

Capitolul 13

SOLUȚII BINARE

Soluțiile binare reprezintă amestecuri omogene bifazice (lichid și vapori) de două substanțe numite **componenți**, care se formează în urma procesului de dizolvare a componentului mai volatil (cu temperatura normală de saturație mai scăzută), denumit **dizolvat** sau **solvit**, în celălalt component (cu temperatura normală de saturație mai ridicată), denumit **absorbant**, **dizolvant** sau **solvent**. Procesul este însoțit de un efect termic iar separarea totală sau parțială a componentilor nu se poate realiza decât prin modificarea temperaturii și/sau a presiunii soluției.

Concentrația masică a solvitului din amestec reprezintă raportul dintre masa solvitului (dizolvatului) și masa amestecului:

$$\xi = \frac{m_d}{m_a + m_d} = \frac{m_d}{m} \quad [\text{kg/kg}]$$

unde m_a este masa absorbantului (solventului), m_d masa dizolvatului (solvitului) și m masa totală a amestecului (a soluției binare).

Concentrația molară a solvitului din amestec reprezintă raportul dintre numărul de moli ai solvitului (dizolvatului) și numărul de moli ai amestecului:

$$\psi = \frac{N_d}{N_a + N_d} = \frac{\frac{m_d}{M_d}}{\frac{m_a}{M_a} + \frac{m_d}{M_d}} \quad [\text{kmol/kmol}]$$

Soluția binară în fază lichidă coexistă cu faza gazoasă care se află deasupra ei, formată din amestec de vapori de solvit și solvent. În condiții de echilibru termodinamic, presiunile parțiale ale componentilor din faza lichidă

reprezintă presiunile lor de saturație corespunzătoare temperaturii soluției. Atunci când concentrația solvitului din amestec atinge valoarea maximă, numită **solubilitate**, soluția binară devine saturată. Dacă concentrația solvitului este mai mică, soluția se numește **diluată**, caz în care pot fi aplicate legi asemănătoare celor de la amestecuri de gaze perfecte.

Legea lui Raoult: Presiunea parțială a solvitului dintr-o soluție diluată, numită și **presiune osmotică**, este egală cu produsul dintre concentrația sa molară și presiunea vaporilor săi în stare pură, la echilibru termodinamic cu soluția binară.

$$p_d = \psi p_{ds} \quad [\text{Pa}]$$

Presiunea parțială a solventului dintr-o soluție diluată este egală cu produsul dintre concentrația sa molară și presiunea vaporilor săi în stare pură, la echilibru termodinamic cu soluția binară (presiunea de saturație).

$$p_a = (1 - \psi) p_{as} \quad [\text{Pa}]$$

Rezultă că:

$$\psi = \frac{p_{as} - p_a}{p_{as}} \quad [-]$$

Legea lui Henry: La temperatură constantă, masa de vapori dizolvată (absorbită) de un solvent este proporțională cu presiunea parțială a solvitului:

$$m_d = \frac{p_d}{H} \quad [\text{kg}]$$

unde H este constanta lui Henry care depinde de temperatură și de natura solvitului.

Având în vedere că vaporii solvitului se comportă ca un gaz real, presiunea parțială a acestora trebuie corectată astfel încât să producă aceeași variație de energie liberă ca și gazul perfect. Această presiune poartă numele de **fugacitate** și se notează cu φ . Prin urmare, legea lui Henry se poate scrie și sub forma:

$$m_d = \frac{\varphi_d}{H} \quad [\text{kg}]$$

Efectul termic al procesului de dizolvare are loc atunci când vaporii solvitului sunt absorbiți de solventul lichid și se manifestă prin apariția unei cantități de căldură, denumită **căldură de amestec**, care depinde de concentrația solvitului.

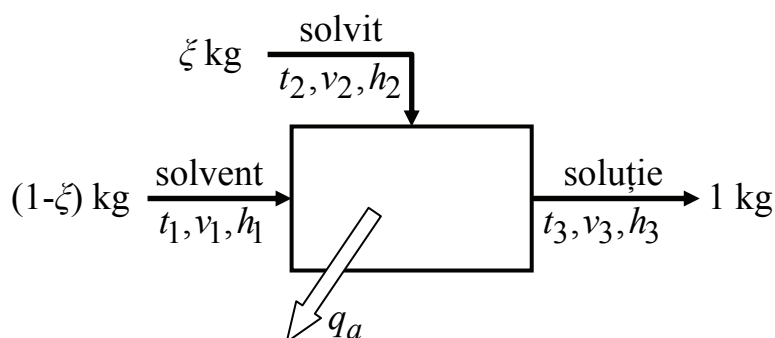


Fig. 13.1: Procesul de dizolvare (absorbție)

Pentru a menține constantă temperatura soluției, trebuie introdusă sau evacuată căldura de amestec, după cum reacția este endotermă, respectiv exotermă. Într-o reacție de dizolvare exotermă (de ex. absorbția vaporilor de amoniac în apă), căldura de amestec trebuie eliminată din sistem și deci, d.p.d.v. termodinamic, ea este negativă. Căldura de amestec este zero atât pentru $\xi=0$ (apă pură) cât și pentru $\xi=1$ (amoniac pur), și atinge valoarea extremă pentru $\xi \cong 0,45$.

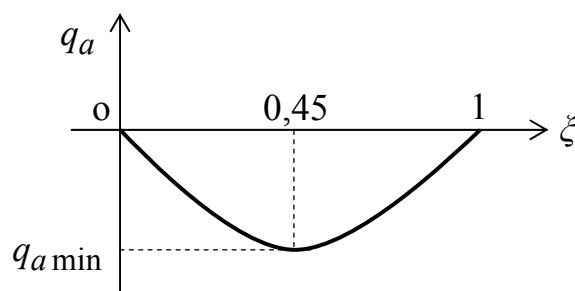


Fig. 13.2: Variația căldurii de amestec pentru amoniac-apă

În schimb, în cazul amestecurilor frigorigene (apă-alcool, apă-glicol, apă-săruri) reacţia este endotermă şi deci, pentru a menţine constantă temperatura amestecului, trebuie introdusă căldură.

Amestecul a două soluţii binare, având aceiaşi componenţi dar concentraţii şi stări termodinamice diferite, se studiază prin analiza simultană a ecuaţiilor de bilanţ de masă şi de bilanţ termic. Se consideră amestecul a două soluţii binare frigorigene, pentru care căldura de amestec este pozitivă ($q_a > 0$).

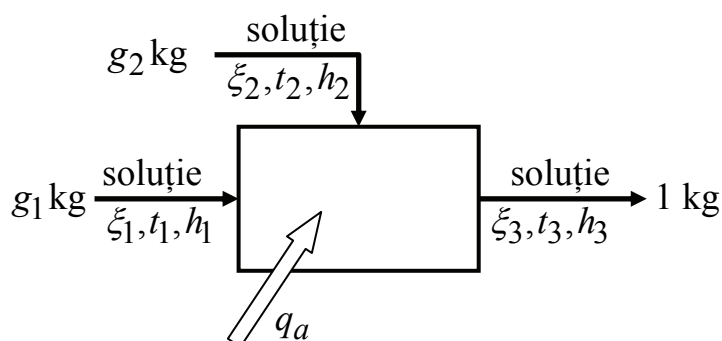


Fig. 13.3: Amestecul a două soluţii binare

Bilanţul de masă al soluţiilor:

$$g_1 + g_2 = 1$$

Bilanţul de masă al solvitului:

$$g_1 \xi_1 + g_2 \xi_2 = \xi_3$$

Prin rezolvarea sistemului de ecuaţii, rezultă:

$$g_1 = \frac{\xi_2 - \xi_M}{\xi_2 - \xi_1} \quad [-]$$

$$g_2 = \frac{\xi_M - \xi_1}{\xi_2 - \xi_1} \quad [-]$$

Bilanţul termic:

$$g_1 h_1 + g_2 h_2 + q_a = h_M$$

$$h_M = h_1 + \frac{\xi_M - \xi_1}{\xi_2 - \xi_1} (h_2 - h_1) + q_a \quad [\text{J/kg}]$$

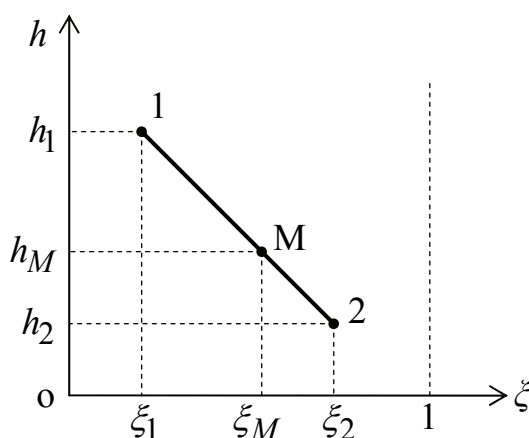


Fig. 13.4: Amestecul soluțiilor în diagrama h - ξ

Vaporizarea și condensarea soluțiilor binare. Se consideră o soluție binară care se încălzește la presiune constantă. Temperatura soluției crește până ajunge la starea de saturație, după care începe fierberea și formarea primelor bule de amestec de vapori având concentrația solvitului mai ridicată. Dacă se continuă introducerea de căldură, o parte din soluția lichidă vaporizează odată cu creșterea temperaturii, formându-se o stare bifazică compusă din soluție lichidă saturată mai săracă (cu concentrație în solvit mai mică) și amestec de vapori saturați uscați mai bogat, având concentrație de solvit mai ridicată decât cea a soluției inițiale. Vaporizarea (fierberea) continuă cu creșterea temperaturii până când ultima picătură de lichid din soluția binară se transformă în vapori saturați uscați iar concentrația solvitului din amestecul de vapri redevine egală cu cea inițială a soluției lichide. Dacă în continuare se introduce căldură, temperatura amestecului de vapori crește, vaporii devin supraîncălziți iar concentrația solvitului rămâne constantă.

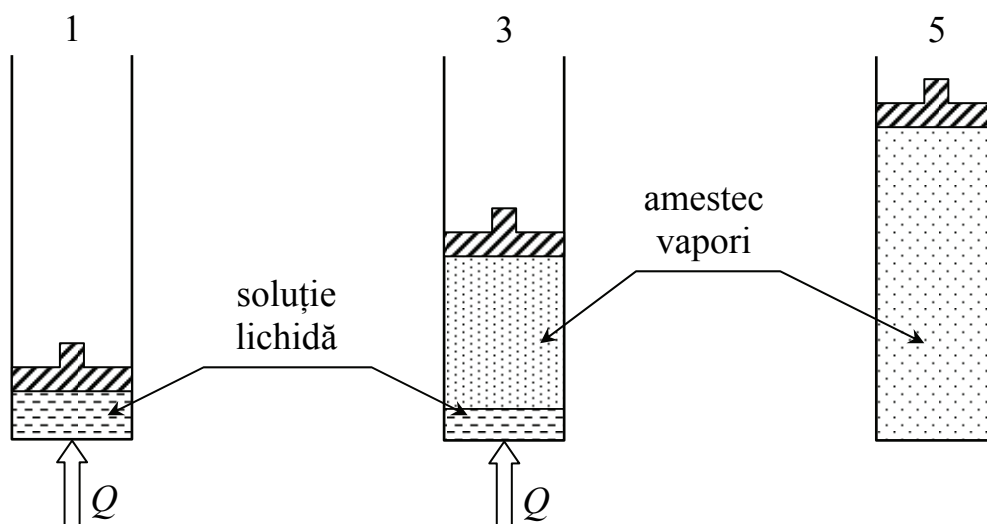


Fig. 13.5: Vaporizarea soluției binare la presiune constantă

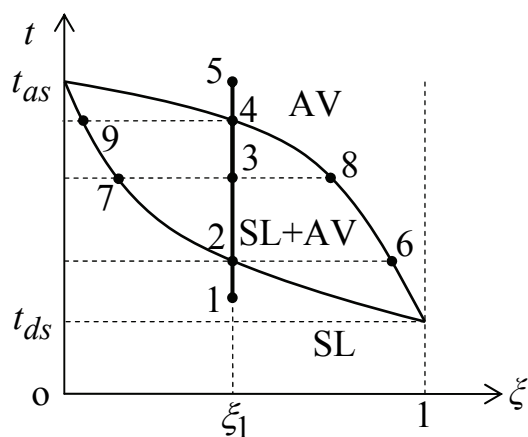


Fig. 13.6: Reprezentarea vaporizării în diagrama t - ξ

- 1 - soluție lichidă subrăcită
- 2, 7 și 9 - soluție lichidă saturată
- 3 - amestec de vapori umezi
- 4, 6 și 8 - amestec de vapori saturați uscați
- 5 - amestec de vapori supraîncălziți

t_{as} - temperatura de saturație a absorbantului

t_{ds} - temperatura de saturație a dizolvatului

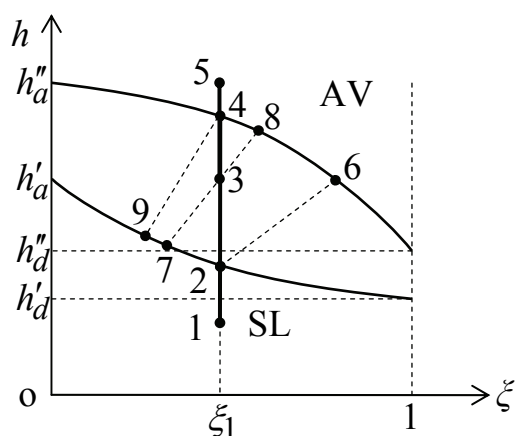


Fig. 13.7: Reprezentarea vaporizării în diagrama h - ξ

Procesul de condensare se desfășoară în sens invers prin răcirea amestecului de vapori supraîncălziți până la transformarea lor integrală în soluție lichidă.

Distilarea sau **vaporizarea continuă** a soluțiilor binare se realizează în vaporizatoare alimentate continuu cu soluție bogată. Prin furnizarea de căldură, temperatura crește și soluția bogată începe să fiarbă, rezultând un amestec de vapori saturați cu concentrație mai ridicată și soluție saturată săracă.

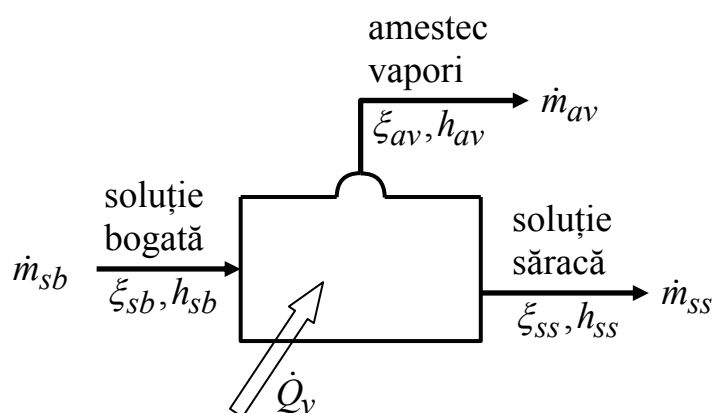


Fig. 13.8: Distilarea soluțiilor binare

Bilanţul de masă al soluţiilor:

$$\dot{m}_{sb} = \dot{m}_{av} + \dot{m}_{ss}$$

$$\dot{m}_{ss} = \dot{m}_{sb} - \dot{m}_{av}$$

Bilanţul de masă al solvitului:

$$\dot{m}_{sb} \xi_{sb} = \dot{m}_{av} \xi_{av} + (\dot{m}_{sb} - \dot{m}_{av}) \xi_{ss}$$

Coeficientul de circulaţie a soluţiei bogate reprezintă raportul dintre debitul masic al soluţiei bogate şi debitul masic al amestecului de vapori produşi:

$$f = \frac{\dot{m}_{sb}}{\dot{m}_{av}} = \frac{\xi_{av} - \xi_{ss}}{\xi_{sb} - \xi_{ss}} \quad [-]$$

Bilanţul termic sub formă de fluxuri:

$$\dot{m}_{sb} h_{sb} + \dot{Q}_v = \dot{m}_{av} h_{av} + (\dot{m}_{sb} - \dot{m}_{av}) h_{ss}$$

unde $\dot{Q}_v$ este puterea termică a vaporizatorului:

$$\dot{Q}_v = \dot{m}_{av} h_{av} + (\dot{m}_{sb} - \dot{m}_{av}) h_{ss} - \dot{m}_{sb} h_{sb} \quad [\text{W}]$$

Căldura unitară masică a vaporizatorului se defineşte ca raportul dintre puterea termică totală şi debitul masic al amestecului de vapori produşi:

$$q_v = \frac{\dot{Q}_v}{\dot{m}_{av}} = h_{av} - h_{ss} + f(h_{ss} - h_{sb}) \quad [\text{J/kg}]$$

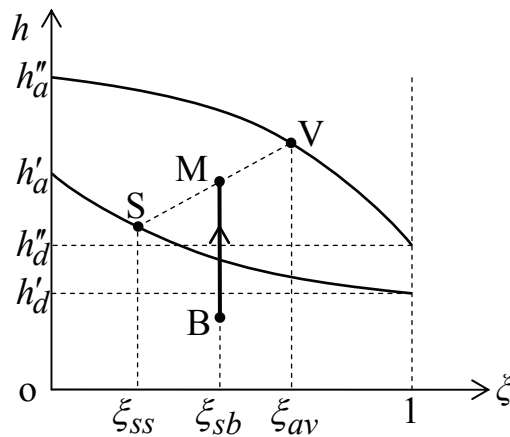


Fig. 13.9: Reprezentarea distilării în diagrama h - ξ

Absorbția amestecului de vapori saturați de către o soluție binară săracă subrăcită se realizează în absorbitoare. Căldura rezultată în urma procesului este eliminată și se obține o soluție bogată având concentrație masică a solvitului mai mare.

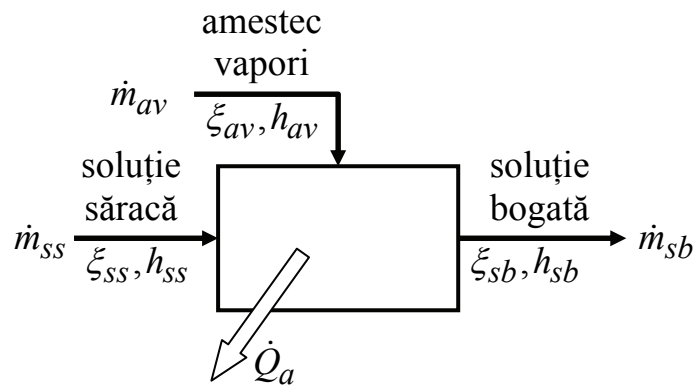


Fig. 13.10: Absorbția vaporilor

Bilanțul de masă al soluțiilor:

$$\dot{m}_{ss} + \dot{m}_{av} = \dot{m}_{sb}$$

Bilanțul de masă al solvitului:

$$\dot{m}_{ss} \xi_{ss} + \dot{m}_{av} \xi_{av} = \dot{m}_{sb} \xi_{sb}$$

Bilanțul termic sub formă de fluxuri:

$$\dot{m}_{ss} h_{ss} + \dot{m}_{av} h_{av} = \dot{m}_{sb} h_{sb} + \dot{Q}_a$$

unde $\dot{Q}_a$ este puterea termică a absorbitorului:

$$\dot{Q}_a = \dot{m}_{ss} h_{ss} + \dot{m}_{av} h_{av} - \dot{m}_{sb} h_{sb} \quad [\text{W}]$$

Căldura unitară masică a absorbitorului se definește ca raportul dintre puterea termică totală și debitul masic al amestecului de vapori absorbiți:

$$q_a = \frac{\dot{Q}_a}{\dot{m}_{av}} = h_{av} - h_{ss} + f(h_{ss} - h_{sb}) \quad [\text{J/kg}]$$

unde f este coeficientul de circulație al soluției bogate.

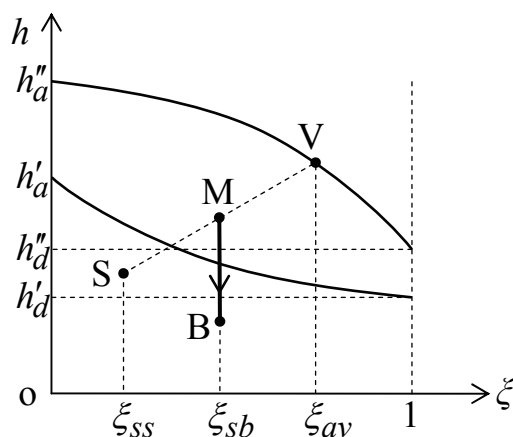


Fig. 13.11: *Reprezentarea absorbției în diagrama h - ξ*

Laminarea (reducerea presiunii) unei soluții binare se realizează în ventile de laminare. Procesul se desfășoară la entalpie constantă (izentalpic) și fără modificarea concentrației masice. Înainte de laminare, soluția binară este în stare subrăcită iar după laminare ajunge în stare de amestec de vapori umezi. Deoarece atât entalpia cât și concentrația masică au aceleași valori înainte și după laminare, cele două puncte de stare în diagrama h - ξ coincid.

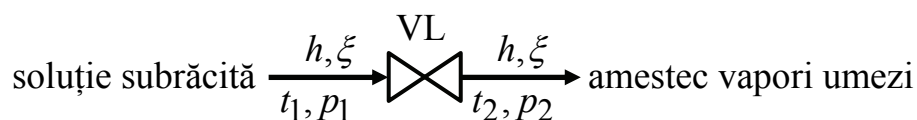


Fig. 13.12: *Laminarea soluției binare subrăcite*

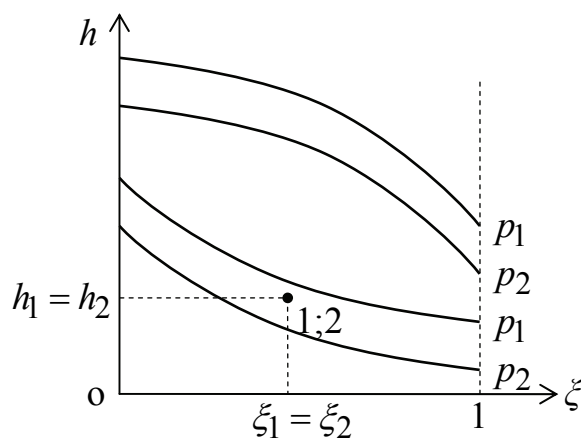


Fig. 13.13: *Reprezentarea laminării în diagrama h - ξ*

Rectificarea vaporilor saturați obținuți în urma procesului de distilare are ca scop ridicarea concentrației masice a solvitului din amestecul de vapori până în apropierea valorii maxime. Separarea componentilor se obține prin condensare parțială și poate fi realizată într-o treaptă sau în două trepte.

Separarea într-o treaptă se realizează în *condensatoare de reflux* sau *deflegmatoare* unde, prin răcirea amestecului de vapori, condensează cu precădere solventul, rezultând un amestec de vapori cu concentrația solvitului mai ridicată.

Separarea în două trepte este folosită atunci când presiunea vaporilor este scăzută iar rectificarea în deflegmatoare nu este suficientă. În acest caz, între vaporizator și condensatorul de reflux se introduce o coloană de rectificare (cu talere și clopote sau cu inele Raschig) în care are loc contactul direct între vapori și soluția lichidă. Îmbogățirea vaporilor (creșterea concentrației masice) se face prin condensare parțială iar sărăcirea soluției lichide prin vaporizare parțială.