

TRANSFERUL DE MASĂ

INTRODUCERE

o În multe dintre industriile de proces (chimica, alimentara, etc.), în urma unor transformări fizice sau chimice rezultă **amestecuri** de substanțe:

- gazoase,
- lichide,
- solide;

- monofazice,
- polifazice.

INTRODUCERE

- o **Amestecuri eterogene** = separarea fazelor se poate realiza prin **procedee mecanice sau fizice**:
 - sedimentare,
 - filtrare,
 - centrifugare, etc.
- o **Amestecuri omogene** = necesită utilizarea unui fenomen fizic care stă la baza deplasării unui component prin interiorul unei faze și a trecerii sale dintr-o fază în alta. Acest fenomen fizic poartă denumirea de **difuziune**.

INTRODUCERE

- o **Transfer de masă** = deplasarea unui component al unui amestec dintr-o zonă în care concentrația sa este ridicată, într-o altă zonă în care concentrația sa este mai scăzută.
- o Fenomenul fizic care stă la baza transferului de masă = **difuziunea**.

INTRODUCERE

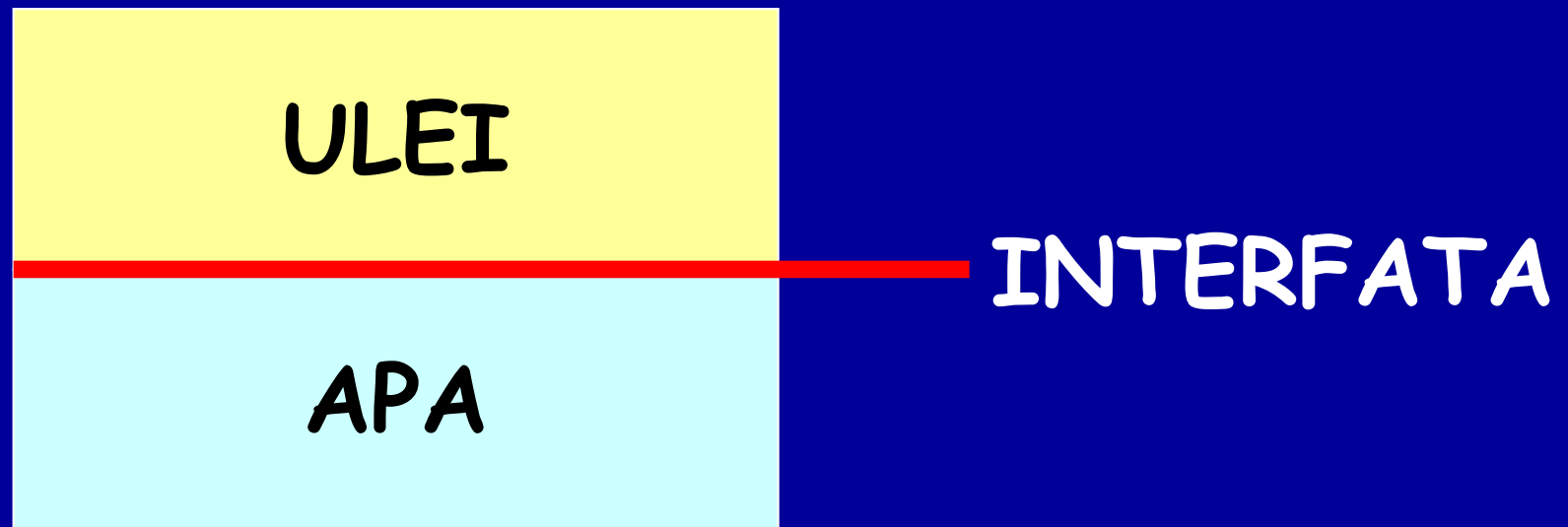
- o Transferul de masă se ocupă cu fenomenele și legile de separare ale amestecurilor omogene prin difuziune.
- o Operațiile care utilizează difuziunea = operații de transfer de masă sau operații difuzionale.
- o Exemple de operații difuzionale:
 - absorbția,
 - adsorbția,
 - cristalizarea,
 - distilarea,
 - rectificarea,
 - extracția L-L,
 - extracția L-S,
 - uscarea.

Exprimarea compoziției fazelor

- o În transferul de masă se folosesc două modalități principale de exprimare a compoziției fazelor:
 - sub formă de **fracții** (molare, de masă, volumice);
 - sub formă de **rapoarte** (molare, de masă, volumice).
- o Prin înmulțirea fracțiilor cu 100 se obține **compoziția procentuală** (molară, de masă, volumică).

Echilibrul între faze

- o **Faza** = o porțiune dintr-un sistem, **omogenă** dpdv fizic, separată de celelalte părți ale sistemului printr-o **interfață**.



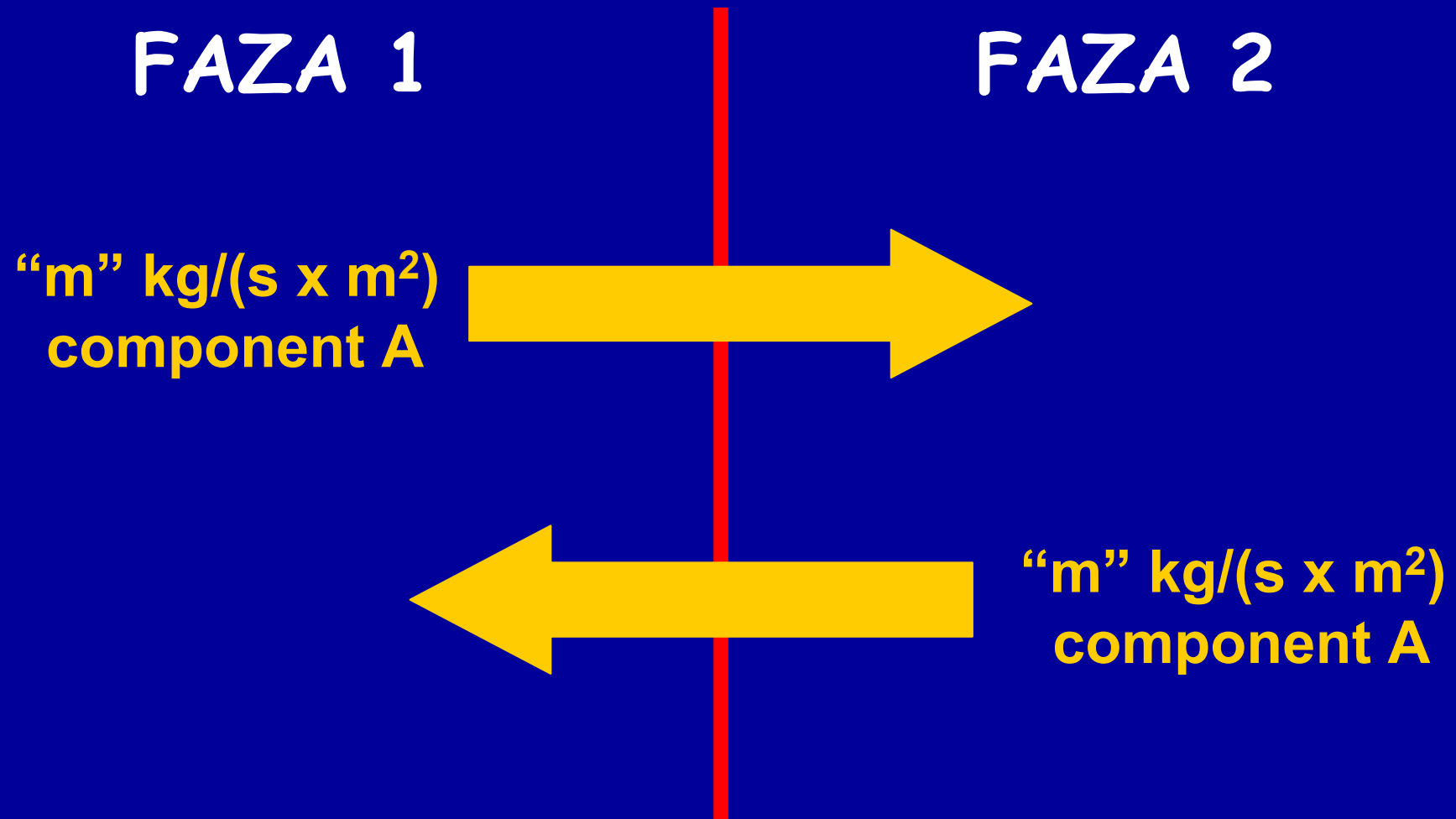
Echilibrul între faze

- o În cazul unui sistem aflat în mișcare, fazele se amestecă între ele (de exemplu: uscare în strat fluidizat, extracție lichid - lichid, cristalizare), dar îndată ce mișcarea încetează, are loc procesul de separare a fazelor (excepție fac sistemele eterogene stabile, cum ar fi, de exemplu, emulsiile).

Echilibrul între faze

- o Fazele unui sistem se pot afla:
 - la echilibru
 - în afara condițiilor de echilibru.
- o Dacă fazele se află la echilibru, **viteza globală a transferului de masă interfazic este nulă**: fluxul de component A care se transferă din faza 1 în faza 2 este egal cu fluxul de component A care se transferă din faza 2 în faza 1.

Echilibrul între faze



STARE DE ECHILIBRU INTERFAZIC

Echilibrul între faze

- o Pentru ca transferul de masă să aibă loc cu o **viteză nenulă**, fazele sistemului trebuie să se afle **departe de echilibru**.
- o Cu cât valorile parametrilor de operare sunt **mai diferite** decât valorile corespunzătoare echilibrului, cu atât **potențialul transferului** (forța motoare) **este mai mare**.
- o Când potențialul se micșorează, viteza transferului scade, iar la valoarea nulă a potențialului transferul încetează, fazele ajungând la echilibru.

Echilibrul între faze

- o Cunoașterea condițiilor de echilibru de fază și a condițiilor de operare:
 - aprecierea vitezei procesului
 - aprecierea gradului de separare al componentelor, mărimi care condiționează dimensiunile echipamentelor de transfer de masă.
- o O **diferență mare** între parametrii de operare și cei de echilibru: **aparate de volum redus**,
- o O **diferență mică** între valorile parametrilor de operare, respectiv echilibru: **aparate de dimensiuni mari**, mult mai costisitoare.

Echilibrul între faze

- o Mărimile care definesc echilibrul de faze, sunt corelate matematic de către **legile de echilibru**.
- o Aceste legi pot avea caracter:
 - **calitativ** = corelarea arată numai condițiile care trebuie îndeplinite de un sistem pentru ca fazele lui să coexiste la echilibru;
 - **cantitativ** = corelarea implică mărimi care caracterizează compoziția sistemului.

Legea fazelor a lui Gibbs

- o Între fazele unui sistem format din N componenți se stabilește un echilibru termodinamic.
- o Starea sistemului la echilibru este caracterizată prin:
 - valoarea parametrilor de stare (P, T)
 - compoziția fiecărei faze.

Legea fazelor a lui Gibbs

$$F + L = C + 2$$

- o F = numărul fazelor din sistem,
- o L = numărul gradelor de libertate ale sistemului,
- o C = numărul componentelor independenți care intervin în sistem,
- o 2 = parametrii exteriori care pot acționa asupra sistemului (presiunea și temperatura).
- o Trebuie subliniat faptul că C nu reprezintă numărul total de componente din sistem, ci numărul minim de specii moleculare cu ajutorul cărora poate fi exprimată compoziția oricărei faze posibile din sistem.

Legea fazelor a lui Gibbs

- o Conform legii lui Gibbs, pentru sisteme bifazice ($F = 2$) și bicomponente ($C = 2$) rezultă $L = 2$, adică în sistem pot fi modificați simultan cel mult doi parametri fără a fi afectată starea de echilibru a acestuia.
- o A nu se confunda notiunile de **FAZA** și **STARE DE AGREGARE** (vezi cursul de CHIMIE FIZICA)

Legea fazelor a lui Gibbs

- o Între parametrii de stare și compoziția fazelor se stabilește, în condiții de echilibru, o dependență funcțională numită funcția de stare a sistemului.
- o La modul cel mai general aceasta se scrie:

$$f(P, T, x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots) = 0 \quad (11)$$

Legea fazelor a lui Gibbs

- o În cazul unui sistem bifazic (L - G sau L - V, de exemplu) cu doi componenți (solutul A și solventul B), funcția de stare a sistemului devine:

$$f(P, T, x_A, y_A) = 0 \quad (12)$$

- o Se poate remarca faptul că în funcția de stare intervin doar concentrațiile **solutului A**, acestea fiind concentrațiile independente.

Legea fazelor a lui Gibbs

o Concentrațiile **solventului B** sunt dependente de acestea prin intermediul relațiilor deduse pe baza ec. generale:

$$x_B = 1 - x_A$$

$$y_B = 1 - y_A$$

(13)

Legea fazelor a lui Gibbs

- o Ecuația (12) reprezintă o funcție de 4 variabile (presiune, temperatură, concentrația lui A în faza lichidă, concentrația lui A în faza gazoasă).
- o Fixând 3 din cele 4 variabile, se poate urmări ce devine sistemul dat în condiții de echilibru.
- o Considerând drept variabile independente P , T și x_A , iar y_A fiind variabila dependentă, ecuația (12) se scrie sub forma:

$$y_A = f(P, T, x_A) \quad (14)$$

Legea fazelor a lui Gibbs

- o Pentru o presiune și temperatură constantă, la o anumită compoziție a uneia din faze corespunde o compoziție bine determinată a celeilalte faze, sistemul fiind cunoscut atât calitativ, cât și cantitativ.
- o În cazul sistemului bicomponent bifazic analizat, echilibrul de faze va fi complet caracterizat, atât calitativ, cât și cantitativ, prin combinarea următoarelor variabile în funcția de stare:
 - $P - x$, ($T = \text{ct.}$ IZOTERMA DE ECHILIBRU)
 - $T - x$, ($P = \text{ct.}$ IZOBARA DE ECHILIBRU)
 - $y - x$. ($P = \text{ct.}$ $T = \text{ct.}$ LINIA DE ECHILIBRU)

Legea fazelor a lui Gibbs

o izoterma de echilibru:

$$P = f(x)_{T=ct} \quad (15)$$

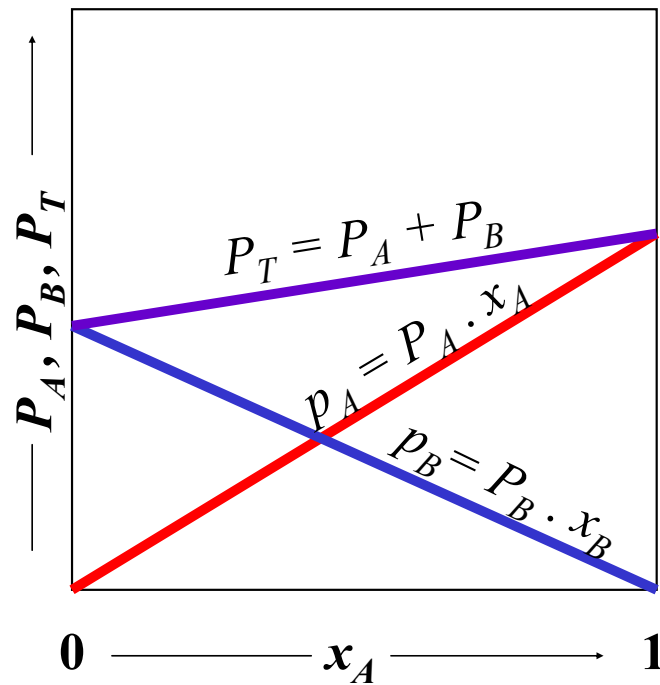
o izobara de echilibru:

$$T = f(x)_{P=ct} \quad \text{sau} \quad T = f(y)_{P=ct} \quad (16)$$

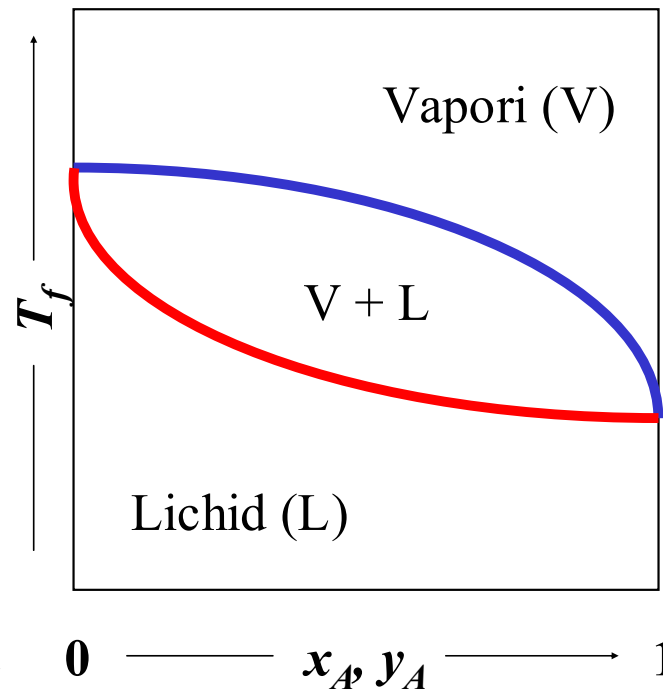
o linia de echilibru (diagrama de compoziție la echilibru):

$$y = f(x)_{P,T=ct} \quad (17)$$

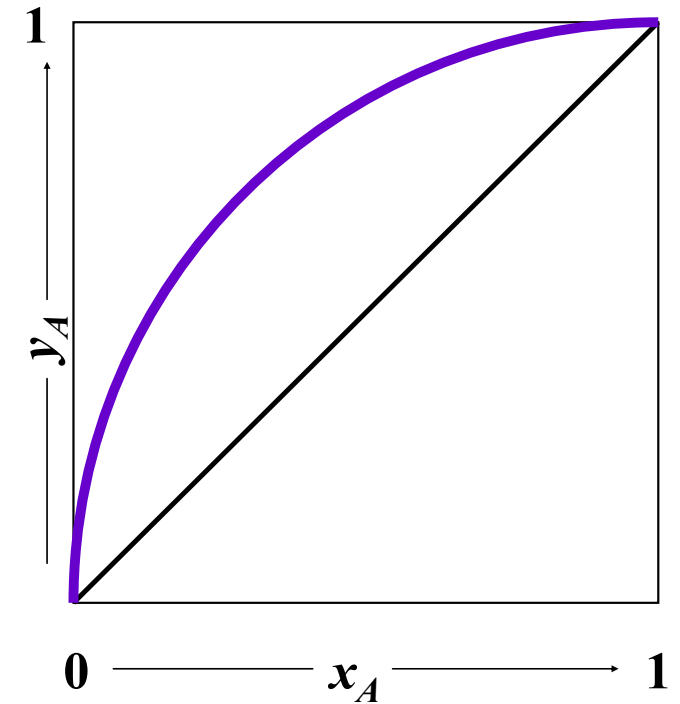
Legea fazelor a lui Gibbs



a)



b)



c)

Diagrame de echilibru pentru un sistem ideal, bifazic, bicomponent:
a - izoterma de echilibru; b - izobara de echilibru; c - linia de echilibru

Legea fazelor a lui Gibbs

- o Datele de echilibru care servesc la construirea diagramelor de echilibru se determină pe cale experimentală.
- o Astfel de date experimentale, prezentate sub formă tabelară sau sub formă de diagrame, se găsesc publicate în literatura de specialitate (manuale, monografii, îndrumare etc.).

Legea lui Raoult

- o Este o lege cantitativă a echilibrului între faze, lege aplicabilă strict amestecurilor de lichide ideale miscibile în orice proporție.
- o Presiunea parțială a unui component din faza de vapori, în echilibru cu faza lichidă, este egală cu produsul dintre presiunea de vapori a componentului în stare pură și fracția molară a componentului în faza lichidă, la temperatura de fierbere a amestecului.

Legea lui Raoult

$$p_i = P_i \cdot x_i \quad (18)$$

- o p_i = presiunea parțială a componentului i ,
- o P_i = presiunea de vapori a componentului i în stare pură,
- o x_i = fracția molară a componentului i în faza lichidă.

Legea lui Raoult

- o Trecerea de la presiunea parțială p_i la fracția molară în faza de vapori y_i se face pe baza legii lui Dalton:
- o Fracția molară a unui component dintr-un amestec de gaze (vapori) este egală cu raportul dintre presiunea parțială a componentului i și presiunea totală a amestecului:

$$y_i = \frac{P_i}{P_T} \quad (19)$$

Legea lui Raoult

o Presiunea totală a unui amestec de gaze (vapori) este dată de suma presiunilor parțiale ale componentelor amestecului, în conformitate cu o altă lege a lui **Dalton**:

$$P_T = p_1 + p_2 + \dots + p_i + \dots + p_z = \sum_{i=1}^z p_i \quad (20)$$

Legea lui Raoult

- o Combinând legea lui Raoult (18) cu legile lui Dalton (19, 20), se obțin **relațiile de calcul ale compoziției la echilibru pentru un sistem bifazic lichid - vapori (L - V)**.
- o În cazul unui amestec binar, format din componentii A (ușor volatil) și B (greu volatil), conform legii lui Raoult:

$$\begin{aligned} p_A &= P_A \cdot x_A \\ p_B &= P_B \cdot x_B \end{aligned} \quad (21)$$

Legea lui Raoult

o iar conform legii lui Dalton (20):

$$P_T = p_A + p_B = P_A \cdot x_A + P_B \cdot x_B \quad (22)$$

o Ținând seama de proprietățile fracțiilor molare, ecuația (22) se poate scrie:

$$P_T = (P_A - P_B) \cdot x_A + P_B \quad (23)$$

o de unde rezultă fracțiile molare ale lui A și B în faza lichidă:

$$x_A = \frac{P_T - P_B}{P_A - P_B} = 1 - x_B$$
$$x_B = \frac{P_T - P_A}{P_B - P_A} = 1 - x_A \quad (24)$$

Legea lui Raoult

- o Expresia presiunii totale (23) arată că presiunea totală a vaporilor rezultați dintr-un amestec ideal este o funcție liniară de compoziția amestecului.
- o Amestecurile neideale (reale) nu păstrează această liniaritate.

Legea lui Raoult

o Compoziția fazei de vapori se poate exprima în funcție de compoziția fazei lichide înlocuind presiunea parțială p_i din (19) cu expresia corespunzătoare din legea lui Raoult (18):

$$y_A = \frac{p_A}{P_T} = \frac{P_A \cdot x_A}{P_T} = 1 - y_B$$

$$y_B = \frac{p_B}{P_T} = \frac{P_B \cdot x_B}{P_T} = 1 - y_A$$

(25)

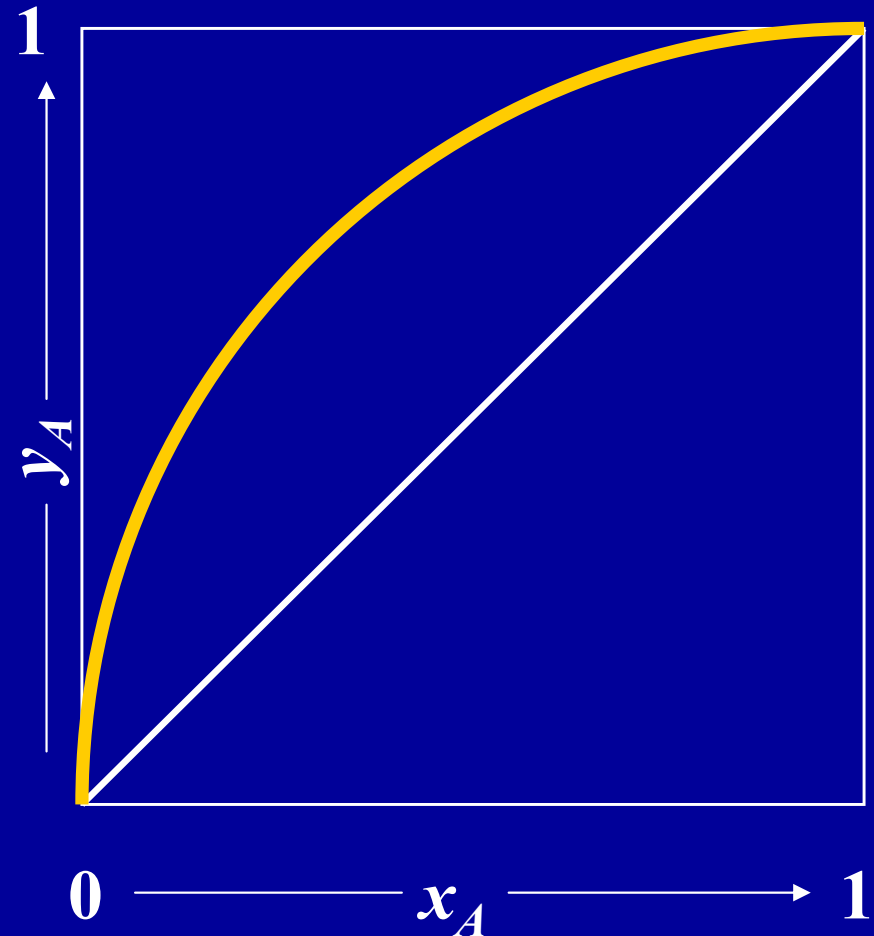
Legea lui Raoult

- o Legea lui Raoult se aplică la separarea prin distilare a sistemelor lichide ideale.
- o Reprezentarea grafică a compoziției fazei de vapori, dată de ecuația (25 a), funcție de compoziția fazei lichide, dată de ecuația (24 a) constituie curba de echilibru a sistemelor bifazice lichid - vapori, curent utilizată în calculul și analiza funcționării **coloanelor de rectificare.**

Legea lui Raoult

$$x_A = \frac{P_T - P_B}{P_A - P_B} = 1 - x_B \quad (24a)$$

$$y_A = \frac{p_A}{P_T} = \frac{P_A \cdot x_A}{P_T} = 1 - y_B \quad (25a)$$



Legea lui Raoult

- o În cazul amestecurilor neideale, forțele intermoleculare în faza lichidă sunt mai mari sau mai mici decât în componentii puri, astfel încât presiunile parțiale p_i vor fi mai mici, respectiv, mai mari decât cele corespunzătoare valorilor deduse din legea lui Raoult.
- o Abaterile sunt funcție de concentrație.
- o Pentru amestecurile binare se consideră că faza de vapori se comportă ca un gaz perfect, aplicându-i-se legile lui Dalton.

Legea lui Raoult

- o În cazul amestecurilor neideale cu abateri relativ mici de la comportarea ideală, presiunea parțială p_i corespunzătoare fazei lichide în echilibru, se calculează cu ajutorul legii lui Raoult corectate cu un coeficient de activitate γ_i , ale cărui valori sunt supraunitare sau subunitare:

Legea lui Raoult

$$\begin{aligned} p_A &= P_A \cdot x_A \cdot \gamma_A; & p_B &= P_B \cdot x_B \cdot \gamma_B \\ x_A &= \frac{P_T - \gamma_B \cdot P_B}{\gamma_A \cdot P_A - \gamma_B \cdot P_B}; & x_B &= \frac{P_T - \gamma_A \cdot P_A}{\gamma_B \cdot P_B - \gamma_A \cdot P_A} \\ y_A &= \frac{\gamma_A \cdot P_A}{P_T} \cdot x_A; & y_B &= \frac{\gamma_B \cdot P_B}{P_T} \cdot x_B \end{aligned} \quad (26)$$

Legea lui Raoult

- o În cazul amestecurilor binare cu **abateri mari de la idealitate**, valorile coeficienților γ_i variază puternic cu compoziția, fiind mult depărtați de unitate.
- o Diagramele de echilibru prezintă modificări esențiale în comparație cu diagramele sistemelor ideale.

AMESTECURI REALE

diagrame de echilibru

o Amestecurile cu:

- $\gamma_A > 1 \rightarrow$ azeotrop pozitiv;

- $\gamma_A < 1 \rightarrow$ azeotrop negativ;

o Amestecurile azeotrope NU se pot separa prin distilare obisnuita.

AMESTECURI REALE

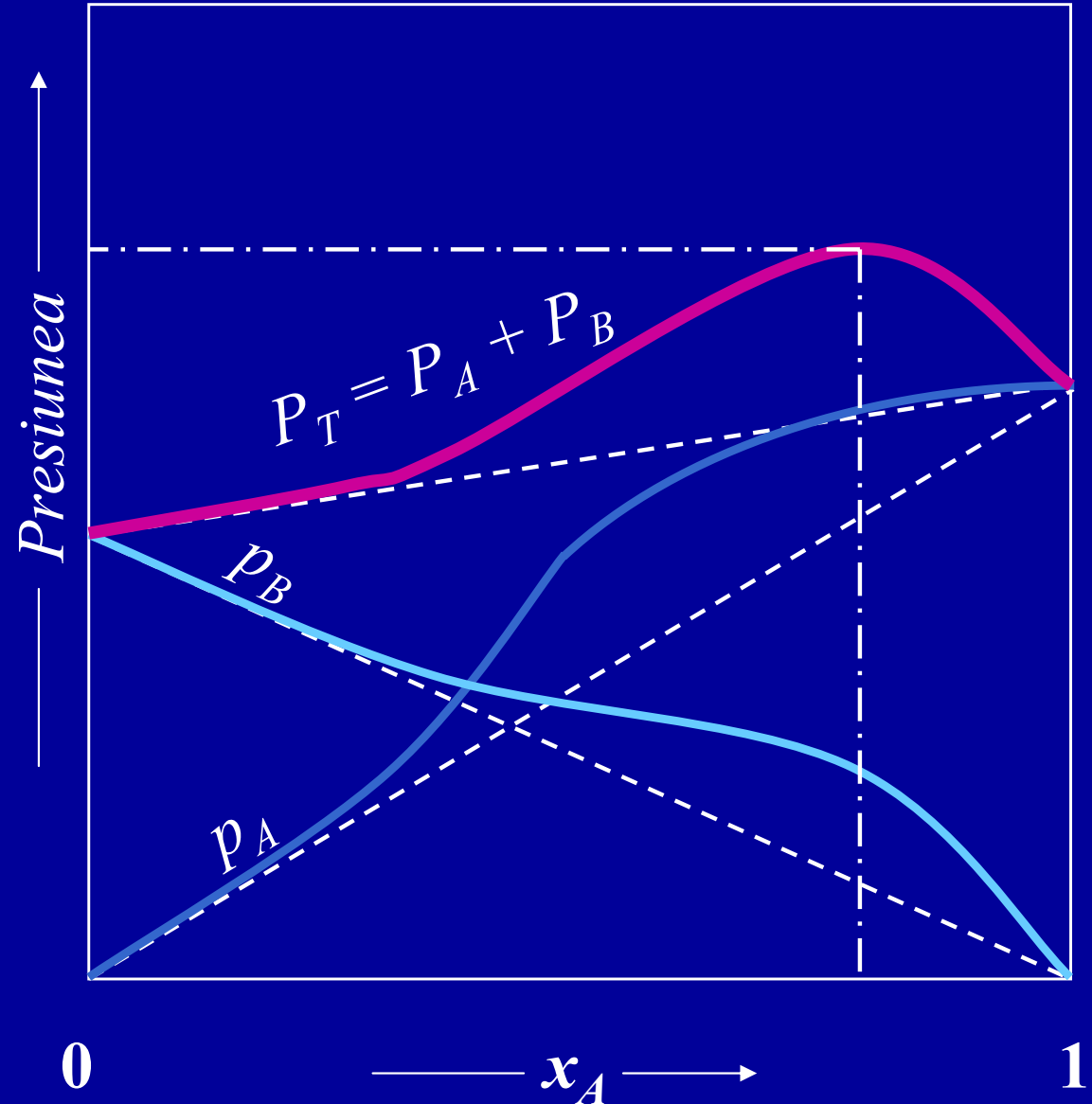
diagrame de echilibru

- o Dacă $\gamma_A > 1 \rightarrow (p_A)_{\text{real}} > (p_A)_{\text{ideal}}$
- o Abaterea de la idealitate este pozitivă și presiunea totală de vapori prezintă un **maxim** (P_{max});
- o Temperatura de fierbere variază după o curbă cu un **minim**;
- o Valoarea minimă a TF corespunde compoziției pentru care presiunea de vapori este maximă.
- o Prima parte a liniei de echilibru este deasupra diagonalei, iar a doua parte sub diagonală;

AZEOTROP POZITIV

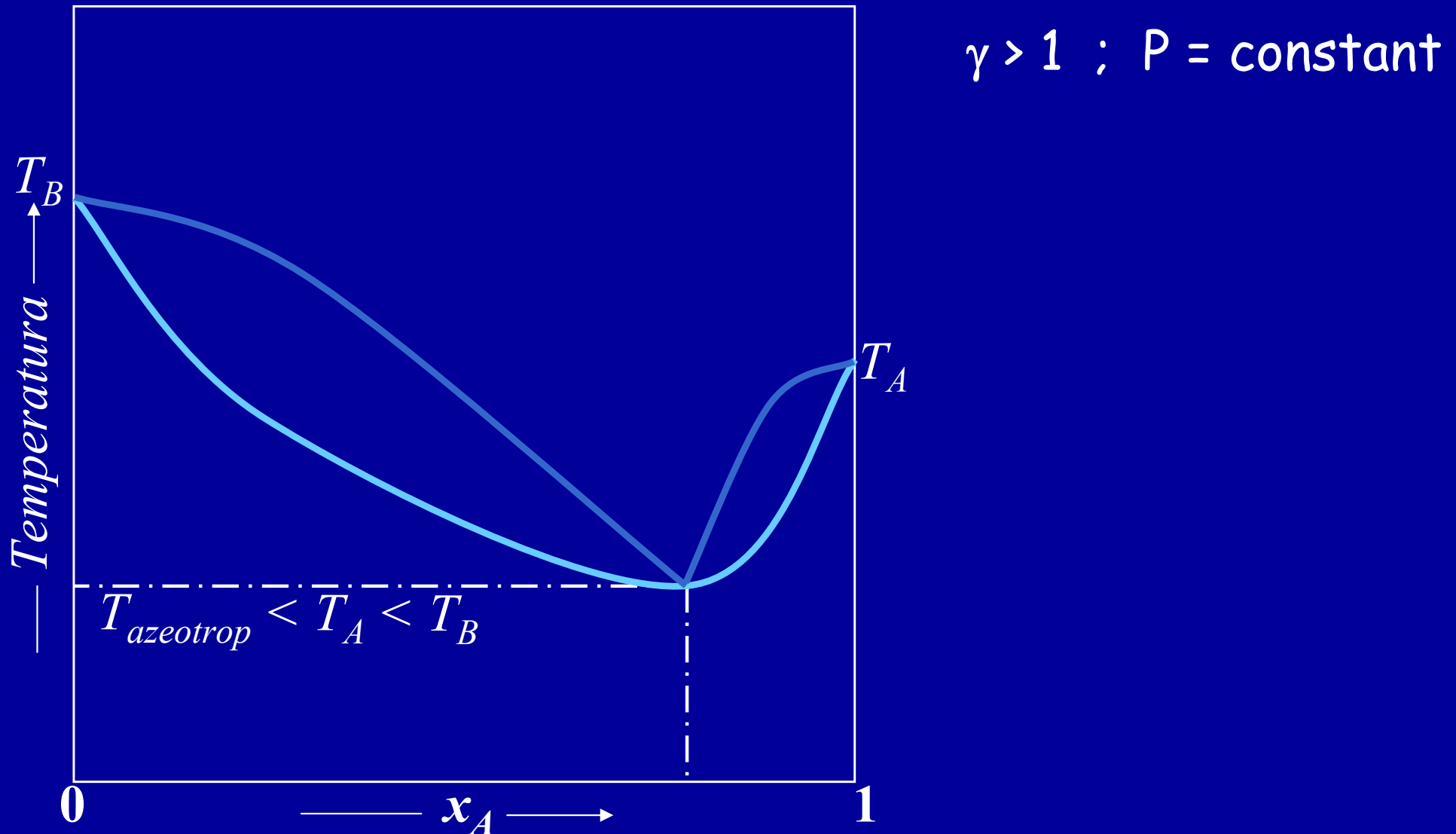
izoterma de echilibru

$\gamma > 1$; $T = \text{constant}$



AZEOTROP POZITIV

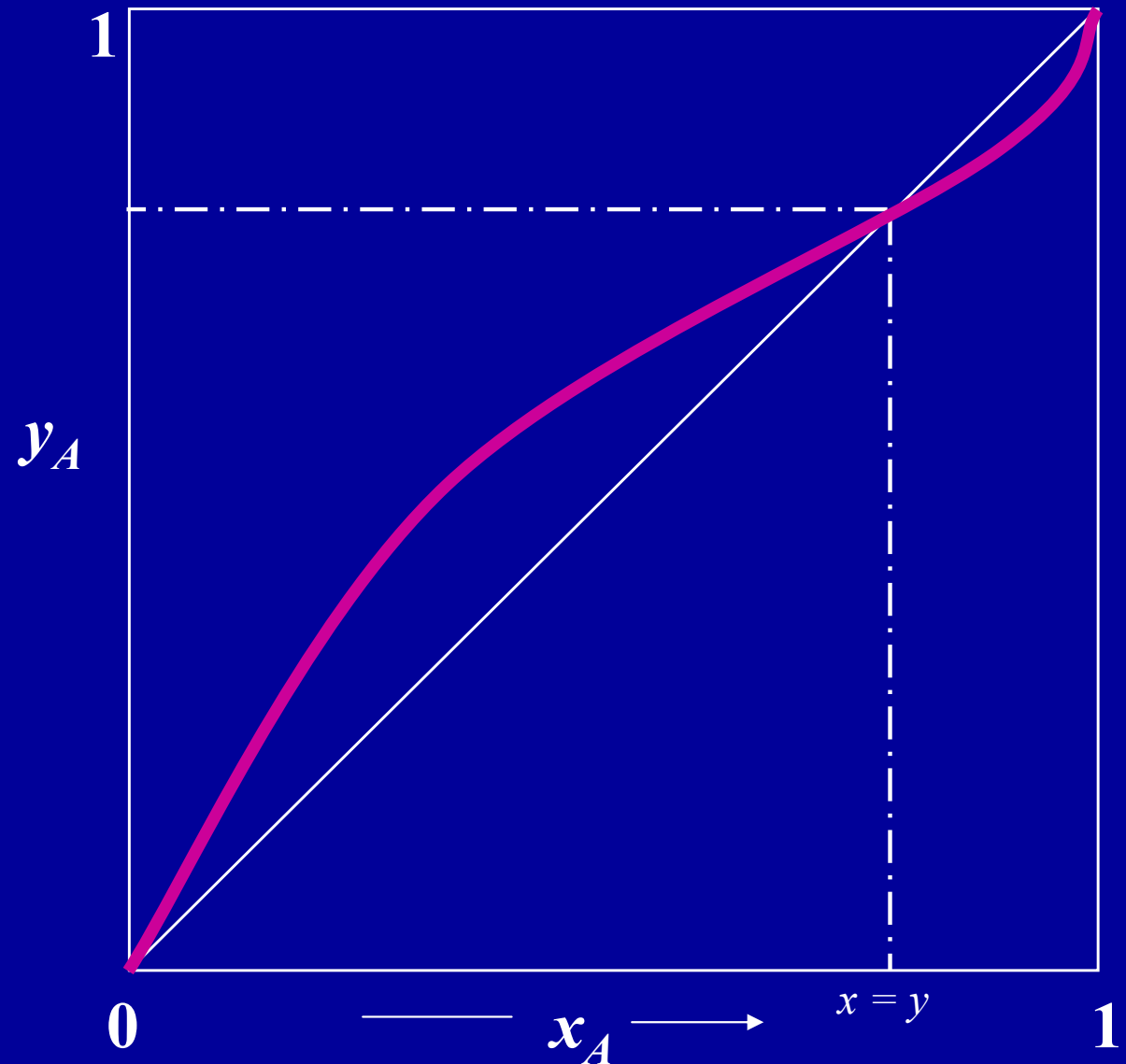
izobara de echilibru



AZEOTROP POZITIV

linia de echilibru

$\gamma > 1$; $P, T = \text{constant}$



AMESTECURI REALE

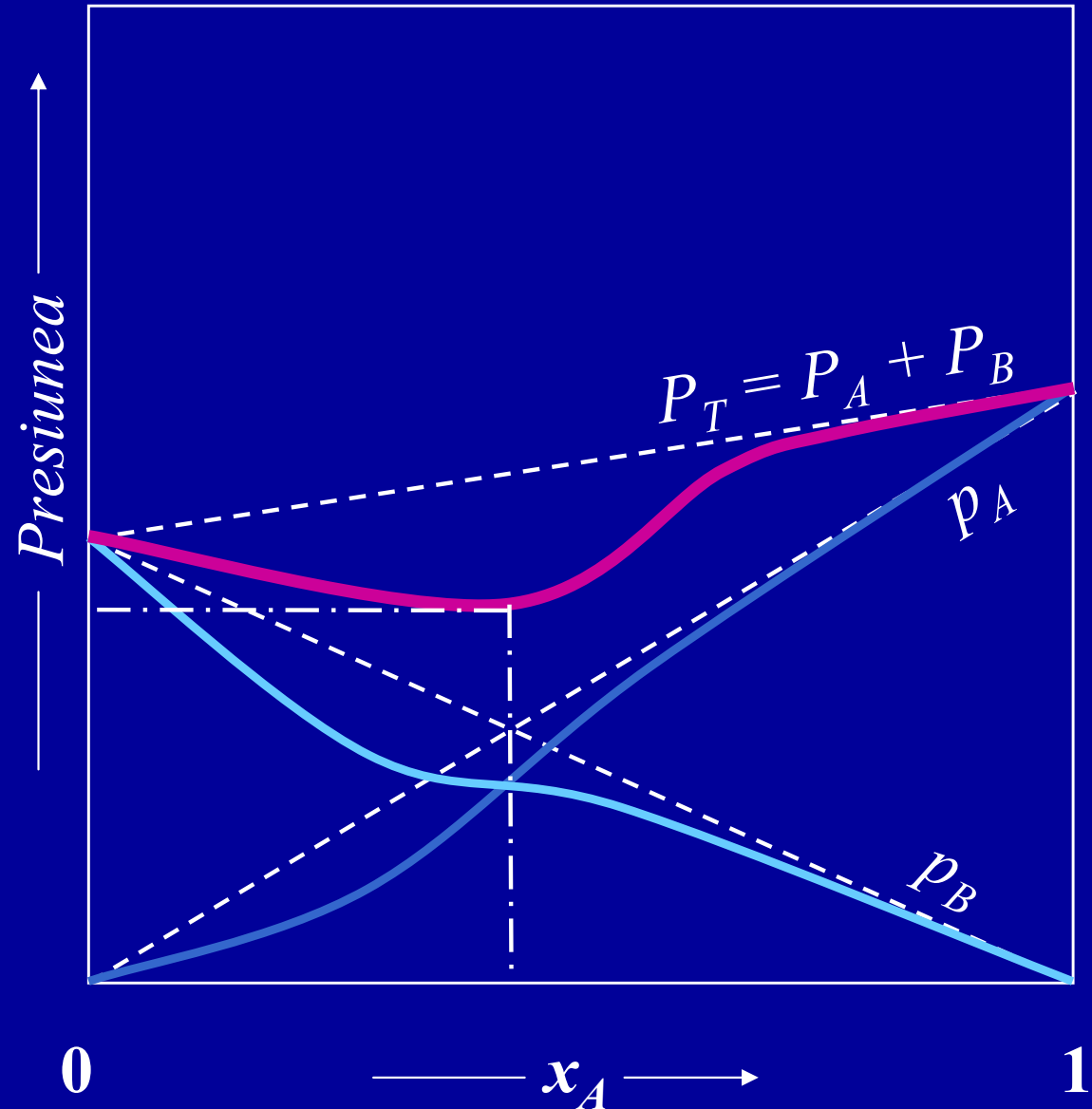
diagrame de echilibru

- o Dacă $\gamma_A < 1 \rightarrow (p_A)_{\text{real}} < (p_A)_{\text{ideal}}$
- o Abateră de la idealitate este negativă și presiunea totală de vapori prezintă un **minim** (P_{min});
- o Temperatura de fierbere variază după o curbă cu un **maxim**;
- o Valoarea maximă a TF corespunde compoziției pentru care presiunea de vapori este minimă;
- o Prima parte a liniei de echilibru este sub diagonală, iar a doua parte deasupra diagonalei;

AZEOTROP NEGATIV

izoterma de echilibru

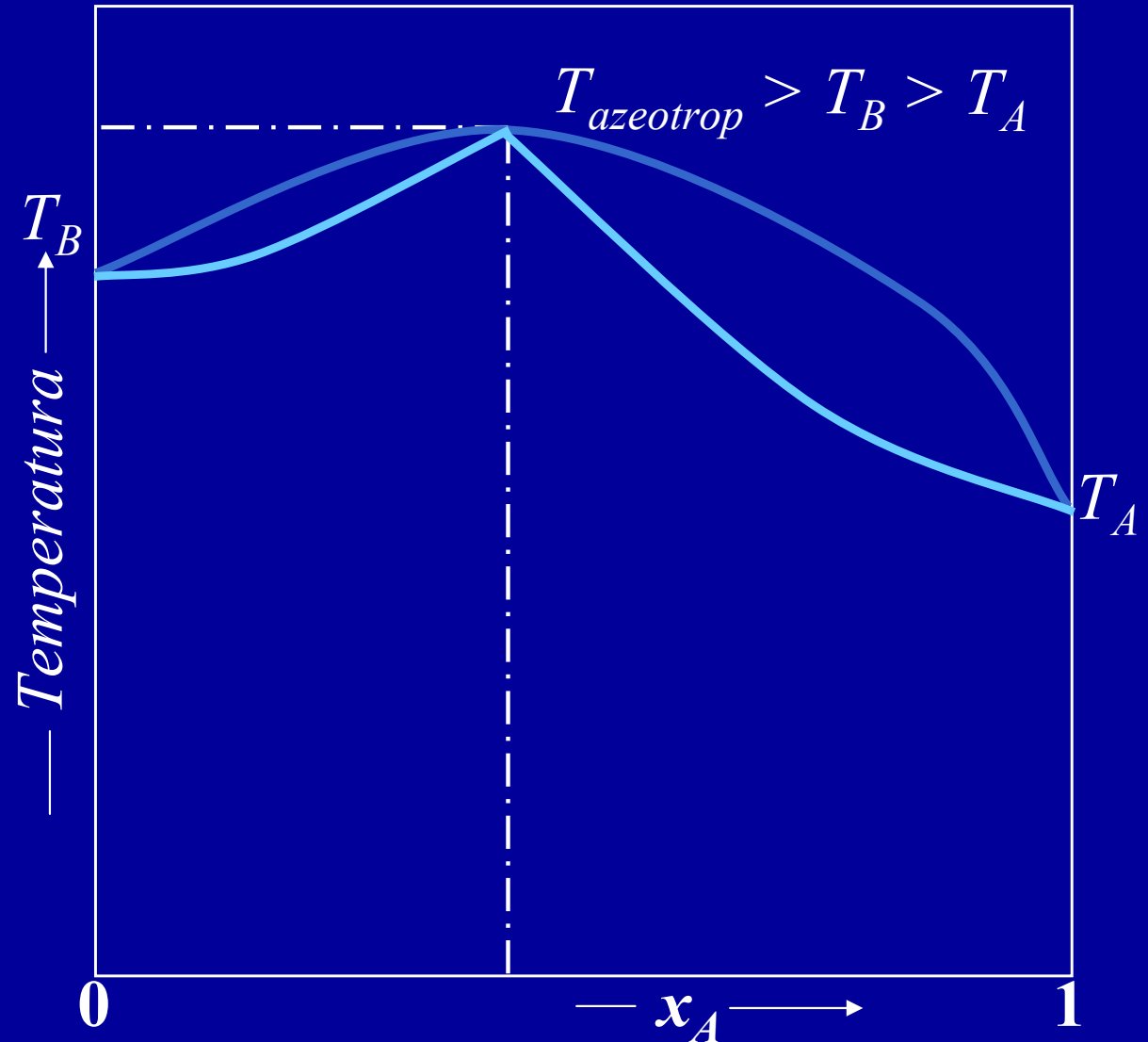
$\gamma < 1$; $T = \text{constant}$



AZEOTROP NEGATIV

izobara de echilibru

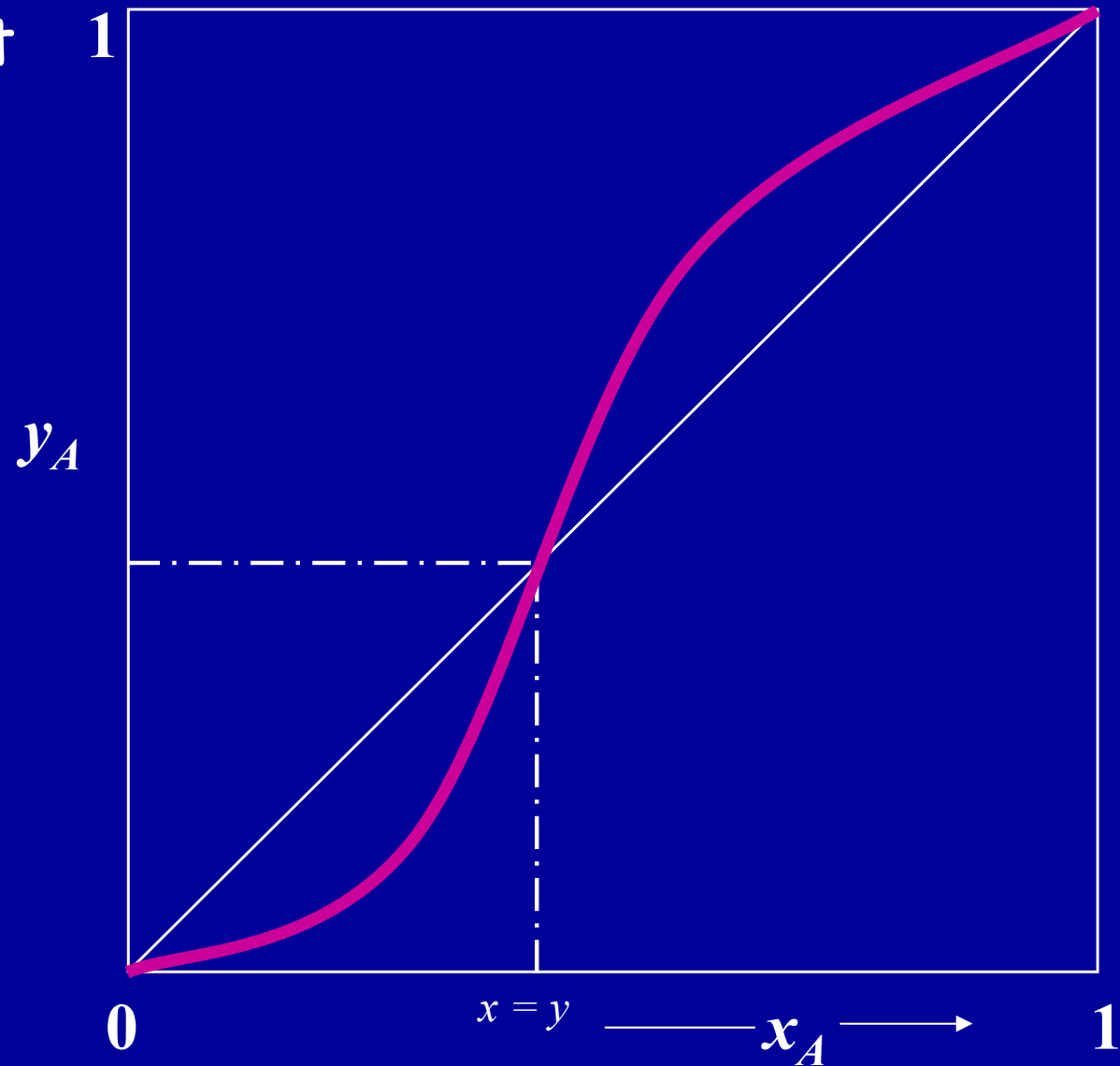
$\gamma < 1$; $P = \text{constant}$



AZEOTROP NEGATIV

linia de echilibru

$\gamma < 1$; $P, T = \text{constant}$



AMESTECURI REALE

o Sunt cunoscute:

- câteva mii de sisteme care formează amestecuri azeotrope pozitive:
 - etanol - apă,
 - etanol - benzen,
 - ciclohexan - benzen, etc.
- câteva sute de sisteme care formează amestecuri azeotrope negative:
 - acid azotic - apă,
 - acid clorhidric - apă,
 - acetonă - cloroform, etc.

AMESTECURI REALE – SISTEME NEMISCIBILE

- o In practica nu exista lichide complet nemiscibile, ci cu solubilitate reciproca diferita;
- o Daca solubilitatea reciproca este foarte mica, amestecul poate fi considerat practic nemiscibil:
 - Benzen - apa
 - Sulfura de carbon - apa
- o Amestecurile nemiscibile sunt formate din 3 faze: 2 faze lichide si o faza de vapori.

AMESTECURI REALE – SISTEME NEMISCIBILE

o Conform legii fazelor (Gibbs):

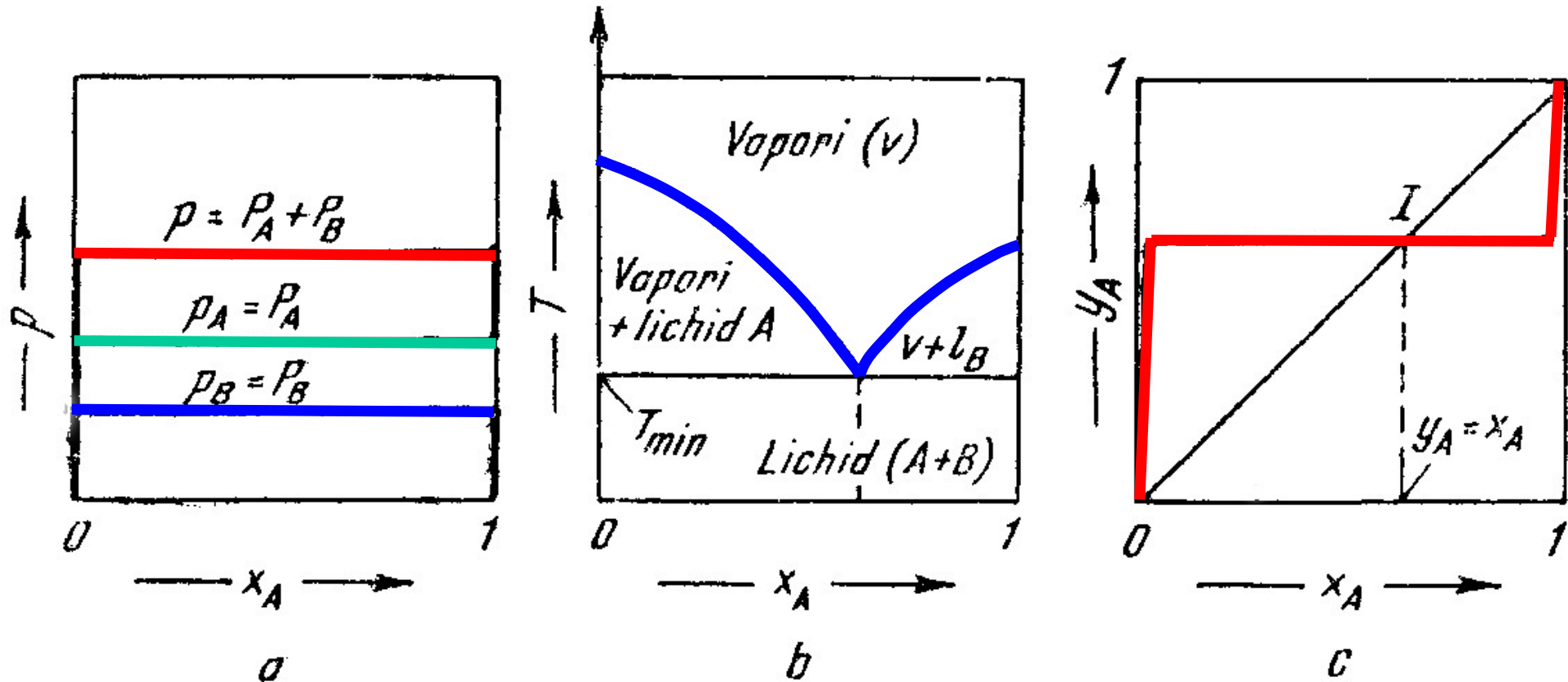
$$F + L = C + 2 \rightarrow L = 1$$

o Fiecare dintre componente emite vapori ca si cum s-ar afla in absenta celui de-al doilea component:

$$p_A = P_A; \quad p_B = P_B; \quad p = P_A + P_B$$

o Amestecul fierbe cand presiunea totala p egaleaza presiunea de lucru din aparatul in care afla sistemul.

AMESTECURI REALE – SISTEME NEMISCIBILE

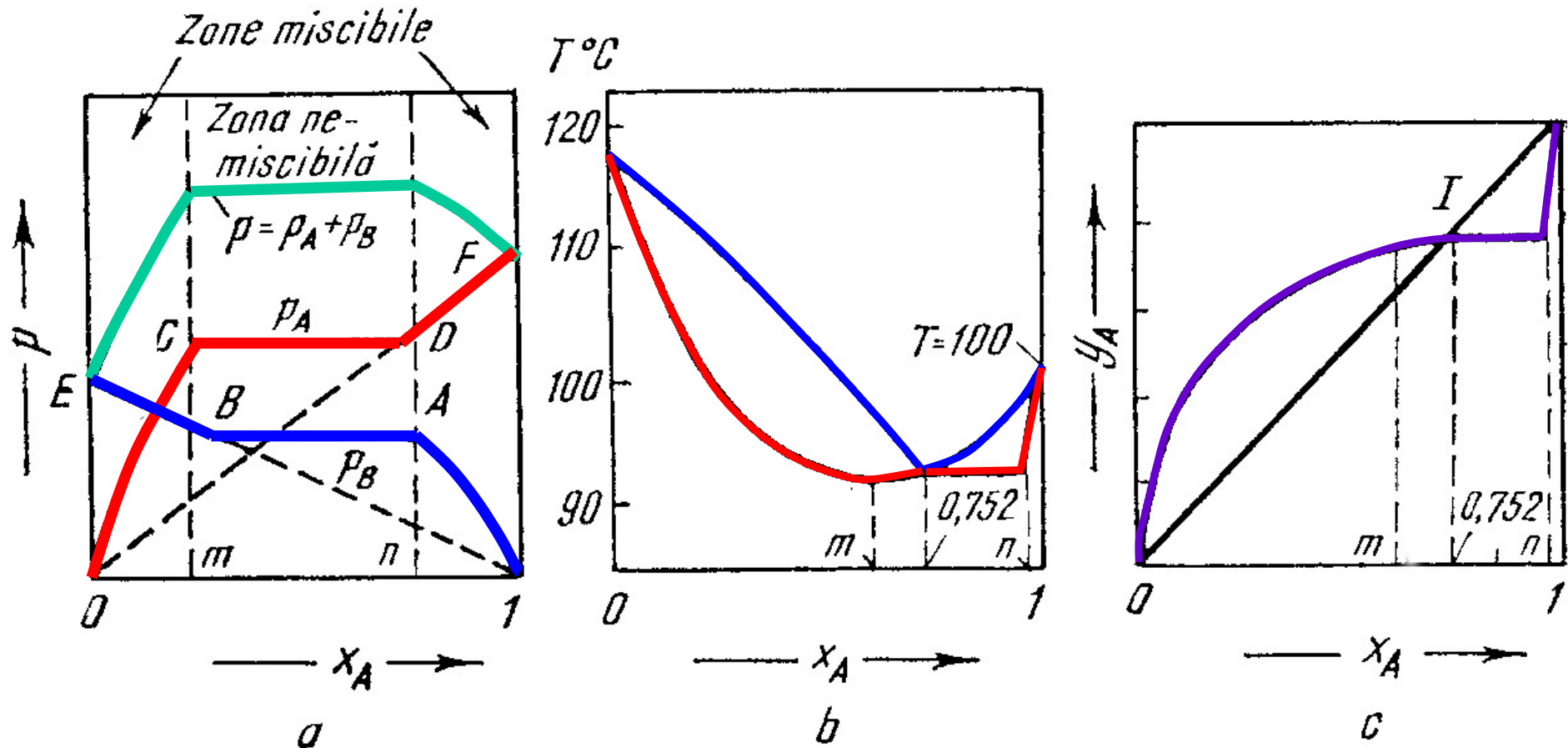


Izoterma (a), izobara (b) și curba de echilibru (c) la sistemele binare nemiscibile.

AMESTECURI REALE – SISTEME PARTIAL MISCIBILE

- o Sunt acele amestecuri bicomponente care pe un anumit domeniu al concentratiilor formeaza solutii omogene, iar in rest amestecuri eterogene;
- o Pe intervalele de solubilitate se comporta ca si lichidele total miscibile (ideale sau reale);
- o Pe intervalul de insolubilitate se comporta ca un amestec total nemiscibil.
- o **Exemple:**
 - Butanol - apa;
 - Eter etilic - apa;
 - Fenol - apa;
 - Acetat de butil - apa;
 - Furfurol - apa.

AMESTECURI REALE – SISTEME PARTIAL MISCIBILE



Diagrame pentru sisteme parțial miscibile:

a — izoterma: b — izobara și c — curba de echilibru, pentru sistemul alcool butilic-apă

Legea lui Henry

- o Această lege se aplică sistemelor ideale gaz - lichid (G - L) aflate la echilibru.
- o Dacă se aduce în contact o fază gazoasă formată din solutul A și inertul B cu o fază lichidă L, solutul A trece în lichidul L (se dizolvă), până la atingerea stării de echilibru.

Legea lui Henry

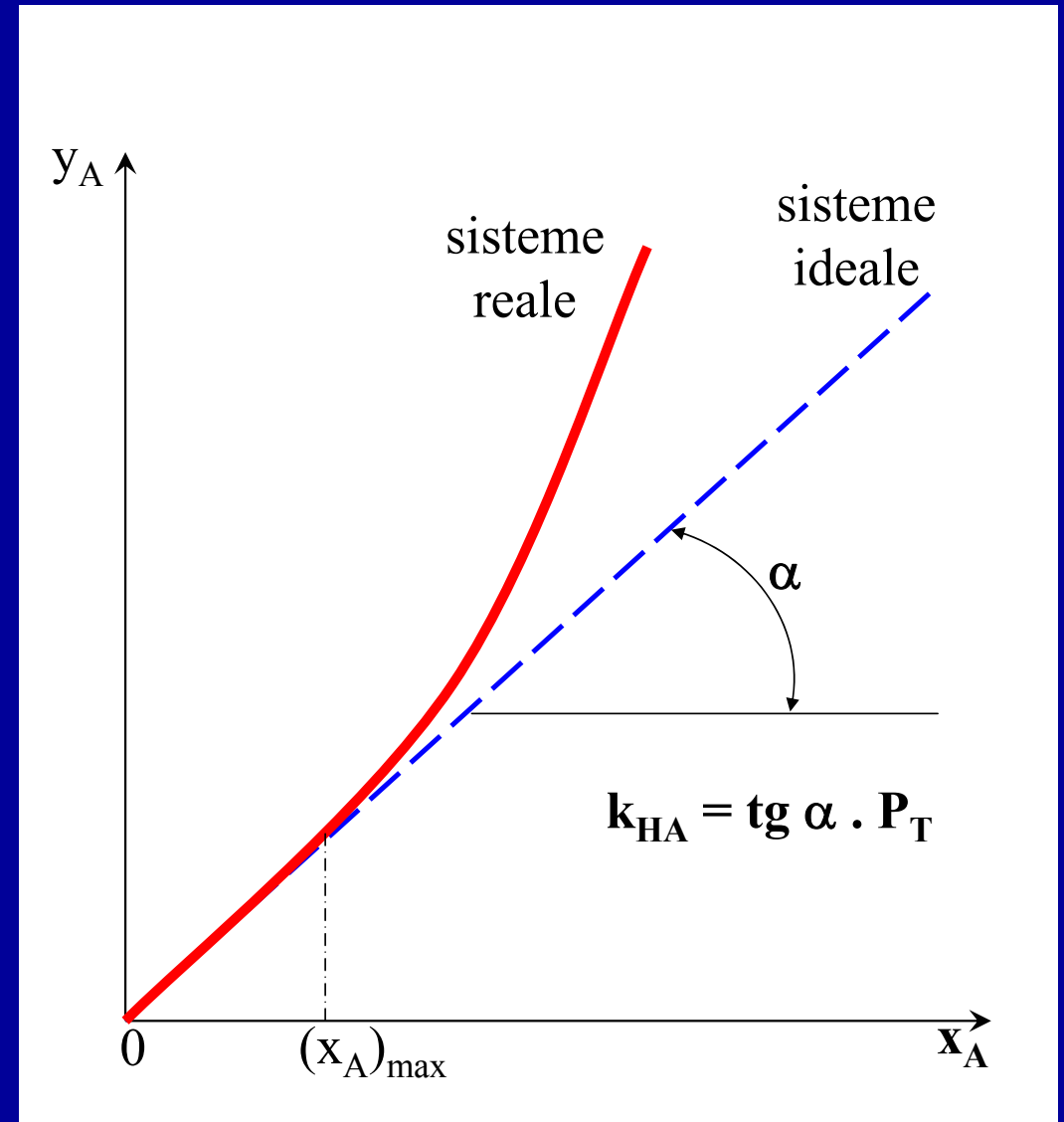
- o Cantitatea de solut A dizolvată depinde de natura solutului și a solventului:
 - același gaz se dizolvă în cantități diferite în diverși solvenți,
 - gaze de natură diferită se solubilizează inegal în același solvent.
- o Interdependența dintre presiunea parțială a solutului în fază gazoasă și concentrația sa în fază lichidă = legea lui Henry (1802):

Presiunea parțială a unui gaz aflat în echilibru cu soluția, este direct proporțională cu fracția sa molară din soluție.

Legea lui Henry

$$p_A = k_{HA} \cdot x_A \quad (27)$$

- o Coeficientul de proporționalitate k_{HA} poartă denumirea de **coeficientul lui Henry**, care este funcție de natura solutului A, de natura solventului și de temperatură.



Legea lui Henry

- o Valoarea coeficienților k_{HA} crește cu creșterea temperaturii.
- o Gazele cele mai solubile prezintă, în condiții de temperatură constantă, valorile cele mai reduse ale coeficientului Henry.

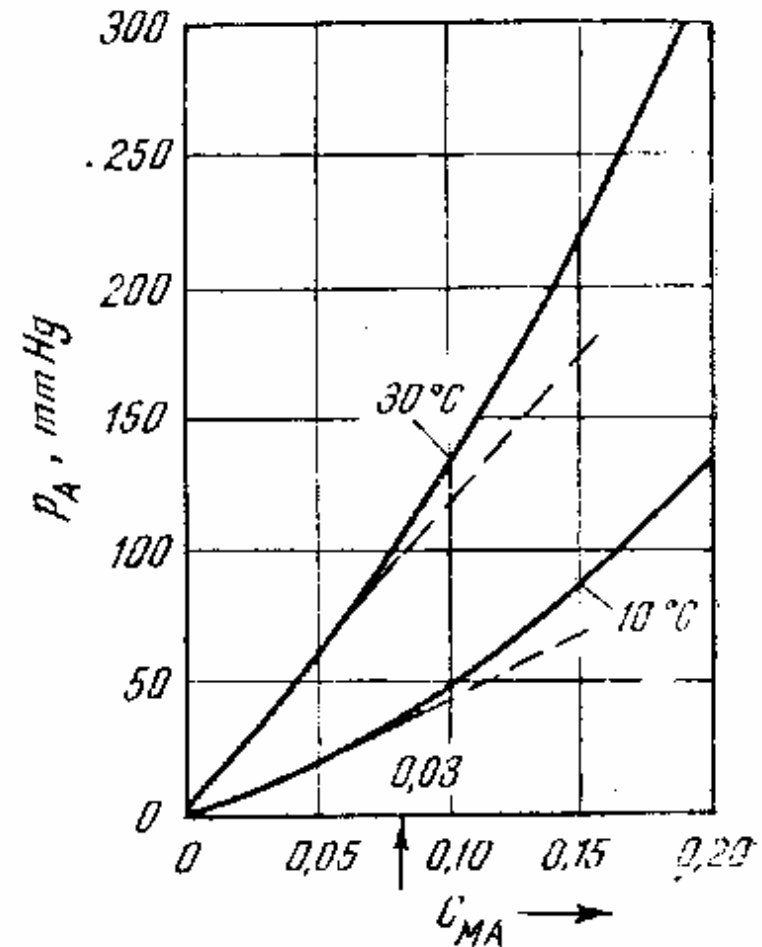


Fig. 4.5. Variația presiunii parțiale funcție de concentrație la sistemul amoniac-apă.

Valorile coeficientului Henry pentru soluțiile apoase ale câtorva gaze

Gazul	Coeficientul lui Henry k_H , 10^{-4} mm Hg										
	Temperatura °C										
	0	5	10	15	20	25	30	40	60	80	100
Hidrogen	44	46,2	48,3	50,2	51,9	53,7	55,4	57,1	58,1	57,4	56,6
Azot	40,2	45,4	50,8	56,1	61,1	65,7	70,2	79,2	90,9	95,9	95,4
Aer	32,8	37,1	41,7	46,1	50,4	54,7	58,6	66,1	76,5	81,7	81,6
Oxid de carbon	26,7	30,0	33,6	37,2	40,7	44,0	47,1	52,9	62,5	64,3	64,3
Oxigen	19,3	22,1	24,9	27,7	30,4	33,3	36,1	40,7	47,8	52,3	53,3
Metan	17,0	19,7	22,6	25,6	28,5	31,4	34,1	39,5	47,6	51,8	53,3
Oxid de azot	11,1	—	16,5	—	20,1	—	23,5	26,8	31,8	34,0	34,5
Etan	9,55	11,8	14,4	17,2	20,0	23,0	26,0	32,2	42,9	50,2	52,6
Etilenă	4,19	4,96	5,84	6,8	7,74	8,67	9,62	—	—	—	—
Protoxid de azot	0,74	—	1,07	—	1,5	—	1,94	—	—	—	—
Bioxid de carbon	0,553	0,666	0,792	0,93	1,08	1,24	1,41	1,77	2,59	—	—
Acetilenă	0,55	0,64	0,73	0,82	0,92	1,01	1,11	—	—	—	—
Clor	0,204	0,25	0,297	0,346	0,402	0,454	0,502	0,60	0,731	0,73	—
Hidrogen sulfurat	0,203	0,239	0,278	0,321	0,367	0,414	0,463	0,566	0,782	1,03	1,12
Brom	0,0126	0,0209	0,0278	0,0354	0,0451	0,056	0,0688	0,101	0,191	0,307	—
Bioxid de sulf	0,0125	0,0152	0,0184	0,022	0,0266	0,031	0,0364	0,0495	0,0839	0,128	—
Acid clorhidric gazos	0,00185	0,00191	0,00197	0,00203	0,00209	0,00215	0,0022	0,00227	0,00224	—	—
Amoniac	0,00156	0,00168	0,0018	0,00193	0,00208	0,00223	0,00241	—	—	—	—

Legea lui Henry

- o Ținând cont de legea Dalton (19), ec. (27) se poate scrie într-o formă în care să permită calculul fracției molare a solutului A din faza gazoasă (y_A), în funcție de concentrația soluției (x_A) și de presiunea totală în sistem (P_T):

$$y_A = k_{HA} \cdot \frac{x_A}{P_T} \quad (28)$$

- o Relația (28) indică o dependență liniară între concentrația solutului A între cele două faze aflate la echilibru.

Legea lui Henry

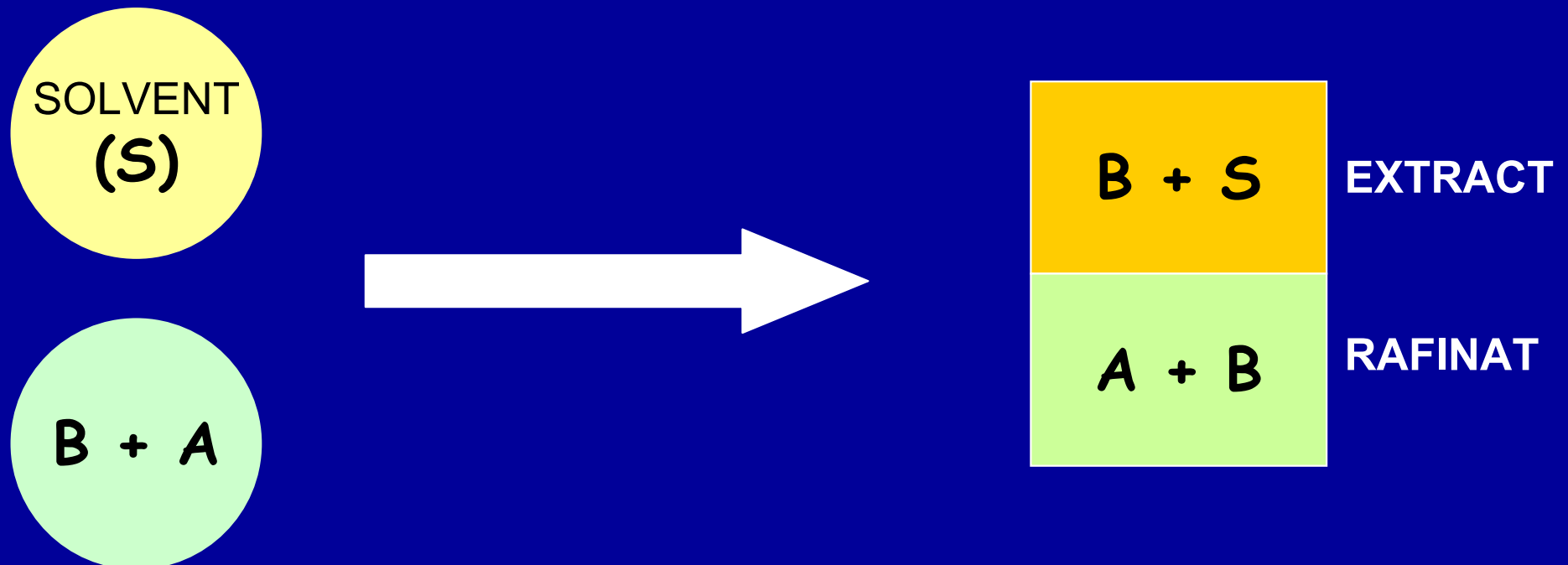
- o Liniaritatea este valabilă doar pentru sistemele ideale (soluții infinit diluate).
- o În cazul sistemelor reale, ecuația (28) poate fi aplicată doar în cazul gazelor greu solubile, sau pe domeniul concentrațiilor mici în cazul gazelor solubile.
- o Legea lui Henry poate fi considerată ca fiind un **caz particular al legii lui Raoult**, fiind aplicată în cazul sistemelor gaz - lichid, sisteme în care se realizează procesele de **absorbție și desorbție**.

Legea de repartiție a lui Nernst

- o În multe cazuri se întâlnesc amestecuri formate din două lichide miscibile sau un lichid și un solid, a căror separare necesită prezența unui al treilea component.
- o Peste aceste amestecuri se aduce un solvent selectiv (un lichid în care se dizolvă preponderent numai unul dintre componentii aflați în amestecul inițial), obținându-se astfel:
 - două faze lichide (dacă s-a pornit de la un amestec lichid - lichid) cu compoziții diferite.
 - o fază lichidă și una solidă (dacă s-a pornit de la un amestec solid - lichid) cu compoziții diferite.

Legea de repartiție a lui Nernst

- o Substanța de extras din amestec se distribuie - din cauza dublei solubilități - între solventul adăugat și componentul insolubil din amestecul inițial.
- o Procesul global apare ca o repartiție între doi solvenți nemiscibili între ei.



Legea de repartiție a lui Nernst

- o Fie B componentul (solutul) care se poate dizolva atât în solventul inițial A, cât și în solventul adăugat S, A și S fiind nemiscibile între ele.
- o Soluția de B în S = **extract**,
- o Soluția de B în A = **rafinat**.
- o Concentrația lui B la echilibru în extract și în rafinat este definită de **legea de distribuție (sau de repartiție) a lui Nernst**.

Legea de repartiție a lui Nernst

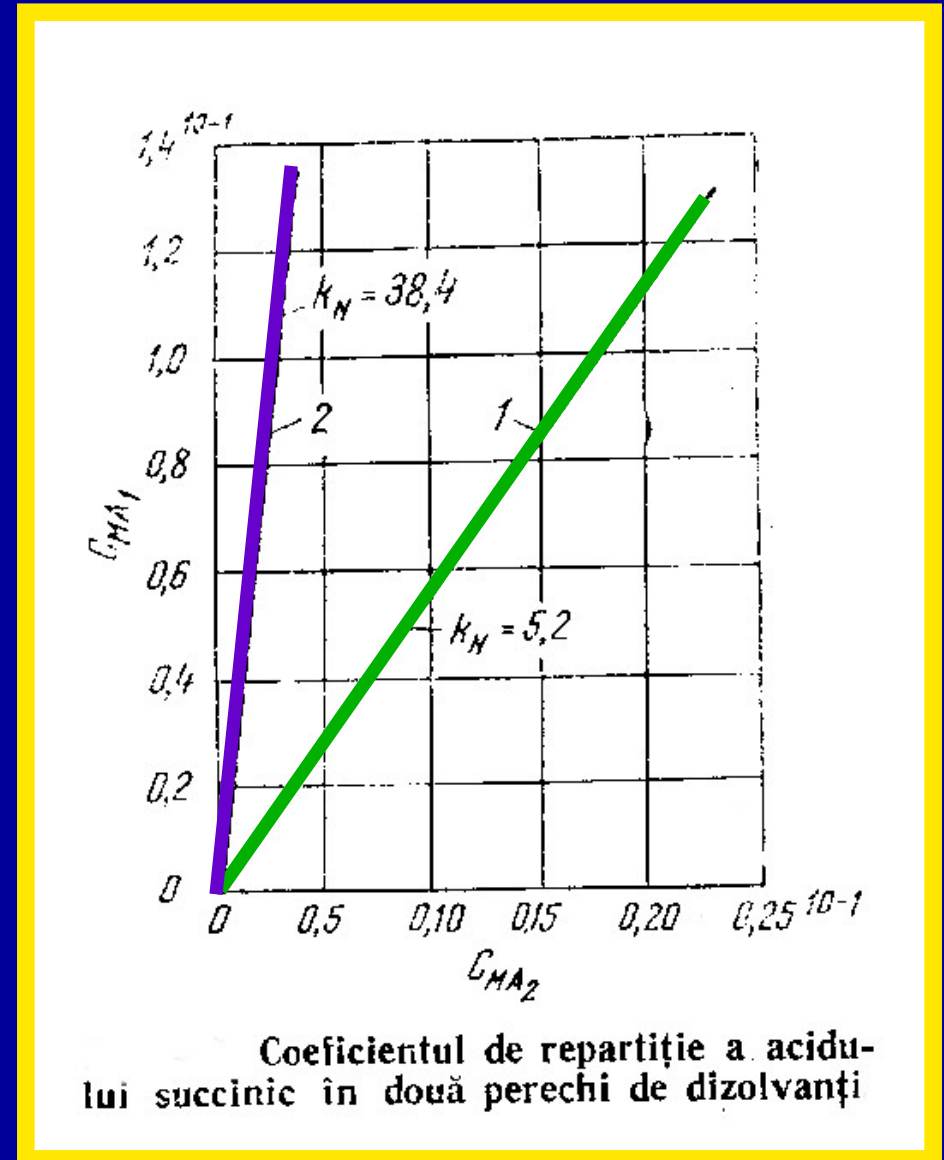
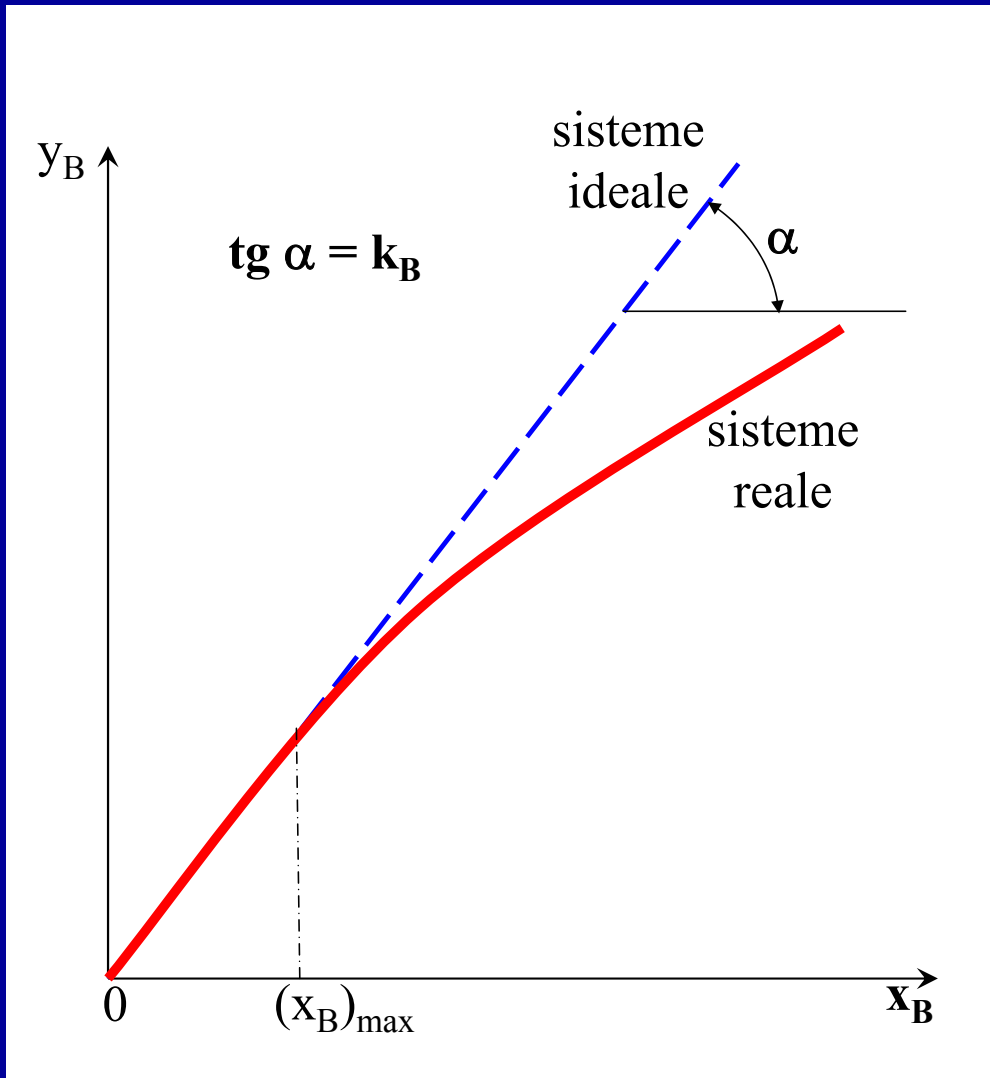
- o Raportul concentrațiilor componentului B în extract (y_B) și în rafinat (x_B), la o temperatură și presiune date este o mărime constantă, dată de relația:

$$\frac{y_B}{x_B} = k_B \quad (29)$$

în care k_B este **constanta de distribuție (repartiție) a lui Nernst**.

- o Valoarea acestei constante depinde de natura sistemului și de temperatură.

Legea de repartiție a lui Nernst



Legea de repartiție a lui Nernst

- o Coeficientul de distribuție se determină experimental, și pe domeniul soluțiilor diluate are valoare constantă.
- o Legea de repartiție Nernst este strict valabilă numai pentru sisteme ideale (soluții diluate).
- o În cazul sistemelor reale, această dependență este neliniară.

**MĂRIMI ȘI ECUAȚII
FUNDAMENTALE ALE
TRANSFERULUI DE MASĂ**

Flux masic, flux masic unitar

- o Componentul transferat în cantitatea cea mai mare poartă denumirea de **solut** sau **component activ**, ceilalți componenți purtând denumirea de **inerți** sau **componenți inactivi**.
- o Fluxul de substanță al solutului (J_S) reprezintă cantitatea de solut care difuzează în unitatea de timp:

$$J_S = \frac{dm}{dt} \quad (30)$$

Flux masic, flux masic unitar

o m = cantitatea de solut transferată,

o t = timpul.

o Fluxul de masă se poate exprima în:

- kg/s ,

- kmoli/s ,

- m^3/s ,

după cum cantitatea transferată m este exprimată în:

- kg ,

- kmoli ,

- m^3 .

Flux masic, flux masic unitar

- o Fluxul unitar de substanță al solutului (j_s) (denumit și **viteză de difuziune** sau **viteză de transfer**) este definit ca fiind cantitatea de substanță transferată în unitatea de timp printr-o unitate de suprafață (A):

$$j_s = \frac{dm}{A \cdot dt} \quad (31)$$

- o Fluxul unitar de substanță se exprimă, în funcție de unitatea de măsură a cantității de solut, în $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, $\text{kmoli}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, sau $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

Mecanisme de transfer de masă

- o Legile transferului de masă = relații între:
 - fluxurile de substanță transportată și gradientul de concentrație (mecanism difuzional);
 - fluxurile de masă și produsul dintre concentrație și viteză (mecanism convectiv).

Mecanisme de transfer de masă

- o Mecanismul transferului de masă este influențat de condițiile hidrodinamice din sistem:
 - În sisteme stagnante, transportul unei specii moleculare se realizează prin **difuziune moleculară**;
 - În sisteme dinamice (faze aflate în mișcare), transferul de masă are loc ca efect al deplasării și amestecării speciilor moleculare, concomitent cu macroparticulele de fluid, prin **difuziune convectivă**.

Difuziunea moleculară

- o rezultă din deplasarea individuală, dezordonată a moleculelor printr-un mediu, datorită energiei termice.
- o ciocnirile cu celelalte molecule fac ca deplasarea să se realizeze în zig-zag, cu frecvente schimbări de viteză, atât ca mărime, cât și ca sens.
- o viteza de difuziune este mică, ea crescând cu:
 - creșterea temperaturii (deoarece crește viteza moleculelor)
 - scăderea presiunii (deoarece scade frecvența ciocnirilor).

Difuziunea moleculară

poate fi definită ca fiind deplasarea reciprocă a componentelor în interiorul unui amestec datorită lipsei de echilibru în toate punctele sale.

- o Această lipsă locală de echilibru se poate datora:
 - existenței unui gradient de concentrație - **difuziune moleculară (ordinară)**;
 - existenței unui gradient de temperatură - **difuziune termică (termodifuziune)**;
 - existenței unui gradient de presiune - **difuziune de presiune**;
 - acțiunii diferențiate a unor forțe exterioare asupra componentelor amestecului - **difuziune forțată**.

Difuziunea moleculară

- o Intensitatea transportului de substanță este cu atât mai mare cu cât gradientul (de concentrație, temperatură, presiune) este mai mare.
- o Termodifuziunea, difuziunea de presiune și difuziunea forțată se caracterizează prin fluxuri reduse, fiind utilizate în special pentru purificări avansate într-o singură fază.

Difuziunea convectivă

- o apare în fluide aflate în mișcare;
- o intensitatea sa depinde:
 - de proprietățile de transport,
 - de caracteristicile dinamice ale fluidului.
- o ca și în transferul de impuls sau de căldură avem:
 - **convecția forțată** - curgerea este provocată de introducerea în sistem a unei energii externe (pompa, agitator, alt dispozitiv)
 - **convecția liberă** - deplasarea fluidului are loc ca urmare a unei diferențe de densitate generată de o diferență de concentrație sau de temperatură.

Difuziunea convectivă

- o Difuziunea convectivă este întotdeauna însoțită și de difuziunea moleculară, aportul celor două mecanisme depinzând de condițiile hidrodinamice.
- o În difuziunea convectivă, transferul de masă este însoțit de **transfer de impuls**, iar atunci când fazele apar ca urmare a schimbării stării de agregare a amestecului, apare suplimentar și **transferul de căldură**.
- o Cristalizarea, distilarea, rectificarea, sublimarea, uscarea, sunt operații care au la bază **transferul simultan de impuls, masă și căldură**.

Difuziunea moleculară ordinară.

Legea I a lui Fick

- o Acest tip de difuziune constă numai în deplasarea la scară moleculară a unei substanțe printr-un fluid.
- o Conform teoriei cinetice a gazelor, deplasarea moleculelor are loc prin ciocniri succesive între molecule, ciocniri soldate cu modificări de viteză atât ca direcție, cât și ca mărime.
- o Deși viteza moleculelor este foarte mare, de ordinul sutelor de metri pe secundă, viteza efectivă a difuziunii moleculare este foarte redusă, ca urmare a numărului mare de ciocniri.

Difuziunea moleculară ordinară.

Legea I a lui Fick

- o Forța motoare a difuziunii moleculare o constituie gradientul de concentrație în amestec.
- o Cantitativ, difuziunea moleculară este descrisă de **legea I a lui Fick**.
- o Această lege intuitivă este analogă cu:
 - legea lui Fourier pentru transferul termic conductiv
 - legea lui Newton pentru transferul de impuls.

Difuziunea moleculară ordinară.

Legea I a lui Fick

- o Intr-un sistem staționar, fluxul masic transferat este proporțional cu un coeficient de difuziune și cu gradientul de concentrație.
- o Pentru difuziunea componentului A din amestecul (A + B), aceasta se scrie:

$$J_A = -D_{AB} \cdot A \cdot \frac{dC_A}{dl} \quad (32)$$

Difuziunea moleculară ordinară.

Legea I a lui Fick

- o O relație identică se poate scrie și pentru difuziunea în sens invers a componentului B din amestec:

$$J_B = -D_{BA} \cdot A \cdot \frac{dC_B}{dl} \quad (33)$$

- o D_{AB} = coef. de difuziune al lui A prin B;
- o D_{BA} = coeficientul de difuziune al lui B prin A.
- o $dC_{A(B)}$ = variația conc. componentului A, (B)
- o dl = lungimea pe care se produce variația concentrației componentului A (B)

Difuziunea moleculară ordinară.

Legea I a lui Fick

- o Înlocuind fluxurile cu fluxuri unitare se obțin următoarele expresii ale legii I a lui Fick:

$$j_A = -D_{AB} \cdot \frac{dC_A}{dl}$$
$$j_B = -D_{BA} \cdot \frac{dC_B}{dl}$$

(34)

Difuziunea moleculară ordinară.

Legea I a lui Fick

- o Dacă fluxul unitar de solut A din ecuația (34) se înlocuiește în ecuația de definiție a fluxului unitar de substanță (31) se obține ecuația diferențială a cantității de substanță difuzate:

$$dm_A = -D_{AB} \cdot dA \cdot \frac{dC_A}{dl} \cdot t \quad (35)$$

- o Semnul minus din ecuație indică faptul că difuziunea moleculară are loc în sensul scăderii concentrației lui A.

Coeficientul de difuziune

- o Dp_{dv} fizic, coeficientul de difuziune moleculară reprezintă capacitatea de migrare a unui component într-un mediu gazos, lichid sau solid.
- o Dimensional, el se exprimă în SI în m²/s.
- o Coeficientul de difuziune moleculară depinde de:
 - presiune,
 - temperatură,
 - natura componentilor,
 - concentrație (la lichide).
- o Se determină experimental sau se calculează cu ajutorul unor relații, de regulă semiempirice sau empirice.
- o Valorile exacte sunt numai cele experimentale.

Coeficienți de difuziune în gaze

- o Difuzivitatea gazelor este estimată, în general, cu o precizie care poate atinge 5%, pe baza unor considerente teoretice.
- o Coeficienții de difuziune în gaze au valori cuprinse în limitele 10^{-5} - 10^{-4} m²/s.
- o La presiuni totale mici, de până la 0,1 MPa, coeficienții de difuziune sunt independenți de concentrație.

Coeficienți de difuziune în lichide

- o Coeficienții de difuziune în lichide au valori cuprinse aproximativ între 10^{-9} - 10^{-10} m^2/s ;
- o Depind de concentrație datorită variației viscozității și a gradului de idealitate al soluției.
- o În amestecuri lichide de neelectroliți moleculele difuzează ca atare, iar electroliții ionizează în soluție și difuzează ca ioni.

Coeficienți de difuziune în solide

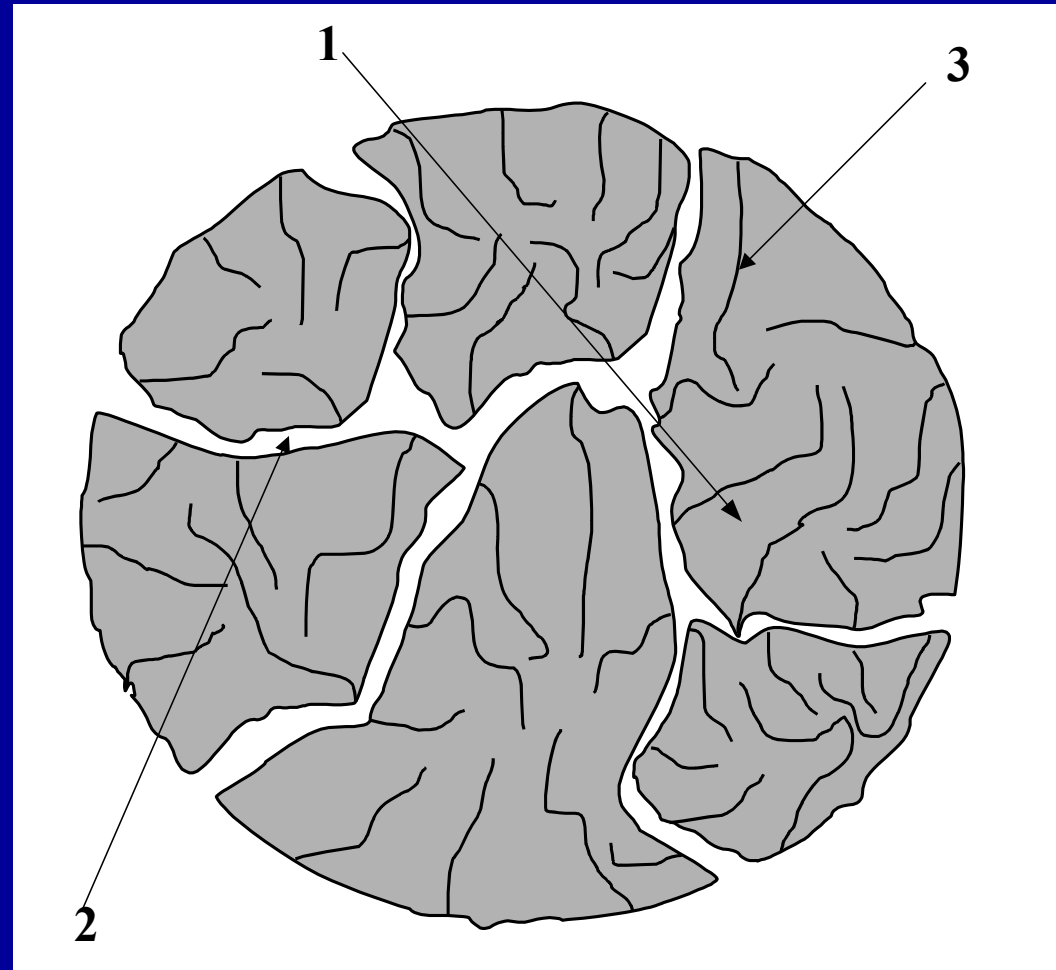
- o Difuziunea moleculară în solide prezintă două aspecte:
 - difuziunea gazelor și a lichidelor prin structura poroasă a solidului;
 - interdifuziunea constituenților solidului, ca urmare a mișcării atomilor.
- o Dp dv al ingineriei proceselor fizico - chimice interesează în special primul aspect, întâlnit frecvent în: adsorbție, desorbție, uscare, extracție L - S, precum și în cataliza eterogenă.

Coeficienți de difuziune în solide

- o Un solid poros = microgranule aglomerate într-o macrogranulă.
- o Între microgranule se formează o rețea de goluri formată din pori cu diametre cuprinse între 10^2 - 10^6 nm:
 - micropori (10^2 - 10^4 nm), proveniți din microgranule
 - macropori (10^4 - 10^6 nm) rezultați din spațiile libere dintre microgranule.
- o Structura poroasă este complicată de prezența interconectărilor între pori de diferite dimensiuni și lungimi.

Coeficienți de difuziune în solide

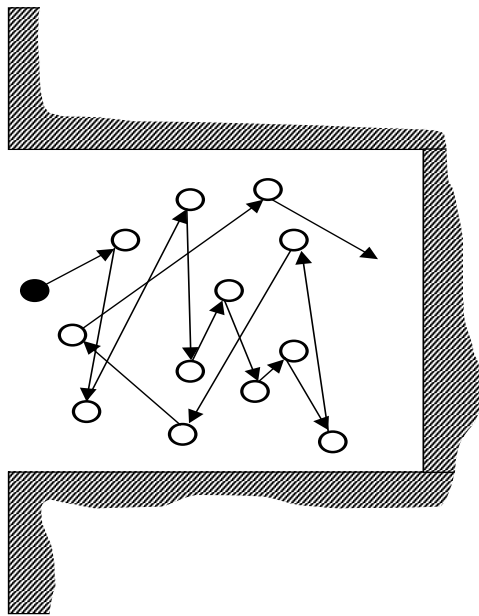
- o Difuziunea moleculară prin porii unui solid poate avea loc prin trei mecanisme:
- o difuziune Fick;
- o difuziune Knudsen;
- o difuziune superficială.



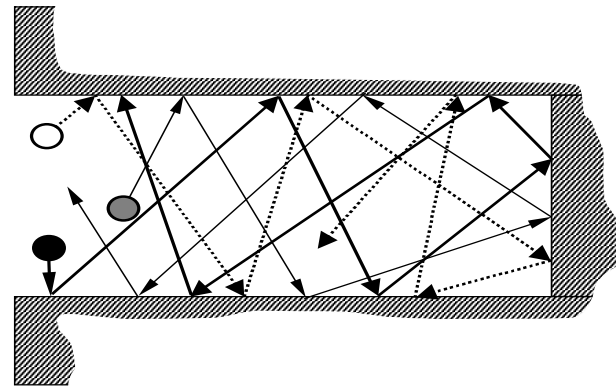
Structura unei macrogranule poroase

1 – microgranule; 2 – macropori; 3 – micropori.

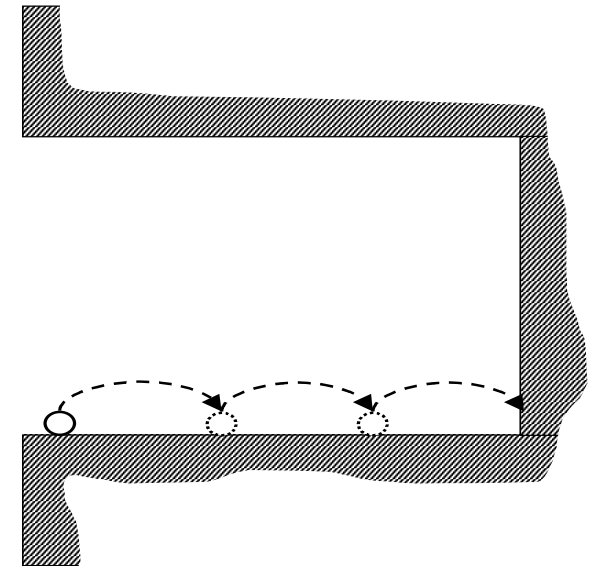
Coeficienți de difuziune în solide



a)



b)



c)

Reprezentarea schematică a difuziunii prin pori
a - difuziune moleculară (Fick); b - difuziune Knudsen;
c - difuziune superficială

Difuziunea convectivă

- o Mecanismul convectiv de transport de masă se manifestă în fluidele aflate în mișcare
- o intensitatea sa depinde de:
 - proprietățile de transport,
 - caracteristicile dinamice ale fluidului.
- o Difuziunea convectivă este mult mai intensă decât difuziunea moleculară.
- o Transportul de substanță prin mecanism convectiv se datorează deplasării globale a fluidului și se exprimă în funcție de viteza medie locală.

Difuziunea convectivă

- o Fluxul masic transferat prin difuziune convectivă = (debitul total de fluid) x (concentrația în amestec a speciei moleculare transferate):

$$J_A = m_V \cdot C_A = v \cdot S \cdot C_A \quad [\text{kg/s}] \quad (63)$$

- o m_V = debitul volumic de fluid (m^3/s),
- o v = viteza medie a fluidului (m/s),
- o S = aria secțiunii de curgere (m^2).
- o Conc. solutului A este exprimată în kg/m^3 .

Difuziunea convectivă

o Fluxul unitar masic:

$$j_A = v \cdot C_A \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}] \quad (64)$$

$j_A = v \cdot C_A \quad [\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
o Denumirea de **transfer de masă convectiv** s-a încetățenit în literatură pentru transferul de masă:

- între două fluide nemiscibile aflate în mișcare
- între un fluid în mișcare și o suprafață solidă în repaus.

Difuziunea convectivă

- o Fluxul total J_A (convectiv) de substanță transportată se exprima printr-o ecuație generală, analogă relației lui Newton din transferul termic:

$$J_A = k_c \cdot \Delta C_A \quad (65)$$

- o k_c = coeficientul individual de transfer de masă
- o ΔC_A = diferența dintre concentrația solutului A la interfață și concentrația (medie) a acestuia în masa fluidului în mișcare (când transferul de substanță are loc la interfață).

Difuziunea convectivă

- o Descrierea matematică a procesului de difuziune convectivă = ecuația diferențială a difuziunii sau ecuația diferențială a distribuției concentrației într-un fluid aflat în mișcare.
- o Această ecuație corespunde ecuației câmpului de temperatură din transferul de căldură prin convecție. (Analogie cu transferul termic convectiv)

Ecuatia diferențială a difuziunii

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A}{\partial t} + v_x \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y \cdot \frac{\partial C_A}{\partial y} + v_z \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} + C_A \cdot \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = \\ = D_{AB} \cdot \left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] \end{aligned} \quad (73)$$

Ecuația diferențială a difuziunii

o ținând cont că suma primilor patru termeni din membrul stâng reprezintă **derivata substanțială a concentrației componentului A**:

$$\frac{DC_A}{dt} + C_A \cdot \nabla v = D_{AB} \cdot \nabla^2 C_A \quad (74)$$

Ecuatia diferențială a difuziunii

- o Ecuatia (74) este **ecuația diferențială a difuziunii**, ecuație care redă profilul concentrației componentului A într-un fluid aflat în mișcare nestaționară.
- o În această formă, ecuația nu poate fi integrată analitic.
- o Pentru diverse cazuri particulare, ecuația diferențială a difuziunii capătă forme mai simple.

Ecuatii criteriale ale difuziunii

- o Ecuația diferențială a difuziunii într-un mediu mobil (74) nu are soluții analitice.
- o Există soluții analitice exacte pentru unele cazuri simple sau simplificate (transferul de masă de la o placă plană la un fluid în curgere laminară în lungul acesteia).
- o Pentru alte situații:
 - transferul de masă în stratul limită laminar,
 - transferul de masă de la un gaz la un film de lichid,
 - transferul de masă în stratul limită turbulent,se pot găsi soluții aproximative, prin **rezolvarea separată** a ecuațiilor curgerii, respectiv difuziunii.

Ecuatii criteriale ale difuziunii

- o Când integrarea - analitică sau numerică, exactă sau aproximativă - a ecuațiilor diferențiale ale difuziunii nu este posibilă, se face apel la analiza dimensională și la teoria similitudinii.
- o Criteriile de similitudine pentru transferul de masă se pot obține:
 - direct din ecuația diferențială a difuziunii,
 - făcând apel la analiza dimensională prin aplicarea teoremei π .

Ecuatii criteriale ale difuziunii

o Ecuația diferențială a difuziunii (73):

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_A}{\partial t} + v_x \cdot \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y \cdot \frac{\partial C_A}{\partial y} + v_z \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} + C_A \cdot \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = \\ = D_{AB} \cdot \left[\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right] \end{aligned} \quad (73)$$

o se poate scrie sub forma ecuației diferențiale generalizate:

$$\left[\frac{C_A}{t} \right] + \left[\frac{v \cdot C_A}{l} \right] + \left[\frac{D_{AB} \cdot C_A}{l^2} \right] = 0 \quad (83)$$

I II III

Ecuatii criteriale ale difuziunii

- o Termenul I = cantitatea de substanță acumulată în unitatea de timp. Acest termen se mai poate scrie sub forma:

$$\left[\frac{C_A}{t} \right] = \left[\frac{k \cdot C_A}{l} \right] \quad (84)$$

- o în care k este un coeficient parțial de transfer de masă exprimat în m/s. Cu această substituție, ecuația (83) devine:

Ecuatii criteriale ale difuziunii

$$\left[\frac{k \cdot C_A}{l} \right] + \left[\frac{v \cdot C_A}{l} \right] + \left[\frac{D_{AB} \cdot C_A}{l^2} \right] = 0 \quad (85)$$

I

II

III

Ecuatii criteriale ale difuziunii

o Raportul dintre termenii I și III reprezintă raportul dintre fluxul total de substanță și fluxul de substanță transferat prin mecanism molecular:

$$\frac{\text{I}}{\text{III}} = \frac{\text{Flux total de substanta}}{\text{Flux transferat prin mecanism molecular}} = \frac{k \cdot C_A \cdot l^2}{l \cdot D_{AB} \cdot C_A} = \frac{k \cdot l}{D_{AB}} = \text{Sh} \quad (86)$$

Ecuatii criteriale ale difuziunii

$$\frac{k \cdot l}{D_{AB}} = Sh$$

- o Acesta este **criteriul Sherwood**, cunoscut și drept **criteriul Nusselt difuzional** (Nu_D), datorită analogiei sale cu criteriul Nusselt din transferul termic.

Ecuatii criteriale ale difuziunii

- o Raportul dintre termenii II și III reprezintă raportul dintre fluxul de substanță transferat prin mecanism convectiv și fluxul de substanță transferat prin mecanism molecular:

$$\frac{\text{II}}{\text{III}} = \frac{\text{Flux de substanța transferat prin mecanism convectiv}}{\text{Flux de substanța transferat prin mecanism molecular}} = \frac{v \cdot C_A \cdot l}{D_{AB} \cdot C_A} = \frac{v \cdot l}{D_{AB}} = \text{Pe}_D \quad (87)$$

Ecuatii criteriale ale difuziunii

$$\frac{v \cdot l}{D_{AB}} = Pe_D$$

- o Acest raport este cunoscut ca fiind **criteriul Péclet difuzional** (Pe_D) analog criteriului Péclet din transferul termic.
- o Produsul $v \cdot l$ din expresia criteriului Péclet se poate elimina prin împărțire la criteriul Reynolds:

Ecuatii criteriale ale difuziunii

$$\frac{Pe}{Re} = \frac{v \cdot l}{D_{AB}} \cdot \frac{\mu}{\rho \cdot v \cdot l} = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}} = \frac{\nu}{D_{AB}} = Sc \quad (88)$$

- o Se obține în acest mod **criteriul Schmidt**, cunoscut și sub denumirea de **criteriul Prandtl difuzional** (Pr_D), prin analogie cu criteriul Prandtl din transferul termic.
- o Ca și criteriul Pr, criteriul Sc este funcție numai de proprietățile fluidului.

Ecuatii criteriale ale difuziunii

- o Deoarece transferul de masă are loc concomitent cu transferul de impuls, funcția criterială va include, după caz, criteriile Re , Fr , Gr , precum și simplecșii geometrice (G_1, G_2, \dots).
- o La modul general, ecuația criterială a transferului de masă are forma:

$$Sh = f(Sc, Re, Fr, G_1, G_2, \dots) \quad (89)$$

Ecuatii criteriale ale difuziunii

o În cazul convecției forțate, criteriul Fr se neglijează, ecuația (89) devenind:

$$Sh = f(Sc, Re, G_1, G_2, \dots) \quad (90)$$

o În cazul transferului de masă prin convecție liberă, criteriul Froude se înlocuiește cu criteriul Grashoff difuzional (Gr_D), iar (89) devine:

$$Sh = f(Sc, Gr_D, G_1, G_2, \dots) \quad (91)$$

Ecuatii criteriale ale difuziunii

- o În cazul sistemelor asemenea din punct de vedere geometric, relațiile (90) și (91) devin:

$$\begin{aligned} \text{Sh} &= f(\text{Sc}, \text{Re}) \quad \text{respectiv} \\ \text{Sh} &= f(\text{Sc}, \text{Gr}_D) \end{aligned} \quad (92)$$

- o care pot fi scrise și sub formele:

$$\begin{aligned} \text{Sh} &= C \cdot \text{Re}^m \cdot \text{Sc}^n \\ \text{Sh} &= C \cdot \text{Gr}_D^m \cdot \text{Sc}^n \end{aligned} \quad (93)$$

Ecuatii criteriale ale difuziunii

- o Când au loc simultan fenomene de transfer de masă și căldură, se utilizează **criteriul Lewis (Le)**.
- o **Le** = raportul dintre fluxul termic transferat prin conductivitate și fluxul de substanță transferat prin mecanism molecular:

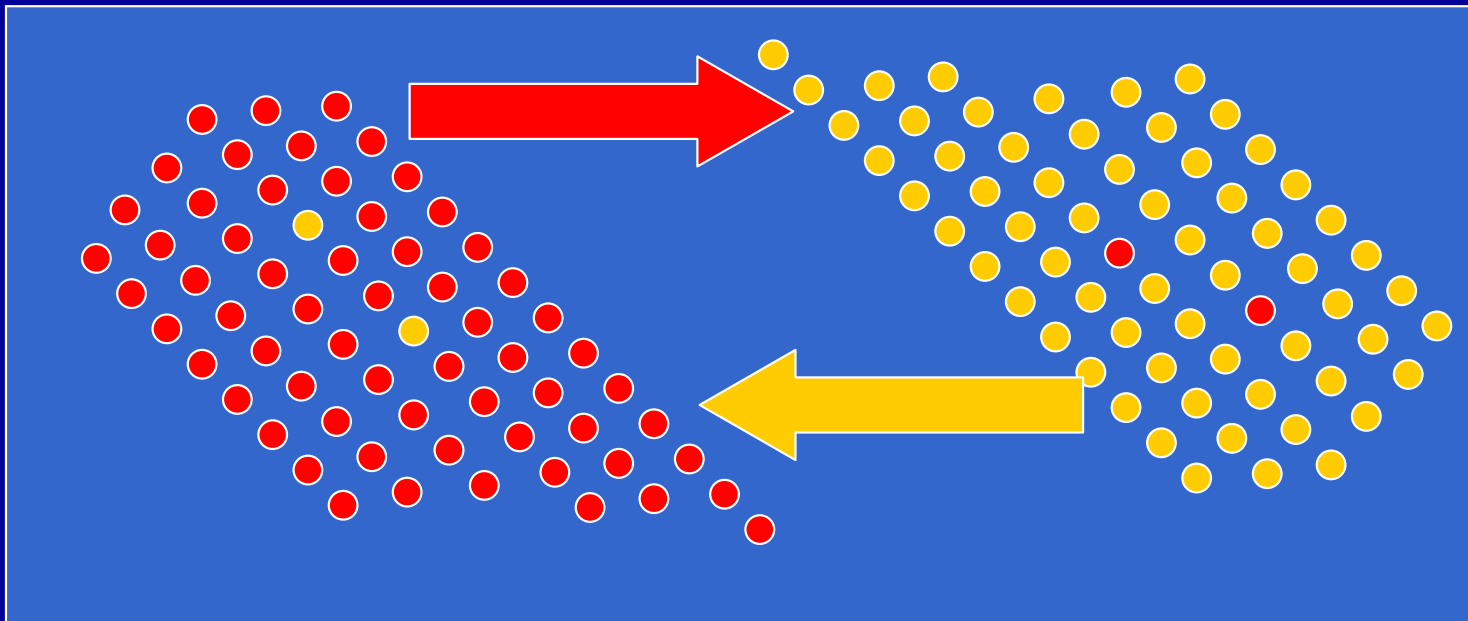
$$Le = \frac{Pe_D}{Pe} = \frac{v \cdot l}{D_{AB}} \cdot \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p \cdot v \cdot l} = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p \cdot D_{AB}} \quad (94)$$

Difuziunea într-o singură fază

- o Unul din scopurile principale ale difuziunii este separarea unui amestec prin trecerea unui component dintr-o fază în alta.
- o Mecanismul prin care substanța ajunge și pleacă de la interfața care separă cele două faze aflate în contact nu poate fi considerat transfer de masă ci, mai degrabă, **TRANSPORT DE MASA.**

Difuziunea într-un amestec binar de gaze

- o Dacă într-o regiune a unui volum de gaz există o diferență de concentrație, componentele gazului vor difuza tinzând să uniformizeze compoziția amestecului.



**Procedee de separare bazate
pe difuziunea într-o singură
fază**

o Aceste procedee sunt aplicate ca:

- metode de purificare:

- topire zonală,
- osmoză,
- etc,

- metode de separare a izotopilor cu mase atomice mai mari de 40, când procedeele convenționale nu sunt utilizabile.

Difuziunea moleculară sub gradient termic

- o Gradientii termici fac să apară în masa unui gaz fenomenul de difuziune moleculară.
- o Moleculele mai grele se concentrează în zonele mai reci ale masei de gaz, în timp ce moleculele ușoare se concentrează în zonele mai calde.
- o La aceeași masă moleculară, în zonele reci se concentrează moleculele cu diametru mai mare, în zonele calde concentrându-se moleculele cu diametru mai mic.

Difuziunea moleculară sub gradient termic

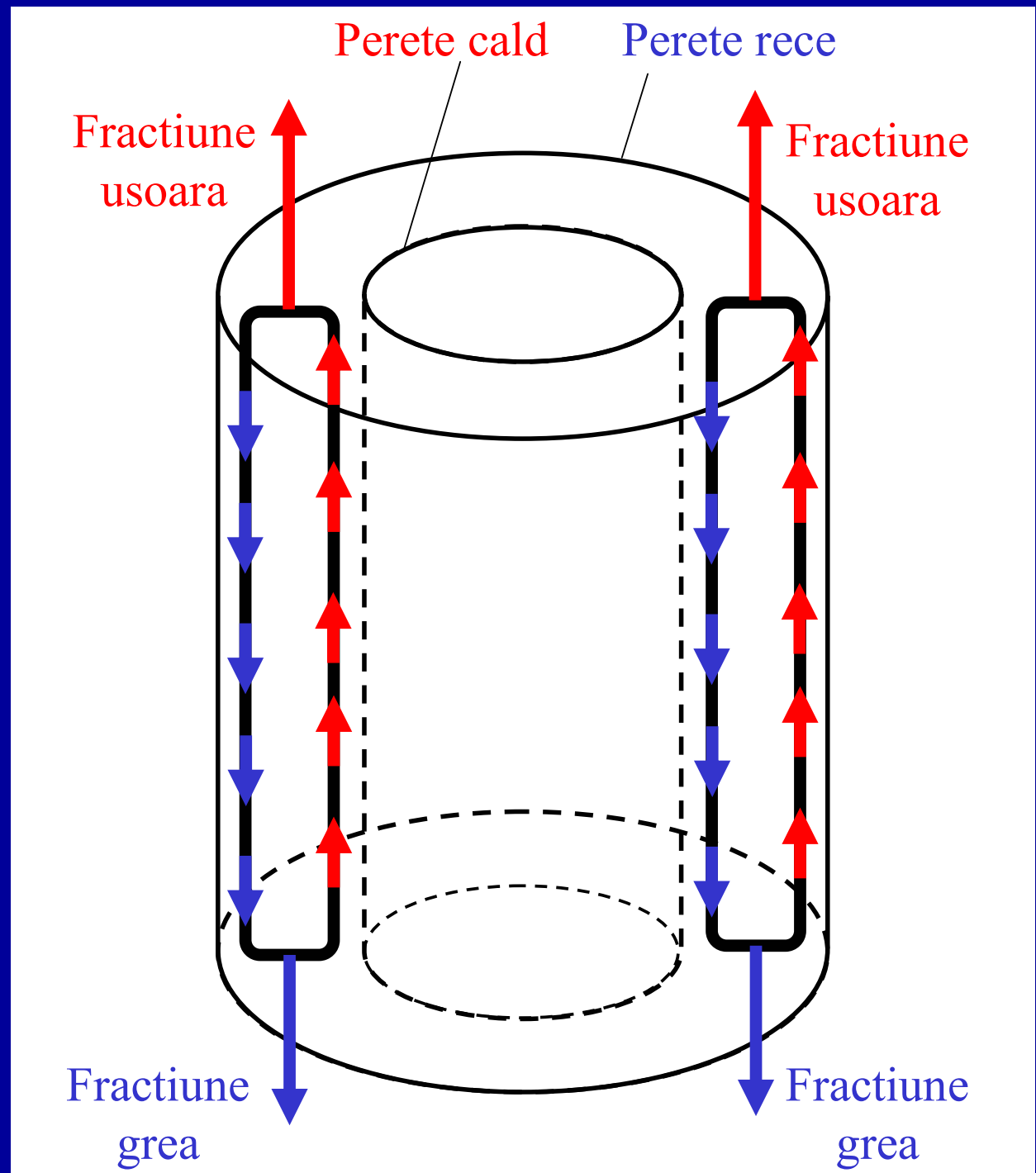
- o Separarea unui amestec gazos sub influența unui gradient termic poartă denumirea de **termodifuziune**.
- o Termodifuziunea este utilizată pentru **separări dificile**, cum ar fi separările izotopilor oxigenului, kriptonului, neonului, argonului, clorului, hidrogenului.

Principiul separării prin termodifuziune

O coloană de termodifuziune este formată din doi cilindri verticali, coaxiali, între aceștia existând un spațiu inelar foarte îngust, denumit **spațiu de difuziune**.

Cilindrul interior este încălzit, iar cel exterior este răcit, între cei doi cilindri existând o cădere de temperatură de câteva sute de kelvini.

Apariția curenților convectivi se datorează diferenței de masă moleculară, respectiv densitate. Mișcarea radială a moleculelor face posibilă separarea amestecului în componente, în timp ce curenții de convecție permit evacuarea din aparat a celor două fracțiuni (grea și ușoară).



Difuziunea moleculară sub gradient de presiune

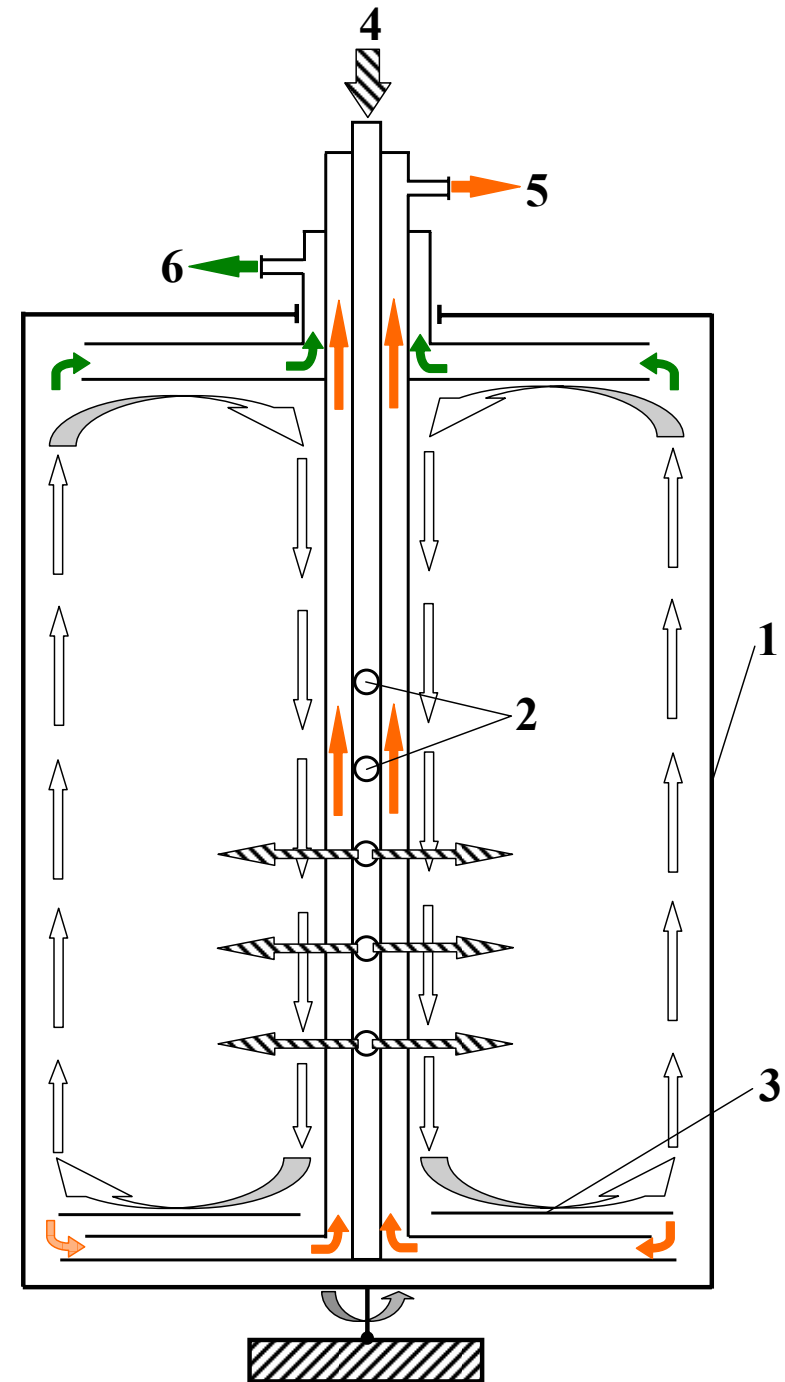
- o Moleculele din specii diferite dintr-un amestec se pot separa dacă, în recipientul care conține amestecul, se creează un gradient de presiune de valoare ridicată.
- o De obicei, pentru separarea amestecurilor gazoase, gradientul de presiune se realizează:
 - prin intermediul unui câmp de forțe centrifugal,
 - prin intermediul unor jeturi de gaz având viteze foarte mari.

Difuziunea moleculară sub gradient de presiune

- o În primul caz, separarea se realizează în tamburul ultracentrifugelor.
- o Sub acțiunea forței centrifuge, moleculele cu masă mai mare se deplasează spre periferia recipientului aflat în rotație, în timp ce moleculele cu masă mai mică se deplasează spre axul recipientului.

o Ultracentrifuga Zippe

- 1 - tambur rotativ;
- 2 - orificii de alimentare;
- 3 - șicană rotativă;
- 4 - alimentare;
- 5 - evacuare fracțiune ușoară;
- 6 - evacuare fracțiune grea.

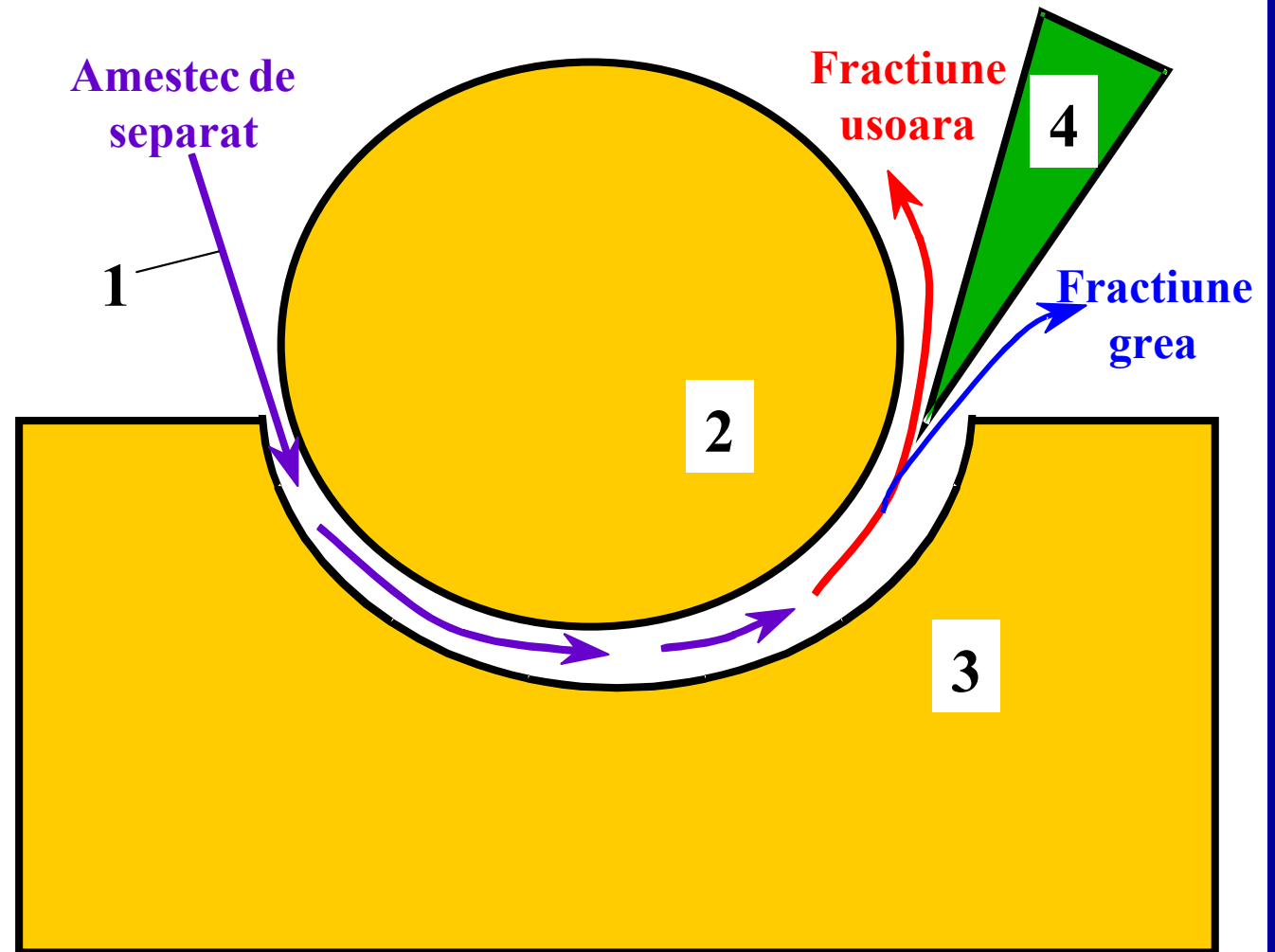


Difuziunea moleculară sub gradient de presiune

- o În al doilea caz, amestecul care trebuie separat este injectat cu viteză supersonică expandând între două suprafețe curbe, de secțiune variabilă.
- o Datorită vitezei foarte mari a curentului de gaz și formei secțiunii de curgere, componentul greu se acumulează la peretele exterior, iar cel ușor la peretele interior.
- o Efectul de separare la o singură trecere fiind redus, se utilizează mai multe trepte în serie.
- o Procedul are dezavantajul unui consum energetic ridicat.

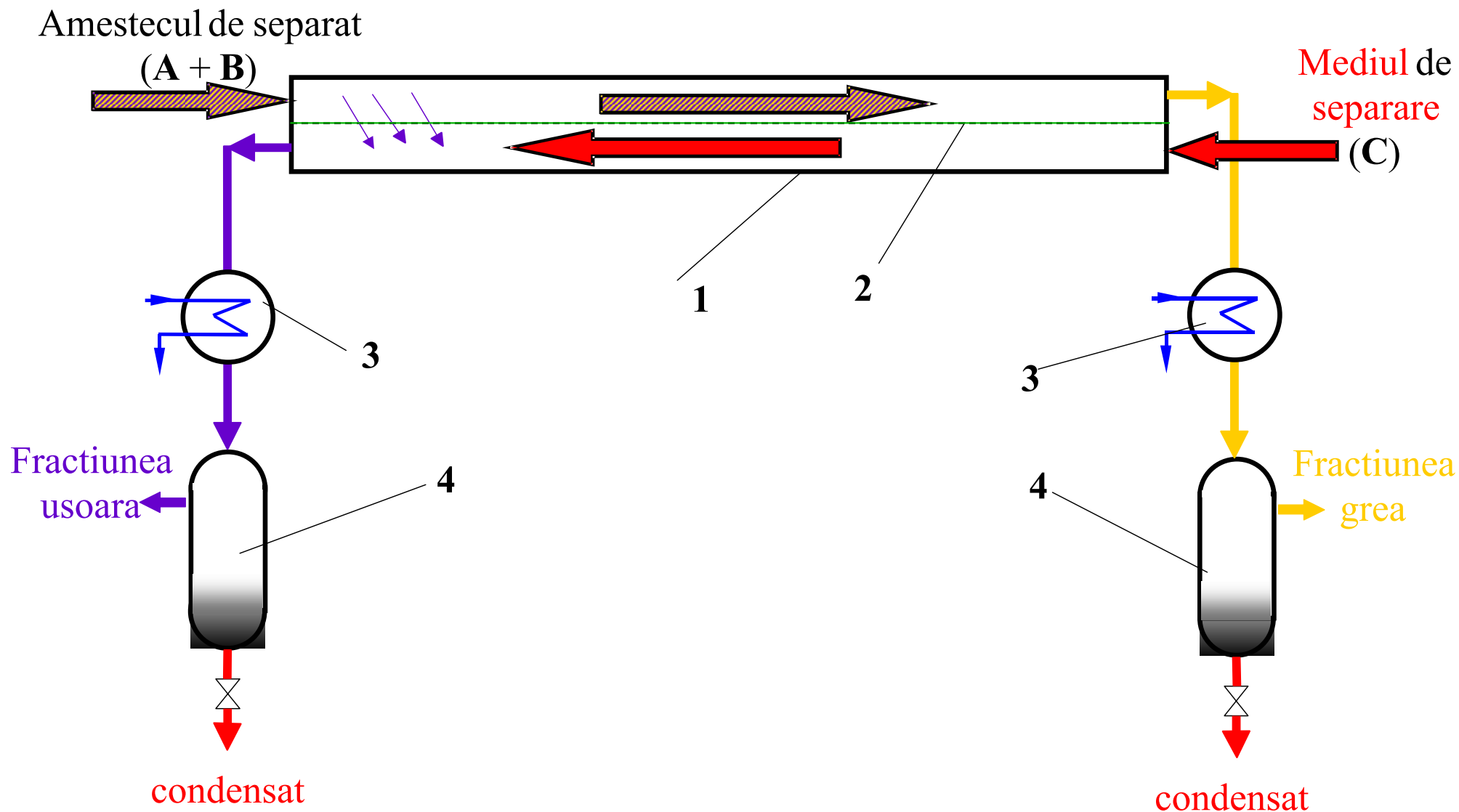
o Principiul jetului separator

- 1 - jet de gaz;
- 2, 3 -
suprafețe
curbe;
- 4 - lamă de
separare.



Difuziunea de masă (atmoliza)

- o Este specifică separării unor amestecuri de gaze.
- o Separarea componentelor amestecului se realizează datorită diferenței dintre valorile coeficienților de difuziune moleculară ai fiecăruia într-un alt component gazos, corespunzător ales.



Schema de principiu a separării prin difuziune de masă
 1 - celulă de difuziune; 2 - perete poros; 3 - condensatoare;
 4 - separatoare de condensat.

- o Peretele poros al celulei de difuziune nu are rol un separator ci numai unul pur hidrodinamic.
- o Componentul A, cu coeficient de difuziune D_{AC} mai mare va trece mai repede decât componentul B prin peretele poros.
- o La ieșire, amestecul va fi mai sărac în component A decât la intrare, iar componentul C va conține componentii A și B într-un raport de concentrații favorabil componentului B.
- o O parte din componentul C va difuza prin peretele poros.
- o Se obțin în final două fracțiuni în care concentrația componentilor A și B este diferită de cea inițială.

o Deoarece o singură trecere prin celula de difuziune este de cele mai multe ori insuficientă, se utilizează separatoare cu mai multe celule, conectate conform schemei:

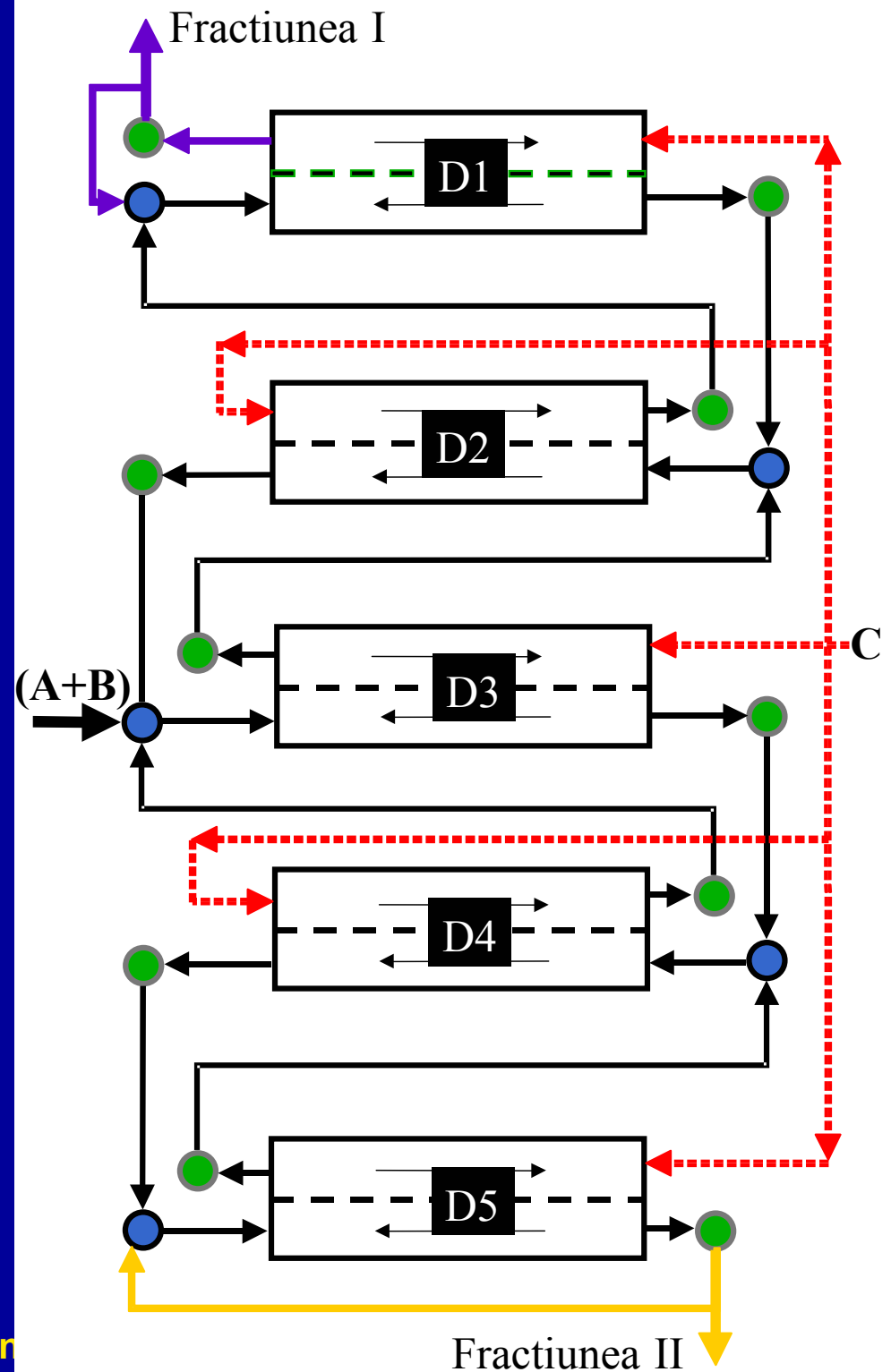
D1 - D5 celule de difuziune



pompe



condensatoare



Difuziunea de masă (atmoliza)

o Metoda difuziunii de masă se aplică la separarea izotopilor carbonului, neonului, etc., precum și la separarea componentelor unor amestecuri de gaze dificil de separat prin alte metode: heliu - neon, azot - hidrogen, etc.