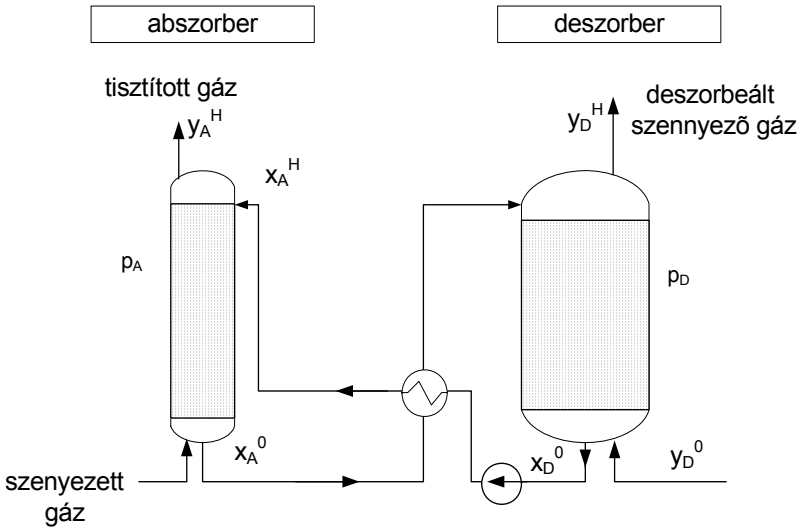
- A vegyiparban az adszorpciós műveleteket legtöbbször deszorpciós művelet kíséri, körfolyamat formájában.
- A folyamat az egyensúlyi diagramon:



10.13 ábra

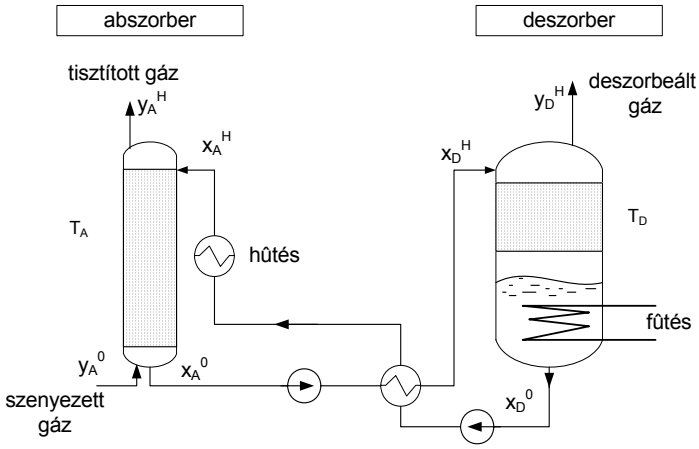
10.4.1 Oldószer-regenerálás

- Az abszorpciót követően az elnyelt gázt általában vissza kell nyernünk az abszorbensből és regenerálnunk kell az abszorbenst (oldószert) az ismételt felhasználás előtt. Ez a folyamat deszorpcióval történik.
- A regenerálás történhet a hőmérséklet vagy a nyomás változtatásával, vagy esetleg a kettő kombinációjával, kihasználva, a folyamat nyomás- és hőmérsékletfüggését.
- Nyomásváltoztatásos körfolyamat ($p_A > p_D$):



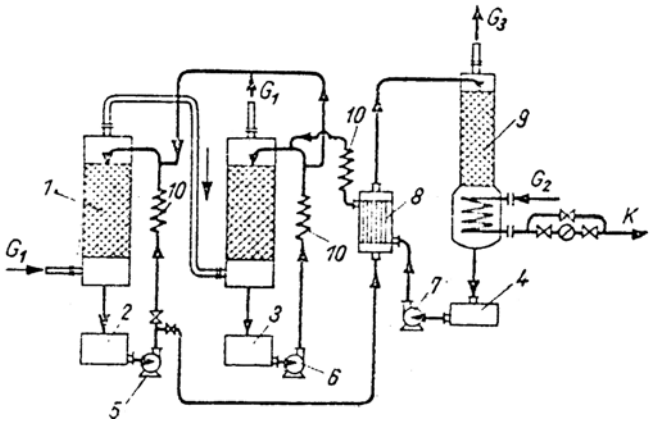
10.14 ábra

- Termikus energiával történő oldószer-regenerálás egylépcsős ($T_D > T_A$):



10.15 ábra

- Ellenáramú abszorpció folyadékrecirkulációval:



Jelölések:
1 – aszorber, 2–4 – tartályok, 5 – 7 szivattyúk, 8 – hőcserélő, 9 – deszorpciós oszlop,
10 – hűtő, G_1 – gáz, G_2 – gőz, G_3 – deszorbeálodott gáz, K – kondenzátum

10.16 ábra (Szány Tibor – Szolcsányi Pál, Vegyipari Művelettan Ábrajegyzék, Veszprém, 1996)

11 ADSZORPCIÓ

- Az adszorpció a fluid-szilárd fázisérintkeztetés azon művelete, melynek során a szilárd anyag felületén gázok, illetve folyadékok komponenseit kötjük meg.
  - Adszorbens. az a szilárd fázis, melynek felületén a komponensek megkötődnek. A megkötődés ún. aktív centrumokon játszódik le.
  - Adszorbeátum: az adszorbensen megkötődő komponens(ek) neve
- Az adszorbens felületének nem minden pontja egyenlően aktív, az adszorpció a csúcsokon, éleken, az ún. aktív centrumokon jön létre.
- A fizikai adszorpció reverzibilis, a hőmérséklet, nyomás, koncentráció megváltoztatásával megfordítható folyamat.
- Az adszorpcióval ellentétes irányú művelet a deszorpció.
- Azt a folyamatot, amikor az adszorpció mellett irreverzibilis kémiai reakció játszódik le, kemiszorpciónak nevezzük.

- Az adszorpciós műveletek mindegyike legalább kétfázisú heterogén rendszerben zajlik le, ahol a fázisok minőségén kívül a fázisok határfelületének nagysága és szerkezete játszik kitüntetett szerepet.

11.1 Adszorbensek

- A leggyakrabban használt adszorbensek:
  - Aktív szén,
  - Szilikonüveg alapú adszorbensek,
  - Cellulóz alapú adszorbensek:
  - Polisztirol-divinil benzol alapú adszorbensek,
  - Molekulasziták (zeolitok),
  - Aktivált alumínium-oxid,
  - Szilikagél
  - Polisztirol-divinil benzol alapú adszorbensek (DIAION-SP típusok): Alkalmazása főként a gyógyszer és élelmiszeriparban

- Táblázatosan összefoglalva néhány jellemzővel:

Adszorbens	Adszorbens max.$T_{regenerálás}$	Aktív felület % [m^2/g]	Szemcse-átmérő d [mm]	Átl. pórus-átmérő d_p [mm]	Belső porozitás φ [%]	Látszólagos sűrűség ρ [kg/m^3]
Aktív Al_2O_3	500°C	300…350	2…10	2…5	25…35	800
Szilikagél	400°C	300…800	1…5	2…4	35…50	700
Molekulaszita	600°C	600…800	1…5	0,3...1,2	30…55	700…1000
Aktív szén	150°C	600...1500	1…4	0,5…7	50…70	300…600

- Az adszorbensek megkötő kapacitása annak belső porozitásától függ. Ez szabja meg a pórusfelület nagyságát, az adszorbens fajlagos felületét.

- Pórusnagyság szerinti megkülönböztetés:

Makropórusok	$d_p > 50nm$
Mezopórusok	$2 < d_p < 50nm$
Mikropórusok	$1 < d_p < 2nm$
Szubmikropórusok	$d_p < 1nm$

- Amíg az adszorbens felületén kevés molekula adszorbeálódott, könnyen megy végbe az adszorpció, de ha a felület egy része már foglalt, az adszorpció egyre nehezebbé válik, az adszorbens lassan kimerül.

- Vegyi összetétel és szilárd vázszerkezet szerint két csoportba sorolhatók:

	Szénbázisú adszorbensek [Aktív szén, aktív koksz]	Oxigénbázisú adszorbensek [Szilikagél, alumínium-oxid, zeolitok]
Alapanyag	Fa, csont, tőzeg, szén, petrolkoksz	> 90% SiO_2, vagy Al_2O_3
Tulajdonságok	Szilárd vázuk amorf, Hidrofób jellegűek	Hidrofil jellegűek

	Előnyösek: szerves gőzök és nempoláros vegyületekhez	Előnyösek poláros anyagok adszorpciójához
Alkalmazás	Aktív szén por: víztisztítás, derítés Aktív szén szemcse : gáztisztítás, gázálarc	Szilikagél: víz megkötése Alumínium-oxid: szárítás Zeolitok: gáztisztítás, szénhidrogének szétválasztása

- Léteznek jól adszorbeálódó anyagok, melyek elválasztására eredményesen alkalmazhatóak a *frontális adszorpciós technikák*.

- Léteznek nehezen megkötődő anyagok, melyek nem kondenzáltathatók (pl. a permanens gázok (N_2, O_2, Ar, CH_4, CO, H_2)). Rájuk nézve az adszorpciós kapacitás nagyságrendekkel kisebb. Az ilyen gázelegyek szétválasztására alkalmas a *PSA eljárás* (l. 11.5 pont).

11.2 Adszorpciós egyensúlyok

Adszorpciós egyensúlyról akkor beszélünk, ha időegység alatt az adszorbens felületére érkező molekulák száma megegyezik az időegység alatt onnan távozó molekulák számával. Azt az összefüggést, amely megadja, hogy adott állandó hőmérsékleten, hogyan változik az adszorbeált anyag mennyisége a gázkomponens parciális nyomásával vagy az oldat koncentrációjával, adszorpciós izotermának nevezzük. Az egyensúlyi koncentrációk változása az adszorpciós izoterma alapján vizsgálható, tehát egy adszorpciós művelet során az első lépés az egyensúlyi izoterma felvétele.

Az adszorpciós egyensúlyt három mennyiséggel szokásos jellemezni: a hőmérséklettel (T), a nyomással (p) ill. koncentrációval (C), és a fajlagosan megkötött adszorbeátum mennyiségével (Γ_B).

A folyamatokat leíró izotermaegyenleteket alapvetően gáz-szilárd rendszerekre dolgozták ki. Ezek azonban alkalmazhatóak folyadék-szilárd rendszerek leírására is, egyes esetekben empirikus egyenletként. Azt, hogy melyik egyenlet felel meg legjobban az adott egyensúly leírására, mindig egyedileg kell megvizsgálni.

Mind a gázokra, gázelegyekre és folyadékokra általánosan érvényes adszorpciós izotermaegyenletet LANGMUIR vezette le az alábbi egyszerűsítő feltételezésekből kiindulva.

- Az adszorbens felületén adott számú, energetikailag egyenértékű aktív centrum található, az adszorpció ezeken következik be.
- Az adszorbeált molekulák között nincs kölcsönhatás.
- Mindegyik aktív centrum csak egyetlen molekulát köt meg, a felület monomolekuláris borítottságú.
- Az adszorpciós réteg és az adszorbeálódó közeg között dinamikus egyensúly áll be, amikor az ellentétes folyamatok sebessége egyenlő.

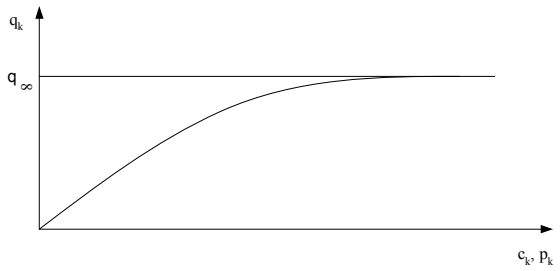
A LAMGMUIR -egyenlet a '*k*' megkötődő komponensre, melynek fluidfázisbeli koncentrációja 'c_k':

$$q_k = \frac{a_k \cdot c_k}{1 + b_k \cdot c_k} \qquad (11.1)$$

ahol a_k, b_k: A Langmuir egyenlet állandói

q_k: A 'k' komponens szilárdfázisbeli koncentrációja
c_k: A 'k' komponens folyadékfázisbeli koncentrációja

A Langmuir-féle izotermaegyenlet nagyon jól leírja a tapasztalati 'q_k-c_k' összefüggést, melyet a 11.1 ábra mutat be:



11.1 ábra

Abban az esetben, ha az eltérések nagyok a kísérleti és a számolt adatok között, másfajta adszorpciós izotermára van szükség.

„Bi- LAMGMUIR" – izoterma

A kromatográfiás elválasztások során az adszorber felülete, nem tekinthető homogénnek. Ebben az esetben egy olyan modellel kell dolgozni, amely két, adszorpciós szempontból eltérő felületet feltételez. Így az izoterma két, egymástól független részből tevődik össze:

$$q_k = \frac{a_1 \cdot c_k}{1 + b_1 \cdot c_k} + \frac{a_2 \cdot c_k}{1 + b_2 \cdot c_k} \tag{11.2}$$

ahol $a_{1,2}$ és $b_{1,2}$: konstansok
q_k: A 'k' komponens szilárdfázisbeli koncentrációja
ck: A 'k' komponens folyadékfázisbeli koncentrációja

A „BI-LANGMUIR" izoterma használata kevésbé elterjedt, azonban néhány fehérjeszármazék adszorpciója során kifejezetten előnyösnek bizonyult.

Kompetitív LAMGMUIR – izoterma

Az egykomponensű egyenlet kiterjeszthető többkomponensű rendszerekre is:

$$q_k = \frac{a_k \cdot c_k}{1 + \sum_{j=1}^{N} b_j \cdot c_j} \tag{11.3}$$

ahol N: komponensek száma
a_i,b_j: az egykomponensű Langmuir-izoterma állandói

A kompetitív izotermának egyik fontos tulajdonsága, hogy az elválasztási tényező konstans, függetlenül az összetételtől. Ennek eredményeképpen a kompetitív Langmuir-izoterma nem ad lehetőséget az elúciós sorrend megváltoztatására.

Kompetitív „Bi- LAMGMUIR" –izoterma

A „bi- LAMGMUIR"-izoterma kiterjeszthető két különböző adszorpciós hellyel rendelkező adszorbensre. Két komponens esetén a következő egyenlet adódik:

$$q_k = \frac{a_{k,1} \cdot c_k}{1 + b_{A,1} \cdot c_A + b_{B,1} \cdot c_B} + \frac{a_{k,2} \cdot c_k}{1 + b_{A,2} \cdot c_A + b_{B,2} \cdot c_B} \tag{11.4}$$

ahol 1,2: a két adszorpciós hely indexe
A, B: a két elválasztandó komponens
q_k: A 'k' komponens szilárdfázisbeli koncentrációja
c_k: A 'k' komponens folyadékfázisbeli koncentrációja

FREUNDLICH-izoterma

Poláros komponensek poláros adszorbensen történő megkötődésének leírására BOEDEKER a következő empirikus egyenlete adta:

$$q_k = a_k \cdot c_k^{(1/n)} \tag{11.5}$$

ahol q_k: A 'k' komponens szilárdfázisbeli koncentrációja
c_k: A 'k' komponens folyadékfázisbeli koncentrációja
n: konstans
a_k: komponensre jellemző együttható

A Freundlich izoterma teljesen empirikus összefüggés termodinamikailag nem megalapozott, hátránya továbbá, hogy az anyagmennyiségeknek nincsen határértéke.

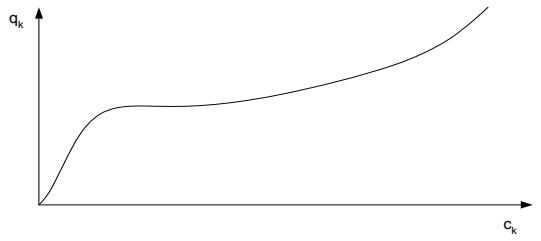
Az előbbiekben felsorolt izotermaegyenletek csak monomolekuláris adszorpciós rétegek esetén érvényesek. Számos esetben azonban polimolekuláris adszorpció játszódik le , melyet a BRUNAUER, EMETT és TELLER adszorpciós izotermaegyenlete,

az ún. BET egyenlet ír le, melynek kétállandós alakja:

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_m \cdot C} + \frac{x(C-1)}{v_m \cdot C} \tag{11.6}$$

ahol v: az adszorbeátum teljes mennyisége
v_m: a teljes felület monomolekuláris borításához szükséges adszorbeátum
x: $\frac{p}{g} e^{\left(\frac{h_k}{RT}\right)}$, (p: nyomás, T: hőmérséklet, h: kondenzációs hő, R:gázállandó)
C: $\frac{a_1}{b_1} e^{\left(\frac{h_1 - h_k}{RT}\right)}$, ($a_1$,$b_1$: konstansok)

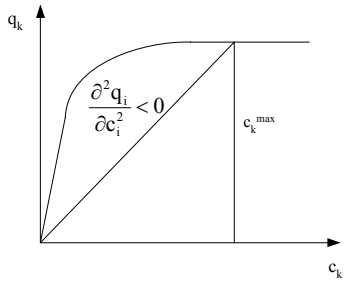
A BET egyenlet által leírt adszorpciós izoterma:



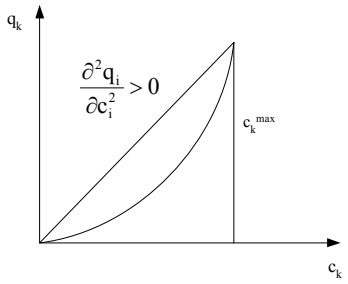
11.2 ábra

Oldatok esetén a megoszlási viszonyok bonyolultabbak, mint a gázadszorpciónál és tiszta folyadékadszorpciónál, mert mind az oldott anyag mind az oldószer adszorbeálódhat. Az adszorpciós réteg ennél fogva nem egységes réteg hanem ún. szolvátréteg, ami mind az oldószert mind az oldott anyagokat tartalmazza.

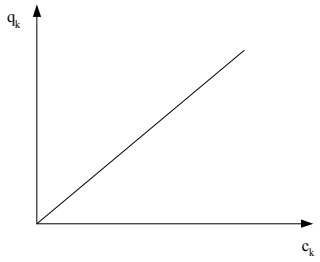
Langmuir az oldatokból történő adszorpciót öt főbb csoportba sorolta, ezeknek a folyamatoknak az izotermáit a 11.3 – 11.5 ábrák mutatják. A 11.4 – 11.5 ábrákon látható izotermák FREUNDLICH-egyenlettel írhatók le. A 11.5 ábrán szigmoid izotermák láthatók.



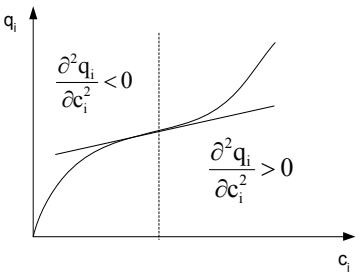
11.3a ábra
kedvező adszorpciós izoterma



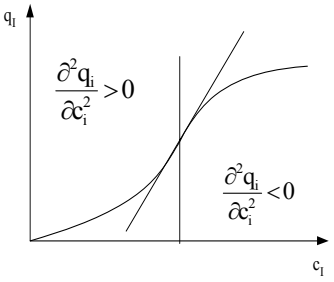
11.3b ábra
kedvezőtlen adszorpciós izoterma



11.4 ábra



11.5a ábra
kedvező-kedvezőtlen
szigmoid izoterma



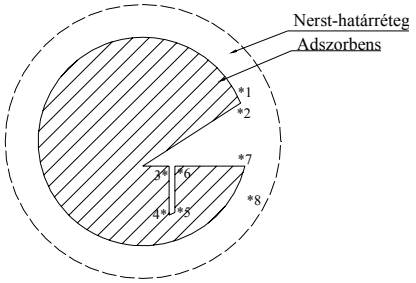
11.5b ábra
kedvezőtlen-kedvező
szigmoid izoterma

11.3 Adszorpciós kinetika

Az adszorpció kinetikája fizikai-kémiai szempontból egy összetett folyamat, mert az adszorpciós-deszorpciós folyamatok mellett diffúziós folyamatok is lejátszódnak. Egy összetett folyamat esetén a sebesség-meghatározó lépés a leglassúbb részfolyamat. Jelen esetben a diffúzió sebessége több esetben az adszorpció sebessége alatt marad, így ezek a részfolyamatok határozzák meg a megkötődés sebességét. A többlépcsős folyamat az alábbi részlépésekből tevődik össze:

1. A komponens diffúziója az adszorbenst körülvevő NERNST- határrétegen keresztül, az adszorbens külső felületéig.
2. A komponens belső diffúziója a makropórusokban (makropórus átmérő > 2000Å)
3. A komponensek belső diffúziója a mikropórusokban (mikropórus átmérő kb. 3-15Å)
4. A komponensek adszorpciója a mikropórus felületén
5. A komponensek deszorpciója a mikropórus felületéről
6. A komponensek belső diffúziója a mikropórusokból
7. A komponensek belső diffúziója a makropórusokból
8. A komponensek külső diffúziója a NERNST-határrétegen keresztül a folyadékfázisba

Ezt szemlélteti a 11.6 ábra.



11.6 ábra

A külső diffúzió folyamatát a NERNST-féle határrétegen keresztül a komponensátadás alapegyenletével (1.16 alapján) írhatjuk le. Egy gömbszerű részecskére:

$$I_{átadási} = \beta_{f,F} \cdot d_p^2 \cdot \pi \cdot (c - c^*) \qquad (11.7)$$

ahol $I_{átadási}$: átadási áram,
$\beta_{f,F}$: folyadékoldali, foly. koncentrációval kifejezett részleges komponensátadási tényező,
d_p: töltetalkotó szemcse átmérője,
c: a komponens folyadékfázisbeli koncentrációja,
c*: a komponens határfelületi koncentrációja (egyensúlyi konc.)

A belső diffúziós folyamatokat gömbszerű adszorbens szemcse esetén a belső diffúzió alábbi egyenletével írhatjuk le:

$$\overline{D}\left(\frac{\partial^2 q_k}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial q_k}{\partial r}\right) = \frac{\partial q_k}{\partial t} \qquad (11.8)$$

ahol $\overline{D}$: belső diffúziós állandó,
q_k: a k-dik komponens szilárdfázisbeli koncentrációja

Egy kromatogramon a külső diffúziót, a makró- és mikropórusokban történő belső diffúziót, és az adszorpciót a tartózkodási idő-sűrűségfüggvény felszálló ága, míg az ezekkel ellentétes irányú folyamatokat (deszorpció az egyes pórusokból és külső diffúzió) a kromatogram leszálló ága jelzi.

11.4 Az egyensúlyi adszorpció és modellje és analitikus megoldása

Az 1.16 egyenlet alapján felírhatjuk a teljes komponensmérleget:

A folyadék fázisra:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\mathrm{div}(c_i \overline{v}) - \mathrm{div}(D_i \ \mathrm{grad}\ c_i) \pm \beta_i \omega \Delta c_i + \upsilon_i r \qquad (11.9)$$

A szilárd fázisra:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = -\mathrm{div}(q_i \overline{v}) - \mathrm{div}(D_i \ \mathrm{grad}\ q_i) \pm \beta_i \omega \Delta q_i + \upsilon_i r \qquad (11.10)$$

A folyadék mozgásban van, tehát a konvektív és a vezetéses taggal kell számolni, komponensátadás és kémiai reakció nincs a rendszerben. Ha az adszorbens töltet szabad térfogati tényezője(ε), az oszlop keresztmetszete(A) és a feldolgozandó oldat betáplálási sebessége (B), az idő(t) és a hely(z) függvényében konstans, akkor egyensúly esetén:

$$B\left(\frac{\partial c_i}{\partial z}\right)_t + (1-\varepsilon)A\left(\frac{\partial q_i}{\partial t}\right)_z + \varepsilon A\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_z - D_k\left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}\right)_t = 0 \qquad (11.11)$$

Tételezzük fel, hogy kis térfogati sebességeknél a folyadék és szilárd fázis az '*i*' komponensre nézve bármely *z* helyen és bármely *t* időpontban egyensúlyban van egymással, a továbbiakban ezt egyensúlyi adszorpciónak nevezzük.

Az adszorpciós egyensúlyi izotermát az

$$q_i = f(c_i) \qquad (11.12)$$

A 11.11 egyenletben szereplő $\left(\partial q_i / \partial t\right)_z$ kifejezés felírható a következőképpen:

$$\left(\frac{\partial q_i}{\partial t}\right)_z = \left(\frac{\partial q_i}{\partial c_i}\right)_z \left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_z \qquad (11.13)$$

A 11.13 egyenletet átrendezés után a 11.11 egyenletbe helyettesítjük és felhasználjuk a $v_0 = B/A$ egyenlőséget:

$$v_0\left(\frac{\partial c_i}{\partial z}\right)_t + (1-\varepsilon)\left(\frac{\partial q_i}{\partial c_i}\right)_{c_k}\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_z + \varepsilon\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_z = 0 \qquad (11.14)$$

Felírva a $c_i(z,t)$ függvény teljes differenciálját arra az esetre, ha $c_i(z)$, $t(z)$ = állandó

$$\left(\frac{\partial c_i}{\partial t}\right)_z \left(\frac{\partial t}{\partial z}\right)_{c_i} \left(\frac{\partial z}{\partial c_i}\right)_t = -1 \qquad (11.15)$$

A (11.12) egyenlet alapján azt lehet mondani, hogy q_i legfeljebb c_i-n keresztül függ z-től. A 11.14 és 11.15 egyenletekből kapjuk 11.16 összefüggést, melyet DE VAULT egyenletnek hív az irodalom.

$$\left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_{c_i} = u\big|_{c_i} = \frac{v_0}{\varepsilon + (1-\varepsilon)\left(\frac{\partial q_i}{\partial c_i}\right)_{c_i}} \qquad (11.16)$$

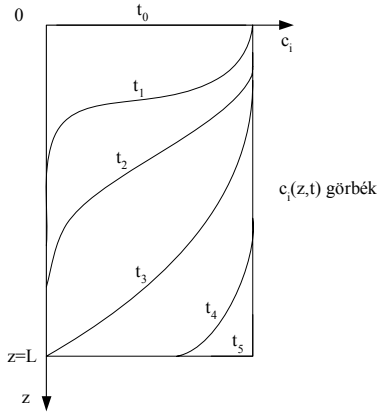
A megfigyelt c_k koncentrációjú folyadékelem haladási sebessége $u(c_k)$ az adszorbens tölteten kisebb, mint a v_0/ε lineáris sebesség. A haladási sebességet az adszorpciós izoterma c_k helyen vett meredeksége határozza meg.

Frontális adszorpció esetén a front alakja az egyensúly jellegétől függ. A front mozgására a sebességi egyenlet 11.16 alapján következtetünk, melynek c_k szerinti deriváltja:

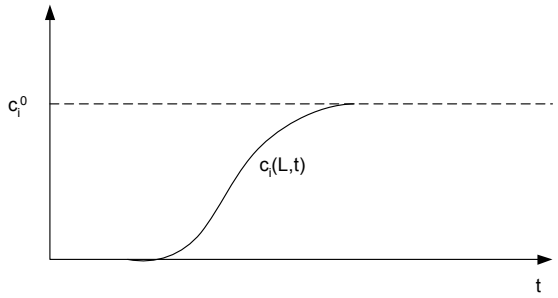
$$\frac{du\big|_{c_i}}{dc_i} = \frac{-(1-\varepsilon)\left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial c_i^2}\right)_{c_i} v_0}{\left[\varepsilon + (1-\varepsilon)\left(\frac{\partial q_i}{\partial c_i}\right)_{c_i}\right]^2} \qquad (11.17)$$

Az *i* komponens kedvezőtlen adszorpciós egyensúlya esetén (11.3b ábra) a $\partial^2 q_i / \partial c_i^2 > 0$, ezért $du/dc_i < 0$. Ezt azt jelenti, hogy kis c_i koncentrációjú helyek gyorsabban haladnak az

oszlopon, mint a nagyobb c_i összetételű folyadékelemek. Így az adszorpciós front elnyúlik az adszorbens töltet hossza mentén (11.7.ábra) és az áttörési görbe sem éles (11.8 ábra):



11.7 ábra

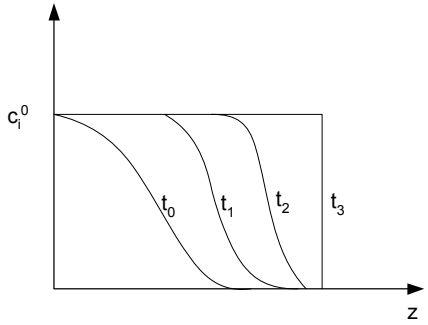


11.8 ábra

A lépcsős koncentráció-bemenetből arányos alakú adszorpciós frontok alakulnak ki (11.7ábra).

Kedvező adszorpciós egyensúly esetén (11.3a ábra) a $\partial^2 q_i / \partial c_i^2 < 0$, ezért $du/dc_i > 0$.

Ez azt eredményezi, hogy a nagyobb c_i koncentrációjú folyadékelemek gyorsabban haladnak, mint a kisebb koncentrációjúak. Ennek következtében egy kezdeti tetszőlegesen csökkenő $c_i(z,t_0)$ koncentráció eloszlásból lépcsős függvény alakul ki, megfelelően hosszú adszorpciós oszlopban (11.9 ábra). Ezeket a frontokat állandó alakú adszorpciós frontoknak nevezzük:



11.9 ábra

Szigmoid izotermák esetén a lépcsős függvény bemeneti koncentráció a GOLDEN-szabály értelmében olyan koncentráció fronttá alakul, amelynek arányos és állandó része is van.

Lineáris adszorpciós izoterma esetén az első derivált értéke állandó a második zérus. Ekkor a (11.16) egyenlet a következő alakra hozható:

$$u\big|_{c_i} = \frac{L}{t_R} = \frac{\frac{v_0}{\varepsilon}}{1+\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\left(\frac{\partial q_i}{\partial c_i}\right)_{c_i}} = \frac{\frac{L}{t_0}}{1+k'} \tag{11.18}$$

$$k' = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\left(\frac{\partial q_i}{\partial c_i}\right) \tag{11.19}$$

ahol k': kapacitási tényező
t_R: retenciós idő

A mintakomponens $u\big|_{c_i}$ lineáris sebessége, lineáris kromatográfia esetén az oszlop hosszának a teljes retenciós időhöz viszonyított aránya (11.18). A számításoknál gyakran használják az adszorpciós izoterma meredekségét, melyet az alábbiak szerint definiálunk:

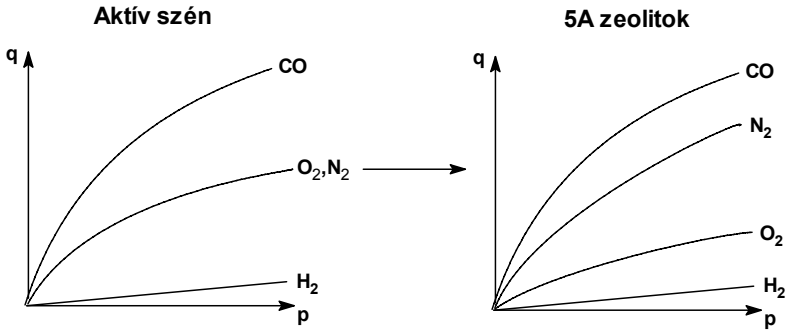
$$m = \left.\frac{dq_i}{dc_i}\right|_{c_i} \tag{11.20}$$

A fentiekben ismertetett matematikai összefüggések a megfelelő, kísérleti úton pontosan meghatározott izotermaegyenletekkel alkalmasak bármilyen elválasztási feladat leírására és számítására. A gyakorlatban a fenti egyenleteknek gyakran a numerikus megoldását alkalmazzák.

11.5 PSA (Pressure Swing Adsorption)

- *Alkalmazás*: a nyomásváltó adszorpciós gázszétválasztó eljárások (PSA) olyan gázelegyek szétválasztására használhatók fel, melyek komponensei az adszorbensen eltérő mértékben képesek adszorbeálódni, s amely komponensek az adszorbensről egyszerű nyomáscsökkentéssel eltávolíthatók.

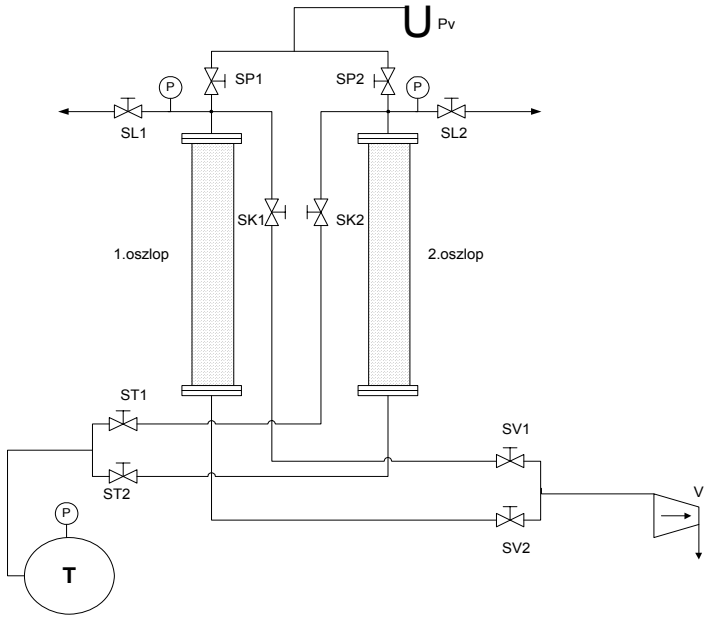
- Ezen megfigyelés szerint a szétválasztandó komponensek nem adszorbeálódnak túl erősen (jelentős hőeffektussal) ⇔ szemben a klasszikus adszorpciós eljárásokkal, melyekben a megkötött komponensek az adszorbensről csak jelentős hőmérsékletemeléssel távolíthatóak el.



11.10 ábra

A nyomáscsökkentéses regenerálásból származó követelmény viszonylag kis adszorpciós kapacitásokat eredményez, a jobban és kevésbé adszorbeálódó komponensekre vonatkozó adszorpciós kapacitások nem különböznek egymástól nagyságrendileg.

- Laboratóriumi PSA berendezés O_2–N_2 elegy elválasztására

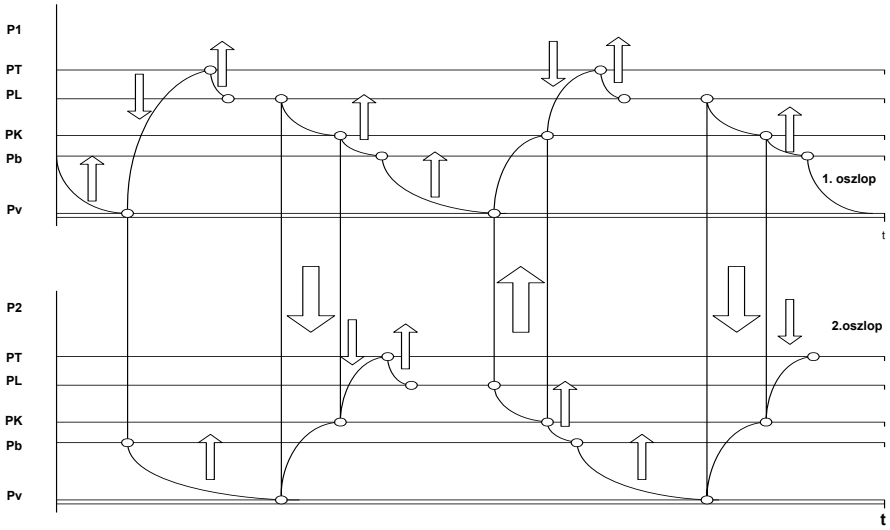


11.11 ábra

A készülék lehet egy- és több oszlopos berendezés. Célszerűbb az első oszlopról lefúvatott terméket bevezetni egy következő oszlopba, mert így a végeredmény → jobb minőségű elválasztás → tisztább termék. Készülék működtetése 1 cikluson keresztül:

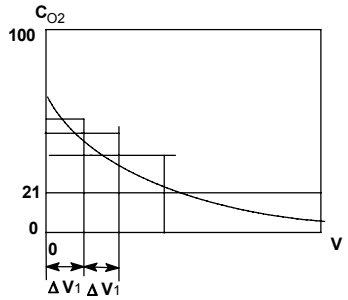
1. Az 1-es oszlop regenerálása adott idejű vákuumozással.
2. Eközben a „T" tartály feltöltése levegővel.
3. Az 1-es oszlop töltése adott nyomásértékig (pl. 3 bar-ig)
4. Eközben a 2-es oszlop adott vákuumozási idejű regenerálása megkezdődik.
5. Első termék lefúvatása 3 bar-ról adott lefúvatási nyomásszintig (p_L).
6. Az 1-es oszlop várja a 2-es oszlop regenerálását, addig p_L konstans.
7. Az 1-es oszlopból a gáz a 2-es aljára áramlik (kiegyenlítés)
8. Atmoszféra feletti rész lefúvatása (második termék).
9. Az 1-es oszlop regenerálása adott idejű vákuumozással.
10. Közben a 2-es oszlop feltöltése, s az első termék lefúvatása befejeződik, és következik a két oszlop közötti nyomáskiegyenlítés.

A két oszlop egymás után ciklikusan adja a terméket. A művelet ütemdiagramja:



11.12 ábra

Fontos különbség a hagyományos adszorpciós szeparáció és a PSA között: Míg a hagyományos elválasztás térben valósul meg, addig a PSA időbeni szeparációt valósít meg**.**



11.13 ábra

A lefúvatási görbe:

- Levegő szétválasztás esetén, először oxigénben dús frakciót kapunk, később már kevésbé dúsat.
- Meg kell találni az optimumot a lefúvatott mennyiség és a minőség között.
- Minél kevesebb anyagot veszek el → annál tisztább terméket kapok
- Minél több anyagot veszek el → a termék tisztasága annál rosszabb
- Meg kell vizsgálni, hogy az adott feladat szempontjából mi a gazdaságosabb!!!

12 HŐTANI ALAPISMERETEK ÉS MŰVELETEK

Az ipari készülékekben végbemenő hőcserélődési folyamatokat hőátvitelnek nevezzük, amely a különböző hőmérsékletű testek közötti energiaátvitel hőenergia formájában. A hőátvitel hajtóereje a hőmérsékletkülönbség. A termodinamika II. főtétele értelmében a hő a magasabb hőmérsékletű helyről az alacsonyabb hőmérsékletű helyre áramlik. Ellenkező esetben külső energia befektetésre van szükség.

A hőátvitelnek három alapvető megnyilvánulási formája van: hővezetés, hőáramlás (konvekció) és hősugárzás.

12.1 Hővezetés

Hővezetés esetén a hőátvitel az anyagon belül a fluidum vagy részecskék helyváltoztatása nélkül megy végbe. A szilárd testekben a hő általában hővezetés útján terjed, de előfordul folyadékok és gázok esetén is. A hővezetésnél a test egymással érintkező elemi részecskéi hőmozgásuk révén adják át egymásnak a hőt. A magasabb hőmérsékletű részecskék nagyobb kinetikai energiájuk egy részét átadják az alacsonyabb hőmérsékletű elemi részecskéknek.
A hővezetés alaptörvénye a Fourier I. törvény, amelynek x irányú komponense az 1.21-es egyneletből:

$$\frac{dQ}{A \cdot dt} = -a \frac{d(\rho \cdot c_p \cdot T)}{dx} = -\lambda \frac{dT}{dx} \qquad (22.1)$$

ahol Q: a hőmennyiség [J]
A: hővezetési felület [m^2]
t: idő [s]
a: hőmérséklet-vezetési tényező (hődiffúzivitás) [m^2s^{-1}]
ρ : hővezető anyag sűrűsége [$kg \cdot m^{-3}$]
c_p: állandó nyomáson vett fajhő [$J \cdot kg^{-1}K^{-1}$]
T: hőmérséklet [K]
λ : hővezetési tényező [$J \cdot m^{-1}s^{-1}K^{-1}$]

A hővezetési tényező azt mutatja, hogy egységnyi hőátadó felületen, időegység alatt, 1 K/m hőmérséklet gradiens hatására mennyi hő áramlik át a felületre merőleges irányban. A negatív előjel az áramlás irányát mutatja, azaz a magasabb hőmérsékletű hely felől az alacsonyabb hőmérsékletű hely irányába.
A hővezetési tényező az alábbi egyenlet szerint definiálható:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot c_p \qquad (22.2)$$

Ez alapján a hőáram arányos az A felülettel, a λ hővezetési tényezővel és a hőmérséklet gradienssel.

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx} \qquad (22.3)$$

A fémek jó hővezetők, a folyadékok egy része és a gázok rossz hővezetők. A hővezetési tényező értéke sosem negatív.

12.1.1 Stacionárius hővezetés sík és hengeres falon keresztül

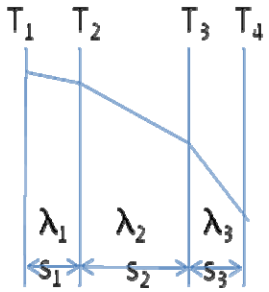
Integráljuk a (20.3) egyenletet egy *s* vastagságú sík falra.

$$\int_0^s \frac{\dot{Q}}{A} dx = -\lambda \int_{T_1}^{T_2} dT \qquad (22.4)$$

$$\frac{\dot{Q}}{A} = \frac{\lambda}{s} \cdot (T_1 - T_2) \qquad (22.5)$$

Háromrétegű sík falon vezetéssel terjedő hőáramsűrűség (lásd 22.1.ábra)

$$\frac{\dot{Q}}{A} = \frac{T_1 - T_4}{\frac{s_1}{\lambda_1} + \frac{s_2}{\lambda_2} + \frac{s_3}{\lambda_3}} \qquad (22.6)$$



22.1. ábra

A fal három rétege sorbakapcsolt ellenállásként működik.

12.1.2 Hengeres falon végbemenő stacionárius hővezetés

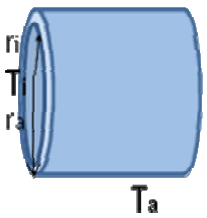
Hengeres falon keresztül végbemenő stacionárius hővezetésre vonatkozó hőáramot az *l* hosszúságú henger palástjának felületére nézve a (20.3) egyenlet integrálásával kaphatjuk. A henger felülete $A=2r\pi l$.

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot (2r\pi \cdot l)\frac{dT}{dr} \qquad (22.7)$$

$$\dot{Q} \cdot \int_{r_i}^{r_a} \frac{dr}{r} dx = -2\pi \cdot l \cdot \lambda \int_{T_i}^{T_a} dT \qquad (22.8)$$

$$\dot{Q} = \frac{2\pi \cdot l \cdot \lambda}{\ln \frac{r_a}{r_i}} \cdot (T_i - T_a) \qquad (22.9)$$

Hengeres geometriánál $s = r_a - r_i$



22.2 ábra

12.2 Konvektív hőátadás

A konvektív hőátadás elmélete valamilyen sík vagy görbült fal mentén áramló közeg hőátadását vizsgálja. A faltól eltávozó vagy oda áramló hőátadás áramát a Newton-féle lehűlési törvénnyel fejezzük ki:

$$\dot{Q} = -\alpha \cdot A \cdot (T_{bulk} - T_{fal}) \qquad (22.10)$$

ahol α : a hőátadási tényező [$W \cdot m^{-2}K^{-1}$]

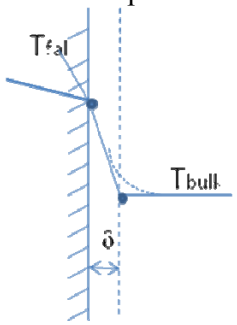
T_{bulk} : a fluidum főtömegének hőmérséklete [K]

T_{fal} : a falhőmérséklet [K].

A hőátadási tényező jelenti azt a hőmennyiséget, amit 1 m^2 felületen az áramló fluidum 1 fok hőmérséklet különbség hatására felvesz vagy lead. Értéke függ a fluidum anyagi tulajdonságaitól, fázisváltozástól, áramlási feltételektől és a rendszer geometriájától. Konvektív hőátadás leírására szolgál Prandtl határréteg- vagy filmelmélete.

12.3 Határréteg- vagy filmelmélet

Az elmélet szerint a fal mentén kialakuló határréteg (film) a hőátadás összes ellenállását magában foglalja. Feltételezzük, hogy a hő a szilárd felületről a δ vastagságú határrétegen keresztül juthat el a fluidum főtömegébe, vezetéses transzport útján. A valóságos (---) és a filmelméleti modell (_) szerint vett hőmérsékletprofilt mutatja a 20.3. ábra.



22.3 ábra

A δ vastagságú határréteg felfogható úgy is, mint egy δ vastagságú l hővezetési tényezőjű hővezető (hőszigetelő) réteg. Így a Fourier I. törvény az alábbiak szerint alakul:

$$\dot{Q} = -\frac{\lambda}{\delta} \cdot A \cdot \left(T_{bulk} - T_{fal}\right) \tag{22.11}$$

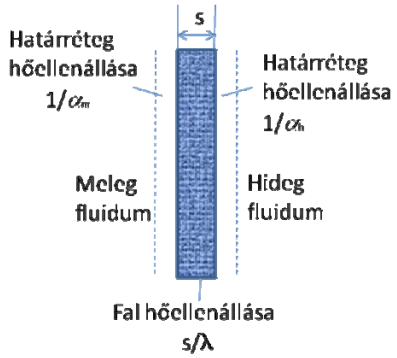
Ezek alapján α hőátadási tényező:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\delta} \tag{22.12}$$

Eszerint a filmnek vagy határrétegnek a hőellenállása az α hőátadási tényező reciproka, amely magában foglalja a lamináris, az átmeneti és a turbulens réteg együttes ellenállását. Mivel az α hőátadási tényező a hőellenállást magában foglaló filmre vonatkozik, más néven filmegyütthatónak vagy filmkoefficiensnek is szokták nevezni.

12.4 Hőátbocsátás

Ha szilárd fal által elválasztott két közeg között hőátvitel megy végbe, a hőnek a falon és a fal két oldalán elhelyezkedő határrétegen kell áthatolnia. az ilyen hőátadásból és hővezetásből álló összetett műveletet hőátbocsátásnak nevezzük.



20.4. ábra

Az elemi felületen áthaladó hőmennyiség az alábbiak szerint alakul:

$$d\dot{Q} = k \cdot (T_m - T_h) \cdot dA \qquad (22.13)$$

ahol T_m a meleg fluidum hőmérséklete [K]
T_h a hideg fluidum hőmérséklete [K]
k a hőátbocsátási tényező [$W \cdot m^{-2} K^{-1}$].

A két határréteg és a fal sorbakapcsolt ellenállásként működik. A hőátbocsátási tényező n számú réteg esetén:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_m} + \sum_{i=1}^{n} \frac{s_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_h} \qquad (22.14)$$

A hőátbocsátás folyamata közben a közegek hőmérséklete a felület mentén változik. A (20.12) egyenletet általában a teljes felületre írjuk fel és az átlagos hőmérséklet különbséggel számolunk:

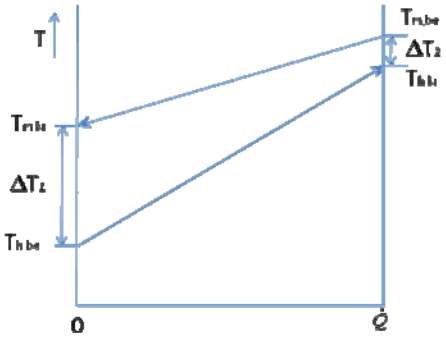
$$\dot{Q} = k \cdot A \cdot \Delta T_{átl} \qquad (22.15)$$

ahol $\Delta T_{átl}$ a **logaritmikus közepes hőmérséklet különbség**.

Egy hőcserélőben a fűtőfelület mentén változik a hőmérsékletkülönbség, a hőáramsűrűség és valószínűleg a hőátbocsátási tényező is. Ha feltételezzük a hőátbocsátási tényező és a hőkapacitásáramok (=tömegáram·fajhő) állandóságát a fűtőfelület mentén, és azt, hogy az áramlás mindkét fluidum oldalán lamináris, akkor a hőmérséklet lefutások a fűtőfelület mentén az alábbi képlet alapján számíthatók. (A 20.15 egyenlet a 20.12 alapján levezethető.)

$$\Delta T_{átl} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}} \qquad (22.16)$$

Az egyenlet megértéséhez tekintsük 20.5. ábrát, amely egy ellenáramú hőcserét mutat!
az 1 és 2 index a hőcserélő két végét jelölik. A 2. helyen belép a meleg közeg, és az 1. helyen lép ki alacsonyabb hőmérsékleten. Az 1. helyen belép a hideg közeg (pl. hűtőközeg), amely felmelegedés után a 2. helyen lép ki. Megjegyzendő, hogy a kilépő felmelegedett hűtőközeg hőmérséklete sosem lehet magasabb, mint a belépő meleg közeg hőmérséklete!



22.5 ábra

12.5 Hősugárzás

A hősugárzás a hő elektromágneses hullámok útján történő terjedése. Az infravörös sugárzás akkor alakul át hőenergiává, ha valamilyen anyagba ütközik. Tapasztalati tény, hogy az a test, amely a ráeső sugárzásból sokat nyel el, az erősen is sugároz.
Az ún. abszolút fekete test minden sugarat elnyel és a benne felhalmozódó hőt teljes mértékben kisugározza. Az abszolút fekete test által kibocsátott sugárzás erőssége a

hullámhossz függvényében változik és függ a sugárforrás hőmérsékletétől. A hősugárzás alaptörvénye a **Stefan-Boltzmann** törvény:

$$\dot{Q} = \sigma \cdot A \cdot T^4 \qquad (22.17)$$

ahol $\dot{Q}$: a hőáram [W]
A: a test felülete [m^2]
σ: az abszolút fekete test sugárzási állandója: $5{,}676 \cdot 10^{-8}$ [$W \cdot m^{-2} K^{-4}$]
T: az abszolút hőmérséklet [K].

A kisugárzott energia erős hőmérsékletfüggése magyarázza azt, hogy a hősugárzás csak magasabb hőmérsékleten számottevő. A sugárzás intenzitása maximumgörbe szerint változik a hullámhossz függvényében. A hőmérséklet növelésével a görbék maximuma a kisebb hullámhosszak felé tolódik el. A maximumhoz tartozó hullámhossz és T fordított arányban állnak egymással. Ezt fejezi ki az ún. **Wien-féle eltolódási törvény**:

$$\lambda_{\max} \cdot T = konst = 2{,}896 \cdot 10^{-3} [m \cdot K] \qquad (22.18)$$

Egy test, amely nem abszolút fekete emisszióképességgel rendelkezik. Az általa kibocsátott hőáram:

$$\dot{Q} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot T^4 \qquad (22.19)$$

Az ε emisszióképességet az abszolút fekete test összesugárzásának hányadában adjuk meg. Minden valódi anyag emisszióképessége $\varepsilon < 1$. ezeket a testeket szürke testeknek nevezzük.
A hősugarakat a különböző anyagi minőségű valóságos testek különbözőképpen nyelik el, illetve verik vissza. A világos, sima felületek jól visszaverik a hőt, míg a sötét, érdes felületek jó hőelnyelők és jól is sugároznak.
Példa:
Ha a környezet hőmérséklete magasabb, mint a vizsgált test hőmérséklete, akkor hősugárzás lép fel a test felé. A test sugárzással felvett hője:

$$\dot{Q}_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot \left(T_1^4 - T_2^4\right) \qquad (22.20)$$

ahol T_1: a test hőmérséklete [K]
T_2: a környezet hőmérséklete [K].
Kisméretű test esetén annak abszorpció- és emisszióképességét a két különböző hőmérsékleten azonosnak szokták venni.

12.6 A hőcsere

A hőcsere lehet hőközlés vagy hőelvonás, amely egy hőcserélő felületen történik. A hőcserélő felület a hőcserélő készülék belsejét két különálló térrészre bontja: az egyikben a hőleadó, a másikban a hőfelvevő anyag helyezkedik el. Ezek általában fluidumok.
A hőcserélő készülékek vizsgálatánál a kiindulási pont a hőcserélő **teljes hőmérlege**:

$$\Sigma(Gi)_{be} - \Sigma(Gi)_{ki} + \Sigma\dot{Q}_{be} - \Sigma\dot{Q}_{ki} = 0 \qquad (22.21)$$

ahol G: a hőcserélőbe be-, ill. kilépő anyagok tömegárama [$kg \cdot s^{-1}$]
i: a hőcserélőbe be-, ill. kilépő anyagok fajlagos entalpiája [$J \cdot kg^{-1}$]
$\dot{Q}$: anyagáram nélküli belépő hőáram (pl. elektromos fűtés), ill. kilépő hőáram (pl. hőveszteség [W]

Ez a hőmérleg csak **stacionárius állapotra** érvényes. Az egyenletben szereplő mennyiségek mindegyike, a hőveszteség kivételével mérhető. A hőveszteség a teljes hőmérlegből számítható. A fűtőfelületen átadott hőáramot a részleges hőmérlegből is meg lehet határozni. A fűtőfelületen átadott hőáramsűrűség a hőátbocsátási (20.14) egyenletből adódik.

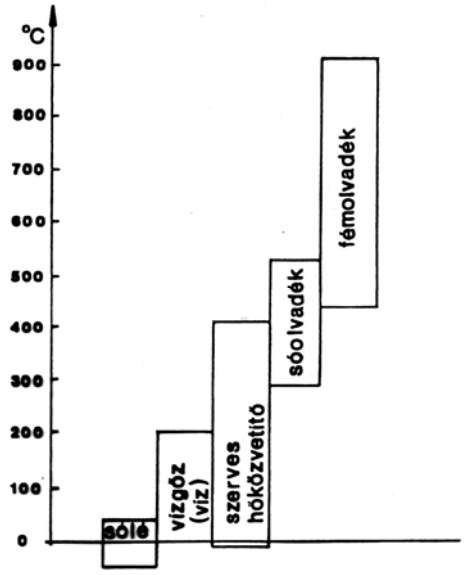
12.7 Hőközvetítő közegek

A vegyipar legfontosabb hőközvetítő közege (fűtőközege) a vízgőz. A vízgőz vagy (egyszerűen a gőz) főbb előnyei a következők:

- a kondenzálódó gőznek kedvezően nagy az α hőátadási tényezője
- a fűtőfelület mentén közel egyenletes a kívánt hőmérséklet
- igen nagy a párolgáshő, illetve a kondenzációs hő
- egyszerű a nyomásszabályozás
- viszonylag kis mennyiségű kondenzátum
- kis mértékű korrózió
- olcsó.

Az üzemek álltalában két csővezetékrendszert építenek ki: egy kisnyomásút (1.5-3 bar azaz 110-135°C) és egy középnyomásút (15-20bar, azaz 200...215°C).
A víz is jelentős mint hőközvetítő közeg. Egyrészt mint melegvíz előállítására, másrészt mint hűtővíz, vagy hidegvíz. Magasabb hőmérsékleten nem előnyös a nagynyomású gőz használata (nagyobb falvastagságú cső kell stb.), e tartományban a szerves hőközvetítők, a sóolvadékok és a folyékony fémek alkalmasabbak.
A alábbi ábrán megtalálhatók a hideg hőközvetítők is, amelyek elsősorban vizes hűtőoldatok, illetve sólevek. A hőközvetítő közeggel szemben támasztott főbb követelmények a következőek:

- alacsony gőznyomás
- jó hőátadási együttható (kis viszkozitás, jó hővezetőképesség, nagy fajlagos hőkapacitás)
- kedvező alsó és felső hőmérséklethatár, azaz széles alkalmazhatósági hőmérséklet-tartomány
- jó szivattyúzhatóság
- csekély korróziós veszély
- hőmérséklet-stabilitás
- magas lobbanás és gyulladási pont
- tárolhatóság
- regenerálhatóság stb.



22.6 ábra

A szerves hőközvetítő közegek részint e célra finomított ásványolajok, részint egyszerű szerves kémiai vegyületek. A sóolvadékok közül jelentős az az eutektikus elegy, amely 53% KNO_3-at, 40% $NaNO_2$-t és 7%$NaNO_3$-at tartalmaz. Kereskedelmi forgalomba HTS, vagy HITEC néven kerül, NaNO2 hozzáadásával regenerálható. Az atomenergiaipar folyékony alkálifémeket is használ hőközvetítő közegként(Li, Na, K...)

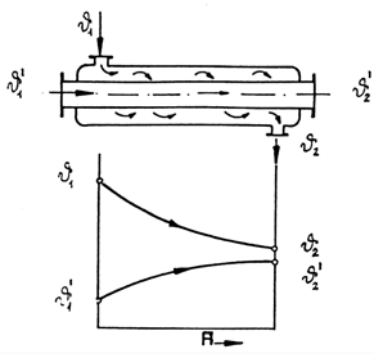
12.8 A hőcserélők áttekintése

- A melegebb közeg entalpiájának egy részét átatdhatja egy nála hidegebb közegnek. E hőátvitel célszerű berendezése a hőcserélő.

- A vegyiparban rendkívül nagy szerepük van, és szinte lépten nyomon előfordulnak a különböző típusú hőcserélők. elosztásuk többéle szempontból lehetséges, pl.:
    - közvetlen közegérintkeztetésű, azaz *direkt hőcserélők*, ilyen pl.: a keverőkondenzátor
    - közvetett azaz indirekt hőcserélők, ahol a közegek közvetlenül nem érintkeznek egymással. A közegeket egymástól fal választja el. Ezek az ún. *felületi hőcserélők* vagy *rekuperátorok*.
    - Olyan közvetett hőcserélők, amelyek működésük során adott ideig a meleg közeggel érintkeznek (melegítési szakasz), majd ezután a hidegebb közeggel kerülnek kölcsönhatásba, ekkor leadják entalpiájukat. Ezeket nevezik regeneratív hőcserélőknek.
- A hőcsrélők álltalában folytonos üzemben működnek (kivétel ezalól a regeneratív hőcserélők csoportja), azaz egyidejűleg mindkét közeget folytonosan vezetik a hőcserélőbe és folytonosan vezetik el onnan.
- Beszélhetünk olyan hőcserélőkről, amelyekben a hőcsere során az egyik vagy minkét közeg fázisváltozáson megy keresztül. Ilyenek pl.: a víz, vagy léghűtésű kondenzátorok, a levegőhűtő vagy folyadékhűtő elpárologtatók, a gőzfűtésű elgőzölögtetők (másnéven bepárlók)
- Beszélhetünk a résztvevő közegek figyelembevétele alapján: folyadék-folyadék, folyadék-gáz és gáz-gáz hőcserélőkről.
- Különösen ritka esetnek számítanak a háromközeges hőcserélők.
- A hőcserélők szerkezeti anyaguk szerint is csoportosíthatóak, így fém, üveg, műszén, teflon hőcserélőkről beszélhetünk.
- Végül de nem utolsósorban a szerkezet (konstrukció) az egyik legfontosabb csoportosítási módszer amely alapján az egyes hőcserélőket rendszerezzük. Ezek alapján a legfontosabbak a csöves, csőköteges, lemezes, spirál-lemezes és a bordázott hőcserélők. Kétségtelenül a legfontosabbak és leginkább elterjdt típusok a csőköteges hőcserélők.
- Áramlási irány szerint megkülönböztetünk ellen-, kereszt- és egyenáramú hőcserélőket, áramlási rendszer szerint pedig egyszeres vagy többszörös átfutású hőcserélőket.

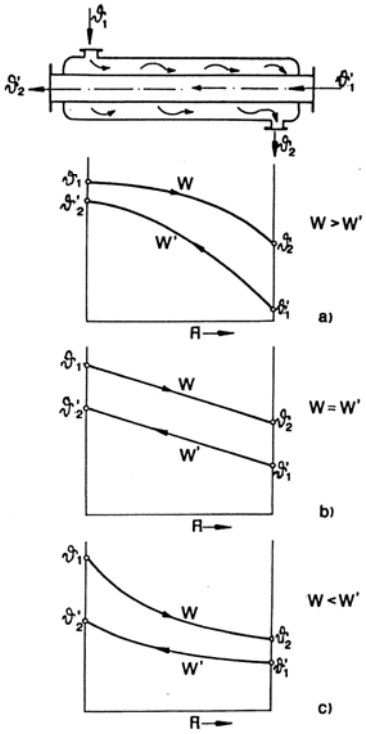
22.7 ábra

Az egyenáramú hőcserélők hőfoklefutása:

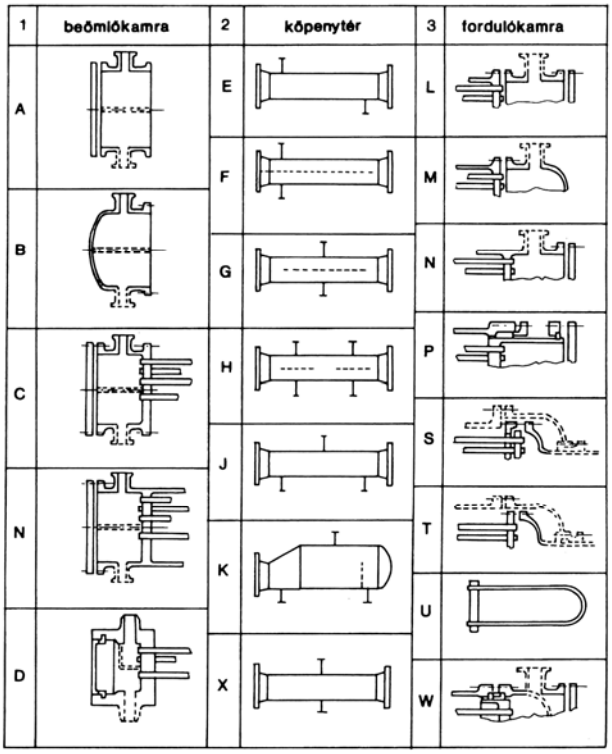


22.8 ábra

Ellenáramú hőcserélők hőfoklefutása és a hőfoklefutás esetei fázisváltozásnál:



22.9 ábra



22.10 ábra

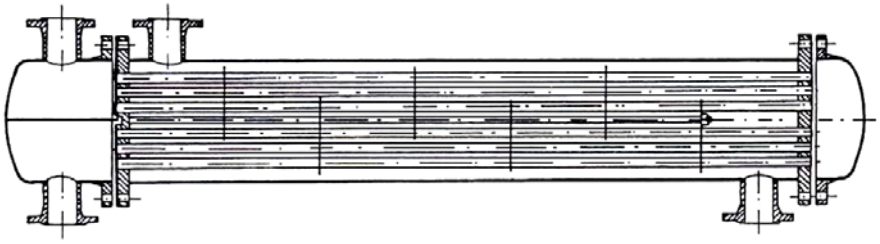
12.9 A hőcserélők TEMA szerinti osztályozási rendszere

- Mint fentebb említettük a csöves hőcserélők képviselik az alkalmazott berendezések legnagyobb százalékát. Ennek a típusnak az osztályozására az USA beli TEMA (Tubular Exchangers Manufacturer's Association) egy osztályozási rendszert dolgozott ki, amely osztályozás alapjául a főbb szerkezeti elemek típusát és ezen elemek méretét veszi figyelembe.
- Főbb szerkezeti elemek közül a *fej*, a *köpeny* és a *fordulókamra* típusát veszik figyelembe. Ezen szerkezeti elemk típusát az ABC betűivel azonosítják 22.10 ábra.
- A jelölésrendszernek megfelelően egy három betűből álló kombinációval (pl.:BEM) a hőcserélő típusa egyértelműen azonosítható.

- Az egyértelmű azonosításhoz szükséges a főbb méretek definiálása is. Az azonosítási rendszer a főbb méretek közül a köpeny átmérőjét és a hőcserélő hosszát veszi figyelembe. Az alkalmazott jelölésrendszernek megelelően tehát a hőcserélő egyértelműen egy 3-betűből valamint 2-számból álló betűkombinációval azonosítható. Pl.: BEM-5OO-4OOO, jelölés egy olyan berendezést jelöl, amely B típusú fejjel, E-típusú köpennyel, M-típusú fordulókamrával rendelkezik, köpenyátmérője 5oomm, hossza 4OOOmm.
- A jelölésrendszer azonban nem terjed ki egyéb paraméterekre ezeket mindig egyedileg kell megadni a tervezés során pl: beépített csövek száma, átmérője ...

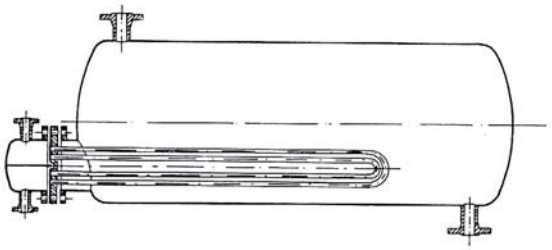
12.10 Alkalmazott hőcserélők

- Merev csőköteges hőcserélő (kétjáratú, fekvő)



22.11 ábra

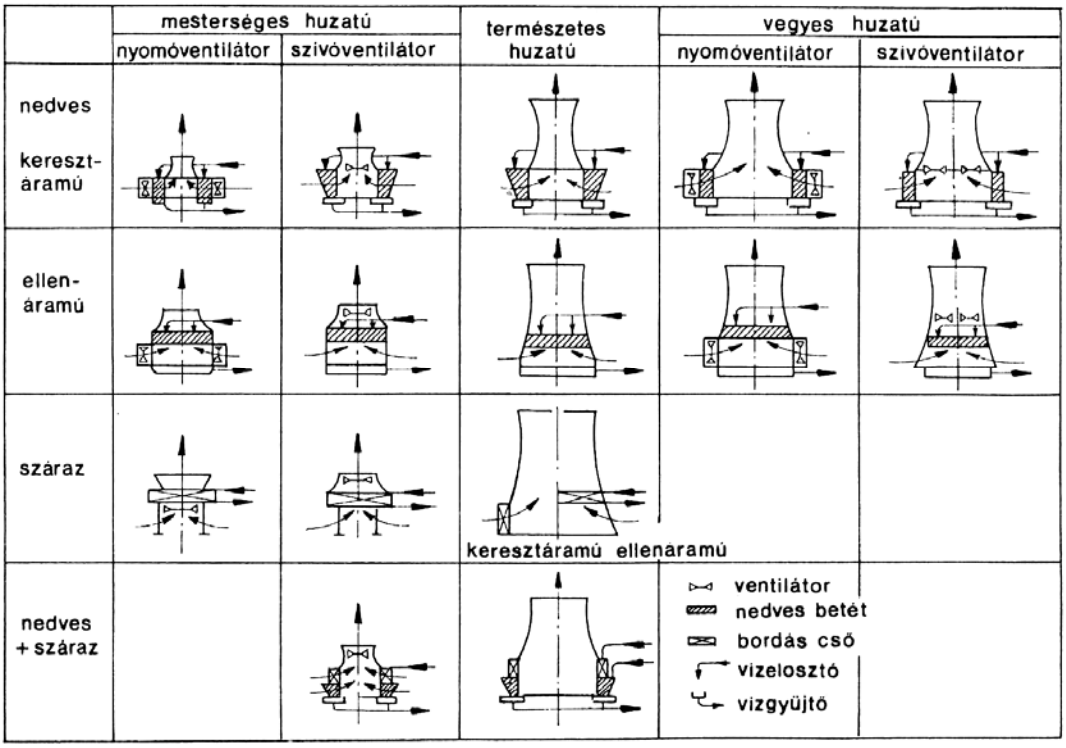
- U-csöves hőcserélő



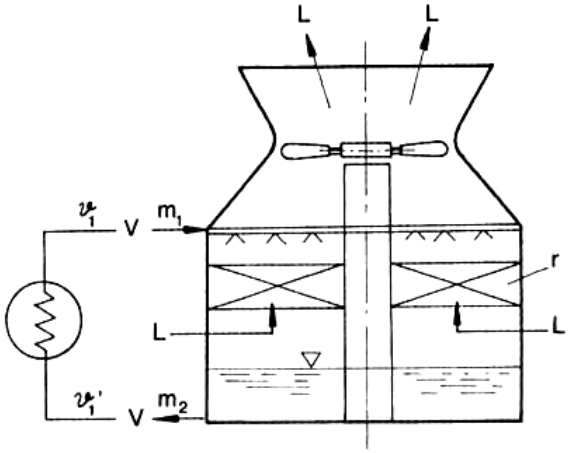
22.12 ábra

12.11 Hűtőtornyok

Legfőképp az erőművek és a vegyiművek környezetében találhatók, azok tápvizének visszahűtésére alkalmazott speciális hőcserélők. A felmelegedett hűtővizet a környezet levegőjével hozzák érintkezésbe, azzal hűtik le.
A hűtőtornyokat többféle szerkezeti kialakításban és méretben készítik, attól függően, hogy a torony statikus huzata tartja fenn a légáramlást vagy arról külön ventillátor gondoskodik.

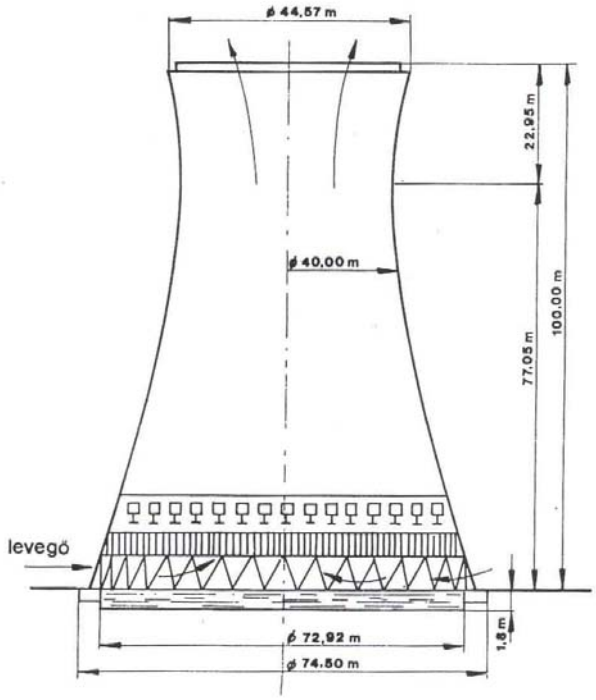


22.14 ábra

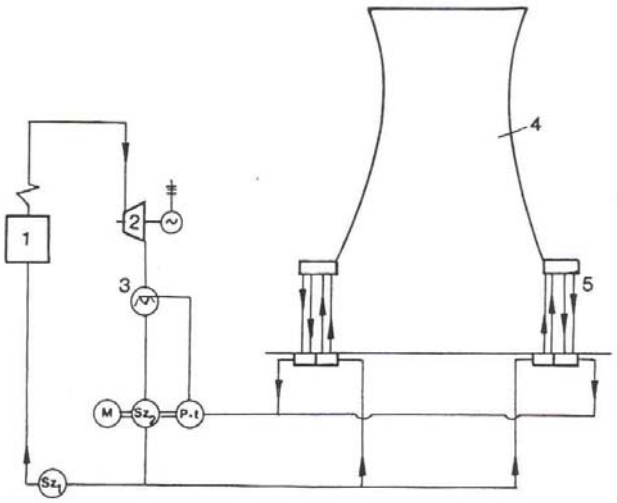


Mesterséges huzatú hűtőtorony vázlata, L-levegő, V-víz, r-hűtőbetétrács

22.15 ábra



Természetes huzatú hűtőtorony vázlata



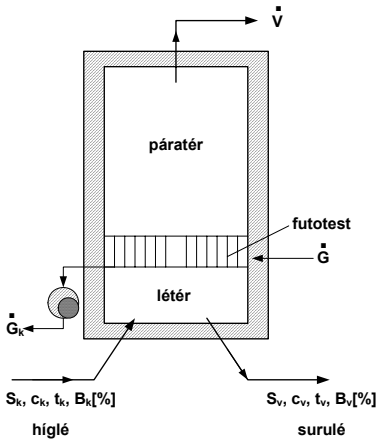
. Heller–Forgó-féle száraz hűtőtoronyrendszer
1 – gőzkazán, 2 – gőzturbina, 3 – keverőkondenzátor, 4 – száraz hűtőtorony, P-t – Pelton turbina, Sz_1 – kazántápszivattyú, Sz_2 – keringetőszivattyú

22.16 20.17 ábra

12.12 Bepárlás

- Bepárlás: Hőátvitel útján megvalósított komponensszétválasztás
- Oldatok és emulziók töményítésére alkalmazzák (pl.: cukorgyártás)
- Nagy energiaigényű művelet (fázisváltozással jár)
- Elve: Hőközléssel az alacsony tenziójú oldószert elpárologtatják, a visszamaradó oldat betöményedik.
- Célja lehet:
    - Oldószerkinyerés.
    - Az oldat sűrítése pl.: újrafelhasználás esetén.
    - Kristályosításhoz elősűrítés.

Bepárlókészülék elvi felépítése és leíró mennyiségek:



12.1 ábra

Jelölések:

S_k, S_v:	kezdeti és végső tömegáram, [kg/s]		
c_k, c_v:	kezdeti- és végkoncentrációk [kg/m^3]	t:	hőmérséklet [K]
B_k, B_v:	tömegszázalék		
$\dot{V}$:	páraáram [kg/s]		
$\dot{G}$:	fűtőgőzáram [kg/s]		
$\dot{G}_k$:	lekondenzált fűtőgőz [kg/s]		

Ekkor felírható, az anyagmérleg:

$$S_k = S_v + \dot{V} \qquad (12.1)$$

komponensmérleg:

$S_k B_k = S_v B_v$ (csak az oldószer távozik pára formájában) (12.2)

A kiűzendő pára mennyisége: $\dot{V} = S_k\left(1 - \frac{B_k}{B_v}\right)$ (12.3)

Hőmérleg:

Fűtőgőzzel történő fűtés esetén a bepárló fűtőfelületén átadott hőáram a bepárló teljes hőmérlegéből határozható meg:

$$\Sigma(Gi)_{be} - \Sigma(Gi)_{ki} + \Sigma\dot{Q}_{be} - \Sigma\dot{Q}_{ki} = 0 \qquad (12.4)$$

azaz átrendezve

$$\dot{G}\cdot i_g + \dot{L}_0\cdot i_0 = \dot{G}\cdot i_{gk} + L_1\cdot i_1 + \dot{V}\cdot i_{p1} + \dot{Q}_v \qquad (12.5)$$

ahol $\dot{G}$: a fűtőgőz tömegárama [kg·s^{-1}]

$\dot{L}_0$: a töményítendő oldat tömegárama [kg·s^{-1}]

L_1 : a sűrítmény tömegárama [kg·s^{-1}]

$\dot{V}$: páraáram [kg·s^{-1}]

$\dot{Q}_v$: hőveszteség [W]

i_g : fűtőgőz fajlagos entalpiája [J·kg-^{1}]

i_0 : a töményítendő oldat fajlagos entalpiája [J·kg-^{1}]

i_{gk} : a lekondenzált fűtőgőz fajlagos entalpiája [J·kg-^{1}]

i_1 : a sűrítmény fajlagos entalpiája [J·kg-^{1}]

i_{p1} : a pára fajlagos entalpiája [J·kg-^{1}]

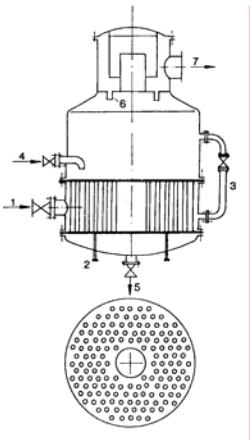
Két fontos hatással kell számolnunk:

1. Hidrosztatikai hatás miatt fellépő forrpontemelkedés
2. Töményedés során fellépő forrpontemelkedés

A rendszer gazdaságossági mutatója $\varphi = \dfrac{\dot{G}}{\dot{V}}$ (12.4)

Azaz az egységnyi pára kiűzéséhez szükséges hő.

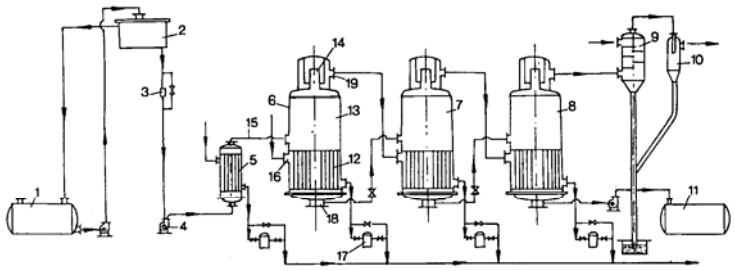
Robert bepárló:



1 – fűtőgőz bevezetése, 2 – csapadékvíz kivezetése, 3 – légtelenítés, 4 – híg lé (töltés), 5 – besűrített lé (ürítés), 6 – visszafolyó cső, 7 – páracsonk

12.2 ábra

Bepárlótelep:



13.4. ábra. Háromtestes bepárlótelep
1 – híg lé tartálya, 2 – adagolótartály, 3 – áramlásmérő, 4 – szivattyú, 5 – léelőmelegítő, 6, 7 és 8 – bepárlótestek, 9 – barometrikus keverőkondenzátor, 10 – cseppfogó, 11 – gyűjtőtartály, 12 – forrcsöves fűtőkamra, 13 – páratér, 14 – gőzdóm, 15 – a híg lé bevezetése, 16 – friss fűtőgőz, 17 – kondenzedény, 18 – lécsonk, 19 – páracsonk

12.3 ábra

13 MEMBRÁNSZEPARÁCIÓ

A membrán latin eredetű szó, melynek jelentése hártya, héj. Definíció szerint a membrán egy permszelektív gát két fázis között. Ez azt jelenti, hogy a membrán egyszerre permeábilis és szelektív, vagyis csak az oldatok bizonyos komponensei számára átjárható, a többit pedig visszatartja.

A membránon áthaladó komponensek összességét a permeátumnak, vagy permeátnak, míg a visszamaradó komponensek összességét sűrítménynek vagy retentátumnak hívják. Hogy melyik a szeparáció célterméke, az mindig attól függ, hogy mi a szeparáció célja. Például koncentrátum előállítása esetén a céltermék a retentát, szennyvíztisztítás esetén a céltermék a permeátum.

A vegyiparban a membrán technológiai fogalom. Olyan technológiai válaszfalat jelöl, amely szelektív áteresztőképességénél fogva a feldolgozandó anyagok alkotórészeinek szétválasztását többnyire kémiai átalakulás nélkül teszi lehetővé. A membrán szeparációs műveletek elve a következő: A szétválasztandó elegyet a membrán egyik oldalára vezetjük (ún. betáplálási oldal), majd kémiai potenciálkülönbséget hozunk létre a membránon keresztül. A kémiai potenciálkülönbség, mint hajtóerő hatására az elegy bizonyos komponensei keresztülhaladnak a membránon és az ún. permeát oldalra kerülnek. Attól függően, hogy a kémiai potenciál melyik összetevője játssza a meghatározó szerepet beszélhetünk nyomás-, koncentráció-, elektrokémiai potenciál- és hőmérséklet különbség által létrehozott membrán szeparációs műveletről.

Műveletek	Membrán típusa, pólusmérete (tájékoztató értékek)	Hajtóerő	Kiszűrhető részecskék (mérete) (tájékoztató értékek)
Mikroszűrés MF	mikropórusos **0,1-1μm** = = 100-1000nm	Transzmembrán nyomáskülönbség 1-3 bar	Keményítő, pigmentek baktériumok, élesztőgombák, (100 000-10^6 Da)
Ultraszűrés UF	mikropórusos **0,01-0,1 μm** = = 10-100nm	Transzmembrán nyomáskülönbség 3-8 bar	Makromolekulák, kolloidok, vírusok, proteinek (1 000-100 000 Da)
Nanoszűrés NF	bőrtípusú **0,001-0,01μm** = = 1-10 nm	Transzmembrán nyomáskülönbség 1-20 (30)bar	Nagyobb molekulák, cukrok, kétértékű ionok (100-1 000 Da)

Fordított ozmózis v. Reverz ozmózis RO	bőrtípusú **0,1-1nm**	Transzmembrán nyomáskülönbség 10-80 (160) bar	Egyértékű ionok, (tengervízből ivóvíz) (10-100 Da)
Dialízis	mikropórusos **0,01-0,1 μm**	koncentráció gradiens	sók és kisméretű molekulák elválasztása makromolekuláktól
Elektrolízis ED	kation- és anioncserélő membrán	elektromos potenciál gradiens	ionos oldatok sómentesítése
Gőzpermeáció GP	homogén polimer membrán	gőznyomás- és koncentráció gradiens	gőz komponenseinek elválasztása
Gázszeparáció GS	homogén polimer membrán	nyomás- és koncentráció gradiens	gázelegyek elválasztása
Pervaporáció PV	homogén polimer membrán	gőznyomás- és hőmérséklet gradiens	azeotróp elegyek szétválasztása
Membrándesztilláció MD	hidrofób pórusos membrán	gőznyomás gradiens	vizes oldatok sómentesítése
Folyadékmembránon alapuló eljárások	folyadék membrán	koncentráció gradiens	fémionok szelektív eltávolítása, gázszeparáció

A MF, UF, NF, RO együttesen membránszűrésnek nevezzük.

13.1 A membránok osztályozása

13.1.1 Osztályozás a membrán anyaga és halmazállapota szerint

- Gáz vagy vákuum
  A kiindulási nyersanyagot és a terméket ritkított vagy atmoszférikus nyomású tér választja el egymástól. Ilyen technológiának tekinthetjük a szublimálást, vagy a fagyasztva szárítást. Mindkét esetben a hőmérsékletkülönbséggel kontrolált gőznyomásgradiens a folyamat hajtóereje.

- Folyadék
  Három egymásra rétegzett, de egymásban csak korlátoltan elegyedő folyadék alsó és felső fázisának komponensei a középső fázis által korlátozott mértékben cserélődhetnek csak egymással. Természetesen ez a geometria csak igen kis átszármaztatási felületet jelent. A komponens átszármaztatási felület ügyes trükkökkel növelhető például úgy, hogy az egyik oldatból és a membránfázist alkotó folyadékból emulziót készítünk, amelyet a másik fázisba csöpögtetve megvalósítjuk a fázisérintkeztetést. A fajsúly különbségeken túl, a felületi feszültségeknek is megfelelő sorrendben kell követni egymást, ugyanis az emulzióban természetesen a membránfázisnak kell a folytonos fázisnak lenni. A folyadékmembránós technológiák azért nem terjedtek el túlságosan, mert ha meg is találjuk a megfelelő anyagi rendszert, nehéz kialakítani a megfelelően nagy fázisérintkezési felületet. Vagy az emulziót nem stabil és túl gyorsan alkotó elemeire esik szét, vagy túlságosan is stabil, ilyenkor pedig a művelet végén az emulzió megbontásával van a baj.

- Szilárd
  Alapvető jelentőségre csak a szilárd membránok tettek szert. Ezek eredet szerint a következőfélék lehetnek:

- természetes eredetű
  - növényi (celofán) anyagok
  - állati (bél, bőr, pergamen) diafragmák
- mesterséges eredetű
  - szintetikus polimerek (teflon, polipropilén, poli-éter-szulfon ...)
    - semleges, ioncserélő, komplexképző
  - fémek, fémötvözetek
    - tömör fém membrán
    - szinterelt fém membrán
  - kerámiák, üvegek
    - szinterelt kerámiák
  - szinterelt üvegek.

13.1.2 Osztályozás a membrán előállítási módja szerint

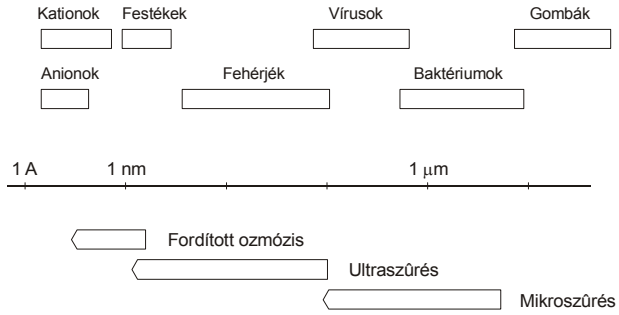
Az első kereskedelmi forgalomba kerülő membránok szimmetrikus, izotróp szerkezetű, pórusos membránok voltak. A szimmetrikus jelző arra utal, hogy a membránban nincs kitüntetett irány, a pórusméret eloszlás a membrán mindkét oldalán azonos. Később megjelentek az anizotróp membránok amelyeknél a pórusméret a permeátum oldal felé növekszik. Ez a felépítés csökkenti a pórusok eltömődésének veszélyét, és a membrán hidraulikai ellenállásának csökkenése révén növeli a membrán teljesítményét. Utóbbi időben fejlesztették ki a bőr típusú membránokat. Ezeknél egy 100…200 μm vastagságú erősen pórusos támasztó rétegen a támasztó réteggel egy időben egy nagyon vékony (100…200 nm) permszelektív polimer réteget alakítanak ki. A membrán szeparációs tulajdonságokat ez a nagyon vékony réteg hordozza. A támasztórétegnek csak a membrán mechanikai szilárdsága szempontjából van jelentősége. A bőrtípusú membránok aszimmetrikus szerkezetűek.

Aszimmetrikus szerkezetűek az úgynevezett kompozit membránok is, amelyekben a támasztó és az aktív szerkezeti rész anyagi minőségben eltér egymástól. Mivel a támasztó és a szelektív réteg kialakítása technológiailag és az időben is elkülönül, ezért a technológiai paraméterek beállításával a kompozit membránok tulajdonságai (szelektivitás, permeabilitás stb.) jól szabályozhatók.

Akárhogy is gyártsuk a membránt, az elsődleges feladat, a vastagságához képest nagy felületű (tömör, pórusos, aszimmetrikus) struktúra létrehozása, majd annak esetleges módosítása. Membránokat előállíthatunk:

- Öntéssel, húzással
  - folyadékból
  - olvadékból
- Formázással úgymint
  - extrudálással
  - sajtolással
  - hengerléssel
- Vékonyréteg képzéssel hordozón
  - porlasztással
  - elektroforézissel
  - felgőzöléssel
- Nagy felületű anyagok szerkezeti módosításával
  - komponens kilúgozása fóliából, vagy α részecskével való bombázással és maratással.

13.2 A membránszűrés alkalmazásának tartománya



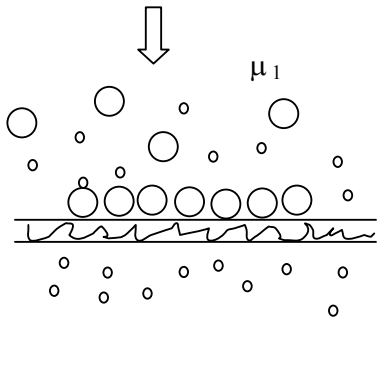
13.3 ábra

Az itt felsorolt műveleteket folyadékok, emulziók, szuszpenziók, kolloid oldatok feldolgozására szánták. A finomkémiai eljárások előnye, hogy a folyamat öntisztító. Ez például hiper esetében azt jelenti, hogy a membrán felszíne közelében kialakuló magasabb koncentrációjú helyekről a turbulens diffúzió a koncentrátum fő tömegébe transzportálja a membrán által visszatartott molekulákat, így azok nem halmozódhatnak a rendszerben, hanem a koncentrátummal távoznak a szűrőegységből.
A többi finomkémiai szűrési eljárásban a koncentrátum elsöpörve a membrán felszínéről a visszatartott részecskéket fizikailag is tisztogatja a membránt, és ezzel megakadályozza a membrán pórusainak korai eltömődését. További előny, a kis energia költség és az éles elválasztás.

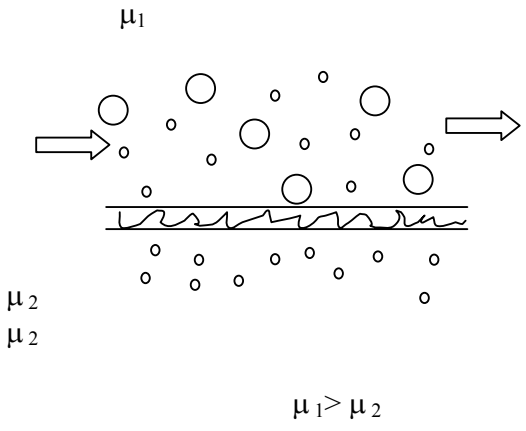
13.3 A membrán szeparáció módjai

Jelölések:
° oldószer molekula
◯ kiszűrendő nagyobb molekula

1, **Statikus** (dead end)



2, **Keresztáramú** (cross flow)



13.1 ábra

Az ún. dead-end szűrés esetén a szűrendő anyag a membránra merőleges irányból érkezik. A hajtóerő hatására bizonyos komponensek áthaladnak a membránon, míg általában a nagyobb méretű molekulák visszamaradnak, és ezek feldúsulnak a membrán felületén. Így

egy koncentráció polarizációs réteg alakul ki. (lásd 13.4 pont.) A folyamat előrehaladtával a lerakódó réteg maga is egy szűrőréteget képez, viszont ez nagyban befolyásolja membrán „teljesítményét".
Cross-flow eljárásról akkor beszélünk, ha a szeparálandó fluidum a membrán felületével párhuzamos irányból érkezik, viszont a hajtóerő hatására a permeálódó komponensek merőlegesen haladnak át a membránon. A párhuzamos áramlás elsodorja a membrán felületére esetlegesen lerakódott komponenseket, így csökkentve a koncentrációs polarizációs jelenséget és növelve az eljárás teljesítményét.

A membrán szeparációs műveletek nagy többsége keresztáramú szűrést alkalmaz.

13.4 Membránműveletekkel kapcsolatos alapfogalmak

Fluxus: a membránon egységnyi idő alatt áthaladó permeátum mennyisége a membrán felületére vonatkoztatva.

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{dt} \qquad \text{vagy } J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dm}{dt} \tag{13.1}$$

ahol J a fluxus $\left[\frac{l}{m^2 \cdot h}\right]$ vagy $\left[\frac{kg}{m^2 \cdot h}\right]$

A a membrán felülete [m^2]

$\frac{dV}{dt}$ a permeát térfogatárama

$\frac{dm}{dt}$ a permeát tömegárama.

A fluxus megfogalmazható úgy is, mint a kémiai potenciál gradiens hatására létrejövő áram.

$$J = -D \cdot \frac{d\mu}{dx} \tag{13.2}$$

A negatív előjel azt mutatja, hogy az áramlás a magasabb kémiai potenciálú helytől az alacsonyabb kémiai potenciálú hely felé irányul. D a diffúziós tényező [m^2s^{-1}], x pedig a membránra merőleges irány (membrán vastagsága).

Visszatartás, vagy retenció: adott komponensre vonatkozóan a kiindulási oldat hány %-a maradt vissza a retentátban.

$$R = \frac{c_F - c_P}{c_F} \cdot 100 = 1 - \frac{c_R}{c_F} \cdot 100$$

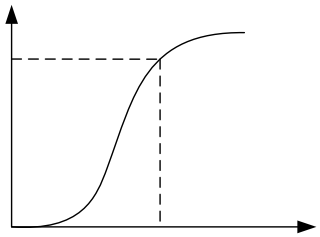
ahol R a visszatartás vagy retenció [%]

c_F a betáplált oldat koncentrációja

c_P a permeát koncentrációja

c_R a retentát koncentrációja (mindig azonos dimenzóban pl. mg/l)

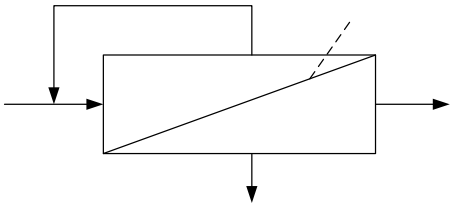
Vágási érték (Molecular Weight Cut-Off): jelenti azt a molekulatömeget, amely súlyú molekuláknak 90%-át a membrán visszatartja.



13.2 ábra

Ha c_P= 0, R=100%, teljes visszatartás van

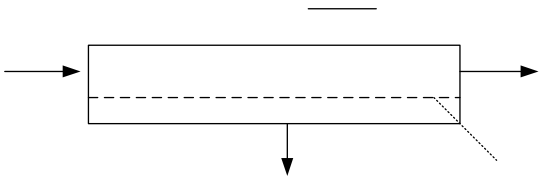
Áramok elnevezése (a szakaszos membránszűrés példáján)



13.4 ábra

Folytonos membránszűrésnél a sűrítményt, vagy retentátumot (w_R-t) a recirkuláltatott áramból ($w_{R'}$-ből) folytonosan vesszük el. Mivel $w_R << w_{R'}$, gyakorlatilag $w_R \sim w_R$ értékkel számolhatunk folytonos szűrésnél. Szakaszos szűrésnél a sűrítmény a berendezésben marad és a szűrés végén távolítjuk el.

Nyomások



13.5 ábra

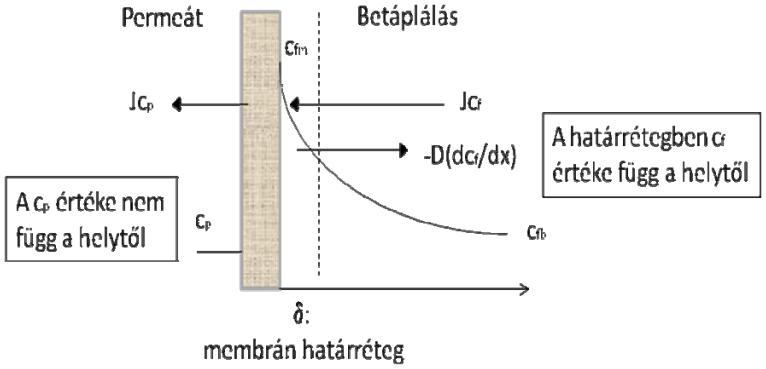
Transzmembrán nyomáskülönbség: a membrán betáplálási és permeát oldala közötti nyomáskülönbség.

$$\Delta p_{TM} = \frac{p_{be} + p_{ki}}{2} - p_0$$

A manométerek túlnyomást mutatnak, tehát a manométerről leolvasott értékekkel a transzmembrán nyomáskülönbség:

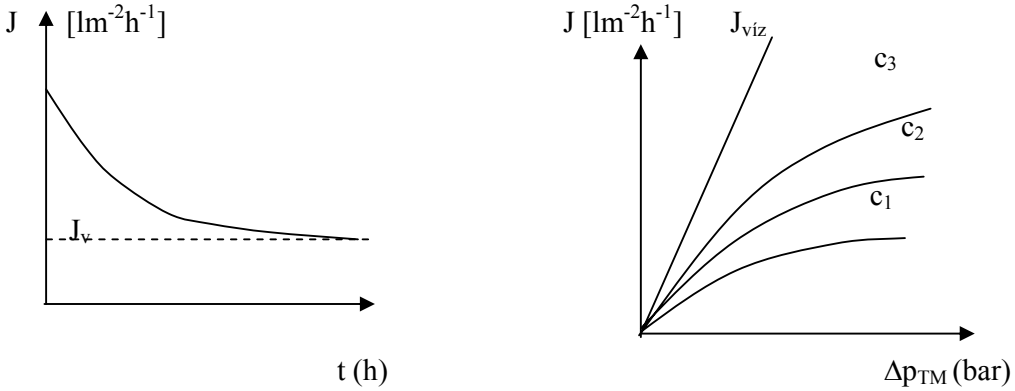
$$\Delta p_{TM} = \frac{p_{bem} + p_{kim}}{2} - 0$$

Koncentráció polarizáció: membrán szeparáció során a visszatartott komponensek koncentrációja a membrán felületén megnő. Egy δ vastagságú határréteg jön létre, amelyben a koncentráció függ a helytől. Mivel a membrán felületén a koncentráció nagyobb, mint a betáplálási oldal főtömegében, ezért egy, a célfolyamattal ellentétes irányú áramlás jön létre, amely a fluxust csökkenti.



13.6 ábra

Szűrési görbék:



13.7 ábra

J_v - állandósult szürletáram

c: betáplálás koncentrációja

Ha $J_v \rightarrow 0$, eltömődött a membrán

$c_3 < c_2 < c_1$

Általános anyagmérleg folyamatos műveletre recirkuláció nélkül:

$F=P+R$

ahol F: a betáplálási áram [kgs^{-1}]
P: permeát áram [kgs^{-1}]
R: retentát áram [kgs^{-1}]

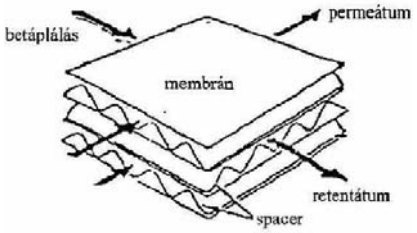
(Szakaszos műveletre is igaz a képlet, ha nem tömegáramot, hanem tömeget veszünk figyelembe.)
Komponensmérleg az i komponensre vonatkozóan:

$$F \cdot c_{F,i} = P \cdot c_{P,i} + R \cdot c_{R,i}$$

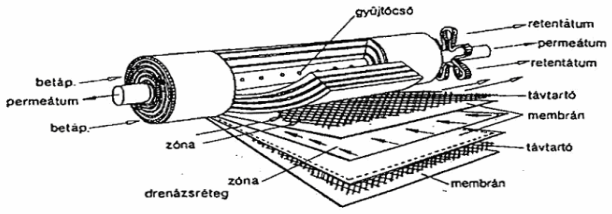
13.5 Membránmodulok kialakítása:

- lap membrán
- kapilláris csövek (általában csőkötegekbe szervezve)
- spirál tekercs modul
- kerámia cső

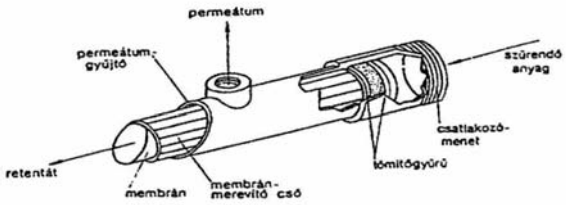
Az egyes modulok ábrái az alábbi képeken láthatók:



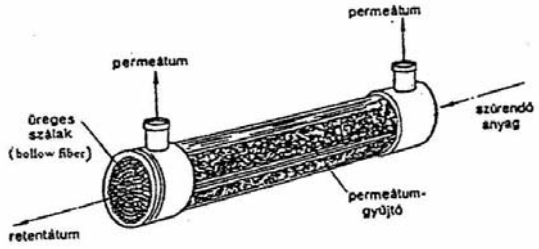
13.8. Ábra: Lapmodul



13.9. Ábra: Spiráltekercs modul



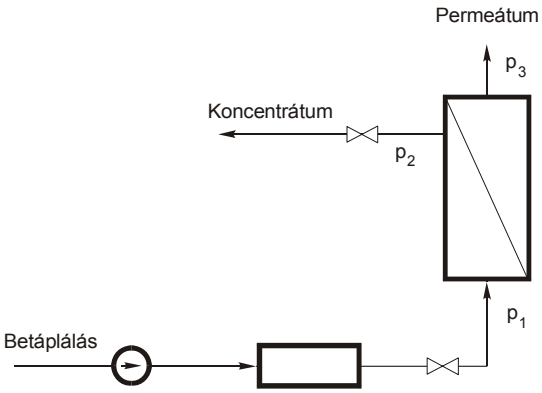
13.10. Ábra: Csőmembrán modul



13.11. Ábra: Kapillárismembrán modul

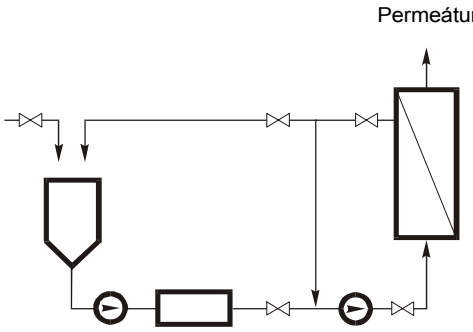
- Műveleti megvalósítás

Egyszerű soros kapcsolás:

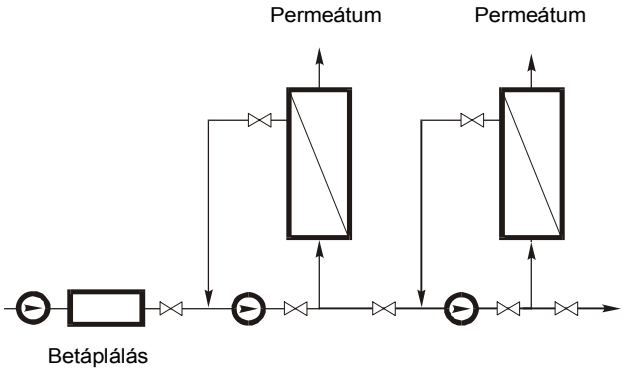


13.4 ábra

Folyamatos kapcsolása:



13.5 ábra
egyszerű kör



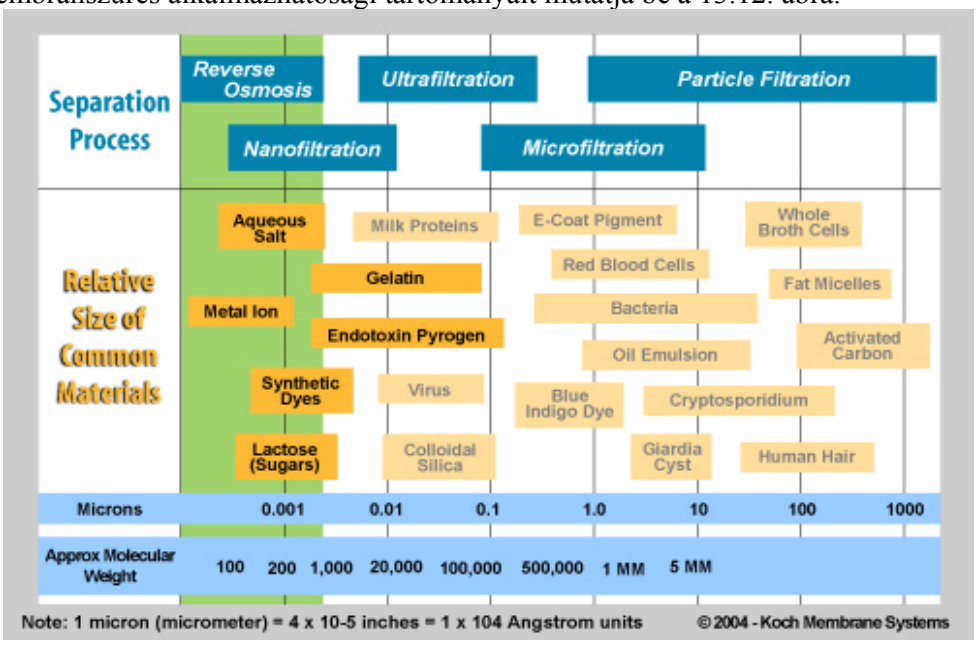
13.6 ábra
kaszkád

13.6 Membrán szeparáció ipari alkalmazásai:

- Tejipar: tejfehérje koncentrálás (protein) (UF)
  mikrobák kiszűrése (hideg csírátlanítás) (MF, UF)
- Gyümölcslégyártás: gyümölcslészűrés, tükrösítés céljából (NF)
  gyümölcslé sűrítés (UF, NF)
- Boripar: - kolloidok kiszűrése (NF)
- Szennyvíztisztítás: KOI csökkentés
  nehézfémek koncentrálása (NF, RO)
  nagymolekulák ionoktól való elválasztása (UF, NF)
- Erőművek: kazántápvíz sótalanítása (RO)
  víz keménység csökkentése (kationcserélő membrán) (ED)
- Vegyipar: azeotróp elegyek bontása (PV)
  biohidrogén tisztítása (GS)
  Szuperkritikus extrakciónál alkalmazott CO_2 tisztítása (GS)
- Gyógyászat: vesebetegség esetén dialízis

- stb.

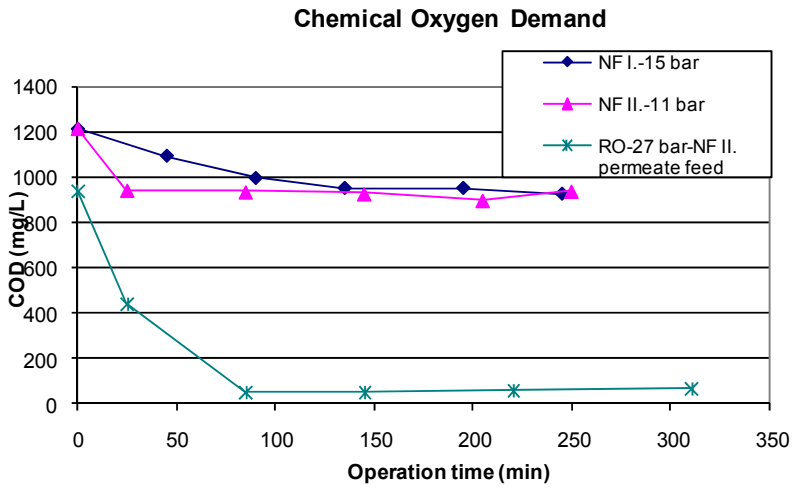
A membránszűrés alkalmazhatósági tartományait mutatja be a 13.12. ábra.



13.12 ábra

Példa: Hulladéklerakó csurgalék vizének kémiai oxigénigény (KOI) csökkentése membránszűréssel

Hulladéklerakóból származó csurgalék vizet kezelni kell; nem szivároghat el a talajba, és közvetlenül nem vezethető befogadóba (felszíni vízbe). A kezelés egyik lehetséges módja a membránszűrés. Egy hulladéklerakóból származó csurgalék víz KOI-ja 1200 mg/l. A hatályos jogszabályok szerint a befogadóba kerülő víz KOI határértéke 200 mg/l, míg közcsatornába engedéskor 1000 mg/l. Cél, a KOI határérték alá csökkentése. Az ábráról látható, hogy két különböző NF membrán (amelyeknek különböző az optimális működési nyomásuk) alkalmazásával, a csurgalék víz KOI értéke a csatorna határérték alá csökkenthető, viszont a befogadóba vezetés előtti határértéknél jóval magasabb. A 200 mg/l-es határérték elérését egy kétlépcsős szűréssel oldották meg: az egyik NF szűrés permeátumát (a hasonló eredmények miatt mindegy volt, hogy melyiket) rávezették egy RO membránra. A kapott permeátum KOI értéke jóval a kívánt határérték alatt volt.



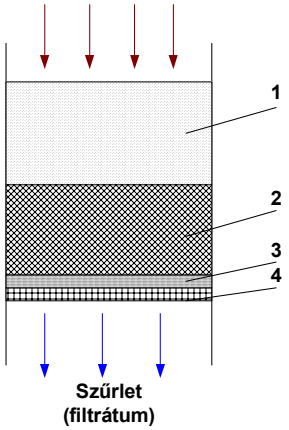
13.13. ábra

Felhasznált irodalom:
[1] Bélafiné Dr. Bakó Katalin, Membrános Műveletek, Veszprémi Egyetemi Kiadó, 2002
[2] Dr. Fonyó Zsolt: Vegyipari Félüzemi Praktikum, Műegyetemi Kiadó, 2000
[3] Cséfalvay et.al, Applicability of Nanofiltration and Reverse Osmosis for the Treatment of Wastewaters of Different Origin, Central European Journal of Chemistry, Vol. 6. No.2, 2008
[4] Dr. Argyelán János, Finomkémiai Műveletek II., Veszprémi Egyetemi Kiadó, 1998

14 SZŰRÉS

- A szűrés nyomáskülönbség (mint hajtóerő) hatására végbemenő, hidrodinamikai szétválasztó művelet.
- A nyomáskülönbség előidézhető:
  - Gravitációs úton.
  - Szivattyúval.
  - Vákuumszivattyúval.
- Használata abban az esetben indokolt, ha folyadékveszteség nem engedhető meg, vagy a lebegő szilárd szemcsék rosszul ülepednek, vagy pedig a szilárd fázist minimális nedvességtartalmú üledék alakjában kívánjuk elválasztani.
  - Szakaszos üzemű (szűrő- és ülepítő-) centrifugák.
  - Folytonos üzemű szűrő- és ülepítőcentrifugák.
  - Derítő- és emulzióbontó centrifugák.
- A szűrők legfontosabb műszaki adatai:
  - Üzemmód: szakaszos vagy folyamatos
  - Szűrőfelület (A, m^2), $0.1m^2$ … $1000m^2$
  - Fajlagos szűrőfelület (A/V, m^2/m^3), $0.1m^2/m^3$ … $15m^2/m^3$, ahol V a készüléktérfogat.
  - Alkalmazott nyomáskülönbség (Δp, bar), 0.2bar … 15bar
  - Lepényvastagság (L, mm), 2mm … 500mm

- A szűrésnek két alapvető típusát különböztetjük meg:
  - Felületi szűrés: általában perforált lemezzel, szitalemezzel, drótszövettel, szűrővászonnal vagy szűrőpapírral történik. A felületen kivált szilárd anyag, szűrőlepény a továbbiakban szűrőrétegként viselkedik.
  - Mélységi szűrés: kavics-, homok, ill. koksztöltésű szűrőkkel történik, pl.: a talajon átszivárgó víz is mélységi szűréssel tisztul.
- A dead-end szűrés elvi vázlata:



1- szuszpenzió, 2-iszaplepény,
3-szûrõközeg (szûrõkendõ),
4-tartórács

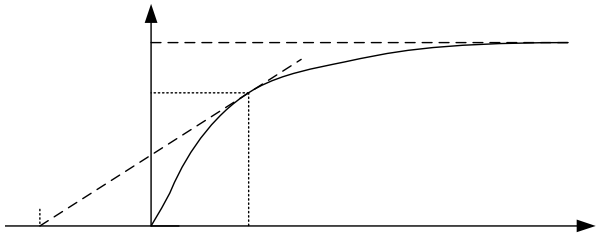
14.1 ábra

- Szakaszos művelet esetén a szűrő teljesítményét számszerűen a szűrés sebessége jellemzi, amely az $1m^2$ szűrőfelületen egységnyi idő alatt áthaladó szűrt folyadék mennyiségét jelenti (DARCY-törvény):

$$v = \frac{1}{A}\frac{dV}{dt} = B\frac{\Delta p}{\eta l} \quad \left[\frac{m^3}{m^2 h}\right] \tag{14.1}$$

ahol: v-szűrési sebesség [m/h], t-szűrési idő [h], V-szűrt folyadék mennyisége [m^3], B: permeábilitási koefficiens [m^2], η: a szűrlet dinamikai viszkozitása [Pa*s], l: iszapréteg vastagsága [m].

A 14.2 ábra alapján az optimális szűrési idő a tisztítási idő figyelembevételével számítandó, de természetesen ez időben a negatív tartományba (a művelet megkezdése előtt történik) esik.



14.2 ábra

A szűrési sebesség továbbá egyenesen arányos a szűrőközeg két oldala közötti nyomáskülönbséggel (Δp) valamint fordítottan arányos a folyadék dinamikai

viszkozitásával (η) és a szűrési ellenállással (R). A szűrési ellenállás két részből tevődik össze: a szűrőközeg kezdeti (R_m) ellenállásából és a szűrőlepény ellenállásából (R_1). Így:

$$v = \frac{\Delta p}{\eta(R_m + R_1)} \qquad (14.2)$$

R_1 azonban a szűrés során a szűrőlepény vastagságának növekedésével folyamatosan változik. Az L_1 iszapréteg vastagsága a szűrlettérfogat (V), a szűrőfelület (A) és az egységnyi szűrlettérfogat közben kapott iszap mennyiségének (x_0) függvényében:

$$L_1 = x_0 \frac{V}{A} \qquad (14.3)$$

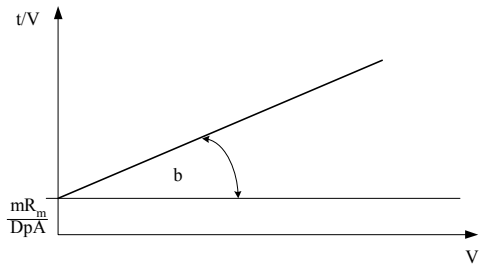
R_1 értéke az iszapréteg vastagságából és az iszap fajlagos ellenállásából(α) kapható:

$$R_1 = \alpha L_1 = \alpha x_0 \frac{V}{A} \qquad (14.4)$$

A (14.2) és a (14.4) egyenletekből kapható a szűrés általános differenciálegyenlete, melynek megoldása:

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta \alpha x_0}{2\Delta p A^2} V + \frac{\eta R_m}{\Delta p A} \qquad (14.5)$$

Ha a folyadék viszkozitását és a nyomáskülönbséget állandónak tekintjük akkor a t/V kifejezést ábrázolva V függvényében egyenest kapunk:



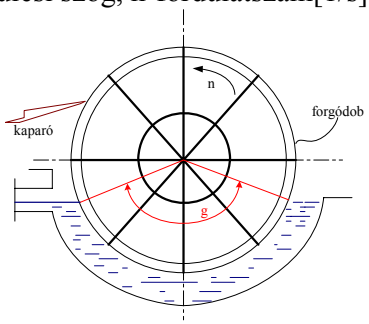
$$tg\beta = \frac{\eta \alpha x_0}{2\Delta p A^2} \qquad (14.6)$$

14.3 ábra

- Folytonos szűrés esetén Δp értéke és a szűrő felületén található iszapréteg vastagsága (L_1) állandó, tehát ezek fogják meghatározni a szűrési teljesítményt. Gyakran alkalmazott folytonos szőrű a vákuumdobszűrő, ahol a szűrési idő:

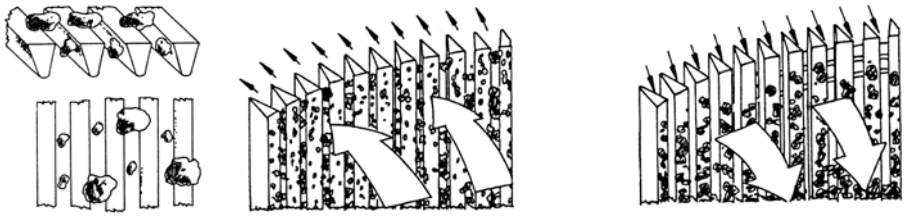
$$t = \frac{D\pi \frac{\gamma}{360}}{D\pi n} = \frac{\gamma}{360 n} \qquad (14.7)$$

ahol: D-dobátmérő[m], γ-bemerülési szög, n-fordulatszám[1/s]



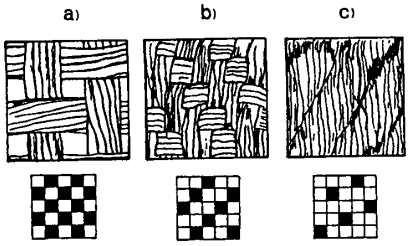
14.4 ábra

- Rácsok ***[Fonyó – Fábry: Vegyipari Művelettani alapismeretek]***

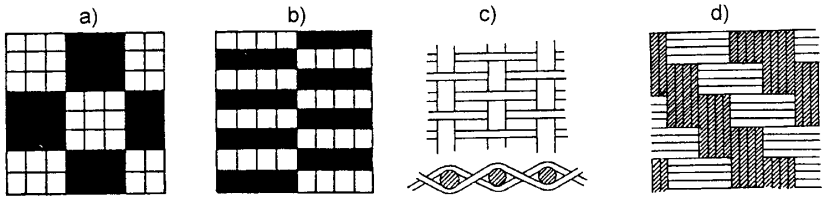


Szűrőrács és működése
14.5 ábra

- Szűrőszövetek ***[Fonyó – Fábry: Vegyipari Művelettani alapismeretek]***



a – vászonkötés, b – sávolykötés, c – atlaszkötés



a – panamakötés, b – haránt ripszkötés, c – fémszöveteknél alkalmazott módosított vászonkötés,
d – többszörös fémszövet sávolykötés

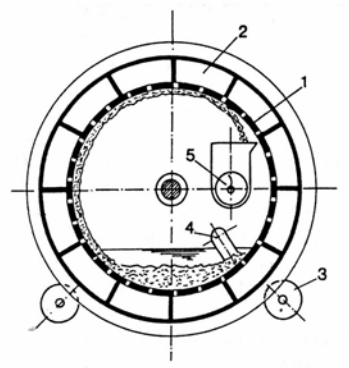
14.6 ábra

- Szűrőpapírok, szűrőlapok (szűrőrétegek)

  A szűrőlapokat cellulózszálból préselik. Jellemző adatuk a áteresztőképesség (D_x): a tiszta 20°C-os víz mennyisége (liter), amely időegység alatt a szűrőfelület egységén adott nyomáskülönbség hatására áthalad.

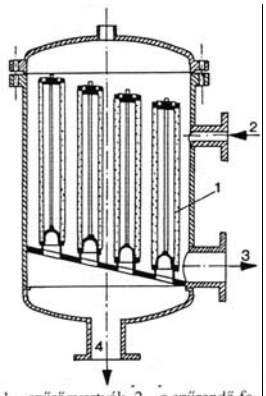
  A szűrőlapokat, vagy szűrőrétegeket élesreszűrés esetén alkalmazzák 50μm-nél kisebb lebegő, zavarosodást okozó anyagok eltávolítására.

- Leggyakoribb iparban használatos szűrőberendezések



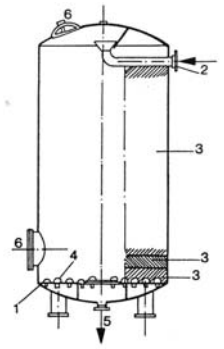
1 – szűrődob, 2 – cellák, 3 – támasztó görgő, 4 – a szűrendő anyag bevezetése 5 – szállítócsiga

14.7 ábra



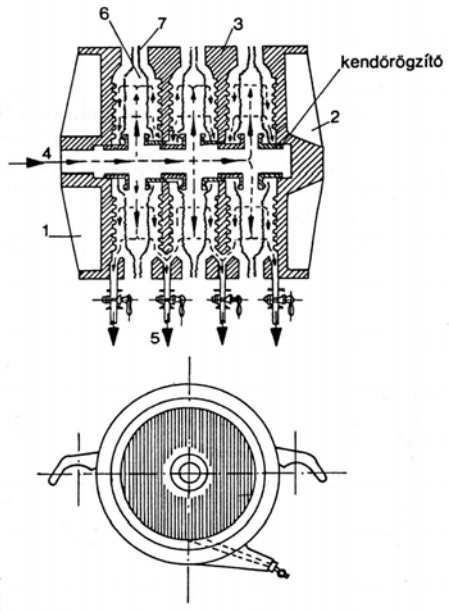
1 – szűrőgyertyák, 2 – a szűrendő folyadék bevezetése, 3 – az iszap eltávolítása, 4 – a szűrlet elvezetése

14.8 ábra



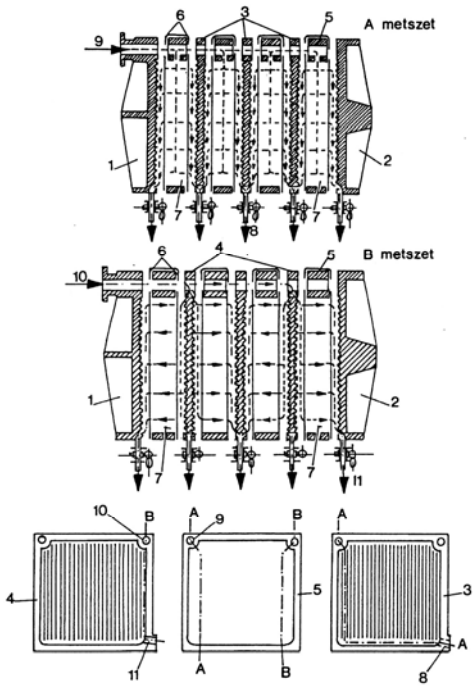
1 – feneklemez, 2 – szűrendő víz bevezetése, 3 – homok- és kavicsréteg, 4 – szűrőgomba, 5 – a tiszta (szűrt) víz elvezetése, 6 – kezelőnyílás

14.9 ábra



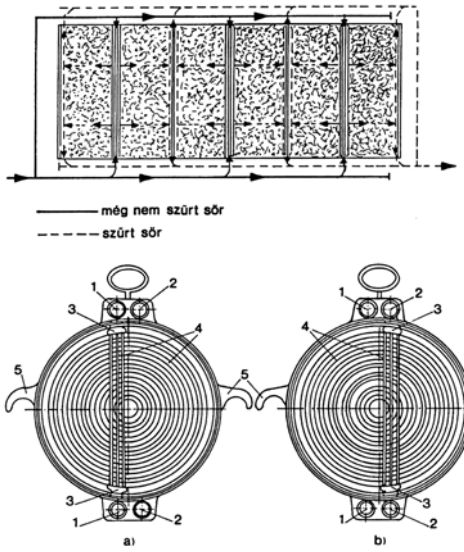
1 – álló fejrész, 2 – mozgó fejrész, 3 – szűrőlapok, 4 – a szuszpenzió bevezetése, 5 – a szűrlet kivezetése, 6 – iszap, 7 – szűrőkendő

14.10 ábra
Kamrás szűrőprés vázlata



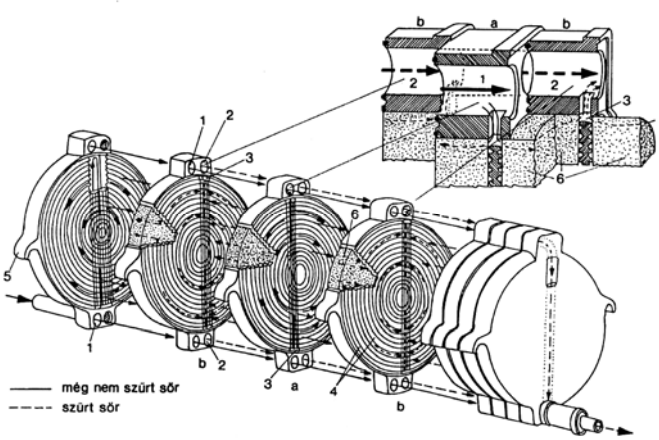
1 – álló fejrész, 2 – mozgó fejrész, 3 – szűrőlap, 4 – mosólap, 5 – keret, 6 – szűrőkendő, 7 – iszaplepény, 8 – szűrletkifolyás, 9 – a szuszpenzió bevezetése, 10 – a mosófolyadék bevezetése, 11 – a mosófolyadék kivezetése

14.11 ábra
Keretes szűrőprés vázlata



1 – csatorna a még nem szűrt sörhöz
2 – csatorna a szűrt sörhöz
3 – elosztónyílás
4 – elosztóborda
5 – tartófül

14.12 ábra
Sörszűrő vázlata



1 – csatorna a még nem szűrt sörhöz, 2 – csatorna a szűrt sörhöz, 3 – elosztónyílás, 4 – elosztóborda, 5 – tartófül, 6 - szűrőmassza

Sörszűrő részletrajza és működése
14.13 ábra

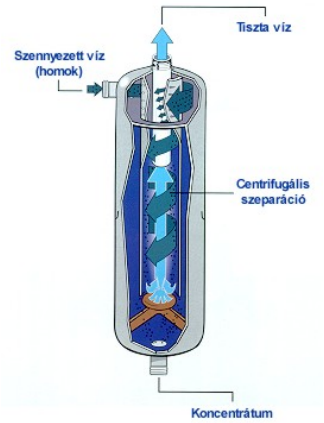
- Speciális szűrők:

14.14 ábra

14.15 ábra

[Forrás: www.hidrofilt.hu]

Centrifugális elven működő szűrőberendezés:
[Forrás: www.hidrofilt.hu]



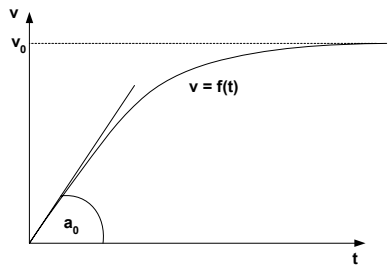
14.16 ábra

15 ÜLEPÍTÉS

- Az ülepítés folyékony, diszperz heterogén rendszerek szétválasztásának hidrodinamikai művelete, amely a nehézségi erő hatására jön létre.
- A diszperz heterogén rendszerek áttekintése:

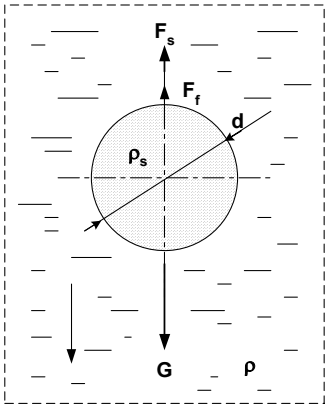
Belső fázis	*Külső fázis*		
	szilárd	cseppfolyós	gáz
szilárd	szemcsekeverék, porkeverék	szuszpenzió, zagy	poros gáz füst
cseppfolyós	paszta, pép	emulzió	köd, permet

- A művelet célja lehet:
  - Zagy iszaptartalmának növelése.
  - Tiszta folyadék elkülönítése, kinyerése.
- Az ülepedő részecske sebessége az idő [t, sec] függvényében, egy végső ülepedési sebességértékhez v_0-hoz [m/s] tart:



15.1 ábra

- A süllyedő testre G súlyerő, F_f felhajtóerő, és F_s közegellenállási erő hat. Ha egy *d* átmérőjű, gömb alakú részecskét vizsgálunk, melynek sűrűsége ρ_s és a közeg sűrűsége ρ, akkor erőegyensúly esetén felírhatjuk a következőket:



15.2 ábra

$$G - F = F_s \tag{15.1}$$

azaz:

$$\frac{d^3\pi}{6} g(\rho_s - \rho) = \xi \frac{d^2\pi}{4} \frac{\rho}{2} v_0^2 \tag{15.2}$$

ahol v_0 az ülepedési sebesség, ξ az ellenállási tényező (az ülepedő alak alakjától és a Re számtól függ). A (15.2) egyenletből v_0 meghatározható:

$$v_0 = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{d}{\xi} \frac{\rho_s - \rho}{\rho}} \tag{15.3}$$

- A Re szám ülepedés esetén az alábbi összefüggés szerint határozható meg:

$$Re = \frac{dv_0}{\nu} = \frac{dv_0\rho}{\eta} \tag{15.4}$$

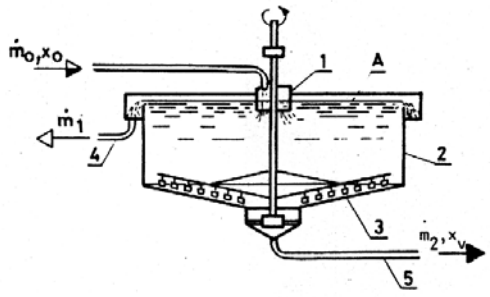
ahol d a részecske átmérője, ρ a folyadék sűrűsége, η a dinamikai viszkozitás és ν a kinematikai viszkozitás.

- Dorr-ülepítő

  Kisméretű szilárd részecskék szuszpenziójának szétválasztására a legelterjedtebb folytonos üzemi ülepítő az ún. Dorr-ülepítő.

  Rendszerint nagy átmérőjű hengeres tartály forgó mechanizmussal. A használatos átmérők 1,5m-től 100m-ig terjedhetnek.

  Az ülepítő vázlatos ábrája:



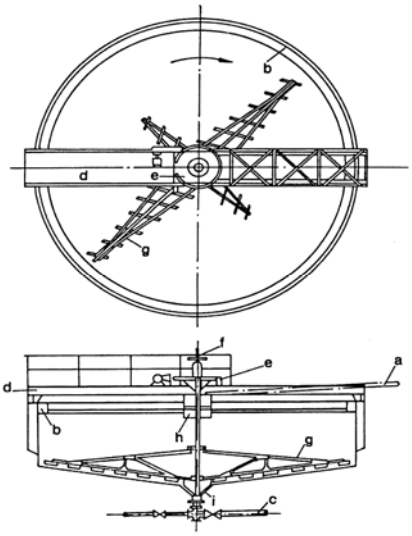
15.3 ábra
jelölések: 1-adagolócső, 2-készülékpalást, 3-gereblye, 4-folyadék elvezető, 5- üledék elvezető, m-tömegáramok, x-koncentrációk.

Az adott szilárd fázis koncentrációjának felhasználásával, az ülepítő felületét adó összefüggés:

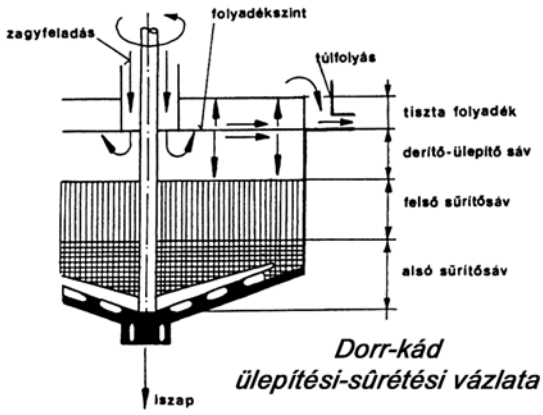
$$A = \frac{\dot{m}_0\left(1-\frac{x_0}{x_v}\right)}{0.5\cdot\rho v_0} \qquad (15.5)$$

ahol: x_0 a szilárd fázis koncentrációja a kezdeti szuszpenzióban, x_v a szilárd fázis végső koncentrációja a betöményített szuszpenzióban, (kg szilárd / kg folyadék) egységben.

A Dorr-kád felülnézete, alulnézete és működése:



Dorr-kád oldal és felülnézetben



Dorr-kád ülepítési-sûrétési vázlata

Forrás: [Fonyó – Fábry: Vegyipari Művelettani alapismeretek]

16 CENTRIFUGÁLÁS

- A centrifugálás művelete a centrifugális erőtér kihasználásán alapuló hidrodinamikai szeparációs művelet. A centrifugális erőtérben a szétválasztás több százszor, vagy több ezerszer gyorsabb, mint a gravitációs erőtérben**.**
- A centrifugák csoportosítása:
  - Szakaszos üzemű (szűrő- és ülepítő-) centrifugák.
  - Folytonos üzemű szűrő- és ülepítőcentrifugák.
  - Derítő- és emulzióbontó centrifugák.

- A centrifugák fő részei:
  - Hajtómotor.
  - Telipalástú, vagy perforált dob, amely lehet:
    - Hengeres
    - Kúpos

- A centrifuga elhelyezkedése lehet függőleges, vagy vízszintes.
- Ha m tömegű test tengelye körül 'ω' szögsebességgel forog 'r' sugarú körön, akkor a centrifugális erő:

$$F_c = mr\omega^2 = \frac{mv^2}{r} \tag{16.1}$$

ahol: 'v' a kerületi sebesség [m/s]

- A centrifugák jelzőszáma egy 'j'-vel jelzett szétválasztási tényező, amely a centrifugális és nehézségi gyorsulás viszonya:

$$j = \frac{r\omega^2}{g} = \frac{v^2}{rg} \tag{16.2}$$

- A centrifugák jellemző adata a fordulatszám, amelytől a szeparáció is függ. Ez megadható [1/s] és [1/min] egységekben. Ekkor a jelzőszám a következőképpen alakul:

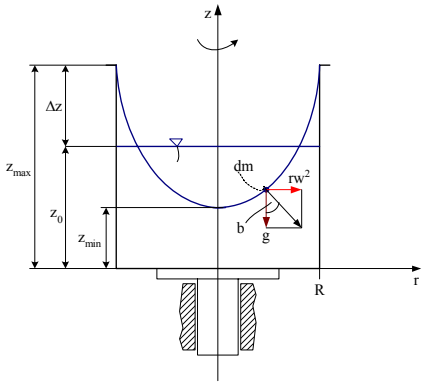
$$j = \frac{4\pi^2}{g} n_s^2 r \cong 4n_s^2 r \tag{16.3}$$

vagy

$$j \cong \frac{rn^2}{900} = 0.00107rn^2 \tag{16.4}$$

ahol: n_s az [1/s]-ban, n pedig az [1/min]-ben megadott fordulatszám.

- Centrifugális erőteret tengely körül forgó rendszerben tudunk létrehozni. A forgó rendszerben összenyomhatatlan folyadék található, melynek együttforgását megfelelő betétekkel biztosítjuk, akkor a folyadék felszíne egy forgásparaboloidot ad:



16.1 ábra

- Felírva a dm tömegpontra ható erőket egyensúly esetén:

$$0 = g\,dz - r\,\omega^2\,dr \qquad (16.5)$$

Integrálva:

$$0 = g\int dz - \omega^2 \int r dr \qquad (16.6)$$

felhasználva, ha r = 0 akkor z = z_0 feltételt, a forgásparaboloid felületének egyenlete:

$$z = z_0 + \frac{r^2\omega^2}{2g} \qquad (16.7)$$

- A folyadék magassága a szögsebességgel *(ω)*, a kerületi sebességgel (v) és a fordulatszámmal (*n*) kifejezve, a középponttól *'R'* távolságban:

$$z_{max} - z_{min} = \frac{R^2\omega^2}{2g} = \frac{v^2}{2g} \approx \frac{R^2 n^2}{1800} \qquad (16.8)$$

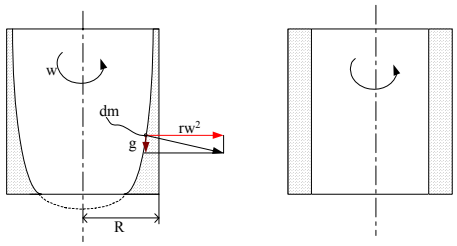
- A z_{max} magasságú paraboloid térfogata (V_p):

$$V_p = R^2\pi\frac{z_{max} - z_{min}}{2} \qquad (16.9)$$

azaz pont fele akkora mint az azonos átmérőjű és magasságú körhengeré, azaz:

$$z_0 = \frac{z_{max} + z_{min}}{2} \qquad (16.10)$$

- A nyugvó folyadék felszínéhez képest a középpont süllyedése és a kerületi pont felemelkedése egyenlő egymással.
- A gyakorlatban a függőleges elhelyezkedésű centrifugák fordulatszáma akkora, hogy a térerő vízszintes irányú összetevője sokszorosa a függőleges irányú összetevőnek. Ekkor a paraboloid alakú folyadékfelszín (az elhanyagolható nehézségi erő miatt) kis nyílásszögű kúp palástjával helyettesíthető. Még nagyobb fordulatszám esetén a szintfelület függőleges hengerpalástá alakul át:



A folyadékfelszín alakulása a fordulatszám növekedésével

16.2 ábra

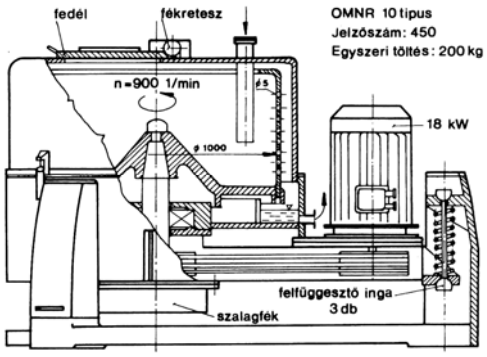
- A fentiekben említett súlyerő elhanyagolása 10-szeres térerő esetén ($r^2\omega^2$=10g, β=10, j=10) alig 0.5%-os hibát okoz, mivel:

$$\sin\beta = \frac{\mathrm{tg}\beta}{\sqrt{1+\mathrm{tg}^2\beta}} = \frac{10}{1+100} = 0.995 \qquad (16.11)$$

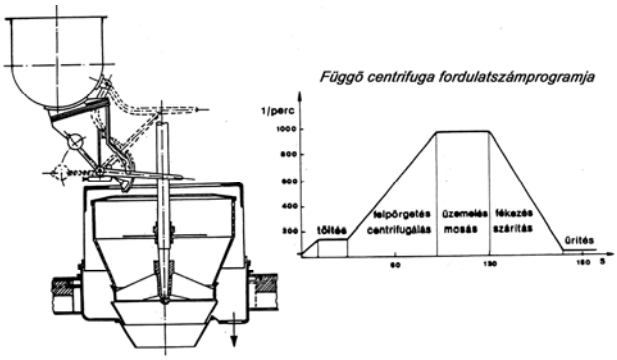
ezért a gyakorlatban a centrifugáknál a súlyerőt mindig figyelmen kívül hagyhatjuk.

- A centrifugák esetében érdekes még a nyomás értéke a forgó rendszerben. Az össznyomás a rendszer tetszőleges pontján a hidraulikus nyomásból és a forgás okozta többletnyomásból tevődik össze.

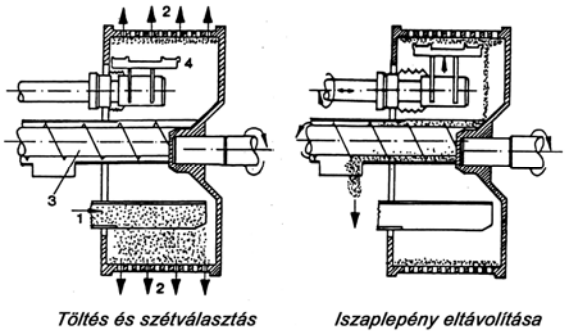
- A leggyakoribb centrifugák *[Forrás: Fonyó – Fábry: Vegyipari Művelettani Aapismeretk]*



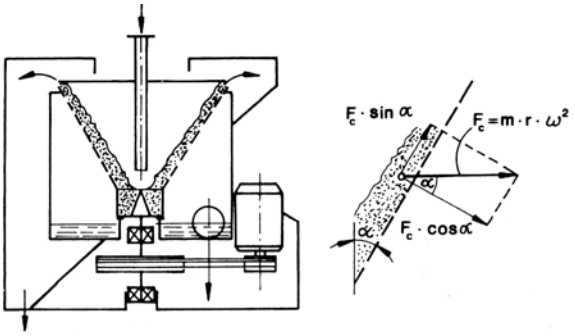
Ingacentrifuga
16.3 ábra



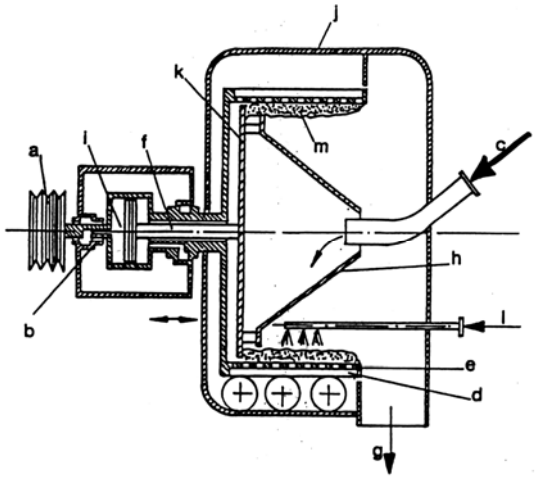
WESTON – féle függőcentrifuga
16.4 ábra



1 – cső, 2 – szűrlet, 3 – kihordó csiga, 4 – kés
16.5 ábra



16.6 ábra Kúpos és csigás szűrőcentrifuga



Pulzáló (toló) centrifuga

a – meghajtás, b – csapágy, c – szuszpenzióbevezető cső, d – perforált dob, e – szitabetét, f – tengely, g – a szilárd anyag (iszap) elvezetése, h – elosztókúp (tölcsér), i – hidraulikus henger, j – ház, k – tolólap, l – mosócső, m – iszaplepény

16.6 ábra

17 POR ÉS CSEPPLEVÁLASZTÁS

17.1 Gáztisztítás

- Ezen műveletek során a gázban lévő szilárd, vagy folyadék szennyeződések eltávolítása a cél. Erre a célra alkalmas készülékeket gáztisztítóknak, vagy porleválasztóknak nevezzük.
- Gáztisztítót alkalmaznak azokban a gyártási folyamatokban is, amikor értékes anyagokat tudnak visszanyerni gázból.
- A gázban található por mennyiségét porterhelésnek nevezzük. Megadása [mg/m^3] egységben szokásos.
- Határszemcsének nevezzük azt a legkisebb méretű szemcsét, amelynél nagyobbat a porleválasztó készülék elméletileg 100%-ban (gyakorlatilag 99.5%-ban) leválaszt.
- A porleválasztók fontos üzemi jellemzője az ellenállás, amely alatt a belépés és a kilépés közötti összes nyomáskülönbséget értjük.

17.2 Portalanítási fok

A gáztisztítás hatásfokát a portalanítási fokkal jellemezük, melyből két típust különböztetünk meg:

- Abszolút portalanítási fok (η_g): a leválasztott por és a belépő gáz portartalmának aránya, %-ban kifejezve.

$$\eta_g = \frac{G}{G_m + G} 100 \quad (\%) \tag{17.1}$$

ahol: G-leválasztott por mennyisége, G_m-gázban maradt por mennyisége.

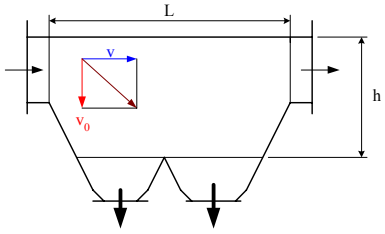
- Relatív portalanítási fok(η_f): azt mutatja meg, hogy a berendezés valamely szemcsefrakcióból hány százalékot választ le (ha pl.: egy gáztisztító berendezés adott nagyságú szemcsehalmazra nézve 80%-os portalanítási fokkal rendelkezik, akkor ez azt jelenti, hogy a belépő pormennyiség 20%-át engedi tovább a berendezés, 80%-leválik).

17.3 Porleválasztó készülékek

A gáztisztító berendezéseket több nagy csoportba sorolhatjuk, melyek közül a fontosabbak:

- Gravitációs elven működő porleválasztók:

  A levegő, vagy egyéb gáz portartalmának egy részétől megtisztítható ún. P*orkamrák*nak a légvezetékbe történő beiktatásával. A porkamrába a keresztmetszet-növekedés eredményeképpen bekövetkező áramlási sebesség csökkentéssel, érjük el bizonyos szemcsefrakciók leválasztást a gázból:



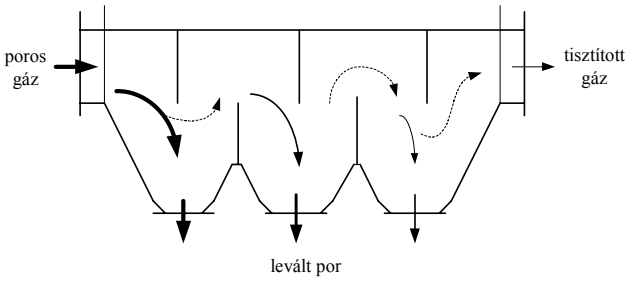
17.1 ábra

A porkamra hosszát az alábbi egyszerű kifejezés adja:

$$L = h \frac{v}{v_0} \tag{17.2}$$

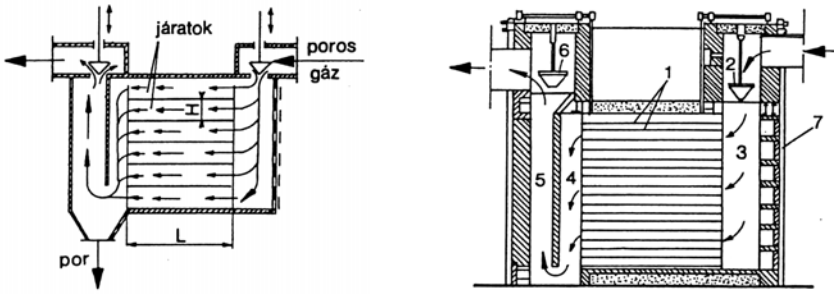
Amíg a részecske 'v' sebességgel befutja 'L' utat addig v_0 ülepedési sebességgel meg kell tennie 'h' magasságot.

Egyes konstrukciókba válaszfalakat, ütköztető elemeket, terelőlapátokat építenek, ekkor a gáz útja meghosszabbodik, másrészt az irántyöréseket a szemcsék nehezen tudják követni, így a leválasztás hatékonysága növekszik:



17.2 ábra

Iparban gyakran használatos a HOWARD-féle porkamra: ***[Fonyó-Fábry: Vegyipari Művelettani Alapismeretek]***

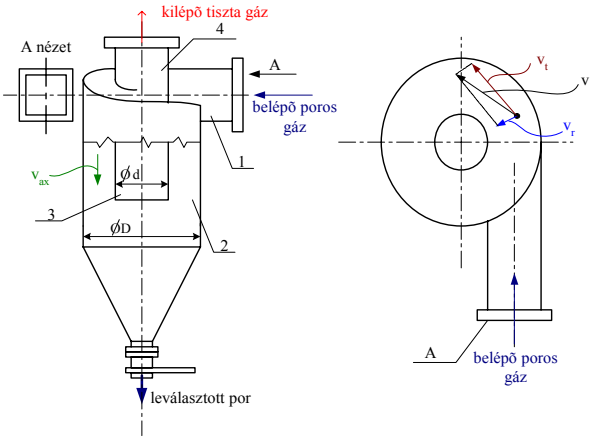


1-acéllemez tálcák, 2-szabályozótolattyúk a poros gáz bevezetésénél, 3-elosztócsatorna, 4-gyűjtőcsatorna, 5-kivezető csatorna, 6-szabályozótolattyú a tisztított gáz kivezetésénél, 7-tisztítónyílás

17.3 ábra

- Centrifugális elven működő porleválasztók (*Ciklonok*):

A poros levegőt megfelelő sebességgel érintő irányban egy hengeres tartályba vezetjük, amely alul kúpos kialakítású. A gáz a belépést követően perdületet kap, körpályára kényszerül. A szilárd szennyeződések a centrifugális erő hatására kirakódnak a berendezés palástjára, amelyen spirálisan lefelé áramlanak a gyűjtőedénybe. A tiszta gáz a szimmetrikusan elhelyezett bemerülő csövön keresztül távozik.



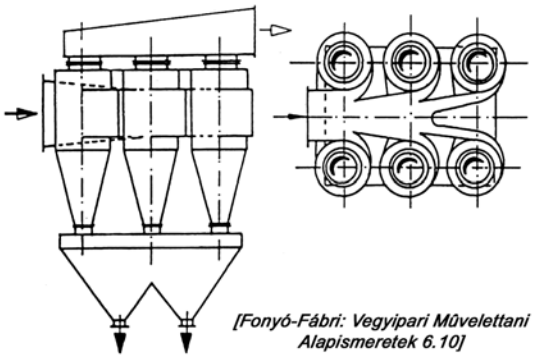
1-belépő csonk, 2-ciklontest, 3-merülő csonk, 4-kilépő nyílás

17.4 ábra

A ciklonban a gáz három irányba mozog:

- A belépő nyílás elhelyezkedése miatt a sebességnek van (v_t) tangenciális összetevője.
- A belülről történő elszívás miatt van (v_r) radiális összetevője.
- A merülőcső helyéhez viszonyított helyzete miatt van (v_{ax}) axiális összetevője.

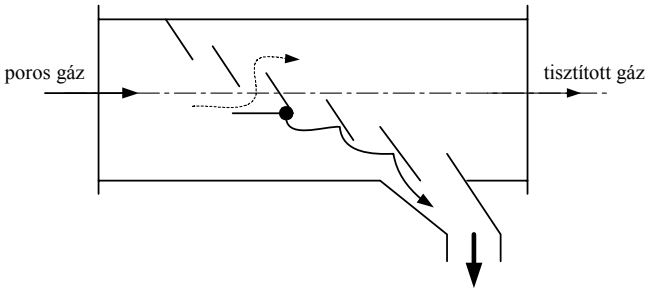
Több ciklon összekapcsolásával cikloncsoportot (*Multiciklont*) kapunk:



17.5 ábra

- *Ütközéses* porleválasztók:

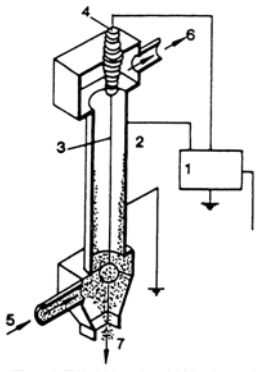
  Főként durvább szennyeződések leválasztására alkalmas pl.: a zsalus porleválasztó:



17.6 ábra

- *Elektrosztatikus* porleválasztók

  A berendezéshez egyenirányított majd transzformált hálózati áramot használnak. A nagyfeszültségű egyenáramú áramforrás (1) negatív púlusát (3) az ionizáló elektródra, a pozitív pólust a porgyűjtő elektródra (2) kapcsolják. Az elektródokra kapcsolt feszültség következtében villamos tér keletkezik, amely a gázban töltött részecskéket felgyorsítja. A részecskék ütközésének következtében újabb töltött elemek keletkeznek. A porszemcsék rendszerint negatív töltésűek lesznek, így a pozitív porgyűjtő elektród felé vándorolnak.
  A berendezés vázlatos rajza:

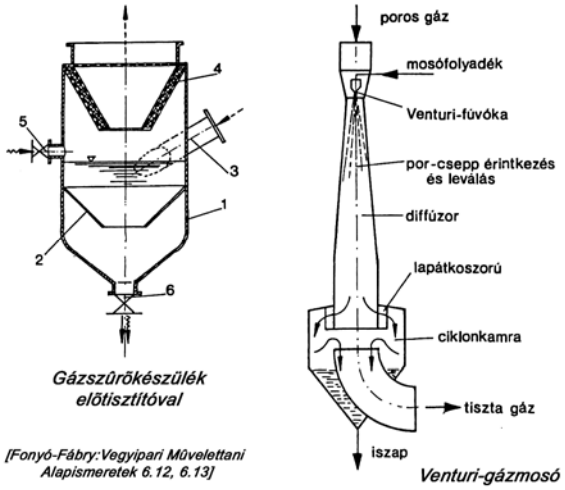


1-egyenirányító, 2-porgyűjtő,
3-ionizáló elektród, 4-szigetelés,
5-poros gáz bevezetése,
6-tisztított gáz kilépése, 7-poreltávolítás

17.7 ábra

- Nedves gáztisztítók és gázmosók

  Kisebb mennyiségű gáz feldolgozása során, a gázt oly módon derítik, hogy valamilyen nedves anyagon nyomják át. Ekkor a porszemek nagy része a folyadékfázisban marad.



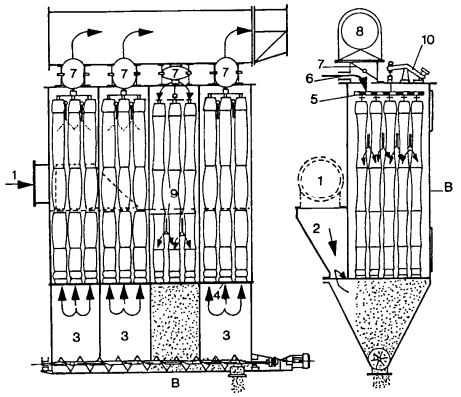
17.8 ábra

1-tartály, 2-ülepítőtölcsér, 3-cső a tisztítandó gáz bevezetésére, 4-gázszűrő, 5-töltőnyílás, 6-iszapeltávolító nyílás

- Porszűrők

  Megfelelő szövetanyagból készült tömlőkön átvezetve a gáz jól tisztítható. A porszűrők portalanítási foka igen jó (η=0,99) és a határszemcse átmérője is igen kicsi, d~0,5μm). Gyakorlati tapasztalat, hogy a porszűrőkön olyan kisméretű szemcsék is fennakadnak, amelyek a szövet pórusainál kisebbek. Elterjedt porszűrő berendezések:

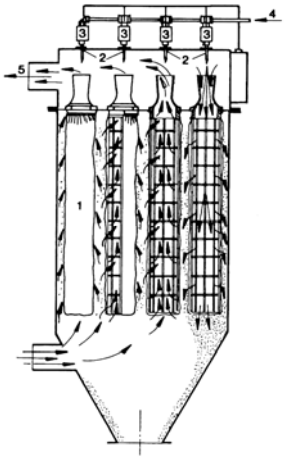
  Szívótömlős szűrő:



1-poros gáz belépése, 2,3-poros gáz bevezetése az alsó szekrénybe, 4-alsó tömlőtartó keret, 5-a tömlők felső tartószerkezete, 6-tisztítólevegő bevezetése (szeleppel), 7-pillangószelep, 8-a tisztított levegő gyűjtőcsatornája, 9-szövettömlő, 10-rázószerkezet

17.9 ábra

  Zsákos tömlős szűrő:



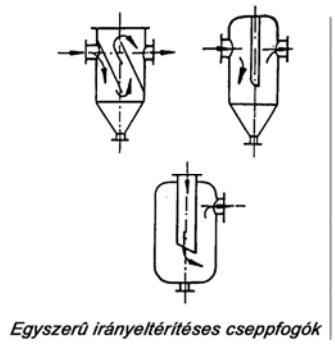
17.10 ábra

1-szövettömlő, 2-fúvókák, 3-mágnesvezérlésű szelepek, 4-tisztító préslevegő, 5-tisztító levegő elvezetése

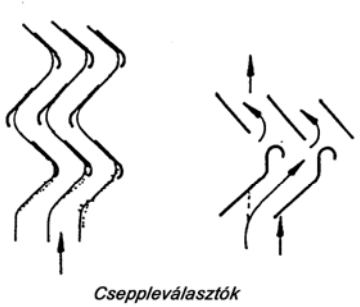
17.4 Cseppfogók és cseppleválasztók

- Gyakran építik be egyes készülékekbe a gázban lévő gőz, vagy pára által elragadott cseppek visszatartására.
- Működésük az áramlási sebesség csökkentésével, ütköztetésen és irányeltérítésen alapul.

- Példák:



17. 11 ábra



17.12 ábra

18 KOMBINÁLT MŰVELETEK

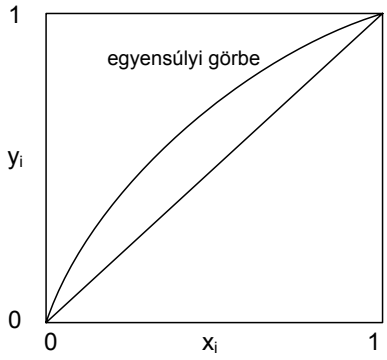
Ha az elválasztandó elegy komponenseinek forráspontkülönbsége nagyon kicsi, a desztillációs szétválasztás nem gazdaságos a szükséges nagy tányérszám és a nagy refluxarány miatt (ez $\alpha < 1.04$ értékénél következik be).
Ilyen esetekben és azeotróp elegyeknél általában ún. különleges desztillációs eljárást vagy más elválasztási műveletet célszerű választani a feladat megvalósítására.

18.1 Gőz-folyadék egyensúlyok és az azeotrópia jelensége

Az elválasztandó komponensek hatékony szeparációjához nélkülözhetetlenek a pontos fizikai-kémiai adatok a gőz-folyadék egyensúlyokra vonatkozóan. Ezen adatok hiányában a megfelelő szeparáció nem valósítható meg.

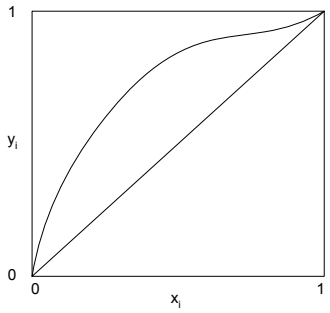
A vegyészmérnöki gyakorlatban a legtöbbször alkalmazott folyadékelegy modellek:

1. *Ideális gőz – ideális folyadék elegy* (’*A*’ illékonyabb komponens esetén):

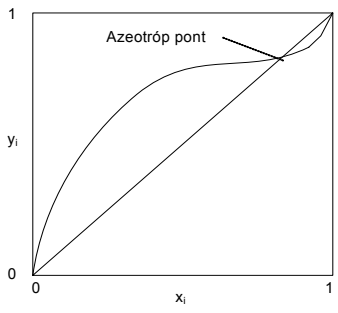


Ideális elegy egyensúlyi diagramja
18.1 ábra

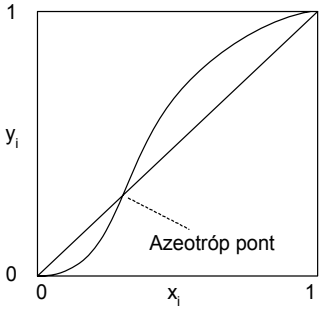
2. *Ideális gőz – nem ideális folyadék*



Nem ideális elegy egyensúlyi diagramja, nincs azeotrópia
18.2 ábra



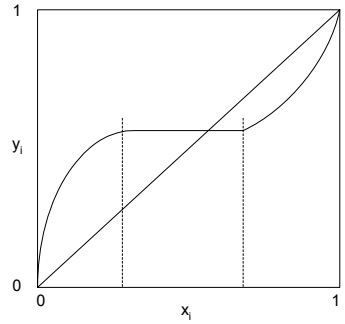
Homogén minimális forráspontú azeotróp elegy
18.3 ábra



Homogén maximális forráspontú azeotróp elegy
18.4 ábra

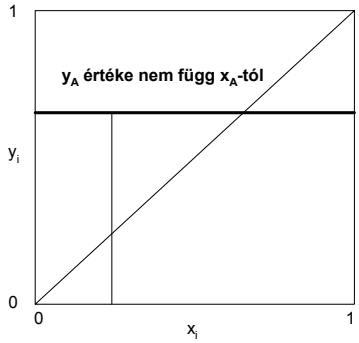
3. Ideális gőz – korlátozottan elegyedő folyadék

Ahol az egyensúlyi görbe párhuzamos az x-tengellyel (foly. oldali móltört) ott két fázis lesz jelen a rendszerben, melyek szintén azeotrópok.



Heterogén azeotróp pl.: Etil-acetát – víz elegye
18.5 ábra

4. Ideális gőz – nem elegyedő folyadék

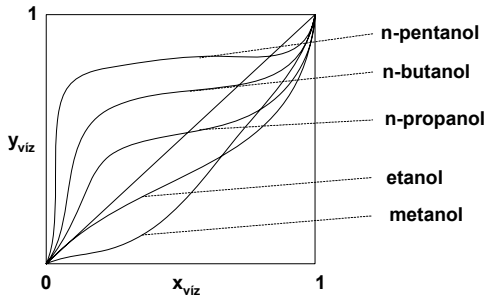


18.6 ábra

3. Az azeotrópiát befolyásoló tényezők

Az ideális és a nem ideális elegy két szélsősége között különböző átmeneti elegyek léteznek. Az azeotrópia létrejöttét és a befolyásoló tényezőket szemléltetjük a következő példákon:

- A következő a C_1-C_5 normál alkoholok egyensúlyi diagramjával azt mutatjuk be, hogy az apoláros rész növekedése hogyan hat az azeotrópiára.



18.7 ábra

- A folyadékelegyek szeparációjánál kulcsfontosságú paraméter a nyomás, amely szintén jelentős azeotrópiát befolyásoló tényező.

18.2 Azeotróp vagy kis illékonyságú elegyek szétválasztása

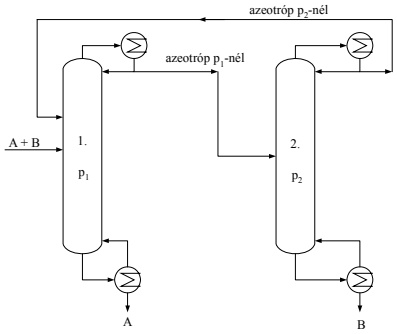
Az azeotróp elegyek szétválasztásánál az azeotrópot meg kell bontani, az elegy tulajdonságait meg kell változtatni. Ennek megoldása lehet:

1) Kétnyomásos rektifikálás
2) Extraktív desztilláció: magas forrpontú harmadik komponens (hordozó vagy oldószer) hozzáadása
3) Azeotróp desztilláció: magas forrpontú harmadik komponens hozzáadása, ami az egyik komponenssel minimális forrpontú azeotróp elegyet képez
4) Önhordozós heterogén azeotróp desztilláció: az eredeti két komponens minimális forrpontú heterogén azeotrópot képez
5) Reaktív desztilláció
6) Membrán pervaporáció

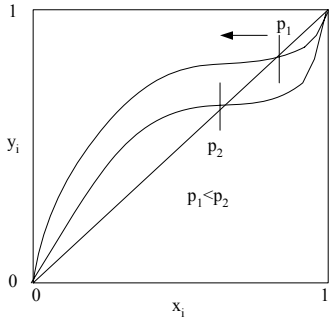
Léteznek további szeparációs eljárások is pl.: membrán felhasználása extraktív desztillációnál ill. kisózáson alapuló extraktív desztilláció.

18.2.1 Kétnyomásos rektifikálás

- Azeotróp elegyet egy kolonnában nem lehet komponenseire szétválasztani: egyik termék lehet az egyik komponens, a másik termék az azeotróp.
- Két különböző nyomású oszloppal homogén azeotróp elegyek szétválasztása lehetséges adalékanyag nélkül.
- Az eljárás alapja: a nyomás változtatásával eltolódik az azeotróp pont:



18.8a ábra

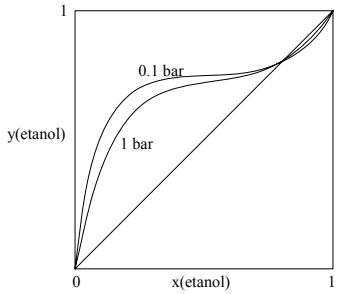


18.8b ábra

Első oszlop: fejtermék: x_1 összetételű azeotróp elegy
fenéktermék: *A komponens*

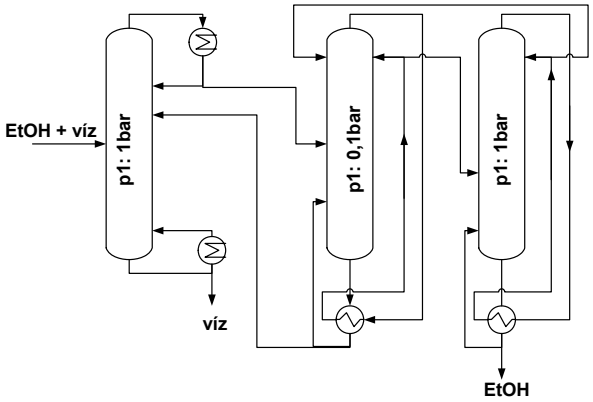
Második oszlop: fejtermék: x_2 összetételű azeotróp elegy ezt recirkuláltatjuk
fenéktermék: *B komponens*

- Példa: Etanol-víz elegy szétválasztása:
  - Az egyensúlyi diagram:



18.9 ábra

- A folyamatábra:

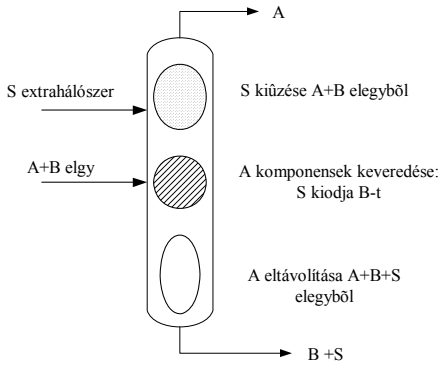


18.10 ábra

Érdekessége a folyamatnak, hogy a költségek csökkentése érdekében gőzrekompressziót alkalmaznak, azaz nincs a rendszerben kondenzátor.

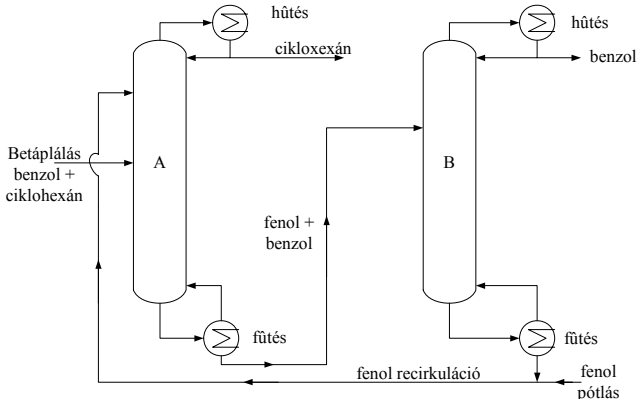
18.2.2 Extraktív desztilláció

- Extraktív desztilláció: magas forrpontú harmadik komponens (hordozó vagy oldószer) hozzáadása
- Az oldószert az oszlop felső részébe vezetjük, melyet rendszerint nagy mennyiségben kell alkalmazni



18.11 ábra

- Kivitelezés elve a benzol-ciklohexán-elegy fenolos extraktív desztillációs elválasztásán bemutatva:

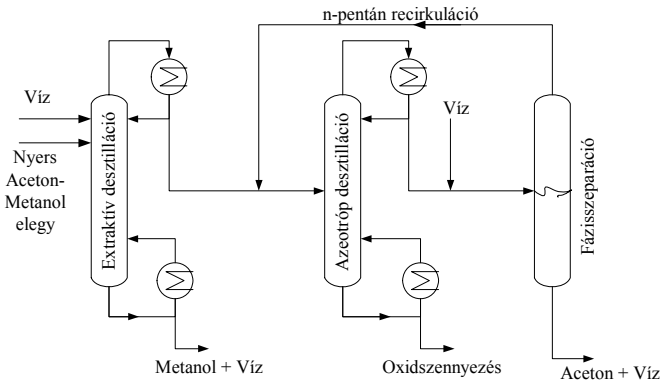


18.12 ábra

A kolonna: fejtermék: A illékonyabb komponens
fenéktermék: B komponens + oldószer

B kolonna : fejtermék: tiszta B komponens
fenéktermék – oldószer – folyamatos recirkulálás

- Másik ipari eljárás az Aceton – metanol elegy extraktív desztillációval történő szétválasztása: $CaCl_2$ oldat hozzáadásával kötik meg a metanolt



18.13 ábra

Ezt a fajta eljárást gyakran alkalmazzák aromások-alifások szeparációjára is.

18.2.3 Azeotróp desztilláció

Azeotróp desztilláció: magas forrpontú harmadik komponens hozzáadása, ami az egyik komponenssel azeotróp elegyet képez

Minimális forrpontú azeotróp képzése esetén: a kiindulásinál illékonyabb azeotróp elegyet fejtermékként veszik el, a maradék a másik tiszta komponens

Maximális forrpontú azeotróp képzése esetén: a tiszta komponens fejtermékként vehető el, a másik komponenssel képződött azeotróp lesz a maradékban.

Terner azeotróp esetén: a szétválasztó közeg mindkét komponenssel azeotrópot képez. Ebben az esetben az A és B komponensek aránya a hármas azeotróp elegyben más, mint a kiindulási anyagban. Az oszlopból elvezetett desztillátum (minimális forrpontú azeotróp elegynél) a terner azeotróp, míg a maradék a kiindulási elegy valamelyik komponensét tartalmazza tiszta formában.

Heteroazeotróp elegyek

- Önhordozós heterogén azeotróp desztilláció

Önhordozós heterogén azeotróp desztilláció, az eredeti két komponens minimális forrpontú heterogén azeotrópot képez

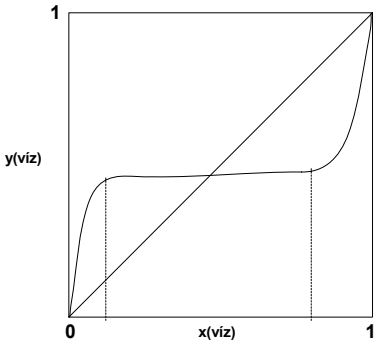
Ezt a módszert 1927-ben alkalmazták először butanol-víz elegy szeparációjára. Ez volt az első azeotróp desztilláció a technológia történetében.

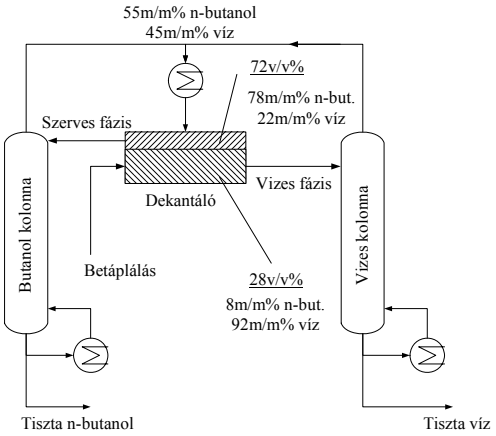
Az I. világháború alatt acetont használtak a nitrocellulóz oldására. A butanolt és az acetont szénhidrátok fermentációjával állították elő. A pamut nitrálása és a nitrocellulóz savmentesre mosása után butanolt használtak a maradék mosóvíz eltávolítására. A vizes réteget dekantálták, és a vízzel telített butanolt külön kezelték. A butanolos réteget évekig egy egyszerű edényben, rektifikálás nélkül desztillálták a víz eltávolítása céljából.

A betáplálás a korlátozott elegyedési tartományba esik.

Az n-butanol-víz szeparációjának példáján keresztül:

- Az egyensúlyi diagram és a folyamatábra:

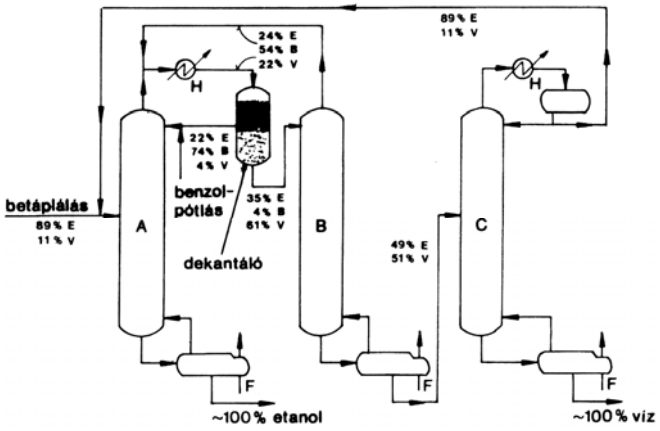




18.14a ábra 18.14b ábra

Fejtermékek: azeotrópok
Fenéktermékek: tiszta komponensek

Heteroeazeotróp elegy pl.: etanol abszolutizálása benzollal *[Fonyó-Fábry: Vegyipari Művelettani Alapismeretek]*

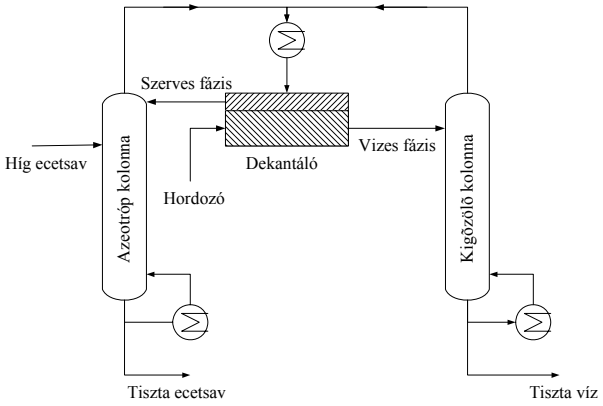


F – fűtés, E – etanol, V – víz, B – benzol, H - hűtés
18.15 ábra

A oszlop – azeotrop desztilláció
B oszlop – benzol visszanyerés (rendszerben folyamatosan körforgásban tartjuk)
C oszlop - vízelválasztás

Sajnos elég kevés iparilag fontos rendszer képez heterogén azeotrópot ill. érzékeny a nyomásváltoztatásra. Ha ezeket nem alkalmazhatjuk, azeotróp vagy extraktív desztillációhoz kell folyamodni.

- Ecetsav vízmentesítése heterogén azeotróp desztillációval
  A folyamatos azeotróp desztillációt erre a szétválasztásra fejlesztették ki. A vizes ecetsavat az azeotróp oszlop közepén vezetik be, gyakran gőzállapotban. A hordozót a dekantáló körül viszik a rendszerbe.



18.16 ábra

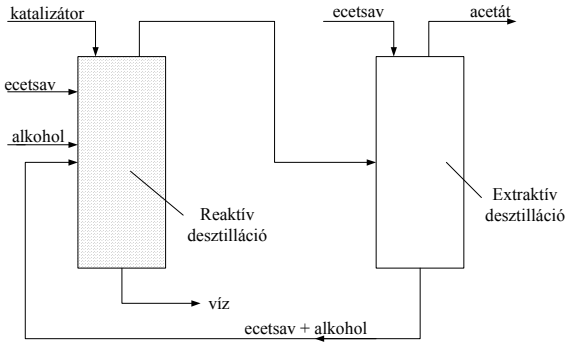
A kondenzátum kétfázisú, a szerves fázis a nehezebb, ezt vezetik vissza az azeotróp kolonnába, a vizes fázist a vizes oszlopban direkt gőz bevezetéssel sztrippelik.

8. Reaktív desztilláció

- Reaktív desztillációnak nevezzük azt az eljárást, amelynél a lepárlás során kémiai folyamatok is lejátszódnak. Leggyakrabban észterezési technológiákhoz alkalmazzuk úgy, hogy desztillálóüstbe vezetjük be a reakcióelegyet, és a reakció során keletkezett vizet rektifikálással eltávolítjuk.

- A megfelelő módszer kiválasztására nincs meghatározott séma, mindig a kiindulási anyag tulajdonságai döntik el, hogy melyik elválasztási mód a legalkalmasabb a feladat elvégzésére.

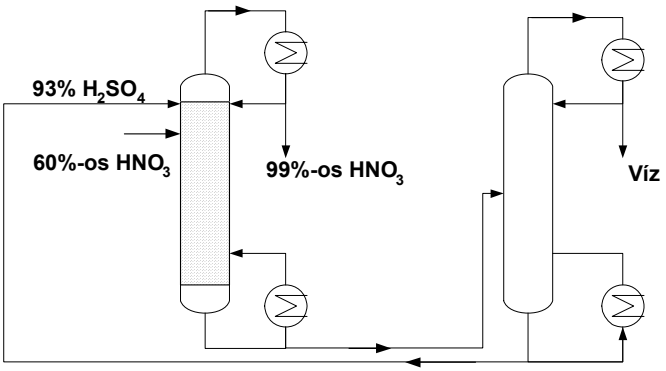
- Ipai eljárás Metil-acetát előállítása:



18.17 ábra

18.3 Egyéb Ipari Példaeljárások

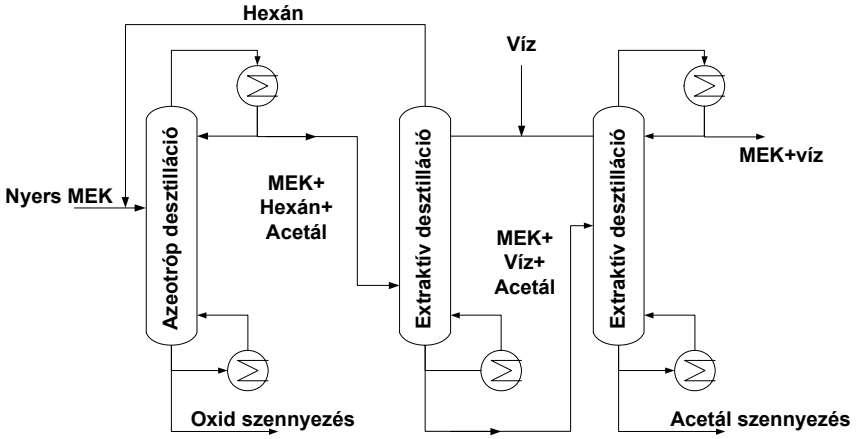
- Salétromsav vízmentesítése:



18.18 ábra

A salétromsav és a víz egy maximális forráspontú azeotrópot képez, melynek forráspontja 120,3C°, és 68,8m/m% HNO_3-at tartalmaz. Ezt extraktív desztillációval vízmentesítik. Az oldószer 93m/m%-os H_2SO_4. Problémát okoz, ha szulfát szennyezés marad a HNO_3-ban. Megoldás: az oldószer 72%-os $Mg(NO_3)_2$ oldat, mely 68 %-osan lép ki, és vákuumdobban szárítják.

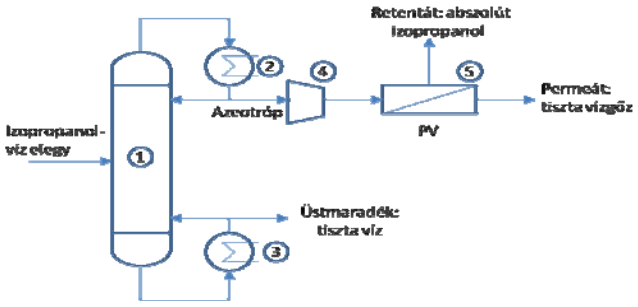
- Tiszta Metil-Etil-Keton (MEK) előállítása



18.19 ábra

- Hibrid művelet izopropanol abszolutizálására

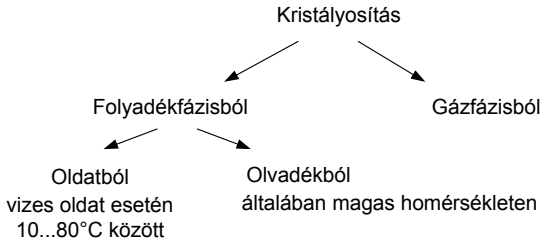
Adott összetételű, vizet tartalmazó izopropanolt desztillással azeotróp összetételig dúsítanak. Az azeotróp elegy megbontására membrán pervaporációt alkalmaznak. Membrán pervaporáció lényege, hogy a parciális nyomáskülönbség és a hőmérsékletkülönbség hatására az elegy egyik komponense (jelen esetben a víz, mivel hidrofil a membrán) permeáció útján átjut a membránon, míg a másik komponens a membrán betáplálási oldalán feldúsul. A parciális nyomás különbség növelésére a membrán betáplálási oldalán túlnyomást, míg a permeát oldalán vákuumot alkalmaznak. Ha nem elegendő 1 membránmodul alkalmazása, akkor célszerű az első membránmodulon keletkező retentátot egy következő membránmodulra rátáplálni. Ilyen hibrid eljárással abszolutizálják az izopropanol a Nitrokémiában.



18.20 ábra: (1) desztilláló oszlop; (2) kondenzátor; (3) kiforraló; (4) nyomásfokozó; (5) pervaporációs membrán modul

19 KRISTÁYLOSÍTÁS

- *Kristály*. Olyan szilárd test, amelynek elemei (ionjai, atomjai, molekulái) bizonyos rendezettséget, ún. térrácsalakzatot mutatnak.
- Az amorf anyagok kristályokkal ellentétben teljesen rendezetlen és rendszertelen felépítésű szilárd anyagok.
- *Kristályosítás:* az a folyamat, melynek során folyadék halmazállapotú komponenselegyből szilárd halmazállapotú anyagot választunk el. A szilárd elegy összetétele eltér a folyadékelegy összetételétől.



- Kristályosítás hőeffektusai:

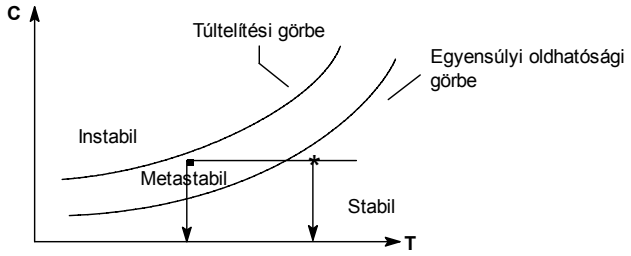
  Olvadékból: exoterm
  Oldatból: általában exoterm, de lehet endoterm is, melynek oka: a kristályosodás során módosulatváltozások történhetnek, ennek hőeffektusai eltérőek

- A kristályosítás célja:
  - segédanyagból történő kinyerés
  - elválasztás más anyagoktól
  - tisztítás
  - formaadás

19.1 Oldatból történő kristályosítás

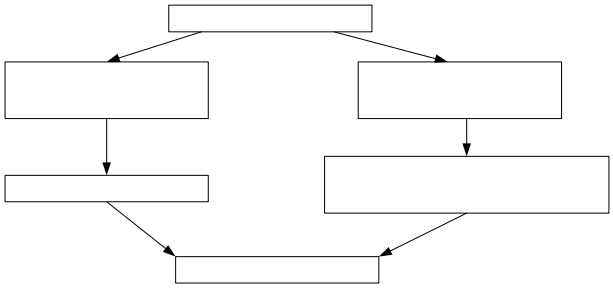
- A kristályosítási folyamat az oldat túltelítésének hatására megy végbe.

- Ez fizikai vagy kémiai módszerekkel egyaránt elérhető (melegítés, hűtés, bepárlás, kicsapatás).
- A megfelelő módszer kiválasztásához → oldhatósági görbe ismerete szükséges (c koncentráció, T hőmérséklet)



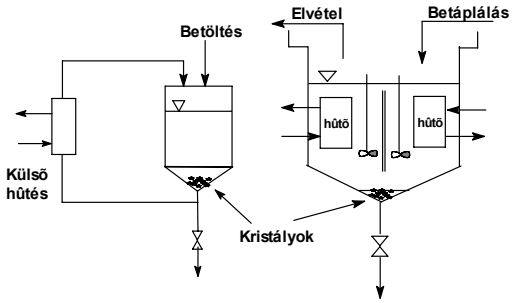
19.1 ábra

- Kristályosítani lehet
  Ha az oldahatósági görbe nem egyenes: hűtéssel
  Ha az oldhatósági görbe vízszintes → bepárlással
- Kristályképződés



19.1.1 Készülékek

- Elpárologtató kristályosítók:
  - Oldószer eltávolítás:
    Forralás nélküli elpárologtatással → a kristályok növekedése lassú
    Forralással (bepárlással) atmoszférikusan, vákuumban → gyors lefolyású, apró szemcsés kristálykását eredményez



Kristályképző

Gócképződés
általában nem elsőrendű reakció bonyolult folyamat

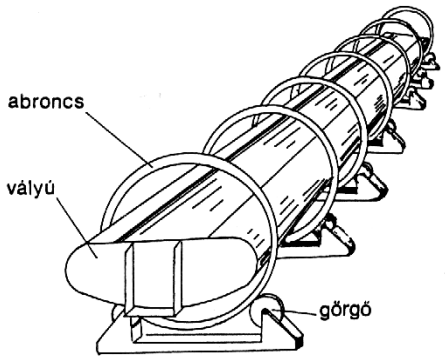
  - Hűtőkristályosítók:

Szakaszos technika Folyamatos technika

19.2 ábra

Új vegyületek keletkeznek

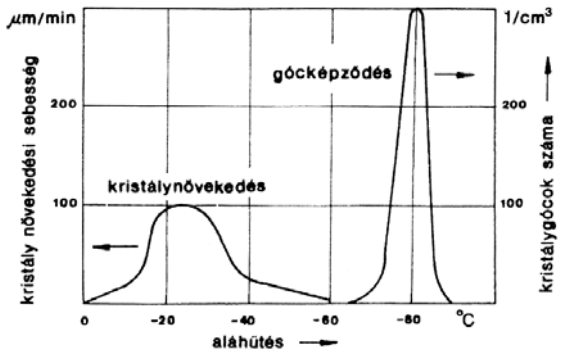
- Lengő kristályosító:
  Folytonos üzemű, nyitott készülék, amely váltakozó irányú lengő mozgást végez. Felül melegen betöltik az oldatot amely végigcsurog a berendezésen majd lehűl ennek eredményeképp a kristályok kiválnak
  Himbálózás keveri az oldatot, elősegíti a kristálynövekedést.



19.3 ábra

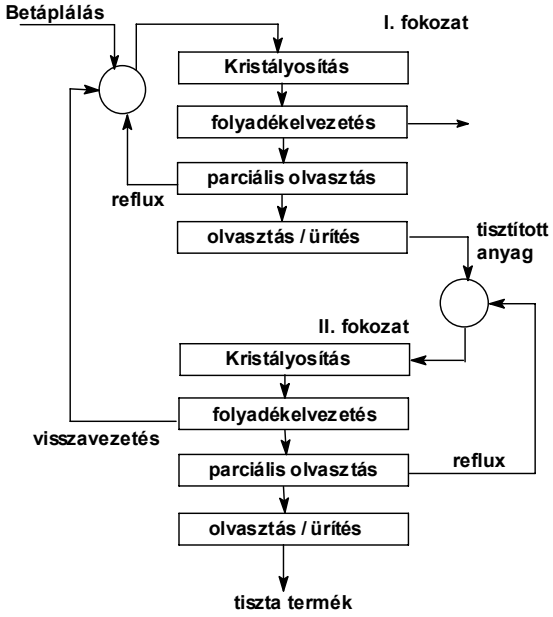
19.2 Olvadékból történő kristályosítás

- Jelentősége: szerves vegyiparban nagy
- Termikus művelet (rektifikáláshoz, extrakcióhoz, oldatkristályosításhoz hasonlóan)
- Oldószer hozzáadása nélkül lehet kristályosítani
- Előnyös: kis forráspont különbségű, hőérzékeny anyagok, azeotróp elegyek szétválasztására
- Energiaszükséglete csekély
- Környezetvédelmi szempontból kedvező → nincs külön oldószer, kevesebb szennyvíz
- A kristálygóc képződés az olvadék hőmérsékletének megfelelő mértékű csökkenése esetén indul meg, az átalakuláshoz szükséges rejtett hő leadása következtében
- A gócképződés annál nehézkesebb, minél nagyobb és bonyolultabb molekulák épülnek be a kristályba.
- A gócképződés sebessége maximális, ha $t_{olvadék} = t_{dermedéspont}$ /3
- A kristályképződés különböző hőmérséklettartományban megy végbe:



19.4 ábra

- ***A keletkező kristályok elválasztása:***
  - *Dinamikus eljárás*: Hűtött felületen, az összefüggő rétegben kiváló kristályok mellől a maradék folyadék elvezethető
  - *Statikus kristályosítás*: Az egész olvadéktömeg lehűtésével keletkező kristályos szuszpenzióból mechanikai módszerrel a szilárd anyag elkülöníthető



19.5 ábra

Lépései:

1. Olvadék betöltése a kristályosítóba
2. A hűtött felületen folyadék fázisban megindul a gócképződés
3. Kontrollált, lassú hűtés → egyenletes kristálynövekedés
4. Maradék folyadék elvezetése – koncentráltan tartalmazza a szennyezést
5. Kristályok felületén vékony rétegben rátapadt folyadékfilm eltávolítása
6. Parciális olvasztás: a kristálytömeg egy részének felolvasztása
7. Ha a kivált kristályok nem elég tiszták, egy következő fokozatban újra elvégzik a műveletet

20 SZÁRÍTÁS

Szárításon olyan műveletet értünk, amelynek során adott nedves szilárd anyag nedvességtartalmát elpárologtatjuk.

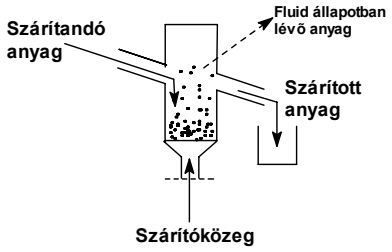
- Tágabb értelemben vett szárításhoz tartozik:
  - Folyadékok szárítása →oldószerek vízmentesítése
  - Gázok nedvességtartalmának eltávolítása
- A szárításhoz külső hőbevitel szükséges, amelyet rendszerint kívülről vezetnek be a nedves anyagba.

- A szárítás hőközléssel egybekötött anyagátadási művelet, ahol a nedvességvándorlás a nedves szárítandó anyagon belül, annak felületén és a környező közegben is lejátszódik.
- A szárítás a vegyipar, gyógyszeripar, élelmiszeripar, kerámia- és bőripar, faipar, mezőgazdaság, stb. egyik legfontosabb művelete.

20.1 A szárítóberendezések csoportosítása

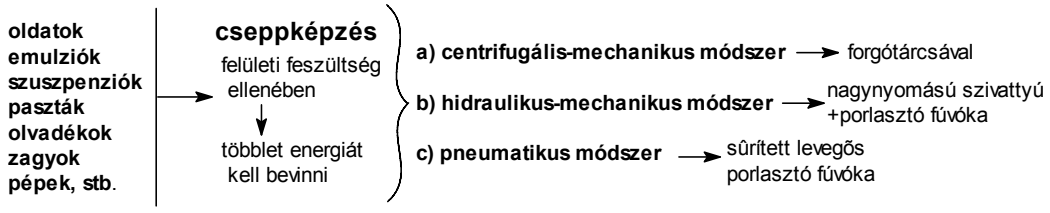
Üzemmód Szerint	Szárítóban lévő nyomás szerint	Hőközlés módja szerint	Szárítóközeg és anyag mozgása szerint
Szakaszos Folyamatos	Atmoszférikus Vákuumszárítók	Konvekciós Hősugárzós Hővezetéses Dielektromos	Egyenáramú Ellenáramú keresztáramú

- Atmoszférikus konvekciós szárító:
  A szakaszos üzemű konvekciós szárító berendezések egymástól csak méretben különböznek
- Fluidizációs szárító:
  - A művelet lényege: a szárítandó anyag fluid állapotban van.
  - A szárítóközeg 3 funkciót lát el:
    - Leadja a hőjét
    - Mozgásban tartja a szemcsehalmazt
    - Magával viszi a nedvességet
  - Klasszikus fluidizációs berendezés:



20.1 ábra

- Porlasztva szárító:
  - **Nagyobb kamrák, melybe a szárítandó anyagot befúvatják, miközben finom szemcsékké aprózódik, s a szárítóközeg hatására a folyadékszemcsék elvesztik nedvességüket**



- Alkalmazási terület:
  - Tej, paradicsom, tojás
  - Zsíralkohol-szulfonátok és egyéb mosószerek szárításánál
  - Finomkémiai iparban

- Előnyei:
  - Gyors szárítás → az anyag nem károsodik a magas hőmérsékletű levegővel érintkezve
  - Előkezelést nem igényel
  - A termék por alakú → nincs szükség további aprításra
  - Nagy teljesítményű
  - Könnyű módósítani, szabályozni a műveletet
  - Nagy hőmérséklettartományban alkalmazható

Porlasztó és fluidizációs összetett szárító:

- Két típusa ismeretes:

1.) Inert töltetes fluidizációs szárító: olyan pasztaszerű anyagok szárításánál, amelyek nem hozhatók fluid állapotba
- A készülékbe inert töltetet helyeznek el, erre porlasztják a szárítandó anyagot, s a szárítóközeg ezt hozza fluid állapotba.
- A szárítandó anyag rátapad az inertre → megszáradva arról leválik
- A száraz anyag ciklonba összegyűjthető

2.) MSD (Multi-Stage Dryer) szárító → összekapcsolja a két műveletet

- Vákuumszárítók
  - Alkalmazásuk akkor indokolt, ha:
    - Nagy értékű terméket kis hőmérsékleten kell kíméletesen szárítani
    - Az anyag formájánál és állagánál fogva nem tűri a mozgatást
    - Könnyen gyulladó anyagot biztonságosan kell szárítani
    - Higroszkópos anyagot kell vízteleníteni
  - Vákuumban a szárítás hőmérséklete < a párologtatás sebessége > mint atmoszférikus szárításnál.
  - Vákuumszárításnál fontos a páraeltávolítás → vákuumszivattyú végzi
  - Vákuum-szárítószekrény
- Szublimációs szárítók
  Egyes anyagoknál (élelmiszer- és gyógyszeripar anyagai) a tartósítás, vagyis a romlás megakadályozása elengedhetetlen.
  Ez megvalósítható szárítással, de ugyanilyen tartósítási mód lehet a fagyasztás is.

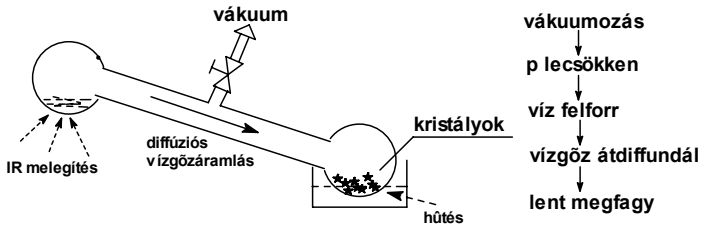
- Fagyasztva szárítás – Liofilizálás

A művelet lényege: a termék nedvességtartalmának kombinált eltávolítása.

- először fagyasztani kell a kiindulási anyagot,
- majd a fagyasztott áruból a jég állapotban lévő nedvességet szublimálni.
- A nedvesség úgy szublimál, hogy a szilárd vázszerkezet nem deformálódik → nedvességgel találkozva szinte erdeti formáját adja.
- A műveletet [-10…-30°C]
  [0.3….2Hgmm] tartományban hajtják végbe

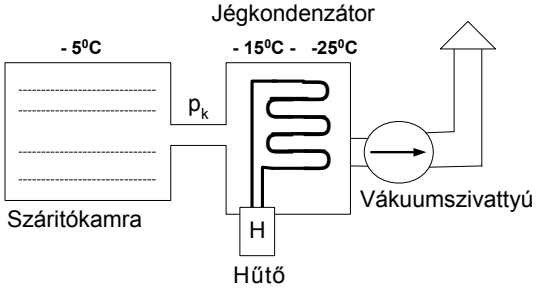
Alkalmazás: kávék, gyümölcsök, színezékek, húskészítmények, gyógyszerextraktumok, stb. gyártásánál.

Alapkísérlet



20.2 ábra

Ipari kivitelezés elvi vázlata:



20.3 ábra

Fagyasztótálca	Jégkondenzátor	Vákuumszivattyú
- Tartja az anyagot - Fagyaszt	- Védi a folyamatosan működő vákuumszivattyút azáltal, hogy kifagyasztja a vízgőzt → zúzmara - Δp hajtóerőt biztosít → komponensátadás - Ez idézi elő a torkolatnál lévő p_k nyomást (-15…-25°C-hoz tartozó egyensúlyi gőznyomás), a szárítókamrában –5°C-hoz tartozó nyomás van.	- Eltávolítja a tömítetlenségből adódó beszivárgásokat, - Eltávolítja a keletkező vízgőzt.

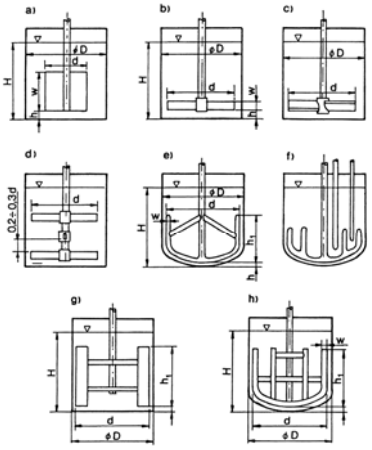
21 KEVERÉS

- Keverés során két vagy több, egymástól eltérő tulajdonságú anyagot kényszerített áramlással egyesítünk, addig amíg a meghatározott komponensek adott térfogatelemben a kívánt keverési aránynak meg nem felelnek.
- Elsődleges cél egy finomdiszperz rendszer létrehozása, az alkotórészek minél egyenletesebb eloszlatása.
- Másodlagos cél lehet pl.: hőátvitel elősegítése, anyagátvitel meggyorsítása, kémiai reakció elősegítése stb.
- Különböző keverési feladatok, célok:
    - Egyfázisú folyadék esetén a keverés lényege a koncentrációkiegyenlítés. A különböző koncentrációjú helyek keveréssel létrehozott áramlással helycserére kényszerülnek, ezáltal a koncentráció is kiegyenlítődik.
    - Kétfázisú folyadék esetében (folyadék-folyadék extrakció) a keveréssel a két fázist emulgeáltatjuk, ezáltal az extrahálandó komponens folyadék-folyadék fázisegyensúlyának kialakulását gyorsítjuk meg.
    - Folyadék és mikro-szilárd rendszerek esetében keveréssel szuszpenzió állítható elő.
    - Oldatok készítésekor a kristályok felületén kialakult telített határréteg keveréssel történő eltávolítása növeli az oldódás sebességét.
- Homogén anyagok estén vertikális áramlást nem szükséges létrehozni, azonban erősen viszkózus anyagok esetén horizontális kényszerített áramlásra is szükség van. Ezt kavarásnak nevezzük.

21.1 Keverőtípusok

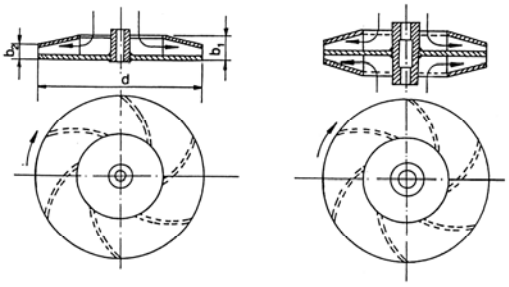
- Főbb keverőtípusok
    - Statikus: áramlásba helyezett merev terelőlemez
    - Dinamikus
        - Lapkeverő (karos-, horgony-, vagy ujjkeverő)
        - Propellerkeverő (3-, vagy 6-lapátos)
        - Csigakeverő
        - Szalagkeverő

A keverőtípusok kialakításánál döntő jelentőségű, hogy a keverendő anyagok közül a legnagyobb tömegű (térfogatú) legtöbbször folyadékállapotú, melynek viszkozitásától függően különböző keverőkonstrukciók alkalmazása ajánlatos.
A legtöbb keverős készülék függőleges tengelyre szerelt, forgó mozgású keverőelemes szerkezet:



[Fonyó-Fábry: Vegyipari Művelettani Alapismeretek 8.4]

21.1 ábra

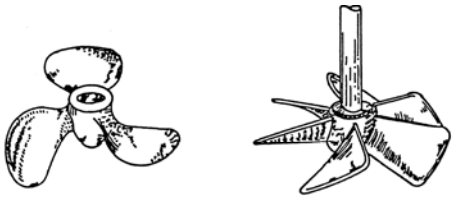


Egyszeres beömlésű zárt turbókeverő

Kettős beömlésű zárt turbókeverő

[Fonyó-Fábry: Vegyipari Művelettani Alapismeretek 8.7]

21.2 ábra



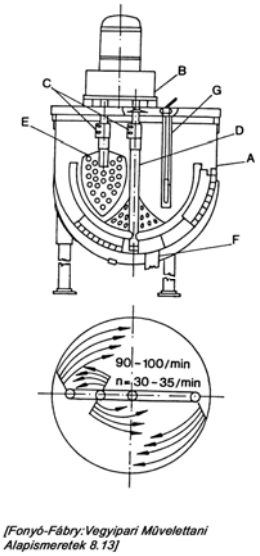
Három és hatszárnyú propellerkeverő

[Fonyó-Fábry:Vegyipari Művelettani alapismeretek 8.6]

21.3 ábra

A propellerkeverő erős axiális áramlást okoz. Ott célszerű alkalmazni, ahol nagy folyadéktömeget kell megmozgatni. Kisebb edényekben felülről benyúló egyetlen propeller is jó keverést biztosít. Nagyobb edényekben, tartályokban több propellerkeverő jól alkalmazható.

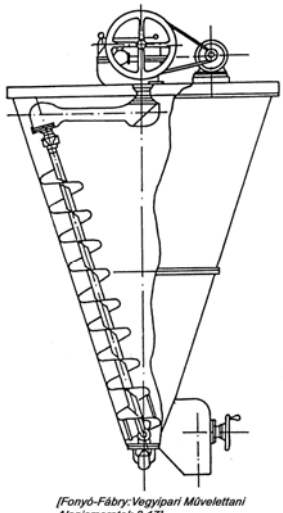
Nagy viszkozitású anyagok keverésére alkalmazható a kétkeverős főzőüst:



[Fonyó-Fábry:Vegyipari Művelettani Alapismeretek 8.13]

21.4 ábra

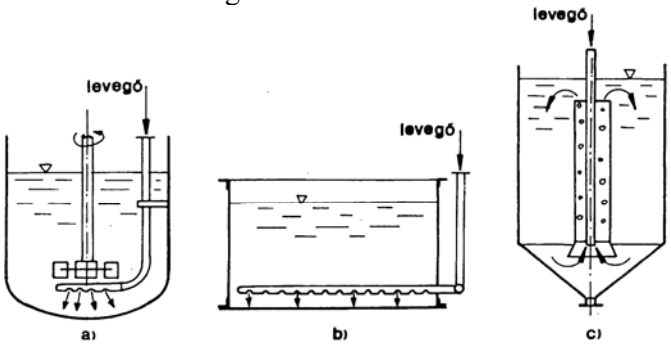
Porok , szilárd szemcsés anyagok keverésére szolgál az ún. Nauta-keverő (többmozgású ferde csigás keverő):



[Fonyó-Fábry:Vegyipari Művelettani Alapismeretek 8.17]

21.5 ábra

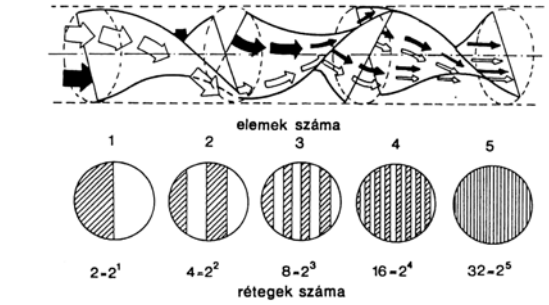
- A keverőkben általában a komponenseket tartalmazó edény áll, de pl.: porok keverésénél az edény mozog (keverődob).
- Pneumatikus keverőknél befúvatott gázáram idézi elő a keverőhatást:



[Fonyó-Fábry:Vegyipari Művelettani Alapismeretek 8.21]

21.6 ábra

- Statikus (vagy álló) keverők, melyek kialakítása során egy csőben egymás után elhelyezett álló elosztóelemeket találunk. Legismertebbek a KENICS- és SULZER-féle sztatikus keverők:



[Fonyó-Fábry:Vegyipari Művelettani Alapismeretek 8.19]

21.7 ábra