

معادله پیوستگی در مختصات کارتزین و غیره:

Rectangular :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(\frac{\partial N_{Ax}}{\partial x} + \frac{\partial N_{Ay}}{\partial y} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) = R_A$$

Cylindrical :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r N_{Ar}) + \frac{1}{r} \frac{\partial N_{A\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial N_{Az}}{\partial z} \right) = R_A$$

Spherical :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{Ar}) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (N_{A\theta} \sin \theta) + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial N_{A\Phi}}{\partial \Phi} \right) = R_A$$

بسط معادلات پیوستگی در حالت ثابت ماندن ضریب نفوذ مولکولی و دانسیته:

Rectangular :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(v_x^* \frac{\partial C_A}{\partial x} + v_y^* \frac{\partial C_A}{\partial y} + v_z^* \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = R_A$$

$$+ D_{AB} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right)$$

Cylindrical :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(v_r^* \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta^* \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_z^* \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = R_A$$

$$+ D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right]$$

Spherical :

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(v_r^* \frac{\partial C_A}{\partial r} + v_\theta^* \frac{1}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + v_\phi^* \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial C_A}{\partial \Phi} \right) = R_A + D_{AB} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) \right.$$

$$\left. + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial C_A}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \Phi^2} \right]$$

می توان برای انواع شار جرمی در مختصات مختلف استفاده نمود:

$$N_{A,\theta} = J_{A,\theta} + x_A (N_{A,\theta} + N_{B,\theta})$$

$$\text{Or : } N_{A,\theta} = x_A (N_{A,\theta} + N_{B,\theta}) - CD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial \theta}$$

Also :

$$N_{A,r} = J_{A,r} + x_A (N_{A,r} + N_{B,r})$$

$$\text{Or : } N_{A,r} = x_A (N_{A,r} + N_{B,r}) - CD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial r}$$

انتقال جرم پایدار از سطوح کروی

فرض کنید یک شیء کروی با محیط انتقال جرم صورت می دهد یعنی ماده A پس از ترک سطح جامد در گاز B که خود ساکن فرض می شود نفوذ می کند. شرایط مرزی و معادله اولیه (در غیاب واکنش) به شکل زیر خواهد بود:

$$(@r = r_s \rightarrow x_A = x_{A,r_s}) \& (@r = r_o \rightarrow x_A = x_{A,b})$$

$$\left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 N_{A,r}) \right) = 0$$

$$r^2 N_{A,r} = \text{constant} = r_s^2 N_{A,r_s}$$

$$\text{شدت انتقال جرم از سطح کره} = N_{A,r_s}$$

از آنجا که در این مورد گاز B خود نفوذ نمی کند بنابراین در خواهیم داشت:

$$N_{A,r} = x_A(N_{A,r}) - CD_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial r}$$

همچنین با توجه به شرایط پایدار میتوان مشتق نسبی را به مشتق عادی تبدیل نمود

$$N_{A,r} = x_A(N_{A,r}) - CD_{AB} \frac{dx_A}{dr}$$

با جابجایی این رابطه و جاگذاری در معادلات داریم:

$$N_{A,r}(x_A - 1) = CD_{AB} \frac{dx_A}{dr}$$

$$N_{A,r} = \frac{CD_{AB}}{x_A - 1} \frac{dx_A}{dr}$$

$$r^2 N_{A,r} = \frac{CD_{AB}}{x_A - 1} \frac{dx_A}{dr} r^2$$

$$\frac{CD_{AB}}{x_A - 1} \frac{dx_A}{dr} r^2 = N_{A,r_s} r_s$$

با توجه به ثابت بودن طرف دوم معادله فوق از این معادله انتگرال می گیریم:

$$SUPPOSE : \frac{N_{A,r_s} r_s}{CD_{AB}} = k$$

$$\frac{dx_A}{x_A - 1} = \frac{kdr}{r^2}$$

$$\frac{-dx_A}{1 - x_A} = \frac{kdr}{r^2}$$

$$\ln(1 - x_A) = -\frac{k}{r} + c$$

$$\ln(x_B) = -\frac{k}{r} + c$$

$$\ln(x_{B,s}) = -\frac{k}{r_s} + c$$

$$\ln\left(\frac{x_B}{x_{B,s}}\right) = -\frac{k}{r} + \frac{k}{r_s}$$

اگر در رابطه فوق شرط مرزی دوم نیز جاگذاری شود:

$$\frac{1}{-\frac{1}{r} + \frac{1}{r_s}} \ln\left(\frac{x_B}{x_{B,s}}\right) = \frac{1}{-\frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_s}} \ln\left(\frac{x_{B,b}}{x_{B,s}}\right)$$

$$\ln\left(\frac{x_B}{x_{B,s}}\right)^{\frac{1}{-\frac{1}{r} + \frac{1}{r_s}}} = \ln\left(\frac{x_{B,b}}{x_{B,s}}\right)^{\frac{1}{-\frac{1}{r_b} + \frac{1}{r_s}}}$$

$$\left(\frac{x_B}{x_{B,s}}\right)^{\frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_s}}{\frac{1}{r_b} - \frac{1}{r_s}}} = \left(\frac{x_{B,b}}{x_{B,s}}\right)^{\frac{\frac{1}{r} - \frac{1}{r_s}}{\frac{1}{r_b} - \frac{1}{r_s}}}$$

تعیین ضریب نفوذ مولکولی

روابط متعددی جهت تعیین ضریب نفوذ مولکولی در گازها و مایعات ارائه شده است

معادله‌ی Chapman-Enskog یکی از این روابط است:

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{Pr_{AB}^2 f} \quad 28$$

D_{AB} = ضریب نفوذ مولکولی بر حسب cm^2/s

T = دما بر حسب درجه کلوین

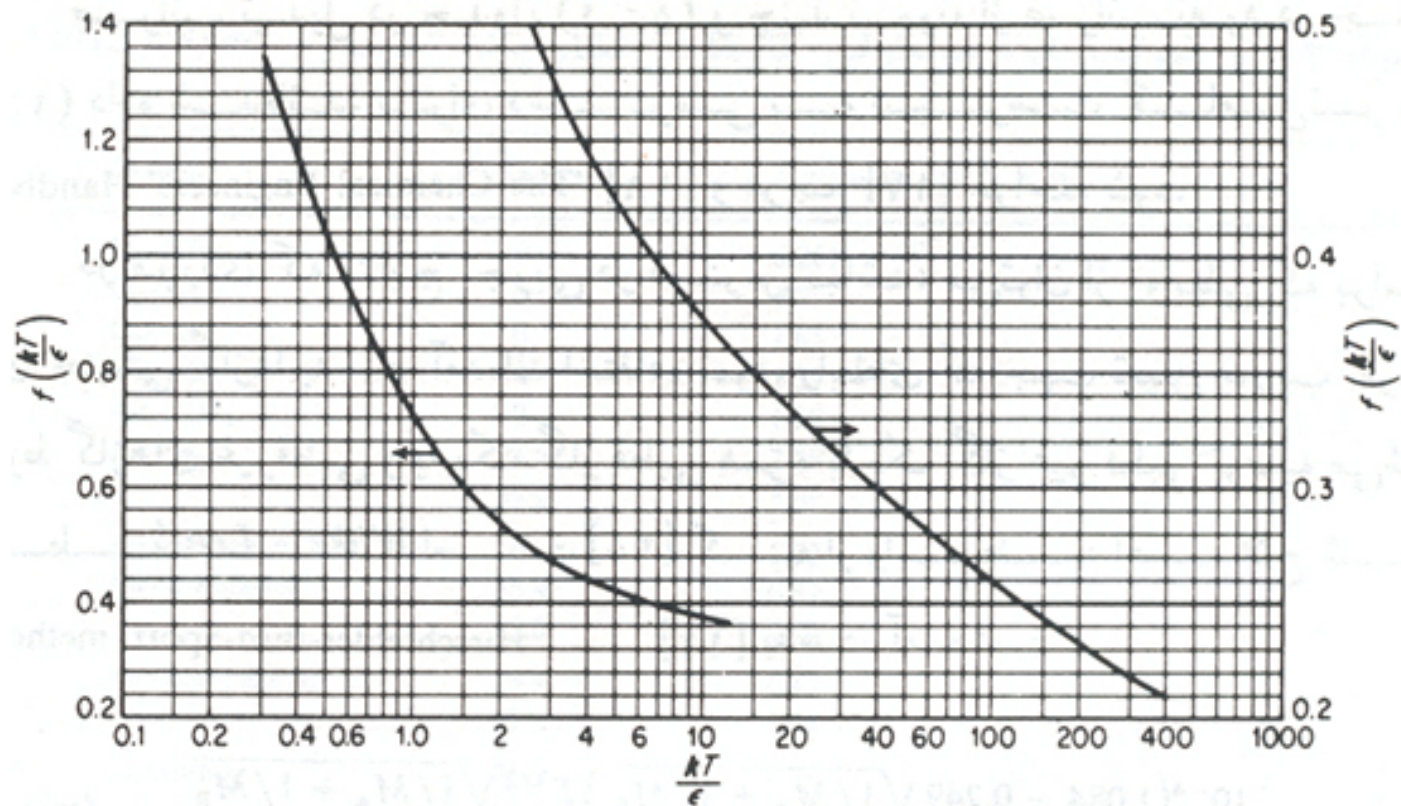
P = فشار بر حسب اتمسفر

جدایش مولکولی در زمان برخورد بر
حسب nm با شعاع‌های فرضی برای A,B

$$\varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B}$$

انرژی جذب مولکولی A,B :

و f تابع برخورد است که در شکل بعدی به صورت تابعی
از $\frac{kT}{\varepsilon_{AB}}$ ارائه شده است



شکل ۱-تابع برخورد در نفوذ ملکولی

جهت تخمین ضریب نفوذ مولکولی در مایعات رابطه زیر ارائه شده است:

$$D_{AB} = 0.74 * 10^{-7} \frac{(\Psi_B \cdot M_B)^{0.5} T}{\mu \bar{V}_B^{0.6}} \quad 29$$

$D_{AB} \rightarrow$ molecular diffusivity, cm^2 / s

$\Psi_B \rightarrow$ association parameter for B

$$\Psi_A = \begin{cases} 2.6 \text{ for water} \\ 1.9 \text{ for methanol} \\ 1 \text{ for non-polars} \end{cases}$$

$\bar{V}_A \rightarrow$ molar volume of A, $\text{cm}^3 / \text{gmole}$

انتقال جرم در حالت پایدار و در حالت ساکن

اگر سیستم انتقال جرم را دو جزئی فرض نماییم ، سیستم پایدار، انتقال جرم تنها در جهت Z و D_{AB} ثابت می باشد.

$$N_{AZ} = J_{AZ} + x_A \sum N_z$$

$$J_{AZ} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad \& \quad X_A = \frac{C_A}{C} \quad \& \quad \sum N_z = N_{AZ} + N_{BZ}$$

$$\Rightarrow N_{AZ} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} + \frac{C_A}{C} (N_{AZ} + N_{BZ}) \Rightarrow$$

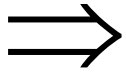
$$N_{AZ} - \frac{C_A}{C} (N_{AZ} + N_{BZ}) = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \Rightarrow$$

$$\int_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} \frac{dC_A}{N_{AZ} - \frac{C_A}{C}(N_{AZ} + N_{BZ})} = \int_{Z_1}^{Z_2} \frac{dZ}{D_{AB}} \quad \int \frac{dx}{a+bx} = \frac{1}{b} \ln[a+bx] + c \quad \Rightarrow$$

$$\left[-\frac{C}{N_{AZ} + N_{BZ}} \ln \left[N_{AZ} - \frac{C_A}{C}(N_{AZ} + N_{BZ}) \right] \right]_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} = \left[-\frac{1}{D_{AB}} (Z_2 - Z_1) \right] \Rightarrow$$

$$1 = \frac{1}{N_{AZ} + N_{BZ}} \cdot \frac{C \cdot D_{AB}}{Z_2 - Z_1} \ln \left[\frac{N_{AZ} - \frac{C_{A_2}}{C}(N_{AZ} + N_{BZ})}{N_{AZ} - \frac{C_{A_1}}{C}(N_{AZ} + N_{BZ})} \right] \Rightarrow$$

$$1 = \frac{1}{N_{AZ} + N_{BZ}} \cdot \frac{C \cdot D_{AB}}{Z_2 - Z_1} \ln \left[\frac{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - \frac{C_{A_2}}{C}}{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - \frac{C_{A_1}}{C}} \right] \Rightarrow$$



طرفین رابطه را در N_{AZ} ضرب
میکنیم



رابطه کلی انتقال جرم :

$$N_{AZ} = \frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} \cdot \frac{C^* D_{AB}}{Z_2 - Z_1} \ln \left[\frac{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - \frac{C_{A2}}{C}}{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - \frac{C_{A1}}{C}} \right]$$

رابطه کلی انتقال جرم را برای گازها و مایعات می توان بصورت زیر نمایش داد :

الف) تعمیم روابط انتقال جرم برای گازها

برای گازها :

$$\frac{C_A}{C} = \frac{P_A}{P} = y_i \quad C_A = \frac{P_A}{RT} \quad C = \frac{P}{RT}$$

$$\Rightarrow N_{AZ} = \frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} \cdot \frac{P^* D_{AB}}{RT (z_2 - z_1)} \ln \left[\frac{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - \frac{P_{A2}}{P}}{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - \frac{P_{A1}}{P}} \right]$$

ب) تعمیم روابط انتقال جرم برای مایعات

برای مایعات :

$$\frac{C_A}{C} = x_i$$

$$C_A = \frac{\rho_A}{M}$$

$$C = \frac{\rho}{M}$$

$$\Rightarrow N_{AZ} = \frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + N_{BZ}} \cdot \frac{D_{AB} * \left(\frac{\rho}{M}\right)_{ave}}{Z_2 - Z_1} \ln \left[\frac{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - X_{A_2}}{\frac{N_{AZ}}{(N_{AZ} + N_{BZ})} - X_{A_1}} \right]$$

حالات خاص :

(1) نفوذ از میان یک لایه ساکن

در این حالات جزء A از میان جزء ساکن B نفوذ می کند ، یعنی $N_{BZ}=0$ که در این صورت :

$$N_{BZ} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{N_{AZ}}{N_{AZ} + \cancel{N_{BZ}}} = 1$$

0 ←

پس خواهیم داشت :

$$N_{AZ} = \frac{C * D_{AB}}{Z} \ln \left[\frac{1 - \frac{C_{A2}}{C}}{1 - \frac{C_{A1}}{C}} \right]$$

براي گازها :

$$N_{AZ} = \frac{P * D_{AB}}{RT (Z_2 - Z_1)} \ln \left[\frac{1 - y_{A_2}}{1 - y_{A_1}} \right]$$

براي مايعات :

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB} * \left(\frac{\rho}{M} \right)_{ave}}{Z} \ln \left[\frac{1 - x_{A_2}}{1 - x_{A_1}} \right]$$

همچنین برای گازها می توان نوشت :

$$\begin{cases} P_t = P_{A_1} + P_{B_1} \\ P_t = P_{A_2} + P_{B_2} \end{cases} \Rightarrow P_{A_1} + P_{B_1} = P_{A_2} + P_{B_2} \Rightarrow P_{A_1} - P_{A_2} = P_{B_2} - P_{B_1} \Rightarrow \frac{P_{A_1} - P_{A_2}}{P_{B_2} - P_{B_1}} = 1 \quad (1)$$

$$\frac{P_{B_2} - P_{B_1}}{\ln \left(\frac{P_{B_2}}{P_{B_1}} \right)} = P_{BM} \quad (2) \quad , \quad \frac{C_A}{C} = \frac{P_A}{P}$$

$$\Rightarrow N_{AZ} = \frac{P_t * D_{AB}}{RT (z_2 - z_1)} \ln \left[\frac{1 - \frac{P_{A_2}}{P_t}}{1 - \frac{P_{A_1}}{P_t}} \right] \Rightarrow$$

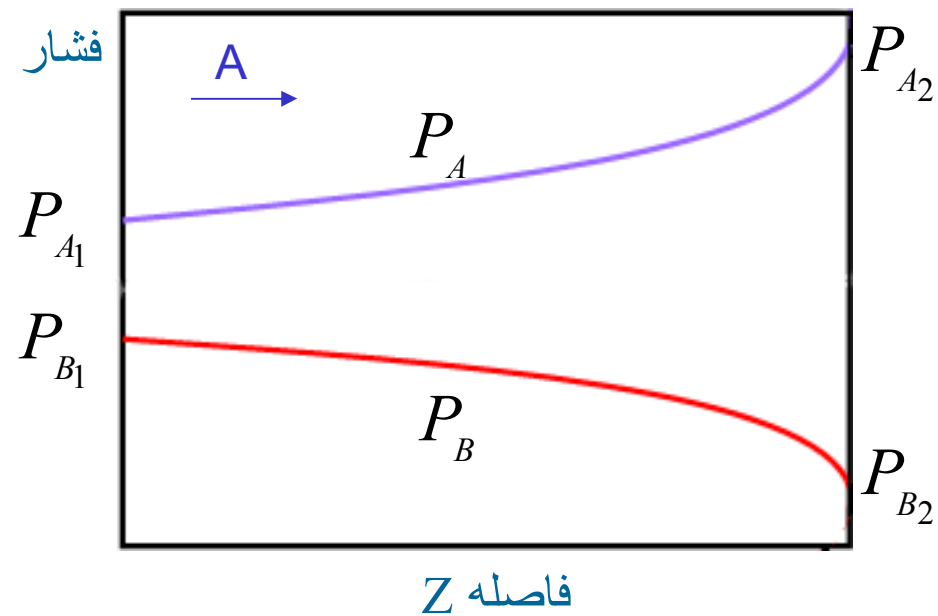
$$\Rightarrow N_{AZ} = \frac{P_t * D_{AB}}{RT (z_2 - z_1)} \ln \left[\frac{P_t - P_{A_2}}{P_t - P_{A_1}} \right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N_{AZ} = \frac{P_t * D_{AB}}{RT (z_2 - z_1)} \ln \frac{P_{B_2}}{P_{B_1}} \Rightarrow \textcircled{1}$$

$$\Rightarrow 1 * N_{AZ} = \frac{P_t * D_{AB}}{RT (z_2 - z_1)} \ln \frac{P_{B_2}}{P_{B_1}} * \frac{P_{A_1} - P_{A_2}}{P_{B_2} - P_{B_1}} \Rightarrow \textcircled{2}$$

$$\Rightarrow N_{AZ} = \frac{P_t * D_{AB}}{RTZ * P_{BM}} (P_{A_1} - P_{A_2})$$

نمودار مربوط به نفوذ جزء A درون جزء B :



2) نفوذ متقابل با شدت مولی معادل در حالت پایا

این حالت اکثراً در عملیات تقطیر مشاهده می شود. در این حالت $N_A = -N_B$ و از معادله کلی قبل نمی توان استفاده نمود.

$$N_{AZ} = J_{AZ} + \frac{C_A}{C} \sum N_Z$$

$$N_{AZ} = -D_{AB} \frac{d_{CA}}{dz} + x_A (N_A + N_B)$$

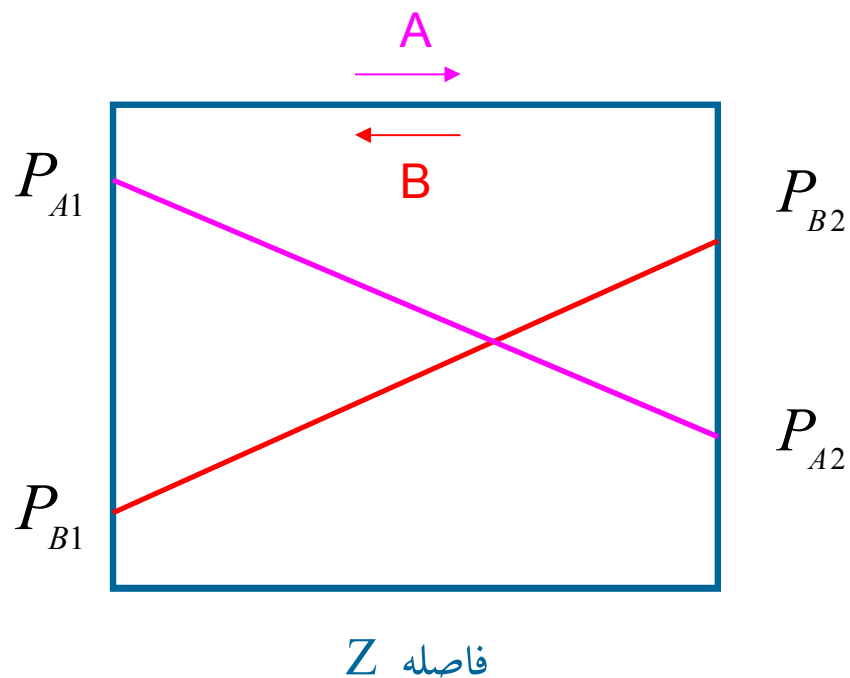
$$N_{AZ} = -D_{AB} \frac{d_{CA}}{dz} \longrightarrow N_{AZ} = \frac{D_{AB}}{RTZ} (p_{A1} - p_{A2})$$

برای گازها:

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB} \cdot p}{RTZ} \left(\frac{p_{A1}}{p} - \frac{p_{A2}}{p} \right) = \frac{D_{AB} \cdot p}{RTZ} (y_{A1} - y_{A2})$$

برای مایعات:

$$N_{AZ} = \frac{D_{AB} \cdot \left(\frac{\rho}{m}\right)_{av}}{Z} (x_{A1} - x_{A2})$$



نمودار مربوط به نفوذ متقابل با شدت مولی مساوی :