

14 Základy difuze

Vladimír Kudrna, Vladimír Mika

A Výpočtové vztahy

Difuzí složky ve směsi se rozumí její relativní pohyb vzhledem k dané směsi. Tento pohyb je důsledkem nerovnoměrného rozložení chemických potenciálů (a obecně i dalších proměnných) v různých místech směsi a trvá tak dlouho, dokud soustava nedosáhne termodynamické rovnováhy. Difuze umožňuje dělení směsí, uskutečňované nejčastěji jako výměna hmoty mezi dvěma stýkajícími se fázemi.

Cílem kvantitativního popisu takového děje pak bývá obvykle výpočet intenzity toku hmoty fázovým rozhraním. Znalost této veličiny totiž umožňuje určit nebo alespoň odhadnout parametry nezbytné pro uskutečnění operace nebo pro navržení příslušného zařízení (hlavní rozměry výměníků hmoty, jejich výkonnost, trvání operace apod.).

14.1 Základní pojmy v difuzi

14.1.1 Intenzita toku složky

Tok látkového množství $\dot{n}_{iw}$ složky i plochou A_w fázového rozhraní vyjádříme vztahem

$$\dot{n}_{iw} = \int_{A_w} \phi_{iw} dA \quad (14-1)$$

kde ϕ_{iw} je průmět intenzity toku látkového množství složky i fázovým rozhraním do normály k ploše dA ^{*)}. Můžeme jej rozepsat na molekulární podíl j_{iw} a podíl konvekční $x_{iw} \phi_w$, kde x_{iw} je molární zlomek složky i na fázovém rozhraní a ϕ_w - průmět intenzity toku látkového množství směsi do normály k fázovému rozhraní

$$\phi_{iw} = j_{iw} + x_{iw} \phi_w \quad (14-2)$$

Přitom platí vztah

$$\phi_w = \sum_i \phi_{iw} \quad (14-3)$$

^{*)} Rozumí se zde vnější normála k povrchu prostoru, ze kterého složka vytéká.

14.1.2 I. Fickův zákon

Průmět intenzity toku látkového množství složky molekulární difuzí do normály k fázovému rozhraní vyjádříme podle I. Fickova zákona např. pro složku A v dvousložkové směsi se složkou B takto:

$$j_{Aw} = -cD_{AB} \left(\frac{\partial x_A}{\partial n} \right)_{n=0} \quad (14-4)$$

kde n je normála k ploše fázového rozhraní s počátkem v místě fázového rozhraní, c - molární hustota směsi a D_{AB} - difuzivita složky A ve směsi se složkou B.

14.1.3 Výpočet difuzivity

Hodnoty difuzivit bývají buď tabelovány v příslušné literatuře [P1, str. 3-256; R1, str. 71], nebo je můžeme vypočítat z poloempirických vztahů [P1, str. 3-285,3-286; M1, str. 192]:

a) vztahu pro difuzivitu složky v plynné směsi (v jednotkách m^2s^{-1}):

$$D_{AB} = \frac{3,20 \cdot 10^{-8} T^{1,75}}{p(\nu_A^{1/3} + \nu_B^{1/3})^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad (14-5)$$

kde p je celkový tlak, vyjádřený v Pa, ν_A , ν_B - molární objemy složek v $\text{m}^3\text{mol}^{-1}$, M_A , M_B - molární hmotnosti složek v kg mol^{-1} , T - teplota v K.

b) vztahu pro difuzivitu složky A v kapalině (v jednotkách m^2s^{-1}):

$$D_{AB} = 5,88 \cdot 10^{-17} \frac{(q_B M_B)^{1/2} T}{\nu_A^{0,6} \eta_B} \quad (14-6)$$

kde η_B je dynamická viskozita rozpouštědla v Pa s, q_B - bezrozměrový asociační parametr.

Hodnoty asociačního parametru a molárních objemů v rovnicích (14-5) a (14-6) lze najít v literatuře [P1, str.3-285; M1, str. 192]. Nejčastěji užívané hodnoty asociačního parametru jsou uvedeny v tab. 14-1. Molární objemy dosazované do rovnice (14-5) se odhadnou z údajů tab. 14-2a pro jednoduché molekuly přímo a pro složitější sečtením příspěvků jednotlivých atomů sloučeniny [P3, str. 3-285; M1, str. 192]. Molární objem složky A, potřebný v rovnici (14-6), se dá odhadnout z údajů tab. 14-2b příspěvkovou metodou [R2, str. 58]. Pro odhad difuzivity složky A v kapalinách byly navrženy i jiné vztahy [R1, str. 73; Z1, str.55].

Poznámka I: Pomocí vztahů (14-5) a (14-6) lze také přepočítat tabelované hodnoty difuzivit pro jiné stavové podmínky.

Poznámka II: Hodnoty molárních objemů v tabulkách 14-2 by měly být molárními objemy kapalin při normálním bodu varu, je však nutno je chápat nikoli jako naměřené veličiny, nýbrž jako parametry pro dosazování do rovnic (14-5) a (14-6).

Poznámka III: Představa o difuzním charakteru pohybu se užívá i pro transport tekutin v pevné fázi (např. při popisu membránových procesů). Pro odhad odpovídajících difuzivit však neexistují dostatečně spolehlivé vztahy a je tedy nutno užívat přímo naměřených hodnot, uvedených v literatuře. [G1, str. 289]

14.1.4 II. Fickův zákon

Bilance difundující složky A pro elementární objem směsi se při konstantní hodnotě difuzivity ve směsi se složkou B a při konstantní hodnotě hustoty směsi a pokud se koncentrace mění pouze v jediném směru z dá napsat ve tvaru

$$\nu_A r = \frac{\partial}{\partial z}(c_A \nu_z) - D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} + \frac{\partial c_A}{\partial \tau} \quad (14-7)$$

kde je ν_A - stechiometrický koeficient složky A, r - rychlost reakce vztažená na jednotkový objem reakční směsi, c_A - molární koncentrace složky A a ν_z - rychlost směsi ve směru z . Pro nehybný systém bez chemické reakce se rovnice zjednoduší na

$$D_{AB} \frac{\partial^2 c_A}{\partial z^2} = \frac{\partial c_A}{\partial \tau} \quad (14-8)$$

Tato rovnice se nazývá II. Fickův zákon difuze.

14.2 Sdílení hmoty v tekutinách

14.2.1 Součinitel přestupu hmoty

Hodnoty gradientu koncentrace v I. Fickově zákonu lze zjistit integrací bilance difundující složky pro elementární objem směsi. Tento postup však bývá natolik obtížný, že se nahrazuje experimentálním stanovením intenzity toku látkového množství difundující složky, která se vyjadřuje pomocí součinitele přestupu hmoty např. vztahem

$$\phi_{Aw} = \pm k_x (<x_A> - x_{Aw}) \quad (14-9)$$

Zde k_x je součinitel přestupu hmoty, $<x_A>$ - zprůměrněná hodnota molárního zlomku složky A uvnitř fáze a x_{Aw} - molární zlomek této složky na fázovém rozhraní. Rozdíl $\pm (<x_A> - x_{Aw})$ bývá nazýván hybná síla přestupu hmoty.

Existují i jiné způsoby vyjadřování součinitele přestupu hmoty. Závisejí na rozměru koncentrace ve výrazu pro hybnou sílu, popř. i na rozměru intenzity toku. Některé takové vztahy a rovnice pro přepočet hodnot součinitelů jsou uvedeny v tab. 14-3.

14.2.2 Kriteriaální rovnice

Pokusně stanovené hodnoty součinitele přestupu hmoty se zobecňují na základě teorie podobnosti a vyjadřují se při ustáleném stavu kriteriaální rovnici

$$Sh = Sh(Re, Sc, Ga, We, \Gamma, \dots) \quad (14-10)$$

Zde Sh je Sherwoodovo kritérium

$$Sh = \frac{k_x l}{cD_{AB}} \quad (14-11)$$

Re - Reynoldsovo kritérium

$$Re = \frac{\nu l}{\nu} \quad (14-12)$$

Sc - Schmidtovo kritérium

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (14-13)$$

Ga - Galileovo kritérium

$$Ga = \frac{gl^3}{\nu^2} \quad (14-14)$$

We - Weberovo kritérium

$$We = \frac{\rho gl^2}{\sigma} \quad (14-15)$$

V uvedených vztazích je symbolem Γ označen simplex geometrické podobnosti (poměr dvou délek), l je charakteristická délka, ν - rychlost tekutiny, g - gravitační zrychlení, ρ - hustota, ν - kinematická viskozita tekutiny a σ - povrchové napětí.

Vztah (14-10) bývá obvykle vyjadřován v mocninovém tvaru, přičemž experimentálně nalezené hodnoty konstanty úměrnosti a mocnitelů jsou uváděny v literatuře [K1,L1,P1,R1,Z1]. Tab.14-4 se týká tekuté a pevné fáze, v kap.15 jsou vztahy pro dvě tekuté fáze. .

14.2.3 Vztahy z filmové a penetrační teorie

Jen v několika málo případech a za značně zjednodušujících předpokladů lze najít analytické vztahy pro součinitel přestupu hmoty. Tak např. z filmové teorie plyne rovnice

$$k_x = \frac{cD_{AB} / \delta}{\left(1 - x_A \frac{\phi_w}{\phi_{Aw}}\right)_{ls}} \quad (14-16)$$

kde δ je tloušťka filmu. Uvedený vztah lze též zapsat ve tvaru

$$k_x = \frac{k_{xo}}{\left(1 - x_A \frac{\phi_w}{\phi_{Aw}}\right)_{ls}} \quad (14-17)$$

kde

$$k_{xo} = \frac{cD_{AB}}{\delta} \quad (14-18)$$

je hodnota součinitele přestupu hmoty, je-li celková intenzita toku fázovým rozhraním nulová. Obecně je tedy hodnota součinitele přestupu hmoty ovlivněna tokem hmoty fázovým rozhraním.

Výraz v kulaté závorce v rovnicích (14-16) a (14-17) - logaritmická střední hodnota rozdílu - je definován vztahem

$$[1 - x_A (\phi_w / \phi_{Aw})]_{ls} = \frac{[1 - x_{Aw} (\phi_w / \phi_{Aw})] - [1 - x_A > (\phi_w / \phi_{Aw})]}{\ln \frac{1 - x_{Aw} (\phi_w / \phi_{Aw})}{1 - x_A > (\phi_w / \phi_{Aw})}} \quad (14-19)$$

Teorie obnovy povrchu (penetrační teorie) poskytuje dva různé vztahy pro součinitel přestupu hmoty. Je-li doba prodlení θ všech elementů povrchu tekutiny na fázovém rozhraní stejná, plyne z teorie

$$k_x = 2c\sqrt{D_{AB}/\pi\theta} \quad (14-20)$$

Za předpokladu, že frekvence výměny s tekutinou na fázovém rozhraní je konstantní, vyjadřuje součinitel přestupu hmoty rovnice^{*)}

$$k_x = c\sqrt{D_{AB}s} \quad (14-21)$$

Uvedené předpoklady umožňují nalézt vztahy pro součinitele přestupu hmoty i ve složitějších případech, kdy je sdílení hmoty provázeno chemickou reakcí. Pro nevratnou reakci prvního řádu např. dostaneme na základě filmové teorie

$$k_x = \frac{c\sqrt{D_{AB}k^I}}{\operatorname{tgh}\left[\delta\sqrt{k^I/D_{AB}}\right]} \quad (14-22)$$

^{*)} V obou těchto případech bereme hodnotu součinitele přestupu zprůměrněnou vzhledem k ploše fázového rozhraní, tj. pro všechna "stáří" elementů povrchu, která se v této ploše vyskytují.

a na základě druhé z variant penetrační teorie

$$k_x = c \sqrt{D_{AB}(s + k^I)} \quad (14-23)$$

Zde k^I je rychlostní konstanta reakce prvního řádu. Poměr hodnoty koeficientu přestupu hmoty při chemické reakci k hodnotě bez reakce se nazývá reakční (urychlovací) faktor.

14.3 Prostup hmoty

Eliminací koncentrace na fázovém rozhraní dospíváme k vyjádření intenzity toku látkového množství složky A fázovým rozhraním pomocí součinitelů prostupu K_x nebo K_y .

$$\phi_{Aw} = K_y (< y_A > - y_A^*) \quad (14-24)$$

$$\phi_{Aw} = K_x (x_A^* - < x_A >) \quad (14-25)$$

Tyto vztahy popisují případ, kdy složka A difunduje z fáze y do fáze x. Hvězdičkou jsou označeny koncentrace, jaké by se ustavily při fázové rovnováze s existující koncentrací ve druhé fázi. Jsou určeny rovnicemi

$$y_A^* = \psi_A < x_A > \quad (14-26)$$

$$x_A^* = < y_A > / \psi_A \quad (14-27)$$

Symbol ψ_A označuje rovnovážný součinitel, který určuje vztah mezi molárními zlomky složky A v obou fázích při rovnováze. Je obecně funkcí teploty, tlaku a složení příslušné fáze.

Je-li rovnovážný součinitel konstantní, mezi součiniteli prostupu a přestupu hmoty platí tyto vztahy:

$$\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{\psi_A}{k_x} \quad (14-28)$$

$$\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_y \psi_A} + \frac{1}{k_x} \quad (14-29)$$

$$K_x / K_y = \psi_A \quad (14-30)$$

Podobně jako součinitele přestupu v tab. 14-3 vyjadřují se i součinitele prostupu také pro jiná vyjádření koncentrace a intenzity toku složky. Proto je třeba užívat hodnot součinitelů přestupu a prostupu hmoty nalezených v literatuře velmi pozorně.

14.4 Přílohy

Tabulka 14-3

Přepočtové vztahy mezi některými výrazy pro součinitele přestupu hmoty ve směsi složek A a B

Pořad. číslo	Definiční rovnice	Označení	Rozměr	k_x	k_x
1	$\phi_{Aw} = k_x(\langle x_A \rangle - x_{Aw})$	k_x	$ML^{-2}T^{-1}$	1 ⁽¹⁾	M_B ⁽¹⁾
2	$\phi_{Aw} = k_x(\langle x_A \rangle - x_{Aw})$	k_x	$NL^{-2}T^{-1}$	$1/M_B$ ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾
3	$\phi_{Aw} = k_X(\langle X_A \rangle - X_{Aw})$	k_X	$ML^{-2}T^{-1}$	1 ⁽¹⁾	M_B ⁽¹⁾
4	$\phi_{Aw} = k_X(\langle X_A \rangle - X_{Aw})$	k_X	$NL^{-2}T^{-1}$	$1/M_B$ ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾
5	$\phi_{Aw} = k_c(\langle c_A \rangle - c_{Aw})$	k_c	LT^{-1}	$1/\rho$ ⁽²⁾	$1/c$ ⁽²⁾
6	$\phi_{Aw} = k_c(\langle c_A \rangle - c_{Aw})$	k_c	LT^{-1}	$1/\rho$ ⁽²⁾	$1/c$ ⁽²⁾
7	$\phi_{Aw} = k_p(\langle p_A \rangle - p_{Aw})$	k_p	$L^{-1}T$	$M_A/(pM_B)$ ^(1,3)	M_A/p ⁽³⁾
8	$\phi_{Aw} = k_p(\langle p_A \rangle - p_{Aw})$	k_p	$M^{-1}NL^{-1}T$	$1/(pM_B)$ ^(1,3)	$1/p$ ^(1,3)

Výrazy v tabulce jsou podíly mezi příslušným součinitelem v řádce lomené součinitelem ve sloupci, tedy např.: $k_x / k_x = M_B$ atp.

Horní indexy v závorce označují čísla předpokladů, za kterých uvedený výraz platí s dostatečnou přesností:

1. Malá koncentrace složky A ve směsi.
2. Lze zanedbat změny objemu směsi s koncentrací.
3. Směs se chová jako ideální směs plynů.

. Tabulka 14-1 Hodnoty asociačního parametru q_B v rovnici (14-6) [P1, str.3-286]

Látka	q_B	Látka	q_B
voda	2,6	ethanol	1,6
methanol	1,9	nepolární kapaliny	1,0

Tabulka 14-2 Některé hodnoty molárních objemů v

Tabulka 14-2a Molární objemy v rovnici (14-5) [M1, str. 192]

Prvek nebo sloučenina	$v/10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Prvek nebo sloučenina	$v/10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
He	2,67	CO	18,0
Ne	5,98	CO ₂	26,9
Ar	16,2	NO ₂	35,9
Kr	24,5	NH ₃	20,7
Xe	32,7	H ₂ O	13,1
H ₂	6,12	SF ₆	71,3
D ₂	6,84	Cl ₂	38,4
N ₂	18,5	Br ₂	69,0
O ₂	16,3	SO ₂	41,8
vzduch	19,7		
Příspěvky k objemu podle struktury molekuly			
C	15,9	Cl	21,0
H	2,31	Br	21,9
O	6,11	I	29,8
N	4,54	S	22,9
F	14,7	cyklus	-18,3

Údaj pro cyklus se týká aromatického cyklu a heterocyklu

Tabulka 14-3 Pokračování

Pořad. číslo	k_X	k_X	k_c	k_c	k_p	k_p
1	1 ⁽¹⁾	M_B ⁽¹⁾	ρ ⁽²⁾	ρ ⁽²⁾	pM_B/M_A ^(1,3)	pM_B ^(1,3)
2	$1/M_B$ ⁽¹⁾	1 ⁽¹⁾	c ⁽²⁾	c ⁽²⁾	p/M_A ⁽³⁾	p ⁽³⁾
3	1	M_B	ρ ^(1,2)	ρ ^(1,2)	pM_B/M_A ^(1,3)	pM_B ^(1,3)
4	$1/M_B$	1	c ^(1,2)	c ^(1,2)	p/M_A ^(1,3)	p ^(1,3)
5	$1/c$ ^(1,2)	$1/c$ ^(1,2)	1	1	p/cM_A ^(1,3)	p/c ^(2,3)
6	$1/c$ ^(1,2)	$1/c$ ^(1,2)	1	1	p/cM_A ^(2,3)	p/c ^(2,3)
7	$M_A/(pM_B)$ ^(1,3)	M_A/p ^(1,3)	cM_A/p ^(2,3)	cM_A/p ^(2,3)	1 ^(2,3)	M_A
8	$1/(pM_B)$ ^(1,3)	$1/p$ ^(1,3)	c/p ^(2,3)	c/p ^(2,3)	$1/M_A$	1

Tabulka 14-2b Příspěvky pro molární objemy v rovnici (14-6) podle Le Base [R2, str. 58]

Prvek nebo struktura	$\nu/10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Prvek nebo struktura	$\nu/10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
C	14,8	Br	27,0
H	3,7	Cl	24,6
O :		F	8,7
methylestery a étery	9,1	I	37,0
ethylestery a étery	9,9	S	25,6
vyšší estery a étery	11,0	Kruh:	
kyseliny	12,0	trojčlenný	-6,8
vazba na S, P, N	8,3	čtyřčlenný	-8,5
ostatní N	7,4	pětičlenný	-11,5
dvojná vazba	15,6	šestičlenný	-15,0
primární aminy	10,5	naftalenový	-30
sekundární aminy	12,0	antracenový	-47,5

Příspěvková metoda se nemá používat pro jednoduché molekuly a pro výpočet difuzivit se doporučují hodnoty uvedené v následující tabulce:

Sloučenina	$\nu/10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	Sloučenina	$\nu/10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
H ₂	14,3	N ₂ O	36,4
O ₂	25,6	NH ₃	25,8
N ₂	31,2	H ₂ O	18,9
vzduch	29,9	H ₂ S	32,9
CO	30,7	COS	51,5
CO ₂	34,0	Cl ₂	48,4
SO ₂	44,8	Br ₂	53,2
NO	23,6	I ₂	71,5

Tab.14-4 Některé.kritériální rovnice rychlosti přestupu hmoty mezi tekutou a pevnou fází

Děj	Kritériální rovnice	Podmínky platnosti	Charakteristický rozměr	Lit.
obtékání rovinné desky	$Sh = 0,664Re^{1/2} Sc^{1/3}$ $Sh = 0,0337(Re^{0,8} - 1,55 \cdot 10^4)$	$Re < 3.2 \cdot 10^5$ $Re > 3.2 \cdot 10^5$	$l=L$ -délka desky	[S4] [R3]
obtékání koule	$Sh = 2 + 0,552Re^{1/2} Sc^{1/3}$	$Re \leq 10^5$ $0,6 \leq Sc \leq 2,7$	$l=d$ -průměr koule	[R4]
příčné obtékání válce	$Sh = 0,281Re^{0,6} Sc^{0,23}$	$4 \cdot 10^2 \leq Re \leq 2,5 \cdot 10^4$ $0,6 \leq Sc \leq 2,6$	$l = d$ -průměr válce	[P3]
proudění v trubce kruhového průřezu	$Sh = 3,66 + [0,668(d/L)ReSc]/[1 + 0,04(d/L)ReSc]$ $Sh = 0,023Re^{0,83} Sc^{1/3}$	$Re \leq 2,3 \cdot 10^3$ $4 \cdot 10^3 \leq Re \leq 6 \cdot 10^4$ $0,6 \leq Sc \leq 3 \cdot 10^3$	$l=d$ -průměr trubky $v=\langle v \rangle$ -rychlost zprůměrněná podle průřezu	[P2] [G2]
vrstva kulových částic	$Sh = \frac{\sqrt{1-\varepsilon}}{\varepsilon} Re^{1/2} Sc^{1/3}$	$0,25 \leq \varepsilon \leq 0,5$ $40 \leq Re/(1-\varepsilon) \leq 4000$	$l = d$ – průměr částice	[T2]

B Úlohy

U14-1: Vypočítejte difuzivitu oxidu uhličitého ve vzduchu při tlaku 80 kPa a teplotě 25 °C. Srovnajte ji s experimentální hodnotou pro tlak 101 kPa a teplotu 0 °C, rovnou 0,138 cm²s⁻¹ [P1, str.3-256].

Výsledek: Vypočtená hodnota difuzivity CO₂ ve vzduchu je 2,00.10⁻⁵ m² s⁻¹. Přepočtením experimentálního údaje na stejné podmínky dostáváme hodnotu 2,03.10⁻⁵ m² s⁻¹. Rovnice (14-5) tedy poskytla údaj o 1,7% menší.

U14-2: Odhadněte hodnotu difuzivity kyslíku ve vodě při teplotě 25 °C

a) podle vztahu (14-6),

b) podle rovnice uvedené v literatuře [T1]:

$$D_{AB} = 9,02 \cdot 10^{-16} \nu_B^{0,267} T / (\nu_A^{0,433} \eta_B)$$

kde ν_A a ν_B jsou odpovídající molární objemy plynné složky a kapaliny v m³ mol⁻¹, η_B - dynamická viskozita roztoku v Pa s, T - teplota v K. Oba výsledky porovnejte s experimentálně zjištěnou hodnotou 2,5.10⁻⁵ cm² s⁻¹ [P1, str.3-259].

Výsledek: Hodnota difuzivity odhadnutá podle vztahu (14-6) je rovna 2,41.10⁻⁹ m² s⁻¹, liší se tedy od experimentální o -0,4%. Hodnota difuzivity vypočtené podle rovnice uvedené v [T1] činí 1,61.10⁻⁹ m² s⁻¹ a liší se tedy od pokusně zjištěné o -35,6%.

U14-3: Difuzivita oxidu uhličitého v kyslíku při teplotě 0 °C a tlaku 0,1 MPa je $0,138 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [P1, str.3-256]. Vypočtete, čemu se rovná hodnota difuzivity této směsi při teplotě 100 °C a tlaku 46,6 kPa.

Výsledek: Difuzivita oxidu uhličitého v kyslíku při teplotě 100 °C a tlaku 46,6 kPa je $5,11 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

U14-4: V zásobníku, který má tvar svislého válce o vnitřním průměru 2 m, se skladuje benzen.

Při opravě bylo snato víko, takže zásobník zůstal po dobu opravy otevřen. Odhadněte, kolik benzenu se odpařilo, když oprava trvala 36 hodin. Teplota benzenu byla 15 °C, hladina benzenu byla původně vzdálena od horního okraje zásobníku 10 cm. Tenze nasycených par benzenu při této teplotě je rovna 8 kPa [P1, str.3-50]. (Předpokládejte, že vrstva plynu uvnitř zásobníku je nehybná a že koncentrace benzenových par nad zásobníkem je zanedbatelná. Dále předpokládejte, že celkový tlak je roven 100 kPa).

Výsledek: Za dobu, kdy byl zásobník opravován, se odpařilo 9,3 kg benzenu.

U14-5: V pokusném zařízení vře směs vody a methanolu při teplotě 80 °C a tlaku 100 kPa. Kapalinu lze považovat za dokonale promíchávanou. Ve vzdálenosti 30 cm od hladiny kapaliny je parciální tlak methanolu roven 30 kPa. Vypočtete tok methanolu fázovým rozhraním za předpokladu, že páry nad kapalinou jsou nehybné a celkový tok látkového množství rozhraním je nulový. Plocha fázového rozhraní je rovna 30 cm^2 . (Předpokládáme, že systém pracuje jako průtočný rovnovážný vařák.)

Výsledek: Tok methanolu fázovým rozhraním je roven $3,34 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$.

U14-6: Farmaceutický výrobek je třeba při skladování chránit před oxidací vzdušným kyslíkem.

Jako obalového materiálu lze užít buď polyetylenovou folii o tloušťce 1,6 mm nebo polyamidovou folii 0,8 mm silnou. Přípustný parciální tlak kyslíku uvnitř obalu je $1 \cdot 10^2 \text{ Pa}$, vnější tlak vzduchu uvažujte $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ a maximální teplotu 30 °C. Permeabilita (viz P14-3) kyslíku v polyetylenu za těchto podmínek je rovna $4,12 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ a kyslíku v polyamidu $2,86 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$. Vypočtete intenzitu toku látkového množství kyslíku difuzí těmito obalovými materiály a zvolte vhodnější z nich!

Výsledek: Intenzita toku látkového množství kyslíku polyetylenovou folií za daných podmínek je rovna $2,40 \cdot 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, polyamidovou folií $3,34 \cdot 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, je tedy asi stočtyřicetkrát větší. Polyetylenová folie je proto vhodnější.

U14-7: Vypočtete součinitel přestupu hmoty benzenu v parní fázi ($\text{v mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) při přehánění vodní parou v patrové koloně. Destiluje se benzen ze solarového oleje při teplotě 130 °C a tlaku 106 kPa. Poměr volného průřezu bezpřepadového patra k celkovému průřezu kolony je roven 0,28, průměr otvorů na patře je 10 mm. Rychlost páry vztažená na celkový průřez patra je rovna $1,8 \text{ m s}^{-1}$. Koncentrace benzenu ve vodní

páře je malá, předpokládejte proto, že fyzikální vlastnosti parní směsi se přibližně rovnají fyzikálním vlastnostem vodní páry.

Pro výpočet použijte kritériální rovnice [S2, str.139]

$$Sh_g = 0,94 Re_g^{1,15} Sc_g^{0,5} Ga_g^{-0,114} S^{0,74}$$

kde

$$Sh_g = \frac{k_y d}{c_g D_{AB}}; \quad Re_g = \frac{v_g d}{\nu_g}; \quad Ga_g = \frac{g d^3}{\nu_g^2}; \quad Sc_g = \frac{\nu_g}{D_{AB}}$$

a kde k_y je součinitel přestupu hmoty v parní fázi, v_g - rychlost páry v otvorech patra, d - průměr otvorů patra, S - poměr volného průřezu k celkovému průřezu patra, c_g - molární hustota parní fáze, D_{AB} - difuzivita složky v parní fázi, ν_g - kinematická viskozita parní fáze a g - tíhové zrychlení.

Výsledek: Hodnota součinitele přestupu hmoty benzenu v parní fázi za uvedených podmínek je $72,9 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

U14-8: Vypočtete součinitele přestupu hmoty benzenu v kapalně fázi ($\text{v mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) pro podmínky uvedené v předchozí úloze.

Doplňující údaje: Hustota oleje 810 kg m^{-3} , jeho viskozita $0,75 \text{ mPa s}$, povrchové napětí $20,5 \cdot 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$, molární hmotnost $253 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$. Difuzivita benzenu v solarovém oleji je za podmínek v koloně rovna $66,3 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ h}^{-1}$.

Pro výpočet použijte kritériální rovnice [S2, str.140]

$$Sh_l = 5,42 \cdot 10^{-7} Re_g^4 Sc_l^{0,5} S^{2,82} We^{2,32}$$

kde

$$Sh_l = \frac{k_x d}{c_l D_{AC}}; \quad We = \frac{\sigma}{\rho_l g d^2}; \quad Sc_l = \frac{\nu_l}{D_{AC}}$$

a kde k_x je součinitel přestupu hmoty v kapalně fázi, c_l - molární hustota kapalně fáze, D_{AC} - difuzivita složky v kapalně fázi, σ - povrchové napětí, ρ_l - hustota a ν_l - kinematická viskozita kapalně fáze. Ostatní symboly byly vysvětleny v předchozí úloze.

Výsledek: Hodnota součinitele přestupu hmoty benzenu v kapalně fázi za podmínek v koloně je $2,41 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

U14-9: V trubce se zkrápěnou stěnou se absorbuje oxid siřičitý ze vzduchu vodou za podmínek uvedených v příkladu P14-4. Vypočtete součinitel přestupu hmoty v plynné fázi (v m s^{-1}) podle vztahu [R1, str.381]

$$Sh = 0,023 Re^{0,83} Sc^{0,44}$$

kde

$$Sh = \frac{k_c d}{D_{AB}}; \quad Re = \frac{\nu d}{\nu}; \quad Sc = \frac{\nu}{D_{AB}}$$

Průměr trubky d je roven 0,1 m, rychlost plynu $\nu = 2 \text{ m s}^{-1}$. Předpokládejte, že koncentrace SO_2 v plynu je malá a neovlivňuje významně jeho vlastnosti.

Výsledek: Vypočtená hodnota součinitele přestupu hmoty v plynné fázi při pohlcování oxidu siřičitého vodou na uvedeném zařízení je rovna $8,15 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$.

U14-10: Jakou hodnotu bude mít součinitel přestupu hmoty vypočtený v úloze U14-9, vyjádříme-li hybnou sílu

- a) v parciálních tlacích (Pa) a intenzitu toku v $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$,
- b) v molárních zlomcích a intenzitu toku v $\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$,
- c) v hmotnostních zlomcích a intenzitu toku v $\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Výsledek: Součinitel přestupu hmoty bude mít tyto hodnoty:

Vyjádříme-li hybnou sílu

- a) v parciálních tlacích bude $k_p = 3,40 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$,
- b) v molárních zlomcích bude $k_y = 0,333 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$,
- c) v hmotnostních zlomcích bude $k_y = 9,66 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

U14-11: Rychlost sdílení hmoty byla studována v laboratorním absorberu tvořeném trubkou zkrápěnou po vnějším povrchu. Stanovte z dále uvedených údajů experimentální hodnotu součinitele přestupu hmoty v kapalně fázi ($\nu \text{ m s}^{-1}$) a porovnejte ji s teoretickou hodnotou, vypočtenou podle Higbiova vzorce (14-20).

Absorbuje se oxid uhličitý, obsahující 2 obj.% inertních plynů po nasycení vodní párou v čisté vodě při teplotě 25°C a tlaku 99,7 kPa. Pokusně bylo zjištěno, že účinná délka mezifázového povrchu je 8 cm (celková délka trubky je 10 cm). Trubka má vnější průměr 29 mm, průtok vody je roven $38,8 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, koncentrace oxidu uhličitého v roztoku vytékajícím z absorberu je $1,22 \text{ mol m}^{-3}$.

Předpokládejte, že doba styku θ ve vztahu (14-20) se rovná poměru účinné délky L a rychlosti povrchu filmu ν_s . Tu vypočítáme podle vzorce:

$$\nu_s = \left(\frac{9 g \Gamma_v^2}{8 \nu} \right)^{1/3}$$

kde $\Gamma_v = \dot{V}/(\pi d)$ je lineární objemová intenzita zkrápění, ν - kinematičká viskozita kapaliny.

Výsledek: Hodnota součinitele přestupu hmoty v kapalně fázi, zjištěná na experimentálním zařízení, je rovna $2,09 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$, hodnota součinitele přestupu hmoty, vypočtená podle rovnice (14-20), je $2,05 \cdot 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$. Musíme ovšem uvážit, že

byl aproximován skutečný povrch a že jsme použili pouze jednu hodnotu z výsledků celé série měření.

U14-12: V absorpční pokusné koloně se pohlcují odvdzdušněnou vodou čisté plyny při teplotě 20 °C a tlaku 100 kPa. Bylo ověřeno, že pro popis tohoto děje platí s dostatečnou přesností Danckwertsův model přestupu hmoty (vztah (14-21)) a pokusně se zjistilo, že hodnota intenzity toku vodíku fázovým rozhraním činila $2 \cdot 10^{-5} \text{ kmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Jaká bude za těchto podmínek hodnota intenzity toku dusíku a kyslíku?

Výsledek: Hodnota intenzity toku dusíku fázovým rozhraním bude $1,58 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, hodnota intenzity toku kyslíku bude $1,68 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

U14-13: Vypočtete hodnotu součinitele prostupu hmoty při absorpci oxidu siřičitého vodou pro podmínky uvedené v příkladu P14-4 a v úloze U14-9. Použijte hodnot tam vypočtených součinitelů přestupu hmoty. Hybnou sílu vyjádřete v molárních zlomcích plynné fáze. Maximální koncentrace SO_2 ve vodě je 0,05 hmotn. %.

Výsledek: Hodnota součinitele prostupu hmoty (hybná síla je vyjádřena v molárních zlomcích plynné fáze) činí za uvedených podmínek $0,257 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

U14-14: Vypočtete hodnotu součinitele prostupu hmoty benzenu pro podmínky uvedené v úlohách U14-7 a U14-8. Užijte přitom hodnot součinitelů přestupu hmoty tam vypočtených! Hybná síla bude vyjádřena v molárních zlomcích v kapalně fázi.

Výsledek: Hodnota součinitele prostupu hmoty (hybná síla je vyjádřena v molárních zlomcích v kapalně fázi) je $2,39 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

U14-15: Vypočtete hodnotu intenzity toku látkového množství amoniaku fázovým rozhraním při absorpci vodou za podmínek uvedených v příkladu P14-6 v místě kolony, kde byly odebrány vzorky kapaliny a plynu. Voda obsahovala $0,5 \text{ g l}^{-1} \text{ NH}_3$, plyn 3 obj.% NH_3 .

Výsledek: Hodnota intenzity toku látkového množství amoniaku je rovna $4,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Literatura

- G1. Geankoplis C.J.: *Transport Processes and Unit Operations*. Allyn and Bacon, Inc., Boston 1978.
- G2. Gilliland E.R., Sherwood T.K.: *Ind. Eng.Chem.* **26** 516 (1934).
- H1. Holeček O.: *Chemickoinženýrské tabulky*. Skriptum, ES VŠCHT, Praha 1997.
- K1. King J.C.: *Separation Processes*. McGraw-Hill, 1980.

- L1. Lo T.C., Baird M.H., Hanson C.: *Handbook of Solvent Extraction*. J. Wiley & Sons, Inc., New York 1983.
- M1. Míka V.: *Chemickoinženýrská termodynamika. Vlastnosti tekutin*. Skriptum VŠCHT, Praha 1990.
- N1. Nijssing R.A.T.O., Hendriksz R.H., Kramers H.: Chem. Engng. Sci. **10**, 88 (1959).
- P1 *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. VI. Edition. McGraw-Hill, New York 1984.
- P2 Pigford R.L.: Chem.Eng.Progr. Symp.Series **51** (17) 79 (1955).
- P3 Powell R.W: Trans.Inst.Chem.Engrs (London) **18** 36 (1940).
- R1. Ramm V.M.: *Absorbicija gazov*. "Chimija", Moskva 1976.
- R2. Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.: *The Properties of Gases and Liquids*. 3.vyd., McGraw-Hill, New York 1977.
- R3 Rosenow W.M., Choi N.Y.: *Heat, Mass and Momentum Transfer*. Prentice-Hall, New York 1961.
- R4 Rowe P.N., Claxton K.T., Lewis J.B.: Trans.Inst.Chem.Engrs (London) **43** 14 (1965).
- S1. Stephens E.J., Morris G.A.: Chem.Eng.Progr. **47**, 232 (1951).
- S2. Sijrde E.K., Tearo E.N., Mikkal V.J.: *Distillacia*. Chimija, Leningrad 1971.
- S3. Strek F.: *Michání a míhací zařízení*. SNTL Praha 1977.
- S4 Schlichting H.: *Boundary Layer Theory*. McGraw-Hill, New York 1960.
- T1 Tyn M.T., Calus W.F.: J.Chem.Eng.Data **20**, 106 (1975).
- T2 Thoenes D.,Jr.,Kramers H.: Chem.Eng.Sci **8** 271 (1958).
- Z1. Zarzycki R., Chacuk A.: *Absorption. Fundamentals & Applications*. Pergamon Press, Oxford 1993.