

19 Základy difuzních procesů

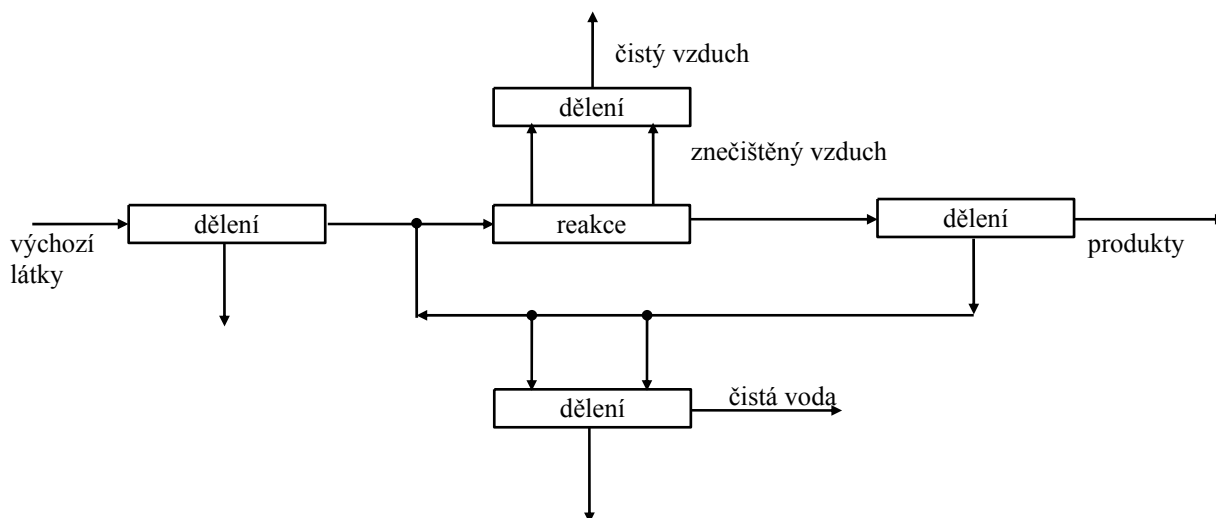
Hlavní cíle kapitoly: Seznámit s procesy výměny hmoty a základními typy aparátů, v nichž se provozují. Vyložit základy popisu výměny hmoty při stupňovém a spojitém kontaktu fází.

Požadované znalosti: Balance hmotnosti a energie, stavová rovnice tekutiny, vyjádření fázové rovnováhy, kinetika procesu.

První část této kapitoly seznamuje kvalitativně se základními procesy sdílení hmoty, se způsoby kontaktu fází a se základními typy aparátů, kterých se k tomu používá. Druhá část je úvodem ke kvantitativnímu popisu sdílení hmoty při stupňovém kontaktu fází a třetí část poskytuje úvod k popisu spojitého kontaktu fází. Kapitola obsahuje výchozí materiál pro výklad v dalších kapitolách.

19.1 Úvod

V chemických provozech je účelem velké části aparatur rozdělování směsí na jejich součásti. Je obvykle nutné ze surovin odstranit podíly nepotřebné či dokonce škodlivé a bývá třeba oddělit požadovaný produkt od příměsí. Aby se chránilo životní prostředí, odstraňují se škodliviny z plynů unikajících do ovzduší, z kapalin vypouštěných do vodních toků a z pevných odpadů (viz *obr. 19.1*, kde neoznačené výstupní proudy představují jednak zachycené nečistoty, jednak látky, které se případně dále zpracovávají a neznečišťují životní prostředí).



Obr.19.1. Schéma chemického výrobního cyklu

Příklady procesů transportu hmoty mezi fázemi jsou uvedeny v *tab. 19.1*. *Absorpce* je rozpouštění plynu v kapalině. Slouží k dělení plyných směsí a zakládá se na vzájemně odlišné rozpustnosti složek plyné směsi v kapalném rozpouštědle. *Adsorpce* je vazba složek plyné či kapalné směsi na povrch pevné fáze. Adsorpcí se dělí plyné či kapalné směsi na základě odlišné velikosti této vazby jejich složek. Opakem absorpce je uvolňování plynu z kapaliny a opak adsorpce je uvolnění vazby zachycené složky s pevnou látkou. Oba tyto procesy se nazývají *desorpce*. *Destilace* je dělení kapalných směsí, které je založeno na tom, že částečným odpařením vzniká pára a kapalina s navzájem odlišným složením. Opačný

proces je *parciální kondenzace*, tj. částečné zkapalnění parní směsi, při němž se obecně složení kondenzátu liší od složení páry. Vlastnost složek, která zde hraje roli, je těkavost (těkavější složka je ta, pro kterou je při fázové rovnováze hodnota poměru molárního zlomku v páře k molárnímu zlomku v kapalině větší než pro porovnávanou složku). Na principu destilace je založen dokonalejší způsob dělení zvaný *rektifikace*.

Tabulka 19.1. Procesy transportu hmoty

vstup do fáze → výstup z fáze ↓	plynné či parní	kapalné	pevné
plynné či parní	membránová separace termodifuze	adsorpce kondenzace	adsorpce kondenzace
kapalné	destilace a rektifikace membránová separace desorpce	extrakce membránová separace	adsorpce tuhnutí krystalizace a srážení
pevné	sublimace desorpce sušení	vyluhování frakční tavení	—————

Další proces je dělení pevných a kapalných směsí vlivem odlišné rozpustnosti v přidaném kapalném činidlo. Při dělení kapalných směsí musí přidané činidlo vytvářet druhou kapalnou fázi, proces se nazývá *extrakce*, kdežto dělení pevných směsí kapalným extrakčním činidlem se nazývá *vyluhování*. *Krystalizace* a *srážení* je vylučování pevné látky z roztoku ve formě krystalů nebo sraženiny a souvisí s rozpustností složky v rozpouštědle. Slouží především k čištění pevných látek. Také *sublimace* či její opak *kondenzace* má tento účel, ale je založena na rozdílné těkavosti složek směsi v pevném skupenství. *Sušením* se míní odstraňování kapaliny ze směsi s pevnými látkami odpařováním. *Membránová separace* se zakládá na působení polopropustné membrány vložené mezi dvě směsi, které mohou mít navzájem odlišné skupenství. O dělení rozhoduje rozličná rychlost transportu složek membránou. *Frakční tavení* je metoda dělení směsí pevných látek založená na odlišnosti teploty tání složek podobně jako opačný proces *parciální tuhnutí*. Tento proces zde nebude probírán.

Se studiem difuzních procesů jsou spojeny pojmy *difuze* a *sdílení hmoty*. Pod názvem *difuze* složky směsi se míní její relativní pohyb vůči ostatním složkám směsi. *Sdílení hmoty* mezi dvěma fázemi se nazývá proces, při kterém jedna nebo více složek směsi určitého skupenství (fáze) prochází fázovým rozhraním do směsi jiného skupenství, se kterou se stýká. Složka postupuje ve směru klesající hodnoty koncentrace (obecně aktivity). Z termodynamického hlediska je sdílení hmoty nevratný děj, jako každý jiný reálný proces. Proto probíhá tak, aby narůstala hodnota entropie. Maximální hodnoty entropie se dosáhne při termodynamické rovnováze. *Průběh sdílení hmoty tedy směřuje k dosažení termodynamické rovnováhy, při níž je složení fáze všude stejné. Rychlost děje je definována jako poměr hybné síly a odporu. Vzdálenosti stavu systému od rovnovážného stavu je úměrná hybné síle děje. Odpor proti sdílení hmoty závisí na vlastnostech látek, u telutin na podmínkách proudění a na konstrukci zařízení.*

Zařízení, v němž se sdílení hmoty uskutečňuje, se obecně nazývá *výměník hmoty*. Jeho účelem je změnit koncentraci požadované složky v přiváděném proudu. Nastává v něm transport hmoty, obvykle mezi dvěma nemísitelnými nebo omezeně mísitelnými fázemi, oddělenými od sebe fázovým rozhraním (viz tab.19.1). V aparátech s polopropustnou membránou mohou mít přiváděné proudy stejné skupenství. Je to obdoba transportu energie v tepelném výměníku, kde jsou obě tekutiny navzájem odděleny teplosměnnou přepážkou (která však je pro hmotu nepropustná). Jako u tepelných výměníků je uspořádání proudů ve

výměnících hmoty sou proud (jednostupňové aparáty), křížové proudění (např. opakovaná extrakce) a protiproud, který je obvykle používán.

Princip činnosti výměníku hmoty je transport jedné nebo více složek mezi fázemi. Množství hmoty, které při tom přejde, roste

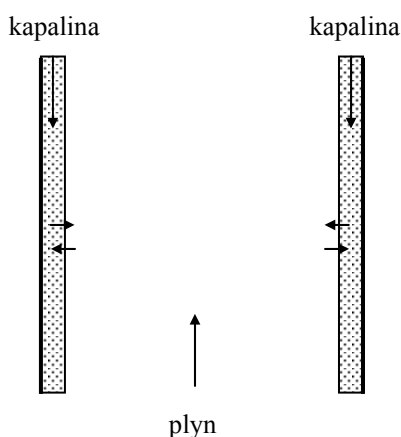
- a) s velikostí mezifázové plochy,*
- b) s rychlostí transportu složky mezi fázemi,*
- c) s dobou kontaktu obou fází.*

a) Velkého mezifázového povrchu v jednotkovém objemu se dosahuje např. tvorbou bublin plynu nebo páry v souvislé vrstvě kapaliny či v pění, nebo tvorbou kapek kapaliny v plynu, v páře nebo v nemísitelné či omezeně mísitelné kapalině, případně rozptýlením pevné fáze v plynu nebo v kapalině. Jiný způsob vytváření velkého mezifázového povrchu kapaliny je v zařízeních se stékající tenkou vrstvou kapaliny (filmem), v nichž se kapalina stýká s plynem nebo s jinou, s ní jen omezeně mísitelnou kapalinou. Film kapaliny stéká buď po stěně, jak ukazuje *obr. 19.2*, nebo po vrstvě výplně (viz kap.8 a *obr. 29.7*, kde je mezifázový povrch připadající na jednotkový objem aparátu mnohem větší než v aparátu se zkráplenou stěnou).

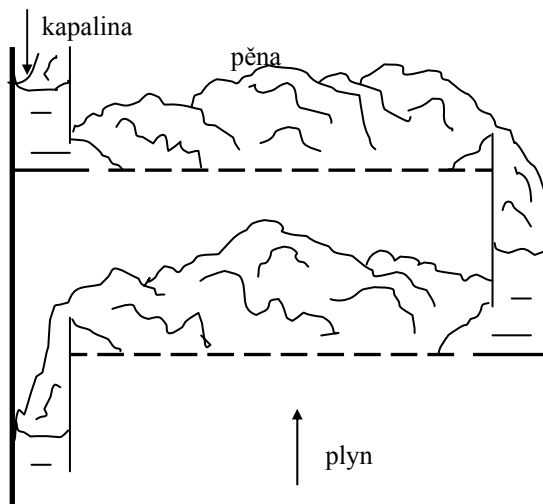
b) Rychlost transportu závisí na podmínkách proudění ve stýkajících se fázích (které souvisí s konstrukcí výměníku hmoty) a na jejich fyzikálně chemických vlastnostech, při membránových procesech závisí především na vlastnostech membrány. Její hodnota se určuje výpočtem nebo pokusně.

c) Doba kontaktu v kontinuálně pracujících aparátech roste s velikostí aparátu a s klesající rychlostí proudění fází aparátem.

Jednoduchý typ výměníku hmoty je svislá trubka, po jejíž vnitřní stěně stéká kapalná směs (viz *obr. 19.2*) a v opačném směru proudí plynná směs. Hladinou se vyměňuje hmota. Kontakt mezi fázemi je nepřerušovaný, *spojitý* podél výměníku.



Obr. 19.2. Spojitý kontakt fází



Obr. 19.3. Stupňový kontakt fází

Při *přerušovaném* kontaktu fází se v části aparátu rozptýlí jedna fáze do druhé a v následující části se fáze od sebe oddělí. Obě tyto části dohromady se nazývají *stupeň výměny hmoty*. Po opuštění stupně postupuje každá fáze jiným směrem. V dalších stupních výměníku se tento proces opakuje. Příkladem zařízení tohoto typu je svislá trubka s vodorovnými děrovanými přepážkami, tzv. *patry* (na *obr. 19.3* je úsek se dvěma patry). Nazývá se *patrová věž* nebo *kolona* (viz *obr.29.2*; o rozličných typech pater se pojednává v kap. 29). Např. absorpce v ní probíhá tak, že zespodu přiváděná plynná směs probublává kapalinou přiváděnou na patro shora, přitom se její složky v rozličné míře rozpouštějí, pak se plynná směs

oddělí od kapaliny a proudí na nejbližší vyšší patro. Kapalina stéká na sousední nižší patro. Tento proces probíhá na každém patru. Jedno patro je jeden stupeň výměny hmoty a patrová věž je *výměník hmoty se stupňovým kontaktem fází*. Jiným příkladem stupně výměny hmoty je nádoba, ve které se při extrakci promíchají dvě navzájem omezeně mísitelné kapaliny a pak se usazováním rozdělí na dvě souvislé fáze, jejichž složení se liší od složení původních kapalin.

V odd.1.2 se zavádí pojem vsádkový, nepřetržitý a semikontinuální proces. V prvním se stav systému především mění s časem, v druhém se mění s místem a při třetím změna stavu nastává s časem i s místem ve výměníku hmoty..

Obecně existuje více možností zpracování suroviny a výpočtové postupy se uplatňují na rozličné typy aparátů. Výpočet každého z nich se provádí v požadovaném rozmezí podmínek procesu. Teprve po zhodnocení výsledků těchto výpočtů se zvolí nejvhodnější varianta. Kритériem výběru je ekonomická analýza, možný vliv na životní prostředí aj. (viz např. lit. [8]).

Obsahem tohoto skriptu je výklad procesů probíhajících ve výměnících hmoty. Jejich kvantitativní popis umožňuje určit potřebné rozměry aparátu a zjistit vliv podmínek procesu na vlastnosti produktů vystupujících z aparátu.

Na kvantitativním popisu procesu je založena volba typu aparátu, který umožní provést požadovaný úkol a jeho potřebné rozměry, nebo určení, zda je možné úkol provést v aparátu, který je k dispozici. Popis je založen především na těchto rovnicích:

1. *materiálová bilance,*
2. *bilance energie,*
3. *podmínka termodynamické rovnováhy,*
4. *rovnice kinetiky procesu.*

1. Materiálová bilance poskytuje vztah mezi množstvím a složením proudů, které vstupují do výměníku hmoty a které z něj vystupují, dále popisuje rozložení koncentrací složek směsi v aparátu.

2. Z bilance energie lze např. určit spotřebu energie na uskutečnění procesu nebo popsat rozložení teplot v aparátu.

3. Rovnice termodynamické rovnováhy umožňuje mimo jiné zjistit hybnou sílu transportu hmoty a dále udává vztah mezi koncentracemi složky na obou stranách fázového rozhraní.

4. Kinetika výměny hmoty se popisuje buď teoretickým modelem nebo podobně jako při sdílení tepla koeficienty přestupu a prostupu hmoty, převodovými jednotkami a při stupňových procesech také účinnostmi stupňů. Při sdílení hmoty je molekulární difuze složky vzhledem k ostatním složkám směsi obdobná vedení tepla. Přestupu tepla je obdobný přestup hmoty, při němž nastává ještě sdílení hmoty *prouděním*. Na rychlosti, kterou probíhá proces, závisí doba nutná k jeho uskutečnění a potřebná velikost zařízení.

Tyto rovnice ovlivňuje chemická reakce a doplňují se vyjádřením závislosti vlastností na podmínkách v aparátu (viz oddíl 19.2.2), vazebním vztahem mezi koncentracemi složek v daném proudě a případnými zadanými vztahy. Aby se dospělo k jednoznačnému řešení, musí se počet nezávislých rovnic rovnat počtu neznámých proměnných.

Jednotlivé kapitoly tohoto skriptu jsou věnovány vždy jednomu z procesů sdílení hmoty s výjimkou obecných kapitol 19, 22, 28 a 29. Kapitola obvykle obsahuje kvalitativní popis procesu a zařízení, v němž se uskutečňuje. Po něm následuje výklad rovnic bilance a rovnováhy spolu s kinetikou procesu. Studium usnadňuje přehled základních rovnic uvedený v tabulce na konci kapitoly. V kapitole 19 je stručný úvod ke způsobům popisu činnosti výměníků hmoty, kapitola 22 obsahuje popis kinetiky sdílení hmoty, kapitola 28 je věnována reaktorům a v kapitole 29 je podrobnější popis konstrukce některých výměníků hmoty a popis proudění tekutin v těchto aparátech. Protože princip popisu různých difuzních procesů je stejný, může být výpočtový postup vyložený pro jeden proces použit též pro jiný proces (probíraný v jiné kapitole). Uplatnění postupů výpočtu aparátů se stupňovým kontaktem fází

ilustrují kapitola 20 a 21, způsoby popisu aparátů se spojitým kontaktem fází ukazuje především kapitola 23. Přitom se samozřejmě všechny difuzní procesy mohou provozovat oběma způsoby kontaktu fází (viz skriptum příkladů a úloh [44]). K výkladu transportu hmoty a způsobů výpočtu výměníků hmoty se využívá, kde je to třeba, látky ze skriptu *Chemické inženýrství I* (kap.1 až 18)[48] eventuálně z *Příkladů* [67a].

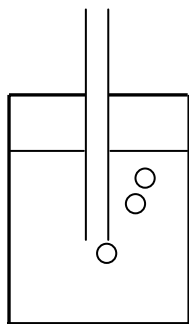
Popis procesů transportu hmoty je obecně vzato složitý a čas vyhrazený výuce je omezen. Proto se vykládají především principy procesu, které platí i pro složitější směsi. Výklad se však převážně týká dvousložkových směsí při ustáleném stavu. To umožňuje řešit úlohy na cvičeních bez počítače, který je pro četné reálné úlohy nezbytný. Vyložená látka tvoří základ pro studium odborné literatury (některá díla jsou citována v textu) a řešení složitějších problémů.

Jak již bylo uvedeno ve společné předmluvě (obsažené v [48]), nejsou některé části textu povinné ke zkoušce, ale stejně jako přílohy a kontrolní úlohy spolu s citovanou literaturou jsou určeny těm, kdo mají zájem o rozšíření a prohloubení svých znalostí.

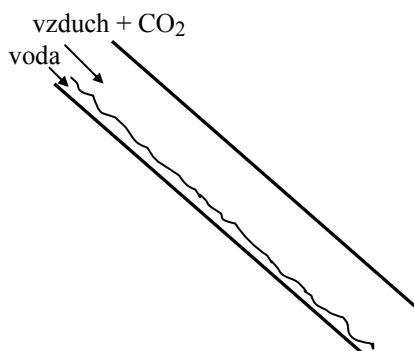
19.2 Rovnovážný stupeň

19.2.1 Úvod

V tomto oddílu je podrobněji vyložen pojem rovnovážný stupeň, ze kterého se vychází při výpočtu výměníků hmoty se stupňovým kontaktem fází. Obsahuje způsoby vyjádření fázové rovnováhy a rovnice popisující rovnovážný stupeň. Na ně pak navazuje popis soustavy rovnovážných stupňů.



Obr.19.4. Sifonová láhev



Obr.19.5. Absorpce CO_2 ve vodě

Pro ilustraci představy rovnovážného stupně zvolme popis děje, který nastává v sifonové lahvi (viz obr. 19.4). Po naplnění vodou po značku jsou v lahvi dvě fáze, kapalná (voda) a plynná (vzduch s vodní párou). Zašroubováním bombičky začne vodou probublávat oxid uhličitý, který se přitom částečně rozpouští ve vodě a částečně uniká do plynné fáze nad kapalinou. Pokud se nemění teplota a obsah nádoby se dostatečně dlouho promíchává (např. protřepáváním), bude koncentrace CO_2 v roztoku blízka hodnotě při rovnováze s jeho koncentrací v plynu (kapalina i plyn mají složení nezávislé na místě, což je vlastnost ideálního míšiče - viz kap.13). Během děje se koncentrace mění s časem a postupně se blíží rovnovážné hodnotě. Rozpouštění se po určité době ukončí, je to vsádkový proces.

Proces lze také provádět kontinuálně, např. v nakloněné trubce částečně vyplněné tekoucí vodou, nad kterou proudí směs vzduchu a CO_2 stejným směrem (viz obr. 19.5). Bude-

li trubka dostatečně dlouhá, bude se složení plynu a kapaliny na výstupu z trubky blížit složení rovnovážnému (zde se však o ideálním mísiči hovořit nedá). Koncentrace CO_2 závisí na vzdálenosti podél trubky a při ustáleném ději není funkcí času.

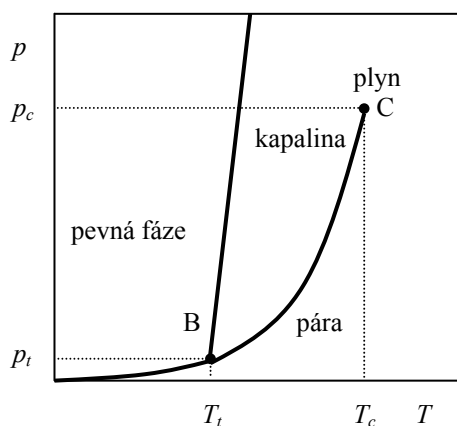
Prodloužením doby kontaktu kapaliny s plynem se složení obou fází přiblíží rovnovážnému složení, jež se určuje analýzou vzorku. Určení rovnovážných koncentrací závisí na přesnosti analytické metody.

Tak se dospívá k představě *rovnovážného stupně*. Je definován podmínkou, že fáze odcházející z tohoto stupně jsou v termodynamické rovnováze. Z výkladu je patrné, že reálný systém se rovnovážnému stupni může v rozličné míře blížit.

Představa rovnovážného stupně^{*)} zjednodušuje popis procesu tím, že nevyžaduje znalost kinetiky procesu. Toto zjednodušení má význam především pro směsi s mnoha složkami. V rovnovážném stupni děj jakoby probíhal nekonečně rychle^{**)}. Vystačíme tedy s bilancemi a s vyjádřením termodynamické rovnováhy. Opravu na skutečný stupeň, v němž je změna koncentrace složky vždy menší než v rovnovážném stupni, udává model kinetiky procesu. Pokud není takový model dostupný, nahrazuje se empirickou veličinou, *účinností stupně*.

19.2.2 Vyjádření rovnováhy mezi fázemi

Rovnice vyjádření fázové rovnováhy poskytuje vztah mezi koncentracemi složky k ve dvou fázích, které byly spolu v kontaktu a dosáhly rovnovážného stavu. Pro systém, který je v tomto stavu, lze hodnoty některých veličin, které jej popisují (stavových veličin), volit, a hodnoty jiných stavových veličin jsou touto volbou již určeny. Pokud se používá intenzivních stavových veličin, pak jejich počet, který je třeba zadat, aby tím byl stav systému v rovnováze jednoznačně určen, tzv. *počet stupňů volnosti*, udává Gibbsovo fázové pravidlo



Obr. 19.6. Diagram $p(T)$ pro čistou látku

$$v = \kappa - \varphi + 2 \quad (19.2-1)$$

kde je v počet stupňů volnosti, κ počet složek a φ počet fází v rovnovážném systému.

Pro systémy s jednou složkou (čistě látky) platí podle rovn. (19.2-1)

$$v = 3 - \varphi \quad [\kappa = 1] \quad (19.2-2)$$

Počet stupňů volnosti nemůže být záporný, proto čistá složka existuje nanejvýš ve třech fázích současně. Pak je počet stupňů volnosti nulový. Stav čisté složky v tomto případě vyjadřuje trojný bod označený na obr. 19.6

symbolem B. Jeho polohu nelze ovlivnit, je vlastností uvažované látky.

Pro dvě fáze v jednosložkovém rovnovážném systému existuje jeden stupeň volnosti a tuto situaci znázorňují na obrázku křivky $p(T)$, které vyjadřují podmínky rovnováhy mezi

^{*)}Používá se též názvu ideální stupeň. Tím se však nevystihuje princip, na němž je jeho představa založena a nejde o jednoznačný pojem. Tak např. v kap.25 se zavádí název ideální sušárna, jenž nemá souvislost s rovnovážným stupněm stejně jako třeba pojem ideální plyn.

^{**)}Při rovnováze se hybná síla děje blíží nule. Je-li však hodnota odporu konečná, roste nade všechny meze doba potřebná k uskutečnění konečné změny. Kdyby se hodnota odporu blížila nule, mohla by se konečná změna uskutečnit v konečné době. Rozdíl mezi reálným a rovnovážným stupněm se tedy zmenšuje s klesající hodnotou odporu proti sdílení hmoty.

fázemi a týkají se tání či tuhnutí, vypařování či kondenzace a sublimace či kondenzace. Křivka vypařování končí v kritickém bodu C. Hodnoty stavových veličin látky v kritickém bodu se používají pro výpočet hodnot jejích termodynamických funkcí (viz např. *Tabulky* nebo skriptum [42]). Pára je též nad pevnou látkou, tedy oblast její existence je při všech teplotách nižších než je teplota kritického bodu. Na *obr.19.6.* je vymezena oblast pevné fáze čarami pro rovnováhu mezi pevnou látkou a párou a mezi pevnou látkou a kapalinou a trojným bodem. Oblast kapaliny je vymezena čarami pro rovnováhu mezi kapalinou a pevnou látkou a mezi kapalinou a párou. Tato čára existuje pouze při teplotách v rozmezí teplot trojného a kritického bodu. Pro body na rovnovážné čáře platí, že zadáním teploty je určen rovnovážný tlak a naopak.

Jednofázový jednosložkový systém má podle rovn.(19.2-1) dva stupně volnosti. Pak tlak a teplota na sobě nezávisí a můžeme je zvolit libovolně. Stav systému je určen zadáním hodnot teploty a tlaku. Prakticky užitečný je vztah mezi molárním objemem (či hustotou), teplotou a tlakem tekutiny, který se nazývá *stavová rovnice*. Dá se napsat v univerzálním tvaru definováním kompresibilitního faktoru z :

$$z \equiv p v / RT \quad (19.2-3)$$

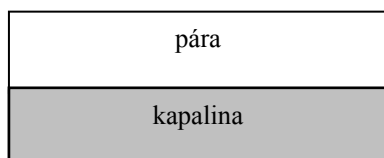
kde v je molární objem tekutiny, p tlak, T termodynamická teplota a R univerzální plynová konstanta. Plyn, který má hodnotu $z = 1$, se nazývá *ideální*. Hodnota kompresibilitního faktoru z pro reálné tekutiny se počítá z některé z publikovaných stavových rovnic (různě složitých a různě přesných), obsahujících empirické koeficienty specifické pro každou tekutinu. Příkladem jednoduchého vztahu je zkrácená viriální rovnice

$$p = RT / (v - B) \quad (19.2-4)$$

obsahující tzv. druhý viriální koeficient B , který je empirickou veličinou charakterizující danou látku. Jeho hodnota je funkcí teploty a složení plynu a nezávisí na tlaku. Dva empirické koeficienty a , b^* jsou obsaženy v kubických stavových rovnicích, jako je klasická van der Waalsova rovnice a v praxi často používaná rovnice Pengova a Robinsonova [53] (viz též např. *Tabulky* a lit.[42])

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (19.2-5)$$

Co se týče směsí, budou nás zajímat systémy se dvěma fázemi, pro které podle rovn. (19.2-1) platí



$$v = \kappa \quad [\varphi = 2]$$

tj. počet volností systému se rovná počtu jeho složek. Necht' systém obsahující kapalinu a páru má κ složek. Jestliže je známo složení kapaliny, je možné zadat $\kappa - 1$ hodnot nezávislých koncentrací např. molárních zlomků (intenzívních veličin). K určení stavu systému při rovnováze zbývá zadat

Obr. 19.7. Dvofázový systém pára-kapalina

^{*)} Jejich hodnota je pro každou látku jiná. Když rovnici uplatňujeme na směs, závisí koeficienty a , b na složení směsi a existují rozličné způsoby jejich přibližného výpočtu z údajů pro čisté složky (viz např. *Tabulky*).

jedinou další intenzívní veličinu, a tou je teplota nebo tlak. Jakmile je zadána, je tím zároveň určeno složení druhé fáze, tj. rovnovážné páry, a její tlak nebo teplota.

Z fázového pravidla se však nedá předem neznámý tlak, teplota nebo složení zjistit. Pro fázovou rovnováhu plynou další rovnice z termodynamiky, v níž se dokazuje, že jsou při rovnováze hodnoty fugacit složek ve všech fázích stejné. Pro složku k a fáze 1 a 2 tedy platí

$$\boxed{f_{\varphi 1k} = f_{\varphi 2k}} \quad (19.2-6)$$

kde symbol f označuje fugacitu a index $\varphi 1,2$ označuje fázi. Fugacita se dá vyjádřit prostřednictvím koncentrace (viz např. [42]). Rovnost fugacit neznamená rovnost koncentrací v rovnovážných fázích. Např. v soustavě kapalina-pára se dá fugacita páry vyjádřit součinem

$$f_{\varphi k} = y_k \phi_{\varphi k} p \quad (19.2-6a)$$

kde y_k je molární zlomek složky k a $\phi_{\varphi k}$ je fugacitní koeficient složky k v parní směsi při její teplotě a tlaku. Fugacita kapaliny je

$$f_{lk} = x_k \gamma_k f_k^o = x_k \gamma_k \phi_{\varphi k}^o p_k^o F \quad (19.2-6b)$$

kde je x_k molární zlomek složky k v kapalině, γ_k aktivitní koeficient složky k v kapalném roztoku, f_k^o fugacita čisté kapalně složky při teplotě a tlaku směsi, $\phi_{\varphi k}^o$ fugacitní koeficient čisté složky k v parním skupenství při teplotě směsi a tlaku rovnovážných par čisté kapalně látky p_k^o při této teplotě, F je koeficient vyjadřující opravu na změnu tlaku mezi p_k^o a tlakem směsi p . S výjimkou velkých tlaků je hodnota F velmi blízká jedné.

Pro rovnováhu mezi kapalinou a párou tedy platí

$$y_k \phi_{\varphi k} p = x_k \gamma_k \phi_{\varphi k}^o p_k^o F \quad (19.2-7)$$

Je-li známa koncentrace složky v jedné z rovnovážných fází, dá se z této rovnice vypočítat koncentrace ve druhé fázi, jsou-li známy hodnoty ostatních veličin v této rovnici.

Tlak rovnovážných par složky k , tj. p_k^o , závisí silně na teplotě a existuje mnoho empirických rovnic pro jeho výpočet. Nejjednodušší je Antoineova rovnice

$$p_k^o = \exp\left(A_k - \frac{B_k}{T + C_k}\right) \quad (19.2-8)$$

jejíž empirické koeficienty A_k, B_k, C_k jsou pro mnoho látek tabelovány (např. v *Tabulkách*).

Hodnoty fugacitních koeficientů se počítají pomocí stavové rovnice tekutiny, kdežto hodnoty aktivitních koeficientů z některého ze vzorců udávaných v literatuře (viz např. *Tabulky* a podrobněji v lit. [42], [18] a [49]).

Při malých tlacích nepřevyšujících významně hodnotu atmosférického tlaku p_a se rovnice dále zjednoduší, neboť hodnoty fugacitních koeficientů se pak rovnají jedné, takže dostáváme

$$\frac{y_k}{x_k} = \frac{\gamma_k p_k^o}{p} \quad [p \leq p_a] \quad (19.2-9)$$

Hodnotou $\gamma_k = 1$ je definován *ideální roztok* (např. směs kapalných uhlovodíků). Při malých tlacích pro něj platí

$$\frac{y_k}{x_k} = \frac{p_k^o}{p} \quad [p \ll p_a, \gamma_k = 1] \quad (19.2-10)$$

tj. vztah známý jako *Raoultův zákon*.

Vztah mezi koncentracemi ve fázích, které jsou navzájem v rovnováze, se zapisuje zkráceně pomocí *rovnovážného poměru* ψ_k^*). Např. pro rovnovážné složení kapaliny a páry v molárních zlomcích je

$$\boxed{\psi_k = y_k / x_k} \quad (19.2-11)$$

Rovnovážený poměr pro jiný způsob vyjádření složení téže směsi má jinou číselnou hodnotu. Třeba pro hmotnostní zlomky bude platit

$$\psi_k = y_k / x_k \quad (19.2-12)$$

Vztah mezi hodnotami těchto dvou poměrů se odvozuje v poznámce k rovn.(20.2-1).

Jak vyplývá z pozdějšího výkladu, je pro některé výpočty výhodné zavést *relativní rovnovážný poměr* složek k a l , α_{kl}

$$\boxed{\alpha_{kl} \equiv \frac{\psi_k}{\psi_l}} \quad (19.2-13)$$

Ukazuje, která složka má větší tendenci přecházet do druhé fáze. Čím je hodnota relativního rovnovážného poměru vzdálenější od hodnoty 1, tím snáze se od sebe obě složky oddělí. Jeho předností je, že závisí podstatně méně na teplotě, tlaku a složení směsi než ψ_k .

Rovnováha kapalina-plyn se pro málo rozpustné plyny běžně vyjadřuje pomocí Henryova koeficientu H_k plyné složky k , tj. (index g zde značí plynou fázi):

$$\psi_k = \frac{\gamma_k^\infty H_k}{\phi_{gk} p} \quad (19.2-14)$$

kde γ_k^∞ je aktivitní koeficient vztažený k referenčnímu (standardnímu) stavu složky k v nekonečně zředěném roztoku, tj. pro $x_k \rightarrow 0$ je $\gamma_k^\infty = 1^{**}$).

Při rovnováze mezi dvěma kapalinami je podle rovn. (19.2-6b)

$$x_{1k} \gamma_{1k} f_k^o = x_{2k} \gamma_{2k} f_k^o$$

neboli

*) Používá se též názvu rozdělovací neboli distribuční koeficient. V odborné literatuře se často vyskytuje symbol K_k .

**) V *Tabulkách* jsou obsaženy hodnoty H_k a tabulky rozpustnosti (tj. rovnovážné koncentrace) některých plynů ve vodě v závislosti na jejich parciálním tlaku a na teplotě.

$$\psi_k = \frac{\gamma_{1k}}{\gamma_{2k}} \quad (19.2-15)$$

Vyjádření fázové rovnováhy mezi tekutinou a pevnou fází při určité teplotě jednoduchou rovnicí je obtížné. Jednou z rovnic, která se k tomu používá, je např. tzv. Langmuirova izoterma. Označíme-li indexem C pevnou složku, na jejímž povrchu se zachycuje složka A obsažená v tekutině, a označíme-li dále molární zlomek složky v tekuté fázi symbolem y a v pevné symbolem x , platí podle rovnice navržené Langmuirem

$$\frac{x_A}{x_C} = \frac{by_A}{1 + Ky_A} \quad (19.2-16)$$

kde b a K jsou empirické konstanty. Freundlich je autorem další jednoduché rovnice

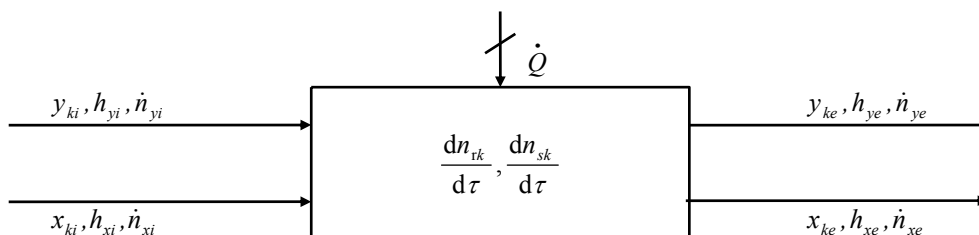
$$\frac{x_A}{x_C} = by_A^q \quad (19.2-17)$$

s empirickými konstantami b a q .

Hodnoty rovnovážných poměrů nebo samotných rovnovážných koncentrací složek některých binárních a ternárních směsí jsou obsaženy v *Tabulkách*.

19.2.3 Rovnice popisu rovnovážného stupně

Z předešlého výkladu plyne, že základními rovnicemi popisujícími rovnovážný stupeň jsou materiálová bilance (viz kap.2), bilance entalpie (viz kap.14) a rovnovážný vztah. Materiálová bilance vyjadřuje zákon zachování hmoty. Je to vztah mezi množstvím materiálu, které do systému vstupuje a z něj vystupuje, tj. prochází ohraničením oddělujícím systém od okolí, a množstvím materiálu, které se uvnitř systému hromadí, ubývá či přeměňuje.



Obr. 19.8. Bilanční schéma rovnovážného stupně

Na obr. 19.8 je znázorněn aparát, do kterého vcházejí dva proudy, které mají odlišné skupenství a nazveme je fáze x a fáze y . Proudů představují směsi obsahující K složek a jejich toky látkového množství jsou $\dot{n}_{xi}$ a $\dot{n}_{yi}$. Mají složení vyjádřené molárními zlomky složky k x_{ki} a y_{ki} ($k = 1, 2, \dots, K$). Z aparátu vystupují proudy s toky látkového množství $\dot{n}_{xe}$ a $\dot{n}_{ye}$ s molárními zlomky x_{ke} a y_{ke} .

Zápis bilance látkového množství (rovnice v hmotnostním vyjádření mají shodný tvar) pro složku k ve fázích x a y (obsahujících obecně K složek, mezi kterými probíhá b chemických reakcí [viz rovn.(28.5-1)]), bude pro systém na obr. 19.8 a elementární bilanční období podle rovn.(2-8)

$$\dot{n}_{xi}x_{ki} + \dot{n}_{yi}y_{ki} + \frac{dn_{rk}}{d\tau} = \dot{n}_{xi}x_{ki} + \dot{n}_{yi}y_{ki} + \sum_{b=1}^B \nu_{kb} R_b = \dot{n}_{xe}x_{ke} + \dot{n}_{ye}y_{ke} + \frac{dn_{sk}}{d\tau} \quad (19.2-18)$$

Rovnice obsahuje přítoky složky k v obou fázích a rychlost tvorby složky chemickou reakcí $dn_{rk}/d\tau$ [která se podle rovn.(28.4-2) rozepíše pomocí stechiometrického koeficientu složky k pro b -tou chemickou reakci ν_{kb} a extenzivní rychlosti chemické reakce R_b], na pravé straně jsou odtoky a rychlost akumulace složky k v systému $dn_{sk}/d\tau$. Členy pro rychlost přeměny či rychlost akumulace mohou mít kladné i záporné znaménko.

Bilance celých proudů je

$$\dot{n}_{xi} + \dot{n}_{yi} = \dot{n}_{xe} + \dot{n}_{ye} + \frac{dn_s}{d\tau} \quad (19.2-18a)$$

Bilance energie se běžně redukuje na bilanci entalpie (viz kap.14). Vyjádříme ji pomocí molární entalpie fází h a zahrneme do ní případný výsledný tepelný příkon $\dot{Q}$ [viz též rovn.(28.5-3)] :

$$\dot{n}_{xi}h_{xi} + \dot{n}_{yi}h_{yi} + \dot{Q} = \sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b} R_b + \dot{n}_{xe}h_{xe} + \dot{n}_{ye}h_{ye} + \frac{dU_s}{d\tau} \quad (19.2-19)$$

kde ΔH_{r0b} je standardní reakční entalpie pro b -tou chemickou reakci a U_s je vnitřní energie systému.

Současně musí být pro každý proud splněna jedna z podmínek

$$\sum_{k=1}^K x_k = 1; \sum_{k=1}^K y_k = 1 \quad (19.2-20)$$

Pokud se tento systém chová jako rovnovážný stupeň, musí mezi molárními zlomky v proudech na výstupu platit rovnovážný vztah

$$y_{ke} = \psi_{ke} x_{ke} \quad [p_{xe} = p_{ye}, T_{xe} = T_{ye}, k = 1, 2, \dots, K] \quad (19.2-11)$$

Veličina ψ_{ke} je rovnovážný poměr na výstupu z rovnovážného stupně. Znalost hodnoty rovnovážného poměru umožňuje vypočítat z hodnoty koncentrace v jedné fázi hodnotu rovnovážné koncentrace v druhé fázi.

Soustava rovnic (19.2-18) až (19.2-20) a (19.2-11) popisuje typický rovnovážný stupeň, jehož schéma je na obr.19.8. Je v ní obsažen rovnovážný poměr a molární entalpie proudů, což jsou vlastnosti systému závislé na jeho stavu. Stav systému je určen teplotou, tlakem a složením systému. Proto je k řešení soustavy třeba znát tyto funkční vztahy:

$$\begin{aligned} \psi_{ke} &= \psi_{ke}(T_e, p_e, \mathbf{x}_e, \mathbf{y}_e) \\ h_x &= h_x(T, p, \mathbf{x}) \\ h_y &= h_y(T, p, \mathbf{y}) \end{aligned} \quad (19.2-21)$$

kde $\mathbf{x}$ a $\mathbf{y}$ značí soubor hodnot molárních zlomků všech složek v daném proudu. Tyto vztahy se odvozují v termodynamice. V systému s chemickou reakcí je nutné znát hodnoty reakční rychlosti R_b a reakční entalpie ΔH_{r0b} .

Výpočet hodnoty entalpie byl vyložen v kap.14 a je obsažen v kap.10 *Příklady*. Molární entalpie směsi se vyjadřuje molárními entalpiemi složek

$$h = \sum_{k=1}^K x_k \bar{h}_k = \sum_{k=1}^K x_k (h_k - h_{0k}) + \Delta h_{\text{mix}} \quad (19.2-22)$$

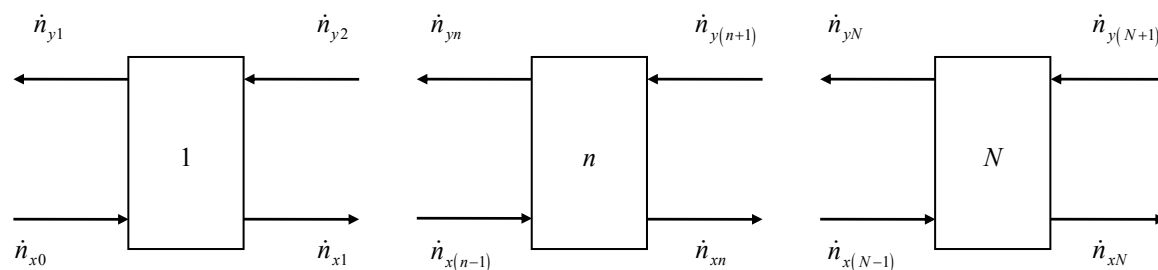
kde je $\bar{h}_k$ parciální molární entalpie složky k při teplotě, tlaku a složení směsi, h_k molární entalpie čisté složky k při teplotě, tlaku a skupenství směsi, h_{0k} její hodnota v referenčním (standardním) stavu, tj. při zvolené teplotě, tlaku a složení a Δh_{mix} je směřovací entalpie při teplotě, tlaku a složení směsi, vztažená na jeden mol směsi.

Uvedená soustava rovnic se obecně řeší tak, že se výsledek odhadne a hodnota odhadu se postupně zpřesňuje (iterační postup). Oprava výsledku na reálný stupeň závisí na kinetice procesu. Ta se často vyjadřuje empirickou účinností stupně. Výměník hmoty se stupňovým kontaktem fází obsahuje jeden nebo více stupňů a jeho výpočet se provádí na počítači.

19.2.4 Rovnice popisu soustavy stupňů

Změna koncentrace oddělované složky směsi v jednom rovnovážném stupni obvykle není dostatečná. Buď je na výstupu fáze, ze které se složka odstraňuje, koncentrace této složky ještě tak velká, že je ekonomické směř dále zpracovat, nebo je naopak její koncentrace ve fázi, do které přechází, na výstupu tak malá, že by její regenerace z takového produktu byla příliš nákladná. Proto se běžně výměna hmoty provádí v aparátech obsahujících více stupňů.

Nejčastější uspořádání proudů mezi navzájem propojenými stupni je *protiproud*. Dvě fáze, mezi kterými se vyměňuje hmota, se přivádějí každá na jiném konci aparátu a proudí navzájem opačným směrem. Jednou z možných úloh výpočtu je určení počtu stupňů potřebných k požadované změně koncentrace složky ve výměníku. Pak se řeší v rozmezí koncových koncentrací postupně pro každý stupeň bilance materiálová a entalpická, rovnovážný vztah a vyjádření kinetiky procesu, přičemž výsledek výpočtu z předchozího stupně slouží za vstupní údaje pro výpočet následujícího stupně. Když výstupní koncentrace dosáhne předepsané hodnoty, je počet k tomu potřebných stupňů hledaným počtem stupňů výměníku hmoty. Je-li počet stupňů výměníku zadán, je cílem výpočtu neznámá výstupní koncentrace. Určení počtu stupňů výměníku pro zadanou změnu koncentrace patří mezi *návrhové* výpočty, určení výstupní koncentrace pro zadaný výměník patří k *simulačním* výpočtům.



Obr.19.9. Bilanční schéma stupňového výměníku hmoty při protiproudu

Bilanční schéma stupňového výměníku hmoty při protiproudu znázorňuje *obr.19.9*. Obsahuje celkem N stupňů a libovolný z nich označíme obecně jako n -tý stupeň. Na obrázku je uspořádání horizontální, jako u extraktorů s mísiči a usazováký (viz kap.20), ale často bývá vertikální ve věžových výměnících hmoty (viz např. *obr.21.1* a *obr.29.2*).

Popis každého rovnovážného stupně poskytují opět rovnice (19.2-11), (19.2-18) až (19.2-21). Pro složku k a stupeň n , který je mezi stupni $n-1$ a $n+1$ mají tvar (viz *obr.19.10*)

$$y_{kn} = \psi_{kn} x_{kn} \quad [p_{xn} = p_{yn} = p_n, T_{xn} = T_{yn} = T_n, k = 1, 2, \dots, K, n = 1, 2, \dots, N] \quad (19.2-23)$$

$$\dot{n}_{x(n-1)} x_{k(n-1)} + \dot{n}_{y(n+1)} y_{k(n+1)} + \sum_{b=1}^B \nu_{kb} R_{bn} = \dot{n}_{xn} x_{kn} + \dot{n}_{yn} y_{kn} + \frac{dn_{skn}}{d\tau} \quad (19.2-24)$$

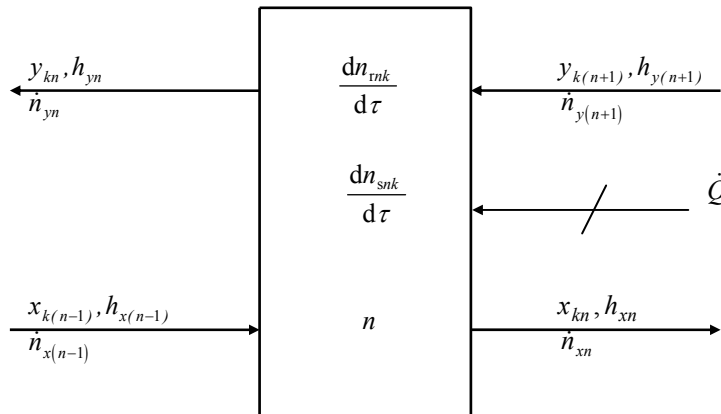
$$\dot{n}_{x(n-1)} h_{x(n-1)} + \dot{n}_{y(n+1)} h_{y(n+1)} + \dot{Q} = \sum_{b=1}^B \Delta h_{r0b} R_{bn} + \dot{n}_{xn} h_{xn} + \dot{n}_{yn} h_{yn} + \frac{dU_{sn}}{d\tau} \quad (19.2-25)$$

$$\sum_{k=1}^K x_{kn} = 1; \sum_{k=1}^K y_{kn} = 1 \quad (19.2-26)$$

$$\psi_{kn} = \psi_{kn}(T_n, p_n, \mathbf{x}_n, \mathbf{y}_n)$$

$$h_{xn} = h_{xn}(T_n, p_n, \mathbf{x}_n) \quad (19.2-27)$$

$$h_{yn} = h_{yn}(T_n, p_n, \mathbf{y}_n)$$



Obr. 19.10. Bilanční schéma pro stupeň n při protiproudu

Tyto rovnice se mohou uplatnit při ustáleném nebo vsádkovém provozu a při uvádění ustáleně pracujícího zařízení do chodu nebo při jeho odstavování.

Pokud nenastává chemická reakce a proces je ustálený, rovn.(19.2-24) se zjednoduší na tvar

$$\dot{n}_{x(n-1)} x_{k(n-1)} - \dot{n}_{yn} y_{kn} = \dot{n}_{xn} x_{kn} - \dot{n}_{y(n+1)} y_{k(n+1)} \quad \left[R = 0, \frac{dn_{sk}}{d\tau} = 0 \right] \quad (19.2-24a)$$

Z tohoto tvaru zápisu a z *obr.19.10* a z *obr.19.9* plyne, že rozdíl mezi toky složky k v jedné a v druhé fázi v průřezu mezi stupni je za uvedených podmínek konstantní. Je nezávislý na hodnotě n . Vyjadřuje se údaji pro koncové proudy, pro které obdobně platí

$$\dot{n}_{x0} x_{k0} - \dot{n}_{y1} y_{k1} = \dot{n}_{xN} x_{kN} - \dot{n}_{y(N+1)} y_{k(N+1)} \quad (19.2-28)$$

Proudý označené indexy 0 a $N+1$ jsou do zařízení přiváděny zvenčí. Je to surovina a fáze, do které složka k ze suroviny přechází (při extrakci je to extrakční činidlo). Údaje v rovn.(19.2-28) jsou obvykle zadány nebo se dají dopočítat ze zadání. Balance entalpie se zjednoduší na

$$\dot{n}_{x(n-1)}h_{x(n-1)} + \dot{n}_{y(n+1)}h_{y(n+1)} + \dot{Q} = \dot{n}_{xn}h_{xn} + \dot{n}_{yn}h_{yn} \quad \left[R = 0, \frac{dn_{ks}}{d\tau} = 0 \right] \quad (19.2-25a)$$

a pro adiabatický proces se dá upravit podobně jako rovn.(19.2-24a).

Sečtením rovnic látkové balance pro všechny složky obdržíme bilanci proudů

$$\dot{n}_{x(n-1)} - \dot{n}_{yn} = \dot{n}_{xn} - \dot{n}_{y(n+1)} = \dot{n}_{x0} - \dot{n}_{y1} = \dot{n}_{xN} - \dot{n}_{y(N+1)} \quad (19.2-29)$$

kteřou se nahrazuje balance jedné ze složek.

Soustava stupňů na *obr.19.9* může znázorňovat třeba extraktor (viz kap.20). Na jednom konci se do něho přivádí roztok složek, které se mají extrahovat a na druhém konci se přivádí rozpouštědlo, do něhož mají složky přecházet. Jiný příklad je absorbér (viz kap.23), do kterého se na jednom konci přivádí plyn, z něhož se mají požadované složky odstraňovat a na druhém konci rozpouštědlo, v němž se mají složky pohlcovat. V absorbérů je však obvykle soustava stupňů uspořádána svisle nad sebou ve věžovém aparátu a kapalina jím stéká samospádem. Používají se i jiná uspořádání soustavy stupňů, která umožňují zvýšit dělicí schopnost zařízení. Tzv. zpětný tok (viz *obr.20.17* a *obr.21.1*) se zakládá na přívodu fáze obohacené požadovanými složkami a umožňuje tak obdržet obohacený produkt.

Skutečná změna koncentrace se dá určit z popisu kinetiky procesu, jenž se však vzhledem k jeho složitosti často nahrazuje hodnotou *účinnosti stupně*, která se zjišťuje pokusně.

Kromě výpočtu zahrnujícího účinnost každého stupně existuje možnost určit počet skutečných stupňů z *celkové (globální) účinnosti* E_c . Je definována poměrem počtu stupňů rovnovážných, N , a skutečných, N_s , potřebných k požadované změně koncentrace

$$E_c \equiv \frac{N}{N_s} \quad (19.2-30)$$

Je to pokusně určená veličina, která je pro výpočet velmi pohodlná, ale používá se především k orientačním výpočtům. Vztah mezi celkovou účinností a účinností stupně, pokud je stejná pro všechny stupně, udává např. rovn. (20.3-56a). Výpočet hodnoty E_c pro kloboučková patra umožňují např. rovnice (29.2-3) a (29.2-4).

S ohledem na přístupnost výkladu, možnosti řešení úloh na cvičeních a také proto, že i v praxi se provádějí orientační výpočty pro zjednodušené podmínky, popis se zde většinou omezuje na procesy při ustáleném stavu bez chemické reakce a směsi obsahující pouze dvě nebo tři složky. Výpočtem výměníků hmoty se stupňovým kontaktem fází se budeme zabývat především v kap. 20 a 21.

19.3 Spojitý kontakt fází

19.3.1 Úvod

V tomto oddílu ukážeme princip určení velikosti objemu aparátu, ve kterém nastává výměna hmoty se spojitým kontaktem fází. V něm stéká vrstva kapaliny ve styku s plynem,

parou či jinou omezeně mísitelnou kapalinou, nebo se pohybují kapky kapaliny rozptýlené v prostředí druhé tekuté fáze, nebo proudí tekutina vrstvou pevných částic. Výměník hmoty se stupňovým kontaktem fází má velikost úměrnou potřebnému počtu stupňů. Velikost aparátu se spojitým stykem fází roste s potřebnou plochou rozhraní mezi fázemi a té je úměrný objem aktivní části aparátu, tj. části, ve které dochází k výměně hmoty (např. objem vrstvy výplně, viz obr. 29.7, z něhož je patrné, že *aktivní objem* tvoří jen část celkového objemu aparátu).

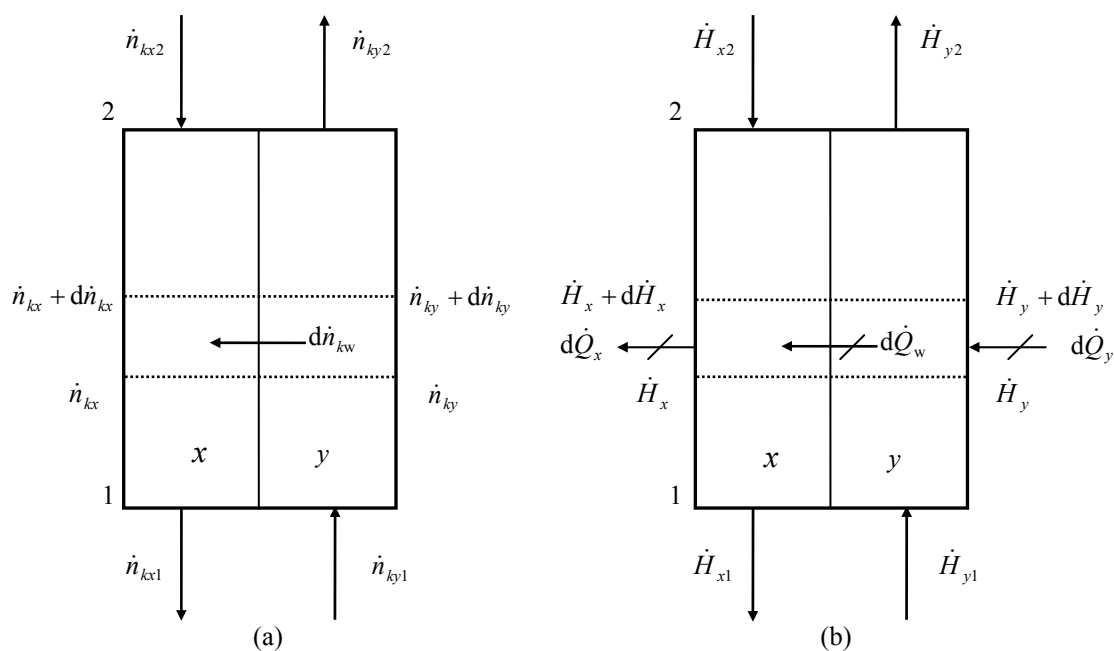
V předešlém oddílu byl vyložen popis sdílení hmoty založený na představě, že sdílení hmoty probíhá tak rychle, že se při průchodu stupněm dosáhne fázové rovnováhy mezi vystupujícími proudy. Na skutečnou rychlost děje se výpočty opraví hodnotou účinnosti stupně, která se zjistí pokusně. Tento postup je praktický pro složité úlohy (např. směsi s větším počtem složek). Obejde se totiž bez studia kinetiky sdílení hmoty. Proto se někdy uplatňuje i na výměníky hmoty se spojitým kontaktem fází. Výška aktivního objemu aparátu h se pak vypočte ze součinu počtu myšlených rovnovážných stupňů N , vypočteného postupem pro stupňový aparát, a výšky *ekvivalentní rovnovážnému stupni* h_e

$$h = Nh_e \quad (19.3-1)$$

Podobně jako účinnost se i výška ekvivalentní rovnovážnému stupni určuje měřením na požadovaném aparátu s požadovanou směsí. Hodnota se obdrží bez znalosti mechanismu procesu. Její nevýhoda však spočívá v tom, že se nedá zobecnit na jiné podmínky.

19.3.2 Rovnice bilance

Výměník hmoty se spojitým kontaktem fází popisují opět rovnice fázové rovnováhy, bilance materiálová a entalpická a rovnice kinetiky transportu hmoty mezi fázemi. Podél aparátu se hodnota koncentrace mění spojitě, obecně v obou fázích, od vstupní do výstupní hodnoty. Určitou konkrétní hodnotu má pouze v diferenciálním úseku aparátu.



Obr.19.11. Bilanční schéma výměníku hmoty se spojitým kontaktem fází při protiproudu

a) bilance látkového množství složky k

b) bilance entalpie směsi

Na *obr.19.11* je schéma výměníku hmoty při protiproudu fází. Tečkovanými čarami je vymezen diferenciální aktivní objem mezi dvěma průřezy (jeho zobrazení neodpovídá skutečnosti). Uplatňuje se pro model ideálního míchání fáze uvnitř diferenciálního objemu. Koncentrace složky je pak uvnitř diferenciálního objemu jedné fáze všude stejná. V diferenciálním objemu druhé fáze na opačné straně fázového rozhraní platí pro koncentraci téže složky totéž, její hodnota je však odlišná od hodnoty v sousední fázi. Tyto koncentrace se dosazují do materiálové bilance výměníku či jeho části. Podobný předpoklad se uplatňuje na teplotu směsi potřebnou k řešení bilance entalpie.

Tok složky k z fáze y do fáze x fázovým rozhraním je označen indexem "w", který označuje veličiny týkající se fázového rozhraní (viz též kap.16). Koncentrace na fázovém rozhraní se liší od koncentrace uvnitř fáze. Předpokládá se její skoková změna u fázového rozhraní. Z této představy vychází tzv. filmový model (probírá se v kap.22).

Koncentrace složek směsi se mění s místem ve směru proudění fází. Průřezy 1 a 2 vymezují vstup a výstup fází z výměníku. Bilance složky k ve fázi x pro zvolený diferenciální objem je podle *obr. 19.11*

$$\dot{n}_{xk} + d\dot{n}_{xk} + d\left(\frac{dn_{rxk}}{d\tau}\right) + d\dot{n}_{wxk} = \dot{n}_{xk} + d\left(\frac{dn_{sxxk}}{d\tau}\right) \quad (19.3-2)$$

kde $(dn_{rxk}/d\tau)$ vyjadřuje rychlost tvorby či zániku složky k ve fázi x chemickou reakcí [viz rovn.(10.4-2a)] a člen $(dn_{sxxk}/d\tau)$ pro rychlost akumulace ve fázi x se uplatňuje při neustáleném stavu. Pro tok složky fázovým rozhraním $d\dot{n}_{wxk}$ z rovnice dostáváme

$$d\dot{n}_{wxk} = -d\dot{n}_{xk} - d\left(\frac{dn_{rxk}}{d\tau}\right) + d\left(\frac{dn_{sxxk}}{d\tau}\right) \quad (19.3-3)$$

Podobný vztah platí pro fázi y . Na fázovém rozhraní se složka nehromadí, proto se odtok z fáze y rovná jejímu přítoku do fáze x a tedy toku fázovým rozhraním

$$d\dot{n}_{wk} = -d\dot{n}_{xk} - d\left(\frac{dn_{rxk}}{d\tau}\right) + d\left(\frac{dn_{sxxk}}{d\tau}\right) = -d\dot{n}_{yk} - d\left(\frac{dn_{ryk}}{d\tau}\right) + d\left(\frac{dn_{syyk}}{d\tau}\right) \quad (19.3-4)$$

Integrál této rovnice poskytuje vztah mezi toky složky na vstupu a výstupu z výměníku hmoty

$$\dot{n}_{wk} = \dot{n}_{xk1} - \dot{n}_{xk2} - \frac{dn_{rxk}}{d\tau} + \frac{dn_{sxxk}}{d\tau} = \dot{n}_{yk1} - \dot{n}_{yk2} - \frac{dn_{ryk}}{d\tau} + \frac{dn_{syyk}}{d\tau} \quad (19.3-5)$$

Při ustáleném stavu a bez chemické reakce platí

$$\dot{n}_{wk} = \dot{n}_{xk1} - \dot{n}_{xk2} = \dot{n}_{yk1} - \dot{n}_{yk2} \quad \left[\frac{dn_{rxk}}{d\tau} = \frac{dn_{ryk}}{d\tau} = \frac{dn_{sxk}}{d\tau} = \frac{dn_{syk}}{d\tau} = 0 \right] \quad (19.3-5a)$$

Bilance entalpie směsi x pro zvolený diferenciální objem je [chemickou reakcí entalpie nevzniká, zanedbává se obvykle málo významný hydrodynamický zdrojový člen, viz poznámku k rovn.(22.2-11)]

$$\dot{H}_x + d\dot{H}_x + d\dot{Q}_w = \dot{H}_x + d\dot{Q}_x + d\left(\frac{dU_{sx}}{d\tau}\right)$$

kde $d\dot{Q}_w$ představuje tok energie fázovým rozhraním z fáze y do fáze x , $d\dot{Q}_x$ tok energie z fáze x do okolí a $d(dU_{sx}/d\tau)$ rychlost akumulace vnitřní energie pro zvolený elementární objem. Pak

$$d\dot{Q}_w = -d\dot{H}_x + d\dot{Q}_x + d\left(\frac{dU_{sx}}{d\tau}\right) \quad (19.3-6)$$

Kombinace s obdobným vztahem pro fázi y je rovnice

$$d\dot{Q}_w = -d\dot{H}_x + d\dot{Q}_x + d\left(\frac{dU_{sx}}{d\tau}\right) = -d\dot{H}_y + d\dot{Q}_y + d\left(\frac{dU_{sy}}{d\tau}\right) \quad (19.3-7)$$

Zde je podle *obr.19.11* $d\dot{Q}_y$ tok energie z okolí do elementárního objemu fáze y , pro který je $d(dU_{sy}/d\tau)$ rychlost akumulace vnitřní energie. Integrální tvar rovnice je

$$\dot{Q}_w = \dot{H}_{x1} - \dot{H}_{x2} + \dot{Q}_x + \frac{dU_{sx}}{d\tau} = \dot{H}_{y1} - \dot{H}_{y2} + \dot{Q}_y + \frac{dU_{sy}}{d\tau} \quad (19.3-8)$$

Při ustáleném adiabatickém ději teploty obou fází v daném směru při protiproudu souhlasně rostou či klesají. Rovnice se zjednoduší na tvar

$$\dot{Q}_w = \dot{H}_{x1} - \dot{H}_{x2} = \dot{H}_{y1} - \dot{H}_{y2} \quad \left[\dot{Q}_x = \dot{Q}_y = \frac{dU_{sx}}{d\tau} = \frac{dU_{sy}}{d\tau} = 0 \right] \quad (19.3-8a)$$

19.3.3 Rovnice kinetiky procesu

Potřebná velikost aktivního objemu výměníku hmoty závisí na požadované změně koncentrace uvažované složky a na rychlosti výměny hmoty mezi fázemi. Uvažovaná složka putuje z jedné fáze rozhraním do druhé fáze a množství, které rozhraním projde, je úměrné ploše fázového rozhraní. Člen $d\dot{n}_{wk}$ vyjadřuje tok látkového množství složky plochou fázo-

vého rozhraní velikosti dA_w . Rychlost tohoto děje charakterizuje *intenzita toku látkového množství složky k kolmo k fázovému rozhraní* ϕ_{wk} [viz rovn. (1-6a), (1-6)]

$$\phi_{wk} \equiv \frac{d\dot{n}_{wk}}{dA_w} \quad (19.3-9)$$

Pomocí definice *hustoty mezifázového povrchu* a_w

$$a_w \equiv dA_w / dV \quad (19.3-10)$$

se do vztahu zavede dV , elementární aktivní objem příslušející elementární ploše fázového rozhraní dA_w . Z rovnic (19.3-9) a (19.3-10) plyne

Tab.19.2 Přehled základních rovnic difuzních procesů

BILANCE	ROVNOVÁHA, KINETIKA A J.
Rovnovážný stupeň $\dot{n}_{xi} + \dot{n}_{yi} = \dot{n}_{xe} + \dot{n}_{ye} + \frac{dn_s}{d\tau} \quad (19.2-18a)$ $\dot{n}_{xi}x_{ki} + \dot{n}_{yi}y_{ki} + \frac{dn_{rk}}{d\tau} = \dot{n}_{xi}x_{ki} + \dot{n}_{yi}y_{ki} + \sum_{b=1}^B v_{kb}R_b$ $= \dot{n}_{xe}x_{ke} + \dot{n}_{ye}y_{ke} + \frac{dn_{sk}}{d\tau} \quad (19.2-18)$ $\dot{n}_{xi}h_{xi} + \dot{n}_{yi}h_{yi} + \dot{Q} =$ $= \sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b}R_b + \dot{n}_{xe}h_{xe} + \dot{n}_{ye}h_{ye} + \frac{dU_s}{d\tau} \quad (19.2-19)$	Rovnovážný vztah $y_{ke} = \psi_{ke}x_{ke}$ $[p_{xe} = p_{ye}, T_{xe} = T_{ye}, k = 1, 2, \dots, K] \quad (19.2-11)$ Součtový vztah $\sum_{k=1}^K x_k = 1; \sum_{k=1}^K y_k = 1 \quad (19.2-20)$
Rovnovážný stupeň při protiproudu $\dot{n}_{x(n-1)} + \dot{n}_{y(n+1)} = \dot{n}_{xn} + \dot{n}_{yn} + \frac{dn_{skn}}{d\tau} \quad (19.2-24a)$ $\dot{n}_{x(n-1)}x_{k(n-1)} + \dot{n}_{y(n+1)}y_{k(n+1)} + \sum_{b=1}^B v_{kb}R_{bn} =$ $= \dot{n}_{xn}x_{kn} + \dot{n}_{yn}y_{kn} + \frac{dn_{skn}}{d\tau}$ $\dot{n}_{x(n-1)}h_{x(n-1)} + \dot{n}_{y(n+1)}h_{y(n+1)} + \dot{Q} =$ $= \sum_{b=1}^B \Delta H_{r0b}R_{bn} + \dot{n}_{xn}h_{xn} + \dot{n}_{yn}h_{yn} + \frac{dU_{sn}}{d\tau} \quad (19.2-25)$	Rovnovážný vztah $y_{kn} = \psi_{kn}x_{kn} \quad [p_{xn} = p_{yn} = p_n, T_{xn} = T_{yn} = T_n]$ $k = 1, 2, \dots, K, n = 1, 2, \dots, N] \quad (19.2-23)$ Součtový vztah $\sum_{k=1}^K x_{kn} = 1; \sum_{k=1}^K y_{kn} = 1 \quad (19.2-26)$
Výměník se spojitým kontaktem fází $\dot{n}_{wk} = \dot{n}_{xk1} - \dot{n}_{xk2} - \frac{dn_{rxk}}{d\tau} + \frac{dn_{sxk}}{d\tau} =$ $= \dot{n}_{yk1} - \dot{n}_{yk2} - \frac{dn_{ryk}}{d\tau} + \frac{dn_{syk}}{d\tau} \quad (19.3-5)$ $\dot{Q}_w = \dot{H}_{x1} - \dot{H}_{x2} + \dot{Q}_x + \frac{dU_{sx}}{d\tau} =$ $= \dot{H}_{y1} - \dot{H}_{y2} + \dot{Q}_y + \frac{dU_{sy}}{d\tau} \quad (19.3-8)$	Rychlost transportu hmoty $\phi_{wk} \equiv \frac{d\dot{n}_{wk}}{dA_w} \quad (19.3-9)$ Hustota mezifázového povrchu $a_w \equiv dA_w / dV \quad (19.3-10)$ Objem výměny hmoty $V = \int_0^{\dot{n}_{wk}} \frac{d\dot{n}_{wk}}{\phi_{wk} a_w} \quad (19.3-12)$

$$\phi_{wk} a_w = \frac{d\dot{n}_{wk}}{dV} \quad (19.3-11)$$

Aktivní objem výměníku hmoty se vypočte řešením integrálu

$$V = \int_0^{\dot{n}_{wk}} \frac{d\dot{n}_{wk}}{\phi_{wk} a_w} \quad 19.3-12)$$

Potřebná velikost aktivního objemu výměníku hmoty závisí na požadovaném množství složky transportované mezi fázemi a na rychlosti jejího transportu. V integrálu se dosadí za $d\dot{n}_{wk}$ z rovn.(19.3-4) a za ϕ_{wk} z modelu kinetiky transportu hmoty výrazy obsahující koncentraci transportované složky, koncentrace pak je integrační proměnnou. Zcela obdobný je zápis v hmotnostním vyjádření.

Tato kapitola obsahuje základní informace o difuzních procesech. V úvodu je stručný výklad jednotlivých procesů a další část kapitoly je věnována základům jejich teoretického popisu. Je rozdělena na dva díly. V prvním se probírají procesy se stupňovým a v druhém procesy se spojitým stykem fází. Na konci kapitoly je přehled základních rovnic používaných při výkladu. Obsah kapitoly seznamuje přehledně s tématy, která se vyskytují v dalších částech skript.

KONTROLNÍ ÚLOHY

- 19.4.** Které základní rovnice popisují transport hmoty?
- 19.5.** Jaké vlastnosti má rovnovážný stupeň a kterými rovnicemi se popisuje?
- 19.6.** Za jakých okolností by se chování jednostupňového aparátu přiblížilo chování rovnovážného stupně?
- 19.7.** V čem spočívá výhoda představy rovnovážného stupně pro výpočet výměníku hmoty?
- 19.9.** Které veličiny popisují vliv koncentrace složky na hodnotu rovnovážného poměru?
- 19.10.** Jaký je princip určování velikosti výměníku hmoty se spojitým kontaktem fází?
- 19.11.** V aparátu A je souprout a v aparátu B protiproud fází, mezi kterými se vyměňuje hmota. Lze je oba považovat za jednostupňové výměníky hmoty? Svou odpověď zdůvodněte.