

B Přílohy

B1 Extrakce

V tomto oddílu se vykládá grafické řešení úloh jednostupňové, opakované a protiproudové extrakce a odvození vztahů mezi počtem stupňů, účinkem, faktorem výměny hmoty, případně účinností stupně při opakované a protiproudové extrakci s nemísitelnými rozpouštědly.

B1.1 Grafické řešení stupňové extrakce v tříložkové směsi s omezeně mísitelnými rozpouštědly

Extrakce tříložkových směsí se řeší graficky v trojúhelníkovém diagramu popsáném v odd.20.2.2 (viz *obr.20.7*).

B1.1.1 Jdnostupňová extrakce

Pro složku k na výstupu z rovnovážného stupně existuje mezi koncentracemi v rafinátu a v extraktu rovnovážný vztah

$$y_k = \psi_k x_k \quad [k = A, B, C] \quad (B1.1-1)^{*}$$

Dále platí hmotnostní bilance složky k

$$m_F x_{kF} + m_S y_{kS} = m_R x_k + m_E y_k = m_M z_k \quad (B1.1-2)$$

a hmotnostní bilance směsí

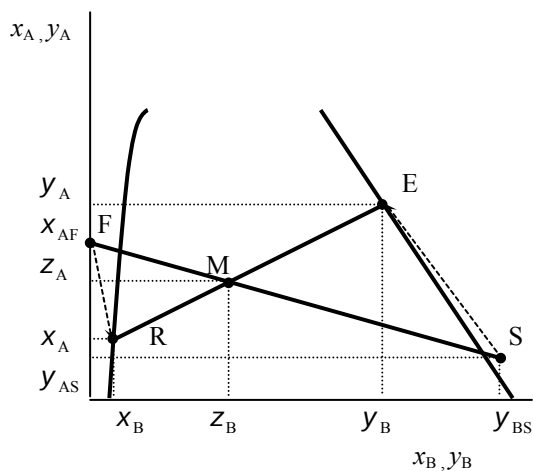
$$m_F + m_S = m_R + m_E = m_M \quad (B1.1-3)$$

Směs M je pomocná veličina usnadňující grafický výpočet.

V *obr. B1.1* znázorňuje bod F surovinu a bod S extrakční činidlo. Surovina se skládá ze dvou složek A a C. Proto leží bod F na té straně trojúhelníka, která je mezi vrcholy A a C (viz *obr.20.7*, na *obr.B1.1* nejsou vrcholy vyznačeny) a jeho polohu určuje hodnota x_{AF} . Poloha bodu S závisí na složení extrakčního činidla. Je-li to čistá složka, leží ve vrcholu B, obecně však obsahuje všechny tři složky a leží v ploše trojúhelníka v okolí bodu B. Směs M bude znázorněna bodem ležícím na přímce spojující body F a S. Protože leží na známé přímce, stačí k určení jeho polohy jediný údaj o koncentraci. Je výhodné z grafu odčítat koncentraci složky B, protože rozdíly koncentrací vyskytující se ve vzorcích mají pro složku B podstatně větší hodnotu než pro složku A a tudíž jejich relativní přesnost odčítání je větší. Z hmotnostní bilance složky a směsi se obdrží

^{*)}Rovnice vyskytující se v hlavním textu jsou zde číslovány původním číslem, rovnice vyskytující se pouze v příloze mají na místě čísla oddílu kapitoly číslo oddílu přílohy.

$$Z_B = \frac{m_S y_{BS}}{m_M} = \frac{m_S y_{BS}}{m_F + m_S} \quad (B1.1-4)$$



Obr.B1.1. Grafické řešení jednostupňové extrakce

Bod M je tedy bodem přímky, která spojuje body F a S, má souřadnici Z_B . Zároveň však podle rovnic bilance hmotnosti leží bod M na jiné přímce, která spojuje body R a E znázorňující rafinát a extrakt. Je-li stupeň rovnovážný, je touto přímkou konoda. Proto je třeba najít konodu procházející bodem M.

Uvedený postup plyne z pákového pravidla, které se dá odvodit z bilančních rovnic. Tak např. dosazením hmotnosti proudu m_M z rovn. (B1.1-3) do rovn. (B1.1-2) se obdrží vztah

$$m_{\text{R}}X_k + m_{\text{E}}y_k = (m_{\text{R}} + m_{\text{E}})Z_k$$

neboli

$$m_E(y_k - z_k) = m_R(z_k - x_k) \quad (B1.1-5)$$

Dělením této rovnice pro složku A rovnicí pro složku B se eliminují hmotnosti směsí

$$\frac{y_A - z_A}{y_B - z_B} = \frac{z_A - x_A}{z_B - x_B} \quad (B1.1-6)$$

Levá strana rovnice je směrnice úsečky $\overline{ME}$ a pravá strana je směrnice úsečky $\overline{RM}$. Proto musí být body R, M a E na jedné přímce. Z rovn. (B1.1-5) plyne, že poměr hmotnosti extraktu a rafinátu je úměrný poměru délek úseček $\overline{RM}$ a $\overline{ME}$

$$\frac{m_E}{m_R} = \frac{z_k - x_k}{y_k - z_k} = \frac{\overline{\text{RM}}}{\overline{\text{ME}}} \quad (B1.1-7)$$

To je obdoba rovnice páky v mechanice, proto se rovnice nazývají pákové pravidlo.

Do grafu se zakreslí body představující tabelované hodnoty rovnovážného složení fází a jejich spojením vzniknou konody. Mezi nimi se dá interpolovat a najít konodu procházející bodem M. Souřadnice bodů R a E se odečtou z diagramu a dosadí se do bilance hmotnosti. Z ní se vypočte hmotnost rafinátu

$$m_{\text{R}} = \frac{y_{\text{B}} - z_{\text{B}}}{y_{\text{B}} - x_{\text{B}}} m_{\text{M}} \quad (B1.1-8)$$

a hmotnost extraktu

$$m_E = m_M - m_R \quad (B1.1-9)$$

V diagramu je přerušovanou čarou naznačen možný průběh extrakce ve skutečném stupni. Koncentrace na výstupu ze skutečného stupně se spočtou z hodnoty účinnosti stupně. Grafické řešení jednostupňové extrakce se uplatňuje v P17-1 v *Příkladech*.

B1.1.2 Opakovaná extrakce

Na výstupu z libovolného rovnovážného stupně n platí pro složku k rovnovážný vztah

$$y_{kn} = \psi_{kn} x_{kn} \quad (B1.1-10)$$

Pro stupeň n se dále zapíše bilance hmotnosti složky k

$$m_{R(n-1)} x_{k(n-1)} + m_{Sn} y_{kS} = m_{Rn} x_{kn} + m_{En} y_{kn} = m_{Mn} z_{kn} \quad (B1.1-11)$$

a bilance směsí

$$m_{R(n-1)} + m_{Sn} = m_{Rn} + m_{En} = m_{Mn} \quad (B1.1-12)$$

Souřadnice bodu M_n je podle rovn. (B1.1-11)

$$z_{kn} = \frac{m_{R(n-1)} x_{k(n-1)} + m_{Sn} y_{kS}}{m_{Mn}} \quad (B1.1-13)$$

Řešení spočívá v opakování postupu pro jeden stupeň pro každý následující rafinát, dokud se nedosáhne předepsaného složení výsledného rafinátu (viz P 17-1 v *Příkladech*).

B1.1.3 Stupňová extrakce při protiproudu

Pomocná směs M umožňuje získat vztah mezi množstvím a složením koncových proudů extraktoru z bilance hmotnosti složky k

$$\dot{m}_F x_{kF} + \dot{m}_S y_{kS} = \dot{m}_{RN} x_{kN} + \dot{m}_{E1} y_{k1} = \dot{m}_M z_k \quad (B1.1-14)$$

a z bilance hmotnosti směsí

$$\dot{m}_F + \dot{m}_S = \dot{m}_{RN} + \dot{m}_{E1} = \dot{m}_M \quad (B1.1-15)$$

Vztah mezi koncentracemi složky k v proudech vystupujících z libovolného rovnovážného stupně n je

$$y_{kn} = \psi_{kn} x_{kn} \quad (B1.1-16)$$

Bilanci hmotnosti je výhodné zapsat v rozdílovém tvaru

$$\begin{aligned} \dot{m}_{R(n-1)} x_{k(n-1)} - \dot{m}_{En} y_{kn} &= \dot{m}_{Rn} x_{kn} - \dot{m}_{E(n+1)} y_{k(n+1)} = \\ &= \dot{m}_F x_{kF} - \dot{m}_{E1} y_{k1} = \dot{m}_{RN} x_{kN} - \dot{m}_S y_{kS} = \Delta \dot{m}_k \end{aligned} \quad (B1.1-17)$$

kde $\Delta \dot{m}_k$ představuje hmotnostní tok rozdílového proudu složky k , nezávislého na hodnotě n .

Na obr.B1.2 je znázorněno řešení úlohy, je-li znám hmotnostní tok a složení suroviny, extrakčního činidla a výsledného rafinátu a je třeba zjistit počet potřebných rovnovážných stupňů, množství a složení výsledného extraktu a množství rafinátu.

Ze zadaných údajů se do trojúhelníkového diagramu zanesou body F, S a R_N . Na spojnici bodů F a S se určí poloha bodu M ze souřadnice z_B vypočtené podle rovn. (B1.1-4)

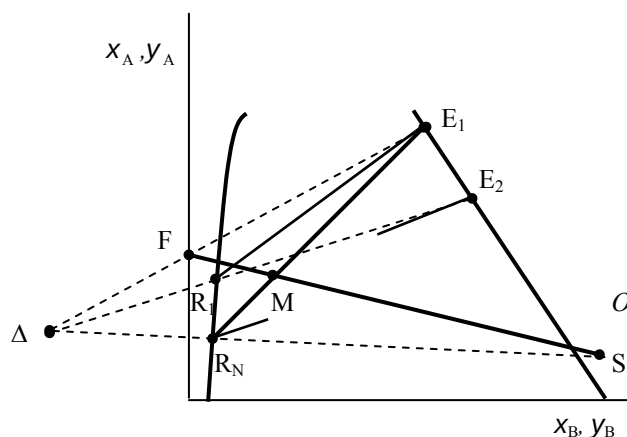
$$z_B = \frac{\dot{m}_S y_{BS}}{\dot{m}_M} = \frac{\dot{m}_S y_{BS}}{\dot{m}_F + \dot{m}_S} \quad (B1.1-18)$$

Spojnice bodů R_N a M protíná podle rovn.(B1.1-15) extraktivou větev čáry rozpustnosti v bodu E_1 znázorňujícím extrakt odcházející z extraktoru. Tím se získá složení extraktu. Z rovn. (B1.1-14) se spočte hodnota hmotnostního toku výsledného rafinátu

$$\dot{m}_{RN} = \frac{y_{B1} - z_B}{y_{B1} - x_{BV}} \dot{m}_M \quad (B1.1-19)$$

a z rovn. (B1.1-15) plyne hodnota toku extraktu

$$\dot{m}_{E1} = \dot{m}_M - \dot{m}_{RN} \quad (B1.1-20)$$



Obr.B1.2.Grafické řešení extrakce při protiproudu

Do obr.B1.2 je zakreslen bod Δ představující rozdílový proud. Obdrží se podle těchto rovnic tak, že se využije bodů pro koncové proudy extraktoru. Leží v průsečíku přímky procházející body F a E_1 a přímky proložené body R_N a S. Z rovnice bilance (B1.1-17) plyne, že body R_{n-1} a E_n leží na přímce procházející bodem Δ , a to pro každou hodnotu $n = 1, \dots, N$. Jakmile je známa poloha bodu Δ , je možné v diagramu konstruovat rovnovážné stupně. Např. z bodu E_1 se vede konoda a obdrží se bod R_1 představující rafinát odcházející ze stupně 1 do stupně 2. Když se spojnice bodu R_1 s bodem Δ prodlouží na extraktivou větev čáry rozpustnosti, obdrží se bod E_2 představující extrakt odcházející ze stupně 2. Ten je v rovnováze s rafinátem ve stupni 2, proto se opakuje předešlý postup a pokračuje se tak dlouho, dokud se nedosáhne požadovaného složení produkovaného rafinátu. Grafická konstrukce se tedy skládá z kreslení konod (rovnovážný vztah) a spojnic s bodem Δ (bilanční vztah). Potřebný počet kroků se rovná požadovanému počtu rovnovážných stupňů. Grafické řešení extrakce při protiproudu se uplatňuje v P 17-3 v Příkladech.

B1.2 Odvození některých vzorců pro extrakci v tříložkových směsích s nemísitelnými rozpouštědly

B1.2.1 Opakovaná extrakce

Rovnice (20.3-14) se odvodí tak, že se nejprve zapíše bilance složky A pro stupeň n

$$m_C X_{A(n-1)} + m_{Bn} Y_{AS} = m_C X_{An} + m_{Bn} Y_{An} \quad (20.3-12)$$

Rovnice se upraví na rozdílový tvar a dosadí se do ní z rovnovážného vztahu (20.3-11) za Y_{An}

$$m_C(X_{A(n-1)} - X_{An}) = m_{Bn}(Y_{An} - Y_{AS}) = \varphi_{An} m_{Bn} [X_{An} - (Y_{AS} / \varphi_{An})] \quad (B1.2-1)$$

Po další úpravě se obdrží

$$(\varphi_{An} m_{Bn} / m_C)[X_{An} - (Y_{AS} / \varphi_{An})] = X_{A(n-1)} - (Y_{AS} / \varphi_{An}) - X_{An} + (Y_{AS} / \varphi_{An})$$

takže

$$\zeta'_n = \frac{\varphi_{An} m_{Bn}}{m_C} = \frac{X_{A(n-1)} - (Y_{AS} / \varphi_{An})}{X_{An} - (Y_{AS} / \varphi_{An})} - 1 \quad (B1.2-2)$$

a z toho plyne rovnice (20.3-14).

Rovn.(20.3-17) se odvodí z definice účinnosti stupně (viz též obr. 20.10), z rovnovážného vztahu a z bilance extrahované složky. Vyjádří se explicitně rovnovážná koncentrace Y_{An}^* z rovn. (20.3-15)

$$Y_{An}^* = (Y_{An} - Y_{AS}) E_n^{-1} + Y_{AS} \quad (B1.2-3)$$

a výraz v závorce se nahradí z bilance (B1.2-1)

$$Y_{An}^* = (m_C / m_{Bn}) (X_{A(n-1)} - X_{An}) E_n^{-1} + Y_{AS} \quad (B1.2-4)$$

Dosadí se do rovnovážného vztahu (20.3-11), Y_{An}^* z rovn.(B1.2-4) a X_{An}^* z rovn.(20.3-15)

$$X_{An}^* = Y_{An}^* / \varphi_{An} = [(m_C / m_{Bn}) (X_{A(n-1)} - X_{An}) E_n^{-1} + Y_{AS}] \varphi_{An}^{-1} = X_{A(n-1)} - (X_{A(n-1)} - X_{An}) E_n^{-1}$$

Tento vztah se upraví pomocí faktoru výměny hmoty na tvar

$$(\zeta_n + 1) (X_{A(n-1)} - X_{An}) E_n^{-1} = X_{A(n-1)} - Y_{AS} \varphi_{An}^{-1} \quad (B1.2-5)$$

a dále na

$$E_n (\zeta_n + 1)^{-1} (X_{A(n-1)} - Y_{AS} \varphi_{An}^{-1}) = X_{A(n-1)} - Y_{AS} \varphi_{An}^{-1} - X_{An} + Y_{AS} \varphi_{An}^{-1} \quad (B1.2-6)$$

Z toho plyne

$$E_n (\zeta_n + 1)^{-1} = 1 - \frac{X_{An} - Y_{AS} \varphi_{An}^{-1}}{X_{A(n-1)} - Y_{AS} \varphi_{An}^{-1}} \quad (B1.2-7)$$

a nakonec

$$\frac{X_{An} - (Y_{AS} / \varphi_{An})}{X_{A(n-1)} - (Y_{AS} / \varphi_{An})} = 1 - \frac{E_n}{\zeta_n + 1} \quad (B1.2-8)$$

tj. rovn. (20.3-17).

B1.2.2 Extrakce při protiproudu

Rovnice (20.3-42), platná při konstantní hodnotě rovnovážného poměru, se odvodí tak, že se vyjde z bilance (20.3-27), která se napíše pro stupeň n a $(n + 1)$ a rovnice se od sebe odečtou. Při konstantní hodnotě ζ' se dostane

$$X_{A(n-1)} - X_{An} = (X_{An} - X_{A(n+1)}) \zeta' \quad (B1.2-9)$$

Rozdíl mezi vstupní a výstupní koncentrací z prvního a posledního stupně se navzájem dělí a tento zlomek se vyjádří součinem zlomků, z nichž každý se rovná ζ'

$$\frac{X_{AF} - X_{A1}}{X_{A(N-1)} - X_{AN}} = \frac{X_{AF} - X_{A1}}{X_{A1} - X_{A2}} \frac{X_{A1} - X_{A2}}{X_{A2} - X_{A3}} \dots \frac{X_{A(N-2)} - X_{A(N-1)}}{X_{A(N-1)} - X_{AN}} = (\zeta')^{N-1} \quad (B1.2-10)$$

Pro rovnovážný stupeň 1 platí $X_{A1} = Y_{A1}/\varphi_A$ a z bilance (20.3-24) zapsané pro stupeň N plyne

$$\begin{aligned} X_{A(N-1)} - X_{AN} &= (\dot{m}_B / \dot{m}_C) (Y_{AN} - Y_{A(N+1)}) = (\dot{m}_B / \dot{m}_C) (\varphi_A X_{AN} - Y_{AS}) = \\ &= \zeta' [X_{AN} - (Y_{AS} / \varphi_A)] \end{aligned} \quad (B1.2-11)$$

Po dosazení do rovn. (B1.2-10) se obdrží rovn. (20.3-42).

Dále bude odvozena rovn. (20.3-34), platná při proměnných hodnotách rovnovážného poměru a účinnosti. Vyjde se z bilance (20.3-25)

$$Y_{An} - Y_{A(n+1)} = (\dot{m}_C / \dot{m}_B) (X_{A(n-1)} - X_{An}) \quad (B1.2-12)$$

a dosadí se do definice účinnosti (20.3-31)

$$(\dot{m}_C / \dot{m}_B) (X_{A(n-1)} - X_{An}) = E_{Yn} (\varphi_{An} X_{An} - Y_{A(n+1)}) \quad (B1.2-13)$$

Hodnota $Y_{A(n+1)}$ se vyjádří z bilance (20.3-25)

$$Y_{A(n+1)} = (\dot{m}_C / \dot{m}_B) (X_{An} - X_{AN}) + Y_{AS}$$

a dosadí se do upravené rovn. (B1.2-13)

$$X_{A(n-1)} - X_{An} = (E_{Yn} \dot{m}_B / \dot{m}_C) [\varphi_{An} X_{An} - (\dot{m}_C / \dot{m}_B)(X_{An} - X_{AN}) - Y_{AS}] = E_{Yn} (\zeta'_n X_{An} - X_{An} + X_{AN} - (\dot{m}_B / \dot{m}_C) Y_{AS}) = E_{Yn} (\zeta'_n - 1) X_{An} + E_{Yn} [X_{AN} - (\dot{m}_B / \dot{m}_C) Y_{AS}] \quad (B1.2-14)$$

Rovn. (20.3-34a) se obdrží, když se vyjádří $X_{A(n-1)}$. Obdobně se odvodí rovn. (20.3-34b).

Pro konstantní hodnoty rovnovážného poměru a účinnosti stupně se dá odvodit vztah mezi počtem rovnovážných stupňů, účinkem a faktorem výměny hmoty. Vyjde se z rovn. (20.3-42)

$$\frac{X_{AF} - (Y_{AI} / \varphi_A)}{X_{AN} - (Y_{AS} / \varphi_A)} = (\zeta')^N \quad (20.3-42)$$

a z definice účinku (20.3-44)

$$1 - \eta_X = \frac{X_{AF} - (Y_{AS} / \varphi_A) - X_{AF} + X_{AN}}{X_{AF} - (Y_{AS} / \varphi_A)} = \frac{X_{AN} - (Y_{AS} / \varphi_A)}{X_{AF} - (Y_{AS} / \varphi_A)}$$

a (20.3-45)

$$1 - \eta_Y = \frac{\varphi_A X_{AF} - Y_{AS} - Y_{AI} + Y_{AS}}{\varphi_A X_{AF} - Y_{AS}} = \frac{X_{AF} - (Y_{AI} / \varphi_A)}{X_{AF} - (Y_{AS} / \varphi_A)}$$

Jejich dělením se obdrží:

$$\frac{1 - \eta_Y}{1 - \eta_X} = \frac{X_{AF} - (Y_{AI} / \varphi_A)}{X_{AF} - (Y_{AS} / \varphi_A)} \frac{X_{AF} - (Y_{AS} / \varphi_A)}{X_{AN} - (Y_{AS} / \varphi_A)} = \frac{X_{AF} - (Y_{AI} / \varphi_A)}{X_{AN} - (Y_{AS} / \varphi_A)} = (\zeta')^N \quad (B1.2-15)$$

a po logaritmování:

$$N \ln \zeta' = \ln \frac{1 - \eta_Y}{1 - \eta_X} \quad (B1.2-16)$$

Využije-li se vztahu (20.3-46) mezi η_X a η_Y , dospěje se ke vzorci pro počet rovnovážných stupňů (20.3-49).

Z rovnice (B1.2-15) se dá vyjádřit vztah pro účinek aparátu. Např. platí

$$(\zeta')^N = (1 - \eta_Y) / (1 - \eta_X) \quad (B1.2-17)$$

z čehož plyne

$$1 - \eta_X = \zeta^N (1 - \zeta \eta_X) = \zeta^N - \zeta^{N+1} \eta_X$$

a po osamostatnění η_X rovn. (20.3-48).

Pro reálné stupně se odvodí rovn. (20.3-43) tak, že se nejprve napíše rovn. (20.3-34a) pro stupně n a $(n + 1)$ a rovnice se od sebe odečtou. Pro konstantní hodnoty rovnovážného poměru a účinnosti stupně pak platí

$$X_{A(n-1)} - X_{An} = \varepsilon_Y (X_{An} - X_{A(n+1)}) \quad (B1.2-18)$$

a to je obdoba rovn. (B1.2-9). Rovn. (B1.2-10) odpovídá vztah

$$\frac{X_{AF} - X_{A1}}{X_{AN} - X_{A(N-1)}} = \varepsilon_Y^{N_s} \quad (B1.2-19)$$

Zlomek se upraví podle definice účinnosti stupně:

$$\begin{aligned} X_{AF} - X_{A1} &= E_X [X_{AF} - (Y_{A1} / \varphi_A)] \\ X_{AN} - X_{A(N-1)} &= E_X [X_{AN} - (Y_{AS} / \varphi_A)] \end{aligned}$$

a po dosazení do rovn. (B1.2-19) se obdrží rovn. (20.3-43)

$$\frac{X_{AF} - (Y_{A1} / \varphi_A)}{X_{AN} - (Y_{AS} / \varphi_A)} = \varepsilon_Y^{N_s} \quad (B1.2-20)$$

Rovn. (20.3-52) se odvodí z rovn. (B1.2-20) obdobně jako rovn. (20.3-48) z rovn. (20.3-42).

B2 Stupňová rektifikace

Tento oddíl doplňuje výklad rektifikace v kap. 21. V první části se ukazuje možnost jednoduchého grafického řešení rektifikace binární směsi, kdy nelze předpokládat konstantní toky fází a pro výpočet rektifikační věže je nutná bilance entalpie. V druhé části je vyloženo grafické řešení, když rektifikační zařízení nemá vařák a topná pára se uvádí přímo do rektifikační věže. Poslední část tohoto oddílu uvádí do postupů numerického řešení rektifikace směsí s více než dvěma složkami.

B2.1 Výpočet stupňové rektifikace v entalpickém diagramu

Jestliže se toky fází podél rektifikační věže významně mění, je nutné zahrnout do popisu rektifikace bilanci entalpie pro každé patro. Pokud je směs dvousložková, usnadňuje ruční výpočet entalpický diagram, je-li pro danou směs k dispozici.

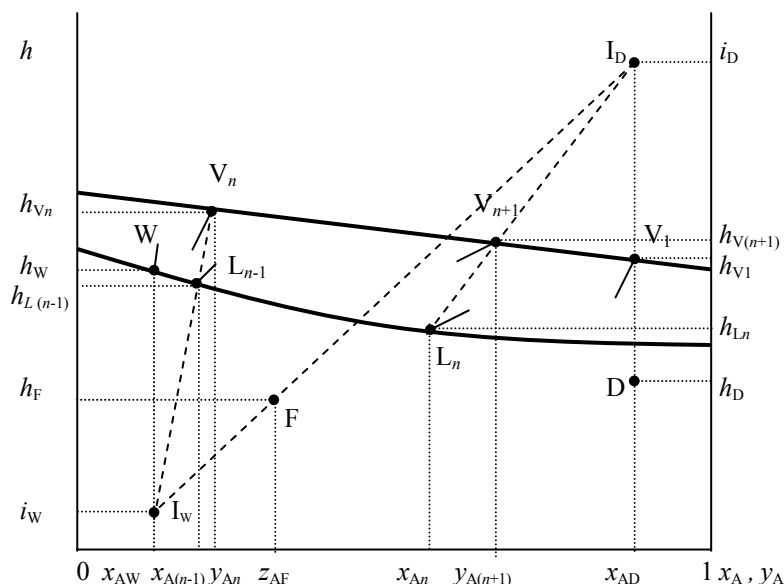
Entalpický diagram je znázorněn na *obr.B2.1*, *B2.2* a *B2.4*. Vyjadřuje závislost molární entalpie určité směsi dvou složek na molárním zlomku těkavější složky v kapalině a páře. Diagram je rozdělen na tři části čarou kondenzace (horní čára, která znázorňuje rovnovážnou páru) a čarou varu (dolní čára, jež znázorňuje rovnovážnou kapalinu). Oblast nad čarou kondenzace znázorňuje přehřátou páru, oblast pod čarou varu podchlazenou kapalinu. Mezi čarou kondenzace a čarou varu je oblast současné existence dvou fází, tj. oblast destilace a rektifikace. Údaje potřebné k nakreslení diagramu jsou např. pro směs heptanu a oktanu na *str.XIII-8 Tabulek*. Do grafu jsou obvykle zakresleny i čáry konstantních teplot fází.

Diagram platí pro určitý konstantní tlak. Křivka varu představuje rovnovážný stav kapaliny a křivka kondenzace představuje rovnovážný stav páry. Kapalina, která je v rovnováze s párou, má stejný tlak a teplotu jako pára, a na diagramu je spojuje přímka, konoda, která je zároveň izotermou (viz *obr.B2.2*, např. čára $\overline{L_1V_1}$). V diagramu se řeší současně bilance látkového množství a bilance entalpie. Při výpočtu se uplatňuje pákové pravidlo, stejně jako v trojúhelníkovém diagramu uplatňovaném v extrakci, a z toho důvodu se rovnice bilance entalpie upravuje na formu rovnice bilance látkového množství zavedením pomocné molární entalpie i . Rovn. (21.3-17) obsažená v *tab. 3.1* se přepíše na tvar

$$\dot{n}_{V(n+1)}h_{V(n+1)} - \dot{n}_{Ln}h_{Ln} = \dot{n}_D i_D \quad (B2.1-1)$$

pomocí veličiny i_D definované pro totální kondenzátor vzorcem

$$i_D \equiv h_D + (\dot{Q}_D / \dot{n}_D) = h_D + (h_{V1} - h_D)(R + 1) = h_{V1} + (h_{V1} - h_D)R \quad (B2.1-2)$$



Obr. B2.1. Znázornění rektifikace v entalpickém diagramu

V diagramu má bod I_D souřadnice x_{AD} a i_D . Pro danou směs podle rovn.(B2.1-2) závisí hodnota souřadnice i_D na hodnotě poměru zpětného toku R . Hodnota i_D se určí tak, že se najde izoterma pro známou teplotu destilátu, a tu protíná souřadnice x_{AD} v bodu $D^{*)}$ pro destilát, jehož druhá souřadnice je h_D . Souřadnici x_{AD} má také bod V_1 pro páru vystupující z prvního patra (před vstupem do kondenzátoru), který leží na čáře kondenzace a z grafu se odečte jeho hodnota h_{V1} . Tyto údaje spolu s hodnotou poměru zpětného toku poskytují podle rovn. (B2.1-2) hodnotu i_D . Z rovnic (21.3-16), (21.3-18) a (B2.1-1) plyne, že bod V_{n+1} v obr. B2.1 představující složení a molární entalpii páry z patra $n+1$ v obohacovací oblasti rektifikační věže a bod L_n , který znázorňuje složení a molární entalpii kapaliny z patra n v této části věže leží na přímce, která prochází bodem I_D se souřadnicemi (x_{AD}, i_D) . Tento bod je společný všem patrům v obohacovací oblasti věže (obdoba pólu Δ z grafického řešení extrakce při protiproudu). Bod V_{n+1} leží na čáře kondenzace a bod L_n na čáře varu, protože uvažujeme rovnovážné stupně, a z těch vystupují proudy, které jsou ve fázové rovnováze. Přímka vycházející z bodu I_D tedy udává vztah mezi veličinami charakterizujícími kapalinu a páru v libovolném průřezu mezi patry v obohacovací části věže. Představuje tedy materiálovou a entalpickou bilanci pro tuto část věže.

Pro ochuzovací oblast věže se definuje veličina i_W vzorcem

$$i_W \equiv h_W - \dot{Q}_W / \dot{n}_W \quad (B2.1-3)$$

^{*)} Bod D na obrázku představuje podchlazenou kapalinu.

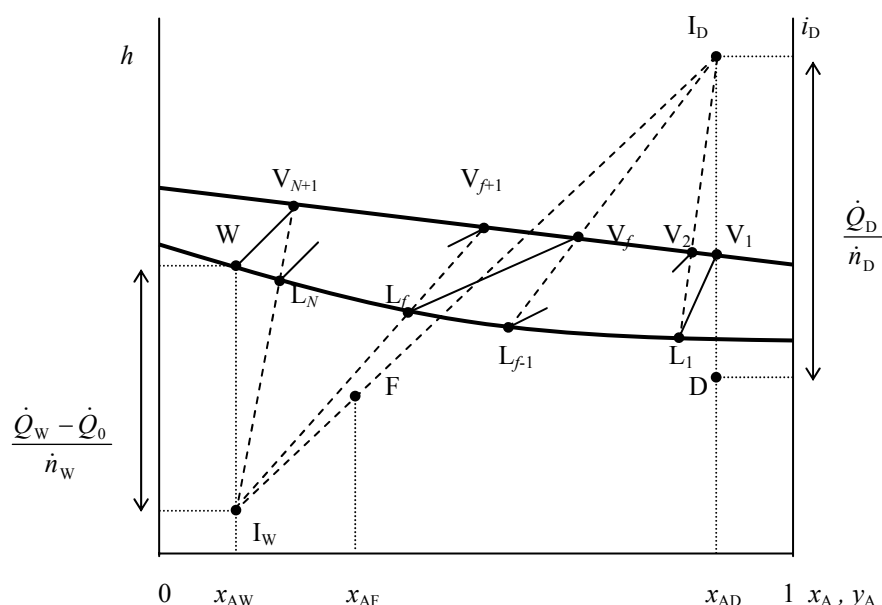
a kombinací s rovn. (21.3-23) se obdrží

$$\dot{n}_{V_n} h_{V_n} - \dot{n}_{L(n-1)} h_{L(n-1)} = -\dot{n}_W i_W \quad (B2.1-4)$$

Protože kombinací rovnic (21.3-27), (B2.1-1) a (B2.1-4) se dostane vztah

$$\dot{n}_D i_D + \dot{n}_W i_W = \dot{n}_F h_F \quad (B2.1-5)$$

může se podle něho na základě rovnic (21.3-25) a (21.3-26) nalézt bod I_W tak, že se vede přímka z bodu $I_D(x_{AD}, i_D)$ bodem $F(z_{AF}, h_F)$ až na souřadnici x_{AW} . Průsečík je bod $I_W(x_{AW}, i_W)$. Bod V_n pro páru vycházející z libovolného patra n v ochuzovací části rektifikační věže a bod L_{n-1} pro kapalinu z patra $n-1$ v téže části věže tedy podle rovn. (B2.1-4) a (21.3-22) leží na přímce, která prochází bodem I_W se souřadnicemi (x_{AW}, i_W) . Body I_D a I_W se nazývají póly a jsou základem pro grafické řešení úloh rektifikace.



Obr. B2.2. Grafické určení počtu rovnovážných pater v entalpickém diagramu

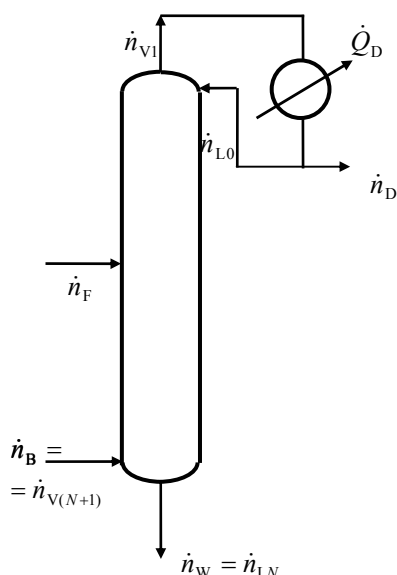
Bude ukázán postup řešení úlohy, kdy jsou zadány hodnoty z_{AF} , x_{AW} , x_{AD} , h_F , h_D a R , předpokládá se totální kondenzátor a rovnovážný vařák. Má se určit počet rovnovážných pater (viz obr. B2.2).

Nejprve se zjistí poloha bodů F , V_1 , I_D a I_W . Grafická konstrukce se začne např. od bodu V_1 . Představuje rovnovážnou páru z patra 1 a její složení je pro totální kondenzátor shodné se složením destilátu. K ní rovnovážná kapalina vycházející z téhož patra je znázorněna bodem L_1 ležícím na čáře varu a zároveň na druhém konci konody (izotermy) z bodu V_1 (obecně je nutno interpolovat mezi známými hodnotami konody). Tím se dospělo do průřezu mezi patry 1 a 2. Vztah mezi párou a kapalinou v průřezu mezi patry udává bilance, a tu v diagramu představuje přímka vycházející z bodu I_D (řeší se obohacovací část věže). Spojí se bod L_1 s bodem I_D a průsečík přímky s čarou kondenzace je bod V_2 představující rovnovážnou páru vystupující z druhého patra (viz obr. 21.8 a B2.2). Postup se opakuje tak dlouho, dokud konoda nepřekročí spojnicu bodů I_D a I_W (konoda $\overline{V_f L_f}$ znázorňuje nástřikové patro). Tím se dospěje do ochuzovací části věže a úlohu bodu I_D převeźme bod I_W , jak je

patrné z obrázku. Koncentrace těkavější složky ve zbytku, x_{AW} , se liší od její koncentrace v kapalině odcházející z patra N do vařáku, x_{AN} . Rovnovážný vařák pracuje jako rovnovážný stupeň. Proto se zjistí potřebný počet rovnovážných pater rektifikační věže tak, že se počet kroků potřebných k přechodu od x_{AD} k x_{AW} zmenší o jeden.

Na entalpickém diagramu se dá ukázat vliv hodnoty poměru zpětného toku R na činnost rektifikačního zařízení. S rostoucí hodnotou R vzrůstá hodnota i_D , bod I_D se tedy posunuje vzhůru a bod I_W dolů. Tím se zvětší změna koncentrace na jednom patře a jejich potřebný počet bude menší. Změna polohy pólů však zároveň znamená, že s rostoucí hodnotou R se zvětšuje potřebný příkon do vařáku připadající na jednotkové množství zbytku (tj. roste příslušná spotřeba topné páry) a odtok energie z kondenzátoru, který připadá na jednotkové množství destilátu (tj. spotřeba chladicí vody). Jestliže se hodnota toku odváděného destilátu blíží nule, hodnota R se blíží nekonečnu. Tomu odpovídá minimální počet rovnovážných pater. Při snižování hodnoty R se bod I_D posunuje dolů a bod I_W vzhůru a při určité hodnotě R může přímka z bodu I_D či I_W splynout s některou z konod. Pak by bylo třeba nekonečného počtu pater, aby se dosáhlo požadovaného dělení (viz též *obr.21.10*). Hodnota R je potom pro toto dělení minimální.

B2.2 Ustálená stupňová rektifikace vodní párou



Obr.B2.3. Bilanční schéma rektifikace vodní párou

Výhodou rektifikace vodní párou je to, že věž nepotřebuje vařák, protože kapalinu odpařuje přiváděná vodní pára. Tím se uspoří náklady na vařák, ale platí se za to zředěním směsi. Pára se uvádí pod nejnižší patro věže, v níž se dělí vodný roztok a stává se součástí parní fáze v rektifikační věži. Kapalina vytékající ze spodní části věže je produkovaný zbytek.

Rovnice popisující rovnovážné stupně jsou opět bilance látkového množství a entalpie a vyjádření fázové rovnováhy. Bude se uvažovat situace, kdy je voda méně těkavou složkou B, která se odděluje od těkavější složky A.

Pro celé zařízení je bilance látkového množství složky A

$$\dot{n}_F x_{AF} = \dot{n}_W x_{AW} + \dot{n}_D x_{AD} \quad (B2.2-1)$$

bilance proudů

$$\dot{n}_F + \dot{n}_B = \dot{n}_W + \dot{n}_D \quad (B2.2-2)$$

a bilance entalpie pro adiabatickou rektifikační věž

$$\dot{n}_F h_F + \dot{n}_B h_B = \dot{n}_W h_W + \dot{n}_D h_D + \dot{Q}_D \quad (B2.2-3)$$

Bilance látkového množství složky A pro libovolný stupeň n je

$$\dot{n}_{V(n+1)} y_{A(n+1)} - \dot{n}_{Ln} x_{An} = \dot{n}_{Vn} y_{An} - \dot{n}_{L(n-1)} x_{A(n-1)} = \Delta \dot{n}_A \quad (B2.2-4)$$

Obdobně platí pro směsi

$$\dot{n}_{V(n+1)} - \dot{n}_{L(n)} = \dot{n}_{V(n)} - \dot{n}_{L(n-1)} = \Delta \dot{n} \quad (B2.2-5)$$

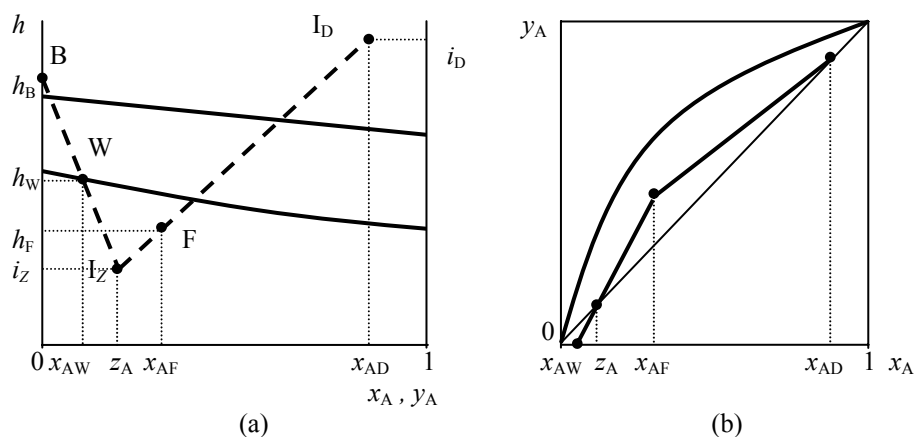
a pro entalpii při adiabatickém procesu

$$\dot{n}_{V(n+1)} h_{V(n+1)} - \dot{n}_{L(n)} h_{L(n)} = \dot{n}_{V(n)} h_{V(n)} - \dot{n}_{L(n-1)} h_{L(n-1)} = \Delta \dot{H} \quad (B2.2-6)$$

kde $\Delta \dot{n}_A$, $\Delta \dot{n}$ a $\Delta \dot{H}$ jsou konstanty pro celou sekci.

Na obohacovací část věže se mohou uplatnit rovnice (21.3-16) až (21.3-18), (B2.2-1) a (B2.2-2) umožňující řešení v entalpickém diagramu. Do rovnic, z nichž vychází grafické řešení ochuzovací části věže, se zavede myšlený proud Z tak, aby získaly tvar vyhovující pákovému pravidlu:

$$\dot{n}_{V(n)} - \dot{n}_{L(n-1)} = \dot{n}_B - \dot{n}_W \equiv -\dot{n}_Z \quad (B2.2-7)$$



Obr. B2.4. Grafické řešení rektifikace vodní párou

- a) entalpický diagram,
- b) distribuční diagram

$$\dot{n}_{V(n)} y_{A(n)} - \dot{n}_{L(n-1)} x_{A(n-1)} = -\dot{n}_W x_{AW} \equiv -\dot{n}_Z z_A \quad (B2.2-8)$$

$$\dot{n}_{V(n)} h_{V(n)} - \dot{n}_{L(n-1)} h_{L(n-1)} = \dot{n}_B h_B - \dot{n}_W h_W \equiv -\dot{n}_Z i_Z \quad (B2.2-9)$$

Rovnice (B2.2-3) se pak může upravit na tvar

$$\dot{n}_F h_F = \dot{n}_Z i_Z + \dot{n}_D i_D \quad (B2.2-10)$$

K určení potřebného počtu rovnovážných pater v entalpickém diagramu (viz obr. B2.4a) se zakreslí podle výkladu v příloze B2.1 do grafu bod I_D se souřadnicemi (x_{AD}, i_D) a bod F se souřadnicemi (x_{AF}, h_F) . Podle rovn. (B2.2-9) a (B2.2-10) bude na přímce procházející body I_D a F ležet bod I_Z se souřadnicemi (z_A, i_Z) . Z kombinace rovnic (B2.2-7) a (B2.2-8)

$$\dot{n}_W x_{AW} = (\dot{n}_W - \dot{n}_B) z_A \quad (B2.2-11)$$

lze hodnotu z_A vypočítat. Ovšem dá se též určit graficky, protože podle rovn. (B2.2-9) bod I_Z také leží na přímce procházející body $B(0, h_B)$ a $W(x_{AW}, h_W)$. Spojnice $\overline{I_DF}$ a $\overline{BW}$ se tedy protínají v bodu I_Z . Řešení je podobné jako v příloze B2.1. Pokud se toky látkového množství

fázi mění jen málo, použije se grafického řešení v distribučním diagramu (viz *obr. B2.4b*). Pracovní přímka ochuzovací sekce končí na ose úseček, protože přiváděná pára neobsahuje složku A.

B2.3 Globální metody výpočtu stupňové rektifikace nebinárních směsí

K návrhu rektifikačních patrových věží se používá jak metod výpočtu koncentrací, teplot a toků fází na každém patře tak zkrácených globálních metod, kterými se určí pouze koncové hodnoty koncentrací, teplot a toků fází spolu s počtem pater. Zkrácené metody se hodí k určení prvních odhadů přesnějších metod, nebo když není dostatek potřebných fyzikálně chemických údajů. Dává se jim přednost, když je třeba výpočty mnohokrát opakovat, při hledání optimálních podmínek procesu.

Budou stručně vyloženy dvě metody založené na předpokladu konstantní relativní těkavosti složek a konstantní hodnoty toku látkového množství obou fází. Pak odpadá výpočet funkcí obsažených v rovn. (21.3-5). Jedna z metod vychází z odhadu minimálního počtu rovnovážných stupňů, minimálního poměru zpětného toku a z empirického vztahu mezi poměrem zpětného toku a počtem rovnovážných stupňů rektifikační věže. Druhá metoda využívá řešení soustavy diferenčních rovnic popisujících rektifikaci.

V odd.21.3.3 byla odvozena pro binární směs Fenskeho rovnice poskytující minimální počet rovnovážných stupňů při konstantní hodnotě toku látkového množství fází a konstantní hodnotě relativní těkavosti složek. Považuje-li se rovnovážný vařák za jeden z rovnovážných stupňů věže a dosadí se koncentrace druhé složky, z rovn. (21.3-59) plyne

$$\frac{x_{AD}}{x_{BD}} = \alpha_{AB}^{N_{\min}} \frac{x_{AW}}{x_{BW}}$$

Pro směs více než dvou složek platí obdobná rovnice

$$\frac{x_{kD}}{x_{jD}} = \alpha_{kj}^{N_{\min}} \frac{x_{kW}}{x_{jW}} \quad (B2.3-8)$$

kde k je uvažovaná a j referenční složka (při vlastním výpočtu je k lehká a j těžká klíčová složka).

Vztah pro minimální poměr zpětného toku za uvedených omezujících podmínek odvodil Underwood [69]. Vzorec pro výpočet minimální hodnoty poměru zpětného toku $R_{\min}$ při rektifikaci směsi obsahující K složek je

$$\sum_{k=1}^K \frac{\alpha_{kj} x_{kD\min}}{\alpha_{kj} - \theta} = R_{\min} + 1 \quad (B2.3-9)$$

V rovnici značí $x_{kD,\min}$ molární zlomek složky k v destilátu, je-li poměr zpětného toku minimální, a θ je kořen rovnice

$$\sum_{k=1}^K \frac{\alpha_{kj} x_{kF}}{\alpha_{kj} - \theta} = 1 - q \quad (B2.3-10)$$

Při prvním odhadu hodnoty kořene se využívá faktu, že leží mezi hodnotami relativních těkavostí lehké a těžké klíčové složky (viz odd. 21.3.1). Veličina q charakterizuje stav nástřiku [viz rovn. (21.3-35)].

B2.3.1 Metoda založená na Gillilandově vztahu

Na známých hodnotách minimálního počtu rovnovážných stupňů a minimálního poměru zpětného toku je založen vztah mezi pracovní hodnotou poměru zpětného toku a počtem rovnovážných stupňů rektifikační věže. Publikoval jej ve tvaru grafu Gilliland [16] a empirickou rovnicí jej vyjádřil Molokanov [45]. Je to vztah bezrozměrových veličin $Y(X)$

$$Y \equiv \frac{N - N_{\min}}{N + 1} \quad ; \quad X \equiv \frac{R - R_{\min}}{R + 1}$$

který vyjadřuje vzorec

$$Y = 1 - \exp\left(\frac{1 + 54,4X}{11 + 117,2X} \frac{X - 1}{X^{0,5}}\right) \quad (B2.3-11)$$

Odhad počtu rovnovážných stupňů obohacovací sekce včetně nástřikového stupně N_f umožňuje Kirkbrideova rovnice [31a]

$$\frac{N_f}{N - N_f} = \left[\frac{\dot{n}_W}{\dot{n}_D} \frac{z_{jF}}{z_{jD}} \left(\frac{x_{kW}}{x_{jD}} \right)^2 \right]^{0,206} \quad (B2.3-12)$$

kde symbol k označuje lehkou a j těžkou klíčovou složku.

Uvedená metoda se hodí pro navrhování rektifikačních věží. Obvykle zadané hodnoty jsou:

- 1) $R/R_{\min}$,
- 2) podíl referenční složky, na kterou je vztažena relativní těkavost, přešlý do destilátu a do zbytku (za referenční složku se obvykle volí těžká klíčová složka),
- 3) podíl jedné další složky přešlý do destilátu a do zbytku (za ni se obvykle volí lehká klíčová složka).

Libovolný z uvedených tří údajů se dá v zadání nahradit hodnotou N , $N / N_{\min}$ nebo R .

B2.3.2 Smithova a Brinkleyova metoda

Autory druhé metody jsou Smith a Brinkley [64]. Zdokonalili Kremserovo analytické řešení diferenčních rovnic popisujících dělení směsi v soustavě rovnovážných stupňů, je-li zadán počet rovnovážných stupňů a toky fází v této soustavě (viz např. skriptum [46]).

Předpokládá se konstantní hodnota faktoru výměny hmoty v každé sekci věže a pro konstantní hodnoty toku látkového množství fází je třeba určit vhodnou konstantní hodnotu rovnovážného poměru jednak pro obohacovací, jednak pro ochuzovací sekci. Autoři uvádějí postup, který v dalším popíšeme a podle kterého se z hodnot faktoru výměny hmoty pro obě sekce a z množství složky k přiváděné v nástřiku dá určit podíl f_k , který přechází do zbytku

$$f_k \equiv \frac{\dot{n}_W x_{kW}}{\dot{n}_F x_{kF}} \quad (B2.3-13)$$

Z vypočtených hodnot f_k se zjistí hodnoty molárních zlomků složek ve zbytku podle vzorce

$$x_{kW} = \frac{f_k x_{kF}}{\sum_{k=1}^K f_k x_{kF}} \quad (B2.3-14)$$

a podobně pro složky v destilátu dostáváme

$$x_{kD} = \frac{(1 - f_k) x_{kF}}{1 - \sum_{k=1}^K f_k x_{kF}} \quad (B2.3-15)$$

Veličina f_k se dá vyjádřit vzorcem

$$f_k = \frac{1}{1 + e_k} \quad (B2.3-16)$$

kde

$$e_k = \frac{g_k \zeta_k^{N_f} [1 - (\zeta'_k)^{(N - N_f + 1)}]}{1 - \zeta_k^{N_f} + R(1 - \zeta_k)}$$

$$g_k = d_k \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}'_L} \frac{1 - \zeta_k}{1 - \zeta'_k}$$

$$d_k = \frac{\psi'_k}{\psi_k} \quad [q > 0,5]$$

$$d_k = 1 \quad [q \leq 0,5]$$

$$\zeta_k = \frac{\psi_k \dot{n}_V}{\dot{n}_L} \quad (B2.3-17)$$

$$\zeta'_k = \frac{\psi'_k \dot{n}'_V}{\dot{n}'_L}$$

přičemž N je celkový počet rovnovážných stupňů, N_f je počet rovnovážných stupňů obohacovací části včetně nástřikového stupně a čárka jako horní index označuje ochuzovací část věže.

Hodnota rovnovážného poměru potřebná pro výpočet faktoru výměny hmoty se určí ze střední hodnoty teploty pro každou sekci. Pro obohacovací část rektifikační věže to je

$$T = (T_F + T_D) / 2 \quad (B2.3-18)$$

a pro ochuzovací část

$$T' = (T_F + T_W) / 2 \quad (B2.3-19)$$

Teploty T_F , T_D a T_W mají splnit podmínky

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^K \frac{x_{kD}}{\psi_k(T_D)} - 1 &= 0 \\ \sum_{k=1}^K \psi_k(T_W) x_{kW} - 1 &= 0 \\ \sum_{k=1}^K f_k(T_F) x_{kF} - 1 + \frac{\dot{n}_F}{\dot{n}_D} &= 0 \end{aligned} \quad (B2.3-20)$$

Vychází se ze známých hodnot N , N_f , x_{kF} , q , R , $\dot{n}_D / \dot{n}_F$, p a z údajů pro fázovou rovnováhu. Pro konstantní toky látkového množství fází v každé sekci platí

$$\begin{aligned} \frac{\dot{n}_V}{\dot{n}_L} &= \frac{R+1}{R} \\ \frac{\dot{n}'_V}{\dot{n}'_L} &= \frac{R+1+(1-q)(\dot{n}_F / \dot{n}_D)}{R+q(\dot{n}_F / \dot{n}_D)} \end{aligned} \quad (B2.3-21)$$

Na začátku výpočtu se odhadne teplota stejná pro obě sekce, z ní se spočtou rovnovážné poměry složek a hodnoty faktoru výměny hmoty. Ze souboru rovnic (B2.3-17) a (B2.3-16) se určí hodnoty f_k a z rovnic (B2.3-14) a (B2.3-15) se odhadne složení destilátu a zbytku. Z něj se podle rovnic (B2.3-20) najdou odhady teplot T_F , T_D , T_W potřebné k výpočtu odhadu středních hodnot teplot sekcí z rovnic (B2.3-18) a (B2.3-19). Z nich se vypočtou hodnoty rovnovážného poměru a faktoru výměny hmoty v obou sekcích atd. Celý postup se opakuje vždy s novou hodnotou T_F , dokud nejsou splněny všechny tři podmínky (B2.3-20) s vyhovující přesností.

Této metodě se dává přednost tehdy, když se má určit složení produktů na hotovém zařízení. Metoda se dá použít i pro absorpci či extrakci směsí více než dvou složek.

Ve srovnání s touto metodou umožňuje Gillilandův vztah, ve spojení s odhadem minimálního počtu rovnovážných pater a minimálního poměru zpětného toku, zadat dělení směsí a hodit se tedy pro navrhování nového zařízení. Předpokládá však vždy optimální umístění nástřikového patra, což může být nevýhodné při analýze činnosti hotové věže.

B3 Závislost koeficientu přestupu hmoty na koncentraci

Filmový model neposkytuje hodnotu koeficientu přestupu hmoty, ale umožňuje kvantitativně vyjádřit vliv koncentrace nebo chemické reakce na tento koeficient. V tomto oddílu se odvodí jeho závislost na koncentraci jedné ze složek binární směsi.

Vyjde se z definice intenzity celkového hmotnostního toku složky k [$k = 1, 2, \dots, K$], rovn. (22.2-3), pro souřadnici z kolmou na plochu fázového rozhraní. Intenzita hmotnostního toku molekulární difuzí se vyjádří pomocí koncentrace difundující složky podle 1. Fickova zákona, rovn. (22.2-4). Dospěje se ke vztahu

$$\phi_{kz} = x_k \rho v_z + j_{kz} = x_k \phi_z - \rho D_{kl} \frac{\partial x_k}{\partial z} \quad (B3-1)$$

Zde je ϕ_{kz} průmět intenzity hmotnostního toku složky k do kolmice z k fázovému rozhraní. Obdobná veličina pro směs je průmět intenzity toku hmoty směsi a podle rovn. (22.1-2)

$$\phi_z = \sum_{k=1}^K \phi_{kz} \quad (B3-2)$$

Hmotnostní bilance složky k je rovn. (22.2-11)

$$v_k M_k r = \frac{\partial \phi_{kz}}{\partial z} + \frac{\partial (x_k \rho)}{\partial \tau} \quad (22.2-11)$$

Při ustáleném stavu a bez chemické reakce se rovnice zjednoduší na vztah

$$\frac{d\phi_{kz}}{dz} = 0 \quad (B3-3)$$

tj. průmět intenzity toku libovolné složky k do normály k fázovému rozhraní nezávisí na vzdálenosti od rozhraní. Protože je tok směsi součtem toků složek, platí to i pro ϕ_z .

Ve směsi dvou složek A a B bude diferenciál normály k fázovému rozhraní z rovn. (B3-1), zapsané pro složku A

$$dz = -\rho D_{AB} \frac{dx_A}{\phi_{Az} - x_A \phi_z} \quad (B3-4)$$

Rovnice se integruje v mezích od fázového rozhraní ($z = z_w$, $x_A = x_{Aw}$) do libovolného místa uvnitř filmu (z , x_A). Pro ρ , D_{AB} , ϕ_{Az} a ϕ_z konstantní bude

$$\frac{\phi_z (z - z_w)}{\rho D_{AB}} = \ln \frac{\phi_{Az} - x_{Aw} \phi_z}{\phi_{Az} - x_A \phi_z} \quad (B3-5)$$

Je to vyjádření koncentračního profilu, tj. závislosti x_A na z . Film necht' má tloušťku δ . Souřadnice vnějšího okraje filmu je tedy $z = z_w + \delta$ a tam je podle filmového modelu koncentrace difundující složky $x_A = \langle x_A \rangle$ a platí

$$\frac{\phi_z \delta}{\rho D_{AB}} = \ln \frac{1 - x_{Aw} \phi_z / \phi_{Az}}{1 - \langle x_A \rangle \phi_z / \phi_{Az}} \quad (B3-6)$$

Úpravou této rovnice se získá vzorec pro výpočet průmětu intenzity hmotnostního toku složky A do normály k fázovému rozhraní. Protože je intenzita toku konstantní a platí tedy $\phi_{Az} = \phi_{Aw}$ a také $\phi_z = \phi_w$, vyjádří se hodnotou na fázovém rozhraní.

Rovnice se upraví na tvar rovn.(22.4-2). Podle obdoby rovn.(17-49) se zavede koncentrační logaritmický střed, v jehož jmenovateli bude pravá strana rovn.(B3-6)

$$(1 - x_A \phi_w / \phi_{Aw})_{ls} = \frac{1 - x_{Aw} \phi_w / \phi_{Aw} - (1 - \langle x_A \rangle \phi_w / \phi_{Aw})}{\ln \frac{1 - x_{Aw} \phi_w / \phi_{Aw}}{1 - \langle x_A \rangle \phi_w / \phi_{Aw}}} = \frac{(\langle x_A \rangle - x_{Aw}) \phi_w / \phi_{Aw}}{\ln \frac{1 - x_{Aw} \phi_w / \phi_{Aw}}{1 - \langle x_A \rangle \phi_w / \phi_{Aw}}} \quad (B3-7)$$

Dosadí se do rovn. (B3-6)

$$\phi_{Aw} = \frac{\rho D_{AB}}{\delta(1 - x_A \phi_w / \phi_{Aw})_{ls}} (\langle x_A \rangle - x_{Aw}) = k_x (\langle x_A \rangle - x_{Aw}) \quad (B3-8)$$

Z rovn. (B3-8) vyplývá pro součinitel přestupu hmoty k_x vztah

$$k_x = \frac{\rho D_{AB} / \delta}{(1 - x_A \phi_w / \phi_{Aw})_{ls}} \quad (B3-9)$$

Součinitel přestupu hmoty je tedy funkcí x_A a intenzit toku. Koeficienty přestupu hmoty jsou nezávislé na koncentraci jen při malých hodnotách koncentrace, kdy se jmenovatel blíží jedné. V literatuře udávané vzorce pro výpočet koeficientu přestupu hmoty platí obvykle pro tyto malé koncentrace.

Je-li např. při absorpci rozpustnost jedné složky (např. složky A) plynné binární směsi významně větší, dá se předpokládat, že jen zanedbatelné množství druhé složky (B) přejde během průchodu výměníkem hmoty do druhé fáze. Pak bude platit, že $\phi_{Aw} = \phi_w$. Z rovn. (B3-9) plyne, označí-li se koeficient přestupu hmoty při malých koncentracích složky A symbolem k_{x0}

$$k_x = \frac{\rho D_{AB} / \delta}{(\langle x_A \rangle - x_{Aw})} \ln \frac{1 - x_{Aw}}{1 - \langle x_A \rangle} = \frac{\rho D_{AB} / \delta}{(1 - x_A)_{ls}} = \frac{k_{x0}}{x_{Bls}} \quad [\phi_{Aw} = \phi_w] \quad (B3-10)$$

Bylo experimentálně potvrzeno, že v koncentrované směsi je nutná korekce plynoucí z této rovnice. Obdobné vztahy platí pro látkové množství a např. rovn. (B3-10) odpovídá vzorec

$$k_y = k_{y0} / y_{Bls} \quad (B3-11)$$

k němuž přísluší rovnice přestupu hmoty

$$\phi_{Aw} = k_y (\langle y_A \rangle - y_{Aw}) \quad (B3-12)$$

Této korekce koeficientu přestupu hmoty se používá při difuzi vodní páry ve velmi vlhkém vzduchu. Příklad ukazuje užitečnost i velmi jednoduchého filmového modelu.

B4 Absorpce

B4.1 Bilance entalpie při protiproudové absorpci

V tomto oddílu se odvozuje vztah mezi teplotou kapalného roztoku v absorbéru a koncentrací absorbované složky, potřebný pro popis rovnovážného stavu při neizotermní absorpci za předpokladu, že složka B, tj. druhá plynná složka, je nerozpustná a že kapalně rozpouštědlo C se významně neodpařuje, tj. že jejich toky zůstávají konstantní

Entalpická bilance v relativních molárních entalpiích je v rozdílovém tvaru rovn. (23.3-13)

$$\dot{n}_B (I_{gi} - I_{ge}) = \dot{n}_C (I_{le} - I_{li}) + \dot{Q}_e \quad (23.3-13)$$

Rozdíly relativních molárních entalpií se rozepíše podle rovnic (23.3-11,12) na

$$\begin{aligned} I_{gi} - I_{ge} &= Y_{Ai} h_{Agi} - Y_{Ae} h_{Age} - (Y_{Ai} - Y_{Ae}) h_{A0} + h_{Bi} - h_{Be} \\ &= Y_{Ai} (h_{Agi} - h_{Age}) + (Y_{Ai} - Y_{Ae}) (h_{Age} - h_{A0}) + h_{Bi} - h_{Be} \end{aligned} \quad (B4.1-1)$$

Podobně plyne pro kapalinu

$$I_{le} - I_{li} = X_{Ae} (h_{Ale} - h_{Ali}) + (X_{Ae} - X_{Ai}) (h_{Ali} - h_{A0}) + h_{Ce} - h_{Ci} + \Delta I_{se} - \Delta I_{si} \quad (B4.1-2)$$

kde $\Delta I_s = \Delta H_s / n_C$. Zvolí-li se za referenční stav entalpie složky A stav plynu při vstupní teplotě kapaliny, představuje rozdíl $(h_{Ali} - h_{A0})$ molární entalpii rozpouštění plynu v kapalině, tj. molární absorpční entalpii, Δh_{Aa} . Pokud je složka A pára, je Δh_{Aa} entalpie kondenzace, u plynu je nutné veličinu Δh_{Aa} stanovit experimentálně.

Rozdíl relativních entalpií kapaliny se vyjádří pomocí teplot

$$\begin{aligned} I_{le} - I_{li} &= X_{Ae} \langle c_{pAl} \rangle (t_{le} - t_{li}) + (X_{Ae} - X_{Ai}) \Delta h_{Aa} + \langle c_{pCl} \rangle (t_{le} - t_{li}) + \Delta I_{se} - \Delta I_{si} \\ &= \langle C_{pl} \rangle (t_{le} - t_{li}) + (X_{Ae} - X_{Ai}) \Delta h_{Aa} + \Delta I_{se} - \Delta I_{si} \end{aligned} \quad (B4.1-3)$$

Zde je $\langle C_{pl} \rangle = X_{Ae} \langle c_{pAl} \rangle + \langle c_{pCl} \rangle$ střední hodnota relativní molární tepelné kapacity kapaliny.

Dosazením do bilance entalpie (23.3-13) se obdrží vztah pro výpočet koncové teploty kapaliny. Jestliže se předpokládá, že je změna entalpie plynu značně menší než ostatní členy bilance, dospěje se k rovnici

$$t_{le} - t_{li} = \left[-\Delta I_{se} + \Delta I_{si} - (X_{Ae} - X_{Ai}) \Delta h_{Aa} - \dot{Q}_e / \dot{n}_C \right] / \langle C_{pl} \rangle \quad (B4.1-4)$$

neboli k rovnici (23.3-14).

Vynechá-li se index „e“, rovnice popisuje vztah mezi teplotou t_i a koncentrací X_A v libovolném průřezu absorberu. Z takto nalezené teploty lze určit odpovídající hodnotu rovnovážného poměru a z ní hodnotu Y_A^* odpovídající fázové rovnováze plynu s roztokem s hodnotou koncentrace X_A .

B4.2 Filmový model absorpce s chemickou reakcí

Model, v němž se tekutina rozděluje na dvě oblasti, a to na tenkou vrstvu – film – u fázového rozhraní, v níž nastává veškerá změna koncentrace, a oblast dokonale míchané tekutiny vně filmu, kde je koncentrace všude stejná, umožňuje kvantitativně popsat absorpci s chemickou reakcí. Rovnice závislosti koncentrace absorbované složky na vzdálenosti od fázového rozhraní se odvodí z rovn. (22.2-11), uvažuje-li se ustálený stav a malá koncentrace složky A. Pro absorbovanou složku A a kapalně rozpouštědlo C platí

$$v_A M_A r = \frac{d\phi_{Az}}{dz} \quad (B4.2-1)$$

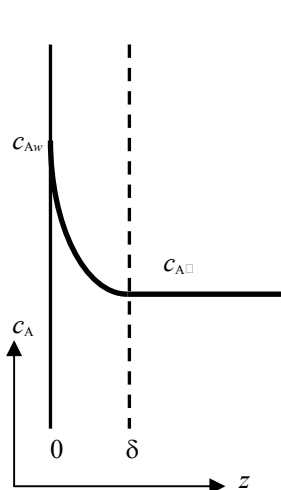
Pro $x_A \rightarrow 0$ je podle rovn. (22.1-8)

$$\phi_{Az} = j_{Az} \quad (B4.2-2)$$

takže z rovn.(B4.2-1) plyne

$$v_A M_A r = \frac{dj_{Az}}{dz} = -\frac{d}{dz} \left(\rho D_{AC} \frac{dx_A}{dz} \right) \quad (B4.2-3)$$

kde byla intenzita hmotnostního toku složky A vyjádřena podle 1.Fickova zákona (22.1-10). Pro konstantní hodnoty ρ a D_{AC} bude tvar rovn.(B4.2-3) pro množství látky



$$v_A r = -D_{AC} \frac{d^2 c_A}{dz^2} \quad (B4.2-4)$$

Podle filmového modelu je při malých koncentracích koeficient přestupu hmoty v kapalině dán rovn. (22.4-14)

$$k_c^o = \frac{D_{AC}}{\delta} \quad (B4.2-5)$$

kde δ je tloušťka filmu u fázového rozhraní. Podle rovn.(22.4-13) pak bude mít Hattovo kritérium tvar

Obr. B4.1. Koncentrační profil uvnitř a vně filmu

$$Ha^2 = \frac{r D_{AC}}{c_A (k_c^o)^2} = \frac{r \delta^2}{c_A D_{AC}} \quad (B4.2-6)$$

Po zavedení bezrozměrové vzdálenosti $Z=z/\delta$ plyne z rovn.(B4.2-4)

$$-v_A Ha^2 c_A = \frac{d^2 c_A}{dZ^2} \quad (B4.2-7)$$

Nechť absorbovaná složka A reaguje s reaktantem R podle rovnice

$$v_A A + v_R R = v_P P \quad (B4.2-8)$$

přičemž kinetiku reakce popisuje rovnice

$$r = k_r c_A c_R \quad (B4.2-9)$$

kde k_r je koeficient rychlosti reakce. Předpokládá se, že absorpce je izotermní a koncentrace reaktantu R se nemění (malá koncentrace složky A). Po dosazení je Hattovo kritérium

$$Ha^2 = \frac{k_r c_A c_R \delta^2}{c_A D_{AC}} = \frac{k_r c_R \delta^2}{D_{AC}} \quad (B4.2-10)$$

a to je za uvedených podmínek konstanta.

Pro $v_A = -1$ platí podle rovn.(B4.2-7)

$$\frac{d^2 c_A}{dZ^2} - Ha^2 c_A = 0 \quad (B4.2-11)$$

Řešením této rovnice je vztah

$$c_A = B_1 \exp(HaZ) + B_2 \exp(-HaZ) \quad (B4.2-12)$$

Udává závislost koncentrace absorbované složky na bezrozměrové vzdálenosti.

Integrační konstanty se vyjádří z okrajových podmínek pro film (viz *obr.B4.1*). Na fázovém rozhraní platí

$$Z = 0 \quad c_A = c_{Aw} \quad (B4.2-13)$$

a na rozhraní mezi filmem a dokonale promíchávaným objemem kapaliny je

$$Z = 1 \quad c_A = c_{A\delta} \quad (B4.2-14)$$

Po dosazení do rovn.(B4.2-12)

$$c_{Aw} = B_1 + B_2 \quad (B4.2-15)$$

$$c_{A\delta} = B_1 \exp(Ha) + B_2 \exp(-Ha) \quad (B4.2-16)$$

Z toho plyne

$$B_1 = \frac{c_{A\delta} - c_{Aw} \exp(-Ha)}{\exp(Ha) - \exp(-Ha)} = \frac{c_{A\delta} - c_{Aw} \exp(-Ha)}{2 \sinh(Ha)}$$

$$B_2 = \frac{c_{Aw} \exp(Ha) - c_{A\delta}}{\exp(Ha) - \exp(-Ha)} = \frac{c_{Aw} \exp(Ha) - c_{A\delta}}{2 \sinh(Ha)} \quad (B4.2-17)$$

Když se dosadí do rovn.(B4.2-12), po úpravě se obdrží vyjádření závislosti koncentrace c_A na vzdálenosti (koncentrační profil)

$$c_A = \frac{c_{Aw} \sinh[Ha(1-Z)] + c_{A\delta} \sinh(HaZ)}{\sinh(Ha)} \quad (B4.2-18)$$

Podle 1.Fickova zákona se intenzita difuzního toku látkového množství složky A v libovolném místě filmu vyjádří rovnicí

$$j_{Az} = -D_{AC} \frac{dc_A}{dz} = -\frac{D_{AC}}{\delta} \frac{dc_A}{dZ} \quad (B4.2-19)$$

Derivací podle Z se z rovn.(B4.2-18) odvodí

$$\frac{dc_A}{dZ} = Ha \frac{c_{A\delta} \cosh(HaZ) - c_{Aw} \cosh[Ha(1-Z)]}{\sinh(Ha)} \quad (B4.2-20)$$

Po dosazení do rovn.(B4.2-19) se dospívá k vyjádření intenzity toku absorbované složky v místě Z

$$j_{Az} = \frac{D_{AC}}{\delta} Ha \frac{c_{Aw} \cosh[Ha(1-Z)] - c_{A\delta} \cosh(HaZ)}{\sinh(Ha)} \quad (B4.2-21)$$

Neznámá koncentrace na rozhraní mezi filmem a míchanou tekutinou, $c_{A\delta}$, se dá určit z podmínky, že zreaguje vše, co vstoupí do míchaného objemu V plochou filmu A , tj. v místě $Z = 1$

$$\dot{n}_{Ai} + v_A r V = 0 \quad [z=\delta] (B4.2-22)$$

Vyjádří se intenzita toku vstupující složky A v tomto místě ($\dot{n}_{Ai} = j_{A\delta} A$)

$$j_{A\delta} = -\frac{V}{A} v_A r$$

dosadí se $v_A = -1$ a rychlost reakce z rovn. (B4.2-6)

$$j_{A\delta} = \frac{V}{A} Ha^2 \frac{c_{A\delta} D_{AC}}{\delta^2} \quad (B4.2-23)$$

Pro $Z = 1$ plyne z rovn.(B4.2-21)

$$j_{A\delta} = \frac{D_{AC}}{\delta} Ha \frac{c_{Aw} - c_{A\delta} \cosh(Ha)}{\sinh(Ha)} \quad (B4.2-24)$$

Eliminováním $j_{A\delta}$ z posledních dvou rovnic se obdrží vztah pro $c_{A\delta}$

$$c_{A\delta} = \frac{c_{Aw}}{\cosh(Ha) + \frac{V}{A\delta} Ha \sinh(Ha)} \quad (B4.2-25)$$

Zlomek $V/(A\delta)$ vyjadřuje poměr objemu dokonale míchané kapaliny k objemu filmu.

B4.2.1 Reakční faktor

Intenzita toku fázovým rozhraním se dá formálně vyjádřit ve tvaru

$$j_{Aw} = Ek_c^o c_{Aw} \quad (B4.2-26)$$

kde $k_c^o = D_{AC} / \delta$ je koeficient přestupu hmoty při fyzikální absorpci a veličina E se nazývá *reakční faktor*. Charakterizuje vliv chemické reakce na rychlost absorpce. Z rovnice plyne

$$E \equiv \frac{j_{Aw}}{k_c^o c_{Aw}} \quad (B4.2-27)$$

Používá se k vyjádření koeficientu přestupu hmoty při absorpci s chemickou reakcí

$$k_c = Ek_c^o \quad (B4.2-28)$$

V literatuře existují údaje o hodnotách k_c^o pro rozličné typy absorberů. Hodnota reakčního faktoru pak dovoluje počítat rychlost chemisorpce. Je možné odvodit vzorec pro její výpočet.

Po dosazení $c_{A\delta}$ do rovn.(B4.2-21) s podmínkou $Z = 0$ se obdrží

$$j_{Aw} = \frac{D_{AC}}{\delta} \frac{Ha}{\sinh(Ha)} \left\{ \cosh(Ha) - \left[\cosh(Ha) + \frac{V}{A\delta} Ha \sinh(Ha) \right]^{-1} \right\} c_{Aw}$$

Porovnáním s rovn. (B4.2-26) a dosazením za k_c^o se obdrží

$$E = \frac{Ha}{\sinh(Ha)} \left\{ \cosh(Ha) - \left[\cosh(Ha) + \frac{V}{A\delta} Ha \sinh(Ha) \right]^{-1} \right\} \quad (B4.2-29)$$

tj. vyjádření reakčního faktoru pro zjednodušující podmínky uvedené během odvozování. Reakční faktor je poměr maximálního transportu absorbované složky při chemické reakci k maximálnímu transportu při absorpci bez reakce. Hodnota reakčního faktoru podle této rovnice závisí na hodnotě Hattova kritéria a na poměru objemů tekutiny uvnitř a vně filmu.

Přehledně závislost hodnoty E na uvedených veličinách znázorňuje obr.29.2-1 ve skriptu [46]. Tamtéž se odvozují mezní hodnoty reakčního poměru. Výsledky obsahuje tab.B4

Tabulka B4.1. Mezní hodnoty reakčního faktoru

$A\delta/V$	0	0	0	∞	∞	∞
Ha	Ha	0	∞	Ha	0	∞
E	$Ha \cotgh(Ha)$	1	Ha	$Ha \tgh(Ha)$	0	Ha

Při malé hodnotě rychlosti chemické reakce v turbulentně proudící tekutině není transport absorbované složky ve filmu reakcí ovlivněn. K reakci dochází až v tekutině vně filmu. Při malé hodnotě Hattova kritéria lze předpokládat $\sinh(Ha) = Ha$ a $\cosh(Ha) = 1$. Z rovn.(B4.2-29) pak plyne

$$E = 1 - \left(1 + \frac{V}{A\delta} Ha^2 \right)^{-1} \quad (B4.2-30)$$

Pro hodnoty $V/(A\delta).Ha^2 \ll 1$ je hodnota $E = 0$. Hodnota intenzity toku je konečná veličina, proto podle rovn.(B4.2-27) platí $k_c^o \rightarrow \infty$. Z toho plyne, že hybná síla difuze filmem je nulová a $c_{Aw} = c_{A\delta}$. Transport složky do kapaliny způsobuje reakce v tekutině vně filmu. Rychlost absorpce je tedy výhradně určena rychlostí (kinetikou) chemické reakce. Jedná se o absorpci v tzv. *kinetickém režimu*.

S rostoucí hodnotou poměru $V/(A\delta)$ roste hodnota E a roste význam odporu proti difuzi uvnitř filmu (hodnota k_c^o klesá). Při mezní hodnotě $E = 1$ se pak jedná o absorpci s chemickou

reakcí v *difuzním režimu*, tj. rychlost absorpce je určena hodnotou koeficientu fyzikální absorpce.

Při velké hodnotě reakční rychlosti je velká hodnota Hattova kritéria a podle tab.B4.1 je

$$E = Ha \quad (B4.2-31)$$

Podle rovn.(B4.2-26) a (B4.2-10) bude pro uvažovanou reakční kinetiku platit

$$j_{Aw} = Ha k_c^o c_{Aw} = \sqrt{k_r c_R D_{AC}} c_{Aw} \quad (B4.2-32)$$

Rychlost absorpce tedy nezávisí na hodnotě koeficientu přestupu hmoty a je určena výhradně rychlostí chemické reakce. Toho se využívá k experimentálnímu měření mezifázového povrchu.

Dále budou uvedena jednoduchá řešení dvou příkladů chemisorpce probíraných obecně v kap.23, tj. absorpce v míchané nádobě a ve vrstvě výplně. Absorbují se čistý plyn, probíhá reakce 1.řádu a přiváděná kapalina neobsahuje absorbovaný plyn.

B4.2.2 Chemisorpce v nádobě s míchadlem

Když je v absorbéru reakce 1.řádu, rovnice rychlosti reakce je $r = k_1 c_k$. Je třeba určit koncentraci absorbované složky na výstupu z nádoby s míchadlem se známým objemem kapaliny.

Bilance složky k je

$$Ek_c^o a_w V(c_{kw} - c_k) + \varepsilon_l V(-1)k_1 c_{ke} = \dot{V}_l c_{ke} \quad (B4.2-33)$$

Zavede se doba prodlení kapaliny v absorbéru τ_p vzorcem

$$\tau_p = \frac{V_l}{\dot{V}_l} = \frac{\varepsilon_l V}{\dot{V}_l} \quad (B4.2-34)$$

počet převodových jednotek n_c

$$n_c = \frac{k_c^o a_w V}{\dot{V}_l} \quad (B4.2-35)$$

Bilance se dělí její pravou stranou a obdrží se po úpravě

$$En_c \left(\frac{c_{kw}}{c_{ke}} - 1 \right) - k_1 \tau_p = 1 \quad (B4.2-36)$$

a vyjádří se poměr koncentrací

$$\frac{c_{ke}}{c_{kw}} = \frac{En_c}{En_c + k_1 \tau_p + 1} \quad (B4.2-37)$$

Koncentrace na fázovém rozhraní je určena parciálním tlakem plynu na fázovém rozhraní

$$c_{kw} = p_{kw} / H'_k \quad (B4.2-38)$$

kde H'_k je Henryova konstanta upravená pro molaritu.

B4.2.3 Chemisorpce v absorbéru s výplní

Druhý příklad se týká absorbéru s výplní. Z rovn. (23.4-16) plyne po dosazení za reakční rychlost a dělení objemovým tokem kapaliny

$$-dc_k + E \frac{k_c^o a_w SH}{\dot{V}_l} (c_{kw} - c_k) d\left(\frac{h}{H}\right) + (-1)k_1 c_k \frac{\varepsilon_l SH}{\dot{V}_l} d\left(\frac{h}{H}\right) = 0 \quad (B4.2-39)$$

Zavádějí se rovnicemi (B4.2-34) a (B4.2-35) bezrozměrové veličiny doba prodlení τ_p a počet převodových jednotek n_c , dále poměr koncentrací $C = c_k/c_{kw}$ a poměr výšek $Z = h/H$. Rovnice se dělí součinem $En_c c_{kw} dZ$

$$\frac{-dC}{En_c dZ} + 1 - C - \frac{k_1 \tau_p}{En_c} C = 0 \quad (B4.2-40)$$

a upraví se na

$$1 - \left(1 + \frac{k_1 \tau_p}{En_c}\right) C = \frac{dC}{En_c dZ}$$

neboli

$$En_c dZ = \frac{dC}{1 - BC}$$

kde $B = 1 + k_1 \tau_p / (En_c)$. Integrací se získá rovnice poskytující závislost bezrozměrové koncentrace C na bezrozměrové výšce Z

$$\ln(1 - BC) = -BEn_c Z$$

neboli

$$C = \frac{1 - \exp(-BEn_c Z)}{B} \quad (B4.2-41)$$

Koncentrace na fázovém rozhraní c_{kw} se určí z rovn. (B4.2-38).

B4.3 Axiální disperze

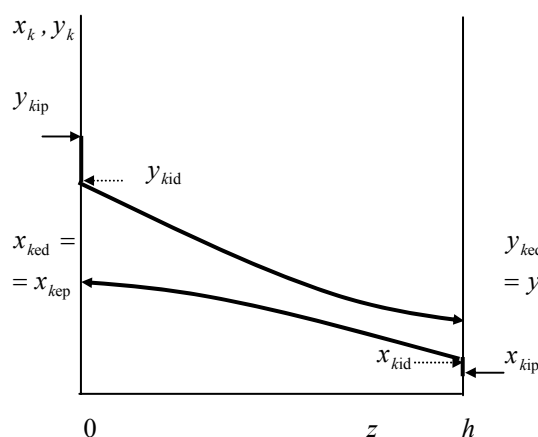
Často se předpokládá, že v každém průřezu kolmém na směr proudění tekutiny nezávisí hodnota koncentrace na místě v tomto průřezu, tj. pístový profil koncentrace (představa pístového profilu se probírá v kap.1). Tento předpoklad někdy může vést k závažným chybám.

Existuje několik příčin odchylek od pístového profilu:

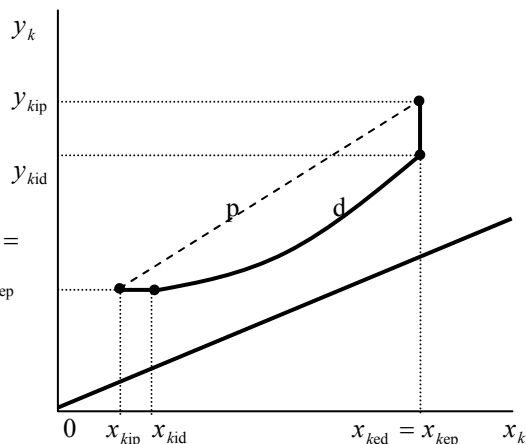
1. Vlivem turbulence proudící tekutiny nastává promíchávání nejen v příčném, nýbrž i v podélném směru.
2. Vlivem tření na fázovém rozhraní při protiproudu může jedna ze dvou tekutin obrátit směr proudění části druhé tekutiny. Např. rychle proudící kapalina může strhovat plyn, se kterým se stýká, nebo kapky ve sprchové věži (viz *obr.29.15*) mohou směrem svého pohybu unášet spojitě prostředí, v němž se pohybují.
3. Elementy tekutiny se mohou pohybovat rozličnými rychlostmi vlivem nehomogenity prostředí, kterým protékají. Např. ve věži s výplní je mezerovitost vrstvy v blízkosti stěny větší než jinde. Tekutina pak má u stěny větší rychlost, neboť je tam odpor proti proudění menší.

Odchyly od pístového proudění se významně projevují za těchto podmínek:

- a) nastává-li ve výměníku velká změna koncentrace;
- b) je-li rychlost transportu hmoty velmi vysoká;
- c) když konstrukce aparátu umožňuje vznik velkých vírů;
- d) má-li poměr toků stýkajících se tekutin velmi velkou nebo velmi malou hodnotu;
- e) je-li ve sprchovém aparátu rozdíl hustot rozptýlené a spojitě tekutiny velmi velký.



Obr.B4.2. Protiproud s axiální disperzí v obou fázích: závislost koncentrace na vzdálenosti



Obr.B4.3. Protiproud s axiální disperzí v obou fázích: distribuční diagram

K axiální disperzi dochází vedle jiných situací nejčastěji ve věžových extraktorech, ve sprchových absorbérech a v kapalině na patře (viz též přílohu B5.4).

Následek axiální disperze je zhoršení dělicí schopnosti výměníku hmoty. Graficky to znázorňuje *obr.B4.2* a *obr.B4.3*. Veličiny příslušné pístovému profilu se označují indexem "p" a veličiny pro axiální míchání mají index "d". Na *obr.B4.2* je nakreslena závislost koncentrace složky A ve fázi x a ve fázi y na vzdálenosti z ve směru proudění fáze y výměníkem hmoty při protiproudu. Z tvaru čar plyne, že při podélném promíchávání nastává skoková změna koncentrace složky na vstupu každé fáze do aparátu, která způsobuje snížení hodnoty hybné síly procesu. Odlišnost hodnoty koncentrace složky ve vstupním průřezu od hodnoty v přiváděné tekutině je způsobena jejím smísením s tekutinou z vnitřku aparátu přinesenou vlivem axiálního míchání. Jeho mechanismus je popsán v bodech 1. a 2.

Obr.B4.3 je distribuční diagram s bilanční úsečkou znázorňující pístový profil koncentrací a s bilanční křivkou pro axiální míchání při protiproudu. Přerušovaná čára přísluší pístovému profilu koncentrace a plná čára proudění s promícháváním. Koncentrační skoky v obou vstupních průřezích proudů způsobují posun koncových bodů bilanční křivky směrem k rovnovážné čáře. Tím se zmenšuje hybná síla procesu a změna koncentrace složky při průchodu výměníkem hmoty.

Axiální míchání ve výměníku se spojitým kontaktem fází se popisuje diferenciálním modelem založeným na období molekulární difuze. K axiálnímu míchání však dochází také ve výměnících hmoty se stupňovým kontaktem fází. To popisuje model se zpětným mícháním založený na představě soustavy stupňů s dokonalým mícháním kombinované s dopředným a zpětným prouděním mezi stupni.

Zde bude zmíněn diferenciální model pro aparáty se spojitým kontaktem fází (viz též odd.B5.4). Balance složky obsahuje člen pro axiální disperzi. Tok složky axiální disperzí se vyjadřuje intenzitou toku ve tvaru 1.Fickova zákona, v němž je místo difuzního koeficientu disperzní koeficient D_z a místní okamžitá koncentrace je nahrazena koncentrací pístového profilu. Disperzní koeficient závisí nejen na vlastnostech soustavy, ale též na podmínkách proudění. Hodnota koeficientu molekulární difuze charakterizuje pohyb složky vzhledem k místní okamžité rychlosti směsi, kdežto hodnota koeficientu disperze charakterizuje pohyb složky vzhledem k rychlosti pístového profilu směsi. Disperzní koeficient určuje axiální míchání ve směru proudění z a jeho hodnoty se určují pokusně. Dolní mez hodnoty D_z je hodnota koeficientu molekulární difuze, obvyklá hodnota je však řádově větší.

Uvažujme aparát výšky h s protiproudem plynu a kapaliny. Diferenciální balance složky k , při ustáleném stavu a konstantních hodnotách hustoty a koeficientů disperze (viz [46]), bude pro plyn

$$\frac{d(\dot{n}_g y_k)}{dz} - c_g S_g D_{zg} \frac{d^2 y_k}{dz^2} - K_y a(y_k - y_k^*) = 0 \quad (B4.3-1)$$

a pro kapalinu

$$-\frac{d(\dot{n}_l x_k)}{dz} - c_l S_l D_{zl} \frac{d^2 x_k}{dz^2} + K_x a(x_k^* - x_k) = 0 \quad (B4.3-2)$$

přičemž S_g a S_l jsou průtočné průřezy jednotlivých fází.

Převedení rovnic na bezrozměrový tvar usnadňuje řešení. Zavede se bezrozměrová vzdálenost Z , počet převodových jednotek prostupu hmoty N_u a Pécletovo kritérium Pe_u [$u=x,y$]

$$Z \equiv \frac{z}{h}, N_x \equiv \frac{K_x a S h}{\dot{n}_l}, N_y \equiv \frac{K_y a S h}{\dot{n}_g},$$

$$Pe_x \equiv \frac{\dot{n}_l h}{c_l S_l D_{zl}} = \frac{\langle v_l \rangle h}{D_{zl}}, Pe_y \equiv \frac{\dot{n}_g h}{c_g S_g D_{zg}} = \frac{\langle v_g \rangle h}{D_{zg}} \quad (B4.3-3)$$

Za předpokladu, že jsou toky fází konstantní, z rovnic (B4.3-1) a (B4.3-3) plyne

$$\frac{dy_k}{dZ} - \frac{1}{Pe_y} \frac{d^2 y_k}{dZ^2} - N_y (y_k - y_k^*) = 0 \quad (B4.3-4)$$

a podobně se z rovnic (B4.3-2) a (B4.3-3) odvodí

$$-\frac{dx_k}{dZ} - \frac{1}{Pe_x} \frac{d^2 x_k}{dZ^2} + N_x (x_k^* - x_k) = 0 \quad (B4.3-5)$$

Jsou to dvě simultánní obyčejné diferenciální rovnice druhého řádu vázané rovnovážným vztahem. Vyjadřují skokovou změnu koncentrace složky v přiváděné tekutině na vstupu do výměníku hmoty a nulový gradient koncentrace na výstupu z aparátu (tj. zánik axiálního míchání). Veličiny mají na dolním konci absorbéru hodnotu označenou indexem 1 a na horním konci indexem 2.

Okrajové podmínky (viz [46]), jejichž autorem je Danckwerts [9a], jsou založeny na představě, že se koeficienty disperze uplatňují jen uvnitř aparátu. Vstupující a vystupující proudy tedy nejsou disperzí ovlivněny. Přiváděné látkové množství v místě před vstupním průřezem je bez disperzního koeficientu a v místě těsně za ním s tímto koeficientem. Pro plynnou fázi tedy platí rovnice

$$\dot{n}_g y_{k1} = \dot{n}_g y_k - S_g c_g D_{zg} \left. \frac{dy_k}{dz} \right|_{z=0} \quad (B4.3-6)$$

a na výstupu je obdobně

$$\dot{n}_g y_k - S_g c_g D_{zg} \left. \frac{dy_k}{dz} \right|_{z=h} = \dot{n}_g y_{k2} \quad (B4.3-7)$$

Ovšem na výstupu se koncentrace nemění, $y_k = y_{k2}$, a z toho vyplývá, že $dy_k / dz = 0$ v místě $z=h$. Podobně to platí pro kapalinu, ovšem vstup je při $z=h$ a výstup při $z=0$. Převedením na bezrozměrový tvar se obdrží obvyklý zápis Danckwertsových okrajových podmínek pro plyn

$$\begin{aligned} Z = 0 : \frac{dy_k}{dZ} - Pe_y (y_k - y_{k1}) &= 0 \\ Z = 1 : \frac{dy_k}{dZ} &= 0 \end{aligned} \quad (B4.3-8)$$

a pro kapalinu

$$\begin{aligned} Z = 0 : \frac{dx_k}{dZ} &= 0 \\ Z = 1 : \frac{dx_k}{dZ} + Pe_x (x_k - x_{k1}) &= 0 \end{aligned} \quad (B4.3-9)$$

Analytické řešení rovnic je náročné (viz např.[46]). Existují přibližné metody řešení. Pro $\zeta \rightarrow 0$ nastává axiální míchání v kapalině a vzorec pro výpočet koncentrace $x_{\Lambda e}$ na výstupu z aparátu za těchto podmínek uveřejnili Miyauchi a Vermeulen [40a]. Je uveden v *Příkladech* při řešení P15-8

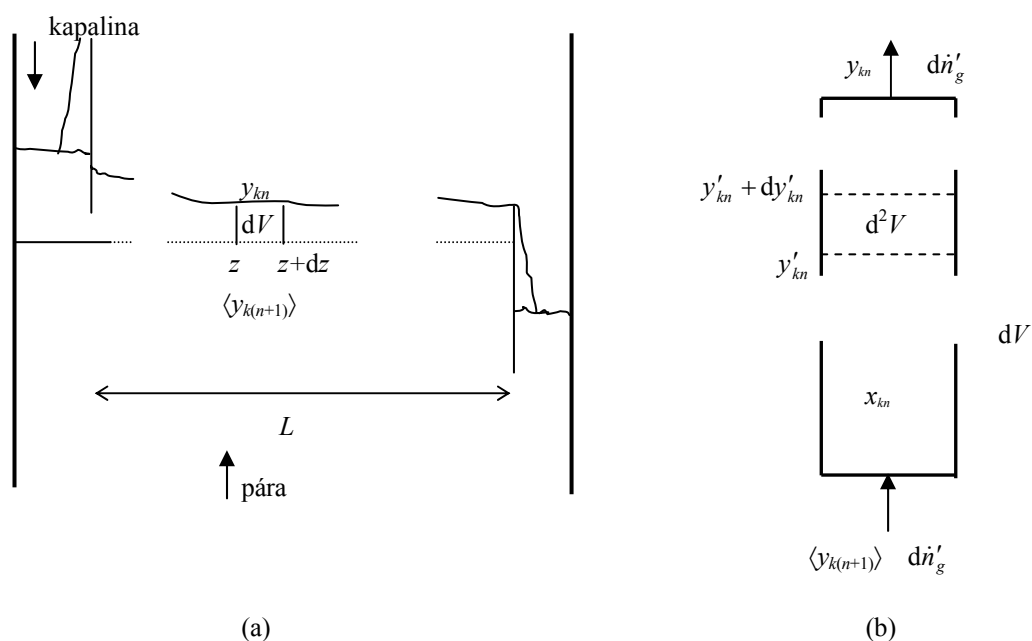
$$1 - \eta_x = \frac{x_{ke} - x_{ke}^*}{x_{k1} - x_{ke}^*} = \exp(-N_{xp}) = \frac{4b \exp(Pe_x / 2)}{(1+b)^2 \exp(bPe_x / 2) - (1-b)^2 \exp(bPe_x / 2)} \quad (B4.3-10)$$

kde N_{xp} je počet převodových jednotek pro pístový profil koncentrací. Veličina b je dána vztahem

$$b = \sqrt{1 + 4 \frac{N_x}{Pe_x}} \quad (B4.3-15)$$

B5 Účinnost patra

V tomto oddílu se ukazují možnosti modelování chemicko-inženýrského děje. Odvozuje se vyjádření Murphreeovy účinnosti patra z rozličných zjednodušených modelů proudění kapaliny patrem.



Obr.B5.1. K bilanci složky k v diferenciálním objemu kapaliny na patře n

- a) patro n ,
b) diferenciální objem dV tekuté směsi na patře

Na obr. B5.1a je znázorněno libovolné patro n věže s patry. Proudí po něm kapalina od přepadu z horního patra $(n-1)$ k jezu a pak přepadá na dolní patro $(n+1)$. Ve vzdálenosti z od vstupu na patro je v kapalině vymezen elementární objem dV , který má výšku rovnou výšce vrstvy kapaliny a jehož základnou je diferenciální vzdálenost dz ve směru proudění kapaliny násobená šířkou patra ve směru kolmém k nákresně. Tento element je ve zvětšeném měřítku znázorněn na obr. B5.1b. Předpokládá se, že je v něm kapalina dokonale promíchávána, takže molární zlomek x_{kn} složky k má v elementárním objemu stejnou hodnotu jak podél výšky vrstvy kapaliny tak podél celé šířky patra kolmo ke směru proudění kapaliny. Jinými slovy, v kapalině je pístový profil koncentrace ve směru jejího proudění.

Pro konkrétnost výkladu nechť je proces, který probíhá v patrové věži, rektifikace. Ze spodního patra $(n+1)$ pak do patra n vstupuje pára. O ní se předpokládá, že je dokonale promíchána. Pak je molární zlomek složky k v přicházející páře $\langle y_{k(n+1)} \rangle$ stejný po celém průřezu věže. Předpokládá se, že pára procházející vrstvou kapaliny má pístový rychlostní profil. Molární zlomek složky k v páře se při průchodu vrstvou spojitě mění od hodnoty $\langle y_{k(n+1)} \rangle$ na vstupu do vrstvy do místní hodnoty y_{kn} na výstupu z kapaliny. Tato hodnota závisí na vzdálenosti z , protože molární zlomek složky k v kapalině, x_{kn} , se mění podél patra ve směru proudění kapaliny. Z toho důvodu se vychází z popisu diferenciálního objemu dV .

B5.1 Transport hmoty v diferenciálním objemu tekuté směsi

V objemu dV s výškou rovnou výšce vrstvy tekuté směsi vymezíme elementární objem $d^2V = dS dh$ s diferenciálním průřezem dS a s diferenciální výškou dh (viz obr. B5.1b). Protože je tok páry věží konstantní, označí se diferenciální tok páry elementárním objemem dV vrstvy tekuté směsi čárkou ($d\dot{n}'_g$). Čárkou je též označena hodnota y_k proměnná po výšce vrstvy (y'_k), jak je naznačeno na obr. B5.1b. Bilance těkavější složky k v parní fázi v objemu d^2V pak je, předpokládáme-li konstantní toky fází a ustálený stav bez chemické reakce

$$y'_{kn} d\dot{n}'_g + d^2\dot{n}_{kw} = (y'_{kn} + dy'_{kn}) d\dot{n}'_g \quad (B5-1)$$

kde $d^2\dot{n}_{kw}$ představuje tok složky k z kapalně do parní fáze. Rovnice prostupu hmoty je na základě rovnic (19.3-11), (23.2-13) a (B5-1)

$$d^2\dot{n}_{kw} = K_{yn} a_n (y_{kn}^* - y'_{kn}) dS dh = dy'_{kn} d\dot{n}'_g \quad (B5-2)$$

a to se upraví s využitím rovn. (23.2-21) pro počet převodových jednotek prostupu hmoty na tvar

$$\frac{dy'_{kn}}{y_{kn}^* - y'_{kn}} = \left(\frac{K_{yn} a_n dS dh}{d\dot{n}'_g} \right)_n = dN_{yn} \quad (B5-3)$$

Protože je hodnota x_{kn} v celém elementárním objemu kapaliny stejná, je hodnota $y_{kn}^* = \psi_{kn} x_{kn}$ též konstantní. Proto je integrál této rovnice pro průchod páry vrstvou na patře při konstantní hodnotě součinu $K_y a$

$$\frac{y_{kn}^* - y_{kn}}{y_{kn}^* - \langle y_{k(n+1)} \rangle} = \exp(-N_{yn}) \quad (B5-4)$$

Místní účinnost je definována vztahem

$$E'_{yn} \equiv \frac{y_{kn} - \langle y_{k(n+1)} \rangle}{y_{kn}^* - \langle y_{k(n+1)} \rangle} \quad (B5-5)$$

a kombinací s předešlou rovnicí plyne

$$\boxed{E'_{yn} = 1 - \exp(-N_{yn})} \quad (B5-6)$$

Toto je vyjádření místní účinnosti patra^{*)} pomocí počtu převodových jednotek prostupu hmoty N_{yn} . Hodnotu N_{yn} lze určit z hodnot koeficientů přestupu hmoty k_{xn} a k_{yn} , hustoty mezifázového

^{*)} Definice místní účinnosti, E'_{yn} , má tvar Murphreeovy účinnosti E_{yn}

$$E_{yn} = \frac{\langle y_{kn} \rangle - \langle y_{k(n+1)} \rangle}{y_{kve}^* - \langle y_{k(n+1)} \rangle}$$

povrchu na patře a_n , průřezu věže S , a rovnovážného poměru ψ_{kn} . Podle rovn. (22.5-4) je při konstantní hodnotě ψ_{kn} v kapalině na patře

$$K_{yn}^{-1} = k_{yn}^{-1} + \psi_{kn} k_{xn}^{-1}$$

Vynásobením zlomkem $\dot{n}_g / (a_n S h)$ z této rovnice plyne vztah mezi převodovými jednotkami přestupu a prostupu hmoty

$$\frac{\dot{n}_g}{K_{yn} a_n S h} = \frac{\dot{n}_g}{k_{yn} a_n S h} + \frac{\dot{n}_g \psi_{kn}}{\dot{n}_l} \frac{\dot{n}_l}{k_{xn} a_n S h}$$

neboli

$$N_{yn}^{-1} = n_{yn}^{-1} + (\zeta_n n_{xn})^{-1} \quad (B5-7)$$

Počet převodových jednotek přestupu hmoty je zde označen symboly n_{xn} a n_{yn} , ζ je faktor výměny hmoty definovaný rovn. (23.2-17).

Uvedenými rovnicemi byl popsán transport hmoty mezi párou a kapalinou v diferenciálním objemu dV (viz obr. B5.1b). Tento výsledek se uplatní dále na celé patro integrací po délce dráhy kapaliny na patře. Bude odvozen vztah mezi místní a Murphreeovou účinností při dokonalém promíchávání kapaliny na patře a pro pístový rychlostní profil proudící kapaliny bez a včetně podélného promíchávání.

B5.2 Dokonalé promíchávání kapaliny

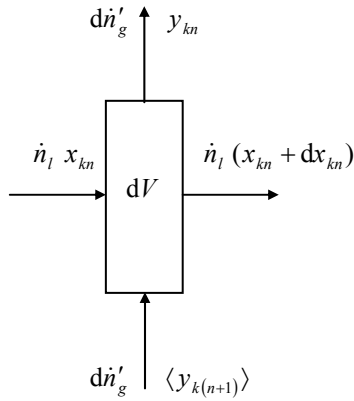
Když je kapalina na celém patře dokonale promíchávána, je odvození jednoduché. Hodnota x_{kn} je všude stejná a rovná hodnotě koncentrace v kapalině odtékající z patra. Podle předpokladu je pára vstupující na patro dokonale promíchávána, proto bude i na výstupu z patra její koncentrace nezávislá na místě, tj. $y_{kn} = \langle y_{kn} \rangle$. Pak je také místní účinnost na místě nezávislá a rovná se Murphreeově účinnosti:

$$E'_{yn} = \frac{\langle y_{kn} \rangle - \langle y_{k(n+1)} \rangle}{y_{kn}^* - \langle y_{k(n+1)} \rangle} = E_{yn} \quad (B5-8)$$

B5.3 Pístový rychlostní profil kapaliny

Uvažuje se proměnná koncentrace složky k v kapalině, pístový profil koncentrace v průtočném průřezu kapaliny, konstantní hodnota místní účinnosti a rovnovážného poměru. Vychází se z diferenciální bilance složky k pro zvolený diferenciální objem kapaliny. Podobně jako dříve se předpokládají konstantní toky látkového množství fází rektifikační věží. Podle obr. B5.2 platí

$$\langle y_{k(n-1)} \rangle d\dot{n}'_g + \dot{n}_l x_{kn} = y_{kn} d\dot{n}'_g + \dot{n}_l (x_{kn} + dx_{kn})$$



Obr. B5.2. Bilanční schéma složky k pro diferenciální objem kapaliny

neboli

$$(y_{kn} - \langle y_{k(n+1)} \rangle) d\dot{n}'_g = -\dot{n}_l dx_{kn} \quad (B5-9)$$

Molární zlomek složky k v kapalině se vyjádří pomocí molárního zlomku v páře plynoucího z rovnovážného vztahu

$$dy_{kn}^* = \psi_{kn} dx_{kn} \quad (B5-10)$$

Z definice místní účinnosti plyne (podle předpokladu hodnota $\langle y_{k(n+1)} \rangle$ na místě nezávisí, stejně jako místní účinnost)

$$dy_{kn} = E'_{kn} dy_{kn}^* \quad (B5-11)$$

Kombinací posledních tří rovnic se obdrží

$$-\frac{dx_{kn}}{y_{kn} - \langle y_{k(n+1)} \rangle} = -\frac{dy_{kn}^* / \psi_{kn}}{y_{kn} - \langle y_{k(n+1)} \rangle} = -\frac{dy_{kn} / (\psi_{kn} E'_{kn})}{y_{kn} - \langle y_{k(n+1)} \rangle} = \frac{d\dot{n}'_g}{\dot{n}_l} \quad (B5-12)$$

Rovnice se upraví na tvar

$$-\frac{dy_{kn}}{y_{kn} - \langle y_{k(n+1)} \rangle} = \frac{\psi_{kn} E'_{kn} \dot{n}_g}{\dot{n}_l \dot{n}_g} d\dot{n}'_g = \frac{E'_{kn}}{\zeta_n} \frac{d\dot{n}'_g}{\dot{n}_g} \quad (B5-13)$$

Zde byl podle rovn.(23.2-17) zaveden faktor výměny hmoty ζ_n . Integrace se provede od daného místa ve směru proudění kapaliny. Předpokládá se, že změna koncentrace v tomto směru neovlivní výrazně vlastnosti fází a dospívá se k rovnici

$$\frac{1}{\dot{n}_g} \frac{E'_{kn}}{\zeta_n} \int_0^{\dot{n}_g} d\dot{n}'_g = \int_{y_{kne}}^{y_{kn}} \frac{dy_{kn}}{y_{kn} - \langle y_{k(n+1)} \rangle} \quad (B5-14)$$

kde $\dot{n}'_g$ je část z celkového toku páry, která prochází částí patra od daného místa k místu odtoku kapaliny z patra a y_{kne} je molární zlomek složky k v plynu v místě odtoku kapaliny z patra. Protože je $\langle y_{k(n+1)} \rangle$ konstantní, obdrží se

$$\frac{E'_{kn}}{\zeta_n} = \ln \frac{y_{kn} - \langle y_{k(n+1)} \rangle}{y_{kne} - \langle y_{k(n+1)} \rangle} \quad (B5-15)$$

Z této rovnice se vyjádří místní hodnota koncentrace složky k a zprůměrní se na celý průřez. Podle rovn. (B5-15) je

$$y_{kn} = \langle y_{k(n+1)} \rangle + (y_{kne} - \langle y_{k(n+1)} \rangle) \exp\left(\frac{E'_{kn}}{\zeta_n}\right) \quad (B5-16)$$

a zprůměrněná hodnota se zjistí po vynásobení $d\dot{n}'_g$ a integraci pro celý průřez

$$\int_0^{\dot{n}'_g} y_{kn} d\dot{n}'_g = \langle y_{k(n+1)} \rangle \int_0^{\dot{n}'_g} d\dot{n}'_g + (y_{kne} - \langle y_{k(n+1)} \rangle) \int_0^{\dot{n}'_g} \exp\left(\frac{E'_{kn}}{\zeta_n}\right) d\dot{n}'_g$$

Integrací a dělením rovnice tokem páry $\dot{n}_g$ plyne

$$\langle y_{kn} \rangle = \langle y_{k(n+1)} \rangle + (y_{kne} - \langle y_{k(n+1)} \rangle) \frac{\zeta_n}{E'_{kn}} \left[\exp\left(\frac{E'_{kn}}{\zeta_n}\right) - 1 \right] \quad (B5-17)$$

neboli

$$\frac{\langle y_{kn} \rangle - \langle y_{k(n+1)} \rangle}{y_{kne} - \langle y_{k(n+1)} \rangle} = \frac{\zeta_n}{E'_{kn}} \left[\exp\left(\frac{E'_{kn}}{\zeta_n}\right) - 1 \right] \quad (B5-18)$$

Neznámá hodnota y_{kne} se eliminuje tak, že se využije definice místní účinnosti v místě odvodu kapaliny

$$\frac{y_{kne} - \langle y_{k(n+1)} \rangle}{y_{kne}^* - \langle y_{k(n+1)} \rangle} = E'_{kn}$$

Kombinací s rovn. (B5-18) získáme vztah

$$\frac{\langle y_{kn} \rangle - \langle y_{k(n+1)} \rangle}{y_{kne}^* - \langle y_{k(n+1)} \rangle} = \zeta_n \left[\exp\left(\frac{E'_{kn}}{\zeta_n}\right) - 1 \right] \quad (B5-19)$$

Zlomek na levé straně rovnice však představuje definici Murphreeovy účinnosti patra n , takže byl odvozen vztah mezi Murphreeovou a místní účinností za uvedených předpokladů. Byl získán vzorec pro výpočet E_{yn} z popisu transportu hmoty [viz rovn. (B5-6)]

$$E_{yn} = \zeta_n \left[\exp\left(\frac{E'_{kn}}{\zeta_n}\right) - 1 \right] \quad (B5-20)$$

B5.4 Pístový rychlostní profil s podélným promícháváním v kapalině

Jak bylo řečeno v kap.22, dá se pohyb složky ve směsi rozložit na unášení se směsí jako celkem a na relativní pohyb vůči směsi, který je charakterizován hodnotou difuzního koeficientu. Pohyb směsi je výsledkem pohybu elementů (částic) spojitěho prostředí (viz kap.3) a relativní pohyb složky je dán relativní rychlostí pohybu molekul složky vzhledem k pohybu částic spojitěho prostředí, tj. vzhledem ke zprůměrněnému pohybu molekul celé směsi.

Obdobná představa se uplatňuje na směs s pístovým profilem koncentrací. Relativní odchylka od pístového profilu se charakterizuje obdobou 1. Fickova zákona, v němž se nedosazuje místní okamžitá koncentrace, ale koncentrace zprůměrněná podle průtočného průřezu (pístový profil) a úlohu difuzního koeficientu zastává tzv. koeficient disperze. Ten tedy

charakterizuje odchylku skutečného proudění od pístového profilu rychlosti. Intenzitu toku látkového množství složky k na patře n vyjadřuje vzorec (viz též příl. B4.3 a např. lit. [46]):

$$j'_{kn} = -c_l D_z \frac{dx_{kn}}{dz} \quad (B5-21)$$

kde D_z je koeficient disperze ve směru z , x_{kn} je molární zlomek složky k zprůměrněný podle průtočného průřezu (kolmého na směr proudění kapaliny na patře) a c_l je molární hustota kapaliny. Opět se předpokládají konstantní toky látkového množství fází a zapíše se bilance složky k pro diferenciální objem znázorněný na obr. B5.1a a na obr. B5.2

$$\langle y_{k(n+1)} \rangle d\dot{n}'_g + \dot{n}_l x_{kn} - c_l D_z \frac{dx_{kn}}{dz} A = y_{kn} d\dot{n}'_g + \dot{n}_l (x_{kn} + dx_{kn}) - \left[c_l D_z \left(\frac{dx_{kn}}{dz} + \frac{d^2 x_{kn}}{dz^2} dz \right) \right] A$$

kde A je průtočný průřez proudící kapaliny. Rovnice se upraví na tvar

$$(y_{kn} - \langle y_{k(n+1)} \rangle) \frac{d\dot{n}'_g}{dz} = c_l D_z A \frac{d^2 x_{kn}}{dz^2} - \dot{n}_l \frac{dx_{kn}}{dz} \quad (B5-22)$$

Označí-li se délka dráhy kapaliny na patře symbolem L , je možné definovat Pécletovo kritérium pro proudění na patře s podélným promícháváním vzorcem

$$Pe = \frac{\dot{n}_l L}{c_l A D_z} = \frac{\dot{V}_l L^2}{A L D_z} = \frac{L^2}{\tau_l D_z} \quad (B5-23)$$

kde $\tau_l = V_l / \dot{V}_l$ je střední doba prodlení kapaliny na patře.

Řešení pro celé patro se pak dá vyjádřit jako poměr Murphreeovy a místní účinnosti

$$\frac{E_{yn}}{E'_{yn}} = \left(\frac{1 - \exp(-\beta)}{\beta} + \frac{\exp(\eta) - 1}{\eta} \right) \left(1 + \frac{\beta}{\eta} \right)^{-1} \quad (B5-24)$$

kde

$$\eta = \frac{Pe}{2} \left[\left(1 + \frac{4E'_{yn}}{\zeta Pe} \right)^{1/2} - 1 \right], \quad \beta = \eta + Pe \quad (B5-25)$$

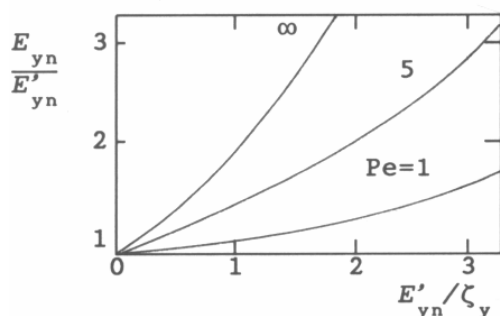
Opět se tu předpokládá konstantní hodnota E'_{yn} po celém patře.

Náčrt grafického znázornění rovn. (B5-24) je na obr. B5.3. Jak plyne z definice Pécletova kritéria [rovn. (B5-23)], je hodnota tohoto kritéria nepřímo úměrná hodnotě disperzního koeficientu. Pro dolní mezní hodnotu $Pe = 0$ tedy $D_z \rightarrow \infty$ a to odpovídá modelu ideálního mísiče. Pro horní mez $Pe \rightarrow \infty$ je $D_z = 0$, což platí pro pístový profil.

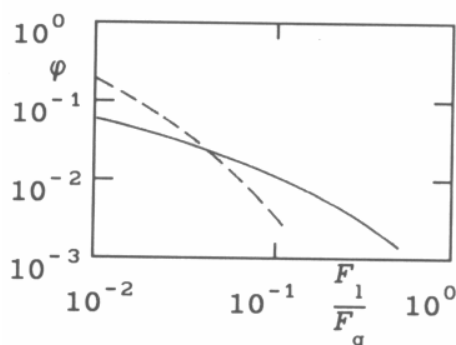
Disperzní koeficient, doba prodlení kapaliny na patře a počet převodových jednotek přestupu hmoty v obou fázích se počítají z empirických vzorců.

Na účinnost pater má vliv strhování kapek na vyšší patro proudem plynu. Kvantitativně se charakterizuje únos veličinou φ definovanou vztahem

$$\varphi \equiv \frac{\dot{n}_{lu}}{\dot{n}_l + \dot{n}_{lu}} \quad (B5-26)$$



Obr. B5.3. Vliv podélného promíchávání kapaliny na účinnost patra



Obr. B5.4. Graf závislosti strhovaného podílu kapaliny na poměru F_l / F_g pro síťová a kloboučková patra při 50 % zahlcení
— síťová patra, --- kloboučková patra

kde $\dot{n}_l$ je výsledný odtok kapaliny z patra a $\dot{n}_{lu}$ je tok kapaliny strhované plynem na vyšší patro. Na obr. B5.4 je znázorněn průběh závislosti hodnoty φ na poměru intenzitních faktorů pro síťová a kloboučková patra.

Zahrnutí unášení kapek do účinnosti se vyznačí tím, že se přidá index “u” k symbolu pro účinnost. Účinnost při unášení kapek tedy je E_{ynu} a pro $\zeta = 1$ se dá dokázat [7], že ji popisuje vzorec

$$E_{ynu} = \frac{E_{yn}}{1 + E_{yn}\varphi(1 - \varphi)^{-1}} \quad (B5-27)$$

Účinnost patra také ovlivňují povrchové napětí a případná chemická reakce. Vliv povrchového napětí na transport hmoty na patře je diskutován v kap.29. Jestliže složky směsi spolu reagují, musí na rovnovážném patře nastat nejen fázová, nýbrž i reakční rovnováha. Zejména při absorpci se zvyšuje kapacita rozpouštědla chemickou reakcí se složkou absorbovanou z plynné fáze (viz též odd.B4.2). Při absorpci s chemickou reakcí je obvykle účinnost patra menší než pro absorpci bez reakce. Diskuse rektifikace s chemickou reakcí je např. v článku [11]. Konkrétní postup výpočtu účinnosti kloboučkových pater je uveden např. v knize [20] či [61].

B6 Chladicí věže

Účel chladicí věže je nejen snížit náklady na chladicí vodu tím, že se využívá opakovaně, ale též proto, že z ekologických důvodů není dovoleno vypouštět do vodních toků velká množství teplé vody. Teplá voda, obvykle z kondenzátorů nebo jiných tepelných výměníků, se přivádí na horní konec vrstvy výplně v chladicí věži a při stékání po povrchu výplně se ochlazuje vypařováním. Opačným směrem než voda proudí vzduch buď vlivem rozdílu hustot (přirozený tah), nebo nuceně ventilátory. Původně tvořily výplň dřevěné rošty, nověji se vyrábí z plastů a připomíná strukturovanou výplň (viz kap.29).

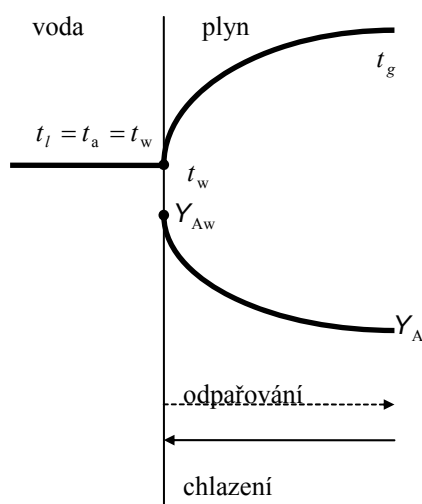
Voda se nemůže chladit na teplotu nižší než je teplota adiabatického nasycení vzduchu vodní párou. Na výstupu z věže má voda teplotu nejméně o 2 až 3 K vyšší než je teplota

adiabatického nasycení přiváděného vzduchu. Úbytek vody odpařováním a unášením kapek při protékání věží je malý, obvykle ne více než 2% z jejího přiváděného množství. Doplnuje se přívodem čerstvé vody.

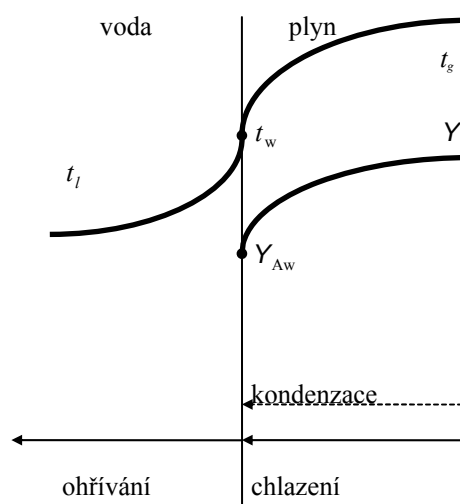
Kontaktu mezi vodou a vzduchem se používá nejen k chlazení vody, ale též k vlhčení vzduchu, je-li teplota vody vyšší, nebo naopak ke snižování vlhkosti, je-li teplota vody nižší než je teplota rosného bodu.

B6.1 Popis kontaktu vody se vzduchem

Při adiabatickém vlhčení plynu zůstává teplota kapaliny stálá a rovná se teplotě adiabatického nasycení plynu. Při chlazení vody nebo snižování vlhkosti plynu se teplota vody mění, nastává v ní sdílení tepla. Sdílení tepla existuje také v plynu. Sdílení hmoty však nastává pouze v plynu.



Obr.B6.1 Znáznornění adiabatického vlhčení



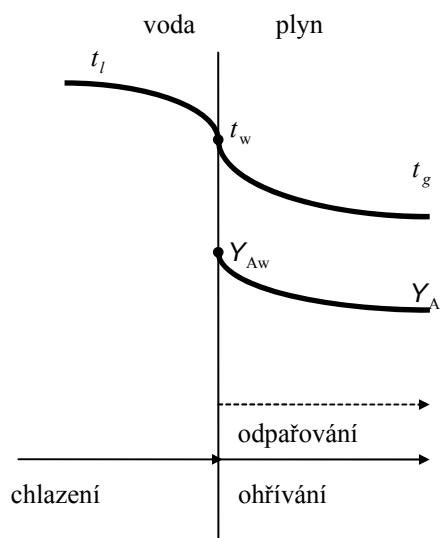
Obr.B6.2 Znáznornění sušení plynu

Grafické znázornění průběhu teploty a vlhkosti ve směru kolmém k fázovému rozhraní pomáhá objasnit princip těchto procesů. Na *obr.B6.1* je naznačena závislost koncentrace vlhkosti plynu a teploty plynu a kapaliny na vzdálenosti od fázového rozhraní v libovolném průřezu aparátu při adiabatickém vlhčení plynu. Teplota kapaliny se nemění proto, že energie dodaná plynem ($t_g > t_w$) se právě spotřebuje na odpaření kapaliny ($Y_{Aw} > Y_A$).

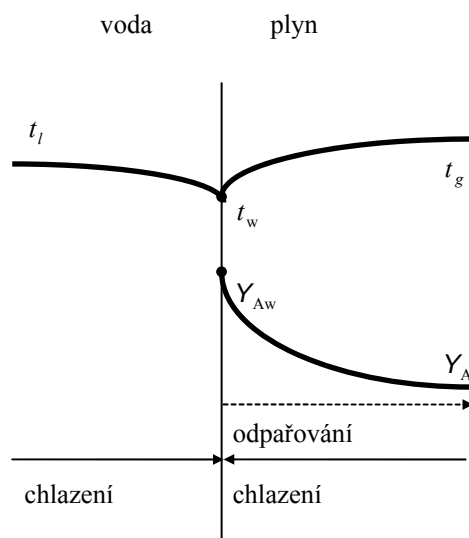
Situaci v některém průřezu aparátu, který snižuje vlhkost plynu, znázorňuje *obr.B6.2*. Vlhkost plynu je větší než na fázovém rozhraní, proto difunduje směrem k fázovému rozhraní s kapalinou, na němž kondenzuje. Kapalina je chladnější než plyn, $t_g > t_w$. Zde se dodává kapalině energie jednak tepelným tokem z plynu do kapaliny, jednak změnou skupenství vlhkosti. Z toho důvodu musí existovat teplotní spád uvnitř kapaliny a $t_w > t_l$. Aby zůstala vlhkost na rozhraní nižší než vlhkost plynu nepřerušilo, je třeba kapalinu chladit.

V chladičí věží s protiproudem plynu a kapaliny se obecně teplota plynu může pohybovat od hodnot nižších než je teplota na fázovém rozhraní k hodnotám vyšším než je tato teplota. To znázorňují *obr.B6.3* a *B6.4*. Na *obr.B6.3* je situace v horní části výplně v oblasti přívodu teplé kapaliny. Kapalina se chladí jak odpařováním, tak vlivem rozdílu teplot kapaliny a plynu. Je to opak situace znázorněné na *obr.B6.2*. Směrem k výstupu kapaliny její teplota klesá, ale teplota plynu roste. Proto je na *obr.B6.4* teplota kapaliny i plynu větší než teplota na fázovém rozhraní. Jak kapalina tak plyn dodávají energii na fázové

rozhraní, kde se tato energie spotřebuje na odpařování kapaliny. Tvar teplotního profilu na obr.B6.4 je možný jen ve dvoufázovém systému, nemohl by existovat ve spojitém prostředí. Je to projev současně probíhajícího procesu sdílení hmoty.



Obr.B6.3 Oblast u místa přívodu kapaliny



Obr.B6.4 Oblast u místa odvodu kapaliny

B6.2 Výpočet chladicí věže

Protože je úbytek vody odpařováním velmi malý podíl jejího přiváděného množství, je oprávněný předpoklad, že je tok vody aparátem konstantní. Ježto tepelné ztráty do okolí činí jen velmi malý podíl celkové tepelné výměny mezi fázemi, považuje se proces za adiabatický. Chladicí věž pracuje ustáleně při protiproudu vzduchu a vody. Výpočet při křížovém proudu je obsažen v lit.[62].

K popisu se používá symbolů obvyklých při popisu sušení. Bilance hmotnosti vyjadřuje množství odpařené vody při průchodu věži

$$\dot{m}_A = \dot{m}_B (Y_{Ae} - Y_{Ai}) \quad (B6.2-1)$$

a bilance entalpie má tvar

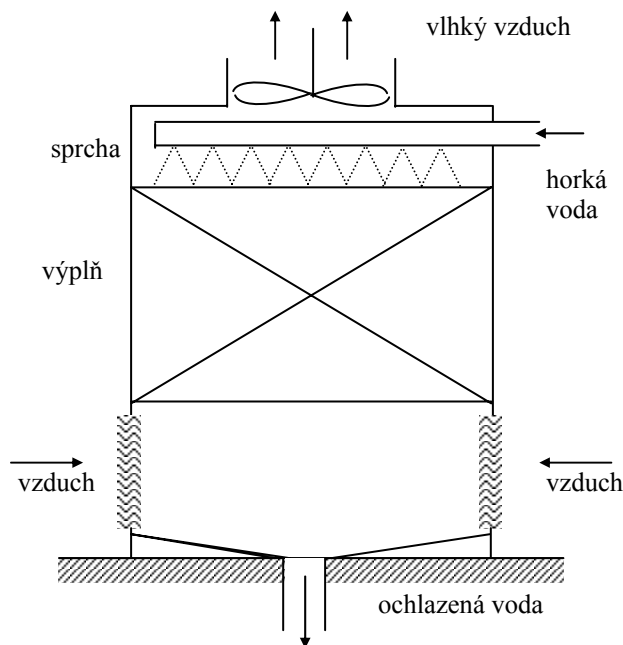
$$I_e - I_i = \frac{\dot{m}_l}{\dot{m}_B} \langle c_{pl} \rangle (t_{li} - t_{le}) \quad (B6.2-2)$$

Kontakt fází je spojitý a při vyjádření rychlosti procesu je třeba vycházet z diferenciálního objemu chladicí věže, který je součinem jejího mimovrstvového průřezu S (pro zjednodušení výkladu se předpokládá konstantní průřez věže) a výšky dZ .

Bilance entalpie potom je

$$\dot{m}_B dl = \dot{m}_l c_{pl} dt_l \quad (B6.2-3)$$

Zapíše se rovnice tepelného přestupu v plynu, vyjadřující podle rovn.(25.4-18) změnu jeho teploty na elementárním úseku věže



B6.5. Chladicí věž s protiproudem vody a vzduchu

$$\dot{m}_B C_p dt_g = \alpha_g (t_w - t_g) a S dZ \quad (B6.2-4)$$

rovnice tepelného přestupu v kapalině

$$\dot{m}_l C_{pl} dt_l = \alpha_l (t_l - t_w) a S dZ \quad (B6.2-5)$$

a rovnice přestupu hmoty vyjadřující změnu vlhkosti plynu podle rovn.(25.3-14) kombinované s bilancí vlhkosti

$$\dot{m}_B dY_A = k_Y (Y_{Aw} - Y_A) a S dZ \quad (B6.2-6)$$

Zde označuje součin $aS dZ$ diferenciální plochu fázového rozhraní mezi plynem a kapalinou. Veličina a je hustota mezifázového povrchu a S je mimovrstvový průřez věže.

Pro systém voda-vzduch se rovn.(25.2-17) redukuje na vztah

$$\alpha_g = C_p k_Y \quad [\text{voda-vzduch}](25.2-17)$$

Rovnice pro výpočet výšky vrstvy výplně v chladicí věži se odvodí tak, že se nejprve rovn. (B6.2-6) násobí měrnou výparnou entalpií vody při referenční teplotě Δh_{lgA0} a přičte se k rovn. (B6.2-4)

$$\dot{m}_B (\Delta h_{lgA0} dY_A + C_p dt_g) = [k_Y (Y_{Aw} - Y_A) \Delta h_{lgA0} + \alpha_g (t_w - t_g)] a S dZ$$

Z definice relativní měrné entalpie vzduchu, rovn.(25.2-7), plyne, že závorka na levé straně rovnice je diferenciál relativní měrné entalpie vzduchu, dI . Když se dosadí za koeficient tepelného přestupu z rovn. (25.2-17), plyne pro střední hodnotu relativní měrné tepelné kapacity vlhkého vzduchu

$$\dot{m}_B dI = k_Y (Y_{Aw} \Delta h_{lgA0} + C_p t_w - Y_A \Delta h_{lgA0} - C_p t_g) a S dZ = k_Y (I_w - I) a S dZ \quad (B6.2-7)$$

Vyjádří se dZ a čitatel zlomku lze nahradit pomocí diferenciální bilance entalpie (B6.2-3)

$$dZ = \frac{\dot{m}_B dI}{k_Y a S (I_w - I)} = \frac{\dot{m}_l C_{pl} dt_l}{k_Y a S (I_w - I)} \quad (B6.2-8)$$

Obdrží se diferenciální tvar vztahu pro výpočet výšky vrstvy výplně v chladicí věži. Pro konstantní hodnoty S , k_Y , a a střední hodnotu měrné tepelné kapacity kapaliny $\langle c_{pl} \rangle$ má rovnice tvar

$$\boxed{
\begin{aligned}
Z &= \frac{\dot{m}_B}{k_Y a S} \int_{l_i}^{l_e} \frac{dl}{l_w - l} = h_Y n_l \\
&= \frac{\dot{m}_l \langle C_{pl} \rangle}{k_Y a S} \int_{t_{le}}^{t_i} \frac{dt_l}{l_w - l}
\end{aligned}
} \quad (B6.2-9)$$

kde je h_Y výška převodové jednotky a n_l počet převodových jednotek.

K řešení integrálu je třeba znát vztah mezi hodnotou relativní měrné entalpie vzduchu l a její hodnotou na fázovém rozhraní l_w , případně mezi teplotou kapaliny a veličinami ve jmenovateli integrandu. Zadá-li se hodnota relativní měrné entalpie plynu, poskytuje bilance entalpie, rovn.(B6.2-2), zapsaná pro část věže od dolního konce k libovolnému průřezu, hodnotu teploty kapaliny t_l

$$t_l = \frac{\dot{m}_B}{\dot{m}_l \langle C_{pl} \rangle} (l - l_i) + t_{le} \quad (B6.2-10)$$

Kombinací rovn.(B6.2-3), (B6.2-5) a (B6.2-7) se obdrží rovnice

$$\alpha_l (t_w - t_l) a S dZ = k_Y (l_w - l) a S dZ \quad (B6.2-11)$$

a vyjádří se z ní relativní měrná entalpie na fázovém rozhraní

$$l_w = l - \frac{\alpha_l}{k_Y} (t_w - t_l) \quad (B6.2-12)$$

To je rovnice se dvěma neznámými, l_w a t_w . Další vztah mezi nimi je rovn.(25.2-7), podle které

$$l_w = Y_{Aw} \Delta h_{lg A0} + \langle C_p \rangle t_w = Y_{Aw} (\Delta h_{lg A0} + 1,91 t_w) + 1,01 t_w \quad (B6.2-13)$$

Z rovnic (B6.2-12) a (B6.2-13) plyne

$$t_w = \left[l + (\alpha_l / k_Y) t_l - \Delta h_{lg A0} Y_{Aw} \right] / \left[1,01 + (\alpha_l / k_Y) + 1,91 Y_{Aw} \right] \quad (B6.2-14)$$

Postup numerického výpočtu je takový, že se volí hodnota l a z rovn. (B6.2-10) se určí teplota kapaliny t_l a pak se odhadne teplota mokrého teploměru t_w . Z odhadu se určí např. podle Antoineovy rovnice parciální tlak vodní páry na fázovém rozhraní

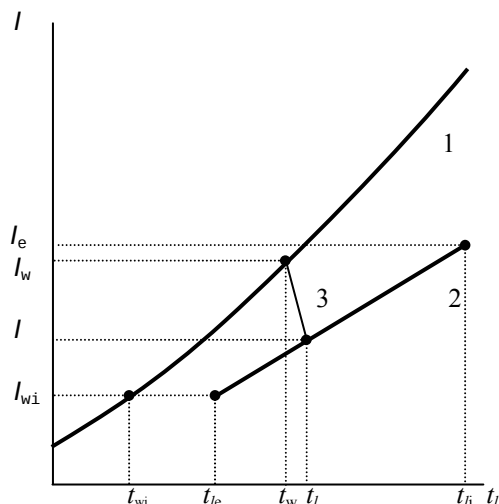
$$p_{Aw} = \exp \left(23,1964 - \frac{3816,44}{t_w + 227,02} \right) \quad (B6.2-15)$$

Tento údaj se dosadí do vzorce pro výpočet rovnovážné vlhkosti

$$Y_{Aw} = \frac{0,621}{\frac{p}{p_{Aw}} - 1} \quad (B6.2-16)$$

Po dosazení do rovn.(B6.2-14) se nalezne nový odhad t_w a pokračuje se dokud odchylka následujícího odhadu neklesne na přípustnou hodnotu. Pak se z rovn.(B6.2-13) určí hodnota l_w a nakonec podle rovn.(B6.2-9) hodnota integrandu pro zvolenou hodnotu teploty kapaliny.

Integrál se řeší metodou využívající Čebyševova vzorce (viz [71] a např. příručku [57]). Postačují údaje pro čtyři hodnoty relativní měrné entalpie vzduchu l v intervalu její změny v chladicí věži $\Delta l = l_e - l_i$. Tyto hodnoty se určí ze vzorců



Obr.B6.6. Grafický výpočet integrandu v rovn.(B6.2-9)

1-rovnovážná čára; 2-rovn. (B6.2-10); 3-rovn.(B6.2-12)

na teplotě vody. Podle bilance entalpie (B6.2-10) je závislost relativní měrné entalpie vzduchu na teplotě vody $l(t_i)$ lineární. Z Ramzinova diagramu se zjistí odečtením hodnot dvojic teploty a relativní měrné entalpie na čáře relativní vlhkosti $\varphi = 100\%$ závislost $l_w(t_w)$. Ke zvolené hodnotě l na čáře 2 se určí hodnota l_w tak, že se z tohoto bodu vede podle rovn.(B6.2-12) přímka 3 se směrnici $(-\alpha_l/k_V)$ a její průsečík s rovnovážnou čarou má souřadnici l_w .

$$\begin{aligned} l_1 &= l_i + 0,1\Delta l \\ l_2 &= l_i + 0,4\Delta l \\ l_3 &= l_e - 0,4\Delta l \\ l_4 &= l_e - 0,1\Delta l \end{aligned} \quad (B6.2-17)$$

Řešení integrálu v rovn.(B6.2-9) pak je

$$\int_{l_i}^{l_e} \frac{dl}{l_w - l} = 0,25 \Delta l \sum_{j=1}^4 [l_{wj} - l_j]^{-1} \quad (B6.2-18)$$

Při řešení integrálu s integrační proměnnou teplotou kapaliny t_i se počítají podle Čebyševovy metody obdobně čtyři teploty.

Rozdíl relativních měrných entalpií $l_{wj} - l_j$ se dá určit graficky. Na obr.B6.5 je závislost relativní měrné entalpie vzduchu

B7 Bilance reakční směsi s fiktivními proudy

V diferenciální bilanci hmotnosti reakční směsi (28.2-2)

$$dm_i + \sum_{k=1}^K dm_{kr} = dm_e + dm_s \quad (28.2-2)$$

se rozdělí sumační člen na část pro reaktanty (index R) a část představující produkty (index P):

$$\sum_{k=1}^K dm_{kr} = \sum_{k=1}^{K_R} dm_{krR} + \sum_{k=1}^{K_P} dm_{krP} \quad (B7-1)$$

a bilance se запиše ve tvaru

$$dm_i + \sum_{k=1}^{K_P} dm_{kP} = dm_e + (-\sum_{k=1}^{K_R} dm_{kR}) + dm_s \quad (B7-2)$$

Podle definice rozsahu reakce (28.2-9) platí pro systém s jednou reakcí

$$dm_{kR} = \nu_k M_k d\xi \quad (B7-3)$$

Hmotnostní zlomek reaktantu k pak bude

$$x_{kR} = \left(\frac{dm_k}{\sum_{k=1}^K dm_k} \right)_R = \left(\frac{\nu_k M_k d\xi}{\sum_{k=1}^K \nu_k M_k d\xi} \right)_R = \left(\frac{\nu_k M_k}{\sum_{k=1}^K \nu_k M_k} \right)_R \quad (B7-4)$$

Bilanční rovn. (B7-2) se vyjádří v tocích, jestliže se dělí d τ

$$\dot{m}_i + \dot{m}_P = \dot{m}_e + \dot{m}_R + \frac{dm_s}{d\tau} \quad (B7-5)$$

kde pro fiktivní proud reaktantů platí, využije-li se rovn.(28.4-2)

$$\dot{m}_R = \left(-\sum_{k=1}^K \nu_k M_k \frac{d\xi}{d\tau} \right)_R = -R \left(\sum_{k=1}^K \nu_k M_k \right)_R \quad (B7-6)$$

Obdobně pro fiktivní proud produktů bude^{*)}

$$x_k = \left(\frac{\nu_k M_k}{\sum_{k=1}^K \nu_k M_k} \right)_P, \quad \dot{m}_P = \left(\sum_{k=1}^K \nu_k M_k \frac{d\xi}{d\tau} \right)_P = R \left(\sum_{k=1}^K \nu_k M_k \right)_P \quad (B7-7)$$

Podle rovn. (28.5-3) se napíše bilance entalpie pro reakční směs

$$\dot{m}_i h_i + \dot{Q}_i = \dot{m}_e h_e + R \Delta H_{r0} + \dot{Q}_e + \frac{dU_s}{d\tau} \quad (B7-8)$$

Reakční entalpie se vyjádří z rovn. (28.3-7) slučovacími entalpiemi

$$\Delta H_{r0} = \sum_{k=1}^K \nu_k \Delta h_{f0k} \quad (B7-9)$$

^{*)} Sumační člen v rovn. (28.2-2) je podle zákona zachování hmotnosti roven nule, proto musí platit vztah $\dot{m}_R = \dot{m}_P$

a bilanční člen obsahující reakční entalpii se rozepíše

$$R\Delta H_{r0} = R \sum_{k=1}^{K_R} \nu_k \Delta h_{f0k} + R \sum_{k=1}^{K_P} \nu_k \Delta h_{f0k} \quad (B7-10)$$

Po dosazení za R z rovnic (B7-6) a (B7-7) bude

$$R\Delta H_{r0} = \dot{m}_R \left(- \frac{\sum_{k=1}^K \nu_k \Delta h_{f0k}}{\sum_{k=1}^K \nu_k M_k} \right)_R + \dot{m}_P \left(\frac{\sum_{k=1}^{K_P} \nu_k \Delta h_{f0k}}{\sum_{k=1}^{K_P} \nu_k M_k} \right)_P \quad (B7-11)$$

Bilance entalpie (B7-8) pak přejde na

$$\dot{m}_i h_i + \dot{m}_P \left(- \frac{\sum_{k=1}^K \nu_k \Delta h_{f0k}}{\sum_{k=1}^K \nu_k M_k} \right)_P + \dot{Q}_i = \dot{m}_e h_e + \dot{m}_R \left(- \frac{\sum_{k=1}^K \nu_k \Delta h_{f0k}}{\sum_{k=1}^K \nu_k M_k} \right)_R + \dot{Q}_e + \frac{dU_s}{d\tau} \quad (B7-12)$$

V bilanci entalpie s fiktivními proudy

$$\dot{m}_i h_i + \dot{m}_P h_P + \dot{Q}_i = \dot{m}_e h_e + \dot{m}_R h_R + \dot{Q}_e + \frac{dU_s}{d\tau} \quad (B7-13)$$

je tedy

$$h_P = - \left(\sum_{k=1}^K \nu_k \Delta h_{f0k} / \sum_{k=1}^K \nu_k M_k \right)_P, \quad h_R = - \left(\sum_{k=1}^K \nu_k \Delta h_{f0k} / \sum_{k=1}^K \nu_k M_k \right)_R \quad (B7-14)$$

Vzorce se zjednoduší, když se místo hmotnosti používá látkové množství. Bilanci látkového množství

$$\dot{n}_i + \dot{n}_P = \dot{n}_e + \dot{n}_R + \frac{dn_s}{d\tau} \quad (B7-5a)$$

přísluší^{*)}

$$\dot{n}_P = \left(R \sum_{k=1}^K \nu_k \right)_P, \quad \dot{n}_R = \left(- R \sum_{k=1}^K \nu_k \right)_R, \quad x_{kP} = \left(\nu_k / \sum_{k=1}^K \nu_k \right)_P, \quad x_{kR} = \left(\nu_k / \sum_{k=1}^K \nu_k \right)_R \quad (B7-15)$$

a v bilanci entalpie

$$\dot{n}_i h_i + \dot{n}_P h_P + \dot{Q}_i = \dot{n}_e h_e + \dot{n}_R h_R + \dot{Q}_e + \frac{dU_s}{d\tau} \quad (B7-8a)$$

^{*)} Na rozdíl od hmotnostního vyjádření obecně platí $\dot{n}_P \neq \dot{n}_R$.

je

$$h_{\text{P}} = \left(- \sum_{k=1}^K v_k \Delta h_{\text{f0}k} / \sum_{k=1}^K v_k \right)_{\text{P}} , \quad h_{\text{R}} = \left(- \sum_{k=1}^K v_k \Delta h_{\text{f0}k} / \sum_{k=1}^K v_k \right)_{\text{R}} \quad (B7-16)$$