

Απορρόφηση Αερίων

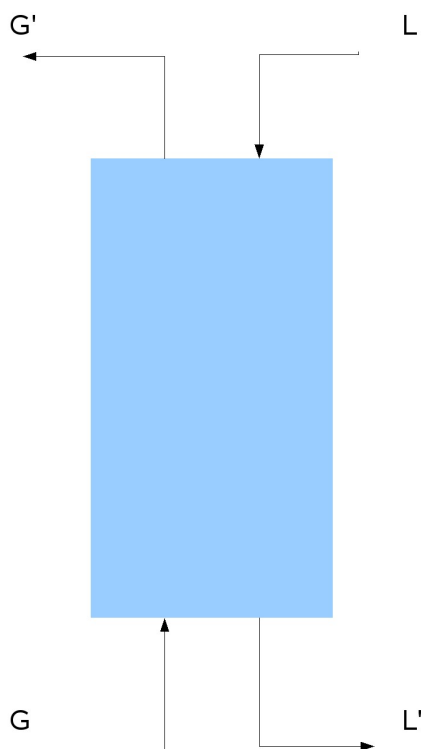
1. Εισαγωγή

Πρόκειται για διαχωρισμό συστατικών από μείγμα αερίου με τη βοήθεια υγρού διαλύτη. Κινητήρια δύναμη είναι η **διαφορά διαλυτότητας** στο διαλύτη.

Στη συνέχεια θα ασχοληθούμε με μείγματα δύο συστατικών Α και Β από τα οποία το ένα, έστω το Α, διαλύεται περισσότερο σε κάποιον υγρό διαλύτη Δ και έτσι μπορεί να αφαιρεθεί από το μείγμα. Το άλλο συστατικό, έστω το Β, μπορεί να είναι και αυτό το ίδιο μείγμα (π.χ. ατμοσφαιρικός αέρας: μείγμα αζώτου, οξυγόνου κλπ) αλλά δε διαλύεται παρά ελάχιστα στο Δ, οπότε μπορούμε να το μεταχειριστούμε σαν ένα «αδρανές» συστατικό ή «φέρων» αέριο, που μεταφέρει δηλαδή το αφαιρούμενο συστατικό Α και δεν παίζει άλλο ρόλο στη διεργασία.

Ο διαχωρισμός με τη μέθοδο της απορρόφησης συνήθως γίνεται σε πύργους ή στήλες απορρόφησης που μπορεί να έχουν πραγματικούς δίσκους όπως οι στήλες κλασματικής απόσταξης όπου ο κατερχόμενος υγρός διαλύτης έρχεται σε επαφή με το ανερχόμενο αέριο μείγμα ή να είναι απλώς γεμάτοι με τεμαχίδια αδρανούς πληρωτικού υλικού που διαβρέχεται από το υγρό αυξάνοντας την ειδική επιφάνειά του (επιφάνεια ανά μονάδα όγκου) ώστε να έρχεται σε καλύτερη επαφή με το ανερχόμενο αέριο.

Σε κάθε περίπτωση, μπορούμε να φανταστούμε τη διεργασία ως μια κατακόρυφη στήλη με ένα ανερχόμενο ρεύμα αερίου και ένα κατερχόμενο ρεύμα υγρού όπως συμβολικά δείχνουμε στο επόμενο Σχήμα.



Τα ρεύματα του υγρού παριστάνονται με το γράμμα L ενώ αυτά του αερίου με το γράμμα G. Τα ρεύματα εξόδου παριστάνονται με τονούμενα γράμματα ενώ τα αντίστοιχα εισερχόμενα χωρίς τόνο.

Εστω ότι από το αέριο μείγμα Α/Β (ρεύμα GG') απορροφάται το συστατικό Α και μεταφέρεται στο διαλύτη (ρεύμα LL'). Τότε γενικά, το ρεύμα εξόδου G' έχει μικρότερη παροχή από αυτό της εισόδου: $G' < G$ αφού ένα μέρος του απορροφήθηκε από το διαλύτη στην πορεία του από τη βάση μέχρι την κορυφή του πύργου. Αντίστοιχα, ο διαλύτης απορροφά όλο και περισσότερο Β καθώς κατέρχεται διαμέσου του πύργου απορρόφησης με αποτέλεσμα $L' > L$. Όταν όμως τα διαλύματα είναι πολύ αραιά, μπορούμε να πούμε κατά προσέγγιση ότι $L' \approx L$ και $G' \approx G$.

Προφανώς ισχύει το ολικό ισοζύγιο:

$$L + G = L' + G'$$

Αν η περιεκτικότητα σε απορροφώμενο συστατικό του μεν υγρού ρευμάτος είναι x του δε αερίου είναι y, μπορούμε να γράψουμε το ακόλουθο μερικό ισοζύγιο:

$$Lx + Gy = L'x' + G'y'$$

Σχ. 1 Ρεύματα εισόδου (L, G) και εξόδου (L', G') σε πύργο απορρόφησης

2. Βασικές αρχές

Γνωρίζουμε από τη Φυσικοχημεία ότι η συμπεριφορά των αερίων μειγμάτων και των αντίστοιχων υγρών φάσεων σε ισορροπία, μπορεί να περιγραφεί αρκετά ικανοποιητικά από τους νόμους Henry και Raoult, ανάλογα με κάποιες συνθήκες και προϋποθέσεις που θα εξηγήσουμε στη συνέχεια.

Νόμος Henry

Έστω αέριο μείγμα που περιέχει συστατικό A, σε ισορροπία με υγρή φάση. Αν αυτή η φάση αρχικά είναι κάποιος καθαρός διαλύτης και διοχετεύσουμε αραιό αέριο μείγμα διαλυτού συστατικού A τότε ανάλογα με την πίεση του μείγματος αυξάνεται και η ποσότητα που διαλύεται στο υγρό. Αυτό το καταλαβαίνουμε εύκολα γιατί πίεση σημαίνει περισσότερες κρούσεις μορίων στην επιφάνεια του υγρού και μεγαλύτερη πιθανότητα απορρόφησής τους από αυτό.

Όταν διαλύεται μικρή ποσότητα συστατικού A στο υγρό βρίσκεται ότι το αντίστοιχο μοριακό κλάσμα είναι ανάλογο με τη μερική πίεση του συστατικού στην αέρια φάση:

$P_A = H_A x_A$ ή $x_A = (1 / H_A) P_A$ όταν $x_A \rightarrow 0$, όπου H_A μία σταθερά αναλογίας, η σταθερά του Henry.

Με τη βοήθεια του νόμου του Dalton, $P_A = y_A P$ όπου y_A το μοριακό κλάσμα του A στην αέρια φάση, μπορούμε να εισάγουμε την ολική αέρια πίεση στην προηγούμενη έκφραση:

$$y_A P = H_A x_A \text{ ή } y_A = (H_A / P) x_A = m x_A$$

Γενικά, η σταθερά του Henry, H_A ή η αντίστοιχη σταθερά m στη δεύτερη έκφραση, εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, το είδος του διαλύτη και το είδος του αερίου και βέβαια την πίεση. Το είδος των μορίων του διαλύτη και του αερίου παίζουν ρόλο από την άποψη ότι οι διαμοριακές δυνάμεις μπορεί να είναι ισχυρά ελκτικές και να ευνοούν τη διάλυση του αερίου περισσότερο ή αντίθετα, να είναι ασθενείς και αν τα ομοειδή έλκονται περισσότερο από τα ανόμοια μόρια, η διάλυση δεν ευνοείται. Έτσι, γενικά, ο νόμος του Henry παίρνει μη γραμμική μορφή:

$$y = m(x) x$$

αλλά για αρκετά αραιά μείγματα, μπορούμε να θεωρήσουμε τη συνολική αέρια πίεση και τη σταθερά H , άρα και το συντελεστή m ως περίπου σταθερές ποσότητες και να γράψουμε με ικανοποιητική προσέγγιση το νόμο του Henry σε να ήταν γραμμικής μορφής:

$$y = m x$$

Πάντως, η σταθερά H_A (και συνακόλουθα ο συντελεστής m) διαφέρει από σύστημα σε σύστημα λόγω της εξάρτησης από τις διαμοριακές δυνάμεις και πρέπει να προσδιοριστεί πειραματικά.

Νόμος του Raoult

Αν έχω ένα καθαρό συστατικό A σε υγρή μορφή, προφανώς το μοριακό κλάσμα αυτού είναι $x_A = 1$. Η πίεση της αέριας φάσης που είναι σε ισορροπία με του υγρό (ατμοί του A) είναι ίση με την τάση ατμών του A: $P = P_A^0$. Αν προσθέσω και μικρή ποσότητα μη πτητικού διαλύτη, το μοριακό κλάσμα του A θα μειωθεί ελαφρά: $x_A \approx 1$

Τότε, τα μόρια του A στη διεπιφάνεια θα ελαττωθούν ανάλογα και αυτό θα έχει την αντίστοιχη επίπτωση στην πίεση της αέριας φάσης. Αν θεωρήσουμε ότι τα μόρια του μη πτητικού συστατικού δεν εξατμίζονται καθόλου, τότε μόνο αυτά του A θα δώσουν ποσότητα ατμού που τελικά θα έρθει σε ισορροπία, δηλαδή θα έχουμε λιγότερο ατμό ανάλογο με το μειωμένο μοριακό κλάσμα του A και ανάλογα μικρότερη πίεση, ίση με το αντίστοιχο κλάσμα της τάσης ατμών του καθαρού A:

$$P = P_A^0 x_A$$

Αυτή είναι η έκφραση του νόμου του Raoult. Προφανώς αποτελεί προσέγγιση αφού και τα μόρια της ουσίας που προσθέσαμε έχουν κάποια, έστω και με μικρή συνεισφορά στη συνολική πίεση της αέριας φάσης, γι αυτό η παραπάνω έκφραση ισχύει με περισσότερη ακρίβεια για μικρές ποσότητες προστιθέμενης ουσίας (μοριακό κλάσμα x_A κοντά στη μονάδα).

Αντίθετα από το νόμο του Henry, ο συντελεστής αναλογίας εδώ είναι η τάση ατμών του καθαρού συστατικού A που δεν εξαρτάται από την προστιθέμενη ουσία, άρα παραμένει ίδια για κάθε είδος μείγματος εφόσον το συστατικό A παραμένει το ίδιο.

Αν ο νόμος του Henry ισχύει για μικρά κλάσματα x (κοντά στο μηδέν) και ο νόμος του Raoult για μεγάλα κλάσματα x (κοντά στη μονάδα), τι γίνεται στις ενδιάμεσες συστάσεις; Γενικά, δεν υπάρχει κάποια απλή σχέση και η εξάρτηση της τάσης ατμών από τη σύσταση πρέπει να προσδιοριστεί πειραματικά. Τότε, οι νόμοι Henry και Raoult προκύπτουν ως ειδικές περιπτώσεις-προσεγγίσεις της πραγματικής συμπεριφοράς του μείγματος για χαμηλά και υψηλά μοριακά κλάσματα, αντίστοιχα, όπως φαίνεται και στο ακόλουθο Σχήμα.

Ειδικότερα, βρισκόμαστε στην περιοχή ισχύος του νόμου του Raoult όταν

- το ένα συστατικό υπερτερεί ποσοτικά κατά πολύ έναντι του άλλου,
- οι μοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ συστατικών A-A, A-B και B-B είναι περίπου ίδιες,

ενώ βρισκόμαστε στην περιοχή ισχύος του νόμου του Henry όταν

- έχουμε μικρή ποσότητα πτητικής ουσίας,
- μη ιδανικά διαλύματα, ανόμοια μόρια και ανόμοιες διαμοριακές αλληλεπιδράσεις ($AA \neq AB \neq BB$)

Στην περιοχή ισχύος του νόμου του Henry, μπορούμε να πούμε ότι όσο πιο μεγάλη η σταθερά Henry, τόσο μεγαλύτερη πίεση πρέπει να ασκήσουμε για να διαλυθεί η ουσία A μέχρι να φτάσει σε μοριακό κλάσμα x στην υγρή φάση. Τότε, η διαλυτότητα του συστατικού A είναι ουσιαστικά ανάλογη με το αντίστροφο της σταθεράς Henry ($\sim 1/H_A$).

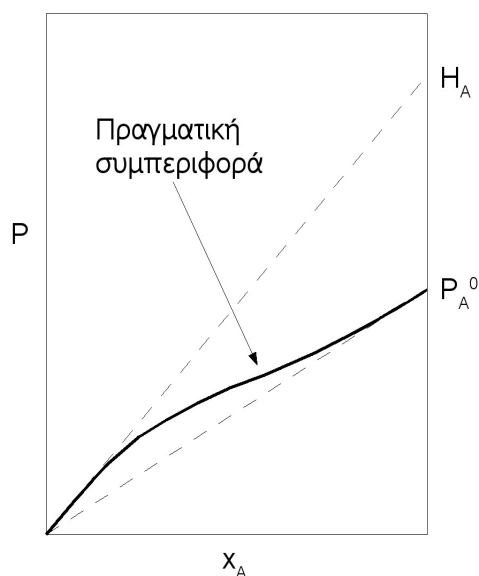
Σε κάθε άλλη περίπτωση (κυρίως, ενδιάμεσες συστάσεις) βασιζόμαστε μάλλον σε πειραματικά δεδομένα, παρά σε κάποιον από τους παραπάνω νόμους.

Στις διεργασίες απορρόφησης που θα εξετάσουμε στη συνέχεια, αναφερόμαστε σε αραιά μείγματα όπου κάποιο συστατικό υπάρχει σε μικρές ποσότητες αλλά πρέπει να απομακρυνθεί γιατί π.χ. είναι τοξικό ή για άλλους λόγους και αυτό το επιτυγχάνουμε φέρνοντας το αέριο σε επαφή με καθαρό ή σχεδόν καθαρό διαλύτη. Λόγω των χαμηλών συστάσεων, βρισκόμαστε στην περιοχή ισχύος του νόμου του Henry και αυτόν θα χρησιμοποιήσουμε κυρίως.

3. Υλοποίηση διεργασιών απορρόφησης

Όταν μια αέρια φάση είναι σε ισορροπία με μια υγρή φάση έχουμε απορρόφηση μορίων από την αέρια στην υγρή φάση αλλά και εκρόφηση κάποιων μορίων που έχουν αρκετά μεγάλη ταχύτητα διαφυγής ώστε να υπερβούν την επιφανειακή τάση και να μεταβούν στην αέρια κατάσταση. Άρα, έχουμε δύο φαινόμενα που συμβαίνουν ταυτόχρονα και είναι σε δυναμική ισορροπία: απορρόφηση και εκρόφηση.

Όπως σε κάθε ανάλογη διεργασία διαχωρισμού, για να διαχωρίσουμε το συστατικό που μας ενδιαφέρει από το μείγμα, φέρνουμε σε επαφή την αέρια φάση με το υγρό που είναι σε σύσταση μικρότερη από αυτή που αντιστοιχεί στην ισορροπία (π.χ. καθαρός διαλύτης) άρα, η απορρόφηση

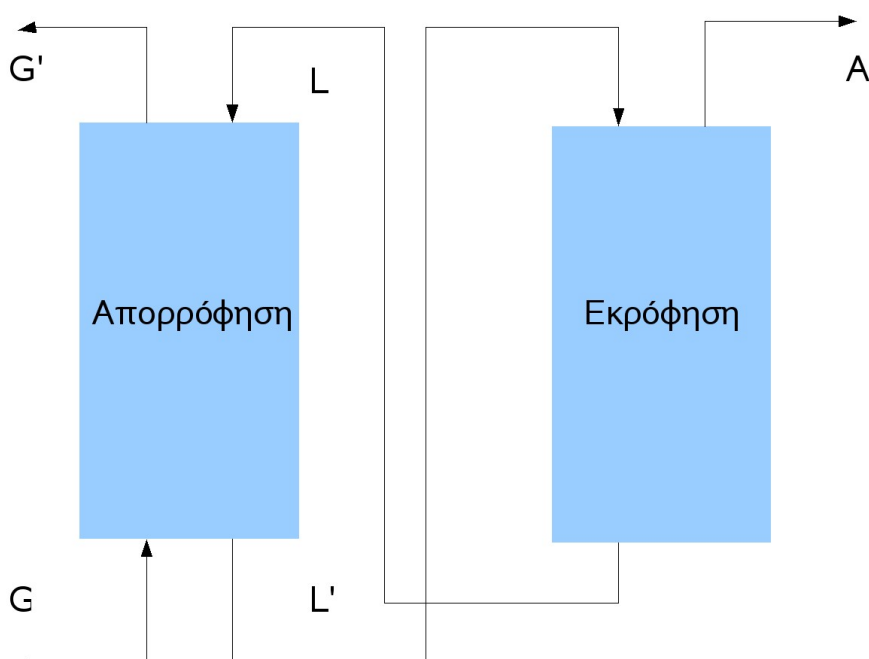


Σχ. 3 Νόμοι Henry και Raoult ως ειδικές περιπτώσεις πραγματικής συμπεριφοράς

υπερτερεί της εκρόφησης και έτσι έχουμε μεταφορά μάζας στο υγρό και διαχωρισμό/καθαρισμό του μείγματος.

Η εκρόφηση που είναι η αντίστροφη διαδικασία μπορεί να μας ενδιαφέρει εξίσου. Ένας λόγος είναι απλούστατα ότι πρέπει να ανακτήσουμε το διαλύτη για να τον ξαναχρησιμοποιήσουμε στις διεργασίες απορρόφησης. Την εκρόφηση μπορούμε να πετύχουμε όχι μόνο φέρνοντας την υγρή φάση σε επαφή με αέριο με σύσταση χαμηλότερη από αυτή της ισορροπίας (π.χ. «ξηρό» αέρα) ή σε χαμηλότερη πίεση αλλά και αν θερμάνουμε την υγρή φάση. Έτσι αυξάνουμε την ταχύτητα των μορίων που υπερβαίνουν την ελάχιστη ταχύτητα διαφυγής και υπερνικούν την επιφανειακή τάση.

Για το λόγο ότι πρέπει να ανακυκλώσουμε το διαλύτη, η απορρόφηση ουσιαστικά συνυπάρχει με την εκρόφηση, σε μια διάταξη της παρακάτω μορφής:



Σχ. 3 Συνδυασμός διεργασίας απορρόφησης με εκρόφηση για ανάκτηση-ανακύκλωση του διαλύτη και ανάκτηση του διαχωριζόμενου συστατικού Α.

Επειδή όμως δεν υπάρχουν τέλει διαχωρισμοί, ο διαλύτης που ανακυκλώνεται θα έχει από τη στιγμή της εισόδου του στο στάδιο της απορρόφησης κάποια μικρή ποσότητα της απομακρυνόμενης ουσίας Α. Εφόσον το αέριο μείγμα είναι και αυτό αραιό, η ποσότητα αυτή που περιέχεται αρχικά στο διαλύτη είναι και η ίδια αρκετά μικρή ώστε μπορούμε να την αγνοήσουμε χωρίς να βλάψουμε σημαντικά την ακρίβεια των υπολογισμών.

Ένας άλλος λόγος για τον οποίο ο διαλύτης μπορεί να περιέχει ήδη ένα ποσό της απορροφώμενης ουσίας είναι ότι μπορεί να προέρχεται από ένα προηγούμενο στάδιο απορρόφησης. Πράγματι, πολλές φορές έχουμε στη διάθεσή μας εξοπλισμό δυναμικότητας και απόδοσης τέτοιας ώστε μία συσκευή να μην αρκεί για τον απαιτούμενο διαχωρισμό. Τότε θα συνδυάσουμε δύο ή περισσότερες συσκευές όπου το εξερχόμενο προϊόν της μίας αποτελεί τροφοδοσία της άλλης, μέχρι να πετύχουμε το ζητούμενο βαθμό καθαρότητας του τελικού προϊόντος. Σε μια τέτοια περίπτωση, συνήθως δε μπορούμε να αγνοήσουμε την ποσότητα απορροφώμενης ουσίας Α που υπάρχει στο διαλύτη κατά την είσοδό του σε κάθε διαδοχική βαθμίδα.

Στη συνέχεια θα ασχοληθούμε με την ανάλυση μίας συσκευής απορρόφησης, αφού οι πολυβάθμιοι διαχωρισμοί ανάγονται σε επαναληπτική εφαρμογή των ίδιων υπολογισμών για κάθε διαδοχικό

στάδιο. Κάθε τέτοιο στάδιο υλοποιείται με ένα πύργο ή στήλη απορρόφησης που μπορεί να έχει δίσκους ή πληρωτικό υλικό και το αέριο μείγμα έρχεται σε επαφή κατ' αντιστροφή με το διαλύτη, όπως στα προηγούμενα Σχήματα. Ο διαλύτης πρέπει να ικανοποιεί κάποιες απαιτήσεις και προϋποθέσεις για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε βιομηχανικές διεργασίες απορρόφησης. Αυτές μπορούν να συνοψιστούν στα ακόλουθα σημεία:

- Χαμηλό κόστος
- Μη αναφλέξιμος
- Μη τοξικός
- Χαμηλή πτητικότητα (τόσο για λόγους αποδοτικότητας της διεργασίας όσο και ασφάλειας καθώς και για να περιοριστούν τυχόν απώλειες)
- Να είναι χημικά όμοιος με την απορροφώμενη ουσία, ώστε να επιτυγχάνουμε καλύτερη ανάμειξη και μεγαλύτερη διάλυση
- Χαμηλό ιξώδες

Συνήθεις διαλύτες: νερό, αμίνες, διαλύματα αλκαλίων, ορυκτέλαια.

Υπάρχουν διάφορες διατάξεις για την επίτευξη διαχωρισμού με απορρόφηση:

- Πύργοι με δίσκους. Όπως αναφέραμε, η λογική είναι ίδια όπως στις αποστάξεις: το υγρό που βρίσκεται στο διάτρητο δίσκο και κατέρχεται με υπερχείλιση, έρχεται σε επαφή με το αέριο και στο χρονικό αυτό διάστημα επιτυγχάνεται κάποια μεταφορά μάζας.
- Στήλες με πληρωτικό υλικό. Τα τεμαχίδια του πληρωτικού υλικού διαβρέχονται από τον κατερχόμενο διαλύτη που έτσι έρχεται σε επαφή μέσω μεγαλύτερης επιφάνειας με το αέριο και αυξάνεται ο ρυθμός μεταφοράς μάζας. Άρα, έχουμε καλύτερο διαχωρισμό για δεδομένο ύψος στήλης.
Το πληρωτικό υλικό μπορεί να είναι από πλαστικό, κεραμικό και εν γένει αδρανές υλικό. Πρέπει να είναι ελαφρύ και ανθεκτικό ώστε να μην επέλθει θραύση των τεμαχιδίων και απώλεια αυτών μέσω των εξερχόμενων ρευμάτων.
- Άλλος τρόπος για την αύξηση της ειδικής επιφάνειας και άρα του ρυθμού μεταφοράς μάζας είναι ο ψεκασμός ή εκνέφωση (spray) του διαλύτη υπό μορφή πολύ μικρών σταγονιδίων.

4. Βασικές Σχέσεις

Δίνονται οι σχέσεις για απορρόφηση με αντιστροφή μέσω πληρωτικού υλικού. Αν χρησιμοποιήσουμε τους δείκτες 1 και 2 για τη διατομή της στήλης απορρόφησης στην κορυφή και τον πυθμένα αντίστοιχα, μπορούμε να γράψουμε τις εξής σχέσεις:

$$\text{Ολικό ισοζύγιο: } G_1 + L_2 = G_2 + L_1$$

$$\text{Μερικό ισοζύγιο: } G_1 y_1 + L_2 x_2 = G_2 y_2 + L_1 x_1$$

Αν θεωρήσουμε μια τυχαία διατομή κάπου μεταξύ της κορυφής και της βάσης της στήλης και έναν «όγκο ελέγχου» που περιλαμβάνει αυτή τη διατομή και την κορυφή της στήλης, μπορούμε να γράψουμε εντελώς ανάλογες σχέσεις (για τις αντίστοιχες ποσότητες δε βάζουμε δείκτες) κάνοντας ισοζύγια εισερχομένων-εξερχομένων για αυτό τον όγκο ελέγχου:

$$\text{Ολικό ισοζύγιο: } G_1 + L = G + L_1$$

$$\text{Μερικό ισοζύγιο: } G_1 y_1 + L x = G y + L_1 x_1$$

Από την τελευταία σχέση μπορούμε να βρούμε την εξίσωση της γραμμής λειτουργίας της στήλης:

$$y = (L/G) x + (G_1 y_1 - L_1 x_1) / G$$

Αυτή είναι χρήσιμη σε συνδυασμό και με την έκφραση για το νόμο του Henry για τον

προσδιορισμό, γραφικά ή αναλυτικά, του αριθμού βαθμίδων ή μονάδων μεταφοράς της στήλης – δηλ. ουσιαστικά, τη διαστασιολόγησή της, όπως θα εξηγήσουμε αναλυτικά στην επόμενη ενότητα.

Για αραιά μείγματα μπορούμε να γράψουμε: $G_1 \approx G_2 \approx G$ και $L_1 \approx L_2 \approx L$, οπότε η γραμμή λειτουργίας παίρνει την παρακάτω απλούστερη μορφή:

$$y = (L/G) x + y_2 - (L/G) x_2$$

Σε αυτή την περίπτωση, ο λόγος L/G είναι σταθερός για όλες τις διατομές κατά μήκος της στήλης και η γραμμή λειτουργίας είναι μια ευθεία στο διάγραμμα $y-x$ των συστάσεων αέριας και υγρής φάσης. Αυτό διευκολύνει το γραφικό υπολογισμό βαθμίδων (βλ. επόμενη ενότητα) όταν θεωρούμε και τη γραμμική μορφή του νόμου του Henry, ενώ επιτρέπει ακόμη και τον αναλυτικό υπολογισμό τους.

Στη γενική περίπτωση, η γραμμή λειτουργίας είναι καμπύλη γιατί με τη μεταφορά του διαλυόμενου συστατικού από την αέρια στην υγρή φάση μεταβάλλονται οι αντίστοιχες παροχές L και G . Αν όμως, το φέρον αέριο είναι πρακτικά αδιάλυτο, τότε η δική του παροχή παραμένει σταθερή κατά μήκος όλου του απορροφητήρα. Παρόμοια και η παροχή του ίδιου του διαλύτη είναι πρακτικά σταθερή αν αυτός δεν είναι πτητικός (βλ. και κριτήρια επιλογής, ανωτέρω). Αυτό μας επιτρέπει με μικρή τροποποίηση να φέρουμε τη γραμμή λειτουργίας σε γραμμική μορφή ακόμη και για πυκνά μείγματα.

Πράγματι, μπορούμε να ορίσουμε μοριακά κλάσματα επί της παροχής του φέροντος συστατικού ή του διαλύτη αντί επί των συνολικών παροχών αερίου ή υγρού αντίστοιχα. Π.χ. για το υγρό, αν S είναι η παροχή του διαλύτη και X το μοριακό κλάσμα επί της παροχής διαλύτη, θα ισχύουν τα εξής:

$$\text{mol διαλυμένου συστατικού} = x L = X S = X (1 - x) L \Rightarrow X = x/(1-x).$$

Παρόμοια, μπορούμε να ορίσουμε ένα κλάσμα Y επί της παροχής I του φέροντος ή αδρανούς αερίου, για το οποίο θα βρούμε ότι $Y = y/(1-y)$. Τότε, γράφουμε το μερικό ισοζύγιο και τη γραμμή λειτουργίας ως εξής:

$$I Y_1 + S X = I Y + S X_1 \Rightarrow Y = (S/I) X + Y_1 - (S/I) X_1$$

Οι παραπάνω σχέσεις είναι γραμμικές αφού οι παροχές S και I είναι εξ ορισμού σταθερές.

Τέλος, αναφέρουμε επιγραμματικά και την περίπτωση απορρόφησης με **ομορροή** όπου το ισοζύγιο γράφεται ως $G(y - y_1) = L(x_1 - x)$ (για αραιά μείγματα) οπότε η γραμμή λειτουργίας θα έχει **αρνητική κλίση**: $y = -(L/G) x + (L/G) x_1 - y_1$.