

VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE

FAKULTA CHEMICKO-INŽENÝRSKÁ

Difúzní procesy

Inž. Prokop Nekovář, CSc.

Vydala VŠCHT v Čs. redakci VN MON

1. Difúzní dělicí pochody

V difúzních pochodech se mění složení směsi sdílením látky, tj. vzájemným pohybem složek vůči sobě. Tento pochod probíhá samovolně takovým směrem, kdy systém se blíží rovnováze. V takovém případě rozdíly koncentrací ve fázi mizí a v případě heterogenního systému se ustaví fázová rovnováha. Pochodu sdílení látky lze využívat jednak k přípravě rovnovážné (homogenní) směsi u odlišných látek a jednak k dělení původně rovnovážné (homogenní) směsi na frakce odlišného složení.

Při dělení původně homogenní směsi lze vyvolat koncentrační rozdíly v různých částech směsi využitím speciálních fyzikálních efektů. Obvykle jsou to málo účinné a nákladné procesy (jako je termodifúze, difúze membránou nebo porézní deskou, centrifugace, difúze nasoušenou látkou), které se využívají v těch případech, kde normální dělicí pochody selhávají, nebo se stávají příliš nákladnými (dělení izotopů). Běžnějším způsobem je vytvoření heterogenního systému buď částečnou změnou skupenství, nebo přidáním cizího materiálu, který tvoří s původní látkou heterogenní systém, případně oběma způsoby současně. Změna skupenství se dosahuje hlavně zahříváním nebo chlazením.

Příklady takových procesů jsou známé difúzní operace: u destilace a kondenzace částečně zkapalňujeme parní směs nebo částečně vypařujeme kapalnou směs k získání požadovaného heterogenního systému. Můžeme také tuhounou směs částečně roztavit nebo kapalnou směs částečně zmrazit nebo částečně vykrystalovat tuhounou látku z kapalného roztoku. Ještě složitějším je případ odpařování s krystalizací. Ve všech těchto případech se jedná o přidání nebo odebrání tepla.

U druhé skupiny těchto separací je hlavním faktorem přidání cizí látky. U absorpce přidáme netěkavé rozpustidlo k plynounou směsi a u extrakce kapalnounou rozpustidlo ke kapalnounou směsi. U vyluhování nebo částečného rozpouštění přidáme kapalnounou rozpustidlo k tuhounou směsi, kdežto u adsorpce přidáme porézní tuhounou látku k tekutounou směsi. Při sušení přidáváme plyn ke směsi kapalnounou s tuhounou látkou porézní nebo i spojitou. Ve všech případech vzniklá fáze smí mít pouze omezenounou mísitelnounou a běžně se některé složky vyskytují hlavně v jedné či v druhé fázi.

Při dělení složek v heterogenním systému se využívá skutečnosti, že při fázové rovnováze mají fáze obvykle rozdílnounou složení a rovněž se využívá přirozené tendence blížit se rovnováze. Mechanickým rozdělením heterogenního systému se pak získá částečné dělení složek. Základním pochodem zde je sdílení složek mezi fázemi přes fázové rozhraní. Tento pochod je obvykle doprovázen sdílením složek v jednotlivých fázích.

Obvykle je třeba látky (frakce) získat v původním stavu, takže je třeba buď provést opačnou změnu skupenství příslušné fáze nebo odstranit cizí materiál z obou fází. Při přidávání cizího materiálu je třeba dosáhnout usnadnění dělení původních složek, ale také dosáhnout snadného oddělení z konečných fází.

Někdy se používá cizího materiálu rozpustného nebo přítomného převážně v jedné fázi, který vratně chemicky reaguje s jednou složkou (některými složkami) původní směsi a váže ji v podobě sloučeniny v jedné fázi. Požadavek, aby byl proces vratný, je obvykle nutný, aby bylo možno zreagovanounou složku i přidanounou cizí látku regenerovat a tím uvolnit pro další použití. Jelikož cílem je dělení a ni-

koliv chemická přeměna, počítají se tyto procesy k difúzním, a zařízení, ve kterých probíhají, se nepovažují za chemické reaktory. Příklady takových procesů jsou extrakce s chemickou reakcí nebo výměna iontů na tuhých měničích iontů. Jsou známy i procesy s nevratnou chemickou reakcí, kde sloučenina se zachycenou látkou je považována z hlediska uskutečněného dělení za produkt (absorpce s chemickou reakcí).

Při kvantitativním popisu difúzních pochodů aplikujeme zákony fázové rovnováhy v podobě závislosti koncentrací složek v rovnovážných fázích, zákon zachování hmotnosti ve formě hmotnostní bilance směsi a jednotlivých složek, zákon zachování energie ve formě entalpické bilance, zákon zachování hybnosti ve formě hydrodynamických rovnic pohybu, rovnice pro rychlost sdílení látky a tepla uvnitř fáze i mezi fázemi, rovnice pro ztráty tlaku třením (souvisí s rychlostí sdílení hybnosti). Probíhá-li navíc chemická reakce, přistupují rovnice vyjadřující chemickou rovnováhu a rovnice chemické kinetiky.

Entalpickou bilanci je třeba uvažovat v případech neizotermního procesu, když nastává změna skupenství nebo významný tepelný efekt. Zákony fázové rovnováhy určují mezní podmínky sdílení látky mezi fázemi a proto také mají zásadní význam při rozboru difúzních pochodů. Hydrodynamické zákonitosti, které jsou obvykle v heterogenních systémech složité, lze často uvažovat zvlášť.

V nejobecnějším případě je třeba všechny tyto vztahy uvažovat současně v obecných formách pro neustálý děj, kdy vlastnosti systému se významně mění ve všech směrech. Při řešení praktických případů se ukazuje, že pro celou řadu případů stačí uvažovat pouze některé z uvedených vztahů a v dostatečném přiblížení je možné jednotlivé jevy separovat. Většinu případů vyskytujících se v praxi je možné uspokojivým způsobem popsat dvěma základními jednoduchými modely.

U nulrozměrného modelu se předpokládá, že obsah systému a každé fáze je tak dobře promíchán (s případnou výjimkou tenké vrstvy u fázových rozhraní), že vlastnosti fází v systému nejsou funkcí polohy. Vlastnosti materiálu ve fázi systému mohou být při neustáleném stavu funkcí času. U tohoto modelu není třeba explicitně uvažovat rychlost sdílení látky a tepla. Typickým příkladem je kontaktní stupeň, ve kterém dojde ke styku fází a dosažení rovnoměrnosti vlastností fází mechanickým mícháním nebo turbulencí v heterogenním systému. Z hlediska struktury toku odpovídá nulrozměrný systém modelu ideálně míchaného systému.

U jednosměrného modelu se předpokládá významná změna vlastností v jednom směru (s případnou výjimkou tenké vrstvy u fázových rozhraní). Ve směrech kolmých na tento směr jsou vlastnosti fází v systému rovnoměrné. Vlastnosti materiálu ve fázi jsou funkcí vzdálenosti v uvažovaném směru a v případě neustáleného děje rovněž funkcí času. U tohoto modelu je již třeba uvažovat rychlost sdílení látky a tepla. V praxi bývá směr změny vlastností materiálu totožný s osou zařízení nebo jeho částí. Typickým příkladem je souprůdný nebo protiprůdný styk dvou fází podél osy zařízení, kdy existují osová gradienty koncentrace ve fázích a mezi fázemi probíhá sdílení látky. Osová gradienty koncentrace, vyvolané osovou difúzí, mohou rovněž existovat ve vstupních nebo výstupních vedeních jednofázových proudů. Z hlediska struktury toku jednorozměrný systém odpovídá modelu pístového toku, případně toku s axiální dispersí.

Dvojměrný nebo trojměrný model dává přesnější popis děje, rozbor a

výpočet procesu se stává komplikovaným. Ve většině případů stačí uvažovat jednodušší modely.

Počet složek přítomných v dělené směsi může rovněž ovlivnit volbu použitého modelu hlavně z hlediska rozboru a výpočtu procesu. U většiny dělicích procesů vícesložkových směsí se v praktických případech dává přednost nulrozměrnému modelu, nejen kvůli jednoduššímu kvantitativnímu popisu, ale také proto, že není třeba znalostí údajů o rychlosti sdílení hmoty a tepla. Tyto údaje jsou u vícesložkových směsí obtížně získatelné.

Dělicí proces ve všech fázích procesu nebo částech zařízení probíhá buď nepřetržitě, vsádkově nebo kombinací těchto dvou způsobů. U nepřetržitého procesu jsou vstupní, výstupní nebo spojovací proudy mezi částmi zařízení (stupni) nepřetržité. U vsádkového procesu se přivede do zařízení jeden nebo více proudů na začátku procesu a odvede po skončení. U kombinovaného polovsádkového procesu některé proudy jsou nepřetržité, jiné vsádkové.

Podle obtížnosti dělení se uskutečňuje jednorázový nebo opakovaný styk fází v kontaktních stupních. V případě opakovaného styku se mohou fáze stýkat protiproudě, souproudě, křížově nebo jinými způsoby. Části nebo celá zařízení, ve kterých probíhají dělicí pochody, mohou být propojena nejrozličnějšími způsoby.

Z hlediska kvantitativního popisu a způsobu výpočtu je způsob styku fází v dělicím pochodu jedním z určujících prvků. Z toho důvodu bude v dalším členění difúzních pochodů děláno na základě způsobu styku fází.

2. Inženýrské vyjádření fázové rovnováhy

Fázová rovnováha je limitním stavem při sdílení látky mezi fázemi. Potřeba výpočtu této rovnováhy se vyskytuje ve většině výpočtů difúzních pochodů v heterogenním systému. Z hlediska inženýrských výpočtů je žádoucí mít přímé a pokud možno jednoduché vyjádření závislosti mezi rovnovážným složením fází a jednoduché metody pro jejich výpočet.

Fázové rovnováhy, které se vyskytují u difúzních procesů v heterogenních systémech jsou rozmanité. U destilace (systém pára-kapalina) alespoň hlavní složky mají podobnou těkavost a mohou existovat při pracovním režimu systému v čisté formě jako pára i kapalina. U absorpce (systém plyn-kapalina) některé plynné složky jsou málo rozpustné v kapalině a kapalně složky jsou málo těkavé, takže jen některé složky se vyskytují v obou fázích ve významných koncentracích. U extrakce (systém kapalina-kapalina) v každé kapalně fázi jsou složky, které se v druhé fázi vyskytují v nízkých koncentracích. U vyluhování (systém tuhá látka-kapalina) je tuhá látka heterogenní a jen některé její části jsou rozpustné v kapalině, která se naopak nerozpouští významně v tuhé látce. U adsorpce (systém porézní tuhá látka-tekutina) některé tekuté složky jsou přednostně adsorbovány na povrchu tuhé látky atd. To znamená, že termodynamické chování těchto systémů a tedy i fázové rovnováhy budou rovněž rozmanité.

Rovnovážné údaje mohou být získány buď pouze z pokusných měření nebo je možné pokusné měření doplnit fyzikálně chemickými zákonitostmi. Tento druhý způsob umožňuje redukovat počet potřebných pokusných údajů a současně umožňuje inter-

polaci mezi naměřenými údaji. Teorie fázových rovnováh není dosud rozpracována do stadia, kdy by bylo možné čistě teoreticky předpovědět v obecném případě rovnovážné složení fází z údajů o vlastnostech čistých složek a ze složení směsi.

Existuje rozsáhlá literatura pojednávající o fázové rovnováze z hlediska fyzikální chemie, zvláště termodynamiky. Na tomto místě se nebudeme těmito otázkami zabývat. Uvedeme jen stručně nejdůležitější vztahy, které mohou sloužit při výpočtech rovnovážných údajů a které se tak mohou stát součástí výpočetního postupu v inženýrském výpočtu dělicího procesu.

2.1. Grafické vyjádření rovnováhy

Nejjednodušším zpracováním experimentálně získaných údajů je jejich grafické zakreslení. Grafické vyjádření fázové rovnováhy dovozuje v řadě případů provést výpočty separačních procesů grafickou cestou, která může být úspornější, než alternativní numerický výpočet. Hlavní předností grafických řešení nebo zobrazování je jejich názornost, umožňující snadnější orientaci v dané problematice.

Na fázových diagramech zakresluje intenzivní veličiny, které popisují heterogenní vícefázový systém v rovnováze. Z hlediska výpočtů difúzních procesů jsou to tlak, teplota, koncentrace (molární zlomek) složky, molární entalpie, případně molární entropie.

Než přejdeme ke konkrétním diagramům, připomeňme si Gibbsovo fázové pravidlo, podle kterého počet stupňů volnosti

$$N_v = c - N_f + 2 \quad (2.1-1)$$

představuje počet intenzivních vlastností, které musí být specifikovány, aby byl úplně určen stav systému, který je tvořen N_f rovnovážnými fázemi. Při znázornění chování heterogenního systému je také třeba znázornit jeho homogenní oblast. Podle fázového pravidla (2.1-1) je pro takové oblasti pro c - složkovou směs $c+1$ stupňů volnosti, tj. je třeba $c+1$ rozměrů na úplné znázornění. Podle toho může být rovinný diagram pro čistou látku a prostorový diagram pro dvousložkovou směs. Ve většině průmyslových dělicích pochodů lze považovat tlak za konstantní, respektive jeho změny za nevýznamné pro průběh procesu a fázovou rovnováhu. Izobarickým podmínkám odpovídá pak rovinný diagram pro dvousložkovou a prostorový diagram pro tříložkovou směs. Někdy lze navíc předpokládat izotermní podmínky, potom lze sestavit rovinný diagram pro tříložkovou a prostorový pro čtyřložkovou směs.

Pro praktické výpočty se používají vhodné rovinné řezy nebo průměty prostorových diagramů. V dalších odstavcích probereme základní fázové diagramy se zřetelem na formu (geometrii) diagramu tak, jak vstupuje do grafického řešení inženýrských výpočtů.

2.1.1. Teplotní diagramy dvousložkových směsí

Základním fázovým diagramem je prostorový diagram tlak-teplota-složení. Složení se nejčastěji vyjadřuje molárními případně hmotnostními zlomky. Ve dvousložkové směsi je nezávislý pouze zlomek jedné složky, vzhledem k vazné podmínce

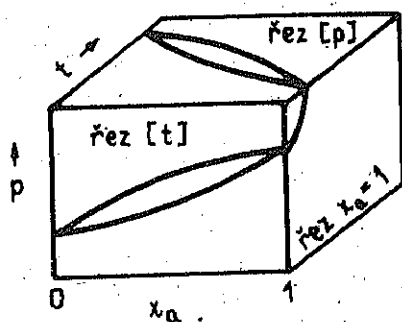
$$x_a + x_b = 1$$

(2.1-2)

Graficky je složení určeno bodem na úsečce jednotkové délky.

Dvoufázovému systému odpovídají dva stupně volnosti. To znamená, že každá nasycená fáze je představována plochou v tomto diagramu.

Nákres takového prostorového diagramu je na obr. 2.1.-1.



Obr. 2.1.-1 Prostorový diagram
teplota-tlak-složení
pro dvousložkovou směs

V izobarickém řezu prostorového diagramu tlak-temperatura-složení se počet stupňů volnosti snižuje o jeden, takže dvoufázové plochy přecházejí v dvoufázové křivky nasycených fází.

Teplotní diagram, odpovídající izobarickému řezu diagramu z obr. 2.1-1 je zakreslen na obr. 2.1-2a.

Oblast mezi křivkami nasycených fází představuje heterogenní systém, který se skládá z různých proporcí nasycených fází, jak bude ukázáno v dalším. Oblast mezi rovnovážnými křivkami je nestabilní a směs představovaná bodem v této oblasti se při rovnováze rozpadá na nasycené fáze, představované průsečíky izotermy, procházející uvedeným bodem, s dvoufázovými čarami. Body, které leží mimo heterogenní oblast (včetně dvoufázových ploch) odpovídají homogennímu stavu systému. Obrázek je typický pro rovnováhu páry (I), kapalina (II), tvoří-li fáze roztok s malými odchylkami od ideálního chování. Spodní křivka je čára bodu varu (nasycené kapaliny), horní křivka je čára rosného bodu (nasycené páry). Nad křivkou rosného bodu leží homogenní oblast páry, pod křivkou bodu varu homogenní oblast kapaliny. Na vodorovné ose je vynášen molární zlomek složky s nižší teplotou fázové přeměny (těkavější) a pro jednu teplotu jsou vyznačeny rovnovážné zlomky v kapalině x_a'' a páře x_a' . Obdobný diagram může znázorňovat i rovnováhu v systému kapalina - tuhá látka, tvoří-li se tuhé roztoky.

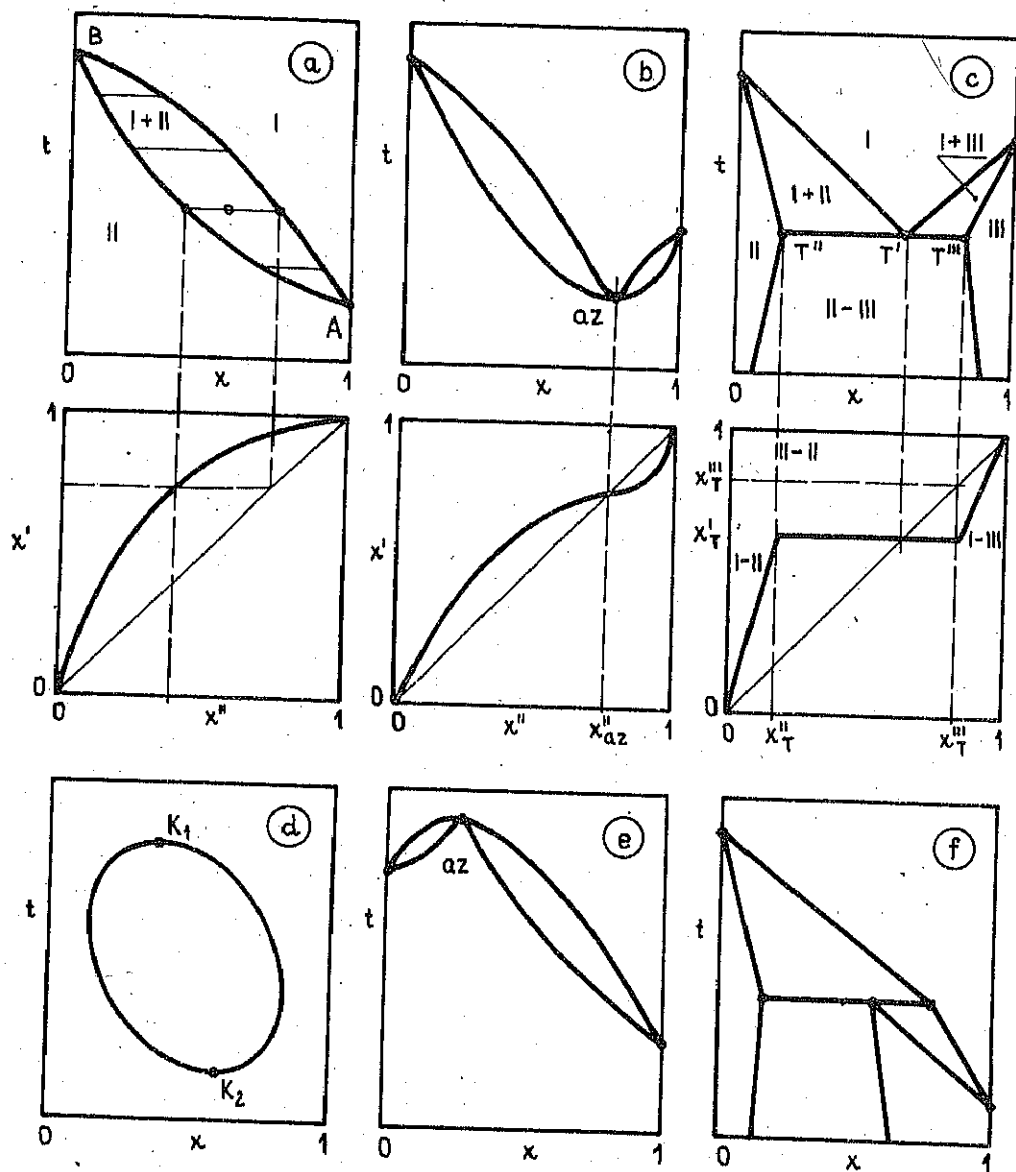
Projekcí zakreslenou na obrázku je možné nakreslit rozdělovací diagram složky, kde je vyneseno rovnovážné zlomek této složky v jedné fázi proti zlomku v druhé fázi. Ztrácí se však informace o teplotní závislosti. Diagram je doplněn úhlopříčkou $x_a' = x_a''$.

Rovnovážné dvoufázové křivky ohraničující heterogenní (dvoufázovou) oblast mohou mít společné následující body:

a) Mohou se protínat v rovině čistých složek v dvoufázovém bodu čisté složky

$$x_1 = 1 \quad (2.1-3)$$

Obě protínající se plochy leží v okolí daného bodu vždy obě pod nebo nad izotermou procházející průsečíkem rovnovážných křivek. To znamená, že obě derivace $(\partial T / \partial x_1)_p$ jsou současně buď větší nebo menší než nula. Podmínka (2.1-3) je ekvivalentní jednomu stupni volnosti.



Obr. 2.1.-2 Izobarické teplotní diagramy rovnováhy dvousložkového systému
a) normální směsi, b) s minimálním bodem stejného složení,
c) s minimálním trojným stavem, d) s kritickými body, e) s maximálním bodem stejného složení, f) se středním trojným stavem

b) Mohou se dotýkat v čáře stejného složení fází

$$x_1' = x_1'', \quad (2.1-4)$$

které zachovávají své odlišné vlastnosti. Podmínka (2.1-4) je ekvivalentní jednomu stupni volnosti. Tečna v bodě dotyku má nulovou směrnici a platí

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p = 0 \quad (2.1-5)$$

Diagramy s bodem konstantního složení fází jsou na obr. 2.1-2 b, e a odpovídají větším odchylkám od ideálního chování. U rovnovážných fází pára (I) - kapalina (II) se nazývá extrémní bod azeotropem. Azeotropu s minimálním bodem va-

ru odpovídají kladné odchylky od ideálního chování a jedná se o poměrně běžný případ. Azeotropu s maximálním bodem varu odpovídají záporné odchylky od ideálního chování a jedná se o méně častý, ale nikoliv vzácný případ. Označíme-li x_{az} zlomek těkavější složky v azeotropickém bodě, pak v případě b) máme v intervalu $0 < x_a < x_{az}$ normální těkavost složek, v intervalu $x_{az} < x_a < 1$ obrácenou. V azeotropickém bodě je relativní těkavost rovna jedné. Opačně je tomu v případě e). Obdobný charakter diagramu se může vyskytnout i v systému kapalina (I)-tuhá látka (II).

- c) Mohou splýnout, takže vlastnosti obou fází se stanou identickými. Takový stav je nazýván kritickým a je před. tavován kritickým bodem, pro který platí podmínka

$$\left(\partial \mu_1 / \partial x_1 \right)_{p,T} = 0 \quad (2.1-6)$$

ekvivalentní jednomu stupni volnosti. Tečna k dvoufázové čáře v kritickém bodě má nulovou směrnici a rovněž platí rovnice (2.1-5). Kritické body s horní (K1) a dolní (K2) kritickou teplotou jsou zakresleny na obr. 2.1-2 d) v diagramu odpovídajícím rovnováze fází kapalina (I) - kapalina (II). Oba kritické stavy se nemusí vyskytovat, může dojít k vzniku třetí fáze. Podobně vypadá diagram pro rovnováhu fáze parní (II) a kapalné (I).

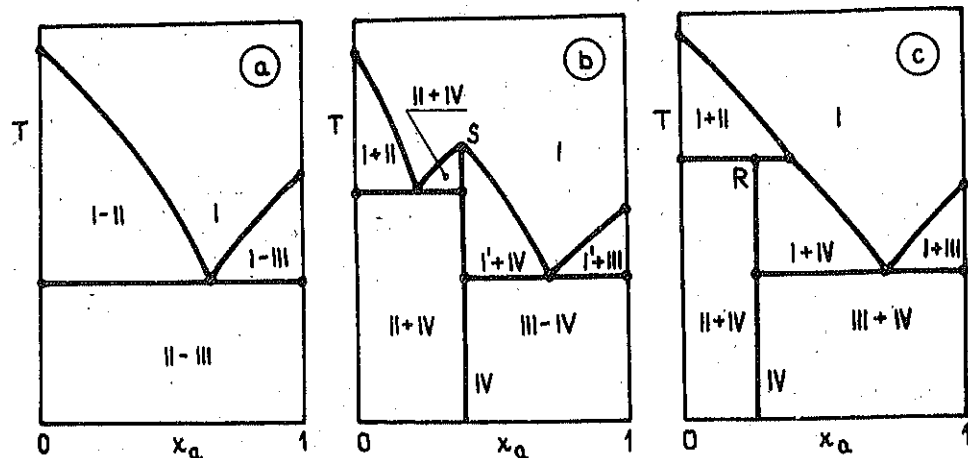
- d) Mohou se protínat v bodech nasycených fází vymezujících třífázovou heterogenní oblast vždy dvě dvojice dvoufázových čar v jednom bodě. Třem fázím v rovnováze odpovídá podle fázového pravidla nula stupňů volnosti. To znamená, že na jediné izotermě leží tři body představující rovnovážné složení fází.

Rovnováha tří fází je zakreslena na obr. 2.1-2c,f. V prvním případě leží spojovací příčka třífázové rovnováhy níže než dvoufázové body čistých složek a platí $x'_a < x''_a < x'''_a$ v trojném bodě. V druhém případě mezi těmito body platí v trojném bodě $x'_a < x''_a < x'''_a$. Diagramy se vyskytují v systému pára-kapalina-kapalina nebo kapalina-tuhá látka-tuhá látka. V systému pára-kapalina-kapalina se trojný stav zakreslený na obr. c) někdy nazývá heterogenním azeotropem, v systému kapalina-tuhá látka-tuhá látka eutektickým bodem. Uvedené diagramy lze považovat za kombinace dřívějších, např. b) a d) nebo a) a d). Existují systémy, kdy v diagramu jsou nad sebou oddělené heterogenní oblasti pára-kapalina a kapalina-kapalina, při nižším tlaku přejdou v diagram typu c) nebo f).

Tvoří-li fáze čisté složky, přejde diagram z obr. 2.1-2c na obr. 2.1-3a.

- e) Mohou se protínat na přímce fáze konstantního složení. Přímka fáze konstantního složení buď splýne s přímkou čisté složky nebo rozdělí diagram na dvě části. Je mnoho fázových diagramů, kde vznikají fáze konstantního složení. Dva jednoduché případy jsou na obr. 2.1-3b,c. Oba typy jsou běžné u systémů s tuhými fázemi. Na obr. b) je případ se stabilní sloučeninou (IV), která existuje v rovnováze s roztokem stejného složení (např. bod S může představovat bod tání sloučeniny). Obrázek představuje dva diagramy typu a) vedle sebe. Na obr. c) je uveden případ s nestabilní sloučeninou, která neexistuje v rovnováze s roztokem stejného složení, protože dojde dříve k jejímu rozkladu (bod R).

Všechny fázové diagramy dvousložkové směsi lze sestavit z těchto prvků. Ne všechny možnosti se vyskytují. Kritický stav se vyskytuje u fázové rovnováhy pára-kapalina, kapalina-kapalina. Nachází se pouze jedna parní fáze, počet kapal-

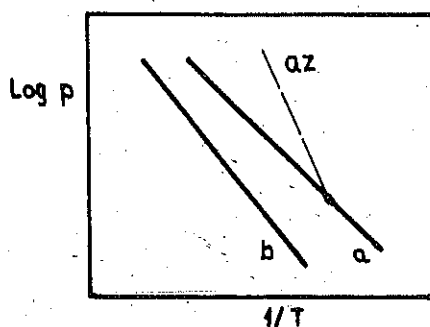


Obr.2.1-3. Izobarické diagramy rovnováhy dvousložkového systému s fázemi konstantního složení

- a) s nemisitelnými fázemi čistých složek a minimálním trojným stavem,
b) se stabilní sloučeninou, c) s nestabilní sloučeninou

ných fází je maximálně rovný počtu složek. Některé z možných případů nejsou důležité nebo časté v praxi. Při dělení se vyhýbáme kritickému stavu pára-kapalina, obvykle v dělicích procesech jsou méně důležité rovnováhy mezi parní a tuhou látkou a mezi tuhými látkami.

Jak uvidíme později, nelze azeotropické směsi dělit destilací. Je však možnost vhodnou změnou tlaku změnit azeotropické složení, příp. dosáhnout zániku azeotropu. To znamená najít takový tlak, kdy v $p - T - x$ diagramu azeotropická čára končí na křivce napětí par čisté složky. Na obr. 2.1-4 je toto zakresleno v $p-T$ diagramu pro minimální azeotrop. Používá se souřadný systém $\log p - 1/T$ k dosažení přibližné lineárnosti čar.



Obr. 2.1-4. Čáry napětí par čistých složek (a,b) a minimální azeotropické směsi (az) v závislosti na teplotě

Do diagramu lze zakreslit i další dvoufázové i třífázové čáry.

2.1.2. Entalpie směsi

Používají se i jiné diagramy, kde jsou vynášeny jiné termodynamické veličiny, než je teplota a tlak. Z hlediska výpočtů separačních procesů jsou nejdůležitější izobarické diagramy závislosti molární nebo měrné (specifické) entalpie na složení a molární nebo měrné entropie na složení. Omezíme se na entalpické diagramy, ostatní diagramy se od nich kvalitativně neliší.

Než přejdeme k vlastním entalpickým diagramům, zopakujeme si, jakým způsobem se počítá entalpie směsi. Entalpie H je funkcí stavu vícesložkového systému (tj. teploty, tlaku a složení směsi). Entalpie je extenzivní veličinou. Jako in-

tenzivní veličiny se používají molární entalpie, vztažená na jednotku látkového množství.

$$h = H / n \quad (2.1-7)$$

nebo měrná (specifická) entalpie, vztažená na jednotku hmotnosti

$$\underline{h} = H / m \quad (2.1-8)$$

a platí mezi nimi vztah

$$h = \underline{h} M \quad (2.1-9)$$

kde M je molární hmotnost. Protože formální vyjádření molární a měrné entalpie je stejné, v dalším uvedeme jen vztahy pro molární entalpii.

K určení absolutní hodnoty entalpie se volí referenční stav (teplota, tlak, skupenství) a molární entalpii látky v tomto stavu se připisuje určitá hodnota, obvykle nula. Referenčním tlakem je obvykle normální tlak, volí se takové skupenství, které je stabilní při referenčním tlaku a teplotě. Referenční teplotou může být 0°C nebo jiná teplota. V dalším nebudeme uvažovat vliv tlaku na entalpii.

Vyjdeme-li z teploty T_1 , pak molární entalpie čisté látky při teplotě T_2 , pokud v intervalu teplot T_1, T_2 nedochází ke změně skupenství látky, je

$$h(T_2) = h(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT = h(T_1) + \bar{c}_p (T_2 - T_1) \quad (2.1-10)$$

c_p je molární tepelná kapacita (molární teplo) při konstantním tlaku. Střední integrální hodnota v intervalu teplot T_1, T_2 je

$$\bar{c}_p = \frac{h(T_2) - h(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) dT \quad (2.1-11)$$

V úzkém intervalu teplot se příliš nemění. Závislost c_p na teplotě se obvykle vyjadřuje ve formě polynomu

$$c_p = \sum_{k=1}^n b_k T^{k-1} \quad (2.1-12)$$

Při tomto vyjádření

$$h(T_2) = h(T_1) + \sum_{k=1}^n b_k (T_2^k - T_1^k) / k \quad (2.1-13)$$

Pokud $T_1 = T_0$ je referenční teplota, pak obvykle se klade

$$h(T_0) = 0 \quad (2.1-14)$$

Dochází-li při teplotě T_a , ležící v intervalu teplot T_1, T_2 , ke změně skupenství, je

$$h(T_2) = h(T_1) + \bar{c}_p' (T_a - T_1) + \Delta h(T_a) + \bar{c}_p'' (T_2 - T_a) \quad (2.1-15)$$

Δh je molární latentní teplo, které se vyvine ($\Delta h < 0$) nebo pohltí ($\Delta h > 0$) při změně skupenství. c_p' je molární tepelná kapacita v intervalu T_1, T_a , c_p'' v inter-

valu T_1, T_2 po změně skupenství.

Molární entalpie směsi se vyjadřuje dvěma způsoby. V prvním případě se používá parciálních molárních entalpií, definovaných

$$\bar{h}_i = (\partial H / \partial n_i)_{T, p, n_j \neq i} \quad (2.1-16)$$

jako změna entalpie s počtem molů složky i , když teplota, tlak a počet molů ostatních složek se nemění. Pak podle Eulerovy věty o homogenních funkcích⁵⁵

$$h = \sum_i x_i \bar{h}_i \quad (2.1-17)$$

Druhým způsobem se entalpie směsi počítá z entalpií čistých složek a směšovacího tepla

$$h = \sum_i x_i h_i + \Delta h_s \quad (2.1-18)$$

h_i je molární entalpie čisté složky i při teplotě a tlaku systému. Molární integrální směšovací teplo Δh_s je teplo, které se vyvine ($\Delta h_s < 0$) nebo pohltí ($\Delta h_s > 0$) při tvorbě jednotkového množství směsi z čistých složek při konstantní teplotě a tlaku. Integrální směšovací teplo lze vyjádřit pomocí diferenciálních směšovacích tepel (parciálních molárních směšovacích entalpií)

$$\Delta h_s = \sum_i x_i \bar{h}_{si} \quad (2.1-19)$$

Molární diferenciální směšovací teplo složky $\bar{h}_{si}$ je množství tepla, vztažené na jednotkové látkové množství složky, které se vyvine ($\bar{h}_{si} < 0$) nebo pohltí ($\bar{h}_{si} > 0$) při přimíchání diferenciálního množství této složky do roztoku daného složení za stálé teploty a tlaku. Platí, že

$$\bar{h}_{si} = \bar{h}_i - h_i \quad (2.1-20)$$

Entalpie směsi látek je součtem entalpií komponent jen u ideálních směsí (a u směsí látek, které se spolu nemísí). Ideální chování lze předpokládat u směsí látek, které jsou chemicky podobné (např. homologické uhlovodíky) a u směsí plynů při nízkých tlacích a vyšších teplotách. Pro tyto směsi jsou uvedené směšovací tepla nulová. Pro neideální (tj. reálné) směsi jsou tato tepla nenulová, ale nezřídka lze je zanedbat v inženýrských výpočtech.

Když nastává změna skupenství při směšování (pohlčení plynu nebo rozpouštění tuhé látky v kapalině) obvykle se mluví o rozpouštěcích teplech místo směšovacích. Integrální molární rozpouštěcí tepla nejsou obvykle vztažena na jednotku látkového množství roztoku, nýbrž na jednotku látkového množství rozpuštěné látky (při různých množstvích kapalného rozpustidla). Obdobné je zředovací teplo $\Delta h_{zř}$ (také vztažené na jednotku látkového množství rozpuštěné látky), což je tepelný efekt spojený se zředováním roztoku čistým rozpustidlem při stálé teplotě a tlaku. Platí

$$\Delta h_{zř} = (\Delta h_{rozp})_2 - (\Delta h_{rozp})_1 \quad (2.1-21)$$

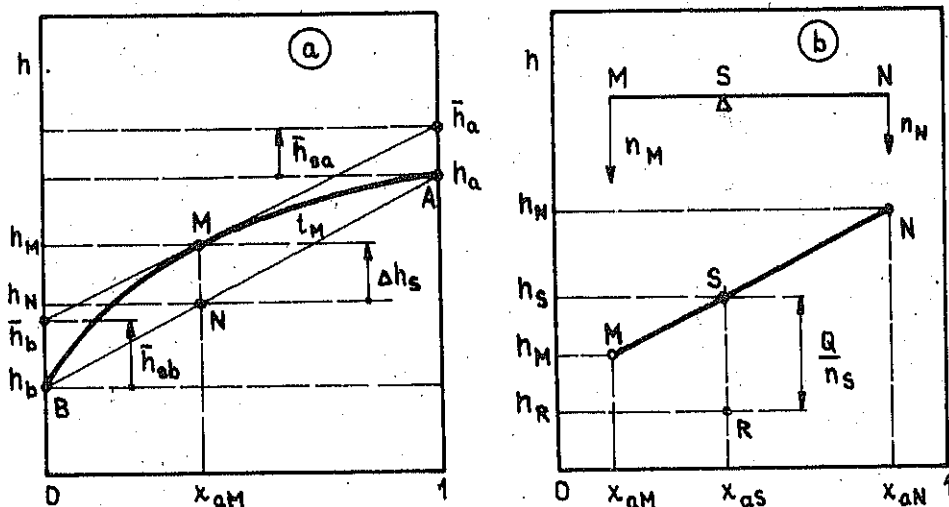
kde $(\Delta h_{\text{rozp}})_2$ a $(\Delta h_{\text{rozp}})_1$ jsou konečná a původní hodnota rozpouštěcího tepla při zředování.

Při další diskusi použijeme entalpické diagramy pro grafické znázornění závislosti. Omezíme se sice na binární systémy, ale závislosti, které odvodíme, lze zobecnit na vícesložkové směsi.

Nejprve si ukážeme zakreslení izoterm v homogenní oblasti entalpického diagramu, ve kterém je vynášena molární entalpie proti molárnímu zlomku jedné ze složek a, b. Na obr. 2.1-5a body A a B představují čisté složky o teplotě t , ale různých molárních entalpiích. Molární entalpie bodu N na spojnici bodů A a B odpovídá adiabatickému smísení podle rovnice

$$h_a(t_N) = x_a h_a(t_M) + x_b h_b(t_M) = (h_a - h_b) x_a + h_b \quad (2.1-22)$$

která představuje rovnici přímky v souřadnicích h - x_a . Pokud po adiabatickém smísení $t_N > t_M$, pak je třeba odebrat teplo, abychom se vrátili na teplotu t_M . Podle rovnic (2.1-18) a (2.1-22) je integrální směšovací teplo



Obr. 2.1-5. Zakreslení směšování v entalpickém diagramu

- a) izotermní a adiabatické smísení čistých složek
- b) adiabatické smísení nebo rozdělení (pákové pravidlo)

$$\Delta h_s = h(t_M) - h(t_N) \quad (2.1-23)$$

a pro $t_N > t_M$ bude $\Delta h_s < 0$. Izoterma t_M bude ležet pod spojnici AB, při $\Delta h_s > 0$ nad touto spojnici (jako na obr. 2.1-5a) a pro $\Delta h_s = 0$ splyne se spojnici AB.

Diferenciální směšovací tepla složek jsou podle rovnice (2.1-20) rovna rozdílu $\bar{h}_1 - h_1$. K určení parciálních molárních entalpií složek byly odvozeny vztahy, které pro dvě složky mají tvar¹⁹

$$\bar{H}_a = h + x_b \left(\frac{\partial h}{\partial x_a} \right)_{p,T}, \quad \bar{H}_b = h + x_a \left(\frac{\partial h}{\partial x_b} \right)_{p,T} \quad (2.1-24)$$

Podle těchto rovnic získáme hodnoty parciálních molárních entalpií v průsečících tečny vedené daným bodem M (x_a, h) s přímkami $x_a=0$, $x_a=1$, neboť z geometrie platí pro směrnici této tečny

$$dh/dx_a = (\bar{h}_a - h)/(1 - x_a) = (h - \bar{h}_b)/x_a \quad (2.1-25)$$

jak vyplývá z obr. 2.1-5a.

Střední molární tepelnou kapacitu směsi lze určit z hodnot molárních entalpií a teplot bodů v diagramu, odpovídajících změně teploty (molární entalpie) při konstantním složení. Podle označení z obr. 2.1-5b

$$\bar{c}_p = (h(t_S) - h(t_R))/(t_S - t_R) \quad (2.1-26)$$

a podle rovnice (2.1-18)

$$\bar{c}_p = x_a \bar{c}_{pa} + x_b \bar{c}_{pb} + (\Delta h_S(t_S) - \Delta h_S(t_R))/(t_S - t_R) \quad (2.1-27)$$

závisí na směšovacíh teplech při obou teplotách.

2.1.3. Pákové pravidlo

Pro smísení n_M mol směsi o složení určeném molárními zlomky x_{1M} a n_N mol směsi o složení určeném zlomky x_{1N} platí bilance

$$n_M + n_N = n_S \quad (2.1-28)$$

$$x_{1M}n_M + x_{1N}n_N = x_{1S}n_S \quad (2.1-29)$$

Eliminací n_S resp. n_N , n_M se získají vztahy mezi poměrem látkových množství a poměrem rozdílů zlomků

$$n_M/n_N = (x_{1N} - x_{1S}) / (x_{1S} - x_{1M}) \quad (2.1-30)$$

$$n_M/n_S = (x_{1N} - x_{1S}) / (x_{1N} - x_{1M}) \quad (2.1-31)$$

$$n_N/n_S = (x_{1S} - x_{1M}) / (x_{1N} - x_{1M}) \quad (2.1-32)$$

Pokud smísení je adiabatické, pak platí entalpická bilance

$$h_M n_M + h_N n_N = h_S n_S \quad (2.1-33)$$

a řešením s rov. (2.1-28) se získají vztahy analogické k rov. (2.1-30) až (2.1-32), kde molární zlomky x_1 jsou nahrazeny odpovídajícími molárními entalpiemi h . Eliminací poměru n_M/n_S z rov. (2.1-32) a odpovídající rovnice zapsané s molárními entalpiemi se získá

$$n_S - n_N = \frac{h_N - h_M}{x_{1N} - x_{1M}} (x_{1S} - x_{1M}) \quad (2.1-34)$$

rovnice přímkou v souřadnicích x_1-h , procházející body M a N, na které leží směšné body S. Poloha těchto bodů je určena poměrem smísení n_M/n_S podle rovnice (2.1-30) až (2.1-31). Tyto rovnice lze zapsat pomocí úseček v diagramu

$$n_M/n_N = \overline{NS}/\overline{SM} \quad (2.1-35)$$

$$n_M/n_S = \overline{NS}/\overline{NM}, \quad n_N/n_S = \overline{SM}/\overline{NM} \quad (2.1-36)$$

jak vyplývá z průmětu rozdílů souřadnic z rov. (2.1-30) až (2.1-32) do uvedené přímký (obr. 2.1-5b). Tyto vztahy se nazývají pákovými pravidly podle analogie rovnice (2.1-35) s rovnováhou sil na páce, jak je schématicky zakresleno v horní části obr. 2.1-5b.

Protože stejné bilanční vztahy platí i pro rozdělení původní směsi S do dvou fází M a N, musí platit stejná páková pravidla pro poměr látkových množství fází vzniklých z původní směsi S.

Nediabatické smísení lze rozdělit na adiabatické smísení a ohřátí nebo ochlazení směsi při konstantním složení. Změna teploty a tedy i entalpie směsi daného složení je zakreslena na entalpickém diagramu svislou úsečkou mezi body zobrazujícími počáteční a konečný stav směsi. Při označení z obr. 2.1-5b množství tepla potřebné k zahřátí z teploty t_R na teplotu t_S je

$$Q = n_S (h_S - h_R) \quad (2.1-37)$$

resp. úsečka daná rozdílem entalpií

$$h_S - h_R = Q/n_S \quad (2.1-38)$$

představuje množství tepla potřebné na změnu entalpie jednotkového látkového množství směsi.

Proces popsaný složitějšími bilančními vztahy, než jsou rovnice (2.1-28), (2.1-29), (2.1-33), (2.1-37), je možné vždy rozdělit na dílčí procesy smísení dvou proudů, rozdělení na dva proudy, ohřátí a ochlazení proudů.

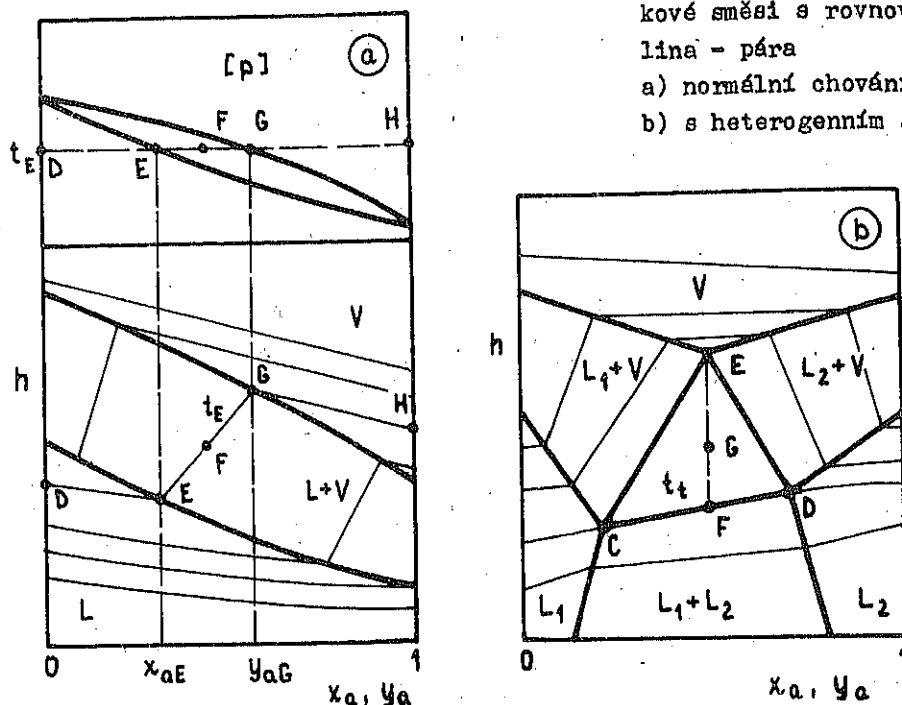
Páková pravidla lze uplatnit i v jiných fázových diagramech. V teplotním diagramu izotermní smísení nebo rozdělení je zakresleno třemi body na přímce (izotermě) a pro úsečky, vymezené těmito body platí vztahy (2.1-35) a (2.1-36).

2.1.4. Entalpické diagramy

V izobarickém entalpickém diagramu dvousložkového systému se vynášejí molární nebo specifická entalpie směsi proti molárnímu nebo hmotnostnímu zlomku. Entalpie i zlomky mohou být vztaheny na látkové množství nebo hmotnost celé směsi nebo jedné složky. Teplota se přiřazuje jako parametr k jednotlivým izotermám, zakresleným do diagramu. Dále se zakresluje dvoufázové čáry (bodů varu, rosného bodu, rozpustnosti apod.).

Pro naše účely je nejdůležitější diagram pro fázovou rovnováhu kapalina-pára. Spolu s odpovídajícím teplotním diagramem je zakreslen na obr. 2.1-6a pro směs blízkou se ideálnímu chování. Je v něm zakreslena heterogenní oblast mezi křivkami rosného bodu a bodu varu, oddělující homogenní oblast páry (V) a kapalinu (L). V obrázku je zakreslen průběh několika izoterm. Izotermy přecházející přes dvoufázovou oblast se lámou na křivkách nasycených fází (viz izoterma

Obr. 2.1-6. Entalpický diagram dvousložkové směsi s rovnováhou kapalina - pára
a) normální chování
b) s heterogenním azeotropem



DEFGH). V heterogenní oblasti se izoterma stává přímkou a spojuje body představující stav rovnovážných fází (body E, G). Směs reprezentovaná bodem v heterogenní oblasti (F) se rozdělí na rovnovážnou páru (G) a kapalinu (E). Látková množství vzniklých fází jsou určena pákovým pravidlem mezi body E, F, G ležícími na izotermě (viz odst. 2.1.3). Z obrázku je patrné, jak lze využít teplotního diagramu k určení koncových bodů izoterm v heterogenní oblasti.

V systémech s omezenou mísitelností kapalných fází jsou v diagramu tři dvoufázové heterogenní oblasti, jak je vidět z obr. 2.1-6b. Novým prvkem je trojúhelníková třífázová oblast (CDE). Vrcholy tohoto trojúhelníku představují dvě kapalně a jednu parní fázi v rovnováze při teplotě t_t . Směs odpovídající bodu uvnitř tohoto trojúhelníku (G) se rozpadne na tři fáze. Jejich množství se určí dvojnásobným uplatněním fázového pravidla, např. nejprve uvažujeme rozpad na páru (E) a směs kapalných fází (F) a potom rozpad směsi F na dvě kapalně fáze C, D. Diagram odpovídá zakreslení rovnováhy s heterogenním azeotropem. V případě homogenního azeotropu s minimálním bodem varu trojúhelníková oblast CDE přejde ve svislou úsečku izotermy a heterogenní oblast omezeně mísitelných kapalných fází zmizí. Minimální teplota varu v azeotropickém bodě nemusí odpovídat minimální molární entalpii.

Molární entalpie rovnovážných směsí (body na dvoufázových čarách) lze vypočítat pomocí vztahů z odst. 2.1.2 a známého rovnovážného složení a teploty. (Obecně molární entalpii libovolného bodu v homogenních oblastech lze vypočítat z daného složení a teploty). Ukážeme si výpočet molární entalpie kapaliny při bodu varu a páry při rosném bodu pro případ, kdy referenční stavy se vztahují na čisté kapalně složky. Označme a, b čisté složky a t_a , t_b jejich teploty varu ($t_a < t_b$), t teplotu bodu varu směsi o složení x_a , x_b . Jako referenční stav zvolíme kapalně skupenství při teplotě $t_0 \leq t_a$ a tlaku systému. Při výpočtu entalpie

vroucí směsi h_L se vychází z hypotetického postupu, kdy zahřejeme složky na zvolenou teplotu smísení t_L a po smísení směs zahřejeme na bod varu směsi. Podle rovnic (2.1-10), (2.1-18) je

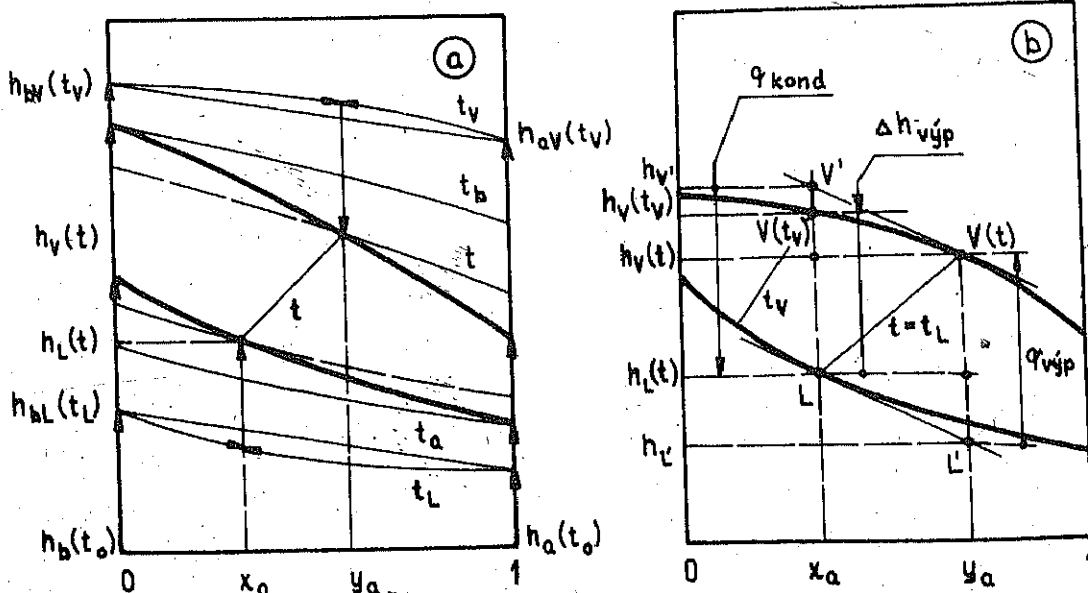
$$h_L(t) = \sum_{i=a,b} x_i [h_{iL}(t_{i0}) + \bar{c}_{piL}(t_L - t_{i0})] + \Delta h_{sL}(t_L) + \bar{c}_{pL}(t - t_L) \quad (2.1-39)$$

Postup je zakreslen na obr. 2.1-7a pro teplotu smísení menší než teplota varu niževroucí složky. Často se volí $t_L = t_a$, $t_{a0} = t_0$, $t_{b0} = t_0$ a $h_{aL}(t_0) = h_{bL}(t_0) = 0$. Pro ideální roztoky je $\Delta h_{sL}(t_L) = 0$. Je také možné volit teplotu smísení rovnou teplotě varu směsi $t_L = t$. Pak je třeba extrapolovat entalpické údaje (c_{pa} , Δh_{sL}) do oblasti přehřáté kapaliny. Na obr. je prodloužení izotermy t do heterogenní oblasti zakresleno čárkovaně.

Entalpie nasycené páry se vypočte obdobně. Čisté složky ohřejeme na teploty bodu varu, při těchto teplotách odpaříme a páry ohřejeme na teplotu smísení t_V , po smísení ochladíme na rosný bod směsi. Podle tohoto postupu

$$h_V(t) = \sum_{i=a,b} y_i [h_{iL}(t_{i0}) + \bar{c}_{piL}(t_i - t_{i0}) + \Delta h_{vyp\ i}(t_i) + \bar{c}_{piV}(t_V - t_i)] + \Delta h_{sV}(t_V) + \bar{c}_{pV}(t - t_V) \quad (2.1-40)$$

Postup je zakreslen na obr. 2.1-7a pro teplotu smísení vyšší než je teplota varu výševroucí složky ($t_V \geq t_b$). Je možné také volit $t_V = t$. Pak je třeba extrapolovat entalpické údaje (c_{pav} , Δh_{sV}) do oblasti podchlazené páry. Na obr. je extrapolovaná izoterma t do heterogenní oblasti zakreslena čárkovaně. Směsi par se ve většině případů chovají ideálně a směšovací tepla $\Delta h_{sV}(t_V) = 0$ jsou nulová.



Obr. 2.1-7. Zakreslení změny skupenství
a) Výpočet bodu na křivce nasycené kapalné a parní fáze
b) Výparná a kondenzační tepla

Pokud jedna ze složek je málo nebo velmi těžká a její bod varu se značně liší od bodu varu směsi, je vhodné provést odpaření při jiné teplotě (t_R), než jsou body varu čistých složek. Pro nízké tlaky par čistých složek

$$h_V(t) = \sum_{i=a,b} y_i [h_{iL}(t_0) + c_{p i L}(t_R - t_0) + \Delta h_{vyp i}(t_R) + c_{p i V}(t_R - t)] + \Delta h_{sV}(t) \quad (2.1-41)$$

Teplotou odpaření může být konečná teplota $t_R = t$ (odpadne zahřátí par) nebo i referenční teplota $t_R = t_0$ (odpadne zahřátí kapalin). Při tomto vyjádření se zanedbává vliv tlaku na entalpii kapalně i parní fáze, neboť zahřátí se provádí při napětí par čisté složky při teplotě systému a nikoliv při tlaku systému. Přesné vyjádření je složitější. V oblasti nízkých tlaků, pro které lze rovnice (2.1-41) užít, jsou zanedbatelná i směšovací tepla v parní fázi a $\Delta h_{sV}(t) = 0$.

Při sestavení entalpického diagramu se kreslí síť isoterem v kapalně, heterogenní a parní fázi, aby bylo možno mezi nimi interpolovat. K interpolaci může rovněž sloužit teplotní diagram, jak je zřejmé z konstrukce na obr. 2.1-6.

V případě, že body varu složek se značně liší (kapalina - plyn), je vhodné vzít jako referenční stav níževroucí složky čistou přehřátou páru (plyn) s referenční entalpií řádově stejnou, jako je entalpie par výševroucí složky.

V případě, že jedna složka (a) neexistuje v čistém stavu jako kapalina, ale např. jako tuhá krystalická látka, končí isotermy na křivce rozpustnosti nekapalné složky v druhé složce, rozpustidlo. Pokud je k dispozici údaj o rozpouštěcím teple, volí se za referenční stav čistá nekapalná látka při určité teplotě a tlaku systému. Pokud je známo pouze zředovací teplo, je lépe volit za referenční stav nekonečně zředěný roztok při určité teplotě a připisovat zvolenou (nulovou) hodnotu parciální entalpii rozpuštěné látky. Potom

$$h_L(t_0) = -x_a \Delta h_L^\infty zř a(t_0) \quad (2.1-42)$$

kde $\Delta h_L^\infty zř a$ je zředovací teplo z určité koncentrace x_a na nekonečně zředěný roztok (vztaženo na jednotkové látkové množství rozpuštěné látky a).

Integrální molární skupenské teplo je změna entalpie při isobarické úplné fázové přeměně jednotkového množství nasycené fáze. Na rozdíl od čistých látek pochod není isotermní.

Integrální molární výparné a kondenznační teplo podle obr. 2.1-7b

$$\Delta h_{vyp} = h_V(t_V) - h_L(t_L) = -\Delta h_{kon} \quad (2.1-43)$$

Diferenciální molární skupenské teplo je změna entalpie vztažená na jednotkové látkové množství převedené z jedné fáze do druhé při isobarické fázové přeměně diferenciálního množství látky z konečného množství nasycené fáze nebo při isobarické fázové přeměně jednotkového množství látky z nekonečného množství nasycené fáze. Vzniklá fáze je v rovnováze se zbylou fází, jejíž stav se infinitesimálně změnil.

V odstavci 5.6. pojednávajícím o diferenciální destilaci budou odvozeny výrazy pro diferenciální výparné a kondenznační teplo

$$q_{\text{výp}}(t) = h_V(t) - h_L(t) - (y_a - x_a) \left(\frac{\partial h_L}{\partial x_a} \right)_p, \text{ kř.v.} \quad (2.1-44)$$

obdobně kondenzační teplo

$$-q_{\text{kond}}(t) = h_V(t) - h_L(t) - (y_a - x_a) \left(\frac{\partial h_V}{\partial y_a} \right)_p, \text{ kř.k.} \quad (2.1-45)$$

kde derivace jsou po křivce varu nebo kondenzace. Podle obr. 2.1-7b jsou

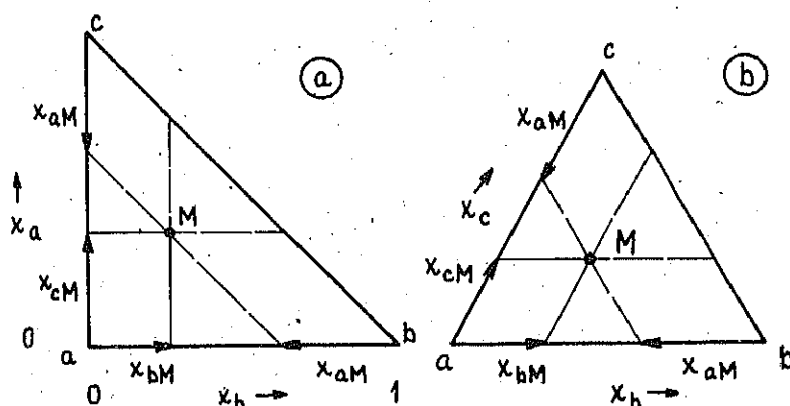
$$q_{\text{výp}}(t) = h_V - h_L' \text{ a } -q_{\text{kond}} = h_V' - h_L, \text{ neboť z geometrie}$$

$$(h_L - h_L') / (y_a - x_a) = - (dh_L / dx_a)_L$$

$$(h_V' - h_V) / (y_a - x_a) = - (dh_V / dy_a)_V \quad (2.1-46)$$

2.1.5. Rovnovážné diagramy tříložkových směsí

Při konstantním tlaku a teplotě zůstávají podle fázového pravidla (2.1-1) pro tříložkovou směs dva stupně volnosti pro jednofázovou oblast, jeden stupeň volnosti pro dvě fáze a žádný stupeň volnosti pro tři fáze v rovnováze.



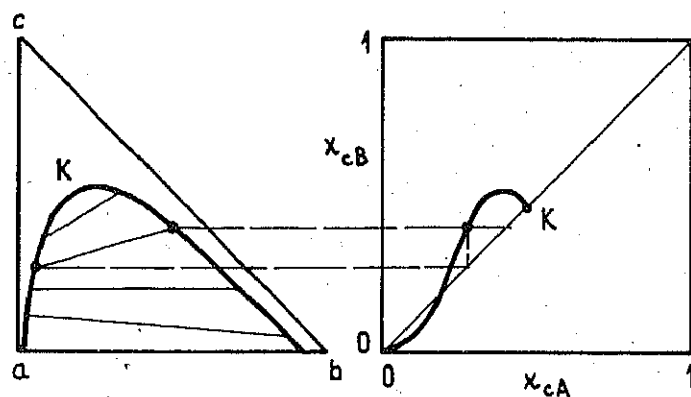
Obr. 2.1-8. Trojúhelníkový diagram
a) pravouhlý, b) rovnostranný

Složení tříložkové směsi je graficky určeno bodem v trojúhelníku. Na obr. 2.1-8a v pravouhlé souřadné soustavě x_b , x_c jsou vrcholy trojúhelníku body $a(0;0)$, $b(1;0)$, $c(0;1)$ odpovídající čistým složkám. Geometrické místo bodů o konstantním zlomku x_a je dáno rovnicí přímky

$$\frac{x_b}{1-x_a} + \frac{x_c}{1-x_a} = 1 \quad (2.1-47)$$

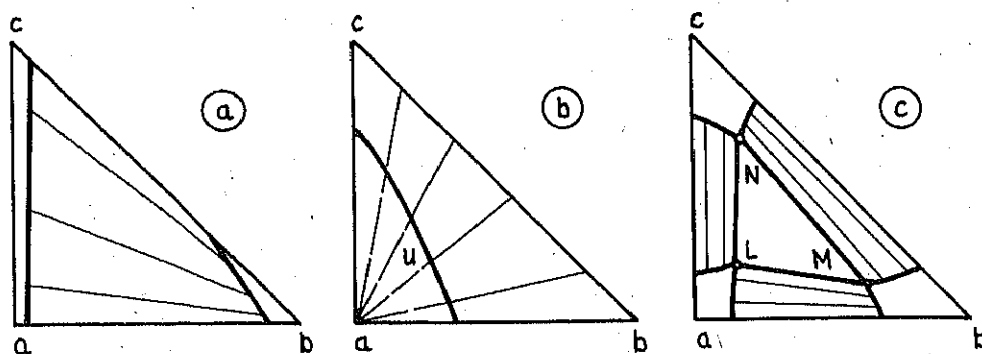
rovnoběžné se stranou bc a $1 - x_a$ jsou úseky na osách. Někdy se pro větší názornost používá rovnostranného trojúhelníku (obr. 2.1-8b).

Typickým případem tříložkového rovnovážného diagramu je zakreslení rovnováhy mezi dvěma kapalnými fázemi s omezenou mísitelností složek. Na obr. 2.1-9 je zakreslen obvyklý případ s jedním párem omezeně mísitelných složek (rozpouštědel). Heterogenní oblast omezené mísitelnosti je vymezena křivkou rozpustnosti, rovnovážná složení fází jsou zakreslena body na křivce rozpustnosti, spojenými spojovací přímkou (konodou). V kritickém bodě K úsečka konody přechází v bod. Kromě trojúhelníkových fázových diagramů se používají i rozdělovací diagramy jednotlivých složek. Rozdělovací diagram složky c, rozdělující se mezi dvě omezeně mísitelná rozpouštědla, je rovněž zakreslen na obr. 2.1-9. Z konstrukce na obrázku je zřejmé, že rozdělovací diagram může sloužit k zakreslení (interpolací) konod v trojúhelníkovém diagramu. Diagramy odpovídají solutropickému systému, ve kterém zlomek rozdělované složky je v obou fázích stejný (průsečík s úhlopříčkou v rozdělovacím diagramu), nikoliv však složení fází, jako u azeotropické směsi.



Obr. 2.1-9. Trojúhelníkový a rozdělovací diagram solutropického systému

Systém s dvěma páry složek s omezenou mísitelností je zakreslen na obr. 2.1-10a. Diagram je typický pro rovnováhu mezi dvěma kapalnými fázemi, ale také



br. 2.1-10. Diagramy s omezenou mísitelností složek

- a) s dvěma páry omezeně mísitelných složek,
- b) pro vyluhování (a-porézní nerozpustná tuhá látka, b-rozpouštědlo, c-rozpustná látka,
- c) s třemi páry omezeně mísitelných složek

pro rovnováhu mezi kapalnou a plynnou fází, kdy plynná složka (c) se rozděluje mezi fázi tvořenou málo těkavou kapalnou složkou (b) a fází tvořenou málo rozpustným plynem (a). Pokud heterogenní oblast pokryje celou plochu trojúhelníku (nebo tu část, která nás zajímá) při úplné nemísitelnosti složek a, b, stačí k popisu rovnováhy rozdělovací diagram složky c, neboť každá fáze obsahuje pouze dvě složky (a-c, b-c).

Do trojúhelníkového diagramu lze zakreslit i rovnováhu mezi rozpustnou látkou, rozdělenou mezi tuhou a kapalnou fází. Taková rovnováha se uplatňuje při procesu vyluhování. Na obr. 2.1-10b je homogenní oblast tuhé fáze oddělena od heterogenní oblasti čarou únosu (u), která se stanovuje experimentálně. Pokud se jedná o vyluhování z porézní tuhé fáze, často se předpokládá, že složení kapalné fáze uvnitř pórů tuhé fáze je stejné jako v okolní kapalině, tj. poměr x_b/x_c je v obou fázích stejný. Pak spojovací přímký rovnovážných složení procházejí bodem čisté složky a (tuhé fáze). Je-li tuhá látka (a) nerozpustná v rozpouštědle (b), pak druhou hraniční čarou heterogenní oblasti je strana trojúhelníku bc, na které $x_a = 0$.

V dělicích pochodech se mohou uplatnit i systémy s třemi fázemi. Třífázová oblast je podobně jako v entalpickém diagramu zakreslena trojúhelníkem, jehož vrcholy představují složení rovnovážných fází. Na obr. 2.1.10c je třífázová oblast zakreslena trojúhelníkem LMN, dále jsou zakresleny tři dvoufázové oblasti a kolem bodů čistých složek tři homogenní oblasti. Rovnovážnými fázemi mohou být tři kapalné fáze, dvě kapalné a jedna parní nebo kombinace s tuhými fázemi.

Pro smísení dvou proudů nebo rozdělení na dvě fáze platí bilanční vztahy (2.1-28) a (2.1-29) a z nich vyplývající páková pravidla (2.1-30) až (2.1-32), resp. (2.1-35), (2.1-36). Při rozpadu směsi na tři fáze je třeba uplatnit pákové pravidlo dvakrát, stejně jako u entalpického diagramu.

Někdy se fázové i rozdělovací diagramy transformují do souřadnic, kde zlomky složek jsou vztaženy na látkové množství (hmotnost) jedné složky, např. složky a

$$x_1^a = x_1 / x_a \quad (2.1-48)$$

nebo dvou složek, např. složek a, b, tj. bez složky c

$$x_1^{-c} = x_1 / (1 - x_c) \quad (2.1-49)$$

Tento druhý případ se nazývá Janeckého souřadnicemi. V bilančních vztazích (a tedy i v pákových pravidlech) je třeba tyto zlomky násobit látkovým množstvím (hmotností) těch složek směsi, na které jsou vztaženy příslušné zlomky. Látkové množství složky i se vyjádří v prvním případě

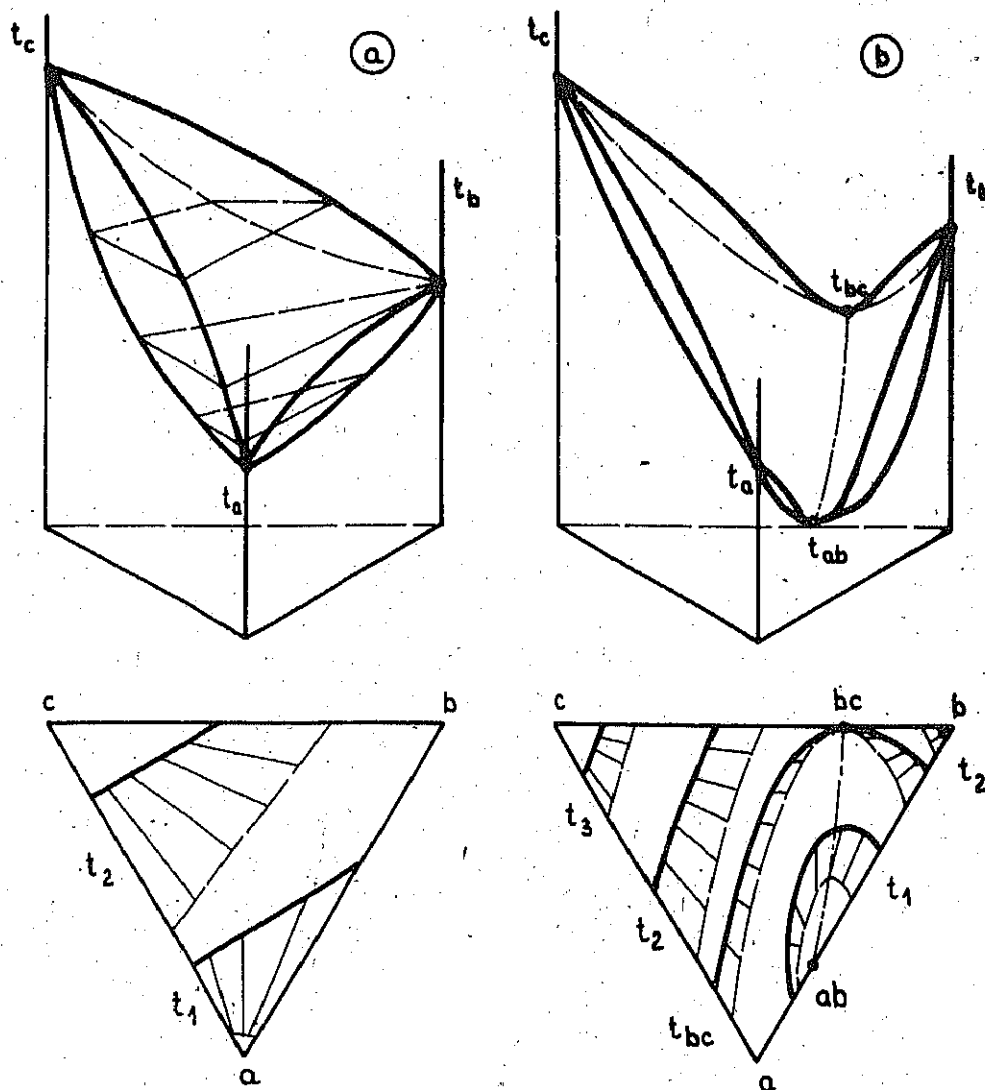
$$n_1 = n_a x_1^a \quad (n_a = n x_a) \quad (2.1-50)$$

v druhém případě

$$n_1 = (n_a + n_b) x_1^{-c} = n^{-c} x_1^{-c} \quad (n^{-c} = n(1 - x_c)) \quad (2.1-51)$$

Dosud jsme se zabývali rovnovážnými diagramy tříložkových systémů, které

se uplatní u separačních procesů s přidávanou cizí látkou. V trojúhelníkovém diagramu lze rovněž zakreslit i rovnováhu mezi kapalnou a parní fází tříložkového systému. Takový diagram představuje izotermní řez prostorového teplotního diagramu tvaru trojbokého hranolu.



Obr. 2.1-11. Rovnováha kapalina-pára

- a) ideálního roztoku: ($t_a < t_1 < t_b < t_2 < t_c$)
- b) systému s dvěma binárními minimálními azeotropy
($t_{ab} < t_1 < t_a < t_{bc} < t_2 < t_b < t_3 < t_c$)

Pro dvě fáze v rovnováze jsou v diagramu dvě plochy nasycených fází, mezi kterými se nachází dvoufázová oblast. Na obr. 2.1-11a je schematicky zakreslen diagram odpovídající rovnováze pára-kapalina směsi blížíící se ideálnímu chování. Plochy nasycených fází končí v průsečnicích se stěnami hranolu (dvousložkovými rovinami) a mají společné body na přímkách čistých složek v bodech varu čistých složek t_a , t_b , t_c . V trojúhelníkovém diagramu jsou zakresleny dva izotermní řezy

při teplotách t_1, t_2 ($t_c > t_2 > t_b > t_1 > t_a$). Křivka varu je zakreslena plnou čarou, roseného bodu čárkovaně. Mezi těmito křivkami je zakresleno několik spojovacích přímek. Kolem extrémního bodu (t_a, t_c) obklopují křivky nasycených fází tento bod a rozložení spojovacích přímek je přibližně radiální. V bodě varu středně-vroucí složky (t_b) se křivky nasycených fází protínají. Pro ideální směsi křivky nasycených fází přecházejí v přímky.

V neideálních směsích mohou existovat body stejného složení, které jsou společné plochám nasycených fází. Na obr. 2.1-11b je zakreslen diagram odpovídající rovnováze pára-kapalina s dvěma binárními minimálními azeotropy. Oproti předchozímu obrázku je zřejmé, že azeotrop mezi složkami s nejnižším a středním bodem varu se stává extrémním bodem, stejně jako bod odpovídající teplotě varu středně-vroucí složky. V prostorovém diagramu mezi dvěma azeotropy vzniká "údolí" (čertchovaná čára na parní ploše), které rozděluje diagram na dvě části odpovídající předchozímu diagramu. Jak uvidíme později, při dělení destilací nelze toto "údolí" překročit. Obdobně při existenci maximálního azeotropu nelze překročit "hřebek". Tečné roviny k dvofázovým plochám v binárním bodě stejného složení jsou odlišné a nejsou vodorovné. Průsečnice těchto tečných rovin s dvojsložkovou rovinou jsou totožné a vodorovné.

Může se vyskytovat i ternární azeotropický bod. V ternárním bodě stejného složení se dvofázové plochy dotýkají a tečné roviny jsou vodorovné a totožné. Bylo ukázáno, že nutná podmínka pro existenci maximálního ternárního azeotropu jsou záporné odchylky od Raoultova zákona pro všechny bináry, pro existenci minimálního ternárního azeotropu kladné odchylky pro všechny bináry a pro existenci sedlového bodu odlišné odchylky od Raoultova zákona. Výskyt binárních azeotropů není nutný ani postačující pro existenci ternárního azeotropu. Nicméně přibližně platí, že netvoří-li se binární azeotropy nevzniká ani ternární azeotrop a naopak, tvoří-li všechny bináry azeotropy, lze očekávat existenci ternárního azeotropu.

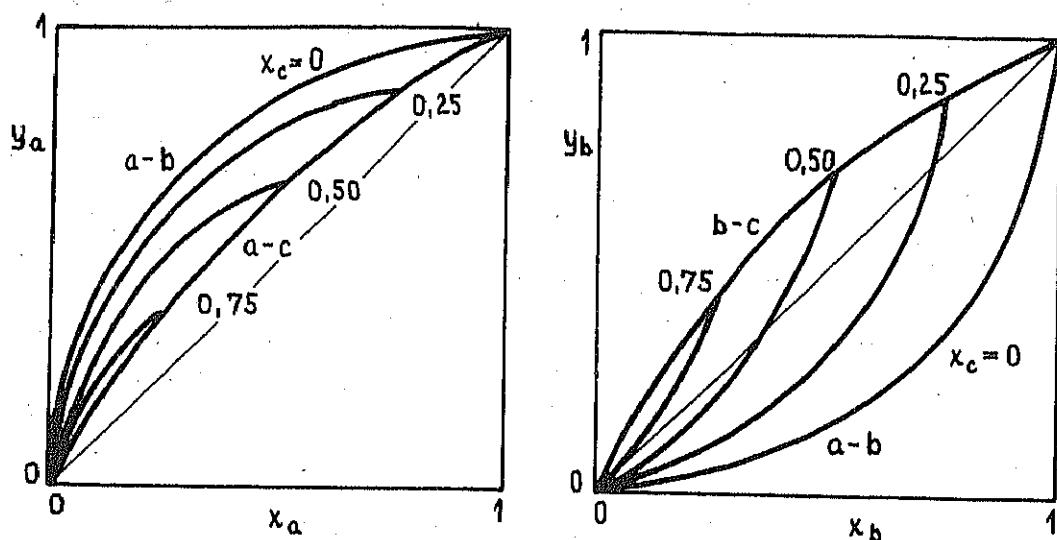
S některými dalšími neideálními rovnováhami třísložkové směsi se setkáme v dalším, kde budou ukázány i odpovídající rovnovážné diagramy.

Pro rovnováhu kapalina-pára třísložkových směsí lze kreslit i rozdělovací diagramy složek. V těchto diagramech (obr. 2.1-12) se vynášejí zlomky složky v parní fázi proti zlomkům téže složky v kapalně fázi. Je třeba dvou diagramů s parametrickými čarami pro kapalnou nebo parní zlomek třetí složky. Pro odečítání složení parní fáze ze známého složení fáze kapalně je třeba mít zakreslené parametrické čáry pro zlomek třetí složky v kapalně fázi a naopak. K odečítání oběma směry je třeba čtyř diagramů. Diagramy lze snadno sestavit, nevýhodou je malá přesnost v odečítání v rozích diagramu.

2.2. Analytické vyjádření rovnováhy

2.2.1. Rozdělovací poměr

Při kvantitativním popisu difúzních pochodů je třeba vycházet z určité formy zadání údajů o fázové rovnováze. Rovnovážné údaje lze vyjádřit přímo jako závislost mezi koncentracemi složek v rovnovážných fázích nebo vyjádřit pomocí nějaké pomocné snadno korelovatelné veličiny. V našich výpočtech budeme vycházet



Obr. 2.1-12. Rozdělovací diagramy rovnováhy kapalina-pára

z toho, že rovnovážné údaje jsou k dispozici ve tvaru

$$y_1 = K_1 x_1 \quad (2.2-1)$$

a je známá závislost rozdělovacího poměru K_1 na teplotě, tlaku a složení směsi v rozmezí potřebném pro výpočet, tj. funkce

$$K_1 = K_1(T, p, \text{složení}) \quad (2.2-2)$$

alespoň v tom smyslu, že pro zadanou teplotu, tlak a složení můžeme určit hodnotu K_1 . Tuto závislost je možné získat z termodynamické teorie (obvykle s použitím nějakých pokusných dat) nebo pouze empirickou cestou zpracováním naměřených koncentračních údajů. Pro systém odpovídající ideálnímu roztoku ve fázích nebude K_1 záviset na složení. Rovnice (2.2-1) je zapsána pro lepší přehlednost v symbolice obvyklé pro systém kapalina - pára, tj. y_1 je molární zlomek složky 1 v jedné fázi (parní) a x_1 molární zlomek složky 1 v druhé fázi (kapalná).

Řešíme-li rovnici (2.2-1) pro zlomek y_1 (nebo x_1) a sečteme-li rovnice pro všechny složky, a využitím sumačních vztahů

$$\sum_i x_i = 1 \quad \sum_i y_i = 1 \quad (2.2-3a, b)$$

získáme vazné podmínky

$$\sum_i x_i K_i = 1 \quad \sum_i (y_i / K_i) = 1 \quad (2.2-4a, b)$$

Vydělením rovnic (2.2-1) a (2.2-4) se získají vztahy

$$y_i = \frac{x_i K_i}{\sum_i x_i K_i} \quad x_i = \frac{x_i / K_i}{\sum_i y_i / K_i} \quad (2.2-5a,b)$$

Rozdělovací poměr složky i vyjadřuje relativní obohacení jedné fáze vůči druhé danou složkou. Při dělení složek nás rovněž zajímá relativní obohacení dělených složek mezi dvěma fázemi. Toto vyjadřuje relativní rozdělovací poměr složky i vůči složce j , definovaný

$$\alpha_{ij} = K_i / K_j \quad (2.2-6)$$

U rovnováhy kapalina-pára se nazývá relativní těkavost, u rovnováhy kapalina-kapalina selektivita. Obvykle se jedna složka v systému (j) volí jako referenční a všechny relativní těkavosti (selektivity) se na ni vztahují. Z definice vyplývá, že

$$\alpha_{ii} = 1, \quad \alpha_{ij} = 1/\alpha_{ji}, \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ik}/\alpha_{jk} \quad (2.2-7a,b,c)$$

Pro referenční složku j lze rovnici (2.2-1) přepsat

$$y_i = \alpha_{ij} x_i K_j, \quad x_i = \alpha_{ji} y_i / K_j \quad (2.2-8a,b)$$

Sečtením rovnic (2.2-8a) nebo (2.2-8b) pro všechny složky i získáme vazné podmínky

$$\sum_i \alpha_{ij} x_i = 1/K_j, \quad \sum_i \alpha_{ji} y_i = K_j \quad (2.2-9a,b)$$

Eliminací K_j z rovnic (2.2-8) a (2.2-9) získáme vztahy k výpočtu složení jedné fáze, známe-li složení druhé fáze (a teplotu a tlak systému)

$$y_i = \frac{\alpha_{ij} x_i}{\sum_k \alpha_{kj} x_k}, \quad x_i = \frac{\alpha_{ji} y_i}{\sum_k \alpha_{jk} y_k} \quad (2.2-10a,b)$$

α_{ij} je obecně závislá na teplotě, tlaku a složení jako rozdělovací poměry. U relativní těkavosti však teplotní závislost je mnohem méně výrazná, než u odpovídajících rozdělovacích poměrů K_i , K_j .

Může nastat případ, že některé složky jsou přítomny pouze v jedné fázi a nepřecházejí do druhé fáze. Označíme písmenem h složku, pro kterou je $y_h = 0$ a $K_h = 0$, písmenem l složku, pro kterou $x_l = 0$ a $K_l = \infty$. V tomto případě podmínky (2.2-4) je vhodnější zapsat ve tvaru

$$\sum_{i \neq h,l} x_i K_i = 1 - \sum_l y_l, \quad \sum_{i \neq h,l} (y_i / K_i) = 1 - \sum_h x_h \quad (2.2-11a,b)$$

Druhou možností je použití relativních zlomků, vztažených na látkové množství směsi bez složek h v jedné fázi a složek l v druhé fázi (aniž bychom zatím kladli požadavky na výběr složek h, l)

$$x_i^{-h} = x_i / \sum_{j \neq h} x_j, \quad y_i^{-1} = y_i / \sum_{j \neq 1} y_j \quad (2.2-12a,b)$$

sumací pro všechny složky zahrnuté do základu se získá

$$\sum_{i \neq h} x_i^{-h} = 1, \quad \sum_{i \neq 1} y_i^{-1} = 1 \quad (2.2-13a,b)$$

a nové rozdělovací poměry jsou

$$K_i^R = y_i^{-1} / x_i^{-h} = K_i \left(\sum_{j \neq h} x_j \right) / \left(\sum_{j \neq 1} y_j \right) \quad (2.2-14)$$

Pokud složky zahrnuté do redukovaného základu jsou složkami přecházejícími (přítomnými současně v obou fázích), pak sumace (2.2-13) lze přepsat do tvaru

$$\sum_{i \neq 1} K_i^R x_i^{-h} = 1, \quad \sum_{i \neq h} y_i^{-1} / K_i^R = 1 \quad (2.2-15a,b)$$

formálně stejných jako rov. (2.2-4). Můžeme jimi nahradit podmínky (2.2-11) pro případ, kdy složky h, l jsou přítomny jen v jedné fázi. Pro úplnost uveďme ještě vztah pro zpětný přepočet, plynoucí z (2.2-12) a (2.2-13)

$$x_i = x_i^{-h} / \sum_j x_j^{-h} = x_i^{-h} / \left(1 + \sum_{j \neq h} x_j^{-h} \right) \quad (2.2-16)$$

Rozdělovací poměr je ve fyzikální chemii definován na základě vyjádření koncentrací molárním zlomkem. Pokud nevycházíme z termodynamických rovnic a hodnoty rozdělovacího poměru získáme empirickou cestou z pokusných dat, není důvodu, proč nepoužít jiné koncentrační jednotky. Rozdělovací poměr se může definovat pomocí hmotnostních zlomků

$$\underline{K}_i = \underline{y}_i / \underline{x}_i \quad (2.2-17)$$

Mezi molárním zlomkem x_i a hmotnostním zlomkem $\underline{x}_i$ platí vztah

$$M_i x_i = M \underline{x}_i \quad (2.2-18)$$

kde M_i je molární hmotnost složky i a M střední molární hmotnost směsi, pro kterou platí

$$M = \sum x_i M_i, \quad 1/M = \sum (\underline{x}_i / M_i) \quad (2.2-19a,b)$$

Odtud plynou známé přepočtové vztahy

$$\underline{x}_i = x_i M_i / \sum_j x_j M_j, \quad x_i = (\underline{x}_i / M_i) / \sum_j (\underline{x}_j / M_j) \quad (2.2-20a,b)$$

a

$$\underline{K}_i = K_i M_x / M_y, \quad (2.2-21)$$

M_x, M_y jsou střední molární hmotnosti fáze x a y.

Relativní rozdělovací poměr má stejnou hodnotu při použití molárních i hmotnostních zlomků nebo zlomků vztažených na neúplnou směs složek, jak se lze snadno přesvědčit z definice.

2.2.2. Výpočet rozdělovacího poměru

Z termodynamické teorie víme, že při fázové rovnováze platí rovnost tlaků, teplot a chemických potenciálů nebo fugacit všech složek ve všech fázích. Pro dvě fáze L a V platí tedy rovnost fugacit složek⁶⁶

$$f_{iL} = f_{iV} \quad (2.2-22)$$

ze vztahu mezi fugacitou a aktivitou složky

$$f_i = a_i f_i^0 \quad (2.2-23)$$

a vyjádření aktivity pomocí molárního zlomku a aktivitního koeficientu

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (2.2-24)$$

se získá vztah mezi fugacitou a molárním zlomkem složky

$$f_i = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2.2-25)$$

f_i^0 je fugacita složky v čisté formě v daném skupenství při tlaku a teplotě systému. Fugacitu čisté složky můžeme vyjádřit pomocí fugacitního koeficientu čisté složky a celkového tlaku

$$f_i^0 = \varphi_i^0 p \quad (2.2-26)$$

Fugacitní koeficient složky ve směsi ve vztahu k fugacitnímu koeficientu složky v čisté formě je určen

$$\varphi_i = \gamma_i \varphi_i^0 \quad (2.2-27)$$

Tvoří-li směs ideální roztok, pak $\gamma_i = 1$ a $\varphi_i = \varphi_i^0$.

Použitím podmínky (2.2-22) po dosazení z rovnic (2.2-25) až (2.2-27) lze vyjádřit rozdělovací poměr (2.2-1) následujícími způsoby

$$K_i = \frac{\gamma_{iL} \varphi_{iL}^0}{\gamma_{iV} \varphi_{iV}^0} = \frac{\gamma_{iL} \varphi_{iL}^0}{\varphi_{iV}^0} = \frac{\varphi_{iL}}{\varphi_{iV}} = \frac{\varphi_{iL}}{\gamma_{iV} \varphi_{iV}^0} \quad (2.2-28a-d)$$

Pro fugacitní koeficienty složky v parní fázi (V) byly odvozeny vztahy^{60,64}

$$\ln \varphi_{iV}^0 = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(v_i - \frac{RT}{p} \right) dp = \frac{1}{RT} \int_{v_i}^{\infty} \left(p - \frac{RT}{v_i} \right) dv_i - \ln z_i + (z_i - 1) \quad (2.2-29a,b)$$

$$\ln \varphi_{iV} = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(\bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left(\frac{p}{n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln z \quad (2.2-30a,b)$$

V rovnicích je $\bar{v}_i$ parciální molární objem složky ve směsi, v_i molární objem čisté

složky, $V = nv$ je celkový objem, v molární objem směsi. Kompresibilitní faktor

$$z = pv/RT \quad (2.2-31)$$

a pro čistou složku $v = v_1$. Chová-li se parní fáze jako ideální plyn, je $v_1 = RT/p$ a z (2.2-29a) je $\phi_{1V}^0 = 1$.

Je-li celkový tlak rovný tlaku nasycených par p_1^s čisté složky při dané teplotě, rovnají se fugacitní koeficienty pro páru a kapalinu čisté složky $\phi_{1V}^s = \phi_{1L}^s$. Zavedením opravy na rozdílnost tlaků Poyntingovým vztahem se získá rovnice pro fugacitní koeficient kapalně složky v čistém stavu⁶⁶

$$\phi_{1L}^0 = \frac{p_1^s}{p} \phi_{1V}^s \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_1^s}^p v_{1L} dp \right] \quad (2.2-32)$$

Podle této rovnice se fugacitní koeficient kapalně čisté složky vyjadřuje pomocí fugacitního koeficientu čisté složky ϕ_{1V}^s při tlaku nasycených par p_1^s . Při malém rozdílu tlaků p_1^s , p a chová-li se parní fáze jako ideální plyn (tj. $\phi_{1V}^s = 1$, bude $\phi_{1L}^0 = p_1^s/p$.

Pro rovnováhu mezi kapalnou a parní fází (za předpokladu nestlačitelné kapaliny) pro rozdělovací poměr (2.2-1) na základě rovnic (2.2-28a), (2.2-29), (2.2-32) platí

$$K_1 = \frac{\gamma_{1L}}{\gamma_{1V}} \frac{p_1^s}{p} \exp \left[\frac{v_{1L}(p - p_1^s)}{RT} \right] \exp \left[\frac{1}{RT} \int_{p_1^s}^p \left(\frac{RT}{p} - v_{1V} \right) dp \right] \quad (2.2-33)$$

Chová-li se parní fáze jako ideální plyn, což za nízkých tlaků ($\leq 0,1$ MPa) lze předpokládat, je argument druhé exponenciální funkce nulový a hodnota této funkce 1. Tvoří-li parní fáze ideální směs, je $\gamma_{1V} = 1$. Toto lze předpokládat ve směsích s molekulami stejné velikosti a tvaru. Podobně, je-li kapalina ideálním roztokem, je $\gamma_{1L} = 1$. Další zjednodušení se získá zanedbáním rozdílu tlaků $p - p_1^s$, kdy hodnota první exponenciální funkce je jedna. Po všech těchto zjednodušeních se rovnice (2.2-33) zredukuje na výraz odpovídající spojenému Daltonovu a Raoultovu zákonu

$$K_1 = p_1^s / p \quad (2.2-34)$$

Aktivní koeficienty pro parní fázi lze vypočítat z rov. (2.2-27), použije-li se k výpočtu fugacitních koeficientů podle vztahů (2.2-29) a (2.2-30) stavová rovnice reálného plynu. Máme-li však počítat aktivní koeficienty v parní fázi z fugacitních koeficientů, je vhodnější použít pro výpočet rozdělovacího poměru přímo vyjádření (2.2-28b). Použijeme-li navíc vztah (2.2-32), je

$$K_1 = \gamma_{1L} \frac{p_1^s}{p} \frac{\phi_{1V}^s}{\phi_{1V}} \exp \frac{v_{1L}(p - p_1^s)}{RT} \quad (2.2-35)$$

Použije-li se k výpočtu kubická stavová rovnice, pak při dané teplotě a tlaku lze určit nejen molární objem parní fáze, ale i kapalně fáze. Pak pro výpočet rozdělovacího poměru je vhodnější vyjádření (2.2-28c), když ϕ_{1L} se počítá podle stejného vztahu (2.2-30) jako ϕ_{1V} .

Použití alternativy (2.2-28d) pro určení rozdělovacího poměru nepřináší žádné výhody a nepoužívá se.

Komplikace nastávají, jsou-li ve směsi přítomny nekondenzující složky, jejichž kritické teploty jsou nižší než teplota dělení, neboť potom nelze použít k vyjádření fugacitních koeficientů těchto složek rovnice (2.2-32). Pokud rozdíl uvedených teplot není velký, uvažují se tyto složky jako kondenzující a zavádí se příslušná extrapolace pro určení fugacity nebo fugacitního koeficientu čisté složky v hypotetickém kapalném stavu, kdy aktivitní koeficient se rovná jedné.

U plynů, jejichž kritická teplota je podstatně nižší, než teplota dělení, a uvedená extrapolace nedává dobré výsledky, vyjadřuje se fugacita jiným způsobem ^{60,64}

$$f_{iL} = (\gamma_{iL} / \gamma_{iL}^{\infty}) x_i f_{iL}^0$$

$$f_{iL}^0 = H_{ij} \exp \bar{v}_i^{\infty} (p - p_j^s) / RT \quad (2.2-36)$$

Velikost H_{ij} je Henryova konstanta, vyjadřující rozpustnost složky i v rozpouštědla j při tlaku nasycených par rozpouštědla p_j^s a obvykle je silně závislá na teplotě. Horní index ∞ odpovídá podmínce nekonečného zředění. Poměr $\gamma_{iL} / \gamma_{iL}^{\infty}$ představuje opravu na změnu složení a pro $x_i \rightarrow 0$ se rovná jedné.

Rozdělovací poměr pro rovnováhu mezi plynou a kapalnou fází je podle (2.2-28b)

$$K_1 = \frac{\gamma_{iL}}{\gamma_{iL}^{\infty}} \frac{H_{ij}}{p \phi_{iv}} \exp \frac{\bar{v}_i^{\infty} (p - p_j^s)}{RT} \quad (2.2-37)$$

Pro ideální plynou směs $\phi_{iv} = 1$, pro nízké hodnoty rozdílu $p - p_j^s$ a $x_i \rightarrow 0$ ($\gamma_{iL} = \gamma_{iL}^{\infty}$) se získá vyjádření Henryova zákona

$$K_1 = H_{ij} / p \quad (2.2-38)$$

Pro smíšená rozpouštědla je možné použít přibližného směšovacího pravidla ^{12,36}

$$\ln H_i = \sum_{k=1}^n x_k \ln H_{ik} \quad (2.2-39)$$

Plyny se v typických kapalinách rozpouštějí nepatrně a Henryův zákon je dobrou aproximací při nízkých rozpustnostech. S výjimkou plynů s velice nízkou kritickou teplotou, rozpustnost klesá s teplotou.

Pro rovnováhu mezi dvěma omezeně mísitelnými kapalnými fázemi (pokud nedochází k disociaci nebo asociaci) je podle (2.2-27a)

$$K_1 = x'_{iL} / x''_{iL} = \gamma'_{iL} / \gamma''_{iL} \quad (2.2-40)$$

Teorie rovnováh je rozsáhle rozpracována a zahrnuje i další případy, které zde neuvádíme, jako je rovnováha kapalina-tuhá fáze, pára-tuhá fáze, systémy s kapalnou fází tvořenou roztoky elektrolytů apod.

2.2.3. Výpočet fugacitních koeficientů a dalších veličin

K výpočtu fugacitních koeficientů pro parní fázi se používají stavové rovnice reálného plynu. V inženýrských výpočtech se rozšířilo použití rovnic typu rovnice Redlichovy-Kwongovy. V modifikaci Soaveho má tvar ⁶⁶

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v-b)} \quad (2.2-41)$$

Parametry pro čisté složky jsou známými funkcemi kritické teploty a tlaku složky, teploty a acentrického faktoru

$$a_{ii} = a_{ii}(T_{ci}, p_{ci}, T, \omega_i), \quad b_i = b_i(T_c, p_c) \quad (2.2-42)$$

Parametry pro směs se získávají na základě směšovacích pravidel

$$\begin{aligned} a_{ij} &= (a_{ij} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}), & a_i &= \sum_j y_j a_{ij} \\ a &= \sum_i y_i a_i, & b &= \sum_i y_i b_i \end{aligned} \quad (2.2-43)$$

Interakční parametr k_{ij} je tabelován a umožňuje použití rovnic pro směsi obsahující i některé nekondenzující složky.

Dosazením z (2.2-41) do rovnice (2.2-30b) a integrací se získá vztah pro fugacitní koeficient složky i ve směsi ⁵³

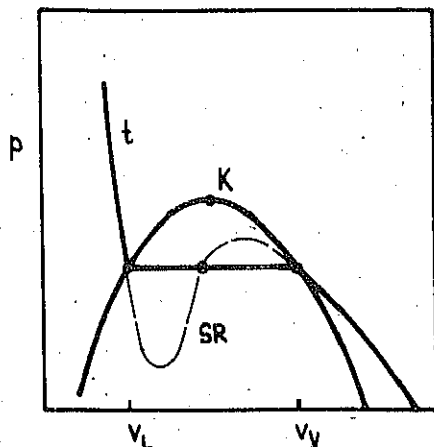
$$\ln \varphi_{iV} = \frac{b_i}{b} \left[\frac{pv}{RT} - 1 \right] - \ln \left[\frac{p}{RT} (v-b) \right] - \frac{a}{bRT} \left[\frac{2a_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right] \ln \left[1 + \frac{b}{v} \right] \quad (2.2-44)$$

Vztah pro koeficient φ_{iV}^0 složky v čistém stavu se obdrží dosazením $b = b_i$, $a = a_i = a_{ii}$. Koeficient φ_{iV}^s se počítá stejným způsobem jako koeficient pro čistou složku nahrazením tlaku p tlakem nasycených par složky p_i^s při dané teplotě.

Rovnici (2.2-41) lze převést do tvaru kubické rovnice pro v . V dvoufázové oblasti se řešením získají tři reálné kořeny. Nejvyšší hodnota odpovídá parní, nejnižší hodnota kapalně fázi, prostřední nemá fyzikální význam. Na obr.2.2-1 je schématicky zakreslen průběh křivky dané rov. (2.2-41) v souřadnicích $p-v$ a jednotlivé kořeny dané izotermou. Dosazením nalezené hodnoty v_{iV} do rov. (2.2-44) se spolehlivě určí fugacitní koeficient φ_{iV} . Obdobným dosazením v_{iL} do téže rovnice se získá fugacitní koeficient pro kapalnou fázi φ_{iL} . Pak rozdělovací poměr se jednoduše vypočte z rov. (2.2-28c).

Uvedená stavová rovnice nemusí vystihovat chování kapalně směsi, zvláště v přítomnosti polárních látek. V takovém případě je vhodnější výpočet rozdělovacího poměru z rov. (2.2-28b) případně (2.2-35) s použitím aktivitních koeficientů složky v kapalně fázi a ze stavové rovnice počítat jen fugacitní koeficienty čistých složek φ_{iL}^0 .

Pro směsi uhlovodíků, případně dalších látek, vyskytujících se v průmyslu zpracování ropy a zemního plynu, se osvědčila k výpočtům fugacitního koeficientu kapalně složky v čistém stavu rovnice Chaoa-Seaderova, podle které ²⁵



Obr.2.2-1. Zakreslení izotermy a kubické stavové rovnice (SR) v $p-v$ diagramu s heterogenní oblastí pára - kapalina

$$\log \phi_{iL}^0 = \log u_i' + \omega_i \log u_i'' \quad (2.2-45)$$

a veličiny u_i' , u_i'' lze vypočítat z empirických závislostí na redukované teplotě a tlaku

$$u_i' = u_i'(T_{ri}, p_{ri}), u_i'' = u_i''(T_{ri}, p_{ri}) \quad (2.2-46)$$

Rozdělovací poměr se pak počítá přímo z rovnice (2.2-28b). Použití rovnice (2.2-45) se spojuje s výpočtem ϕ_{iV} ze stavové rovnice Redlicha-Kwonga a aktivního koeficientu z teorie regulárních roztoků. Rovnice (2.2-45) je použitelná i pro nekondenzující plyny včetně vodíku a metanu, pro které ostatní postupy selhávají.

K výpočtu rozdělovacího poměru podle rovnice (2.2-35) jsou třeba ještě další veličiny, molární objem kapalné složky v čistém stavu v_{iL} a tlak nasycených par p_i^s . Obvykle hodnota v_{iL} určená ze stavové rovnice svou přesností dostačuje. Z Chaoovy-Seaderovy rovnice vyplývá i vztah pro určení molárního objemu kapalné čisté složky i směsi

$$v_{iL} = v_{iL}(T_{ri}, p_{ri}, \omega_i) \quad (2.2-47)$$

a za předpokladu aditivity objemů

$$v_L = \sum x_i v_{iL} \quad (2.2-48)$$

Molární objemy složek lze rovněž počítat ze známých údajů o hustotě ρ_i

$$v_{iL} = M_i / \rho_i \quad (2.2-49)$$

Hodnota rozdělovacího poměru není příliš citlivá na nepřesnosti v určení v_{iL} v porovnání s veličinou p_i^s . Tato se obvykle určuje z Antoineovy rovnice

$$\ln p_i^s = A_i - B_i / (C_i + T) \quad (2.2-50)$$

Konstanty této rovnice pro jednotlivé složky jsou tabelovány.

Konkrétní tvary funkčních závislostí použitých v tomto odstavci jsou uvedeny v příkladové části.

2.2.4. Výpočty molárních entalpií při vyšších tlacích

K vyjádření vlivu tlaku na entalpii plynné složky se vychází z rovnice²⁵

$$h_{iVO} - h_{iV} = RT^2 \left(\partial \ln f_i^0 / \partial T \right)_p = RT^2 \left(\partial \ln \phi_{iV}^0 / \partial T \right)_p \quad (2.2-51)$$

odvozené v termodynamické teorii. h_{iVO} představuje molární entalpii při nulovém tlaku, pro kterou platí

$$h_{iVO} = \int_{T_0}^T c_{piV} dT \quad (2.2-52)$$

Použitím rovnic (2.2-26) a (2.2-29b) se získá

$$h_{iV} - h_{iVO} = pv_1 - RT - \int_{\infty}^{v_1} [p - T(\partial p / \partial T)_{v_1}] dv_1 \quad (2.2-53)$$

Integrál na pravé straně lze vyčíslit po dosazení za p ze stavové rovnice reálného plynu. Podobně, platí-li pro směs složek rovněž stavová rovnice (při platnosti směřovací pravidel), lze vypočítat i molární entalpii směsi ze stejného vztahu, když molární objem složky se formálně nahradí molárním objemem směsi

$$h_V - h_{VO} = pv - RT - \int_{\infty}^v [p - T(\partial p / \partial T)_v] dv \quad (2.2-54)$$

Pro $p = 0$ je

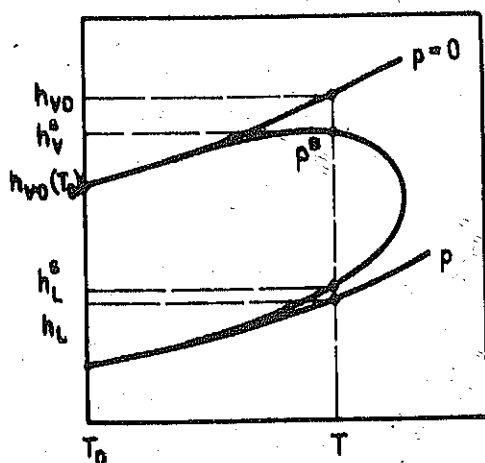
$$h_{VO} = \sum y_i h_{iVO} \quad (2.2-55)$$

Pro ideální plyn je podle rovnice (2.2-54) $h_V = h_{VO}$ a pro reálný, tj. při středních a vyšších tlacích

$$h_V = h_{VO} + (h_V - h_{VO}) \quad (2.2-56)$$

kde rozdíl $h_V - h_{VO}$ je dán rovnicí (2.2-54).

Molární entalpie kapaliny se určí na základě následujícího postupu, který je znázorněn na obr.2.2-2. Vyjde se z molární entalpie h_{VO} při $p = 0$. Při konstant-



Obr.2.2-2. Změna molární entalpie s tlakem v h - T diagramu s heterogenní oblastí pára-kapalina

ní teplotě T se zvýší tlak na hodnotu tlaku nasycených par p^s , při tomto tlaku směs zkondenzuje a kapalina se převede na konečný tlak p . Toto lze zapsat

$$h_L = h_{VO} + (h_V^s - h_{VO}) + (h_L^s - h_V^s) + (h_L - h_L^s) \quad (2.2-57)$$

a jednotlivé příspěvky vypočítat na základě rov. (2.2-54)

$$h_V - h_{VO} = (pv)_V^s - RT - \int_{\infty}^{v_V^s} [p - T(\partial p / \partial T)_v] dv \quad (2.2-58a, b)$$

$$h_L - h_L^s = (pv)_L - (pv)_L^s - \int_{v_L^s}^{v_L} [p - T(\partial p / \partial T)_v] dv$$

$$h_L^S - h_V^S = -T \left(\partial p / \partial T \right)^S (v_V^S - v_L^S) \quad (2.2-58 c)$$

Tyto příspěvky lze vyčíslit s použitím stavové rovnice reálného plynu. Poslední výraz představuje izotermní molární kondenzační teplo při tlaku p^S .

Při ideálním chování v obou fázích ($h_V^S = h_{VO}$; $h_L^S = h_L$ a id.roztoky)

$$h_L = h_{VO} + (h_L - h_{VO}) = \sum x_1 (h_{iVO} - r_1) \quad (2.2-59)$$

Vydeme-li z rov.(2.2-51), která pro uvedené podmínky přejde na tvar

$$h_{iVO} - h_{iL} = RT^2 (\partial \ln f_{iL}^0 / \partial T)_p \quad (2.2-60)$$

a dosadíme-li $f_{iL}^0 = p_i^S$, pak izotermní molární výparné teplo

$$r_1 = RT^2 (d \ln p_i^S / dT) \quad (2.2-61)$$

a můžeme je určit např. z Antoineovy rovnice (2.2-50)

$$r_1 = \frac{2}{RTB_1} / (C_1 + T)^2 \quad (2.2-62)$$

pro danou teplotu T .

Nevystihuje-li stavová rovnice chování kapalně směsi, pak z identity podle rov.(2.1-17)

$$h_L = \sum x_1 [h_{iVO} + (h_{iL} - h_{iVO}) + (\bar{h}_{iL} - h_{iL})] \quad (2.2-63)$$

a použitím rovnic (2.2-26), (2.2-27), (2.2-51) se získá

$$h_L = \sum x_1 \left[h_{iVO} - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \phi_{iL}^0}{\partial T} \right)_p - RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{iL}}{\partial T} \right)_{p, x_1} \right] \quad (2.2-64)$$

Z porovnání těchto dvou rovnic vyplývá, že parciální molární směšovací entalpie složky

$$\bar{h}_{siL} = \bar{h}_{iL} - h_{iL} = -RT^2 \left(\partial \ln \gamma_{iL} / \partial T \right)_{p, x_1} \quad (2.2-65)$$

2.2.5. Výpočty aktivitních koeficientů

K výpočtu aktivitních koeficientů složek v kapalně fázi existuje řada rovnic různé složitých. Rovnice jednoduchého tvaru (jako je např. rovnice van Laarova) hůře popisují silně neideální chování. Úspěšnými se ukázaly rovnice vycházející z konceptu lokálního složení. Nejjednodušší vztahy poskytuje rovnice Wilsonova, podle které

$$\ln \gamma_{iL} = -\ln \left(\sum_j A_{ij} x_j \right) - \sum_j \frac{A_{ji} x_j}{\sum_k A_{jk} x_k} + 1 \quad (2.2-66)$$

kde

$$A_{ij} = \frac{v_{jL}}{v_{iL}} \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \quad (2.2-67)$$

Rovnice obsahuje vždy dva parametry ($\lambda_{1j} - \lambda_{11}$), ($\lambda_{j1} - \lambda_{jj}$) pro každý binár, jak je vidět ze zápisu pro dvousložkovou směs ($i = 1, j = 1$)

$$\ln \gamma_{1L} = -\ln(x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{A_{21} x_1 + x_2} \right) \quad (2.2-68)$$

$$A_{12} = \frac{v_{2L}}{v_{1L}} \exp \left(- \frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT} \right) \quad (2.2-69)$$

Záměnou indexů 1-2 se získají vztahy pro složku 2. Zmíněné parametry se určují empiricky pro jednotlivé bináry. Jinak řečeno, chování směsi se určuje na základě chování jednotlivých dvojic složek přítomných ve směsi. Parametry $\lambda_{1j} - \lambda_{11}$ vykazují lineární závislost na teplotě, nicméně pro nevelký rozsah teplot se považují za konstantní a jejich hodnota se určuje tak, aby se vystihla rovnováha v daném rozsahu teplot. K odhadu parametrů bináru stačí jeden údaj o rovnovážném složení a teplotě (např. údaj o azeotropu). Z rovnic (2.2-1), (2.2-28b), (2.2-68), (2.2-69) lze pak numerickým řešením získat žádanou dvojici parametrů. Pokud jsou známy aktivitní koeficienty při nekonečném zředění, pak z rov. (2.2-68) pro $x_1=0$

$$\ln \gamma_{1L}^{\infty} = 1 - \ln A_{12} - A_{21} \quad (2.2-70)$$

a z obdobné rovnice pro složku 2 lze snadno určit hledané parametry.

Wilsonova rovnice výborně vystihuje rovnováhu v systému kapalina-pára, neumožňuje však popis systému s omezeně mísitelnými kapalnými fázemi. Pro tento případ se zavádí další parametr, stejný pro všechny bináry, kterým se násobí pravá strana rov. (2.2-68).

Universálnější je rovnice NRTL (non random two liquids)⁶⁶, umožňující popis vícesložkové rovnováhy v systémech kapalina-pára, kapalina-kapalina a také kapalina-kapalina-pára. Pro každý binár je však třeba mít tři empiricky získané parametry. Podobné vlastnosti má rovnice UNIQUAC (universal quasi-chemical), obsahující dva parametry pro každý binár. Zahrnují strukturní parametry molekul (objemové a plošné), počítané z příspěvků jednotlivých funkčních skupin molekuly.

K přímé předpovědi aktivitních koeficientů pouze z vlastností čistých složek se používají vztahy vyplývající z teorie regulárních roztoků, podle které^{25,51}

$$\ln \gamma_{1L} = v_{1L} (\delta_1 - \delta)^2 / RT \quad (2.2-71)$$

$$\delta = \sum_j x_{vj} \delta_j \quad (2.2-72)$$

Parametr rozpustnosti δ_1 se bere obvykle pro standardní teplotu. Objemový zlomek x_{v1} při předpokládané aditivitě objemů

$$x_{v1} = x_1 v_{1L} / \sum_j x_j v_{jL} = x_1 v_{1L} / v_L \quad (2.2-73)$$

Vliv rozdílné velikosti molekul lépe vystihuje vztah zahrnující Flory-Hugginsovu korekci

$$\ln \gamma_{1L} = (v_{1L}/RT) [(\delta_1 - \delta)^2 + \ln(v_{1L}/v_L) + 1 - (v_{1L}/v_L)] \quad (2.2-74)$$

Vztahy (2.2-71) až (2.2-74) se spojují s Chaovou-Seageovou metodou pro výpočet rozdělovacích poměrů uhlovodíků a některých lehkých plynů. V tomto případě se hodnoty v_{iL} počítají z rovnice (2.2-48) a v_L ze stavové rovnice Redlicha-Kwonga.

Obecněji využitelnou předpověď aktivitních koeficientů umožňuje metoda UNIFAC⁶⁶ (UNIQUAC fundamental group activity coefficients), vycházející z příspěvků jednotlivých funkčních skupin molekul (stejně jako UNIQUAC). Obsahuje jeden binární parametr, stejný pro skupiny chemicky podobných látek.

2.3. Výpočty fázové rovnovány vicesložkových směsí

K základním inženýrským výpočtům při řešení separačních procesů patří řešení úlohy, kdy ke známému složení jedné fáze se má určit složení druhé rovnovážné fáze.

Složení každé fáze c-složkové směsi je dáno c údaji. Při rovnováze dvou fází do úplného popisu vstupuje 2c údajů o složení fází, údaj tlaku a teploty, celkem 2c + 2 údajů. Podle fázového pravidla (2.1-1) pro dvě fáze v rovnováze je c stupňů volnosti. Z toho vyplývá, že z 2c + 2 proměnných

$$T, p, x_1, \dots, x_c, y_1, \dots, y_c$$

můžeme zadat c hodnot. K výpočtu zbývajících c + 2 údajů je k dispozici c rovnic (2.2-1) pro c složek, vyjadřující rovnovážné závislosti a dvě vazné podmínky (2.2-3) nebo (2.2-4). Podle výběru zadaných veličin můžeme mít následující výpočtové úlohy:

1. Je dán tlak a složení jedné fáze, počítat rovnovážnou teplotu a složení druhé fáze,
2. dána teplota a složení jedné fáze, počítat rovnovážný tlak a složení druhé fáze,
3. dána teplota, tlak a c-2 údajů o složení jedné fáze, počítat úplné složení pávodní fáze a rovnovážné složení druhé fáze.

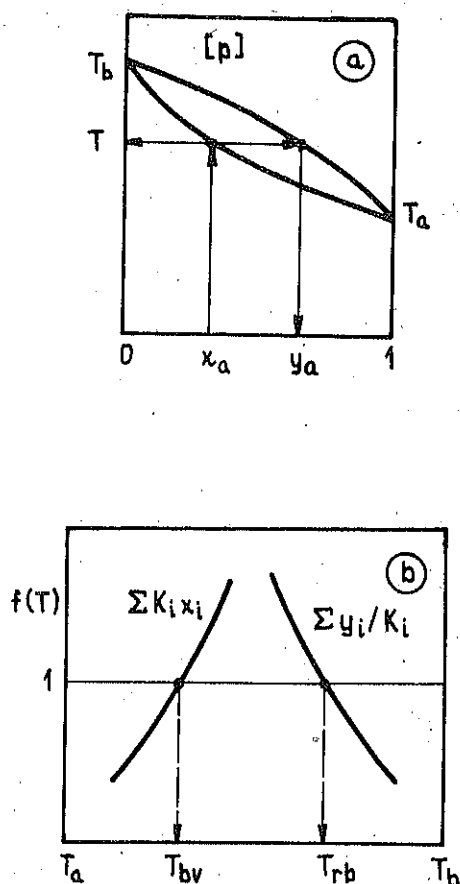
Další možné varianty zadání obvykle nejsou pro praktické výpočty významné.

2.3.1. Výpočty rovnovážných složení spojené s určením teploty nebo tlaku

1. úloha je typická pro výpočty rovnovážného složení systému kapalina-pára. Jedná se o výpočet teploty počínajícího varu (bodu varu) a složení vzniklé parní fáze, je-li dáno složení kapalně fáze, nebo výpočet teploty počínající kondenzace (rosného bodu) a složení vzniklé kapalně fáze, je-li dáno složení parní fáze.

U dvousložkových směsí by v prvním případě byl kromě tlaku zadán zlomek jedné složky v kapalně fázi. Při grafickém řešení v teplotním diagramu se k danému zlomku (x_a) najde na křivce bodu varu teplota a pro tuto teplotu se na křivce rosného bodu najde rovnovážný zlomek v parní fázi (y_a). Postup je naznačen na obr. 2.3-1a. Zlomky druhé složky v obou fázích tvoří dopočet do jedničky podle (2.1-2). Postup při zadaném složení parní fáze je opačný.

Obr. 2.3-1. Určení bodu varu a rosného bodu
a) grafické určení bodu varu
b) schématické zakreslení vazných podmínek



Při výpočtu vícesložkové rovnováhy se musí vycházet z rovnic pro výpočty rozdělovacích poměrů, uvedených v odst. 2.2-2. Z vyjádření (2.2-33) nebo jen z Raoultova zákona (2.2-34) vidíme, že rozdělovací poměry jsou silně závislé na teplotě v důsledku teplotní závislosti tlaku nasyčených par složek (2.2-50). Lze očekávat, že případná závislost na složení fází není tak významná. Na základě této úvahy se nabízí převést řešení soustavy rovnic (2.2-1), (2.2-3) na řešení jedné rovnice vzhledem k jedné (dominující) proměnné, kterou v tomto případě je teplota. Po jejím určení by následoval výpočet rovnovážných zlomků. Takový postup je vlastně analogií popsaného grafického řešení v teplotním diagramu. Řešenou rovnicí při určení rovnovážné teploty je pak vazná podmínka (2.2-4) přepsaná do tvaru

$$f_1(T) = \sum_i K_i(T, p, x_1, \dots, x_c, y_1, \dots, y_c) x_i - 1 = 0 \quad (2.3-1)$$

nebo

$$f_2(T) = \sum_i \frac{y_i}{K_i(T, p, x_1, \dots, x_c, y_1, \dots, y_c)} - 1 = 0 \quad (2.3-2)$$

Rovnice neumožňují implicitní vyjádření hledané teploty, proto je třeba řešit úlohu numerickými metodami postupné aproximace. Postup je založen na postupném výběru proměnných do té doby, než současně vyhovují všem rovnicím, tj. vazné podmínce (2.3-1) nebo (2.3-2) a vztahům pro výpočet K_i .

Algoritmus výpočtu teploty bodu varu a složení parní fáze sestává pak z následujících kroků:

1. Vstup zadaných hodnot složení kapaln. fáze x_i a tlaku p a hodnot dalších veličin, potřebných pro výpočet K_i .
2. Zadání teploty T pro první aproximaci. Např. na základě teplot varu čistých složek.
3. Určení K_i pro první aproximaci na základě zvolené teploty a předpokladu ideálního chování parní fáze.
4. Výpočet složení parní fáze y_i z rovnice (2.2-5a).
Použitím této rovnice místo (2.2-1) se dosáhne splnění podmínky (2.2-3b).
5. Kontrola vazné podmínky (2.3-1), tj. $|\sum_i y_i - 1| < \epsilon$, kde ϵ je zvolené malé číslo.

6. Není-li dosaženo požadovaného souhlasu, volí se nová teplota a počítají nové K_1 z vypočteného složení parní fáze a nové volby teploty.
Opakování bodů 4 až 6 do dosažení požadované shody.

7. Výstup hodnot T , y_1 , případně K_1 .

Výpočet teploty rosného bodu se liší použitím vazné podmínky (2.3-2). Při určení K_1 pro 1. iteraci je obecně vhodnější předpokládat určité složení kapalně fáze, než počítat s předpokladem ideálního roztoku v kapalně fázi. Existuje řada výpočetních programů pro řešení dané úlohy. Vypracované postupy se liší jednak v použití numerické metody řešení, ale také ve způsobu výpočtu rozdělovacích, aktivních nebo fugacitních koeficientů. 25, 30, 64, 78

Určení nové teploty při výpočtu podle bodu 6 vyplývá z použití zvolené numerické metody řešení nelineární rovnice (2.3-1) nebo (2.3-2). Protože rozdělovací poměry K_1 rostou s teplotou, lze očekávat existenci pouze jednoho kořenu rovnice (2.3-1) nebo (2.3-2) ve vymezeném intervalu teplot (T_a , T_b). Pokud se ve směsi nevyskytují azeotropy, pak tento interval je určen nejvyšší a nejnižší teplotou varu složek. Na obr. 2.3-1b je zakreslen typický průběh závislosti funkcí f_1 a f_2 podle rovnic (2.3-1) a (2.3-2) na teplotě.

Při použití Newtonovy metody je nová aproximace teploty určena vztahem

$$T_{(k+1)} = T_{(k)} - \frac{f(T_{(k)})}{f'(T_{(k)})} \quad (2.3-3)$$

Pro výpočet teploty počínajícího varu je derivace

$$f'(T) = \sum_1 x_1 \frac{dK_1}{dT} \quad (2.3-4)$$

a pro výpočet teploty rosného bodu je derivace

$$f'(T) = - \sum_1 \frac{y_1}{K_1^2} \frac{dK_1}{dT} \quad (2.3-5)$$

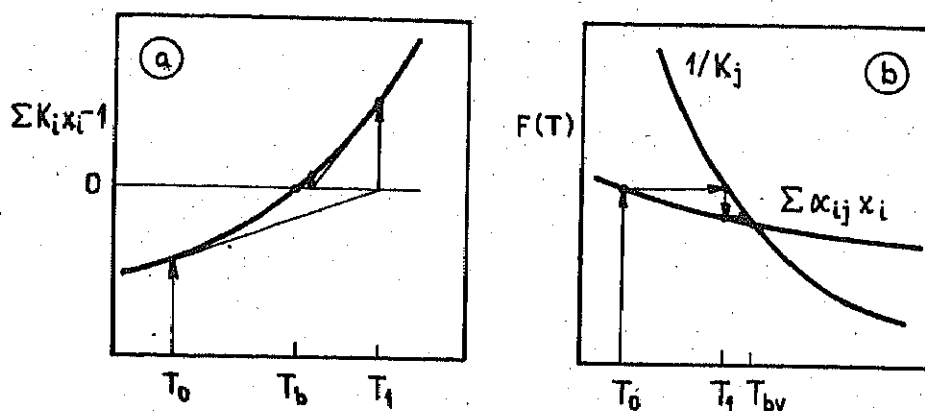
Průběh řešení je schématicky zakreslen na obr. 2.3-2a pro výpočet bodu varu. Nemáme-li do výpočtu zavádět výpočet derivací, je možné použít jiné numerické metody, např. novou teplotu určovat z počáteční volby dvou teplot

$$T_{(k+2)} = \frac{T_{(k)} f(T_{(k+1)}) - T_{(k+1)} f(T_{(k)})}{f(T_{(k+1)}) - f(T_{(k)})} \quad (2.3-6)$$

U nové aproximace je vhodné ověřit, zda leží v intervalu (T_a ; T_b), ve kterém je funkce $f(T)$ definována, a předepsat případný návrat do tohoto intervalu např. novým určením

$$T_{(k+2)} = \frac{T_{(k+1)} + T_a}{2} \text{ nebo } T_{(k+2)} = \frac{T_{(k+1)} + T_b}{2} \quad (2.3-7)$$

Pokud $T_{(k+1)}$ je blíže T_a , použije se vztah první, v opačném případě druhý.



Obr. 2.2-2. Schématické zakreslení numerického řešení teploty bodu varu
a) Newtonovou metodou, b) iterační metodou

Místo rozdělovacích poměrů K_i je možné používat relativních těkavostí α_{ij} , které mají méně výraznou teplotní závislost. To je výhodnější tehdy, chceme-li znát složení druhé fáze a nezáleží-li na přesnosti určení teploty. Hodnota K_j pro referenční složku j , určená z rovnice (2.2-9), může se použít k určení další aproximace teploty ze závislosti $K_j = K_j(T)$.

Iterační výpočet spočívá ve výpočtu

$$K_{j(k+1)} = 1 / \sum_i \alpha_{ij(k)} x_i \quad (2.3-8)$$

vycházíme-li ze složení kapalné fáze nebo

$$K_{j(k+1)} = \sum_i (y_i / \alpha_{ij(k)}) \quad (2.3-9)$$

vycházíme-li ze složení parní fáze. Ze známé závislosti K_j na teplotě se určí nová aproximace teploty $T_{(k+1)}$. Průběh řešení je schématicky zakreslen v obr. 2.3-2b pro výpočet bodu varu.

Uvedené metody zpravidla nevyžadují velkého počtu aproximací k dosažení žádaného souhlasu. Podobným způsobem lze řešit i ostatní úlohy.

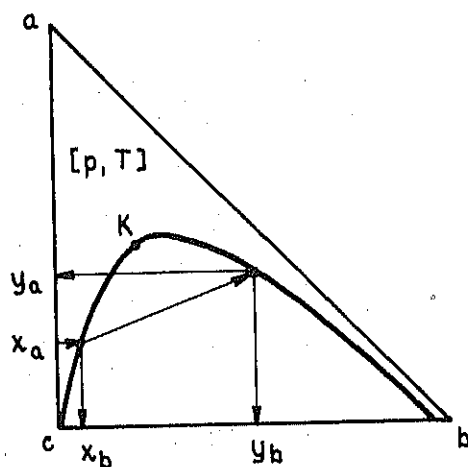
Úloha 2 rovněž přichází v úvahu hlavně pro rovnovážný systém kapalina-pára. Řeší se obdobným způsobem jako úloha 1, vazná podmínka se řeší vzhledem k tlaku.

2.3.2. Výpočty rovnovážných složení při dané teplotě a tlaku

Úloha 3 je typická pro systémy s omezenou rozpustností složek (kapalina-kapalina; plyn-kapalina; kapalina-tuhá fáze), kde příslušné separační procesy probíhají při konstantní teplotě a tlaku.

V tříložkové směsi by kromě tlaku a teploty byl zadán zlomek jedné složky v jedné fázi. Při grafickém řešení (jak je zakresleno na obr. 2.3-3 pro rovnováhu kapalina-kapalina) se k danému zlomku jedné složky (x_a) najde na čáře rozpustnosti zlomek druhé složky (x_b) v téže fázi. V průsečíku konody s druhou větví

Obr. 2.3-3. Grafické určení složení rovnovážných kapalných fází



křivky rozpustnosti se odečtou zlomky složek y_a , y_b v druhé fázi. Zlomky třetích složek v obou fázích tvoří dopočet do jedničky.

Při výpočtu vícesložkové rovnováhy se vychází opět z rovnic (2.2-1), (2.2-3). Je možné rovněž použít principu řešení jedné vazné podmínky vzhledem k jedné proměnné. Zde však může být problematické, který koncentrační zlomek by měl být určující proměnnou, na které budou hlavně záviset rozdělovací poměry složek.

Pokud touto proměnnou je zlomek, jehož určením je známo úplné složení jedné fáze, pak výpočet odpovídá grafickému řešení, kdy nejprve se určí úplné složení jedné váze a z rovnováhy pak složení fáze druhé.

Pokud rozdělovací poměry silně závisí na složení obou fází, může být vhodnějším postupem simultánní numerické řešení soustavy (nelineárních) rovnic

$$\begin{aligned} f_1 &= K_1 x_1 - y_1 = 0 & (i = 1, \dots, c) \\ f_{c+1} &= \sum x_i - 1 = 0 & f_{c+2} = \sum y_i - 1 = 0 \end{aligned} \quad (2.3-10)$$

kde K_i jsou známými funkcemi složení obou fází.

Při aplikaci Newtonovy metody pro více proměnných se při každé aproximaci řeší soustava lineárních rovnic, jak odpovídá maticovému zápisu

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_c} & \frac{\partial f_1}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial y_c} \\ \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_{c+2}}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_{c+2}}{\partial x_c} & \frac{\partial f_{c+2}}{\partial y_1} & \dots & \frac{\partial f_{c+2}}{\partial y_c} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \vdots \\ \Delta x_c \\ \Delta y_c \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} f_1 \\ \vdots \\ f_{c+2} \end{bmatrix} \quad (2.3-11)$$

Formálně řešením maticové rovnice

$$[J] (\Delta z) = -(f) \quad (2.3-12)$$

je vektor

$$(\Delta z) = -(f) [J]^{-1} \quad (2.3-13)$$

kde $[J]^{-1}$ je inverzní maticí k Jacobiho matici $[J]$. Jacobiho matice i vektor

pravých stran (f) se vyčísľují na základě hodnot proměnných z_i k-té aproximace a nové proměnné jsou

$$(z_i(k+1)) = (z_i(k)) + (\Delta z_i(k)) \quad (2.3-14)$$

K vlastnímu výpočtu proměnných Δz_i se použije některá z numerických metod řešení soustavy lineárních rovnic. Při použití Newtonovy metody je třeba brát v úvahu, že konvergence může záviset na volbě prvních hodnot.

Při řešení úloh v jiných koncentračních jednotkách se používá odpovídající vazná podmínka a případně přepočet rozdělovacího poměru podle odstavce 2.2-1. Pro systém s některými složkami přítomnými pouze v jedné fázi se použije vazná podmínka (2.2-11) nebo (2.2-15).

2.4. Volba pracovních podmínek

S fázovou rovnováhou úzce souvisí volba pracovních podmínek, tj. tlaku, případně teploty, při kterých má probíhat dělení. V procesech, kdy přidáváme cizí materiál, je fázová rovnováha vzniklé směsi jedním z určujících faktorů pro volbu přidávané látky. V takovém případě kromě vlastního dělicího procesu je třeba brát v úvahu i regenerační proces přidávané látky. V dělicích pochodech se snažíme dosahovat co nejvyšších hodnot relativního rozdělovacího poměru složek, které chceme rozdělit, tj. relativní těkavosti, selektivity.

Vliv tlaku na relativní těkavost u destilačních pochodů není příliš velký. Snažíme se pracovat při nízkých tlacích; relativní těkavost s klasajícím tlakem obvykle roste. Omezení bývá ekonomické povahy (u podtlaků). Obvykle se vyhýbáme existenci dvou kapalných fází, kromě zvláštních případů, kdy se tohoto využívá.

Tvoří-li původní složky neideální roztok, lze přidáním vhodné další složky zvýšit relativní těkavost původních složek, případně těkavost obrátit.

Při absorpčních pochodech se snažíme pracovat při co nejvyšším tlaku a nejnižší teplotě, tj. při co nejnižším rozdělovacím poměru $K_i = y_i/x_i$ přecházející složky. U desorpce tomu je obráceně. Omezení jsou opět ekonomického charakteru.

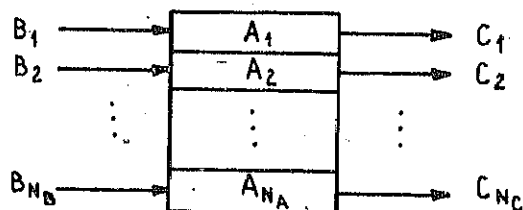
U kondenzovaných systémů je tlaková závislost zanedbatelná. Při výběru extrakčního rozpouštědla snažíme se o co největší heterogenní oblast, z toho důvodu také pracujeme při co nejnižší teplotě (volbu této teploty zase ovlivňují ekonomická hlediska). Chceme získat vysokou selektivitu přecházejících složek k původnímu rozpouštědлу nebo přecházejících složek mezi sebou a vysoké koncentrace těchto složek v extraktu. Rovněž je důležité, jak dalece můžeme odstranit rozpouštědla z produktů. Systém s vysokou selektivitou nemusí být vhodný z hlediska regenerace rozpouštědel. Pro dělicí pochody, kde se vyskytují tuhé látky, platí obdobné úvahy. Často se využívá teplotních změn a tím změny rovnováhy.

Při volbě přidávané cizí látky (rozpouštědla) jsou významná i další hlediska, jako jsou fyzikálně chemické vlastnosti (hustota, povrchové napětí, viskozita, napětí par, body fázových přeměn), stabilita, korozivnost, hořlavost, toxicita, snadnost regenerace, energie potřebná k regeneraci a v neposlední řadě cena a dostupnost.

3. Bilanční vztahy

V této části budeme aplikovat zákon zachování hmotnosti a zákon zachování energie k popisu chování systému, tvořeného heterogenním kontaktním stupněm, který má několik vstupních proudů, několik výstupních proudů a jehož fáze uvnitř systému jsou nulrozměrné. Podle obr.3-1 zahrneme do popisu N_B vstupních proudů B, N_C výstupních proudů C a N_A fází A uvnitř systému. Nemůže se vyskytovat fáze ve výstupních proudech C, která neexistuje uvnitř systému a obvykle fáze přítomné ve vstupních proudech B se budou vyskytovat i uvnitř systému.

Obr. 3-1. Heterogenní kontaktní stupeň



3.1. Bilance hmotnosti a látkového množství

Bilance hmotnosti nebo látkového množství slouží k popsaní změny složení v systému. Pro uvažovaný systém má zákon zachování hmotnosti pro

složku i ve směsi c složek tvar bilance hmotnosti

$$\sum_B \dot{m}_{iB}(\tau) + \sum_A \dot{m}_{iRA}(\tau) = \sum_C \dot{m}_{iC}(\tau) + \sum_A \dot{m}_{iA}(\tau) \quad (3.1-1)$$

kde

$$\dot{m}_{iJ} = \frac{dm_{iJ}}{d\tau} \quad (J = A, B, C, RA) \quad (3.1-2)$$

$\dot{m}_{iB}$ je průtok hmotnosti složky i ve vstupním proudu B,

$\dot{m}_{iC}$ je průtok hmotnosti složky i ve výstupním proudu C,

$\dot{m}_{iRA}$ je rychlost tvorby hmotnosti složky i chemickou reakcí ve fázi A. (Pokud složka zaniká, bude mít zápornou hodnotu),

$\dot{m}_{iA}$ je hmotnost složky i ve fázi A, $\dot{m}_{iA} = dm_{iA}/d\tau$ je rychlost akumulace hmotnosti složky i ve fázi A. Symbolem $\sum_J$ značíme součet dané veličiny ve všech proudech J.

Součtem rovnice (3.1-1) pro všechny složky i se získá bilance směsi

$$\sum_B \dot{m}_B(\tau) = \sum_C \dot{m}_C(\tau) + \sum_A \dot{m}_A(\tau) \quad (3.1-3)$$

kde

$$\dot{m}_J = \sum_i \dot{m}_{iJ} \quad (J = A, B, C) \quad (3.1-4)$$

Symbolem $\sum_i$ značíme součet pro všechny složky i. Protože při chemické reakci

platí zákon zachování hmotnosti

$$\dot{m}_{RA} = \sum_i \dot{m}_{iRA} = 0 \quad (3.1-5)$$

Dělením rovnice (3.1-1) molární hmotností složky M_1 získáme po dosazení

$$\dot{n}_{1J} = \dot{m}_{1J}/M_1 \quad (J = A, B, C, RA) \quad (3.1-6)$$

bilance látkového množství složky i

$$\sum_B \dot{n}_{iB}(\tau) + \sum_A \dot{n}_{iRA}(\tau) = \sum_C \dot{n}_{iC}(\tau) + \sum_A \dot{n}_{iA}(\tau) \quad (3.1-7)$$

$\dot{n}_{iB}$ je molární průtok složky i ve vstupním proudu B, $\dot{n}_{iC}$ ve výstupním proudu C, $\dot{n}_{iRA}$ je rychlost tvorby látkového množství složky i chemickou reakcí ve fázi A, $\dot{n}_{iA}$ je rychlost akumulace látkového množství složky i ve fázi A. Součtem rovnic (3.1-7) pro všechny složky i se získá bilance směsi

$$\sum_B \dot{n}_B(\tau) + \sum_A \dot{n}_{RA}(\tau) = \sum_C \dot{n}_C(\tau) + \sum_A \dot{n}_A(\tau) \quad (3.1-8)$$

kde

$$\dot{n}_J = \sum_i \dot{n}_{iJ} \quad (J = A, B, C, RA) \quad (3.1-9)$$

Obvykle se bilancuje hmotnost, pro kterou je zákon o zachování bezprostředně vyjadřitelný, počet molů se obecně chemickou reakcí nezachovává. V případě, kdy v systému neprobíhá chemická reakce, jsou obě možnosti rovnocenné. Volba, zda bilancovat hmotnost nebo látkové množství, vychází pak obvykle z toho, při jakém vyjádření jsou výpočtové vztahy jednodušší. Jak je vidět, bilance hmotnosti i látkového množství jsou formálně stejné, entalpická bilance se rovněž vyjadřuje stejně jednoduše oběma způsoby. Volba se obvykle podřizuje tomu, v jaké formě jsou zadány fyzikálně chemické zákonitosti, uplatňované při výpočtu difúzního pochodu (fázová rovnováha). Tyto se obvykle vyjadřují jednodušeji molárně. V dalším budeme bilanční vztahy zapisovat molárně, bilanci hmotnosti lze získat z bilance látkového množství jednoduchým přepočtem jednotlivých členů podle rovnice (3.1-6).

Vzniká-li v systému složka i chemickou reakcí, pak z hlediska formálního zápisu je možné zavést místo zdrojového členu $\dot{n}_{iRA}$ fiktivní vstupní proud, pokud složka i zaniká, fiktivní výstupní proud. Při popisu separačních procesů s chemickou reakcí se spíše bilancují jednotlivé prvky nebo funkční skupiny, vázané v jednotlivých fázích, než jednotlivé sloučeniny. V tomto případě jsou zdrojové členy nulové. V dalším zápisu bilančních vztahů budeme zdrojové členy $\dot{n}_{iRA}$ vynechávat s tím, že jsou buď přiřazeny ke vstupním nebo výstupním proudům, nebo jsou nulové pro uvažované složky (prvky, skupiny prvků).

Integrací jednotlivých členů v rovnicích (3.1-6) a (3.1-7) pro časový interval $0 - \tau_b$ získáme

$$\int_0^{\tau_b} \dot{n}_{1J}(\tau) d\tau = \int_0^{\tau_b} \frac{dn_{1J}}{d\tau} d\tau = \int_{n_{1J}(0)}^{n_{1J}(\tau_b)} dn_{1J} = n_{1J}(\tau_b) - n_{1J}(0) \quad (3.1-10)$$

(J=A,B,C)

a obdobně

$$\int_0^{\tau_b} \dot{n}_J(\tau) d\tau = n_J(\tau_b) - n_J(0) \quad (3.1-11)$$

$n_{1B}(\tau_b)$ je látkové množství složky i přivezené v proudu B do času τ_b , $n_{1C}(\tau_b)$ je látkové množství složky i odvedené v proudu C ze systému do času τ_b . Množství látky složky i přivezené (odvedené) v čase $\tau = 0$ do (ze) systému v proudu B(C)

$$n_{1B}(0) = n_{1C}(0) = 0 \quad (3.1-12)$$

Stejně $n_B(\tau_b)$ a $n_C(\tau_b)$ je látkové množství směsi přivezené (odvedené) do (ze) systému v proudu B (C) do času τ_b . V čase $\tau = 0$

$$n_B(0) = n_C(0) = 0 \quad (3.1-13)$$

$n_{1A}(\tau_b)$ je látkové množství složky i ve fázi A v čase τ_b , $n_{1A}(0)$ je látkové množství složky i ve fázi A v čase 0, stejně $n_A(\tau_b)$ je látkové množství směsi ve fázi A v čase τ_b a $n_A(0)$ je látkové množství směsi ve fázi A v čase 0. Dále platí

$$n_J(\tau_b) = \sum_1 n_{1J}(\tau_b) \quad (J = A, B, C) \quad (3.1-14)$$

$$n_A(0) = \sum_1 n_{1A}(0) \quad (3.1-15)$$

Bilance složky i a směsi v bilančním časovém intervalu $0 - \tau_b$ má tvar rovnic

$$\sum_B n_{1B}(\tau_b) + \sum_A n_{1A}(0) = \sum_C n_{1C}(\tau_b) + \sum_A n_{1A}(\tau_b) \quad (3.1-16)$$

$$\sum_B n_B(\tau_b) + \sum_A n_A(0) = \sum_C n_C(\tau_b) + \sum_A n_A(\tau_b) \quad (3.1-17)$$

Dělením jednotlivých členů rovnic (3.1-16) a (3.1-17) časovým intervalem $\Delta\tau_b = \tau_b - 0$ získáme střední hodnoty

$$\bar{n}_{1J} = \frac{1}{\tau_b} \int_0^{\tau_b} n_{1J} d\tau = \frac{n_{1J}(\tau_b) - n_{1J}(0)}{\tau_b} \quad (J=A, B, C) \quad (3.1-18)$$

$$\bar{n}_J = \frac{n_J(\tau_b) - n_J(0)}{\tau_b} \quad (J=A, B, C) \quad (3.1-19)$$

molárních průtoků složek (směsi) ve vstupních a výstupních proudech ($J = B, C$) a střední rychlosti akumulace látkového množství složky (n_{1A}) nebo směsi (n_A) v časovém intervalu $0 - \tau_b$.

Bilanční rovnice zapsaná pomocí středních hodnot (pro časový interval

$0 - \tau_b$) mají tvar

$$\sum_B \dot{\bar{n}}_{1B} = \sum_C \dot{\bar{n}}_{1C} + \sum_A \dot{\bar{n}}_{1A} \quad (3.1-20)$$

$$\sum_B \dot{\bar{n}}_B = \sum_C \dot{\bar{n}}_C + \sum_A \dot{\bar{n}}_A \quad (3.1-21)$$

Probíhá-li proces v ustáleném stavu, jsou akumulární členy v bilančních rovnicích nulové

$$\dot{\bar{n}}_{1A} = \dot{n}_A = \dot{\bar{n}}_{1A} = \dot{\bar{n}}_A = 0 \quad (3.1-22)$$

$$\Delta n_{1A} = n_{1A}(\tau_b) - n_{1A}(0) = 0 \quad (3.1-23)$$

$$\Delta n_A = n_A(\tau_b) - n_A(0) = 0 \quad (3.1-24)$$

Ve skutečnosti existují výchylky od časově středních hodnot a akumulární členy mohou být nenulové. Při volbě dostatečně dlouhého časového intervalu τ_b budou akumulární členy v rovnicích (3.1-16) a (3.1-17) zanedbatelné oproti ostatním členům, které rostou s délkou uvažovaného intervalu, zatímco akumulární členy nepřevýší určitou hodnotu. Pak také akumulární členy v rovnicích (3.1-20) a (3.1-21) budou zanedbatelné.

Pro popis kontinuálního procesu, který probíhá v ustáleném stavu je vhodné používat bilanční rovnice ve tvaru

$$\sum_B \dot{\bar{n}}_{1B} = \sum_C \dot{\bar{n}}_{1C} \quad (3.1-25)$$

$$\sum_B \dot{\bar{n}}_B = \sum_C \dot{\bar{n}}_C \quad (3.1-26)$$

kde střední hodnoty jsou pro časový interval mnohem větší než doba trvání jednotlivých výkyvů.

V bilancích cyklických procesů (3.1-16) a (3.1-17) zapsaných pro periodu cyklu τ_c jsou rovněž akumulární členy nulové, protože

$$n_A(\tau_c) - n_A(0) = 0 \quad (3.1-27)$$

Ve skutečnosti procesy neprobíhají přesně cyklicky. Akumulární členy v rovnicích pro periodu cyklu budou však malé a zanedbatelné vůči ostatním členům, zvláště když bilance zapíšeme pro časový interval několika po sobě následujících cyklů.

Cyklicky nebo jednorázově probíhají vsádkové procesy. Na začátku jsou proudy B uvedeny do zařízení a po skončení procesu jsou ze zařízení proudy C odvedeny. Do bilančního intervalu $0 - \tau_b$ je vhodné zahrnout naplnění a vyprázdnění a použít k popisu bilanční rovnice ve tvaru

$$\sum_B n_{1B} = \sum_C n_{1C} \quad (3.1-28)$$

$$\sum_B n_B = \sum_C n_C \quad (3.1-29)$$

U polokontinuálních procesů mohou být proudy přivedeny jednorázově na počátku procesu a některé jednorázově odvedeny po jeho skončení. Jiné mohou vstupovat nebo vystupovat ze zařízení během procesu. Změny, ke kterým dochází během procesu, je možné popsat bilančními rovnicemi (3.1-7) a (3.1-8). Proudů přiváděných jednorázově na počátku procesu a odváděných po jeho skončení pak zahrnujeme do akumulčních členů, neboť systém je pro tyto proudy během cyklu (procesu) uzavřen. Za začátek bilančního intervalu považujeme okamžik, kdy byl systém naplněn vsádkou. Bilanční rovnice zahrnující bilanční interval $0 - \tau_b$ budou pak (3.1-16) a (3.1-17).

Za předpokladu nulrozměrné fáze A v systému je

$$n_{1A}(\tau) = x_{1A}(\tau) n_A(\tau) \quad (3.1-30)$$

a

$$\frac{dn_{1A}}{d\tau} = \frac{(x_{1A} n_A)}{d\tau} = x_{1A} \frac{dn_A}{d\tau} + n_A \frac{dx_{1A}}{d\tau} \quad (3.1-31)$$

Integrací pro časový interval $0 - \tau_b$ se získá

$$\int_0^{\tau_b} \frac{d(x_{1A} n_A)}{d\tau} d\tau = \frac{x_{1A}(\tau_b) n_A(\tau_b)}{x_{1A}(0) n_A(0)} d(x_{1A} n_A) = x_{1A}(\tau_b) n_A(\tau_b) - x_{1A}(0) n_A(0) \quad (3.1-32)$$

Za předpokladu pístového toku bez axiální difúze bude ve vstupních a výstupních proudech

$$\dot{n}_{1J}(\tau) = x_{1J}(\tau) \dot{n}_J(\tau) \quad (J=B,C) \quad (3.1-33)$$

Integrací pro časový interval $0 - \tau_b$ se získá

$$\int_0^{\tau_b} x_{1J}(\tau) \dot{n}_J(\tau) d\tau = \bar{x}_{1J} \int_0^{\tau_b} \dot{n}_J(\tau) d\tau = \bar{x}_{1J} n_J(\tau_b) = n_{1J}(\tau_b) \quad (J=B,C) \quad (3.1-34)$$

kde střední integrální hodnota

$$\bar{x}_{1J} = \frac{1}{\tau_b} \int_0^{\tau_b} x_{1J}(\tau) d\tau \quad (J=B,C) \quad (3.1-35)$$

Dělením výrazu pro $n_{1J}(\tau_b)$ časovým intervalem τ_b se získá

$$\bar{n}_{1J} = \bar{x}_{1J} \bar{n}_J \quad (3.1-36)$$

Bilanční rovnici pro složku 1 pro popis ustáleného kontinuálního procesu získáme dosazením do rovnice (3.1-25)

$$\sum_B \bar{x}_{1B} \dot{n}_B = \sum_C \bar{x}_{1C} \dot{n}_C \quad (3.1-37)$$

pro popis diskontinuálního (vsádkového) procesu dosazením do rovnice (3.1-28)

$$\sum_B x_{1B} n_B = \sum_C x_{1C} n_C \quad (3.1-38)$$

kde při jednorázovém vstupu a výstupu se předpokládá x_{1J} ($J = B, C$) konstantní a pro popis polokontinuálního procesu dosazením do rovnice (3.1-7) a (3.1-16)

$$\sum_B x_{1B}(\tau) \dot{n}_B(\tau) = \sum_C x_{1C}(\tau) \dot{n}_C(\tau) + \sum_A \frac{d[x_{1A}(\tau) n_A(\tau)]}{d\tau} \quad (3.1-39)$$

$$\sum_B \bar{x}_{1B} n_B(\tau_b) + \sum_A x_{1A}(0) n_A(0) = \sum_C \bar{x}_{1C} n_C(\tau_b) + \sum_A x_{1A}(\tau_b) n_A(\tau_b) \quad (3.1-40)$$

Z hlediska usnadnění výpočtů se někdy používají zlomky složky 1 vztažené na zlomek referenční složky (rov. (2.1-48)).

Toto je výhodné, když referenční složka nepřechází do jiných fází (proudů) a její množství se během procesu nemění. (Někdy se nazývá spojovací látkou).

Zlomky vztažené na základ bez referenční složky se používají hlavně v grafických řešeních (viz odst. 2.1.5). Je možné volit referenční složku v každé fázi A nebo proudů B, C jinou.

Obecně při použití zlomků vztažených na neúplný (redukovaný) základ R

$$x_1^R = x_1 / \sum_R x_j \quad (3.1-41)$$

se látkové množství složky 1, vyskytující se v bilančních rovnicích, vyjádří součinem

$$n_1 = x_1^R n^R \quad (3.1-42)$$

kde látkové množství směsi obsahující jen složky zahrnuté do základu R

$$n^R = \sum_R n_1 = n \sum_R x_1 \quad (3.1-43)$$

a látkové množství

$$n = n^R \sum_1 x_1^R \quad (3.1-44)$$

Někdy se používají molární objemové koncentrace složek. Látkové množství složky 1 se pak vyjádří součinem molární koncentrace c_1 a objemu V

$$n_1 = c_1 V \quad (3.1-45)$$

a látkové množství směsi

$$n = cV \quad (3.1-46)$$

kde molární hustota směsi

$$c = \sum_1 c_1 \quad (3.1-47)$$

Z rov. (3.1-45) a (3.1-46) vyplývá, že

$$c_1 = x_1 c \quad (3.1-48)$$

3.2. Balance energie

Balance energie otevřeného nulrozměrného systému má tvar

$$\sum_B \dot{E}_B + \dot{Q} = \dot{W} + \sum_C \dot{E}_C + \sum_A \frac{dE_A}{d\tau} + \sum_A p_A \frac{dV_A}{d\tau} \quad (3.2-1)$$

$\dot{E}_B$ je tok energie do systému přítokem látky v proudu B, $\dot{E}_C$ je tok energie odnášené ze systému odtokem látky v proudu C, $dE_A/d\tau$ je rychlost akumulace energie ve fázi A v systému. $\dot{Q}$ je přítok tepla do systému vnějším okrajem (stěnami). Zanedbává se axiální vedení tepla ve vstupních a výstupních proudech. $\dot{W}$ je výkon systému konaný mechanickým strojem na okolí. Systém může konat práci působením tlakových a třecích sil na pohybující se tuhé povrchy stroje, které jsou ve styku s tekutinou v systému. S výjimkou nízkoteplotní rektifikace zkapalněných plynů se takové stroje u dělicích pochodů nevyskytují a v dalším tento člen nebudeme uvažovat.

p_A je tlak, kterým fáze A působí na svoje okolí, $dV_A/d\tau$ je rychlost růstu jejího objemu. V nulrozměrném systému se předpokládají rovnoměrné tlaky ve fázích. Je-li tlak ve všech fázích stejný, zjednoduší se poslední člen v rovnici (3.2-1) na

$$\sum_A p_A \frac{dV_A}{d\tau} = p \frac{dV}{d\tau} \quad (p = p_A) \quad (3.2-2)$$

kde

$$V = \sum_A V_A \quad (3.2-3)$$

Člen vyjadřující tlakovou práci je významný tehdy, mění-li systém objem. Obvykle lze zanedbat.

V rovnici (3.2-1) jsou zanedbány méně významné druhy energie (povrchová, elektrostatická apod.). V dělicích procesech jsou dále zanedbatelné změny kinetické a potenciální energie. Energetická bilance přejde pak v entalpiickou bilanci, které se používá k zjištění tepelných efektů v dělicích procesech. Entalpiická bilance (okamžitá) má tvar

$$\sum_B \dot{H}_B + \dot{Q} = \sum_C \dot{H}_C + \sum_A \frac{dU_A}{d\tau} + \sum_A p_A \frac{dV_A}{d\tau} \quad (3.2-4)$$

kde $\dot{H}_J$ je tok entalpie v proudu J ($J = B, C$), U_A je vnitřní energie fáze A, $dU_A/d\tau$ je rychlost akumulace vnitřní energie ve fázi A v systému. V členech odpovídajících proudům B a C se vyskytuje entalpie, kdežto v členu odpovídajícím fázi A je vnitřní energie. Je to způsobeno tím, že při přítoku nebo odtoku látky rozhraním systému je třeba uvažovat kromě vnitřní energie přenášené látkou také tlakovou práci, kterou směs koná při tomto přechodu.

Přičtením a odečtením výrazu

$$\sum_A V_A \frac{dp_A}{d\tau} \quad \text{přejde rovnice (3.2-4) na tvar}$$

$$\sum_B \dot{H}_B + \dot{Q} = \sum_C \dot{H}_C + \sum_A \frac{dH_A}{d\tau} - \sum_A V_A \frac{dp_A}{d\tau} \quad (3.2-5)$$

Při stejném tlaku ve všech fázích

$$\sum_A V_A \frac{dp_A}{d\tau} = V \frac{dp}{d\tau} \quad (p = p_A) \quad (3.2-6)$$

Integrací v časovém intervalu 0 - τ_b se získá

$$\sum_B H_B(\tau_b) + Q(\tau_b) = \sum_C H_C(\tau_b) + \sum_A \Delta U_A + \sum_A \int_0^{\tau_b} p_A \frac{dV_A}{d\tau} d\tau \quad (3.2-7)$$

nebo

$$\sum_B H_B(\tau_b) + Q(\tau_b) = \sum_C H_C(\tau_b) + \sum_A \Delta H_A - \sum_A \int_0^{\tau_b} V_A \frac{dp_A}{d\tau} d\tau \quad (3.2-8)$$

kde

$$\Delta U_A = U_A(\tau_b) - U_A(0), \quad \Delta H_A = H_A(\tau_b) - H_A(0) \quad (3.2-9)$$

a entalpie přivedená nebo odvedená v čase nula a rovněž teplo přivedené v čase nula jsou nulové.

Pro nulrozměrný systém lze dosadit do rovnice (3.2-4) nebo (3.2-5) součin látkového množství a molární vnitřní energie nebo entalpie

$$U_A = u_A n_A, \quad H_A = h_A n_A, \quad (3.2-10)$$

a při zanedbání exiální difúze ve vstupních a výstupních proudech

$$\dot{H}_J = h_J \dot{n}_J \quad (J=B, C) \quad (3.2-11)$$

Po těchto dosazeních entalpická bilance nabývá tvaru

$$\sum_B h_B \dot{n}_B + \dot{Q} = \sum_C h_C \dot{n}_C + \sum_A \frac{d(u_A n_A)}{d\tau} + \sum_A p_A \frac{dV_A}{d\tau} = \quad (3.2-12)$$

$$= \sum_C \dot{h}_C n_C + \sum_A \frac{d(h_A n_A)}{d\tau} - \sum_A v_A \frac{dp_A}{d\tau} \quad (3.2-13)$$

a obdobně bilanční rovnice pro časový interval $0 - \tau_b$.

$$\sum_B \bar{h}_B n_B(\tau_b) + Q(\tau_b) = \sum_C \bar{h}_C n_C(\tau_b) + \sum_A \Delta(h_A n_A) + \sum_A \int_0^{\tau_b} p_A \frac{dv_A}{d\tau} d\tau \quad (3.2-14)$$

$$= \sum_C \bar{h}_C n_C(\tau_b) + \sum_A \Delta(h_A n_A) - \sum_A \int_0^{\tau_b} v_A \frac{dp_A}{d\tau} d\tau \quad (3.2-15)$$

kde

$$\Delta(h_A n_A) = h_A(\tau_b) n_A(\tau_b) - h_A(0) n_A(0), \quad (3.2-16)$$

$$\Delta(h_A n_A) = h_A(\tau_b) n_A(\tau_b) - h_A(0) n_A(0)$$

a střední integrální hodnota

$$\bar{h}_J = \frac{1}{\tau_b} \int_0^{\tau_b} h_J d\tau \quad (J=B, C) \quad (3.2-17)$$

Stejně jako v bilancích látkového množství lze u procesů probíhajících za ustáleného stavu nebo u cyklických procesů zanedbat akumulární členy. Při rovnoměrném tlaku ve fázích bude pro izochorický proces poslední člen v rovnicích (3.2-12) a (3.2-14) nulový, pro izobarický proces bude nulový poslední člen v rovnicích (3.2-13) a (3.2-15).

Uvedené rovnice budou mít stejný tvar i při použití hmotností (hmotnostních toků) a příslušných specifických veličin.

4. Stupně volnosti

Proces probíhající v nulrozměrném systému je určen (vyřešen), jsou-li v každém okamžiku známy extenzivní a intenzivní veličiny popisující všechny proudy vstupující a vystupující ze systému a všechny fáze přítomné v systému. Do popisu procesu vstupuje určitý počet proměnných. Část těchto proměnných je třeba k řešení předem zadat, zbytek se určí výpočtem.

Budeme uvažovat nulrozměrný otevřený systém tak, jak byl vymezen v kapitole 3, s látkovými vstupujícími a vystupujícími proudy bez axiální difúze a vedení tepla, bez chemické reakce a nevykonávající mechanickou práci. Zprvu se omezíme na procesy probíhající za ustáleného stavu nebo cyklicky (jednorázově), u kterých vstupují do popisu pouze veličiny charakterizující proudy, nikoliv vlastnosti fází uvnitř systému. V dalším některé z těchto omezení vypustíme.

4.1. Stupně volnosti nulrozměrného systému

Celkový počet proměnných P se rovná počtu neznámých v systému simultánních algebraických rovnic, popisujících daný proces.

Každý látkový proud obsahující c složek je popsán jednou extenzivní veličinou (průtok) a $c + 1$ nezávislými intenzivními veličinami. Tyto intenzivní veličiny jsou $c-1$ údajů o složení, 1 údaj teploty a 1 údaj tlaku. Je možné zavést jiné intenzivní vlastnosti (např. molární entalpie), nebývá to však účelné. Počet proměnných popisujících látkový proud je

$$P_m = c + 2 \quad (4.1-1)$$

Tepelný proud je dán jednou extenzivní veličinou (tok tepla)

$$P_Q = 1 \quad (4.1-2)$$

stejně jako případný jiný energetický proud. Celkový počet proměnných je dán součtem proměnných popisujících všechny látkové a tepelné proudy

$$P = N_m P_m + N_Q P_Q = N_m (c + 2) + N_Q \quad (4.1-3)$$

kde N_m je počet látkových proudů vstupujících nebo vystupujících ze systému; N_Q je počet tepelných proudů.

Tyto proměnné nejsou nezávislé, jsou vázány vaznými podmínkami. Tyto vazné podmínky jsou vyjádřeny v popisu nezávislými rovnicemi; které lze zapsat v daném algebraickém systému. Můžeme je rozdělit na několik druhů.

Z bilance hmotnosti (látkového množství) získáme pro c složkovou směs c nezávislých rovnic. Počet omezujících podmínek takto získaných je

$$B_m = c \quad (4.1-4)$$

Další jednu vaznou podmínku představuje bilance entalpie

$$B_h = 1 \quad (4.1-5)$$

Tyto bilanční vazné podmínky uvažujeme v každém případě a

$$B = B_m + B_h = c + 1 \quad (4.1-6)$$

Dále mohou existovat další vazné podmínky charakterizující proces v daném systému. Při fázové rovnováze je rozdělení složky mezi dvě rovnovážné fáze určeno rozdělovacím poměrem, při rozdělení mezi tři fáze dvěma nezávislými rozdělovacími poměry. Vaznými podmínkami jsou pak rovnovážné vztahy (2.2-1) pro každou složku. Počet těchto vazných podmínek je

$$R_f = c (f - 1) \quad (4.1-7)$$

kde f je počet fází v rovnováze.

Dalšími vaznými podmínkami mohou být identity intenzivních veličin ve dvou

proudech. Pro rovnost složení proudů jsou to rovnice v tvaru

$$x_{1K} = x_{1L} \quad (4.1-8)$$

pro všechny složky, udávající rovnost složení ve dvou proudech K a L. Je-li N_{ms} počet proudů stejného složení a $N_{ms} < N_m$, je počet těchto vazných podmínek

$$R_s = (N_{ms} - 1) (c - 1) \quad (4.1-9)$$

Mají-li všechny proudy stejné složení, tj. $N_{ms} = N_m$, je pouze

$$R_s = (N_{ms} - 2) (c - 2) \quad (4.1-10)$$

nezávislých vazných podmínek, protože současně platí rovnice bilance hmotnosti.

Stejným způsobem při rovnosti teplot látkových proudů máme vazné podmínky typu

$$t_K = t_L \quad (4.1-11)$$

udávající rovnost teplot ve dvou proudech K, L. Pro N_{mt} proudů stejné teploty a $N_Q > 0$ máme

$$R_t = N_{mt} - 1 \quad (4.1-12)$$

vazných podmínek. Pokud není žádný tepelný proud ($N_Q = 0$) a mají-li všechny proudy stejnou teplotu, tj. $N_{mt} = N_m$, je pouze

$$R_t = N_{mt} - 2 \quad (4.1-13)$$

nezávislých vazných podmínek, protože jednu vaznou podmínku již tvoří entalpická bilance.

Při rovnosti tlaků je pro N_{mp} látkových proudů stejného tlaku

$$R_p = N_{mp} - 1 \quad (4.1-14)$$

vazných podmínek. Protože neuvažujeme hydrodynamické zákonitosti, nemáme žádnou obecnou vaznou podmínku pro tlaky. Podmínky rovnosti teplot a tlaků musíme uvažovat pro výstupní proudy ve fázové rovnováze.

V případech, kdy je třeba uvažovat chemickou rovnováhu, je počet vazných podmínek R_r určen minimálním počtem stechiometrických rovnic popisujících tvorbu všech přítomných sloučenin, tj. minimálním počtem rovnic vyjadřujících chemickou rovnováhu.

Celkový počet vazných podmínek získáme součtem počtu podmínek jednotlivých typů

$$B + R = c + 1 + \sum_{K=f,s,t,p,r} R_K \quad (4.1-15)$$

Jako počet stupňů volnosti soustavy označujeme počet nezávislých proměnných.

$$N_v = P - B - R \quad (4.1-16)$$

Hodnoty tohoto počtu proměnných je třeba zvolit (zadat) pro výpočet. Dosazením z rovnic (4.1-3) a (4.1-15) získáme

$$N_v = c(N_m - 1) + 2N_m + N_Q - 1 - \sum_{K=f,s,t,p,r} R_K \quad (4.1-17)$$

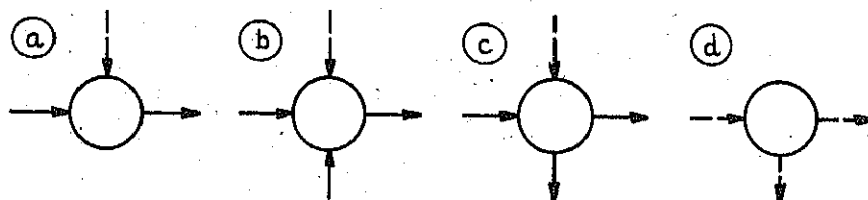
Výběr těchto proměnných nazýváme specifikací. Specifikaci můžeme mít částečnou a úplnou. Částečnou specifikaci S proměnných ($S < N_v$) získáme redukováný počet stupňů volnosti

$$N_{vr} = N_v - S \quad (4.1-18)$$

při úplné specifikaci $N_v = S$. Částečná specifikace vyplývá z údajů, které jsou zadány pro daný dělicí úkol (např. složení směsi, kterou je třeba dělit), ostatní je třeba určit na základě volby uspořádání procesu nebo požadavků na dělení. Zbylé údaje pak lze vypočítat z rovnic, které byly uvažovány jako vazné podmínky. Specifikované veličiny nesmějí být v rozporu s těmito vaznými podmínkami. Mohou rovněž podléhat dalším omezujícím podmínkám, které nebyly v předchozím rozboru uvedeny (mohou to být konstrukční omezení, hydrodynamické zákonitosti a další).

4.2. Stupně volnosti jednoduchých systémů

V tabulce 4.2-1 jsou uvedeny stupně volnosti nejjednodušších typů systémů, určené z rovnic (4.1-16). Na obr. 4.2-1 jsou zakreslena odpovídající proudová schémata. Plnou čarou jsou zakresleny látkové proudy, přerušovanou tepelnou proudy.



Obr. 4.2-1. Schéma

a) ohříváče proudů, b) mísiče proudů, c) děliče proudů, d) děliče tepelného proudů (—> látkový proud, - -> tepelný proud)

V tabulce jsou rozlišeny počty látkových proudů vstupních N_p a výstupních N_Q a počty tepelných proudů N_Q . Na schématech, kde tepelný proud je zakreslen jako vstupní, může být i proudem výstupním. Na určení stupňů volnosti toto nemá vliv. Pro ohříváč nebo chladič specifikací vstupního proudů a tlaku ve výstupním proudě (který je třeba zadat, pokud neuvažujeme další vaznou podmínku pro tlak) zůstává jeden stupeň volnosti např. k určení teploty druhého proudů. Přiváděné teplo lze pak vypočítat z entalpické bilance. Mísič má omezení pouze bilancemi stejně jako ohříváč. Specifikací množství jednoho ze vstupních proudů, složení, teploty a tlaku obou vstupních proudů, tlaku ve výstupním proudě a výměny tepla s okolím je určeno $2c + 5$ proměnných, zbylý jeden stupeň volnosti lze užít např. k zadání množství druhého vstupního proudů. Pro adiabatický mísič ($N_Q = 0$) se snižuje počet proměnných o jednu, pro stejný tlak ve dvou prouděch je $R_p = 1$, ve třech prou-

dech $R_p = 2$. Totéž platí pro teplotu.

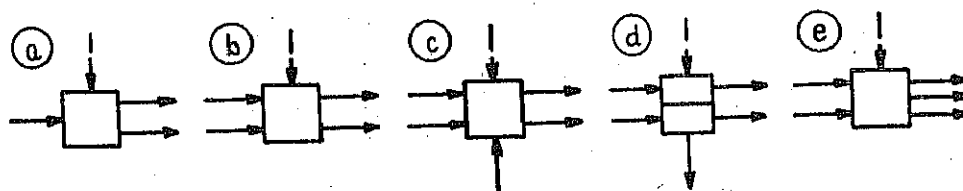
Pro dělič rozdělující mechanicky jeden látkový proud na dva proudy uvažujeme stejnou teplotu, tlak a složení ve výstupních proudech. Po specifikaci děleného proudu, výměny tepla s okolím a tlaku v děliči zbylý jeden stupeň volnosti lze využít k specifikaci poměru rozdělení. Snížení stupňů volnosti lze získat např. z podmínky nulového tepelného proudu nebo podmínky stejného tlaku ve vstupním a výstupních proudech. Pokud by se jednalo o složitý dělič, pro který bychom mohli uvažovat jen vazné podmínky bilancí, počet stupňů volnosti by vzrostl na $N_v = 2c + 6$.

Dva stupně volnosti děliče nebo mísiče dvou tepelných proudů lze využít na specifikaci množství tepla ve dvou proudech. Vaznou podmínkou je pouze entalpická bilance.

Tab. 4.2-1 Stupně volnosti nejjednodušších systémů

	N_B	N_C	N_Q	P	R_s	R_t	R_p	N_v
ohřívač proudu	1	1	1	$2c + 5$	0	0	0	$c + 4$
mísič proudů	2	1	1	$3c + 7$	0	0	0	$2c + 6$
mechanický dělič proudu	1	2	1	$3c + 7$	$c-1$	1	1	$c + 5$
dělič tepelného proudu	0	0	3	3	0	0	0	2

Jsou-li výstupní proudy ze systému tvořeny rovnovážnými fázemi, diskutovaný nulrozměrný systém nazýváme rovnovážným stupněm. Rovnovážné stupně se mohou lišit počtem vstupních a výstupních proudů. Na obr. 4.2-2 jsou zakreslena schémata používaných rovnovážných stupňů a v tab. 4.2.2 jsou uvedeny jejich stupně volnosti podle rovnice (4.1-16). Uvažuje se vždy jeden tepelný proud ($N_Q = 1$).



Obr. 4.2-2. Schémata rovnovážných stupňů

Tab. 4.2-2. Stupně volnosti rovnovážných stupňů

Stupeň	N_B	N_C	P	R_f	R_s	R_t	R_p	N_v
a	1	2	$3c + 7$	c	0	1	1	$c + 4$
b	2	2	$4c + 9$	c	0	1	1	$2c + 6$
c	3	2	$5c + 11$	c	0	1	1	$3c + 8$
d	2	3	$5c + 11$	c	$c-1$	2	2	$2c + 7$
e	2	3	$5c + 11$	$2c$	0	2	2	$2c + 6$

Rovnovážný stupeň s třemi výstupními proudy může mít dva výstupy stejné fáze (d), pak se uplatňují vazné podmínky stejného složení, tlaku a teploty těchto dvou proudů. Stupeň (e) odpovídá třem výstupním rovnovážným fázím. Specifikace budou

diskutovány v dalších kapitolách.

4.3. Stupně volnosti složitějšího celku

Spojením více prvků diskutovaných v předchozím odstavci získáme složitější celek. Pak od součtu stupňů volnosti dílčích prvků je třeba odečíst počet identických veličin, které jsou tímto způsobem zahrnuty dvakrát v uvedeném součtu. Jsou to proměnné, které popisují spojovací proudy mezi dvěma prvky. Pro N_{mi} spojovacích látkových proudů a N_{mi} tepelných proudů je počet identit

$$N_i = N_{mi} (c + 2) + N_{Q1} \quad (4.3-1)$$

Do popisu dále vstupuje nová proměnná N_o udávající počet opakováním určitého prvku. N_o se pak rovná počtu sekcí, v kterých jsou zařazeny prvky stejného druhu. Pořadí dílčích prvků je určeno proudovým schématem a není zahrnuto v proměnných.

Počet stupňů volnosti pro složitější celek skládající se z dílčích prvků o stupních volnosti N_v^e je

$$N_v = \sum_e N_v^e - N_{mi} (c + 2) - N_{Q1} + N_o \quad (4.3-2)$$

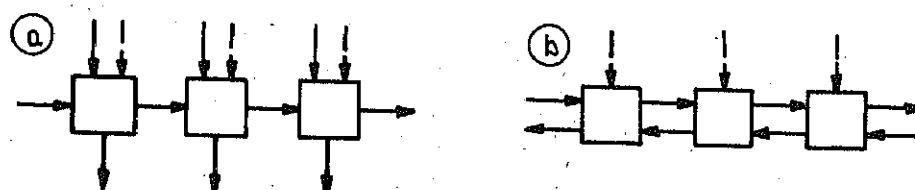
Rovnovážné stupně jsou obvykle uspořádány v sekci s křížovým nebo protiproudým stykem fází, jak je ukázáno na obr. 4.3-1. Počet stupňů volnosti sekce n rovnovážných stupňů typu b je pak podle rovnice (4.3-2)

$$N_v = n(2c + 6) - (n - 1) (c + 2) + 1 = n (c + 4) + c + 3 \quad (4.3-3)$$

Počet stupňů volnosti sekce n rovnovážných stupňů typu b při protiproudém styku je

$$N_v = n(2c + 6) - 2(n - 1) (c + 2) + 1 = 2n + 2c + 5 \quad (4.3-4)$$

U protiproudého uspořádání mohou být tyto sekce odděleny stupni s bočním vstupem



Obr. 4.3-1. Schéma sekce rovnovážných stupňů

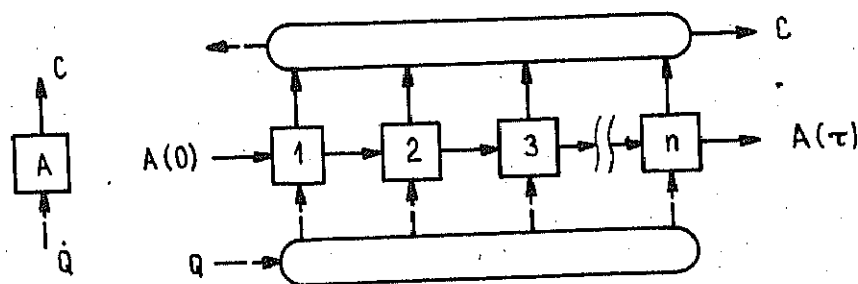
a) s křížovým stykem fází, b) s protiproudým stykem fází

typu c nebo bočním odběrem typu d, případně na koncích připojeny na koncové děliče různých typů. Pro každý konkrétní případ lze z rovnice (4.3-2) určit počet stupňů volnosti.

4.4. Stupně volnosti neustálených procesů

U polokontinuálních pochodů, jak bylo uvedeno v kapitole o bilancích, máme ve stupni fáze A, do stupně se kontinuálně přivádějí proudy B a kontinuálně odvádějí proudy C. Rovněž můžeme uvažovat kontinuální přívod tepelného proudu Q. Pracuje-li systém jako rovnovážný stupeň, výstupní proudy C jsou v každém okamžiku ve fázové rovnováze s fázemi A zůstávajícími ve stupni. Budeme předpokládat, že vlastnosti vstupních proudů se nemění s časem. Za počátek procesu budeme považovat okamžik, kdy ve stupni jsou nasycené fáze.

Tento neustálý proces v jednom stupni lze nahradit řadou stupňů, kdy každý stupeň bude odpovídat časovému intervalu $d\tau$. Toto je zakresleno na obr. 4.4-1. pro nejjednodušší uspořádání, kdy ve stupni je přítomna jedna fáze (A), přivádí se teplo (Q) a odvádí se jeden látkový proud (C). Schéma odpovídá diferenciální destilaci. Rozvinutím procesu v čase se získá sekce n stupňů typu a (viz tab. 4.2-2), přívod tepla do jednotlivých stupňů se uskutečňuje pomocí děliče tepla (b), výstupní proudy se shromažďují v mísiči (c).



Obr. 4.4-1. Nahrazení neustáleného procesu v jednom rovnovážném stupni řadou rovnovážných stupňů

Počet stupňů volnosti sekce n rovnovážných stupňů typu a je podle rov. (4.3-2)

$$N_V^a = n(c + 4) - (n - 1)(c + 2) + 1 = 2n + c + 3 \quad (4.4-1)$$

počet stupňů volnosti děliče tepla je podle rov. (4.1-17)

$$N_V^b = (n + 1) - 1 = n \quad (4.4-2)$$

a mísiče

$$N_V^c = (n + 1)(c + 2) + 1 - (c + 1) = n(c + 2) + 2 \quad (4.4-3)$$

Počet identit mezi mísičem a sekci rovnovážných stupňů je podle rov. (4.3-1)

$$N_1^b = n \quad (4.4-4)$$

a mezi mísičem a rovnovážnými stupni

$$N_1^c = n(c + 2) \quad (4.4-5)$$

Odečtením identit od součtu stupňů volnosti dílčích elementů se získá

$$N_v = 2n + c + 5 \quad (4.4-6)$$

Z předpokladů a uspořádání procesu (tj. uvažovaného rozvinutí v čase) plynou některá omezení, která uplatníme jako částečné specifikace. Určením stejného přívodu tepla do všech stupňů ($n-1$ podmínek), stejného tlaku ve všech stupních ($n-1$ podmínek) a počtu stupňů $n \rightarrow \infty$ (1 údaj) se počet stupňů volnosti zredukuje na

$$N_{vr} = c + 6 \quad (4.4-7)$$

Specifikací tlaku v mísiči a výměny tepla s okolím se počet stupňů volnosti dále sníží na

$$N_{vr} = c + 4 \quad (4.4-8)$$

Tím se získal počet stupňů volnosti vyšetřovaného procesu při popisu veličinami odpovídajícími počátku a konci procesu, vyskytujícími se např. v bilančních rovnicích (3.1-17), (3.1-40), (3.2-15). Další specifikace bude diskutována v odstavci pojednávajícím o diferenciální destilaci.

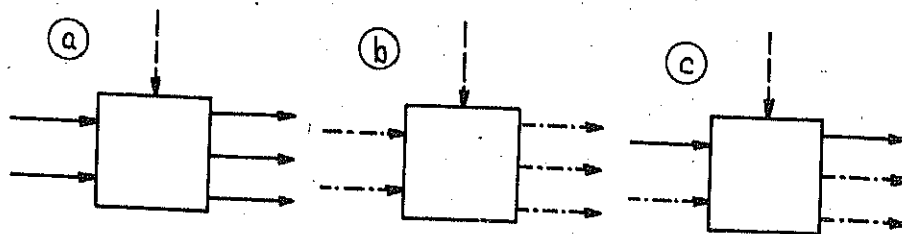
Obdobným způsobem lze odvodit počet stupňů volnosti neustáleného procesu ve stupni s více fázemi a vstupními látkovými proudy.

5. R o v n o v á ž n ý s t u p e ň

Řada dělicích procesů je uskutečňována v jednom kontaktním stupni. Při popisu se vychází z předpokladu, že proudy vystupující ze stupně jsou rovnovážnými fázemi a každá fáze přítomná ve stupni tvoří nulrozměrný systém. Ve skutečnosti fázové rovnováhy není dosaženo, ale často odchylky od rovnovážného složení nejsou významné. Pokud je třeba tyto odchylky zahrnout do popisu nebo výpočtu, zavádí se účinnost stupně, vyjadřující odchylky skutečného složení fází od rovnovážného. Hodnoty účinnosti se zjišťují empiricky pro dané zařízení.

5.1. Rozdělení jednostupňových pochodů

Procesy probíhají buď kontinuálně, vsádkově nebo kombinací obou způsobů, polo kontinuálně. Proudová schémata těchto pochodů jsou zakreslena na obr. 5.1-1. Plnými čarami jsou zakresleny proudy kontinuální, čarovaně proudy přiváděné jednorázově na počátku procesu nebo odváděné po skončení procesu.



Obr. 5.1-1. Schéma jednostupňového procesu a) kontinuálního, b) vsádkového, c) polokontinuálního. (—→ kontinuální látkový proud, - - - → jednorázově přiváděné nebo odváděné látkové proudy, --→ tepelný proud)

Kontinuální procesy probíhají obvykle za ustáleného stavu a všechny látkové proudy jsou kontinuálně přiváděny nebo odváděny ze zařízení. Při vsádkových procesech se na počátku procesu naplní zařízení a po skončení procesu se jednotlivé fáze ze zařízení jednorázově odvedou. Polokontinuální procesy jsou kombinací obou předchozích. Některé proudy se přivádějí jednorázově do zařízení na začátku procesu nebo odvádějí jednorázově po jeho skončení. Během procesu se jiné proudy přivádějí nebo odvádějí kontinuálně. Oba poslední procesy probíhají neustáleně.

Tab.5.1-1. Rozdělení jednostupňových pochodů

počet přiváděných proudů	vznik fází	styk fází	příklad procesu
1	změnou skupenství	<u>kontinuální</u>	rovnovážná destilace
		<u>vsádkový</u>	krystalizace
		polokontinuální	diferenciální destilace
2	přidáním cizího materiálu	<u>kontinuální</u>	absorpce, extrakce
		<u>vsádkový</u>	extrakce, vyluhování
		polokontinuální	přehánění vodní parou

Podle počtu přiváděných proudů můžeme dělit procesy na dvě skupiny (tab.5.1-1). V první skupině vstupuje jeden proud, kterým je dělená směs. Přívodem nebo odebráním tepla dochází ke změně skupenství a ve stupni vznikají obvykle dvě rovnovážné fáze. Příkladem tohoto procesu je v kontinuálním uspořádání rovnovážná destilace, kondenzace, odpařování, krystalizace, tavení, vymrazování. Vsádkové uspořádání je méně obvyklé, používá se při krystalizaci, rozvrstvení omezené množství fází. Polokontinuálnímu uspořádání, kdy ze zařízení kontinuálně vystupuje jeden proud, odpovídá diferenciální destilace, kondenzace, odpařování, krystalizace, tavení, vymrazování. Uspořádání s třemi výstupními fázemi odpovídá odpařování spojené s krystalizací. Kromě rovnovážné destilace ostatní uvedené pochody jsou obvykle isobarické.

Druhou skupinu tvoří pochody, ve kterých kromě dělené směsi se přivádí do zařízení cizí materiál. Vstupují dva proudy a ve stupních vznikají obvykle dvě rovnovážné fáze. Příkladem tohoto procesu v kontinuálním uspořádání jsou absorpce, extrakce, vyluhování, přehánění vodní parou. Vsádkové uspořádání je typické pro extrakci, vyluhování. Polokontinuálnímu uspořádání, kdy do zařízení je přiváděn jeden proud a rovněž jeden je kontinuálně odváděn, odpovídá přehánění vodní parou, diferenciální extrakce a absorpce. Příkladem polokontinuálního procesu, kdy vznikají v zařízení tři fáze, je přehánění vodní parou. Parní fáze kontinuálně vstupuje a vystupuje ze stupně a v zařízení vznikají dvě kapalně fáze. Uvedené procesy této skupiny jsou obvykle izobarické a kromě přehánění vodní parou lze je často považovat za izotermní.

Pochody s více proudy se v obvyklých uspořádáních nevyskytují.

Popis bilancemi hmotnosti (látkového množství) a entalpie byl probrán v kapitole 3. V bilancích budou jeden nebo dva proudy B, dva nebo tři proudy C v kontinuálním a vsádkovém uspořádání. V polokontinuálním uspořádání žádný nebo jeden proud B nebo C a jedna až tři fáze A v systému. Rovnovážné údaje mohou být ve formě rozdělovacích poměrů K_1 , relativních rozdělovacích poměrů α_{1j} , v grafickém vyjádření ve formě fázového diagramu (entalpický diagram, koncentrační diagram) nebo rozdělovacích diagramů. Stupně volnosti rovnovážných stupňů jsou uve-

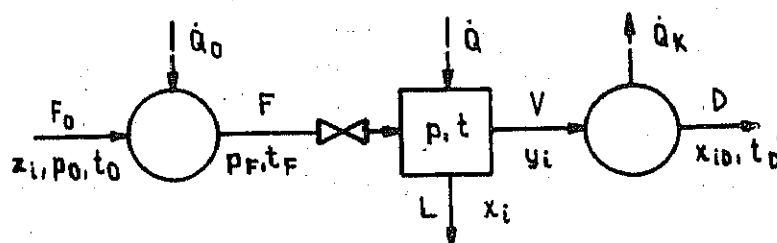
deny v tab. 4.2-2 pro kontinuální ustálené a neustálené procesy.

V dalším budou probírány jednotlivé typy procesů podle počtu proudů a způsobu jejich styku na charakteristických příkladech konkrétních procesů.

5.2. Rovnovážná destilace

5.2.1. Popis procesu

Při rovnovážné destilaci se původní kapalná směs (F) vypařuje tak, aby vzniklé páry (V) byly ve fázové rovnováze se zbylou kapalinou (L) při jejich mechanickém dělení. V praxi se rovnovážné destilaci blíží kontinuální pochod, ve kterém se rychle vypaří část původní kapaliny při dobrém styku mezi kapalinou a parní fází. Obvykle se kapalina zahřívá pod tlakem vede přes škrticí ventil a adiabatickou expanzí do nižšího tlaku nastává téměř okamžité částečné odpaření. Proto se také tento proces nazývá mžiková destilace (flash). Páry po oddělení se opět kondenzují na kapalný destilát (D). Schéma procesu je zakresleno na obr. 5.2-1. Rovnovážná destilace se vyskytuje rovněž jako součást rektifikačního procesu. Kapalný nástřik zahřátý pod tlakem se uvádí do rektifikační kolony, kde se dělí na parní a kapalný proud.



Obr. 5.2-1. Schéma a označení proměnných kontinuální rovnovážné destilace

Druhou možností je zahřívání při tlaku destilace bez použití škrticího ventilu. V tomto případě se ohřívání kapaliny provádí spíše přímo v separačním stupni, bez předehříváče.

Pro zkrácení zápisu bilancí označme molární toky $\dot{J}_i = \dot{n}_{iJ}$ ($J=F, V, L, D$). Za ustáleného stavu bilance složky i je podle rovnice (3.1-25)

$$\dot{F}_i = \dot{V}_i + \dot{L}_i \quad (5.2-1)$$

a bilance směsi podle rovnice (3.1-26)

$$\dot{F} = \dot{V} + \dot{L} \quad (5.2-2)$$

Bilance složky i lze zapsat pomocí zlomků podle rovnice (3.1-37)

$$z_i \dot{F} = y_i \dot{V} + x_i \dot{L} \quad (5.2-3)$$

kde z_i je molární zlomek složky i v nástřiku, y_i v parách a x_i ve zbylé kapalině. Entalpiická bilance vlastního separačního stupně je podle rovnice (3.2-12)

$$h_F \dot{F} + \dot{Q} = h_V \dot{V} + h_L \dot{L} \quad (5.2-4)$$

V případě adiabatické expanze

$\dot{Q}$ odpovídá výměně tepla s okolím (ztráty tepla). Tepelný přítok, potřebný k zahřátí nástřiku, se určí z bilance ohříváče

$$h_{OF} \dot{F} + \dot{Q}_0 = h_F \dot{F} \quad (5.2-5)$$

a odběr tepla v kondenzátoru z bilance kondenzátoru

$$h_V \dot{V} = \dot{Q}_K + h_D \dot{D} \quad (5.2-6)$$

Dále platí rovnovážné vztahy pro každou složku i

$$y_i = K_i x_i \quad (2.2-1)$$

spolu se sumačními vztahy

$$\sum x_i = 1 \quad \sum y_i = 1 \quad (2.2-3)$$

Počet stupňů volnosti dělicího stupně je podle tab.4.2-2

$$N_v = c + 4 \quad (5.2-7)$$

Částečnou specifikací průtoku a složení nástřiku (o údajů), se počet stupňů volnosti redukuje na $N_{vr} = 4$.

5.2.2. Grafické zakreslení

Entalpiické bilance mají jednoduchou interpretaci v entalpiickém diagramu dvousložkové směsi. V entalpiickém diagramu pro tlak p_0 je zahřátí směsi určeno úsečkou $\overline{FF}_0 = \dot{Q}_0/\dot{F}$ a odpovídá přechodu z teploty t_0 na teplotu t_F (viz odst. 2.1-2). Bod F leží v homogenní oblasti kapaliny. Změnou tlaku se přejde na diagram pro tlak p (obr. 5.2-2). Za předpokladu, že škrcení můžeme považovat za izentalpický pochod, poloha bodu F zůstane stejná, leží však nyní v heterogenní oblasti kapalina - pára. Izoterma t procházející bodem F určí na čarách nasycených fází body L a V . Mezi body L , F , V platí pákové pravidlo $\overline{LV} = \overline{VF}/\overline{FL}$. Kondenzace a ohlazení v kondenzátoru na teplotu t_D je zakresleno úsečkou $\overline{VD} = \dot{Q}_K/\dot{D}$. Mezní polohy bodu F jsou na čarách nasycených fází (F' , F'').

Z rovnic (5.2-2) a (5.2-3) získáme rovnici

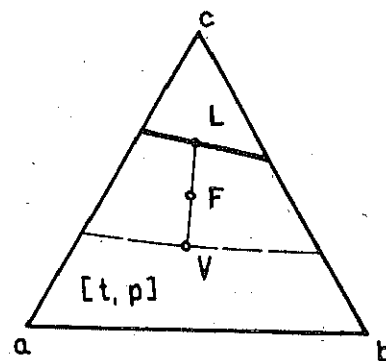
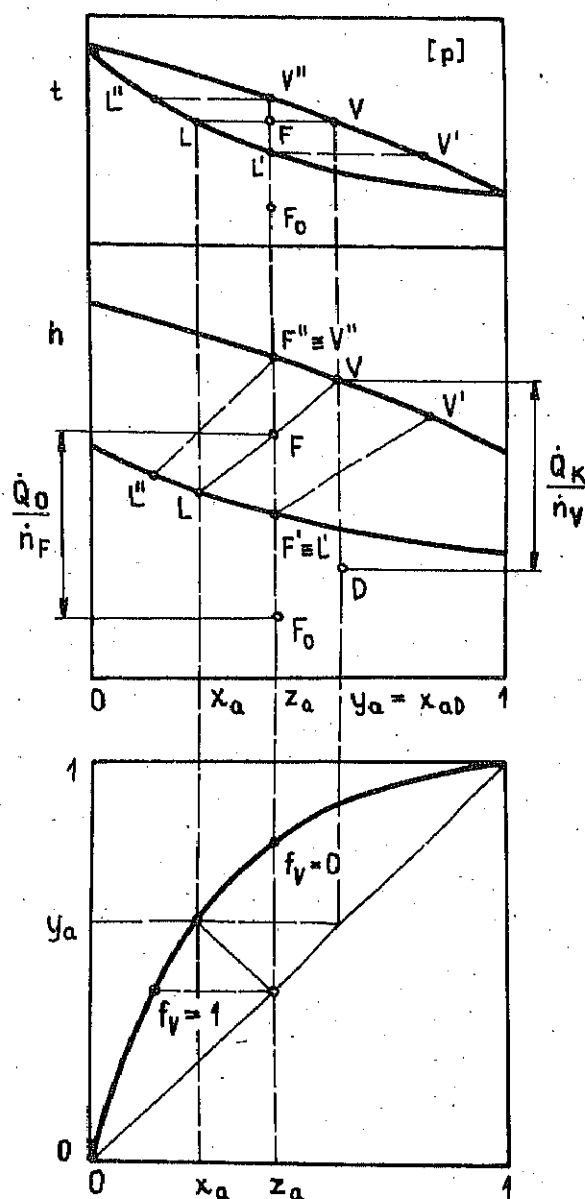
$$-\dot{L}/\dot{V} = (y_1 - x_1)/(x_1 - z_1) \quad (5.2-8)$$

udávající směrnici přímky procházející body $(x_1; y_1)$, $(z_1; z_1)$. Tato přímka protíná v rozdělovacím diagramu rovnovážnou rozdělovací čáru $y_1 = K_1 x_1$ v bodě $(y_1; x_1)$ určujícím rovnovážné koncentrace složky i , jak je zakresleno na obr. 5.2-2 pro složku a . Směrnice přímky (5.2-8) může nabývat hodnot v intervalu $(0; \infty)$.

Jak je vidět z těchto diagramů, rovnovážnou destilací se nezíská dobré rozdělení směsi. Používá se spíše k hrubému dělení před dalším zpracováním.

Dělení tříložkové směsi lze zakreslit v trojúhelníkovém diagramu pro tlak a teplotu dělení (obr. 5.2-3). Body L , F , V leží na spojovací přímce a platí mezi

Obr. 5.2-2. Zakreslení rovnovážné destilace v teplotním, entalpickém a rozdělovacím diagramu dvousložkové směsi



Obr. 5.2-3. Zakreslení rovnovážné destilace v trojúhelníkovém koncentračním diagramu tříložkové směsi

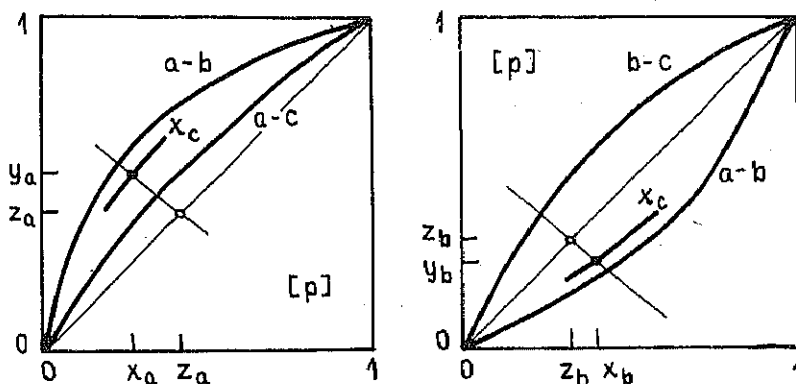
ními pákové pravidlo. Body L, V jsou určeny průsečíkem spojovací přímky procházející bodem F s čarami nasycených fází. Pro praktické řešení se používají spíše rozdělovací diagramy. Do těchto diagramů zakreslujeme podle rovnice (5.2-8) přímky o směrniciach $\frac{\dot{L}}{\dot{V}}$ procházející body $(x_1; z_1)$. Podle obr. 5.2-4 se hledá v rozdělovacích diagramech pro složky a, b průsečík těchto přímek s takovou parametrickou čarou pro x_c , kdy je splněno

$x_a + x_b + x_c = 1$. Nakreslené body pak určují souřadnice y_a, y_b .

5.2.3. Vazné podmínky pro výpočet

Eliminací $\dot{L}$ a y_1 z rovnic (5.2-2), (5.2-3) a (2.2-1) získáme vztah pro koncentraci složky 1 v kapalně fázi

$$x_1 = \frac{z_1}{1 + f_V(K_1 - 1)} \quad (5.2-9)$$



Obr. 5.2-4. Grafické řešení rovnovážné destilace v rozdělovacích diagramech tříložkové směsi

a součtem pro všechny složky i vaznou podmínku

$$\sum_i x_i = \sum_i \frac{z_i}{1 + f_V (K_i - 1)} = 1 \quad (5.2-10)$$

kde

$$f_V = \dot{V} / \dot{F} \quad (5.2-11)$$

je relativní oddestilované množství a může nabývat hodnot v intervalu $0 \leq f_V \leq 1$.

Eliminací $\dot{V}$ a x_i z rovnic (5.2-2), (5.2-3) a (2.2-1) získáme obdobnou rovnici

$$y_i = \frac{z_i}{1 + f_L (1/K_i - 1)} \quad (5.2-12)$$

a součtem pro všechny složky i vaznou podmínku

$$\sum_i y_i = \sum_i \frac{z_i}{1 + f_L (1/K_i - 1)} = 1 \quad (5.2-13)$$

kde

$$f_L = \dot{L} / \dot{F} \quad (5.2-14)$$

obecně může nabývat hodnot v intervalu $0 \leq f_L \leq 1$ a podle (5.2-2)

$$f_L + f_V = 1 \quad (5.2-15)$$

Pro $f_L = 1$ (kdy $z_i = x_i$) získáme z rovnice (5.2-13) vztah pro výpočet bodu varu směsi (2.2-4a). Pro $f_V = 1$ (kdy $z_i = y_i$) získáme z rovnice (5.2-10) vztah pro výpočet rosného bodu směsi (2.2-4b).

Pokud jsou přítomny těkavé složky l, které se nevyskytují v kapalně fázi, pro které platí $1/K_l = 0$ nebo netěkavé složky h, pro které platí $K_h = 0$ je vhodnější provádět v rovnici (5.2-10) sumaci pro $i \neq l$ a v rovnici (5.2-13) pro $i \neq h$. f_V může pak nabývat hodnot v intervalu $\sum_{i \neq h} z_i \geq f_V \geq \sum_{i=1} z_i$ a f_L z intervalu

$$\sum_{i=1}^n z_i = f_L = \sum_{i=1}^n z_i.$$

Rovnovážný vztah lze vyjádřit pomocí relativní těkavosti složky i vůči referenční složce j

$$\alpha_{ij} = \frac{\dot{V}_i}{\dot{V}_j} \cdot \frac{\dot{L}_j}{\dot{L}_i} \quad (5.2-16)$$

dosadíme-li do definičního vztahu (2.2-6)

$$x_i = \dot{L}_i / \dot{L} \quad y_i = \dot{V}_i / \dot{V} \quad (5.2-17a,b)$$

Dosazením za $\dot{V}_j$ do rovnice (5.2-1) získáme

$$\dot{L}_i = \frac{\dot{F}_i}{1 + \alpha_{ij} \dot{V}_j / \dot{L}_j} \quad (5.2-18)$$

a součtem pro všechny složky i

$$\dot{L} = \sum_i \frac{\dot{F}_i}{1 + \alpha_{ij} \dot{V}_j / \dot{L}_j} \quad (5.2-19)$$

Násobením rovnice (2.2-9a) veličinou $\dot{L}$ získáme vaznou podmínku

$$\dot{L} / K_j = \sum_i \alpha_{ij} \dot{L}_i \quad (5.2-20)$$

Obdobně dosazením za $\dot{L}_i$ z rovnice (5.2-16) do (5.2-1) získáme

$$\dot{V}_i = \frac{\dot{F}_i}{1 + \alpha_{ji} \dot{L}_j / \dot{V}_j} \quad (5.2-21)$$

součtem pro všechny složky i

$$\dot{V} = \sum_i \frac{\dot{F}_i}{1 + \alpha_{ji} \dot{L}_j / \dot{V}_j} \quad (5.2-22)$$

a z rovnice (2.2-9b) vaznou podmínku

$$\dot{V} K_j = \sum_j \alpha_{ji} \dot{V}_i \quad (5.2-23)$$

Pro dvousložkovou směs složek a , b plyne z definice (2.2-6)

$$y_a = \frac{x_a}{1 + (\alpha_{ab} - 1)x_a} \quad (5.2-24)$$

Dosazením za y_a do rovnice (5.2-3) pro $i = a$, eliminací $\dot{V}$ pomocí rovnice (5.2-2) získáme po dosazení za $\dot{L} / \dot{F}$ z rovnice (5.2-14) rovnici

$$f_L (\alpha_{ab} - 1) x_a^2 + [\alpha_{ab} - f_L (\alpha_{ab} - 1) - (\alpha_{ab} - 1) z_a] x_a - z_a = 0 \quad (5.2-25)$$

Obdobně dosazením za x_a z rovnice (5.2-26) do rovnice (5.2-3) pro $i = a$ obdobně získáme

$$f_V (\alpha_{ab} - 1) y_a^2 - [1 + f_V (\alpha_{ab} - 1) + (\alpha_{ab} - 1) x_a] y_a + \alpha_{ab} z_a = 0 \quad (5.2-26)$$

5.2.4. Výpočty dělení vícesložkových směsí

Po částečné specifikaci podle odst. 5.2.1. zůstávají 4 stupně volnosti. K úplné specifikaci je možné vybírat z následujících veličin: výměna tepla s okolím (u adiabatického procesu nulová), tlak a teplota (entalpie) nástřiku, tlak a teplota ve stupni, množství vzniklých par nebo kapaliny, relativní oddestilované množství, zlomek (množství) složky v páře nebo kapalině, podíl množství složky v páře a kapalině apod. Při zadávání koncentračních údajů je třeba brát v úvahu, že dělení se může uskutečnit v omezeném rozmezí hodnot, jak je vidět např. z obr. 5.2-2. Teplota a tlak dělení musí odpovídat existenci dvoufázové oblasti. Z uvedených veličin je možné sestavit řadu různých zadání. Zde si ukážeme některá typická.

Vyjdeme-li z předpokladu že K_1 nezávisí na složení a k charakterizaci použijeme relativní oddestilované množství, pak hodnota funkce

$$P = \sum_i \frac{z_i}{1 - f_V (1 - K_1 (t, p))} - 1 \quad (5.2-27)$$

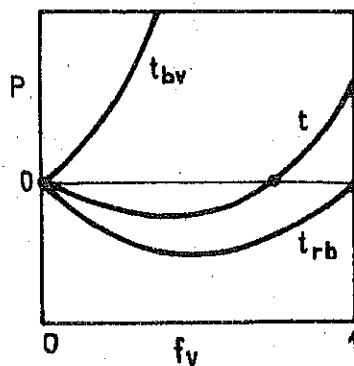
získaná z vazné podmínky (5.2-10) závisí na třech proměnných a pro hledané řešení je nulová

$$P = P(f_V, t, p) = 0 \quad (5.2-28)$$

Jsou-li např. zadány teplota a tlak dělení, hledá se řešení rovnice

$$P(f_V) = 0 \quad (5.2-29)$$

Pro zadanou teplotu dělení ležící mezi bodem varu a rosným bodem směsi závislost P na f_V je zakreslena na obr. 5.2-5. V intervalu $(0; 1)$ má jedno řešení pro f_V . Při použití Newtonovy metody je dále třeba počítat derivaci dP/df_V .



Obr. 5.2-5. Průběh funkce $P(f_V)$

Je vhodné vycházet z první volby $f_V = 1$, pokud jsou všechny složky přítomny v obou fázích, nebo $f_V = \sum_i z_i$ v případě, že existují složky h nepřecházející do parní fáze ($K_h = 0$). Při první volbě f_V menší než odpovídá minimu na křivce na obr. 5.2-5 bychom dostali řešení $f_V = 0$.

Existence minima funkce při numerickém řešení může být nepříjemná. Je možné vaznou podmínku (2.2-3) modifikovat

$$\sum K_1 x_1 - 1 = \sum K_1 x_1 - \sum x_1 = \sum (K_1 - 1) x_1 = 0 \quad (5.2-30)$$

Pak funkce

$$P_1(f_V) = \sum_1 \frac{z_1(K_1-1)}{1+f_V(K_1-1)} \quad (5.2-31)$$

je rostoucí s f_V v požadovaném intervalu.

Po určení hodnoty f_V ostatní veličiny (y_1 , $\bar{L}$, $\bar{V}$, x_1) snadno vypočteme z rovnic (5.2-9), (5.2-11), (5.2-2) a (2.2-1). Zbývá ještě určit z entalpické bilance (5.2-4) teplotu nástřiku t_F při známém tepelném toku $\dot{Q}$ nebo naopak tepelný tok při známé entalpii nástřiku.

Pokud rozdělovací poměry jsou závislé na složení, je možné po vypočtení f_V a složení fází provést opravu K_1 a výpočet opakovat, nebo již při každém kroku numerického řešení počítat složení a opravovat rozdělovací poměry.

Podobně při zadání f_V a p se z vazné podmínky (5.2-28) počítá teplota

$$P(t) = 0 \quad (5.2-32)$$

Funkce P klesá s teplotou t , jak je vidět z obr. 5.2-5. Způsob řešení je obdobný. Teplotu volíme v intervalu mezi bodem varu a rosným bodem. V průběhu numerického řešení je vhodné ověřovat, zda nová aproximace teploty leží v tomto intervalu. Pokud tomu tak není, je třeba předepsat novou aproximaci např. aritmetickým průměrem mezi předchozí hodnotou a mezí intervalu, která je této hodnotě blíže. Totéž platí o výpočtu f_V v předešlé úloze.

Složitější situace nastane, je-li kromě tlaku zadána entalpie nástřiku a tepelný tok. Vazná podmínka (5.2-27) nebo (5.2-31) zůstává funkcí dvou proměnných

$$P(f_V, t) = 0 \quad (5.2-33)$$

Druhou podmínku představuje entalpická bilance

$$R(f_V, t) = (1 - f_V) h_L(t) + f_V h_V(t) - h_F - \dot{Q}/\dot{F} = 0 \quad (5.2-34)$$

Při rozdílných bodech varu složek je funkce P méně citlivá na hodnotu teploty. V tomto případě se po zvolení teploty řešením rovnice (5.2-33) získá f_V a volba teploty se kontroluje vaznou podmínkou (5.2-34). Novou volbu teploty je možné předepsat např. rovnicí (2.3-6). Je-li funkce P citlivější na hodnotu teploty než na f_V , což může být v případě dělení složek s blízkými body varu, je vhodné postup obrátit a z rov. (5.2-33) počítat teplotu a entalpickou bilanci (5.2-34) kontrolovat f_V . V řídkých případech, kdy funkce P je stejně citlivá na hodnoty t a f_V , je třeba řešit současně obě podmínky. Rovnici (5.2-34) je pak vhodné upravit, aby z neznámých veličin obsahovala pouze počítané f_V a t .

$$R(f_V, t) = f_V \sum_1 y_1 h_{1V} + (1 - f_V) \sum_j x_j h_{jL} - h_F - \dot{Q}/\dot{F} \quad (5.2-35)$$

Pomocí bilance (5.2-3) dosadíme za y_1 f_V a dále dosazením za x_1 z rovnice (5.2-9) se získá

$$R(f_V, t) = \sum_1 z_1 h_{1V} + (1 - f_V) \sum_1 \frac{z_1 (h_{1V} - h_{1L})}{1 - f_V (1 - K_1)} - h_F - \frac{\dot{Q}}{F} \quad (5.2-36)$$

K řešení je možné použít např. Newtonovu metodu, podle které se řešením rovnic

$$\frac{\partial P}{\partial f_V} \Delta f_V + \frac{\partial P}{\partial t} \Delta t = -P \quad (5.2-37)$$

$$\frac{\partial R}{\partial f_V} \Delta f_V + \frac{\partial R}{\partial t} \Delta t = -R \quad (5.2-38)$$

počítají difference proměnných

$$\Delta f_V = f_V(k+1) - f_V(k) \quad \Delta t = t_{(k+1)} - t_{(k)} \quad (5.2-39)$$

a nové aproximace $f_V(k+1)$, $t(k+1)$.

5.2.5. Procesy s podobným uspořádáním

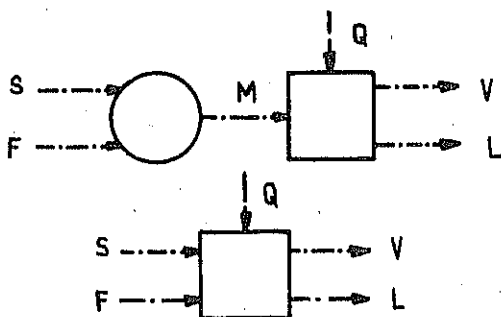
Opačným pochodem je rovnovážná kondenzace, při které část páry kondenzuje tak, aby vzniklý kondenzát byl ve fázové rovnováze se zbylou parou. Samostatně se rovnovážná kondenzace průmyslově používá jen zřídka, blíží se jí proces v některých deflegmátorech.

Metody a úvahy použité při popisu a výpočtu rovnovážné destilace lze aplikovat rovněž pro proces rovnovážné kondenzace, odpařování, krystalizace, částečného tavení, vyvařování. U kondenzovaných systémů se realizují spíše vsádkové procesy.

5.3. Rovnovážná extrakce, absorpce a vyluhování

5.3.1. Popis procesu

Obr. 5.3.1. Schéma rovnovážné extrakce



Při kapalinové extrakci přecházejí složky mezi dvěmi nemísitelnými kapalnými fázemi. V obvyklém vsádkovém uspořádání se surovina (F) a rozpouštědlo (S) při vedou do nádoby (mísice), ve které dochází k intenzivnímu promíchávání a styku fází. Vzniklá disperze (M) se odvede do další nádoby (usazovací), kde se nechá rozvrstvit na extrakt (V) a rafinát (L).

Extraktem nazýváme fázi tvořenou přidáním rozpouštědla, obohacenou o složky přešlé ze suroviny. Smísení a odsmísení může probíhat i v jedné nádobě, proces může být uspořádán vsádkově i kontinuálně. Extrakt se dále obvykle zpracovává (např. destilací) a odděluje se (regeneruje) extrakční rozpouštědlo. Konečným produktem je pak extrakt zbavený rozpouštědla. Rovněž i rafinát se může dále dělit.

Formálně se proces liší od rovnovážné destilace v tom, že v mísiči dochází k smíchání proudů a vznik dvou fází je způsoben přidáním cizího materiálu. Nava-
zuje rozdělení rovnovážných fází je v obou případech stejné. Proces obvykle
uvažujeme jako celek a uspořádání odpovídá rovnovážnému stupni se dvěma vstupní-
mi a výstupními proudy, jak je zakresleno na obr. 5.3-1 pro vsádkový proces.

Pro zkrácení zápisu označme $J_1 = n_{1J}$, $J = n_J$ ($J = F, S, M, L, V$). Bilance
složky 1 za období jednoho pracovního cyklu

$$F_1 + S_1 = M_1 = L_1 + V_1 \quad (5.3-1)$$

a bilance směsi

$$F + S = M = L + V \quad (5.3-2)$$

Bilance složky 1 lze zapsat rovněž pomocí zlomků

$$x_{1F} F + y_{1S} S = x_{1M} M = x_{1L} L + y_{1V} V \quad (5.3-3)$$

kde x_1 označuje zlomek složky 1 v surovině nebo rafinátu, y_1 zlomek složky 1 v ex-
trakčním rozpouštědle nebo extraktu, x_1 ve směsném proudu M. Entalpická bilance má
tvar

$$h_F F + h_S S + Q = h_M M = h_L L + h_V V \quad (5.3-4)$$

Proces obvykle probíhá izotermně (pokud nejsou významné tepelné efekty způsobené
neideálností kapalných roztoků) a entalpickou bilanci není třeba uvažovat.

Dále platí rovnovážné vztahy pro každou složku

$$y_{1V} = K_1 x_{1L} \quad (5.3-5)$$

Počet stupňů volnosti dělicího stupně je podle tab. 4.2-2

$$N_V = 2c + 6 \quad (5.3-6)$$

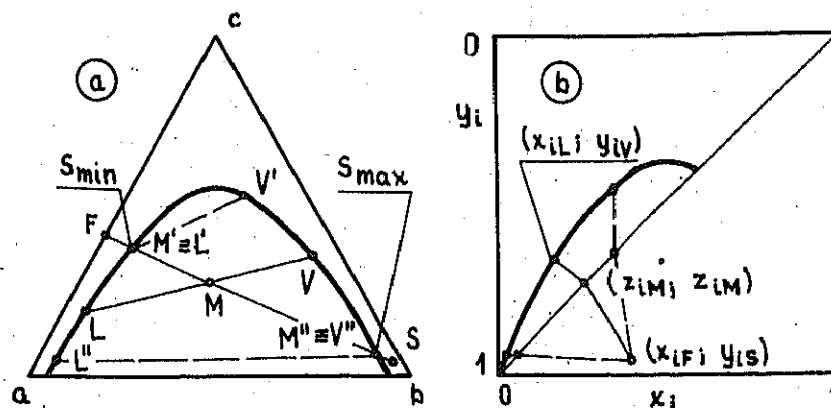
Při částečné specifikaci předpokládáme izobarický a izotermní proces. Jsou-li
specifikovány tlaky a teploty ve vstupujících prouděch a ve stupni (6 údajů), dále
množství a složení suroviny (c údajů) a složení rozpouštědla (c - 1) údajů,
zůstává jeden stupeň volnosti

$$N_{VR} = 1 \quad (5.3-7)$$

Schéma i zápis rovnic jsou naprosto stejné i pro vyluhování. Stejně schéma bude
i pro absorpci. Ponecháme-li značení zlomků x_1 v těžší fázi a y_1 v lehčí fázi,
pak v rov. (5.2-3) zapsané pro absorpci bude místo x_{1F} zapsáno y_{1F} a místo y_{1S}
bude x_{1S} .

5.3.2. Grafické zakreslení

V trojúhelníkovém (izotermním, izobarickým) diagramu tříložkové směsi ře-
šíme dvě základní úlohy, smísení dvou proudů a určení rovnovážného složení fází.
Smísení suroviny a rozpouštědla je zakresleno úsečkou $\overline{FS}$ (obr. 5.3-2a). Poloha
bodu M představující složení směsného proudu je určena pákovým pravidlem



Obr. 5.3-2. Grafické řešení rovnovážné extrakce

a) v trojúhelníkovém, b) v rozdělovacím diagramu

$S/F = F \cdot M / M \cdot S$. Spojovací přímka procházející bodem M určí na čarách nasycených fází body L, V udávající rovnovážná složení fází. Mezi body L, M, V platí pákové pravidlo $V/L = L \cdot M / M \cdot V$. Mezní polohy bodu M jsou na čarách nasycených fází (M' , M''). Podle pákového pravidla bod M' odpovídá minimální spotřebě rozpouštědla a vzniká první kapka extraktu V' . Maximální spotřebě rozpouštědla, kdy ještě existuje poslední kapka rafinátu L'' , odpovídá bod M'' . Body $L' = M'$ a L'' představují mezní polohu bodu L, body V' a $V'' = M''$ mezní polohy bodu V.

Z bilance (5.3-2) a (5.3-3) získáme pro smíšení rovnici

$$-\frac{F}{S} = \frac{y_{1S} - z_{1M}}{x_{1F} - z_{1M}} \quad (5.3-8)$$

udávající směrnici přímky procházející body $(x_{1F}; y_{1S})$ a $(z_{1M}; z_{1M})$. Pro rozdělení fází získáme

$$-\frac{L}{V} = \frac{y_{1V} - z_{1M}}{x_{1L} - z_{1M}} \quad (5.3-9)$$

udávající směrnici přímky procházející body $(x_{1L}; y_{1V})$ a $(z_{1M}; z_{1M})$. Bod $(x_{1L}; y_{1V})$ leží současně na rovnovážné rozdělovací čáře v rozdělovacím diagramu složky i. Obě přímky jsou zakresleny na obr. 5.3-2b spolu s jejich mezními polohami.

Při grafickém řešení se někdy používá diagramů v Janeckého souřadnicích. Bilance složky i má tvar

$$x_{1F}^{-b} F^{-b} + y_{1S}^{-b} S^{-b} = z_{1M}^{-b} M^{-b} = x_{1L}^{-b} L^{-b} + y_{1V}^{-b} V^{-b} \quad (5.3-10)$$

kde

$$J^{-b} = \sum_{i \neq b} J_i \quad (J=F, S, M, L, V) \quad (5.3-11)$$

Použití Janeckého souřadnic bude ukázáno v odst. 5.5.

Mezi body S, M, F a V, M, L platí pákové pravidlo. V případě, že rozpouštědlo je

čistá složka b je $y_{bS}^{-b} = \infty$ a $S^{-b} = 0$. Z bilance složky b

$$(F^{-b} + S^{-b}) z_{bM}^{-b} = F^{-b} x_{bF}^{-b} + S \quad (5.3-12)$$

určíme souřadnici

$$z_{bM}^{-b} = x_{bF}^{-b} + \frac{S}{F^{-b}} \quad (5.3-13)$$

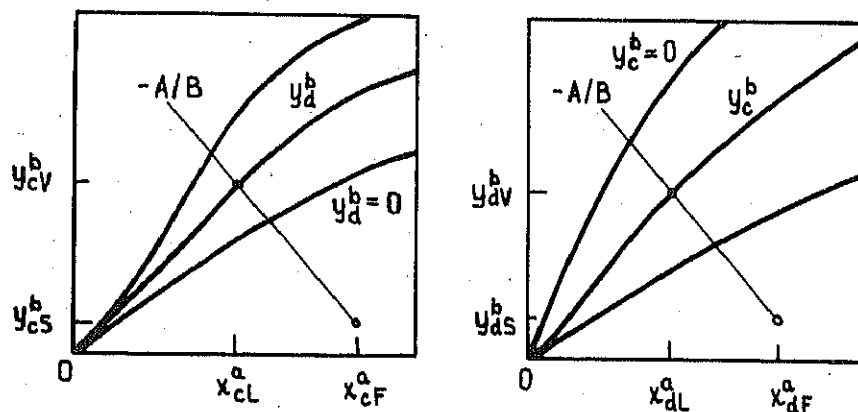
Jsou-li rozpouštědla a, b, nemísitelná, je vhodné bilanci složky i=a, b zapsat ve tvaru

$$x_{iF}^a A + y_{iS}^b B = x_{iL}^a A + y_{iV}^b B \quad (5.3-14)$$

kde zlomky vztahujeme na čisté složky. V rovnici $A = n_A$, $B = n_B$ jsou množství čistých rozpouštědel. Z bilance získáme rovnici

$$-\frac{A}{B} = \frac{y_{iS}^b - y_{iV}^b}{x_{iF}^a - x_{iL}^a} \quad (5.3-15)$$

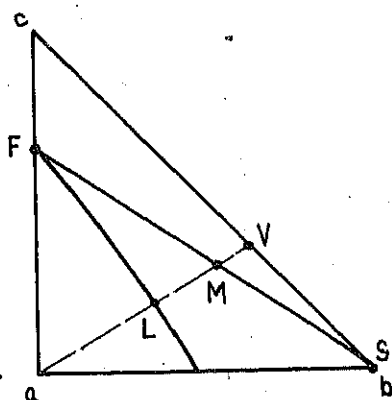
udávající směrnici přímky danou dvěma body $(x_{iF}^a; y_{iS}^b)$ a $(x_{iL}^a; y_{iV}^b)$. Současně bod $(x_{iL}^a; y_{iV}^b)$ leží na rovnovážné rozdělovací čáře v rozdělovacím diagramu složky i. Přejíždí-li jedna složka c mezi nemísitelnými rozpouštědly a, b, hledáme průsečík uvedené přímky s rozdělovací čarou složky c. Přejíždějí-li dvě složky c, d, potřebujeme ke grafickému řešení dva diagramy (stejně jako u rovnovážné destilace tříložkové směsi). Podle obr. 5.3-3 zakreslíme body o souřadnicích $(x_{iF}^a; y_{iS}^b)$ v obou diagramech složek c, d a na přímce o směrnici $-A/B$ hledáme takový průsečík s parametrickými čarami, kdy získaná dvojice údajů y_c^b, y_d^b z jednoho diagramu odpovídá dvojici stejných údajů z diagramu druhého.



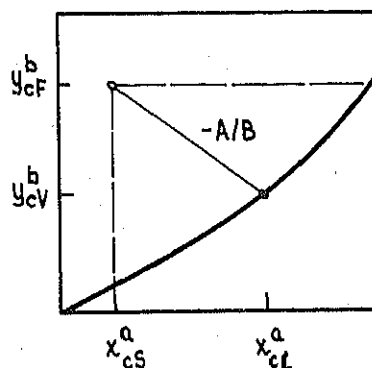
Obr. 5.3-3. Grafické řešení rovnovážné extrakce v rozdělovacích diagramech složek c, d pro čtyřsložkovou směs s nemísitelnými rozpouštědly a, b

Stejně jako při extrakci lze do trojúhelníkového diagramu zakreslit řešení pro vyluhování, jak je ukázáno na obr. 5.3-4. Často se vyskytují rovnovážné diagramy, kde složení je vyjadřováno pomocí zlomků vztahovaných na neúplnou směs.

Při zakreslení absorpce v rozdělovacím diagramu přecházející složky leží bod $(x_{iS}; y_{iF})$ nad rovnovážnou křivkou. Toto je pro případ nepřecházejících složek (netěkavé rozpouštědlo a, inertní plyn b) zakresleno na obr. 5.3-5.



Obr. 5.3-4. Zakreslení vyluhování v trojúhelníkovém diagramu (a-tuhá látka, b-rozpouštědlo, c-přecházející látka)



Obr. 5.3-5. Zakreslení absorpce v rozdělovacím diagramu přecházející složky (a-netěkavé rozpouštědlo, b-inertní plyn, c-přecházející složka)

V diagramu lze snadno určit mezní polohy bilančních (pracovních) přímk a rozmezí dělení, tak jak bylo ukázáno u rovnovážné destilace.

5.3.3. Výpočet dělení vícesložkové směsi

Podle specifikace v odstavci (5.3-1) zůstává jeden stupeň volnosti pro další zadání. Volíme-li množství rozpouštědla S, je tím určeno množství a složení směsného proudu M. K výpočtům pak lze použít vazné podmínky uvedené pro výpočet rovnovážné destilace, v kterých místo množství a složení nástřiku F bude množství směsného proudu M, určené rov. (5.3-2) a složení směsného proudu, které podle bilancí (5.3-2) a (5.3-3) je

$$z_{iM} = \frac{x_{iF} + y_{iS} S/F}{1 + S/F} \quad (5.3-16)$$

Počítanou veličinou by bylo relativní množství lehčí fáze $f_V = V/M$ nebo jiná obdobná veličina. Při jiné volbě zadání se výpočet stane složitějším, jak je z uvedených rovnic zřejmé.

5.4. Přehánění cizí látkou

5.4.1. Popis procesu

Do destilačního zařízení se přivádí cizí látka, která má usnadnit dělení směsi a na druhé straně má být snadno oddělitelná od přehnané směsi. Používá se takpová látka, která se málo rozpouští v kapalně fázi suroviny. Touto látkou je buď inertní plyn nebo pára, jejíž kondenzát je prakticky nemísitelný s původní směsí. V tomto druhém případě se ve stupni bude tvořit vrstva kondenzátu z přivádě

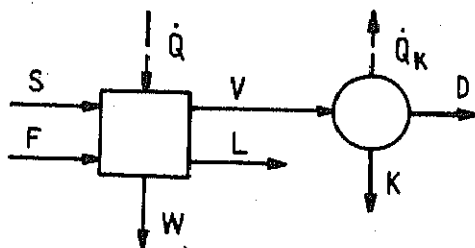
děné páry cizí látky, jestliže součet dodaného tepla do vařáku a zjevného tepla páry je menší než teplo potřebné k odpaření směsi. Přítomností cizí látky se snižuje teplota destilace na teplotu, při které napětí par směsi doplněné o parciální tlak přidávané cizí látky se rovná pracovnímu tlaku.

Hlavní význam přehánění cizí látkou spočívá ve snížení teploty destilace, takže se může zamezit chemické přeměně při vyšší teplotě. Nejběžnější přeháněcí látkou je vodní pára. Proces je pak omezen na směsi nemísitelné s vodou. Vzhledem k spotřebě páry je přehánění horší než destilace, nevyužívá se entalpie přiváděné páry, která přechází do kondenzátoru. Pro snížení spotřeby páry je třeba provádět přehánění při co nejnižším tlaku a při maximální přípustné teplotě.

Inertní plyn se používá k odstranění malého množství těkavé příměsi, která se dále nezpracovává. Tento případ se příliš neliší od desorpce rozpuštěného plynu z roztoku druhým inertním plynem.

Kondenzační obdoba procesu se nepoužívá.

Schéma procesu je na obr. 5.4-1. Kapalná směs (F) je přiváděna do vypařovacího prostoru spolu s proudem páry (S) přeháněcí složky s (obvykle voda). Přeháněcí složka s musí být v kapalném stavu nemísitelná s původní směsí. Vzniklá pára (V) je odváděna do kondenzátoru, z kterého jsou odváděny kapalná fáze destilátu (D) a kondenzátu přeháněcí složky (K). Z dělicího stupně je odváděn destilační zbytek (L) často doprovázený kondenzátem přeháněcí složky (W).



Obr. 5.4-1. Schéma kontinuálního přehánění parou

Stejně jako v předchozích odstavcích pro zjednodušení zápisu označíme $j = n_j$ ($j=S, V, F, L, D, W, K, M$). V ustáleném stavu je bilance látkového množství směsi pro dělicí stupeň

$$\dot{F} + \dot{S} = \dot{M} = \dot{V} + \dot{L} + \dot{W} \quad (5.4-1)$$

a kondenzátor

$$\dot{V} = \dot{D} + \dot{K} \quad (5.4-2)$$

Složková bilance stupně je

$$x_{1F} \dot{F} + y_{1S} \dot{S} = z_1 \dot{M} = y_1 \dot{V} + x_1 \dot{L} + x_{1W} \dot{W} \quad (5.4-3)$$

Při splnění podmínky zanedbatelné mísitelnosti složky s a přeháněné směsi v kapalném stavu je účelné psát zvlášť bilance přeháněcí složky

$$\dot{S} = \dot{V}_s + \dot{W} \quad \dot{V}_s = y_s \dot{V} \quad \dot{V}_s = \dot{K} \quad (5.4-4)$$

přeháněné směsi a jejích složek ($i \neq s$)

$$\dot{F} = \dot{V}^{-s} + \dot{L} \quad \dot{V}^{-s} = \dot{V}(1-y_s) \quad \dot{V}^{-s} = \dot{D} \quad (5.4-5)$$

$$x_{1F} \dot{F} = y_1^{-s} \dot{V}^{-s} + x_1 \dot{L} \quad y_1^{-s} = y_1 / (1 - y_s) \quad y_1^{-s} \dot{V}^{-s} = x_{1D} \dot{D} \quad (5.4-6)$$

Entalpická bilance dělicího stupně a kondenzátoru jsou

$$h_F \dot{F} + h_S \dot{S} + \dot{Q} = h_V \dot{V} + h_L \dot{L} + h_W \dot{W} \quad (5.4-7)$$

$$h_V \dot{V} = h_D \dot{D} + h_K \dot{K} + \dot{Q}_K \quad (5.4-8)$$

Pro rovnovážné koncentrace složek v kapalně fázi přeháněných složek a parní fázi platí

$$y_1 = K_1 x_1 \quad (5.4-9)$$

a v případě vzniku kondenzátu W současně

$$y_1 = K'_1 x_{1W} \quad (5.4-10)$$

Počet stupňů volnosti (tab.4.2-2) je

$$N_V = 2c + 6 \quad (5.4-11)$$

Specifikací množství, složení, teploty a tlaku kapalně přeháněné směsi, výměny tepla s okolím, tlaku ve stupni, složení, teploty a tlaku přiváděné páry se počet stupňů volnosti redukuje na jeden.

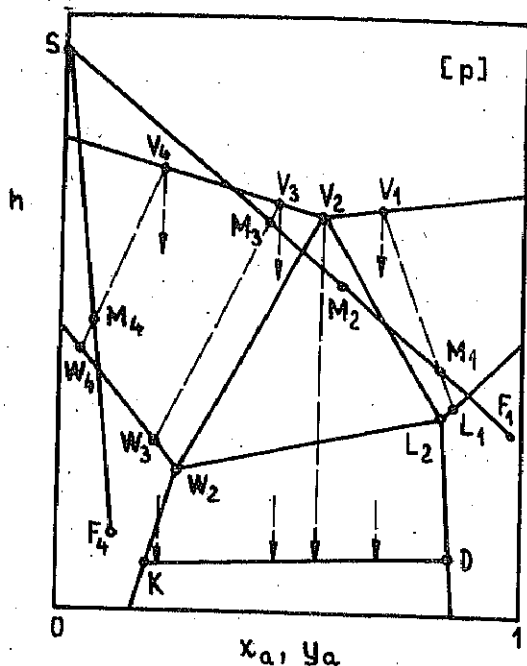
5.4.2. Grafické zakreslení

Zakreslení procesu v entalpickém diagramu si ukážeme pro dva případy. V prvním případě se jedná o dělení těkavé složky od malých množství netěkavých složek (pro které $K_h = 0$). Oddělujeme-li např. těkavou složku (a) od ostatních netěkavých složek (nečistot), proces můžeme uvažovat pro dvousložkovou směs přeháněná složka (a)-přeháněcí složka (s). Rovnováha odpovídá přítomnosti heterogenního azeotropu.

Jak je vidět z obr. 5.4-2, podle poměru smísení proudů suroviny F_1 a přeháněcí páry S se získají směsné proudy M, které se rozpadnou na parní fázi V_1 a kapalnou L_1 nebo parní fázi V_3 a kapalnou W_3 při dvoufázové rovnováze, nebo parní fázi V_2 a dvě kapalně fáze L_2 , W_2 při třífázové rovnováze. Páry po ochlazení do dvoufázové oblasti kapalných fází se rozdělí na destilát D a kondenzát K. Uvedené uspořádání procesu je typické pro přehánění organické látky (a) vodní parou (s). Obvykle se volí poměr smísení tak, aby se získala jen jedna kapalná fáze (L_1) a páry (V_1) měly vysoký obsah přeháněné složky. Navíc se často používá snížený tlak, kdy koncentrace přeháněné složky bývá ještě vyšší.

Může také existovat uspořádání, kdy se odstraňují složky přítomné v malém množství ve směsi se složkou (s), jejíž pára se přivádí. Takový proces je typický pro čištění odpadních vod od těkavých organických látek. Odstraňování složky (a) je zakresleno v levé části obr. 5.4-2 body F_4 , S, M_4 , W_4 , V_4 .

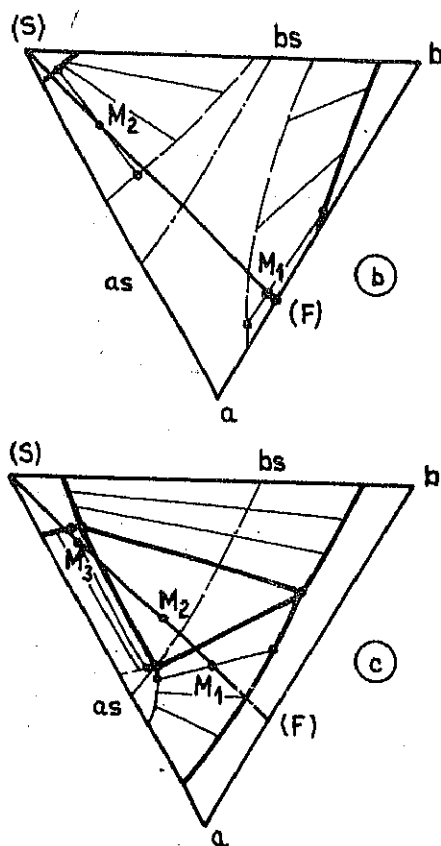
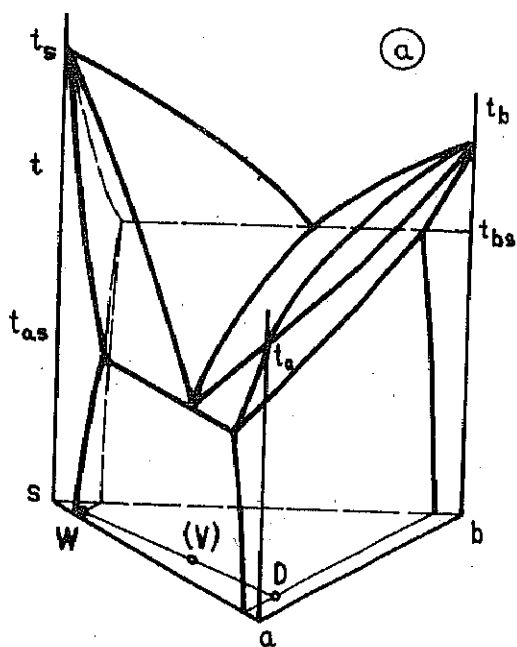
Povšimněme si ještě na entalpickém diagramu 5.4-2, že bod varu směsi dvou omezeně mísitelných kapalin odpovídá třífázové rovnováze heterogenního azeotropu, zatímco rosný bod zpravidla rovnováze dvou fází, pokud složení směsi není rovno složení par heterogenního azeotropu. Která kapalná fáze vznikne při rosném bodu závisí na složení směsi ve srovnání se složením par azeotropu, jak je vidět např.



Obr. 5.4-2. Zakreslení přehánění parou v entalpickém diagramu

s porovnání poloh bodů V_1, V_2, V_3 .

Třetím případem, který si ukážeme, je dělení dvou složek a, b pomocí páry složky c, která je v kapalném skupenství omezeně mísitelná s původními složkami a, b. Rovnovážný teplotní diagram je zakreslen na obr. 5.4-3a. Složky a, s a b, s tvoří binární heterogenní azeotropy. V diagramu je složka a těkavější a nejnižší teplotu varu má heterogenní azeotrop a-s. Izotermní řez nad teplotou azeotropu b-s, ale pod teplotami varu složek b, s je zakres-



Obr. 5.4-3. Dělení v tříložkovém systému s omezeně mísitelnou přeháněcí složkou a) teplotní diagram, b) izotermní řez s dvoufázovými oblastmi kapalina-pára ($t_a < t_{bs} < t < t_b < t_s$), c) izotermní řez s třífázovou oblastí ($t_{as} < t < t_a < t_{bs}$)

len na obr. 5.4-3b. V řezu jsou zakresleny dvě heterogenní oblasti kapalina-pára kolem bodů čistých složek b, s. Při teplotním řezu mezi teplotami obou azeotropů (obr. 5.4-3c) se objeví kromě dvou oblastí kapalina-pára a oblasti omezené mísitelnosti kapalina-kapalina i trojúhelníková třífázová oblast dvou kapalin a páry. Vrcholy trojúhelníků, odpovídajících parní fázi, leží na průřezu třífázové čáry, která je průsečnicí dvoufázových parních ploch v prostorovém teplotním diagramu. Při teplotě nižší, než je teplota azeotropu a-s, je v teplotním řezu pouze dvoufázová oblast omezeně mísitelných kapalin (obr. 2.1-10a). Směsný bod M může ležet při dané teplotě v dvoufázové nebo třífázové oblasti, jak je zakresleno na obr. 5.4-3b, c. Ochlazením par se získá rozdělení na fázi D obohacenou těžavější složkou a na fázi W přeháněcí složky s (je zakresleno v podstavě na obr. 5.4-3a). Na obrázcích jsou body označené písmenem v závorce průřezem bodů, které odpovídají proudům o jiných teplotách, než je teplota řezu. Pokud má mít separační proces smysl, homogenní oblasti kapalných fází musí být menší, než odpovídá obrázku. Pokud je cílem oddělení složek a, b, není vhodné umístit směsný bod do dvoufázové oblasti pára - kapalina přeháněcí složky, kdy obě složky a, b přejdou do páry a kapalná fáze je tvořena přeháněcí složkou.

5.4.3. Vazné podmínky rovnováhy

Pokud přeháněcí složka s nekondenzuje, tj. $K_s = \infty$, ze vztahů

$$y_1 = K_1 x_1 \quad (1 \neq s), \quad x_s = 0 \quad (5.4-11)$$

se sumací získají vazné podmínky

$$\sum_{1 \neq s} y_1 = \sum_{1 \neq s} K_1 x_1 = 1 - y_s \quad \sum_{1 \neq s} x_1 = \sum_{1 \neq s} y_1 / K_1 = 1 \quad (5.4-12a, b)$$

Jak bylo ukázáno v odst. 2.2-1, je možné v takovém případě zavést zlomky vztahové na základě bez nepřecházející složky s

$$y_1^{-s} = y_1 / (1 - y_s) \quad (5.4-13)$$

Pak rovnovážné vztahy jsou ve tvaru

$$y_1^{-s} = K_1^R x_1 \quad K_1^R = K_1 / (1 - y_s) \quad (5.4-14)$$

a při platnosti Daltonova zákona

$$y_s = p_s / p \quad (5.4-15)$$

Vazné podmínky jsou

$$\sum_{1 \neq s} y_1^{-s} = \sum_{1 \neq s} K_1^R x_1 = 1 \quad \sum_{1 \neq s} x_1 = \sum_{1 \neq s} y_1^{-s} / K_1^R = 1 \quad (5.4-16a, b)$$

V případě vzniku kapalného kondenzátu přeháněcí složky, která je nemísitelná

ná s ostatními kapalnými složkami ($x_{sw} = 1$, $x_s = 0$) se parciální tlak přeháněcí složky rovná napětí čisté složky

$$p_s = p_s^s \quad y_s = p_s^s/p = K_s' \quad (5.4-17)$$

Pokud při nízkých tlacích, při kterých se obvykle pracuje, se směs přeháněných složek chová ideálně, lze rozdělovací poměry vyjádřit pomocí Raoultova zákona. Pak vaznou podmínku (5.4-12) můžeme zapsat ve tvaru

$$\sum_{i \neq s} p_i = \sum_{i \neq s} p_i^s x_i = p - p_s^s \quad (5.4-18)$$

Vydělením pravou stranou se získá tvar rovnice (5.4-16), ve které

$$K_1^R = p_1^s/(p - p_s^s) \quad (5.4-19)$$

jsou rozdělovací poměry přeháněných složek odpovídající tlaku sníženému o tlak nasycených par přeháněcí složky.

5.4.4. Výpočet dělení vícesložkových směsí

Při výpočtu vícesložkového dělení je třeba určit, zda složení a teplota směsi (M) odpovídají dvoufázové nebo třífázové oblasti. Existují metody, vyplývající z termodynamické teorie, kterými lze testovat, kolik fází bude při daných podmínkách v rovnováze. Při omezené rozpustnosti přeháněcí složky s přeháněnými je fázová rovnováha silně neideální, jak je ostatně vidět z obr. 5.4-3. Při třífázové rovnováze je třeba navíc počítat s rovnovážnými vztahy (5.4-10).

Zde si ukážeme zjednodušený postup, vycházející z dříve použitého předpokladu, že přeháněcí složka v kapalném skupenství je zcela nemísitelná s přeháněnými složkami a neovlivňuje fázovou rovnováhu (5.4-9) pro ostatní složky.

Bod varu směsi M o složení určeném zlomky z_1 odpovídá třífázové rovnováze a lze jej určit z podmínky (5.4-12a) pro $x_1 = z_1$, y_s je dáno rovnicí (5.4-17) a rozdělovací poměry jsou určeny pro tlak systému p . Rovněž je možné použít vaznou podmínku (5.4-16a) pro $x_1 = x_{1F}$ s hodnotami rozdělovacích poměrů pro tlak $p - p_s^s$.

Rosný bod parní fáze o složení $y_1 = z_1$ se určí porovnáním teplot vypočtených za předpokladu, že první kapkou bude přecházející složka nebo přeháněná směs. Vyšší z obou teplot je pak rosným bodem a současně je tím určeno, která z kapalných fází bude v rovnováze s parní fází v dvoufázové oblasti. V prvním případě se teplota určí z podmínky (5.4-17), v druhém případě z podmínky (5.4-12b) nebo (5.4-16b).

Zbývá ještě určení bodu přechodu mezi třífázovou a dvoufázovou oblastí. Toto si ukážeme pomocí destilační křivky, znázorňující závislost teploty rovnovážné destilace směsi na relativním oddestilovaném množství $f_v = V/M$. V našem případě původní směs M je tvořena dvěma nemísitelnými kapalnými fázemi. Teplota se zvyšuje od bodu varu ($f_v = 0$) k rosnému bodu ($f_v = 1$) a v bodě, kde vymizí jedna kapalná fáze, se objeví na křivce zlom. U dvousložkové destilace je teplota destilace v třífázové oblasti konstantní a rovná se bodu varu heterogenního azeotropu, u vícesložkové destilace roste i v třífázové oblasti s f_v .

V bodu zlomu na destilační křivce jsou přítomny ještě tři fáze, i když jedna z kapalných fází v diferenciálním množství. Bude platit úměra

$$V_S/V^{-S} = y_S/(1-y_S) = p_S^S/(p-p_S^S) \quad (5.4-20)$$

a celkové množství parní fáze

$$V = V_S + V^{-S} \quad (5.4-21)$$

Pokud zůstává kapalná fáze přeháněcí složky W, pak ostatní složky přešly do parní fáze, tj. $V^{-S} = F$ a z (5.4-20) a (5.4-21)

$$f_V = V/M = (1-z_S) p/(p-p_S^S) \quad (5.4-22)$$

když $F/M = 1-z_S$. Pokud zůstává kapalná fáze přeháněných složek L, pak přeháněcí složka přešla do parní fáze a $V_S = S$. Z rovnic (5.4-20) a (5.4-21)

$$f_V = V/M = z_S p/p_S^S \quad (5.4-23)$$

když $S/M = z_S$.

V prvním případě se teplota vymizení fáze L určí z podmínky rosného bodu přeháněných složek (5.4-16b) a odpovídající hodnota f_V z rov. (5.4-22). Další průběh křivky v dvoufázové oblasti po vymizení fáze L se určí z rov. (5.4-22).

V druhém případě po vymizení fáze W lze pro výpočet dvoufázového dělení použít rovnice (5.2-10) přepsané do tvaru

$$\sum_{i \neq S} x_i = \sum_{i \neq S} \frac{z_i}{1+(K_i-1)f_V} = 1 \quad (5.4-24)$$

Teplota přechodu mezi dvoufázovou a třífázovou oblastí se určí společným řešením s podmínkou (5.4-23).

K výpočtu dělení v třífázové oblasti je vhodné použít vazné podmínky vycházející z bilance (5.4-6), která po zavedení relativních množství

$$f_L^{-S} = L/F, \quad f_V^{-S} = V^{-S}/F, \quad f_L^{-S} + f_V^{-S} = 1 \quad (5.4-25)$$

přejde do tvaru

$$x_{iF} = x_i f_L^{-S} + y_i^{-S} f_V^{-S} \quad (5.4-26)$$

Stejným způsobem jako v odst. 5.2.3. se získají vztahy

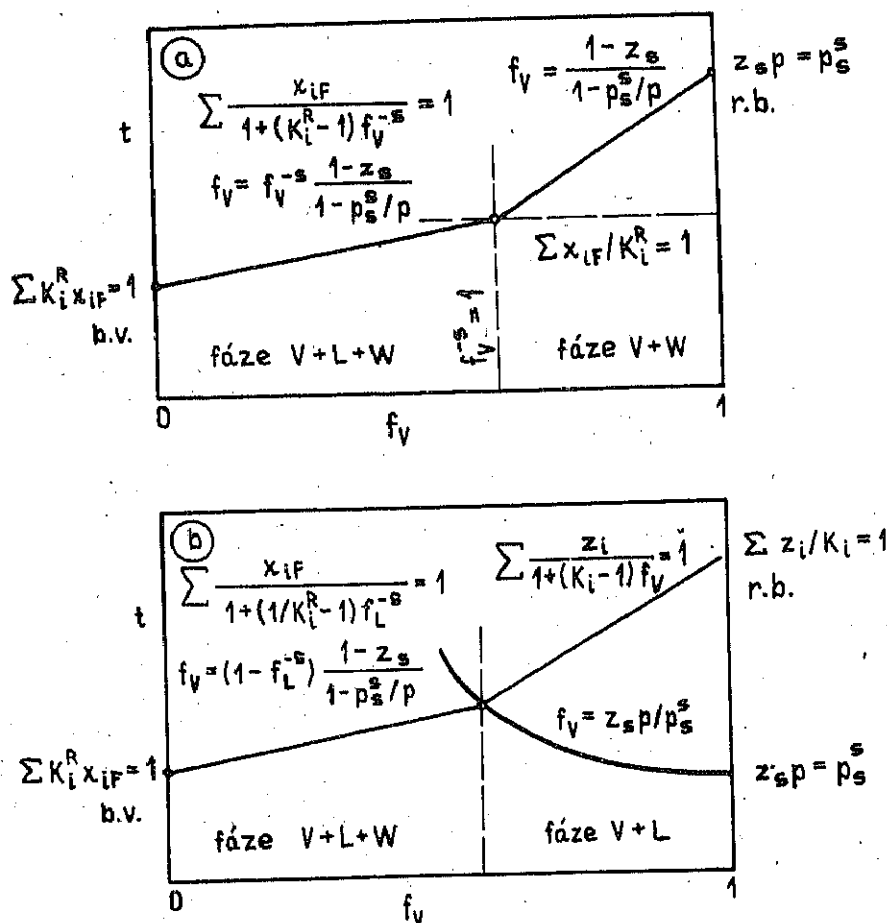
$$\sum_{i \neq S} x_i = \sum_{i \neq S} \frac{x_{iF}}{1+(K_i^R-1)f_V^{-S}} = 1 \quad (5.4-27)$$

$$\sum_{i \neq S} y_i^{-S} = \sum_{i \neq S} \frac{x_{iF}}{1+(1/K_i^R-1)f_L^{-S}} = 1 \quad (5.4-28)$$

jejichž řešením se pro danou teplotu určí hodnoty f_V^{-s} nebo f_L^{-s} . Z definice (5.4-25) se získají přepočty

$$\frac{f_V}{f_V^{-s}} = \frac{V}{M} \frac{F}{V^{-s}} = \frac{1-z_s}{1-y_s} = \frac{1-z_s}{1-p_s^s/p}, \quad \frac{f_L}{f_L^{-s}} = \frac{L}{M} \frac{F}{L} = 1-z_s \quad (5.4-29)$$

Kontrolou toho, zda výsledek odpovídá třífázové oblasti by mělo být $L > 0$, $W > 0$.



Obr. 5.4-4. Destilační křivka rovnovážné destilace s nemísitelnou složkou s
a) s dvoufázovou oblastí pára-kapalná složka s
b) s dvoufázovou oblastí pára-kapalina neobsahující složku s
V rovnicích pro jednotlivé čáry a body je sumace vždy pro $i \neq s$.

Destilační křivky pro oba případy jsou zakresleny na obr. 5.4-4. K ilustraci způsobu výpočtu jsou do grafu připsány vztahy, odpovídající zakresleným křivkám a bodům. Kromě vztahů uvedených v diagramech je pochopitelně možné použít alternativní vztahy uvedené v předchozím textu.

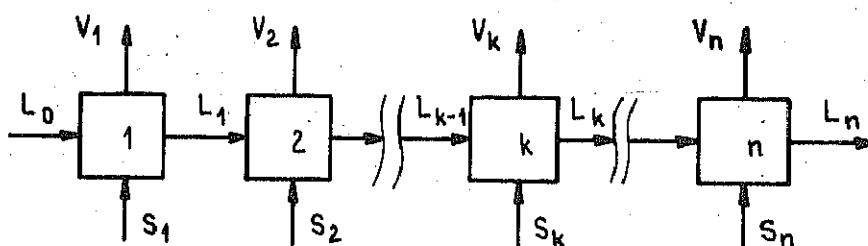
5.5. Opakovaný stupňový styk jedné fáze

Často je třeba získat lepší rozdělení směsi, než je možné v jednom rovnovážném stupni. Toho je možné dosáhnout zařazením několika stupňů za sebou, mezi

kterými přechází jedna z fází, zatím co druhá fáze je z každého stupně odváděna. Proces může být vsádkový nebo kontinuální a je charakteristický pro extrakci nebo vyluhování.

5.5.1. Popis procesu opakované extrakce

Surovina L_0 je extrahována rozpouštědlem S_1 v prvním stupni. Rafinát L_1 je odváděn do dalšího stupně, kam se přidává rozpouštědlo S_2 a proces se opakuje. Obvykle se používá stejné rozpouštědlo pro všechny stupně. Extrakt z každého stupně se odvádí a případně může být mísen na celkový extrakt V . Rafinát může postupovat řadou stupňů nebo může zůstat v jednom stupni, kam po odebrání extraktu se vždy přivede čerstvé rozpouštědlo. Schéma procesu je na obr. 5.5-1. Proces může být vsádkový nebo kontinuální, bilance zapíšeme pro vsádkový proces.



Obr. 5.5-1. Schéma opakované extrakce

Použijeme zkráceného zápisu množství proudů jako v odstavci o rovnovážné extrakci. Bilance směsi a složky i pro k -tý stupeň jsou

$$L_{k-1} + S_k = L_k + V_k = M_k \quad (k=1, \dots, n) \quad (5.5-1)$$

$$x_{i(k-1)} L_{k-1} + y_{iSk} S_k = x_{ik} L_k + y_{iVk} V_k = z_{iMk} M_k \quad (5.5-2)$$

Bilance pro celé zařízení (stupně 1 až n) jsou

$$L_0 + S = L_k + V = M \quad (5.5-3)$$

$$x_{i0} L_0 + \bar{y}_{iS} S = x_{ik} L_k + \bar{y}_{iV} V = z_{iM} M \quad (5.5-4)$$

kde

$$J = \sum_k J_k \quad (J = S, V) \quad (5.5-5)$$

jsou celková množství rozpouštědla a extraktu a

$$\bar{y}_{iJ} = \frac{1}{J} \sum_k y_{iJk} J_k \quad (J = S, V) \quad (5.5-6)$$

jsou střední koncentrace složky i v rozpouštědle nebo extraktu. Budeme předpokládat, že složení rozpouštědla přiváděného do všech stupňů je stejné

$$y_{iSk} = y_{iS} \quad (5.5-7)$$

Entalpické bilance je možné napsat analogicky. Obvykle však proces považujeme za izotermní a entalpické bilance neuvažujeme.

Předpokládá se, že výstupní proudy z každého stupně jsou rovnovážné a

$$y_{ik} = K_{ik} x_{ik} \quad (5.5-8)$$

Stupně volnosti řady n stupňů jsou podle rovnice (4.3-3)

$$N_v = (c + 4) n + c + 3 \quad (5.5-9)$$

Specifikací všech veličin popisujících surovinu ($c+2$ údajů), intenzivních veličin popisujících vstupní proudy rozpouštědla ($n(c+1)$ údajů), výměny tepla s okolím v každém stupni (n údajů), tlaku v každém stupni (n údajů) se počet stupňů volnosti zredukuje na $n + 1$.

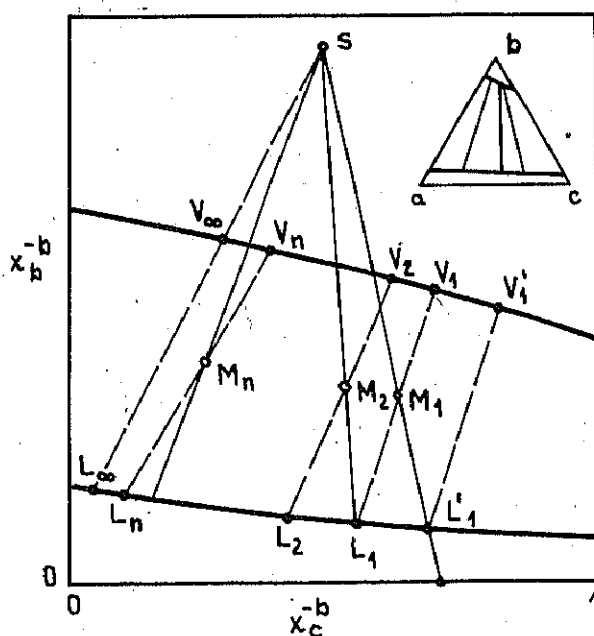
Výběr $n+1$ proměnných může být např. množství rozpouštědla pro každý stupeň a počet stupňů nebo koncentrace jedné složky v rafinátu, počet stupňů a rozdělení celkového množství rozpouštědla do jednotlivých stupňů. Jiným způsobem specifikace může být podmínka rozdělení rozpouštědla do stupňů, při kterém by bylo dosaženo minimální koncentrace dané složky v rafinátu nebo podmínka minimální celkové spotřeby rozpouštědla pro dané dělení.

5.5.2. Výpočet procesu opakované extrakce

Výpočet procesu je jednoduchým opakováním výpočtu pro jeden rovnovážný stupeň popsaný dříve.

Grafické řešení ve fázovém diagramu v Janeckého souřadnicích je zakresleno na obr. 5.5-2 pro systém s dvěma dvojicemi omezeně mísitelných složek. Mezní polohy bodů L_k a V_k jsou L_1 a V_1 odpovídající rovnováze nasycené suroviny a body

L_∞ , V_∞ určené spojovací přímkou procházející bodem S a odpovídající počtu stupňů $n \rightarrow \infty$. Důvod použití Janeckého souřadnic je zřejmý z porovnání s trojúhelníkovým diagramem, zakresleným v rohu obr. 5.5-2. Transformací souřadnic se bod představující čisté rozpouštědlo stane úběžným, oblast kolem dvoufázové čáry extraktu se rozšíří a je možné snadné zakreslení a odlišení jednotlivých bodů V_k . Grafické řešení v rozdělovacích diagramech je rovněž opakování grafické konstrukce pro je-



Obr. 5.5-2. Zakreslení opakované extrakce ve fázovém diagramu v Janeckého souřadnicích

den stupňů.

V případě nemísitelných rozpouštědel a, b vztahujeme koncentrace přecházejících složek $i=a, b$ na čistá rozpouštědla. Pro zjednodušení zápisu označme $X_{ik} = x_{ik}^a$, $Y_{is} = y_{is}^b$, $Y_{ik} = y_{ik}^b$, $A = L_k x_{ak}$, $B_k = S_k y_{bk} = V_k y_{bk}$. Předpokládáme stejné složení rozpouštědla přiváděného do všech stupňů. Bilanci složky $i \neq a, b$ pro k -tý stupeň lze pak zapsat

$$AX_{i(k-1)} + B_k Y_{is} = AX_{ik} + B_k Y_{ik} \quad (5.5-10)$$

Odtud získáme směrnici přímky v souřadnicích X_i , Y_i

$$-\frac{A}{B_k} = \frac{Y_{ik} - Y_{is}}{X_{ik} - X_{i(k-1)}} \quad (5.5-11)$$

procházející body $(X_{i(k-1)}; Y_{is}), (X_{ik}; Y_{ik})$. Grafická konstrukce je zakreslena na obr. 5.5-3 pro jednu přecházející složku. Pro čtyřsložkovou směs (2 přecházející složky) se stejná konstrukce provádí ve dvou diagramech. Přivádíme-li do každého stupně stejné množství čistého rozpouštědla, je jeho celkové množství

$$B = nB_k = n \frac{(A/B_k)}{A} \quad (5.5-12)$$

Koncentraci složky i ve smíšeném extraktu Y_i lze určit z bilance všech stupňů

$$nB (Y_i - Y_{is}) = A(X_{i0} - X_{in}) \quad (5.5-13)$$

Pro rovnovážné koncentrace platí vztah

$$Y_{ik} = K_{ik}^R X_{ik} \quad (5.5-14)$$

Eliminací Y_{ik} z rovnic (5.5-14) a (5.5-10) získáme rovnici

$$(1 + S_{ik}) X_{ik} - X_{i(k-1)} - S_{ik} X_{is} = 0 \quad (5.5-15)$$

kde

$$X_{is} = Y_{is} / K_i^R \quad (5.5-16)$$

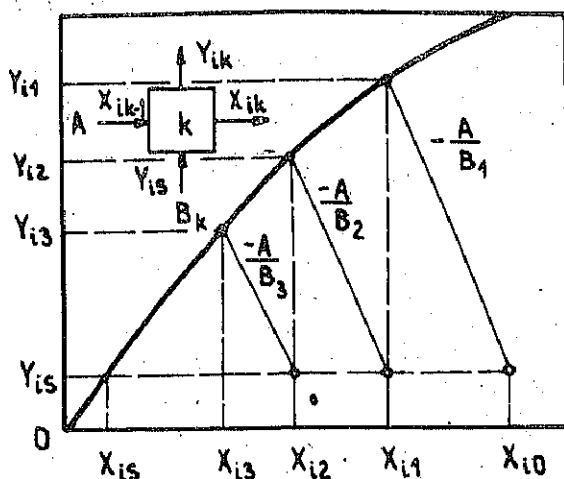
a extrakční faktor

$$S_{ik} = K_{ik}^R B_k / A \quad (5.5-17)$$

Fyzikální význam extrakčního faktoru plyne z dosazení za K_{ik}^R

$$S_{ik} = Y_{ik} B / X_{ik} A = V_{ik} / L_{ik} \quad (5.5-18)$$

rovná se podílu množství složky v extraktu a rafinátu. Je-li tento extrakční faktor konstantní pro všechny stupně (tj. konstantní rozdělovací poměr a stejné množství rozpouštědla pro každý stupeň), získáme z rovnice (5.5-15) lineární homogenní diferenční rovnici s konstantními koeficienty



Obr. 5.5-3. Zakreslení opakované extrakce v rozdělovacím diagramu (nemísitelná rozpouštědla)

$$u_k - L u_{k-1} = 0 \quad (5.5-19)$$

kde $u_k = X_{1k} - X_{1s}$ a $L = 1/(1+S_1)$
 Charakteristická rovnice má tvar

$$\beta^k - L \beta^{k-1} = 0 \quad (5.5-20)$$

Dělením β^{k-1} se získá $\beta = L$. Řešení diferenciální rovnice (5.5-19) je ve tvaru⁶³

$$u_k = u_0 L^k \quad (5.5-21)$$

kde u_0 určíme z počáteční podmínky pro $k = 0$. Po dosazení původních proměnných

získáme

$$X_{1k} - X_{1s} = (X_{10} - X_{1s}) (1 + S_1)^{-k} \quad (5.5-22)$$

Pro $k = n$ získáme pro bezměrovou koncentraci C

$$C = \frac{X_{1n} - X_{1s}}{X_{10} - X_{1s}} = \frac{1}{(1 - S_1)^n} \quad (5.5-23)$$

Minimální spotřebu rozpouštědla při rozdělení do dvou stupňů určíme z podmínky

$$d(S_{11} + S_{12})/dX_{11} = 0 \quad (5.5-24)$$

kam podle rovnic (5.5-11) a (5.5-17) můžeme dosadit

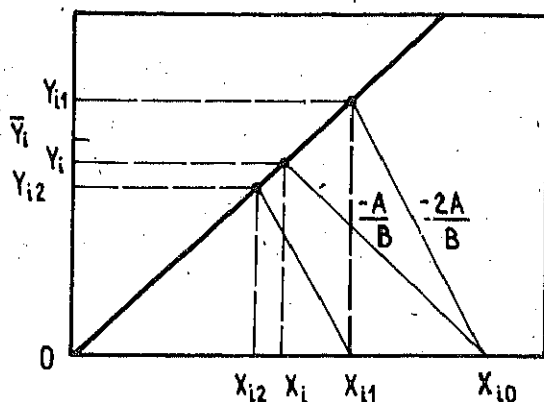
$$S_{1k} = \frac{X_{1(k-1)} - X_{1k}}{X_{1k} - X_{1s}} \quad (k = 1, 2) \quad (5.5-25)$$

Řešením rovnice (5.5-24) získáme

$$S_{11} = S_{12} = \left(\frac{X_{10} - X_{1s}}{X_{12} - X_{1s}} \right)^{1/2} - 1 \quad (5.5-26)$$

Odtud plyne, že minimální spotřebu rozpouštědla pro danou koncentraci X_{12} získáme přivedením stejného množství rozpouštědla do každého stupně, tj. $B_1 = B_2$. Toto lze nalézt i pro více stupňů pro konstantní rozdělovací poměry.

Pro názornost je na obr. 5.5-4 porovnávána jednostupňová extrakce s dvoustupňovou při lineární rovnováze. U dvoustupňového procesu je do každého stupně přivedeno stejné množství rozpouštědla rovné polovině množství přivedeného do jedno-

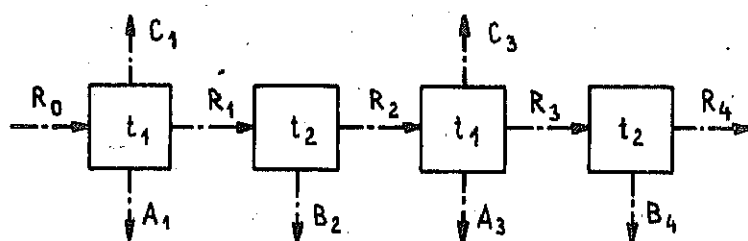


Obr. 5.5-4. Srovnání jednostupňové a dvoustupňové extrakce při stejném celkovém množství rozpouštědla

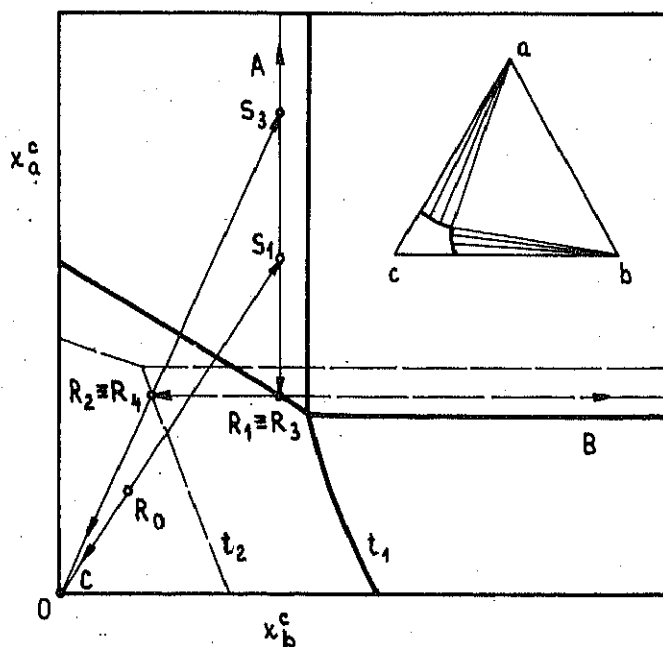
stupňové extrakce. V takovém případě se podle rov. (5.5-11) získá dvojnásobná směrnice bilanční přímk. Z grafu je vidět, že dvoustupňovou extrakcí se dosáhne lepšího vyčištění rafinátu ($X_{12} < X_i$) a získá se vyšší obohacení přecházející složkou ($Y_1 = (Y_{11} + Y_{12})/2 > Y_i$).

5.5.3. Procesy s různými stupni

Při opakovaném rovnovážném procesu mohou být za sebou zařazeny rovnovážné stupně odlišného typu. Na obr. 5.5-5 je nakresleno schéma periodické krystalizace.



Obr. 5.5-5. Periodická opakovaná krystalizace



Původní roztok R_0 obsahuje dvě krystalické složky a, b rozpouštěné ve vodě c. V prvním stupni se z původního roztoku odpaří při teplotě t_1 voda C_1 a vyloučí se složka a ve formě krystalů A_1 . V druhém stupni se při teplotě $t_2 < t_1$ vyloučí složka b ve formě krystalů B_2 . Stejným způsobem se proces opakuje v dalších stupních. Na obr. je dále proces zakreslen na fázo-

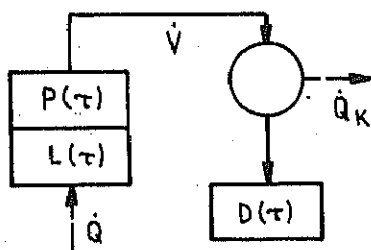
vém diagramu pro dvě teploty t_1 a t_2 , kde souřadnicemi jsou zlomky vztažené na čistou složku c. Důvod zavedení těchto souřadnic je zřejmý ze srovnání s trojúhelníkovým diagramem, zakresleným v pravé části obr. 5.5-5. Transformací souřadnic se body čistých složek a, b stanou úběžnými a konody v dvoufázových oblastech jsou rovnoběžné s osami souřadnic. V prvním stupni se po oddělení c dostaneme do bodu S_1 v dvoufázové heterogenní oblasti. Oddělí se čistá složka a. Rovnovážný roztok R_1 se ochladí na teplotu t_2 . Bod R_1 pak leží opět v dvoufázové oblasti. Oddělí se čistá složka b, roztok R_2 se odvede do třetího stupně a proces se opakuje. Je možné i kontinuální uspořádání ve dvou stupních, kdy roztok R_2 by se kontinuálně mísil se vstupujícím roztokem R_0 .

5.6. Diferenciální destilace

5.6.1. Popis procesu

Diferenciální destilace je pochod, ve kterém vzniklé páry jsou okamžitě odděleny od zbylé kapaliny a předpokládá se, že při vzniku je nová parní fáze v rovnováze se zbylou kapalnou fází. Tomuto procesu se blíží jednoduchá destilace v kotli, kde zádrž páry (P) je nízká a vznikající páry (V) odejdou téměř ihned po vzniku do kondenzátoru, kde kondenzují a kapalný destilát (D) se shromažďuje v jímači destilátu. Během cesty do kondenzátoru páry nekondenzují a nestékaají zpět do kondenzátoru (proces, ve kterém páry částečně kondenzují se nazývá deflegmace). Kapalina je přiváděna do stupně na počátku procesu ($L(0)$) a kapalný zbytek ($L(\tau)$) je z kotle vypouštěn po skončení destilace. Schéma procesu a označení proudů je zakresleno na obr. 5.6-1. Jako začátek procesu bereme okamžik, kdy směs je zahřívána na teplotu varu.

Obr. 5.6-1. Schéma diferenciální destilace



Stejně jako v předchozích odstavcích pro zjednodušení zápisu označíme $\dot{V} = n_V$, $J = n_J$ ($J = L, P, D$). Podle rovnice (3.1-8) okamžitá bilance směsi má tvar

$$0 = \dot{V} + \frac{dL}{d\tau} + \frac{dP}{d\tau} \quad (5.6-1)$$

Celkový objem zařízení lze vyjádřit jako součet objemů fází $P_V + L_V$. Protože celkový objem je konstantní, derivace uvedeného součtu je nulová

$$0 = v_P \frac{dP}{d\tau} + v_L \frac{dL}{d\tau} \quad (5.6-2)$$

Dosazením za $dP/d\tau$ do rovnice (5.6-1) získáme

$$0 = \dot{V} + \left(1 - \frac{v_L}{v_P}\right) \frac{dL}{d\tau} \quad (5.6-3)$$

Při nízkých tlacích je poměr molárních objemů fází $v_L/v_P \ll 1$ a lze zádrž v parním prostoru zanedbat. Rovnice (5.6-1) se zjednoduší na

$$0 = \dot{V} + dL/d\tau \quad (5.6-4)$$

Bilance složky 1 je podle rovnice (3.1-7)

$$0 = \dot{V}_1 + dL_1/d\tau \quad (5.6-5)$$

nebo podle rovnice (3.1-39)

$$0 = y_1 \dot{V} + d(x_1 L)/d\tau \quad (5.6-6)$$

Entalpická bilance za předpokladu konstantního tlaku je podle rovnice (3.2-13) po zanedbání posledního členu

$$\dot{Q} = h_V \dot{V} + d(h_L L)/d\tau \quad (5.6-7)$$

Rovněž je zanedbána zádrž parní fáze.

Bilanční rovnice pro časový interval $0 - \tau$ jsou

$$L(0) = V + L(\tau) \quad (5.6-8)$$

$$L_1(0) = V_1 + L_1(\tau) \quad (5.6-9)$$

$$x_1(0)L(0) = \bar{y}_1 V + x_1(\tau)L(\tau) \quad (5.6-10)$$

$$h_L(0)L(0) + Q = \bar{h}_V V + h_L(\tau)L(\tau) = h_M M \quad (5.6-11)$$

Bilance ještě doplníme o zahřátí suroviny k varu

$$h_F F + Q_0 = h_L(0)L(0) \quad F = L(0) \quad (5.6-12)$$

a kondenzaci par

$$\bar{h}_V V = Q_K + h_D(\tau)D(\tau) \quad V = D(\tau) \quad (5.6-13)$$

Dále platí rovnovážné vztahy (2.2-1) pro každou složku i . Podle rovnice (4.4-8) jsou stupně volnosti diferenciální destilace

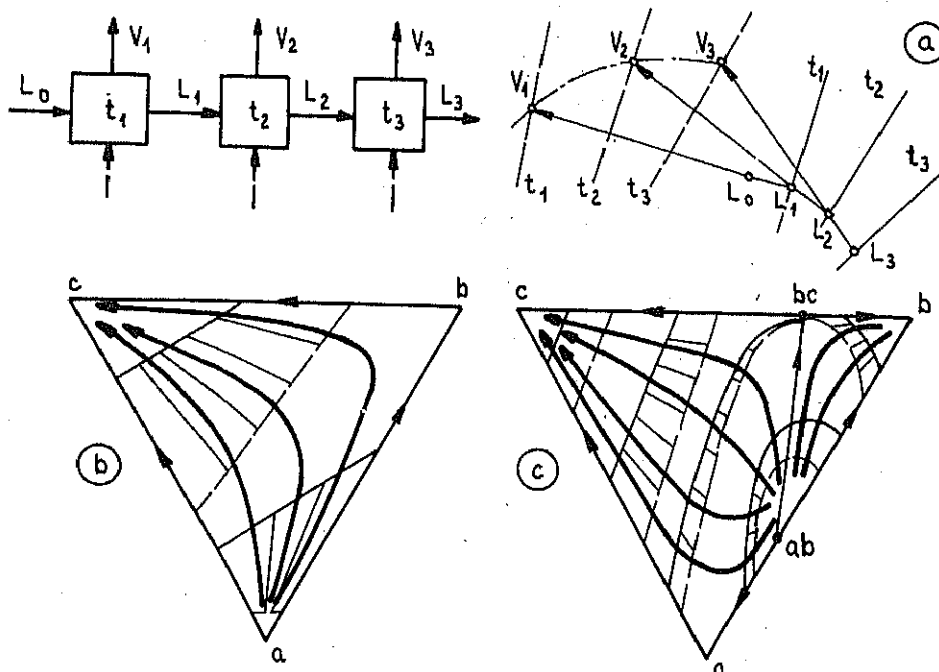
$$N_V = c + 4 \quad (5.6-14)$$

Po specifikaci počátečního množství, složení, teploty a tlaku kapalné fáze ($c+2$ údajů) a tlaku ve stupni (1 údaj) zůstává jeden stupeň volnosti pro volbu jedné další veličiny, kterou může být celkové množství přivedeného tepla Q , konečné množství kapalné fáze $L(\tau)$, celkové množství parní fáze V , koncentrace jedné složky v kapalné fázi $x_1(\tau)$, střední koncentrace jedné složky v parách (destilátu) y_1 , konečná teplota destilace $t(\tau)$.

5.6.2. Grafické zakreslení

Počáteční a konečný stav destilace je zakreslen na obr. 5.6-2 v entalpickém diagramu dvousložkové směsi. Směs se nejprve zahřeje na bod varu $t(0)$ a vznikne

Užitečným je přibližně grafické řešení pro tříložkovou směs v trojúhelníkovém diagramu. Proces nahradíme řadou stupňů podle obr. 5.6-3a a budeme jej považovat za rovnovážnou destilaci probíhající v malém, ale konečném časovém intervalu $\Delta \tau$. Potom bilance (5.6-8) a (5.6-10) zapsané pro časový interval $\Delta \tau$ lze nahradit bilančemi k-tého stupně



84

$$L_{k-1} = V_k + L_k \quad (5.6-15)$$

$$x_{1(k-1)} L_{k-1} = y_{1k} V_k + x_{1k} L_k \quad (5.6-16)$$

Do trojúhelníkového diagramu lze zakreslit bod představující směs L_{k-1} . Na spojovací přímce pro odpovídající teplotu procházející tímto bodem budou ležet body L_k a V_k a mezi body V_k , L_{k-1} , L_k bude platit pákové pravidlo. Úsečku $\overline{L_{k-1}L_k}$ v souhlase s uvedenou aproximací procesu volíme jako malý zlomek úsečky $\overline{L_kV_k}$. Na obr. 5.6-3a jsou zakresleny spojovací přímky odpovídající prvním 3 stupňům. Spojením všech bodů V_k ($k=1,2,\dots,n$) získáme destilační křivku okamžitého složení odcházejícího destilátu, spojením bodů L_k ($k=0,1,\dots,n$) destilační křivku zbytku. Konstrukce je pracná, protože je obtížné sestavit rovnovážné křivky a spojovací přímky. Všimněme si však skutečnosti, že spojovací přímky lze považovat za točny k destilační křivce zbytku. Tohoto lze využít k přibližnému kreslení destilačních křivek zbytku, známe-li alespoň přibližně několik teplotních řezů prostorového diagramu teplota-složení. Křivky kreslíme tak, aby sledovaly směr spojovacích přímek. Toto je užitečné zvláště ve složitějších případech v přítomnosti azeotropů, protože můžeme přímo odhadnout průběh destilace. Příklad zakreslení několika destilačních křivek zbytku je na obr. 5.6-3b pro směs s rovnováhou odpovídající obr. 2.1-11a a na obr. 5.6-3c pro směs s binárními azeotropy a třetí výševroucí složkou odpovídající obr. 2.1-11b.

5.6.3. Výpočet procesu

Z rovnice (5.6-4) můžeme dosadit za $\dot{V}$ do rovnice (5.6-6). Vynásobením $d\tau$ a dosazením za $(dL/d\tau)d\tau = dL$, $(d(x_1 L)/d\tau)d\tau = d(x_1 L)$ přejde rovnice do tvaru

$$0 = -y_1 dL + d(x_1 L) \quad (5.6-17)$$

Po separaci proměnných

$$\frac{dL}{L} = \frac{dx_1}{y_1 - x_1} \quad (5.6-18)$$

a integraci obdržíme pro každou složku i rovnici

$$\ln \frac{L(0)}{L(\tau)} = \int_{x_1(\tau)}^{x_1(0)} \frac{dx_1}{y_1 - x_1} \quad (5.6-19)$$

Pro c složkovou směs je $c-1$ těchto rovnic nezávislých. Řešením této soustavy rovnic získáme koncentrace všech složek v kapalně fázi v daném okamžiku určeném množstvím kapalně fáze $L(\tau)$.

Jednoduché analytické řešení získáme v případě konstantních rovnovážných poměrů K_1 . Pak po dosazení za y_1 z rovnice (2.2-1) do rovnice (5.6-19) a po provedené integraci získáme vztah

$$\ln \frac{L(0)}{L(\tau)} = \frac{1}{K_1 - 1} \ln \frac{x_1(0)}{x_1(\tau)} \quad (5.6-20)$$

Spíše lze předpokládat konstantní relativní těkavost α_{ij} . V tomto případě vyjdeme z rovnice (5.6-5). Násobením $d\tau$ a dosazením $(dL_i/d\tau)d\tau = dL_i$ přejde rovnice do tvaru

$$dL_i = \dot{V}_i d\tau \quad (5.6-21)$$

Dělením rovnice (5.6-21) pro složku i a referenční složku j se získá

$$dL_i/dL_j = \dot{V}_i/\dot{V}_j \quad (5.6-22)$$

Z rovnice (5.2-16) plyne

$$\dot{V}_i/\dot{V}_j = \alpha_{ij} L_i/L_j \quad (5.6-23)$$

Po dosazení do rovnice (5.6-22) a separaci proměnných bude

$$dL_i/L_i = \alpha_{ij} dL_j/L_j \quad (5.6-24)$$

Integrací za předpokladu konstantních hodnot α_{ij} získáme c-1 rovnice

$$\ln \frac{L_i(0)}{L_i(\tau)} = \alpha_{ij} \ln \frac{L_j(0)}{L_j(\tau)} \quad (5.6-25)$$

umožňujících výpočet množství jednotlivých složek v kapalně fázi v čase určeném množstvím referenční složky $L_j(\tau)$. Celkové množství fáze bude

$$L(\tau) = \sum_i L_i(\tau) \quad (5.6-26)$$

Platí rovněž vazná podmínka (5.2-20)

$$L(\tau)/K_j = \sum_i \alpha_{ij} L_i(\tau) \quad (5.2-20)$$

umožňující určit konečnou teplotu destilace v čase τ .

Stejně jako bilanci složky i lze upravit i entalpickou bilanci (5.6-7) po eliminaci V pomocí rovnice (5.6-4) na tvar

$$dQ = - (h_V - h_L) dL + L dh_L \quad (5.6-27)$$

Další úpravou

$$- dQ/dL = h_V - h_L - L dh_L/dL \quad (5.6-28)$$

získáme výraz pro diferenciální výparné teplo složky i

$$- \frac{dQ}{dL} = h_V - h_L - \frac{dh_L}{dx_i} (y_i - x_i) \quad (5.6-29)$$

Celkově dodané množství tepla je potom

$$Q = - \int_{L(0)}^{L(\tau)} \frac{dQ}{dL} dL = \int_{L(\tau)}^{L(0)} \left[h_V - h_L - \frac{dh_L}{dx_i} (y_i - x_i) \right] dL \quad (5.6-30)$$

Pro dvousložkovou směs lze diferenciální výparné teplo určit z entalpického dia-

gramu postupem popsaným v odstavci 2.1.4.

Do výpočtu není zahrnuto počáteční zahřátí směsi. K určení skutečné spotřeby tepla je třeba připočítat teplo potřebné k počátečnímu zahřátí na bod varu směsi.

Při výpočtu procesu chceme určit všechny veličiny popisující proces v daném okamžiku. Protože neuvažujeme kinetické vztahy, musíme v souladu s rovnicí (5.6-19) určit hodnotu jedné proměnné a k této pak počítat hodnoty všech ostatních veličin odpovídající stejnému času. Zvolíme-li např. hodnotu množství kapalné fáze $L(\tau)$, počítáme pomocí uvedených rovnic koncentrace složek v kapalné fázi $x_1(\tau)$, z entalpické bilance dodané teplo Q , z bilance (5.6-8) celkové množství oddestilované látky V , z bilance (5.6-10) střední koncentrace složek v destilátu $\bar{y}_1$. Ze složení kapalné fáze $x_1(\tau)$ lze určit rovnovážné složení parní fáze $y_1(\tau)$ a teplotu varu $t(\tau)$ způsobem uvedeným v odstavci 2.3.1.

Pokud nemůžeme předpokládat konstantní rozdělovací poměry nebo relativní těkavosti složek, je třeba integrovat soustavu rovnic (5.6-19) obvyklými metodami (analytickými, numerickými, grafickými) podle způsobu zadání rovnovážných údajů. Pro vícesložkovou směs, kdy rovnovážné rozdělovací poměry složek obecně závisí na teplotě a složení fází, může být výpočet dosti komplikovaný. Snadnější cestou je rozdělit proces na řadu intervalů a v každém počítat se středními hodnotami relativních těkavostí. Pro každý interval vycházíme ze známého složení kapalné fáze a vypočtené teploty varu a volíme střední hodnoty relativních těkavostí. Výpočtem získáme složení fází na konci intervalu a odpovídající teplotu varu. Pomocí těchto údajů lze pak opravit střední hodnoty relativních těkavostí.

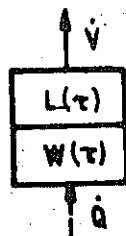
K numerickému řešení se ještě vrátíme v části pojednávající o periodické rektifikaci.

5.6.4. Procesy s podobným uspořádáním

Diferenciální kondenzace v obdobném uspořádání se v praxi nevyskytuje, protože páry by zaujímaly velký objem. Popsanému procesu se blíží kondenzace, kdy nepřetržitě přiváděná parní fáze je dobře promíchávána v příčném směru při průtoku kondenzátorem. Kondenzát promícháván není a je v každém okamžiku překryt vrstvou nového kondenzátu a tak přerušen jeho styk s parní fází.

Diferenciální destilace směsi omezeně mísitelných kapalin přináší navíc přítomnost druhé kapalné fáze (W) ve vařáku, zakreslené ve schématu na obr. 5.6-4.

Obr. 5.6-4. Schéma diferenciální destilace omezeně mísitelných kapalin



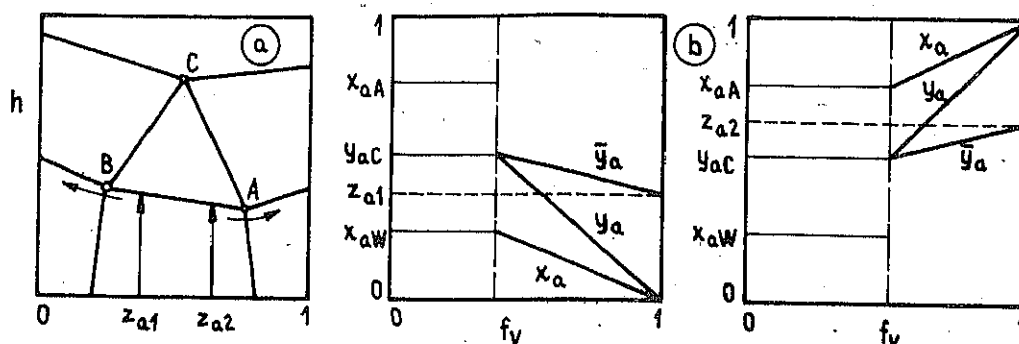
Bilance se rozšíří o další člen

$$0 = \dot{V} + dL/d\tau + dW/d\tau \quad (5.6-31)$$

$$0 = y_1 \dot{V} + d(x_{1L}L)/d\tau + d(x_{1W}W)/d\tau \quad (5.6-32)$$

Při destilaci dvousložkové směsi bude zpočátku teplota a slo-

žení fází konstantní a odpovídající heterogennímu azeotropu. Po vymizení jedné z kapalných fází proces přejde na jednoduchou diferenciální destilaci, popsanou v předchozích odstavcích. Označme konstantní hodnoty zlomků složek odpovídajících fázím heterogennímu azeotropu podle obr. 5.6-5a $x_{1L} = x_{1A}$, $x_{1W} = x_{1B}$, $y_1 = y_{1C}$ a jako konstanty je vytkneme před derivace



Obr. 5.6-5. Diferenciální destilace dvojložkové směsi s omezenou mísitelností
a) zakreslení v entalpickém diagramu
b) složení fází v závislosti na relativním oddestilovaném množství

$$0 = y_{1C} \dot{V} + x_{1A} dL/d\tau + x_{1B} dW/d\tau \quad (5.6-33)$$

Dosazením za $\dot{V}$ z rov. (5.6-31)

$$0 = (y_{1C} - x_{1A}) dL/d\tau + (y_{1C} - x_{1B}) dW/d\tau \quad (5.6-34)$$

a další úpravou se získá rovnice

$$dW/dL = - (y_{1C} - x_{1A}) / (y_{1C} - x_{1B}) = C \quad (5.6-35)$$

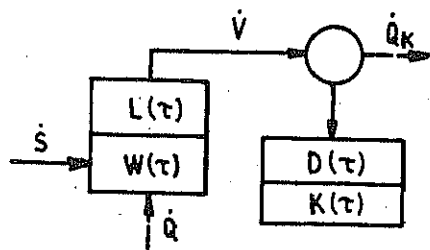
kde C je konstanta. Integrací se dostane rovnice

$$W(\tau) - W(0) = C [L(\tau) - L(0)] \quad (5.6-36)$$

udávající vztah mezi úbytkem jedné a druhé kapalně fáze do té doby, než množství jedné z těchto fází se stane nulové. Která z fází vymizí, závisí na složení původní směsi (z_a) ve srovnání se složením par azeotropu (y_{aC}), jak je zřejmé z entalpického diagramu na obr. 5.6-5a. Pro obě možnosti jsou na obr. 5.6-5b zakreslena složení fází v závislosti na relativním oddestilovaném množství $f_v = V/(L(0) + W(0))$. Po přechodu do dvofázové oblasti v případě $z_a < y_{aC}$ odpovídá pravá část diagramu diferenciální destilaci těkavější složky, v případě $z_a > y_{aC}$ destilaci ménětěkavé složky. U vičesložkových směsí nebudou složení fází v třífázové oblasti konstantní, jak bylo ukázáno v odst. 5.4.

Podobným případem je přehánění parou složky, jejíž kondenzát je prakticky nemísitelný s původní fází. Schéma procesu je zakresleno na obr. 5.6-6. Stejně jako u diferenciální destilace se předpokládá, že odpaření probíhá rovnovážně a vzniklá parní fáze je ihned odváděna z varáku do kondenzátoru. Tomuto se blíží uspořádání, kdy přeháněcí látka dobře promíchává kapalnou vsádku a nasytí se pa-

Obr. 5.6-6. Schéma neustáleného přehánění parou



rami směsi. Do vařáku s kapalnou vsádkou L je kontinuálně přiváděna pára cizí látky S a kontinuálně se odvádějí páry V , které kondenzují v kondenzátoru na kapalnou fázi destilátu D původní směsi a kondenzátu K přeháněcí složky s . Rovněž ve vařáku může vznikat

vrstva kondenzátu W přeháněcí složky. Pro zápis bilancí předpokládáme, že změna zadržte parní fáze je zanedbatelná a dále, že je zanedbatelná vzájemná rozpustnost přeháněné směsi a kondenzátu přeháněcí látky. Okamžitá bilance směsi má tvar

$$\dot{S} = \dot{V} + dL/d\tau + dW/d\tau \quad (5.6-37)$$

bilance přeháněcí látky s

$$\dot{S} = y_s \dot{V} + dW/d\tau \quad (5.6-38)$$

bilance přeháněné směsi

$$0 = y_1^{-s} \dot{V}^{-s} + dL/d\tau \quad (5.6-39)$$

bilance složky $i \neq s$

$$0 = y_1 \dot{V} + d(x_1 L)/d\tau = y_1^{-s} \dot{V}^{-s} + d(x_1 L)/d\tau \quad (5.6-40)$$

Entalpická bilance (za stejných předpokladů jako u diferenciální destilace) je

$$h_s \dot{S} + \dot{Q} = h_v \dot{V} + d(h_L L)/d\tau + d(h_W W)/d\tau \quad (5.6-41)$$

Pokud nebude pára ve vařáku kondenzovat, bude v rovnicích $dW/d\tau = 0$ při $W(0)=0$. Rovnice (5.6-39) a (5.6-40) mají stejný tvar jako rov. (5.6-4) a (5.6-6). Bude proto analogicky k rov. (5.6-19) platit

$$\ln \frac{L(\tau)}{L(0)} = \int_{x_1(0)}^{x_1(\tau)} \frac{dx_1}{y_1^{-s} - x_1} \quad (i \neq s) \quad (5.6-42)$$

Rovnici (5.6-40) lze rovněž zapsat ve tvaru shodném s rovnicí (5.6-5) odvozenou pro diferenciální destilaci

$$0 = \dot{V}_1 + dL_1/d\tau \quad (5.6-43)$$

Pro konstantní relativní těkavosti (nebo jejich střední hodnoty) pak bude platit rovnice (5.6-25) pro i , $j \neq s$.

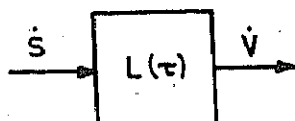
O vyjádření a výpočtu rovnovážných složení v přítomnosti dvou a tří fází zůstává v platnosti to co bylo uvedeno v odst. 5.4. pojednávajícím o kontinuálním ustáleném přehánění parou. V neustáleném procesu může kondenzát přeháněcí složky W vzniknout ve vařáku až v průběhu procesu.

5.7. Diferenciální extrakce, absorpce a vyluhování

5.7.1. Popis procesu diferenciální extrakce

Do nádoby s rafinátem (L) se kontinuálně přivádí rozpouštědlo (S) za dobrého promíchávání. Vznikající vrstva extraktu (V) se kontinuálně odvádí. Schéma procesu s označením proudů je zakresleno na obr. 5.7-1. Není-li původní vsádka nasycena rozpouštědlem, první podíly rozpouštědla se v ní rozpustí a pak teprve vznikne vrstva extraktu. Předpokládá se, že odváděný extrakt je v každém okamžiku ve fázové rovnováze s rafinátem v nádobě. Za počátek diferenciální extrakce považujeme okamžik nasycení suroviny rozpouštědlem.

Obr. 5.7-1. Schéma diferenciální extrakce



Stejně jako v odstavci 5.3.1 pro zkrácení zápisu označme $\dot{j} = \dot{n}_j$ ($J=S,V$), $J=n_j$ ($J=L,S,V$). Okamžitá bilance směsi je

$$\dot{S} = \dot{V} + dL/d\tau \quad (5.7-1)$$

a bilance složky i je

$$y_{iS}\dot{S} = y_{iV}\dot{V} + d(x_i L)/d\tau \quad (5.7-2)$$

Bilance za časový interval 0 - τ jsou

$$S + L(0) = V + L(\tau) \quad (5.7-3)$$

$$y_{iS}S + x_i(0)L(0) = \bar{y}_{iV}V + x_i(\tau)L(\tau) \quad (5.7-4)$$

a předpokládáme, že složení rozpouštědla se v čase nemění.

Entalpickou bilanci (stejně jako u rovnovážné extrakce) neuvažujeme. Dále platí rovnovážné vztahy pro každou složku

$$y_{iV} = K_i x_i \quad (5.7-5)$$

Počet stupňů volnosti procesu odvodíme z představy, že diferenciální extrakci považujeme za limitní případ opakované extrakce čerstvým rozpouštědlem, kde počet stupňů je nekonečný a do každého stupně je přiváděno diferenciální množství rozpouštědla. Podle rov. (4.3-3) je počet stupňů volnosti opakované extrakce $N_V = (c+4)n + c+3$. Tento počet je třeba snížit o specifikace, které vyplývají z uspořádání procesu: množství rozpouštědla pro každý stupeň je danou částí celkového množství ($n-1$ podmínek), rozpouštědlo vstupující do každého stupně má stejné intenzivní vlastnosti ($(n-1)(c+1)$ podmínek), tlak ve všech stupních je stejný ($n-1$ podmínek), výměna tepla s okolím v každém stupni je známou částí celkového vyměněného tepla ($n-1$ podmínek), je určen počet stupňů (1 údaj). Po odečtení zbývá

$$N_V = 2c + 6 \quad (5.7-6)$$

Specifikací tlaku, složení a množství rafinátu na počátku procesu ($c+2$ údajů), tlaku, teploty a složení rozpouštědla ($c+1$ údajů), tlaku ve stupni (1 údaj), nulová výměna tepla s okolím (1 údaj) se počet stupňů volnosti redukuje na jeden.

5.7.2. Výpočet procesu diferenciální extrakce

Rovnice (5.7-1) a (5.7-2) lze spolu řešit podobně jako u diferenciální destilace, musíme však eliminovat nejen veličinu V , ale i S . Začneme-li eliminací S , pak pro případ čistého rozpouštědla ($y_{1S} = 0, i \neq s$) se získá

$$-dV = d(x_1 L) / y_{1V} \quad (i \neq s) \quad (5.7-7)$$

a zapsáním pro dvě složky $i \neq s, j \neq s$ se eliminuje dV

$$dL/L = (dx_j / y_{jV} - dx_i / y_{iV}) / (x_i / y_{iV} - x_j / y_{jV}) \quad (5.7-8)$$

Po integraci druhá rovnice představuje vztah mezi L a x_i, x_j , potřebný pro výpočet V z první rovnice. K výpočtu integrálů na pravých stranách rovnic je třeba znát rovnovážné závislosti y_{iV}, y_{jV} na x_i a x_j . Pro třísložkovou směs lze rovnovážné koncentrace snadno odečíst z trojúhelníkového diagramu. Pokud nebude rozpouštědlo čisté, v rovnicích lze nahradit x_i rozdílem $x_i - y_{1S}$ a y_{iV} rozdílem $y_{iV} - y_{1S}$ a totéž pro složku j , jak vyplývá z odvození.

Jsou-li rozdělovací poměry K_i konstantní, lze dosadit z rovnice (5.7-5) za y_{iV}, y_{jV} . Je-li navíc rozpouštědlo čistá složka b , přejde rovnice (5.7-8) po uvedené integraci na jednoduchý tvar (pro složky a, c)

$$\ln \frac{L(0)}{L(\tau)} = \frac{1}{K_c - K_a} \left(K_a \ln \frac{x_c(0)}{x_c(\tau)} - K_c \ln \frac{x_a(0)}{x_a(\tau)} \right) \quad (5.7-9)$$

Jednoduchý výraz rovněž získáme pro konstantní selektivitu α_{ca} . Je-li rozpouštědlo čistá složka b , budou bilanční rovnice složek a, c stejné jako rovnice (5.6-5) diferenciální destilace a bude platit i integrovaný vztah (5.6-25).

Jsou-li rozpouštědla a, b nemísitelná, je vhodné bilance složky $i \neq a, b$ zapsat ve tvaru

$$y_{1S}^b \dot{B} = y_{1V}^b \dot{B} + A dx_1^a / d\tau \quad (5.7-10)$$

$$y_{1S}^b B + x_1^a(0) A = y_{1V}^b B + x_1^a(\tau) A \quad (5.7-11)$$

kde zlomky vztahujeme na čisté složky a, b , jsou množství čistých rozpouštědel. Násobením rovnice (5.7-10) $d\tau$, po dosazení $dB = B d\tau$ a separací proměnných získáme rovnici

$$-dB = A dx_1^a / (y_{1V}^b - y_{1S}^b) \quad (5.7-12)$$

která po integraci přejde ve vztah

$$B = A \int_{x_1^a(\tau)}^{x_1^a(0)} \frac{dx_1^a}{y_{1V}^b - y_{1S}^b} \quad (5.7-13)$$

pro výpočet spotřeby rozpouštědla. Pro třísložkovou směs lze rovnovážné hodnoty y_{iV}^b ($i=c$) snadno odečíst z rozdělovacího diagramu složky c . Pokud rozdělovací poměry v rovnovážném vztahu

$$y_{iV}^b = K_i^R x_i^a \quad (5.7-14)$$

jsou konstantní, lze po integraci pravé části rovnice (5.7-13) získat vztah

$$\frac{BK_1^R}{A} = \ln \frac{x_1^a(\tau) - y_{1S}^b/K_1^R}{x_1^a(0) - y_{1S}^b/K_1^R} \quad (5.7-15)$$

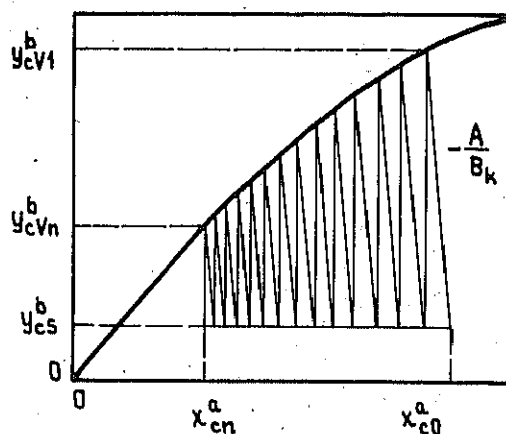
kde levá strana rovnice je extrakční faktor složky i. Z této rovnice je vidět, že i pro čisté rozpouštědlo ($y_{bS}=0$) nelze dosáhnout pro koncentraci přecházející složky i $\neq a, b$ v rafinátě

$$x_1^a(\tau) = x_1^a(0) \exp(-K_1^R B/A) \quad (5.7-16)$$

nulové hodnoty při konečné spotřebě rozpouštědla B.

Přibližná grafická metoda řešení vyplývá z nahrazení procesem opakované rovnovážné extrakce a využití konstrukcí z odst. 5.5.2.

Na obr. 5.7-2 je zakresleno řešení v rozdělovacím diagramu složky c pro případ



Obr. 5.7-2. Nahrazení diferenciální extrakce opakovanou extrakcí

nemísitelných rozpouštědel a, b. Zakreslené bilanční přímky odpovídají rovnici (5.5-11) se stejnou volbou malého množství čistého rozpouštědla přivedeného do každého

stupně. Z určeného počtu stupňů a známé směrnice se určí celkové množství rozpouštědla b podle rov. (5.5-12). Pro čtyřsložkovou směs lze použít obdobně rozdělovací diagramy dvou přecházejících složek.

5.7.3. Ostatní podobné procesy

Podobně lze popsat diferenciální absorpci, desorpci nebo vyluhování. Na rozdíl od extrakce je při diferenciální absorpci směs plynů (surovina) přiváděna kontinuálně do nádoby s rozpouštědlem a po projití vrstvou kapaliny odváděna, takže ve schématu na obr. 5.7-1 by místo symbolu S byl vhodnější symbol F. Nelze ovšem předpokládat, že vstupující proud obsahuje jen jednu složku jako u extrakce.

6. Procesy s chemickou reakcí

Chemické reakce, doprovázející výměnu látky mezi fázemi, slouží buď k odstraňování složek z původní fáze, tj. jedná se o separační proces, nebo k přípravě reakčních produktů, kdy určité složky přecházejí fázovým rozhraním. I když cíl obou druhů operací je odlišný, neliší se principy, kterých se využívá při rea-

lizaci a popisu procesu. Využití chemické reakce je typické pro procesy, ve kterých heterogenní systém se vytváří přidáním cizí látky, jako jsou absorpce, extrakce, vyluhování nebo sorpce. Jsou sice známy destilace s chemickou reakcí, ale jsou spíše výjimkou.

6.1. Absorpce s chemickou reakcí

Absorpce s chemickou reakcí se průmyslově používá k získání požadovaných produktů v procesech spojených s oxidací, chlorací, hydrogenací, při výrobě kyseliny dusičné, olea apod. Příkladem separačního procesu je např. odstraňování SO_2 ze spalín nebo CO_2 ze syntézního plynu. Absorbovaná složka může reagovat s rozpouštědlem nebo častěji s rozpouštěným reakčním činidlem. Ve všech případech dochází k reakci v kapalně fázi. Mechanizmy reakcí bývají často složité a ne vždy dokonale známy.

6.1.1. Popis procesu

Příkladem průmyslové separace je absorpce CO_2 do vodného roztoku uhličitanu draselného, kde probíhá¹² reakce



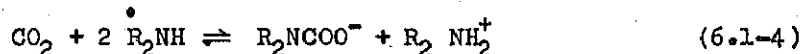
spojená s okamžitým ustavením rovnováhy reakce s přítomnými ionty CO_3^{2-}



a disociací vody



První reakce je poměrně pomalá, proces se však může urychlit použitím katalyzátoru. Rychlejší je reakce s aminy jako je monoethanolamin (MEA) nebo diethanolamin (DEA). Hlavní reakcí s DEA vzniká dialkylkarbonát podle rovnice



Zachycený CO_2 je možné v obou procesech regenerovat zvýšenou teplotou.

6.1.2. Rovnovážné vztahy

Vztahy pro reakční rovnováhu mají tvar Guldbergova-Waageova zákona. Pro reakce (6.1-1) až (6.1-3)

$$K_{R1} = a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-} / a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (6.1-5)$$

$$K_{R2} = a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}} / a_{\text{HCO}_3^-} \quad (6.1-6)$$

$$K_V = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} \quad (6.1-7)$$

Na rozdíl od mezifázové rovnováhy, probírané v odst. 2.2 se zde jedná o rovnováhu v jedné fázi. Aktivita se rozepisují součinem aktivitního koeficientu a koncentrace složky (iontu). Koncentrace se vyjadřují pomocí molární koncentrace, mo-

lality nebo molárního zlomku. Jednotlivým koncentračním vyjádřením odpovídají příslušné aktivitní koeficienty a také hodnoty reakčních konstant. Vyjadřování koncentrací pomocí molalit, používané v teorii elektrolytů, přináší zjednodušení v tom, že molalita vody se podle definice molality rovná jedné. Na druhé straně se tím komplikují výpočty, neboť výsledky měření jsou obvykle v molárních koncentracích a k přepočtu je třeba znát hustotu roztoku.

Aktivitní koeficienty rozpuštěných složek jsou rovny jedné, pokud koncentrace všech těchto složek se blíží nule. Za těchto podmínek je i aktivita vody rovna jedné. Toto zavedení aktivitních koeficientů γ_i^x se liší od toho, co bylo uvedeno v odst. 2.2.2, kde aktivitní koeficienty γ_i se rovnaly jedné pro čistou složku. Vztah mezi těmito dvěma formami aktivitních koeficientů, který jsme již použili v odst. 2.2.2, je

$$\gamma_i^x = \gamma_i / \gamma_i^\infty \quad (6.1-8)$$

kde $\gamma_i^x = 1$ pro $\gamma_i = \gamma_i^\infty$ pro nekonečné zředění.

Jednoduchým vztahem pro odhad aktivitních koeficientů iontů je rovnice

$$\log \gamma_i^x = A z_i^2 I^{1/2} / (1 + B d_i I^{1/2}) \quad (6.1-9)$$

odvozená z Debyeovy - Hückelovy teorie elektrolytů.⁶ A, B jsou tabelované konstanty závislé na teplotě¹³, d_i je efektivní průměr iontu. Iontová síla

$$I = 0,5 \sum c_i z_i^2 \quad (6.1-10)$$

kde c_i je molární koncentrace o mocenství z_i a sumace se provádí pro všechny ionty přítomné v roztoku. Počítáme-li s molárními koncentracemi v hlavních jednotkách, je při 25 °C $B d_i \approx 1 \text{ m}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$. Při použití molelit se změni hodnoty konstant A, B a také iontové síly, tvary rovnic (6.1-9), (6.1-10) zůstávají stejné. Existují složitější rovnice, podle kterých se dají přesněji předpovědět aktivitní koeficienty iontů (ale i nedisociovaných molekul) na základě tabelovaných interakčních koeficientů dvojic iontů a molekul přítomných v roztoku, složení roztoku a iontové síly. (Pro reakce uvedené v odst. 6.1.1 např.⁸⁵). Na rozdíl od neelektrolytů se i dosti zředěný roztok elektrolytu nechová ideálně.

Rovnovážné konstanty vyjádřené pomocí koncentrací a nikoliv aktivit závisí (prostřednictvím aktivitních koeficientů, zahrnutých do konstanty) obecně na složení roztoku. Zvláště u iontových reakcí je významný vliv přítomnosti elektrolytu a vyjadřuje se pomocí již zmíněné iontové síly. Přibližně platí, že v roztocích se stejnou iontovou silou jsou koncentrační rovnovážné konstanty stejné. V koncentrovaných roztocích však toto zjednodušení může vést ke značným chybám.

Kromě chemické rovnováhy v homogenní fázi je třeba uvažovat i vztahy fázové rovnováhy (2.2-37), které by měly platit pro zlomek složky v plynu a koncentraci nezreagované složky v kapalně fázi. V případě použití Henryova zákona platí přibližný vztah Krevelena a Hoftijzera mezi Henryho konstantou H v roztoku a H_0 ve vodě¹²

$$\log (H/H_0) = h I \quad (6.1-11)$$

Velikost h je součtem příspěvků pro přítomné ionty a rozpuštěnou plynnou složku

$$h = h_+ + h_- + h_g \quad (6.1-12)$$

které jsou tabelovány.

Při iontových reakcích je třeba kromě rovnovážných vztahů uvažovat ještě vaznou podmínku elektroneutrality, která pro uvedený příklad reakcí (6.1-1) až (6.1-3) by měla tvar



6.1.3. Výpočet rovnovážného procesu

Vyjdeme-li z předpokladu, že separace probíhá v jednom rovnovážném stupni, do popisu procesu je třeba zahrnout bilanční rovnice jednotlivých složek, entalpií bilanci, vztahy pro fázovou rovnováhu přecházejících složek, vztahy pro chemickou rovnováhu spolu s rovnicí elektroneutrality, probíhají-li reakce mezi ionty. Pokud některá z přecházejících složek v roztoku reaguje, je třeba do bilance zahrnout všechny její chemické formy (sloučeniny, ionty), ve kterých se vyskytuje. Rovnovážné vztahy by prostřednictvím aktivitních koeficientů zahrnovaly závislost na složení roztoku.

V případě oddělování CO_2 od nepřecházejících plynných složek podle příkladu v odst. 6.1.1. bychom uvažovali bilanci CO_2 , bilance nepřecházejících plynných složek, entalpií bilanci, fázovou rovnováhu pro CO_2 , reakční rovnováhy (6.1-5) až (6.1-7) a rovnici elektroneutrality (6.1-13), která musí platit pro vstupující i vystupující kapalný proud. Počet rovnic a neznámých je možno redukovat např. dosazením z rovnovážných vztahů do bilancí a rovnice elektroneutrality. Získá se soustava nelineárních rovnic, kterou je třeba řešit některou z numerických metod.⁴⁵

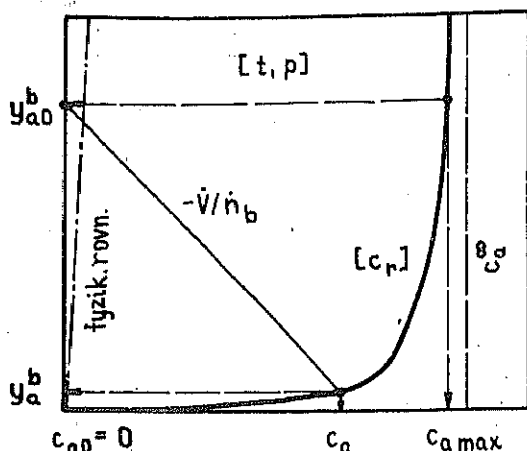
Víme, že rovnovážný stupeň bez chemické reakce s dvěma vstupy a výstupy podle tab.4.2-2 má $2c + 6$ stupňů volnosti. Toto zůstává v platnosti i v našem případě. Počet složek se sice zvětšuje o ionty přítomné pouze ve vodné fázi, ale jejich počet odpovídá počtu vztahů pro chemickou rovnováhu spolu s podmínkou elektroneutrality.

Pro jednu přecházející složku je možné z uvedených vztahů vypočítat (nebo změřit) rovnovážnou závislost např. relativního slomku přecházející složky v plynné fázi na molární koncentraci rozpuštěné složky v kapalně fázi. Taková závislost je schématicky zakreslena na obr. 6.1-1 pro danou počáteční koncentraci reakčního činidla c_r ve vodě. Z bilance přecházející složky (a), za předpokladu, že objemový tok kapalně fáze $\dot{V}$ se nemění a inertní plynná složka (b) se neabsorbuje, se získá rovnice přímky o směrnici

$$(y_{a0}^b - y_a^b) / (c_{a0} - c_a) = -\dot{V} / \dot{n}_b \quad (6.1-14)$$

která je rovněž zakreslena na obr. 6.1-1. Průběh rovnovážné křivky závisí na koncentraci reakčního činidla a limitní koncentrace v kapalně fázi c_a^∞ (kapacita kapalně fáze) odpovídá zreagování veškerého reakčního činidla (při $y_a^b \rightarrow \infty$). Pro danou hodnotu y_{a0}^b je maximální hodnota nižší a odpovídá průsečíku rovnovážné

Obr. 6.1-1. Zakreslení absorpce s chemickou reakcí v rozdělovacím diagramu



křivky s bilanční přímkou o nulové směrnici, jak je patrné z diagramu. Koncentrace přecházející složky v kapalině získaná pouze fyzikální absorpcí je obvykle nepatrná ve srovnání s koncentrací získanou absorpcí s chemickou reakcí, jak je rovněž ukázáno na obrázku.

6.2. Extrakce s chemickou reakcí

Extrakce s chemickou reakcí dosáhla značného průmyslového použití. Stejně jako u absorpce, může být cílem procesu buď separace složek nebo získání reakčních produktů.

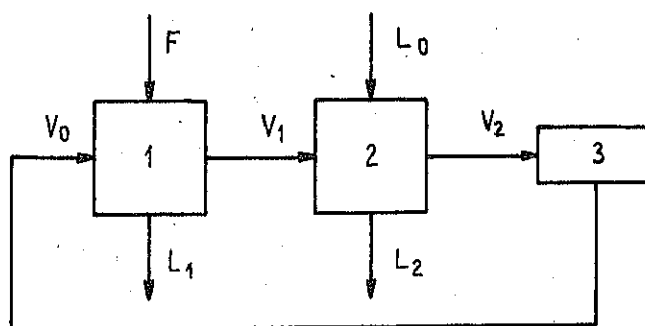
Separální extrakce s chemickou reakcí jsou charakteristické pro hydrometalurgické aplikace, ve kterých se převádí kov (ve formě sloučeniny) z vodné fáze do organické. Cílem operace je izolace tohoto kovu nebo jeho odstranění z roztoku. Použití extrakce umožňuje zpracování např. chudých polymetalických rud nebo odpadů, které nelze konvenčními metodami zpracovat s přijatelnými náklady. Rozvoj těchto metod ukazuje, že přednosti extrakčních metod převažují nad nevýhodami, kterými jsou zavádění organické fáze do procesu, použití speciálních činidel apod.

V současné době se extrakce používá v průmyslovém měřítku k získávání a čištění kovů (U, In, Tl, Ge, Te, V, W, Cu) a rovněž k vzájemnému dělení (Zn-Hf, Co-Ni, Mo-Re, prvky vzácných zemin, vzácné kovy). Příkladem nehydrometalurgického procesu je extrakce kyseliny fosforečné.

Extrakce s chemickou reakcí se podobá v řadě aspektů absorpci doprovázené chemickou reakcí. Ve srovnání s absorpcí bývá rychlost procesu nižší. Obecně se reakce může vyskytovat v obou fázích, na fázovém rozhraní nebo v tenkých vrstvách bezprostředně u fázového rozhraní.

6.2.1. Popis procesu

Separální proces extrakce je obvykle spojen s následným procesem reextrakce, jak je ukázáno na obr. 6.2-1. Původní vodný roztok F se přivádí do styku s organickou fází V_0 , obsahující extrakční činidlo. Přecházející látka se přivádí do organické fáze a odvádí se v extraktu V_1 . Rafinát L_1 se odvádí k dalšímu zpracování. Extrakt V_1 se uvádí do styku s vodnou fází L_0 obsahující reextrakční činidlo a přecházející látka se převádí do reextraktu (koncentrátu) L_2 . Organická fáze V_2 se vede k regeneraci extrakčního činidla a vrací se zpátky do prvního



Obr. 6.2-1. Schéma extrakčního procesu s chemickou reakcí

1-extrakce, 2-reextrakce, 3-regenerace extrakčního činidla, L-vodná fáze, V-organická fáze

stupně procesu. Mezi extrakcí a reextrakcí může být ještě zařazeno čištění organické fáze od přešlých nečistot reextrakcí do promývací vodné fáze.

Extrakční činidlo (extraktant) je organická látka tvořící komplexní sloučeninu nebo sůl s přecházející složkou, rozpustná v organické fázi a nerozpustná ve vodě. Extrakčními činidly jsou organické kyseliny, alkoholy, estery, ketony, aminy apod. Rozpouštědlem je organická látka nemísitelná s vodou, dobře rozpouštějící extrakční činidlo a sloučeninu extrahované látky s extrakčním činidlem. Má mít nízkou viskozitu, hustotu odlišnou od vody a splňovat (stejně jako extrakční činidlo) i další požadavky uvedené v odst. 2.4. Kromě fyzikálně-chemických vlastností organické fáze může rozpouštědlo ovlivnit i extrakční schopnost extrakčního činidla. Rozpouštědly bývají obvykle směsi uhlovodíků. Do organické fáze se někdy přidávají i další látky, jako jsou modifikátory rozpustnosti. Do vodné fáze se někdy přidává vysolovadlo, kterým bývá anorganická látka (elektrolyt), která se neextrahuje, ale zlepšuje dělení. Ve vodné fázi jsou extrahované kovy obvykle přítomny ve formě síranů, dusičnanů nebo chloridů.

Mají-li se kationty nebo anionty převést do organické fáze, je třeba před extrakcí neutralizovat iontové náboje. Této neutralizace se dosahuje tvorbou neutrálních komplexů (ve vodné fázi nebo na hranici s organickou fází), které jsou snadno rozpustné v organické fázi, nebo přímou reakcí s organickou složkou za vzniku neutrální látky rozpustné v organické fázi. Navíc jsou ionty ve vodě hydratovány, takže tvorba neutrální molekuly je spojena alespoň s částečnou dehydratací. U separačních aplikací je obvykle nízká rozpustnost organických extrakčních činidel ve vodě, velice nízká rozpustnost hydratovaných iontů v organické fázi a vysoká rozpustnost komplexů extrakčního činidla - ion v organické fázi. Proto extrakce dosažená za daných reakčních podmínek se často popisují jako heterogenní reakce.

6.2.2. Extrakční reakce

Podle druhu reakce se rozdělují separační extrakce do tří skupin. První skupinu tvoří extrakce s tvorbou sloučeniny. Proces spočívá ve výměně kationtu extrahované látky za kationt extrakčního činidla, obvykle H^+ . Extrakčními činidly jsou organické kyseliny nebo kyselé komplexotvorná činidla, jako jsou oxímy, hydroxyoxímy.

V nejjednodušším případě se kyselé extrakční činidlo RH rozpuštěné v roz-

pouštědle nemísitelném s vodou rozděluje mezi fáze a ve vodné fázi se disociuje podle rovnováhy



kde pru značí organickou fázi. Označíme-li rozdělovací poměr rozpustnosti

$$K_{\text{RH}} = c'_{\text{RH}} / c_{\text{RH}} \quad (6.2-2)$$

kde c' značí koncentraci v organické fázi, a disociační konstantu

$$K_{\text{D}} = c_{\text{R}^-} c_{\text{H}^+} / c_{\text{RH}} \quad (6.2-3)$$

pak

$$c'_{\text{RH}} = K_{\text{RH}} c_{\text{RH}} = (K_{\text{RH}}/K_{\text{D}}) c_{\text{R}^-} c_{\text{H}^+} \quad (6.2-3)$$

Od rovnovážného rozdělovacího poměru K_i se odlišuje úhrnný rozdělovací poměr

$$D_i = \sum c'_i / \sum c_i \quad (6.2-5)$$

kde sumace se provádí pro všechny chemické formy, ve kterých je daná složka i přítomna v příslušných fázích. V našem případě

$$D_{\text{RH}} = c'_{\text{RH}} / (c_{\text{R}^-} + c_{\text{RH}}) \quad (6.2-6)$$

a po dosazení z rovnic (6.2-2) a (6.2-3)

$$D_{\text{RH}} = K_{\text{RH}} / (1 + K_{\text{D}}/c_{\text{H}^+}) \quad (6.2-7)$$

je zřejmé, že závisí na koncentraci vodíkových iontů.

Uvedený zjednodušený popis může být komplikován dalšími jevy, jako je polymerace extrakčního činidla v organické fázi, tvorba aduktu mezi extrakčním činidlem a přecházející látkou, tvorba kyselých hydrátů rozpustných ve vodě apod.

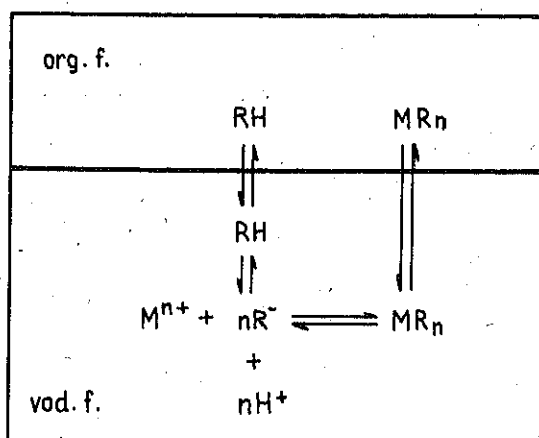
Kationty kovů reagují s organickými kyselinami nebo kyselými komplexotvornými činidly a vytvářejí neutrální komplexy, které jsou přednostně rozpustné v organické fázi. V jednoduchém případě můžeme zapsat reakci



Extrakce je obvykle popisována jako postupný proces, sestávající z rozdělení extrakčního činidla mezi organickou a vodnou fázi, disociace, reakce aniontu s kationtem kovu na neutrální komplex a jeho rozdělení mezi fázemi, jak je ukázáno na obr.6.2-2. Vznik neutrálního komplexu může být rovněž postupný. Každému dílčímu ději odpovídá příslušná fyzikální nebo chemická rovnováha. Uvedený popis předpokládá, že extrakce je zcela závislá na chemické reakci ve vodné fázi a vyžaduje odpovídající rozpustnost extrakčního činidla ve vodě. Tato koncepce je jedním extrémem. Druhým extrémem je představa povrchové reakce na mezifázovém rozhraní při nepatrné rozpustnosti extrakčního činidla ve vodě. V tomto případě by fázová rovnováha byla popsána adsorpčními izotermami mezi povrchovými koncentracemi reakčního činidla a komplexu s kovem vzhledem ke koncentraci v jádru fáze. Často se předpokládá přímá reakce mezi molekulární formou extrakčního činidla a kationtu kovu podle zápisu rovnice (6.2-8).

Rovnovážná reakční konstanta reakce zapsané rovnicí (6.2-8) bude

Obr. 6.2-2. Rovnováhy při mezifázové výměně kationtů



$$K_R = (c'_{MRn} / c_{Mn+}) (c_{H+} / c'_{RH})^n \quad (6.2-9)$$

Pokud c'_{MRn} , c_{Mn+} reprezentují celkové koncentrace kovu ve fázích, bude úhrnný rozdělovací poměr

$$D_M = c'_{MRn} / c_{Mn+} \quad (6.2-10)$$

a

$$\log D_M = \log K_R + n \log c'_{RH} + n \text{ pH} \quad (6.2-11)$$

Jak je vidět z této rovnice, rozdělovací poměr D_M roste s hodnotou K_R (ovlivněnou aciditou a rozpustností činidla), s pH a koncentrací reakčního činidla; nezávisí na koncentraci kationtu kovu. Je třeba si však uvědomit, že veličina K_R bude nezávislá na složení fází jen ve zředěných roztocích, obecně by rovnice (6.2-9) měla být psána v aktivitách.

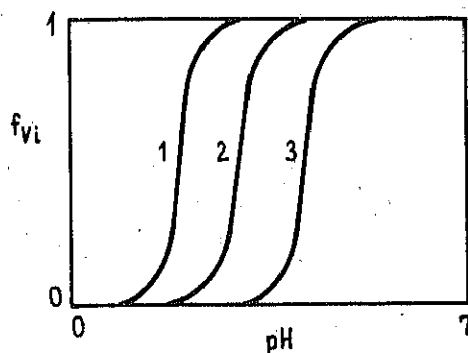
Definujeme-li výtěžek extrakce složky M

$$f_{VM} = V' c'_M / (V' c'_M + V c_M) \quad (6.2-12)$$

kde V' , V jsou objemy fází, c'_M , c_M úhrnné koncentrace kovu, pak po dosazení z (6.2-10)

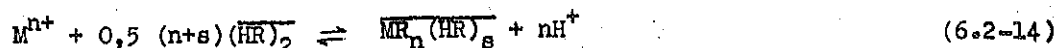
$$f_{VM} = D_M / (D_M + V/V') \quad (6.2-13)$$

bude výtěžek záviset podle rov. (6.2-11) na pH. Typická závislost výtěžku kationtu M^{2+} při extrakci alifatickými kyselinami je na obr. 6.2-3. Je vidět, že volbou pH je možné selektivně extrahovat pouze určitý kation a naopak snížením pH dosáhnout reextrakce.



Obr. 6.2-3. Výtěžek extrakce kationtů kovů organickými kyselinami v závislosti na pH (1-Sn²⁺, 2-Cu²⁺, 3-Zn²⁺)⁸⁴

Pokud extrakční činidlo tvoří v organické fázi dimer (organické kyseliny) a pokud by docházelo k solvataci komplexu, pak rov. (6.2-8) přejde na tvar



Typickými extrakčními činidly pro mezifázovou výměnu kationtů jsou vyšší mastné kyseliny R-COOH, jejich soli, di-2-ethylhexylfosforečná kyselina (D2EHPA). Komplexotvorná činidla na bázi hydroxyoximů se uplatňují např. při extrakci mědi; jsou známa spíše pod komerčními názvy (např. LIX)

Druhou skupinu tvoří extrakce s tvorbou iontového páru. Extrakčními činidly jsou organické zásady, jako jsou primární, sekundární a terciární aminy (RNH_2 , R_2NH , R_3N) a kvarterní báze (R_4N^+). Při extrakci dochází k mezifázové výměně aniontů.

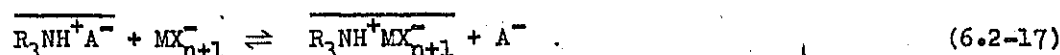
Kvarterní báze jsou poměrně silnými zásadami, vytvářejí disociované soli a jsou schopny extrahovat anionty kovů z kyselého i alkalického prostředí reakcí typu



Aminy jsou poměrně slabé zásady a v alkalickém prostředí neexistují kationty soli, ale pouze neutrální molekuly, které nevyměňují anionty. Mohou však extrahovat kyseliny, např.



Teprve potom jsou schopny vázat komplexní aniont kovu



Při vyšší koncentraci X^- může probíhat i adice, jsou-li ionty A^- a X^- stejné



Uvedené rovnice představují nejjednodušší formu zápisu. Aminová extrakce není dosud zcela objasněná, komplikace v popisu představují molekulární asociace solí aminu v organické fázi.

Typickým extrakčním činidlem této skupiny je např. trioktylamin (TOA). Extrahují se kovy VI.skupiny (Co, Mo, W, UO_2) a hydrolyzované formy komplexů kovů nižších skupin. Obvykle extrakční schopnost roste v řadě od primárních aminů ke kvarterním bázím. V aminových systémech může docházet ke vzniku druhé organické fáze, obsahující obvykle komplex aminu s kovem. Vzniku této třetí fáze se zabráňuje přidávkou modifikátoru rozpustnosti (vyšší alkoholy).

Třetí skupinu tvoří solvatační extrakce, při kterých se extrahuje neutrálními reagenty s polárními skupinami, jako jsou alkoholy, ketony, estery. Dochází k solvataci centrálního atomu kovu neutrálního komplexu nebo protonu u kyselých komplexů nebo kyselin. Typickým extrakčním činidlem je např. tributylfosfát (TBP). Solvatační reakci můžeme zapsat ve tvaru



Jako příklad uveďme



Při této extrakci se uplatňují vysolovačla (dusičnany), které zvyšují úh v rozdělovací poměr extrahované látky.

Při použití směsi extrakčních činidel je v řadě případů pozorován odklon c aditivity extrakcí jednotlivými činidly. Mluvíme o synergickém efektu, pokud odchylka je kladná (přejde více extrahované látky) nebo antisýnergickém efektu při záporné odchylce. Tyto efekty obvykle souvisí s reakcemi v organické fázi.

6.2.3. Výpočet rovnovážného procesu

35

Výpočet si ukážeme pro jednoduchou reakci popsanou rovnicí (6.2-8) ve tvaru



Označme c_a koncentraci M^{2+} a c_b koncentraci H^+ ve vodné fázi, c'_a koncentraci R_2M a c'_b koncentraci RH v organické fázi, neboť molární koncentraci R_2M můžeme považovat za koncentraci M^{2+} v organické fázi a obdobně molární koncentraci RH za koncentraci H^+ v organické fázi. Extrakce v jednom stupni podle obr. 6.2-1 je popsána bilancí kovů M

$$\dot{V}_F c_{aF} + \dot{V}_O c'_{aO} = \dot{V}_1 c_{a1} + \dot{V}'_1 c'_{a1} \quad (6.2-22)$$

vodíkového iontu H^+

$$\dot{V}_F c_{bF} + \dot{V}_O c'_{bO} = \dot{V}_1 c_{b1} + \dot{V}'_1 c'_{b1} \quad (6.2-23)$$

a reakčního činidla R při jeho zanedbatelné rozpustnosti ve vodě

$$2 c'_{aO} + c'_{bO} = 2 c'_{a1} + c'_{b1} \quad (6.2-24)$$

Dále platí rovnice elektroneutality ve vodné fázi

$$2 c_{aF} + c_{bF} = 2 c_{a1} + c_{b1} \quad (6.2-25)$$

Jedna z uvedených rovnic je lineárně závislá, jak se lze snadno přesvědčit. Za předpokladu konstantních objemových toků fází bude platit

$$\dot{V}_F = \dot{V}_1 \quad \dot{V}_O = \dot{V}'_1 \quad (6.2-26)$$

Budeme-li předpokládat dosažení rovnováhy ve výstupních proudech, pak podle rov. (6.2-9)

$$K_R = (c'_{a1}/c_{a1}) (c'_{b1}/c_{b1})^2 \quad (6.2-27)$$

Vyjde se zadání, podle kterého známe údaje o vstupních proudech, teplotu a tlak výstupních proudů. Pro zjednodušení zápisu označme $x_1 = c_{a1}$, $x_2 = c_{b1}$, $x_3 = c'_{a1}$, $x_4 = c'_{b1}$, $w_1 = \dot{V}_1/\dot{V}_1$, $r_1 = c_{aF} + w_1 c'_{aO}$, $r_2 = 2c'_{aO} + c'_{bO}$, $r_3 = 2c_{aF} + c_{bF}$. S vynecháním rovnice (6.2-23) se získá soustava rovnic

$$\begin{aligned}
f_1 &= x_1 + W_1 x_3 - r_1 = 0 \\
f_2 &= 2 x_3 + x_4 - r_2 = 0 \\
f_3 &= 2 x_1 + x_2 - r_3 = 0 \\
f_4 &= K_R x_1 x_4^2 - x_2^2 x_3 = 0
\end{aligned}
\tag{6.2-28}$$

z nichž první tři jsou lineární. Soustavu lze řešit numerickými postupy pro řešení soustavy nelineárních rovnic. Při použití Newtonovy metody se řeší soustava lineárních rovnic, která v maticovém zápise má tvar

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & W_1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 0 & 0 \\ K_R x_1^2 & -2x_2 x_3 & -x_2^2 & 2K_R x_1 x_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x_1 \\ \Delta x_2 \\ \Delta x_3 \\ \Delta x_4 \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ f_4 \end{bmatrix}
\tag{6.2-29}$$

Prvky v matici koeficientů jsou derivace $\partial f_i / \partial x_j$ a stejně jako pravé strany f_i jsou vyčíslovány z předchozích aproximací x_i^0 . Difference

$$\Delta x_i = x_i - x_i^0
\tag{6.2-30}$$

Rovnici (6.2-29) je možné případně převést dosazením z (6.2-28) a (6.2-30) na tvar

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & W_1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 0 & 0 \\ K_R x_1^2 & -2x_2 x_3 & -x_2^2 & 2K_R x_1 x_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ 2K_R x_1 x_4^2 - 2x_2^2 x_3 \end{bmatrix}
\tag{6.2-31}$$

pro přímý výpočet x_1 .

Výpočet je také možné rozdělit na řešení soustavy lineárních rovnic

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & W_1 \\ 0 & 0 & 2 \\ 2 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 - x_4 \\ r_3 \end{bmatrix}
\tag{6.2-32}$$

vzniklé volbou x_4 a tuto volbu kontrolovat řešením nelineární vazné podmínky f_4 pro x_4 , např. Newtonovou metodou, podle které

$$\Delta x_4 = -f_4 / 2 K_R x_1 x_4
\tag{6.2-33}$$

Počet rovnic a neznámých je možné snížit dosazením např. za x_3 z rovnovážného vztahu do bilančí f_1 až f_3 . Toto je výhodné v případě, kdy uvažujeme větší počet rovnovážných vztahů (např. pro všechny rovnováhy na obr. 6.2-2). Počet bilančních vztahů zůstane stejný, dosazením se bilanční rovnice změny na nelineární.

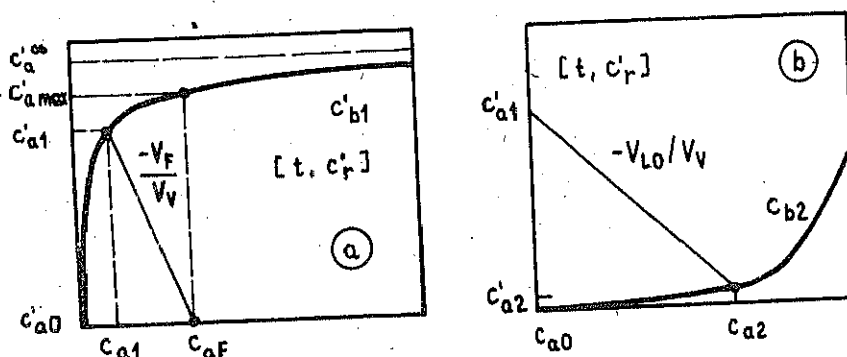
V případě koncentrační závislosti reakčních konstant (disociačních konstant, konstant stability komplexů) je třeba vyčíslovat aktivitní koeficienty jednotlivých složek v obou fázích. O teoretických vztazích odvozených pro elektrolyty jsme se

již zmínili v odstavci pojednávajícím o absorpci; je rozpracována i teorie pro organickou fázi.³⁸

Výpočet reextrakce nebo dělení ve více stupních je obdobný.

Rovnovážnou závislost (6.2-27) lze zakreslit i graficky. Pomocí rov. (6.2-24) lze eliminovat např. c'_b a vyjádřit c'_a jako funkci c_a, c_b . Obdobně eliminací c'_a lze vyjádřit c'_b jako funkci c_b, c_a . Tím můžeme sestavit dva rozdělovací diagramy pro složky a, b s parametrickými čarami c_a, c_b .

Na přímkách, odpovídajících bilancím (6.2-22) a (6.2-23), leží body odpovídající rovnovážným výstupním koncentracím c_a, c_b , pro které souhlasí hodnoty v obou diagramech. Zakreslení je analogické obr. 5.3-3 pro extrakci bez chemické reakce. Místo diagramu složky b je možné použít rovnici elektroneutality (6.2-25) k určení dvojice rovnovážných koncentrací c_a, c_b . Grafické zakreslení je uvedeno na obr. 6.2-4 pro složku a, kde je zakreslena extrakce i reextrakce při značení podle obr. 6.2-1. V diagramech jsou zakresleny pouze parametrické čáry, odpovídající výstupním koncentracím. Diagramy platí pro konstantní koncentraci extrakčního činidla c'_r v organické fázi, jak je zřejmé z použití rovnice (6.2-24). Obecně složka b přecházející při reextrakci do organické fáze nemusí být totožná se složkou b, která přecházela při předchozí extrakci do vodné fáze.



Obr. 6.2-4. Zakreslení extrakce (a) a reextrakce (b) v rozdělovacím diagramu složky a

6.3. Sorpce s chemickou reakcí

Zatímco sorpce plyných složek v tuhém porézním materiálu je většinou považována za fyzikální proces, typickým a rozšířeným procesem pro separaci složek z kapalně (vodné) fáze je sorpce na měničích iontů, doprovázená chemickou reakcí. Průmyslově se používá pro úpravu vody, v hydrometalurgii i jinde, kde je třeba zachytit (zkonzentrovat) ionty přítomné v nízkých koncentracích.

Měníče iontů (ionexy) jsou gelové dispersní systémy, tvořené polymerním skeletem nosiče (organickým i anorganickým), vyplněné rozpouštědlem. Při styku s rozpouštědlem dochází obvykle k botnání skeletu, podle množství a charakteru síťujících vazeb mezi řetězci polymeru. Ke skeletu jsou vázány aktivní skupiny, na kterých probíhá proces iontové výměny. Podle charakteru aktivních skupin se ionexy dělí na měniče kationtů (katexy), aniontů (anexy) a další měniče se spe-

cifickými vlastnostmi a určením. Aktivní skupina se skládá z části pevně vázané na skelet a iontu, který je schopen z aktivní skupiny disociovat a vyměnit se za jiný. Jaký ion je vázán na měnič, určuje formu ionexu.

Příkladem výměnných reakcí mohou být



kde pruh značí fázi měniče. Obecně lze zapsat jednoduchou výměnnou reakci mezi ionty A, B různého náboje z_A, z_B



6.3.1. Vyjádření rovnováhy

Stejně jako u extrakce se vyjadřuje rozdělovací poměr složky (iontu) i

$$D_i = \tilde{c}_i / c_i \quad (6.3-4)$$

a relativní rozdělovací poměr

$$\alpha_{ij} = D_i / D_j, \quad (6.3-5)$$

který se na rozdíl od fyzikálních separací odlišuje od selektivity

$$K_{ij} = D_i^{z_j} / D_j^{z_i} \quad (6.3-6)$$

Pokud výměna iontů je způsobena jednoduchou reakcí, používá se k vyjádření chemické rovnováhy rovnovážná konstanta

$$K_R = \tilde{c}_i^{z_j} c_j^{z_i} / (\tilde{c}_j^{z_i} c_i^{z_j}) \quad (6.3-7)$$

nebo Nikolského rovnice⁵⁹

$$\tilde{K}_{ij} = \tilde{c}_i^{1/z_i} c_j^{1/z_j} / (\tilde{c}_j^{1/z_j} c_i^{1/z_i}) \quad (6.3-8)$$

V rovnicích $\tilde{c}_i$ značí koncentraci ve fázi měniče a odpovídá označení c_i' v popisu extrakce. V posledních dvou rovnicích by obecně měly být aktivity. Oprava aktivitními koeficienty se obvykle zavádí jen pro vodnou fázi. Pokud rovnice (6.3-7) a (6.3-8) platí pro koncentrace, pak rovnovážná konstanta je rovná selektivitě a

$$\tilde{K}_{ij} = D_i^{1/z_i} / D_j^{1/z_j} \quad (6.3-9)$$

Empiricky získané rovnovážné údaje se rovněž zpracovávají do tvaru Langmuirovy izotermy

$$\tilde{c}_i = A_i c_i / (c_i + B_i) \quad (6.3-10)$$

se dvěma parametry A_i, B_i , nebo do tvaru jiných izoterem, užívaných u sorpcí plynů.

V grafickém vyjádření se používají rozdělovací diagramy.

Někdy je koncentrace ve fázi měniče vztahována na hmotnost suchého nebo zbotnalého měniče v dané formě. Veličiny (6.3-4) až (6.3-8) se patřičným způsobem upravují.

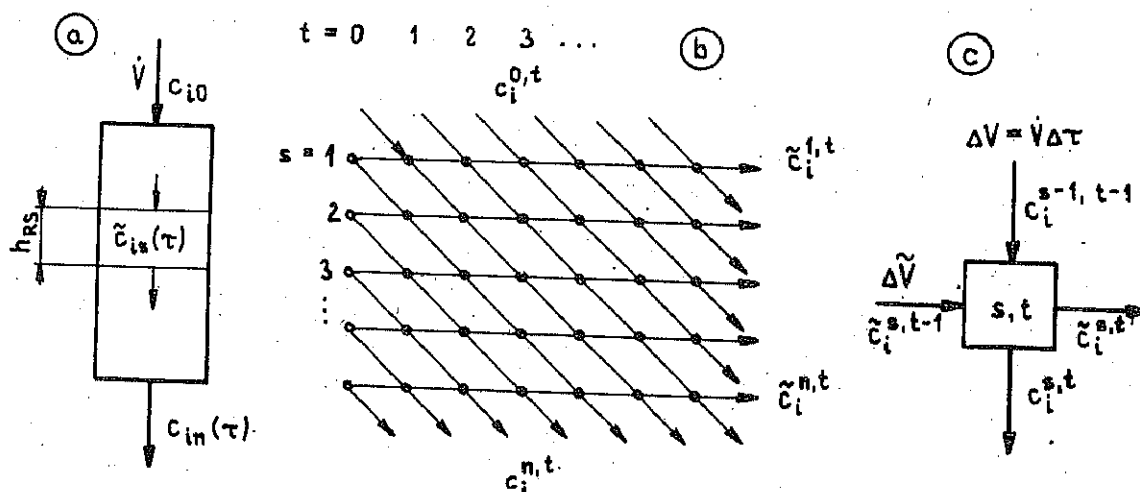
6.3.2. Popis a výpočet procesu

V obvyklém uspořádání protéká kapalina vrstvou měniče, ve které se postupně zachycuje přecházející ion. Po nasycení měniče následuje zpravidla promytí měniče a desorpce (eluace) zachyceného iontu. Měníč se pak ještě může regenerovat do původní formy.

Při aplikaci stupňového modelu se zařízení kolonového typu (obr. 6.3-1a) charakterizuje počtem rovnovážných stupňů, kterými by se dosáhlo stejného dělení, a vymezuje se výška výplně ekvivalentní rovnovážnému stupni

$$h_{RS} = h/n$$

(6.3-11)



Obr. 6.3-1. Schéma sorpce ve vrstvě

- schéma neustáleného procesu s vymezením výšky ekvivalentní rovnovážnému stupni
- stupňový výpočet rozvinutím v čase
- jeden rovnovážný stupeň

jeho podíl výšky náplně a počtu rovnovážných stupňů. Popsané uspořádání je pak představováno neustáleným víceetapovým rovnovážným kontaktem. K výpočtu se nabízí rozvinutí do posloupnosti t časových intervalů $\Delta \tau = \tau/t$ podle schématu na obr. 6.3-1b; stejným způsobem, jako u dříve probíraných neustálených procesů. Každý z uzlů se počítá jako rovnovážný stupeň.⁵⁹

Podle značení na obr. 6.3-1c je bilance složky i ve vrstvě s a časovém intervalu t

$$\Delta V(c_i^{s-1,t-1} - c_i^{s,t}) = - \Delta \tilde{V}(\tilde{c}_i^{s,t-1} - \tilde{c}_i^{s,t}) \quad (6.3-12)$$

kde $\Delta V = \dot{V} \Delta \tau$ a $\Delta \tilde{V}$ představuje objem měniče ve vrstvě výšky ekvivalentní rovnovážnému stupni. Rovnice platí pro všechny přítomné složky $i=1, \dots, c$. Rovnice elektroneutrality při průtoku kapalně fáze konstantního složení bude

$$\sum z_i c_i^{s,t} = \sum z_i c_i^{0,t} = c_0 \quad (6.3-13)$$

a dále platí podmínka konstantní kapacity měniče

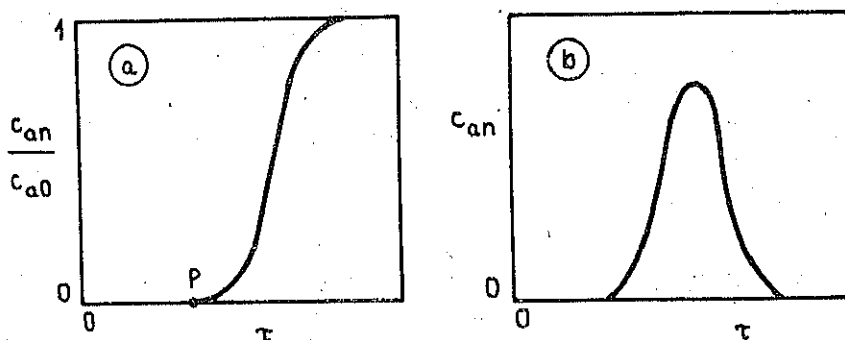
$$\sum z_i \tilde{c}_i^{s,t} = \sum z_i \tilde{c}_i^{s,0} = \tilde{c}_0 \quad (6.3-14)$$

stejně jako u popisu extrakce bude jedna z uvedených $c+2$ rovnic lineárně závislá. Pokud lze předpokládat, že rovnovážné vztahy lze zapsat ve tvaru Nikolského rovnice, získá se dalších $c-1$ rovnic

$$\tilde{K}_{ij} = (\tilde{c}_i^{s,t})^{1/z_i} (c_j^{s,t})^{1/z_j} / [(\tilde{c}_j^{s,t})^{1/z_j} (c_i^{s,t})^{1/z_i}] \quad (i \neq j) \quad (6.3-15)$$

Referenční složkou j bude iont původně obsažený v měniči.

Způsob řešení soustavy rovnic byl ukázán v odst. 6.2.3. pro extrakci s mezifázovou výměnou dvou složek. Opakováním výpočtu pro všechny stupně a časové intervaly se získá časová závislost koncentrace iontů na výstupu ze zařízení. U sorpce se získají průnikové křivky, u eluce eluční křivky. Naopak ze změřených křivek se dá určit ekvivalentní počet rovnovážných stupňů. Charakteristické tvary křivek jsou uvedeny na obr. 6.3-2.



Obr. 6.3-2. Průniková (a) a eluční (b) křivky
P-bod průniku

Grafické zakreslení jednostupňového procesu výměny složek je stejné, jako u extrakce (obr. 6.2-4). Tam jsme si ukázali, že po eliminaci jedné ze čtyř proměnných v rovnici chemické rovnováhy se získá rovnice rovnovážné čáry v rozdělovacím diagramu s parametrem koncentrace druhé složky ve vodné fázi, jako analogie rozdělovacího diagramu fyzikální extrakce. Je však možné jít ještě dále a eliminovat i tuto koncentraci pomocí podmínky elektroneutrality. Získá se pak závislost $\tilde{c}_a$ na c_a s parametrem c_0 . Podmínka konstantní hodnoty c_0 odpovídá při výmě-

ně iontů stejného náboje konstantní iontové síle.

Pokud $z_a = z_b = 1$ při konstantní hodnotě $\tilde{K}_{ab} = \alpha_{ab}$ dosazením z (6.3-13) a (6.3-14) do rov. (6.3-8) bude

$$\alpha_{ab} = \tilde{c}_a c_b / c_a \tilde{c}_b = \tilde{c}_a (c_0 - c_a) / c_a (\tilde{c}_0 - \tilde{c}_a) \quad (6.3-16)$$

a po vyjádření

$$\tilde{c}_a = \alpha_{ab} \tilde{c}_0 c_a / (c_0 + (\alpha_{ab} - 1)c_a) \quad (6.3-17)$$

se získá rovnovážná závislost ve tvaru Langmuirovy izotermy, obsahující parametry $c_0, \tilde{c}_0$.

Můžeme se také setkat s binárními rozdělovacími diagramy v relativních zlomcích

$$X_a = c_a / (c_a + c_b), \quad Y_a = \tilde{c}_a / (\tilde{c}_a + \tilde{c}_b). \quad (6.3-18)$$

Pro $z_a = z_b = 1$ se dosazením $c_a = X_a c_0, \tilde{c}_a = Y_a \tilde{c}_0$ do rovnovážného vztahu (6.3-17) získá analogie rovnice (5.2-24)

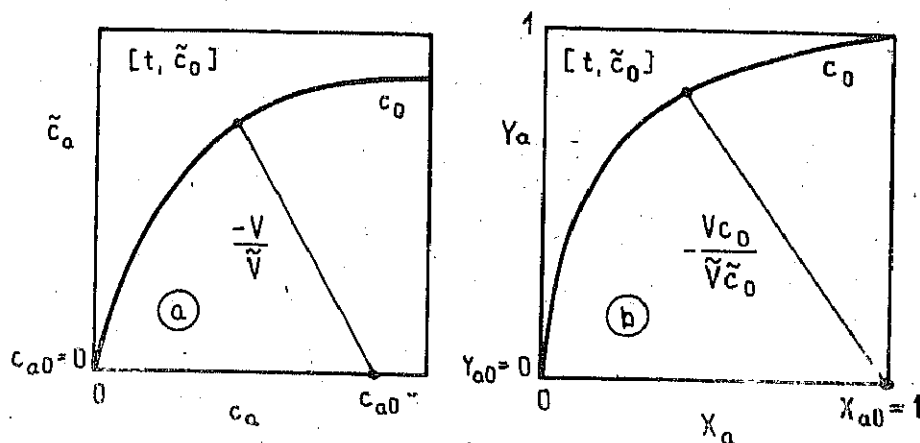
$$Y_a = \alpha_{ab} X_a / [1 + (\alpha_{ab} - 1) X_a] \quad (6.3-19)$$

Pro konstantní hodnoty $c_0, \tilde{c}_0$ bilanční rovnice bude

$$Y_{a1} - Y_{a0} = - (V c_0 / \tilde{V} \tilde{c}_0) (X_{a1} - X_{a0}) \quad (6.3-20)$$

kde index 0 značí vstupní a 1 výstupní proud.

Zakreslení jednostupňové sorpce v obou typech rozdělovacích diagramů je na obr. 6.3-3. Zakreslení eluce je analogické zakreslení reextrakce na obr. 6.2-4b.



Obr. 6.3-3. Zakreslení jednostupňové sorpce v rozdělovacím diagramu
a) v molárních koncentracích
b) v relativních zlomcích

7. Kontinuální protiproudé stupňové procesy

Z hlediska vzájemného styku fází je protiproudé uspořádání nejrozšířenějším způsobem používaným při dělicích procesech v heterogenním systému. Tyto procesy mohou probíhat kontinuálně (v ustáleném stavu), vsádkově nebo polokontinuálně, stejně jako jednostupňové procesy probírané v předchozí části. Uskutečňují se v kompaktních zařízeních kolonového typu nebo v jednotlivých kontaktních stupních vzájemně propojených. V kolonách dochází buď k opakovanému stupňovému styku nebo spojitému styku fází. Stupňový styk je realizován pomocí pater nebo vestaveb vymezujících oddělené prostory, spojitý styk je dosahován např. tokem fází po výplni.

V této kapitole se budeme zabývat kontinuálním ustáleným stupňovým stykem fází. Popis a výpočet vychází ze základní představy rovnovážného stupně, v prouděch fází mezi stupni se neuvažuje sdílení hmoty.

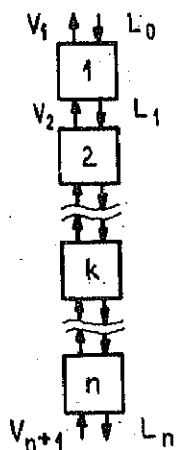
Průmyslová zařízení nesestávají vždy ze stupňů, pracujících jako rovnovážné. Často získaná koncentrační změna neodpovídá dosažení rovnováhy. Nicméně koncepce rovnovážných stupňů je rozsáhle používána, zvláště v návrhových výpočtech, k určení počtu rovnovážných stupňů (teoretických pater), potřebných pro žádanou separaci. Ve spojení s účinností stupně (založené na rychlosti prostupu látky) se určuje počet skutečných stupňů.

7.1. Popis procesu

7.1.1. Uspořádání procesu

Schéma jednoduchého protiproudého stupňového uspořádání je zakresleno na obr. 7.1-1 a je charakteristické pro procesy, ve kterých protiproud druhé fáze

Obr. 7.1-1. Schéma jednoduchého protiproudého uspořádání



vzniká přiváděním další látky.

U absorpce kapalná fáze (rozpouštědlo) L_0 je přiváděna do horního stupně 1, na opačném konci do stupně n je přiváděna plynná fáze V_{n+1} (surovina). V prostoru stupně dochází k rozpouštění plynných složek v kapalině a sycení plynné fáze parami rozpouštědla. Obvykle se používá málo těžké rozpouštědlo k zamezení jeho ztrát. V řadě případů lze zanedbat tepelné efekty vyvolané rozpouštěním složek a považovat proces za izotermní. Mezi absorpční procesy se řadí i procesy blízkící se protiproudé kondenzaci par, kdy složky parní fáze ve styku s kapalným rozpouštědlem kondenzují.

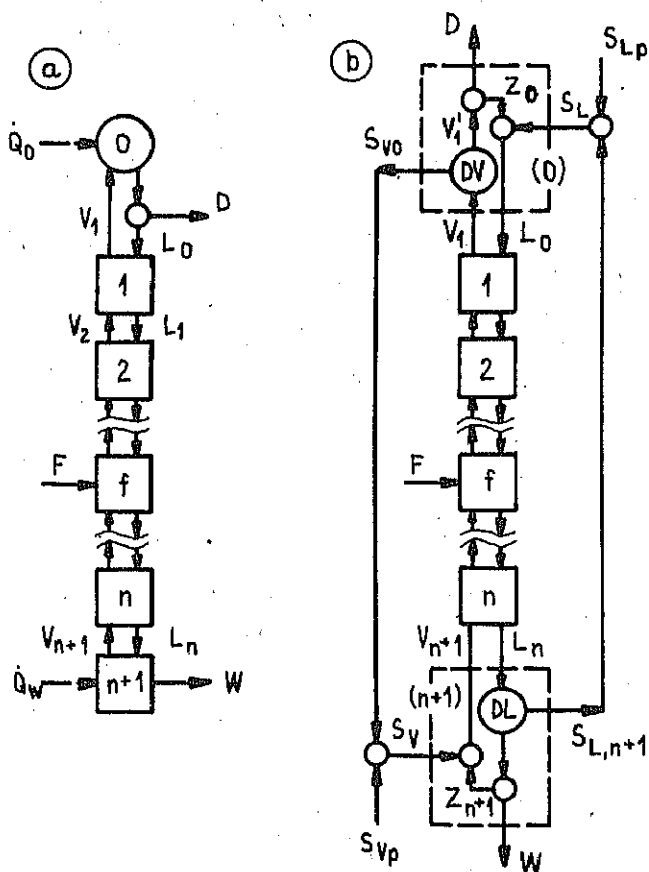
Stejné uspořádání jako absorpce má i obrácený pochod, kdy dochází k obohacování plynu nebo páry složkami původně přítomnými v kapalně fázi. Obvykle bývá k vytěsňování (přehánění) používán zahřátý vzduch nebo vodní pára a proces nebývá izotermní.

Prostý protiproud je rovněž základním uspořádáním protiproudé extrakce a vy-luhování. Podle obr. 7.1-1 je L_0 přiváděna surovina, V_{n+1} extrakční rozpouštědlo,

L_n výsledný rafinát a V_1 extrakt. V separacích s tuhou fází se spíše dává přednost opakovanému styku s tekutou fází, aby tuhá fáze nemusela být transportována mezi stupni.

V procesech, ve kterém druhá fáze systému vzniká částečnou změnou skupenství, se změna skupenství uskutečňuje v přídavných koncových stupních a vzniklá fáze se vrací ve formě zpětného toku.

Charakteristickým procesem této skupiny je ustálená protiproudá stupňová destilace (rektifikace), která je také nejrozšířenějším dělicím procesem. Schéma jednoduchého stupňového uspořádání je na obr. 7.1-2a. Surovina F se přivádí jako



Obr.7.1-2. Schéma protiproudého uspořádání s koncovými děliči zpětného toku procesů
a) rektifikace
b) frakční extrakce

boční vstupní proud do nástřikového stupně f. Do stupně n+1 (vařák) se přivádí tepelný tok $\dot{Q}_w$ a vzniklá parní fáze v stoupá protiproudě proti stékající kapalině L. Ve stupni 0 (kondenzátor) pára z prvního stupně V_1 odbíráním tepelného toku $\dot{Q}_0$ (alespoň z části) kondenzuje a vrací se jako zpětný tok kapaliny L_0 do 1. stupně. Z kondenzátoru, případně děliče zpětného

toku zařazeného za kondenzátorem, se odebrává destilát D, z vařáku se odebrává kapalný zbytek W. Stupně nad přívodem suroviny tvoří obohacovací část, stupně pod přívodem suroviny ochuzovací část zařízení (vzhledem k oddělované těkavější složce).

Kondenzátor (stupeň 0) obvykle pracuje jako totální (obr.7.1-2a), kdy veškerá pára V_1 z 1. stupně zkondenzuje a z děliče zpětného toku (který zahrneme do stupně 0) se odebrává kapalný destilát. Z parciálního kondenzátoru (deflegmátoru) se odvádí jako destilát nezkondenzovaná část přivedené páry a obvykle se předpokládá, že kondenzátor pracuje jako rovnovážný stupeň. Je možné uspořádání, kdy veškeré páry z 1. stupně se odvádějí a do 1. stupně se přivádí kapalná surovina (ochuzovací kolona).

Vařák (stupěň $n+1$) je obvykle možné považovat za rovnovážný stupeň, ve kterém dochází k částečnému odpaření přitéklé kapaliny L_n a pára V_{n+1} se vrací jako zpětný tok páry (obr. 7.1-2a). U větších zařízení se vyskytují uspořádání, ve kterých kapalina odtékající z nejnižšího stupně kolony se v zásobníku rozdělí na odváděný produkt a na část odváděnou do vařáku. Ve vařáku dochází k odpařování, ale neustále je udržována kapalná zádrž ve vařáku, aby nedošlo k vyvařování "do sucha". Z hlediska výpočtů se takový vařák považuje za totální. Jsou možná uspořádání bez vařáku, v prvním případě se surovina přivádí jako pára do stupně n (obohacovací kolona), v druhém případě je možné topit přímou parou přiváděnou do stupně n se zachováním nástříkového stupně.

Nástřík suroviny může být kapalný, parní nebo směs kapaliny a páry (získaná rovnovážnou destilací do prostoru nástříkového stupně). Pokud nástřík není přiváděn do prostoru stupně (patra) s intenzivním stykem fází, ale do prostoru mezi patry, je třeba uvažovat, že kapalný nástřík (část) přitéká na spodní patro, zatímco parní nástřík (část) přichází na horní patro vzhledem k přívodu nástříku. Při složitějším uspořádání může být více vstupních bočních proudů různého složení přiváděno do různých stupňů.

Rovněž mohou být z různých stupňů odebírány jako boční výstupní proudy části kapalně (B_L) nebo parní (B_V) fáze vystupující ze stupně. Kromě látkových bočních proudů je možné uvažovat i tepelné boční proudy v jednotlivých stupních, reprezentující výměnu tepla s okolím. Obvykle kolony bývají dobře tepelně izolovány a ztráty tepla není třeba uvažovat.

Ve schématu se mohou vyskytovat i přídavné koncové tepelné výměníky na ohřev nástříku, zpětného toku, chlazení destilátu, zbytku, nebo boční výměníky na ohřev nebo chlazení bočního výstupního proudu, který se vrací na témže nebo jiném místě zpět do zařízení.

Stejně schéma jako pro rektifikaci (obr. 7.1-2a) se může uplatnit i pro absorpci spojenou s vyvařováním. Pokud odcházející páry V_1 nekondenzují a rozpouštědlo je netěkavé, vypouští se kondenzátor (stupeň 0).

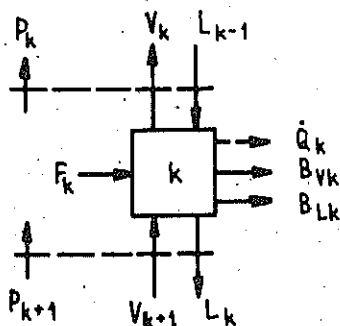
Podobné schéma znázorňuje frakční extrakci (obr. 7.1-2b), kterou se dělí složky mezi dvě omezeně mísitelná rozpouštědla. Surovina F se přivádí jako boční proud do vnitřního stupně f a složky se rozdělují mezi rafinátové a extrakční rozpouštědlo. Extrakt V_1 se vede do separátoru rozpouštědla, kde se odstraní velká část rozpouštědla S_{V0} a vzniklý proud V_1' se mechanicky rozdělí na zpětný tok Z_0 a produkt D . Musí se odstranit tolik extrakčního rozpouštědla, aby složení proudu Z_0 odpovídalo homogenní oblasti rafinátové fáze. Proud Z_0 se doplní rafinátovým rozpouštědlem S_L a vrací se jako proud L_0 do 1. stupně. Rozpouštědlo S_L se může získat z regenerovaného rozpouštědla $S_{L,n+1}$ po doplnění čerstvým rozpouštědlem S_{Lp} . Dělič extraktové fáze je obdobou kondenzátoru u rektifikace, odebírá se rozpouštědlo místo tepla, a je obvykle tvořen rektifikační kolonou. Obdobné uspořádání je i na opačném konci, kde stupeň $n+1$ je složen ze separátoru rafinátového rozpouštědla, mechanického děliče rafinátového produktu a mísiče extraktového rozpouštědla.

Při konkrétních uspořádáních mohou být některé prvky koncových děličů nebo celé děliče vypuštěny. Naopak se mohou vyskytovat další boční proudy, vstupní nebo výstupní.

7.1.2a Bilance

Pro jednodušší zápis označme písmenem označujícím proud tok látkového množství směsi nebo složky i v tomto proudu, tj. pro látkový proud J_k vystupující ve stupni k označme $J_k = \dot{n}_{Jk}$, $J_{ik} = \dot{n}_{iJk}$. Pro zapsání bilance stupně k ($k=0,1,\dots,n$) uvažujeme obecný případ stupně s bočním příívodem a výstupy podle obr.7.1-3.

Obr. 7.1-3. Schéma pro bilanci obecného stupně



Bilance látkového množství směsi a složky i bude (v ustáleném stavu)

$$F_k + L_{k-1} + V_{k+1} = L_k + V_k + B_{Lk} + B_{Vk} = M_k \quad (7.1-1)$$

$$F_{ik} + L_{i,k-1} + V_{i,k+1} = L_{ik} + V_{ik} + B_{iLk} + B_{iVk} = M_{ik} \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (7.1-2)$$

nebo po zavedení molárních zlomků

$$z_{1k} F_k + x_{1,k-1} L_{k-1} + y_{1,k+1} V_{k+1} = x_{1k} L_k + y_{1k} V_k + z_{1k} B_{Lk} + y_{1k} B_{Vk} = z_{1k} M_k \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (7.1-3)$$

Entalpiická bilance bude

$$\dot{H}_{Fk} + \dot{H}_{L,k-1} + \dot{H}_{V,k+1} = \dot{H}_{Lk} + \dot{H}_{Vk} + \dot{H}_{B_{Lk}} + \dot{H}_{B_{Vk}} + \dot{Q}_k = \dot{H}_{Mk} \quad (7.1-4)$$

nebo po zavedení molárních entalpií

$$h_{Fk} F_k + h_{L,k-1} L_{k-1} + h_{V,k+1} V_{k+1} = h_{Lk} L_k + h_{Vk} V_k + h_{Lk} B_{Lk} + h_{Vk} B_{Vk} + \dot{Q}_k = h_{Mk} M_k \quad (7.1-5)$$

Tepelný tok je uvažován jako výstupní. Rovnicemi je rovněž definován směsný proud M_k . Uvedené bilanční vztahy lze zapsat obdobně v hmotnostním vyjádření. K stručnějšímu zápisu těchto i dalších bilanci definujeme matice-sloupce o $c+2$ řádcích pro intenzivní a extenzivní veličiny náležející látkovému proudu J_k a pro tepelný proud Q_k .

$$(z_{Jk}) = \begin{bmatrix} 1 \\ z_{1Jk} \\ z_{2Jk} \\ \vdots \\ \vdots \\ z_{cJk} \\ h_{Jk} \end{bmatrix} \quad (J_k) = \begin{bmatrix} J_k \\ J_{1k} \\ J_{2k} \\ \vdots \\ \vdots \\ J_{ck} \\ H_{Jk} \end{bmatrix} \quad (Q_k) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \\ \dot{Q}_k \end{bmatrix} \quad (7.1-6)$$

Pro látkové proudy J_k platí

$$(J_k) = J_k(x_k) \quad (7.1-7)$$

Bilance (7.1-1) až (7.1-5) lze pak zapsat maticovou rovnicí

$$(F_k) + (L_{k-1}) + (V_{k+1}) = (L_k) + (V_k) + (B_{Lk}) + (B_{Vk}) + (Q_k) = (M_k) \quad (7.1-8)$$

Definuje se diferenční proud P_k v průřezu mezi stupni k a $k-1$ (obr. 7.1-3) rovnicí

$$(P_k) = (V_k) - (L_{k-1}) \quad (7.1-9)$$

Bilance pro stupně k až m ($k \leq m$) lze zapsat

$$\sum_{j=k}^m (F_j) + (L_{k-1}) + (V_{m+1}) = (L_m) + (V_k) + \sum_{j=k}^m (B_{Lj}) + (B_{Vj}) + (Q_j) \quad (7.1-10)$$

kteřá pro $k=m$ přechází v rovnici (7.1-8). Pokud boční proudy (látkové i tepelné) budou v sekci stupňů k až m nulové (jednoduchý protiproud), pak podle rovnice (7.1-10)

$$(P_k) = (P_{k+1}) = \dots = (P_{m+1}) \quad (7.1-11)$$

Bilanci pro nultý stupeň zapíšeme pro složitější a obecnější uspořádání podle obr. 7.1-2b

$$(S_L) + (V_1) = (L_0) + (D) + (Q_0) + (S_{V0}) \quad (7.1-12)$$

Odtud diferenční proud

$$(P_1) = (D) + (Q_0) + (S_{V0}) - (S_L) \quad (7.1-13)$$

Pro kondenzátor podle obr. 7.1-2a bude $(S_{V0}) = (S_L) = (0)$.

Definuje se (vnější) poměr zpětného toku kapalně (těžší) fáze

$$R = L_0/D \quad (7.1-14)$$

jako poměr látkového množství zpětného toku L_0 a horního produktu D . Pomocí takto definovaného poměru zpětného toku lze vyjádřit toky proudů

$$L_0 = R D \quad (7.1-15)$$

$$V_1 = (R + 1) D + S_{V0} - S_L \quad (7.1-16)$$

Bilanci pro stupeň $n+1$ opět zapíšeme pro složitější uspořádání podle obr. 7.1-2b. Po dosazení $(Q_{n+1}) = - (Q_W)$

$$(S_V) + (L_n) + (Q_W) = (V_{n+1}) + (W) + (S_{L,n+1}) \quad (7.1-17)$$

Diferenční proud

$$(P_n) = - (P_W) \quad (7.1-18)$$

kde podle (7.1-17)

$$(P_W) = (W) - (Q_W) + (S_{L,n+1}) - (S_V) \quad (7.1-19)$$

Pro vařák podle obr. 7.1-2a bude $(S_{L,n+1}) = (S_V) = (0)$.

Z bilance stupňů 1 až k a k+1 až n vyplývá podle rovnic (7.1-9), (7.1-10), (7.1-13)

$$(P_k) = (P_1) + \sum_{j=1}^{k-1} (B_{Lj}) + (B_{Vj}) + (Q_j) - (F_j) \quad (7.1-20)$$

$$(P_k) = -(P_W) - \sum_{j=k}^n (B_{Lj}) + (B_{Vj}) + (Q_j) - (F_j) \quad (7.1-21)$$

a obdobně z bilance stupňů 1 až n

$$(0) = (P_1) + (P_W) + \sum_{j=1}^n (B_{Lj}) + (B_{Vj}) + (Q_j) - (F_j) \quad (7.1-22)$$

7.1.3. Rovnovážná složení fází

Proudy vystupující z rovnovážného stupně mají rovnovážná složení. Vztah mezi zlomky složky i v proudech vystupujících z rovnovážného stupně k lze zapsat pomocí rovnovážného rozdělovacího poměru (viz odst.2.1)

$$y_{ik} = K_{ik} x_{ik} \quad (i = 1, 2, \dots, c; k = 1, 2, \dots, n) \quad (7.1-23)$$

nebo pomocí relativního rozdělovacího poměru

$$y_{ik}^j = \alpha_{ij(k)} x_{ik}^j \quad (7.1-24)$$

kde $y_{ik}^j = y_{ik}/y_{jk}$, $x_{ik}^j = x_{ik}/x_{jk}$.

Vztah mezi toky složek v proudech rovnovážných fází se získá dosazením

$y_{ik} = V_{ik}/V_k$, $x_{ik} = L_{ik}/L_k$ do rovnice (7.1-23)

$$V_{ik} = S_{ik} L_{ik} \quad L_{ik} = A_{ik} V_{ik} \quad (7.1-25)$$

kde

$$S_{ik} = K_{ik} V_k / L_k \quad A_{ik} = L_k / V_k K_{ik} = 1/S_{ik} \quad (7.1-26)$$

jsou operační faktory. Názvy těchto faktorů nejsou zcela sjednocené. Obvykle A_{ik} se nazývá absorpční faktor a S_{ik} stripovací faktor, podle operace (absorpce), u které byly původně zavedeny.

7.1.4. Stupně volnosti

Uvažujme, že v soustavě stupňů 1 až n jsou zařazeny sekce stupňů s dvěma (průběžnými) vstupními a výstupními látkovými proudy v protiproudém uspořádání a dále stupně s bočními látkovými proudy. Omezíme se na obvyklé uspořádání, kdy u jednoho stupně je maximálně jeden boční (vstupní nebo výstupní) látkový proud a jeden tepelný proud. Označme m' počet vstupních a m'' počet výstupních bočních lát-

kových proudů a $m' + m'' = m$ n. Počet stupňů volnosti podle (4.3-2) je

$$N_V = \sum_e N_V^e - N_1 + N_0 \quad (7.1-27)$$

Po dosazení za stupně volnosti N_V^e stupňů typu b, c, d podle tab.4.2-2 získáme

$$\sum_e N_V^e = (n - m) (2c + 6) + m' (3c + 8) + m'' (2c + 7) \quad (7.1-28)$$

Počet identit bude podle (4.3-1)

$$N_1 = 2(n - 1) (c + 2) \quad (7.1-29)$$

a počet sekcí opakovaných stupňů téhož typu b za sebou

$$N_0 = m + 1 \quad (7.1-30)$$

Dosazením do (7.1-27) se získá počet stupňů volnosti

$$N_V (1, n) = 2(n + m) + m' (c + 1) + 2c + 5 \quad (7.1-31)$$

Pro jednoduchý protiproud mezi n stupni je podle (4.3-4) počet stupňů volnosti

$$N_V (1, n) = 2n + 2c + 5 \quad (7.1-32)$$

Pokud budou zahrnuty ještě koncové děliče 0, n+1, bude počet stupňů volnosti

$$N_V (0, n+1) = N_V (1, n) + N_V (0) + N_V (n+1) - 4 (c + 2) \quad (7.1-33)$$

V případě rektifikace je třeba zahrnout koncové stupně 0 (kondenzátor s děličem proudů) a n+1 (vařák). Podle tab. 4.2-1 a 4.2-2 je

$$N_V (0) = (c + 4) + (c + 5) - (c + 2) = c + 7 \quad (7.1-34)$$

$$N_V (n+1) = c + 4 \quad (7.1-35)$$

$$N_V (0, n+1) = 2(n + m) + m' (c + 1) + 8 \quad (7.1-36)$$

Při částečné specifikaci je nutno zadat tlak ve všech členech (n + 3 údajů), boční tepelné toky (ztráty) v rovnovážných stupních a děliči zpětného toku (n + 1 údajů), údaje o vstupních bočních proudech ($m' (c + 2)$ údajů), údaje o množství vystupujících proudů (m - m' údajů). Zbývá pak redukovaný počet stupňů volnosti

$$N_{vr} (0, n+1) = m + 4 \quad (7.1-37)$$

Podle specifikace zbývajících veličin dělíme výpočty do dvou skupin. Do první zařazujeme výpočet dělení v daném zařízení (provozní, simulační výpočet), kdy je zadán počet stupňů (1 údaj), umístění bočních proudů (m údajů), tok destilátu nebo poměr zpětného toku (1 údaj), tok tepla do vařáku nebo maximální průtok par (1 údaj) a tok tepla z kondenzátoru nebo teplota destilátu (1 údaj). Je možné zadat kromě toku destilátu současně i poměr zpětného toku. Pak nelze zadat tok tepla do vařáku nebo průtok par. Počítají se složení výstupních proudů.

Do druhé skupiny patří tzv. návrhový výpočet, kdy je zadán poměr zpětného toku (1 údaj), teplota destilátu (1 údaj), umístění bočních proudů ve smyslu optimálního umístění vstupních a požadavků na umístění odběrů (m údajů). Zbylé dva stupně volnosti se využijí na předepsání dělení koncentračními údaji týkajícími se destilátu a zbytku. Počítá se pak počet potřebných stupňů. Je možné i pro síťový výpočet zadat koncové dělení dvěma údaji, dalšími zadanými údaji zůstává počet stupňů, umístění bočních proudů a teplota destilátu. Toto zadání nemusí vždy mít řešení.

Z toho, že lze zadat pouze dva koncentrační údaje ve výstupních proudech, vyplývá, že lze předepsat úplné složení destilátu a zbytku pouze u dvousložkové směsi. U dělení vícesložkové směsi ve většině případů se jedná rovněž o vzájemné oddělení dvou složek, tzv. lehké (těkavější) a těžké (méně těkavé) klíčové složky. Dva stupně volnosti, které jsou k dispozici při projekčním úkolu se využívají k zadání rozdělení těchto dvou složek, když se požaduje, aby převážná část lehké klíčové složky odcházela v destilátu a převážná část těžké klíčové složky ve zbytku. Kromě klíčových složek mohou být přítomny složky lehké (těkavější než lehká klíčová složka), těžké (méně těkavé než těžká klíčová složka) a střední, jejichž těkavost je mezi těkavostmi klíčových složek. Dělení složek do koncových proudů (produktů) může být ostré (převážná část odchází v jednom proudu) nebo neostré.

V procesech jednoduché protiproudé extrakce nebo absorpce po částečné specifikaci veličin: tlaku ve všech stupních (n údajů) bočních tepelných proudů (n údajů), údajů o vstupující surovině (c+2 údajů) a intenzivních veličin rozpouštědla (c+1 údajů) zůstávají podle rov. (7.1-32) 2 stupně volnosti. Při výpočtu dělení v daném zařízení lze zadat kromě počtu stupňů buď údaj o průtoku rozpouštědla nebo jeden koncentrační údaj. Při návrhovém výpočtu lze zadat dělení dvěma koncentračními údaji nebo místo jednoho koncentračního údaje zadat průtok rozpouštědla.

7.2. Zakreslení dvousložkové rektifikace

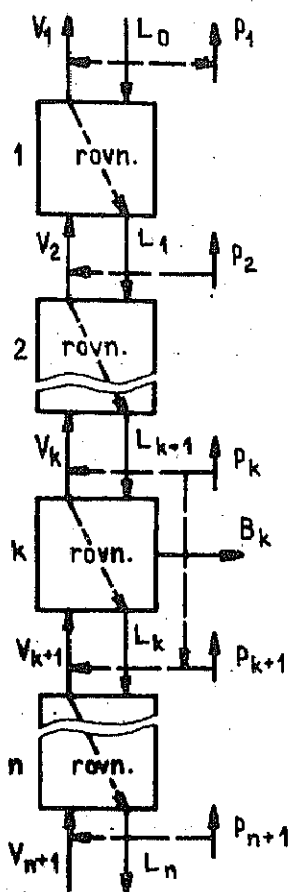
Pro rovnováhu kapalina-pára se používá pro dvousložkovou směs entalpičkový diagram a rozdělovací diagram jedné (obvykle těkavější) složky. Při projekčním úkolu lze předepsat úplné složení destilátu a zbytku, graficky se pak určuje počet potřebných stupňů v entalpičkovém diagramu (metoda Ponchonova-Savaritova)⁷⁸ nebo rozdělovacím diagramu (metoda McCabeova - Thielova)⁵².

Řešení vychází z postupného výpočtu od stupně ke stupni se střídavým uplatňováním podmínek fázové rovnováhy mezi proudy vystupujícími ze stupně a z podmínek diferenčních proudů (bilancí) v průřezu mezi stupni, jak je schématicky zakresleno na obr. 7.2-1.

Vyjdeme-li např. z úplného určení koncových proudů L_0 a V_1 , pak je tím podle rov. (7.1-9) určen diferenční proud maticovou rovnicí

$$P_{k+1} \begin{bmatrix} 1 \\ z_{iP,k+1} \\ h_{P,k+1} \end{bmatrix} = V_{k+1} \begin{bmatrix} 1 \\ y_{i,k+1} \\ h_{V,k+1} \end{bmatrix} - L_k \begin{bmatrix} 1 \\ x_{ik} \\ h_{Lk} \end{bmatrix} \quad (7.2-1)$$

zapsanou pro $K=0$. Z podmínky rovnováhy (viz kap.2) se určí neznámé intenzivní



Obr. 7.2-1. Schéma výpočtu od stupně ke stupni

veličiny proudu L_1 . Z podmínky diferenčního proudu (7.2-1) pro $k=1$ a z podmínky, že proud V_2 je proudem vystupujícím z rovnovážného stupně, se určí zbývající veličiny, popisující oba proudy v průřezu mezi stupni 1 a 2. Takto se postupuje, až se dosáhne zadané hodnoty koncevého dělení ve výstupním proudu (L_n). Počet takto uskutečněných kroků (n) odpovídá počtu rovnovážných stupňů. Pokud u některého stupně (k) se vyskytuje boční proud, nový diferenční proud se určí z bilance

$$(P_{k+1}) = (P_k) + (B_k) \quad (7.2-2)$$

kde boční proud B_k může být vstupní nebo výstupní, látkový i tepelný. Postupný výpočet lze uskutečnit i od opačného konce, než je ukázáno na obr. 7.2-1.

V této části budeme k určení složení dvousložkové směsi používat zlomek těkavější složky a index složky v zápisu zpravidla vynechávat.

7.2.1. Sekce stupňů s protiproudým tokem fází

K zakreslení bilančních vztahů od entalpiekého diagramu se využívá rovnice (7.2-1). Stav jednotlivých proudů se zakresluje v diagramu body

$$V_{k+1} (y_{k+1}; h_{V,k+1}), L_k (x_k; h_{Lk}), P_{k+1} (x_{P,k+1}; h_{P,k+1}),$$

ležícími na přímce. Mezi úsečkami, vymezenými těmito body, platí páková pravidla (viz odst. 2.1.3.). Pro úsek stupňů jednoduchého protiproudu bez bočních proudů je diferenční proud P_k konstantní (7.1-11) a souřadnice bodu P_k jsou stejné pro všechna uvažovaná k . Z předpokladu fázové rovnováhy ve výstupních proudech vyplývá, že body V_k, L_k leží na čarách nasycených fází a odpovídají izotermě. Na obr. 7.2-2 jsou zakresleny body V_k, L_k, P_k pro $k = n, n+1$ odpovídající jednoduchému protiproudu. Bod P_k zde leží v homogenní oblasti páry, může však ležet i v jiných částech diagramu. Na obr. je zároveň zakreslena projekce do rozdělovacího diagramu. Body o souřadnicích $(x_k; y_{k+1})$ lze proložit pracovní čarou reprezentující bilanci složky i podle (7.2-1)

$$y_{i,k+1} = \frac{L_k}{V_{k+1}} x_{ik} + \frac{P_{k+1} z_{iP,k+1}}{V_{k+1}} \quad (7.2-3)$$

7.2.2. Koncevé stupně

Z bilance stupně 0, kondensátoru, má bod P_1 souřadnice $(z_{P1}; h_{P1})$ určené rov. (7.1-13)

$$P_1 \begin{bmatrix} z_{P1} \\ h_{P1} \end{bmatrix} = D \begin{bmatrix} z_D \\ h_D + \dot{Q}_0/D \end{bmatrix} \quad (7.2-4)$$

Tok tepla podle (7.1-12) a (7.1-13)

$$\dot{Q}_0 = D (h_{P1} - h_D) = V_1 h_{V1} - L_0 h_{L0} - D h_D \quad (7.2-5)$$

Po dosazení z (7.1-15) a (7.1-16) získáme rovnici

$$R = (h_{P1} - h_{V1}) / (h_{V1} - h_{L0}) \quad (7.2-6)$$

složí k určení souřadnice h_{P1} ze zadaného R a naopak. Pro totální kondenzátor dále platí $y_1 = x_0 = x_D$, $h_{L0} = h_D$ a podle rovnice (7.2-5)

$$\dot{Q}_0 = V_1 (h_{V1} - h_{L0}) \quad (7.2-7)$$

Body P_1 , D , L_0 , L_1 , V_1 , jsou zakresleny v entalpiickém diagramu v pravé části obr. 7.2-2b pro totální kondenzátor a na obr. 7.2-2c pro rovnovážný kondenzátor. Budou-li následovat další stupně bez bočních proudů, zůstane pro ně $P_k = P_1$. Na obrázcích jsou dále zakresleny průměty do rozdělovacího diagramu. Z rovnice (7.2-3) po dosazení $P_k = P_1$ podle (7.2-4) vyplývá, že pracovní čára pro sekci stupně následující za totálním kondenzátorem protíná úhlopříčku $y = x$ rozdělovacího diagramu v bodě $(x_D; x_D)$ a v případě rovnovážného kondenzátoru v bodě $(y_D; y_D)$.

Z bilance stupně $n + 1$, vařáku, má bod $P_W = P_{n+1}$ souřadnice $(x_W; h_{PW})$, určené rovnicí (7.1-19)

$$P_{n+1} \begin{bmatrix} x_{P,n+1} \\ h_{P,n+1} \end{bmatrix} = -W \begin{bmatrix} x_W \\ h_W - \dot{Q}_W / W \end{bmatrix} \quad (7.2-8)$$

Tok tepla podle (7.1-17) a (7.1-19) bude

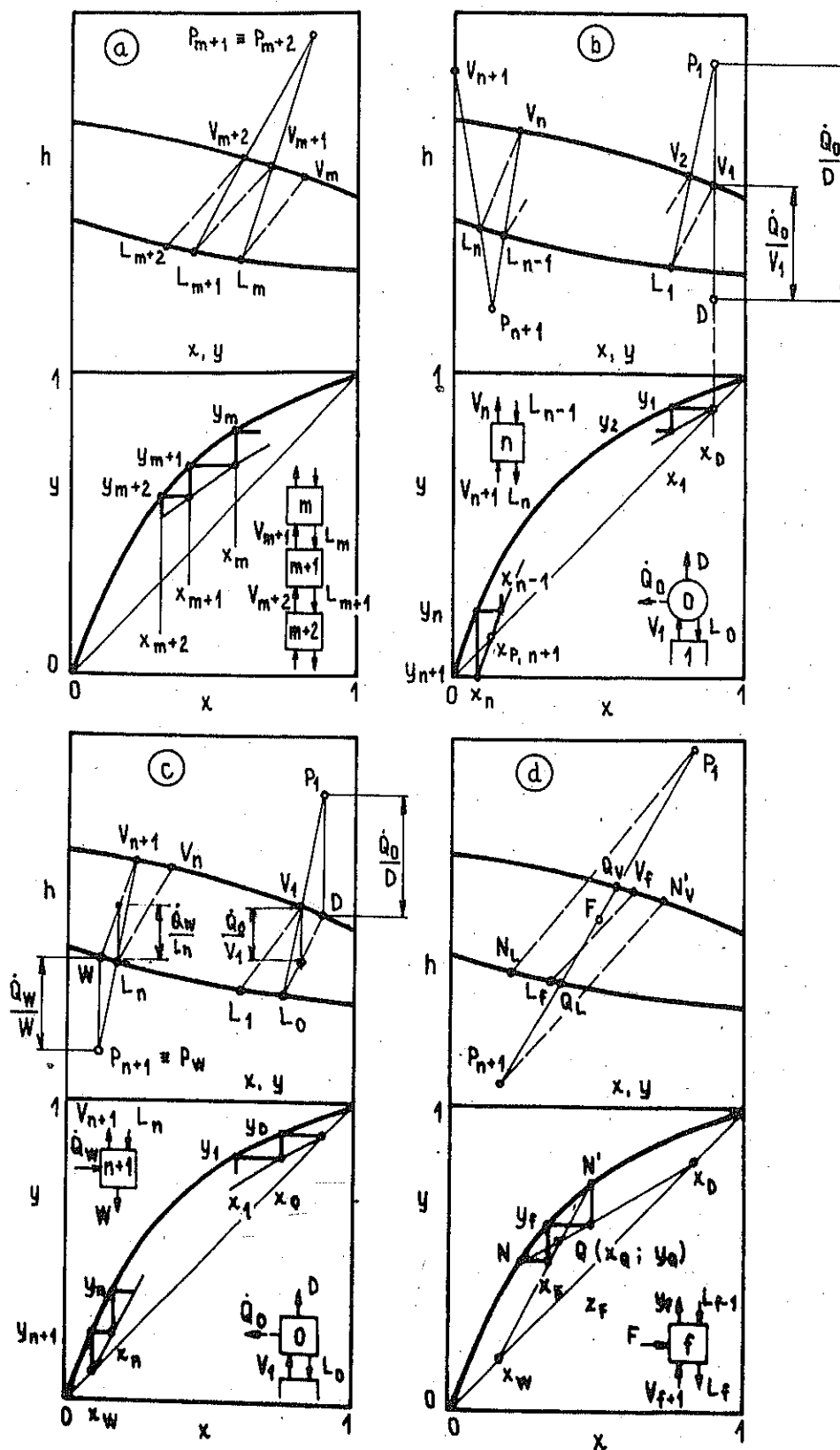
$$\dot{Q}_W = W (h_W - h_{PW}) = V_{n+1} h_{V,n+1} - L_n h_{Ln} + W h_W \quad (7.2-9)$$

Pro totální vařák dále platí $x_n = x_W = y_{n+1}$, $h_{Ln} = h_W$ a podle rovnice (7.2-9)

$$\dot{Q}_W = V_{n+1} (h_{V,n+1} - h_{Ln}) \quad (7.2-10)$$

Body P_W , W , V_{n+1} , L_n , V_n jsou zakresleny v levé části obr. 7.2-2c pro rovnovážný vařák. Pro sekci stupně bez bočních proudů zařazených před vařákem zůstává $P_k = P_n$. Na obrázku je rovněž zakreslen průmět do rozdělovacího diagramu. Pracovní čára (7.2-3) protíná úhlopříčku $y = x$ rozdělovacího diagramu v bodě $(x_W; x_W)$.

Místo topení ve vařáku lze použít i přímého topení parou méně těkavé složky uváděné do posledního stupně kolony. Nemá-li tento stupeň žádný boční proud, pak platí bilance (7.1-9) pro $k = n$. Body V_{n+1} , L_n , V_n , L_{n-1} a P_{n+1} jsou zakresleny v entalpiickém diagramu v levé části obr. 7.2-2b spolu s průměty do rozdělovacího diagramu. Bod P_{n+1} má podle (7.2-1) souřadnice $x_{P,n+1} = (y_{n+1} V_{n+1} - x_n L_n) / (V_{n+1} - L_n)$, $h_{P,n+1} = (h_{V,n+1} - h_{Ln} L_n) / (V_{n+1} - L_n)$ a pracovní čára (7.2-3) protíná úhlopříčku $y = x$ rozdělovacího diagramu v bodě $(x_{P,n+1}; x_{P,n+1})$.



Obr. 7.2-2. Použití entalpičského diagramu k zakreslení a) sekce stupňů jednoduchého protiproudě, b) totálního kondenzátoru a vařáku s přímým přívodem páry, c) rovnovážného kondenzátoru a vařáku, d) stupně s bočním přívodem suroviny

7.2.3. Stupně s bočním proudem

V jednoduchém uspořádání, kdy jediným bočním proudem je přívod suroviny do stupně f , budou ležet na přímce body P_1, F, P_{n+1} . Na obr. 7.2-2d je bod F zakreslen v heterogenní oblasti kapalina - pára (surovina se přivádí jako směs kapaliny a páry). Mohou však být i jiné stavy nástřiku suroviny. V návrhovém výpočtu je zadán obvykle poměr zpětného toku (tím i poloha bodu P_1) a stav nástřiku suroviny (poloha bodu F), bod P_{n+1} je pak průsečíkem přímek $P_1 F$ a $x = x_W$.

Z konstrukce průmětů do rozdělovacího diagramu je zřejmé, že souřadnice $(x_Q; y_Q)$ průsečíku pracovních čar odpovídají (koncentračním) souřadnicím bodů Q_L a Q_V v entalpickém diagramu, kde tyto body jsou průsečíky spojnice $P_1 P_{n+1}$ s čarami nasycených fází.

Přivedení suroviny do stupně f je v grafické konstrukci v entalpickém diagramu reprezentováno přechodem od bodu P_1 k bodu P_{n+1} při kreslení bilančních přímek, v rozdělovacím diagramu přechodem z pracovní čáry obohacovací části na pracovní čáru ochuzovací části. Z konstrukce je zřejmé, že k danému dělení bude třeba minimální počet stupňů, když spojovací přímka $V_{f-1} L_f$ protíná spojnicí $P_1 P_{n+1}$ v heterogenní oblasti, nebo když v rozdělovacím diagramu dojde k přechodu z jedné pracovní čáry na druhou při "překročení" průsečíku pracovních čar. To znamená, že při správném umístění přívodu do stupně f platí pro tékavější složku $x_{af} \leq x_{aq} \leq x_{a,f-1}$ a $y_{af} \leq y_{aq} \leq y_{a,f-1}$. Přívod musí být uskutečněn ve stupních odpovídajících rozmezí spojovacích přímek procházejících body P_1 a P_{n+1} (přímky $N_L P_1$ a $N'_L P_1$ na obr. 7.2-2d) nebo v rozmezí odpovídajících průsečíků pracovních čar s rovnovážnou čarou v rozdělovacím diagramu (body N, N' na obr. 7.2-2d).

Při odvádění bočního proudu musí být stav bočního proudu stejný jako stav odpovídající fáze, přecházející do dalšího stupně, tj. v entalpickém diagramu musí být totožné body $V_k = V_{Bk}$ nebo $L_k = L_{Bk}$. Umístění odběru musí být zadáno číslem stupně nebo přibližným složením.

V případech více (m') bočních látkových proudů (vstupních nebo výstupních) je třeba v entalpickém diagramu kromě bodů P_1 zakreslit dalších m' různých bodů P_k ($k=1$) s použitím rovnice (7.2-2) nebo (7.1-10). Na obr. 7.2-3a je uvedeno uspořádání s dvěma vstupními proudy (kapalným a parním), v entalpickém diagramu jsou zakresleny body odpovídající diferenčním proudům, bod M_F odpovídající smíšenému proudu bočních nástřiků a spojnice odpovídající bilanční. V rozdělovacím diagramu jsou zakresleny odpovídající pracovní čáry. Na obr. 7.2-3b je uvedeno uspořádání s jedním vstupním a dvěma výstupními (kapalným a parním) bočními proudy s obdobným zakreslením v entalpickém a rozdělovacím diagramu.

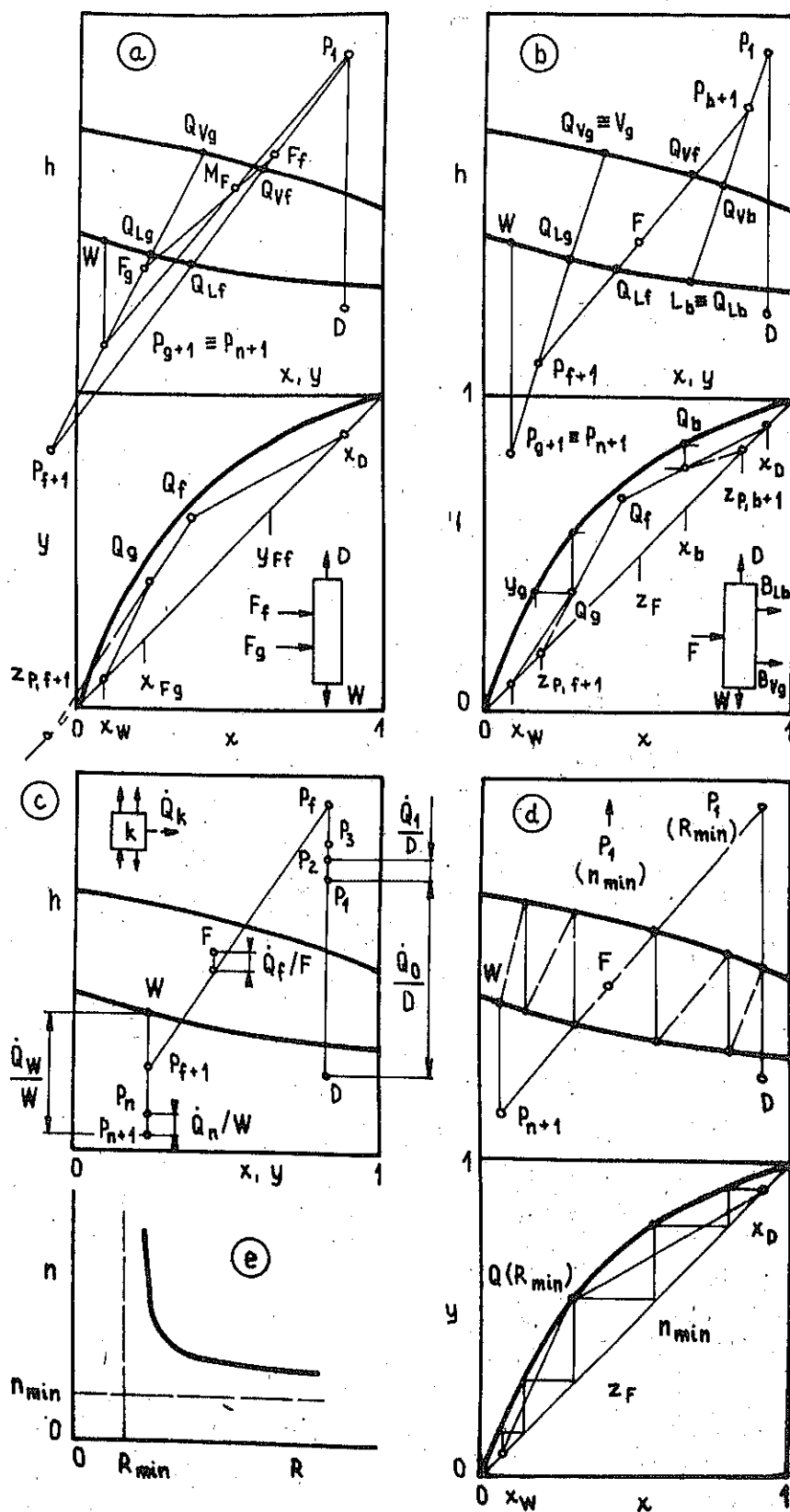
Při nenulevých bočních tepelných proudech (stráty tepla) je situace obdobná a entalpická souřadnice bodů P_k bude podle (7.1-13), (7.1-18) až (7.1-21) pro obohacovací část (bez bočních látkových proudů)

$$h_{Pk} = h_0 + \frac{1}{D} (\dot{Q}_0 + \sum_{j=1}^{k-1} \dot{Q}_j) \quad (k \leq f) \quad (7.2-11)$$

a pro ochuzovací část (bez bočních látkových proudů)

$$h_{Pk} = h_W - \frac{1}{W} (\dot{Q}_W - \sum_{j=k}^n \dot{Q}_j) \quad (k > f) \quad (7.2-12)$$

Každému stupni odpovídá v entalpickém diagramu jiný bod P_k . Na obr. 7.2-3c jsou



Obz. 7.2-3. Zakreslení diferenčních bodů a pracovních čar a) pro dva vstupní boční proudy, b) pro jeden vstupní a dva výstupní (kapalný a parní) boční proudy, c) pro tepelné boční výstupní proudy, d) pro mezní zpětné toky, e) závislost počtu stupňů na poměru zpětného toku.

tyto body zakresleny, ztráty tepla z nástřikového stupně jsou uvažovány jako ochlazení suroviny.

Z diagramu je patrné, že v obohacovací části se body P_k s rostoucím k vzdalují od heterogenní oblasti a tím se směrem k nástřiku zlepšuje dělení, tj. získávají se větší koncentrační rozdíly průchodem fáze stupněm. Naopak v ochuzovací části tepelné ztráty způsobují s klesajícím k přibližování bodů P_k k heterogenní oblasti a tím se zhoršuje dělení směrem k nástřikovému stupni. Toto je také důvodem, proč se někdy k zlepšení dělení sařazují boční chladiče kapalně fáze v obohacovací části a boční ohříváče v ochuzovací části kolony.

7.2.4. Mezní hodnoty zpětného toku

Vzhledem k poloze bodu P_1 na přímce $x = x_D$ v entalpickém diagramu lze nalézt dvě mezní hodnoty poměru zpětného toku.

Totální zpětný tok odpovídá situaci, kdy se nepřivádí ani neodvádí látkové proudy ($D = W = B = 0$), veškerá pára V_1 se po kondenzaci vrací. Podle (7.1-9) platí bilance

$$V_{k+1} = L_k \quad (7.2-13)$$

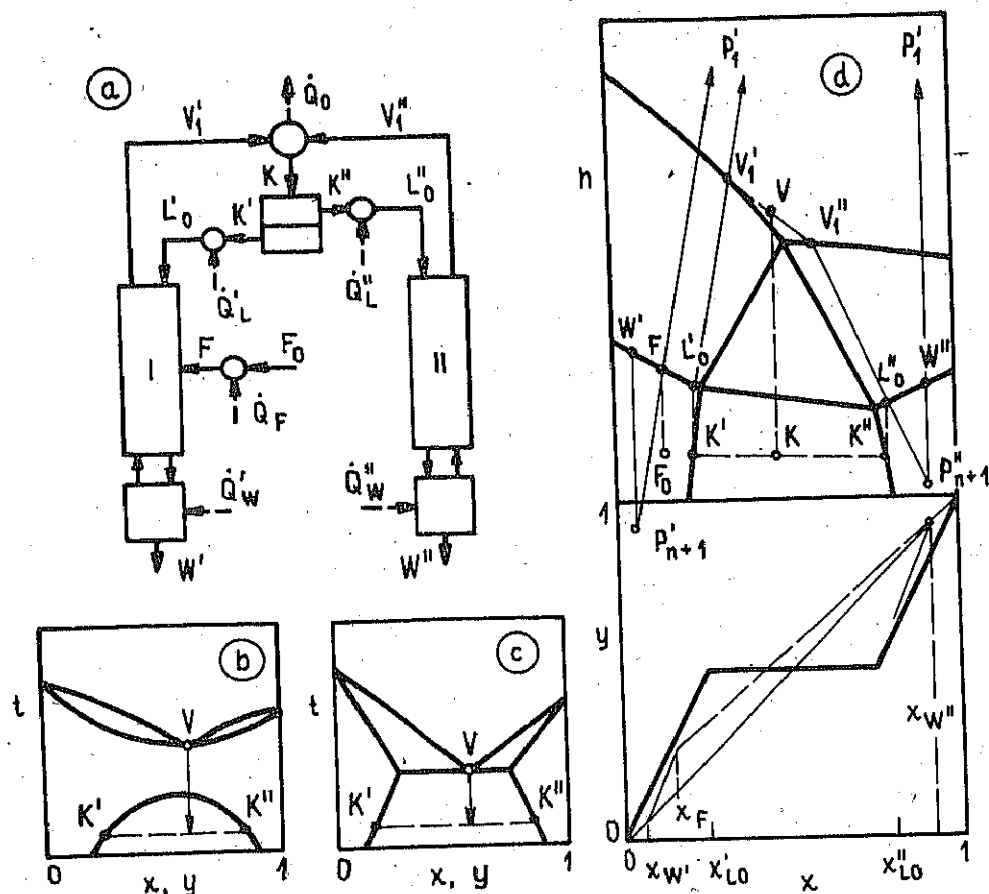
a z definice $R \rightarrow \infty$, $h_{p1} \rightarrow \infty$, $h_{pn} \rightarrow -\infty$. V entalpickém diagramu spojnice s diferenčními body nahradí svislé přímky, v rozdělovacím diagramu pracovní čára bude mít podle rovnice (7.2-3) a (7.2-13) rovnici $y_{k+1} = x_k$ a splyne s úhlopříčkou. Z grafické konstrukce (obr. 7.2-3d) je zřejmé, že tomuto uspořádání odpovídá minimální počet potřebných stupňů pro dané dělení.

Minimální zpětný tok odpovídá situaci, kdy v určité části zařízení se nemění složení mezi jednotlivými stupni v důsledku dosažení fázové rovnováhy. Při grafickém řešení splývá některá spojnice s příslušným bodem P_k se spojovací přímkou, v rozdělovacím diagramu se pracovní čáry protínají na rovnovážné řadě, nebo některá z pracovních čar se rovnovážné čáry dotýká. Minimálnímu poměru zpětného toku odpovídá počet stupňů $n \rightarrow \infty$. Toto je zakresleno pro jednoduché uspořádání s jedním bočním proudem (přívod suroviny) na obr. 7.2-3d. Minimální hodnotě poměru zpětného toku podle rovnice (7.2-6) odpovídá v entalpickém diagramu minimální souřadnice h_{p1} . Tuto nalezneme jako maximální souřadnici h průsečíků spojovacích přímek s přímkou $x = x_D$ pro stupně nad nástřikovým stupněm. Maximální souřadnice $h_{p,n+1}$ odpovídá minimální souřadnici h průsečíků spojovacích přímek s přímkou $x = x_W$ pro stupně pod nástřikovým. Při zachování podmínky (7.2-2), že body P_1, F, P_{n+1} leží na přímce, vybere se to omezení, které dává vyšší hodnotu h_{p1} . Obvykle omezení je určeno spojovací přímkou procházející bodem F .

Charakter závislosti počtu stupňů (pro dané dělení) na poměru zpětného toku je ukázán na obr. 7.2-3e. Použitý poměr zpětného toku se určuje jako násobek minimálního na základě ekonomické bilance.

7.2.5. Dělení směsí s omezeně mísitelnými složkami

Dělení směsí, u kterých se vyskytuje omezená mísitelnost v kapalně fázi, se provádí v tzv. dvojkolově (obr. 7.2-4a). Využívá se možnosti mechanického rozdělení dvoufázového destilátu. Toto uspořádání lze použít pro dělení směsí tvořících heterogenní azeotrop (obr. 7.2-4c) nebo směsí tvořících homogenní azeotrop s minimální teplotou varu v případě, že při nižších teplotách existuje oblast omezené mísitelnosti kapalných složek (obr. 7.2-4b). Směs par V z obou kolon (odpoví-



Obr. 7.2-4. Dělení směsí s omezenou mísitelností ve dvojkolonně
a) schéma uspořádání, b) teplotní diagram dělené směsi tvořící azeotrop s minimální teplotou varu, c) teplotní diagram dělené směsi tvořící heterogenní azeotrop, d) zakreslení dělení do entalpického a rozdělovacího diagramu.

dalších přibližně azeotropického složení) se po kondenzaci rozdělí na dvě kapalně fáze K' , K'' , které se (po předehřátí) vracejí jako zpětné toky. Jedna z kolon (II) pracuje jako ochuzovací (vzhledem k těžké azeotropické směsi). V případě velmi malé rozpustnosti složek není třeba používat ochuzovací kolonu a jako jeden produkt se odebírá přímo kondenzát K'' .

Pro zakreslení do entalpického diagramu vyplývají souřadnice diferenčních bodů P'_{n+1} , P'_1 a P''_{n+1} z bilancí pro stupně $k+1$ ($k \geq f$) až $n'+1$ kolony I

$$(P'_{n+1}) = - (W') + (Q'_W) \quad (7.2-14)$$

pro systém zahrnující stupně 0 - k ($k \leq f$) kolony I spolu s kondenzátorem, dělícím a kolonou II

$$(P'_1) = (W'') + (Q_0) - (Q'_W) - (Q'_L) - (Q'_L) \quad (7.2-15)$$

pro stupně $k+1$ ($k \geq 0$) až $n''+1$ kolony II

$$(P''_{n+1}) = - (W'') + (Q''_V) \quad (7.2-16)$$

Z bilance celého systému

$$(F_0) + (Q_F) = (F) = (P'_1) - (P'_{n+1}) \quad (7.2-17)$$

a z bilance (7.1-9) zapsané pro $k = 0$ je zřejmé, že bod P'_1 leží na průsečíku přímek $V'_1 L'_0$ a FP'_{n+1} . V entalpickém diagramu v obr. 7.2-4 jsou pro případ heterogenního azeotropu zakresleny body odpovídající stavům proudů podle schématu spolu s diferenčními body, v rozdělovacím diagramu jsou zakresleny pracovní čáry. V případě homogenního azeotropu přejde trojúhelníková heterogenní oblast ve svislou přímku isotermy a oblast omezené mísitelnosti kapalných složek bude ležet pod heterogenní oblastí kapaliny a páry. Zakreslení bilancí zůstane stejné, Při grafickém výpočtu v rozdělovacím diagramu v oblastech blízkých čistým složkám je vhodné použít logaritmické souřadnice.

Uvedeným způsobem lze např. dělit směsi fenol - voda, isobutanol - voda, anilin - voda, benzen - voda, apod.

7.2.6. Podmínky linearit pracovních čar

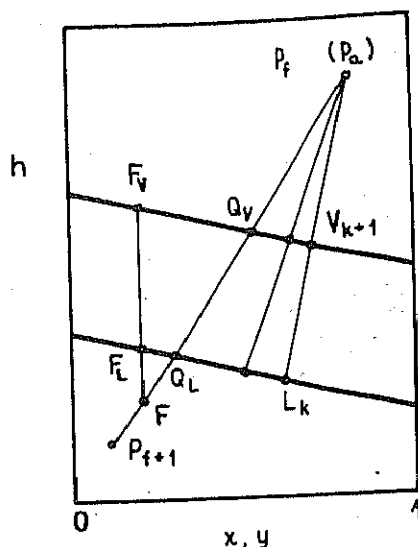
V rozdělovacích diagramech v předchozí části jsou zakresleny body pracovních čar získané průmětem z entalpického diagramu. Při projekčním úkolu nás obvykle nezajímají entalpie a složení všech proudů, ale počet stupňů, potřebný pro dané dělení. K tomu stačí řešení v rozdělovacím diagramu. K zakreslení pracovních čar je však potřebný entalpický diagram s výjimkou případu, kdy tyto čáry jsou přímkami.

Rovnice (7.2-3) bude rovnicí přímky v souřadnicích x, y , když poměry L_k/V_{k+1} a P_{k+1}/V_{k+1} budou konstantní (nezávislé na čísle stupně k). Pro úsek jednoduchého protiproudu mezi stupni a, b , kdy poloha diferenčního bodu se nemění, platí páková pravidla

$$\frac{L_k}{V_{k+1}} = \frac{P_a V_{k+1}}{P_a L_k} = \frac{h_{Pa} - h_{V,k+1}}{h_{Pa} - h_{Lk}} \quad (7.2-18)$$

$$\frac{P_a}{V_{k+1}} = \frac{V_{k+1} L_k}{P_a L_k} = \frac{h_{V,k+1} - h_{Lk}}{h_{Pa} - h_{Lk}}$$

Z geometrie (obr. 7.2-5) podle věty o stejnoolehlosti budou tyto poměry stejné pro libovolné k ($a \leq k \leq b$), když dvoufázové čáry v entalpickém diagramu budou přímkové a rovnoběžné, tzn. integrální výparné teplo směsi bude stejné v celém rozsahu koncentrací. Toto je přibližně splněno pro chemicky podobné látky blízkého bodu varu, neboť podle Troutonova⁵⁵ pravidla pro chemicky podobné látky jsou konstantní molární výparné entropie a v případě blízkých bodů varu i molární výparné tepla. U podobných látek lze zanedbat směšovací tepla. V takových případech můžeme předpokládat konstantní molární toky fází L, V v sekci stupňů bez bočních proudů. Pracovní čáry budou přímkové v rozdělovacích diagramech, zakreslených v molárních zlomcích.



Obr. 7.2-5. Stejnolehlost bodů v entalpič-
kém diagramu s konstantním in-
tegrálním molárním výparným tep-
lem směsi

7.2.7. Průsečík pracovních přímek

Chceme-li použít k výpočtu pouze roz-
dělovací diagram, je třeba ještě nalézt prů-
sečík pracovních přímek, odpovídající při-
vedení bočního nástřiku suroviny. Předpoklá-
dejme, že nad a pod nástřikovým stupněm f
jsou konstantní molární toky fází v sekcích
stupňů jednoduchého protiproudu

$$V_{k+1} = V_f, \quad L_k = L_{f-1}$$

$$V_{k+1} = V_{f+1}, \quad L_k = L_f$$

$$(k < f) \quad (7.2-19)$$

$$(k \geq f)$$

Definuje se veličina q rovnici

$$Fq = L_f - L_{f-1}$$

$$(7.2-20)$$

vyjadřující vztah mezi průtoky kapalně fáze nad a pod nástřikovým stupněm. Vztah
mezi průtoky parní fáze nad a pod nástřikovým patrem se získají dosazením (7.2-20)
do bilance nástřikového stupně (7.1-1)

$$(q-1)F = V_{f+1} - V_f$$

$$(7.2-21)$$

Označme $(x_Q) = [x_{1Q} \ h_{1Q}]^T$, $(y_Q) = [y_{1Q} \ h_{vQ}]^T$ matice představující společné
řešení rovnic (7.1-9) zapsaných pro $k = f$ a $k = f+1$

$$(y_Q)V_f - (x_Q)L_{f-1} = (z_{Pf})P_f$$

$$(7.2-12)$$

$$(y_Q)V_{f+1} - (x_Q)L_f = (z_{P,f+1})P_{f+1}$$

Odečtením těchto rovnic, dosazením z (7.2-20), (7.2-21) a využitím bilance
(7.2-2)

$$(z_{Pf})P_f = (z_{P,f+1})P_{f+1} + (z_F)F$$

$$(7.2-23)$$

se získá po rozepsání matic

$$\begin{bmatrix} y_{1Q} \\ h_{vQ} \end{bmatrix} (1-q) = - \begin{bmatrix} x_{1Q} \\ h_{1Q} \end{bmatrix} q + \begin{bmatrix} z_{1F} \\ h_F \end{bmatrix}$$

$$(7.2-24)$$

Definuje se tzv. q - přímka rovnice

$$y_1 = - \frac{q}{1-q} x_1 + \frac{x_{1F}}{1-q} \quad (7.2-25)$$

procházející (podle rovnice 7.2-24) v rozdělovacím diagramu průsečíkem pracovních přímk $(x_{10}; y_{10})$ a bodem na úhlopříčce $(x_{1F}; y_{1F})$, jak se lze přesvědčit řešením rovnice (7.2-25) s rovnicí úhlopříčky $y_1 = x_1$. Řešením rovnice (7.2-25) s rovnicí pracovní přímk (7.2-3) po dosazení z (7.2-19) lze získat souřadnici

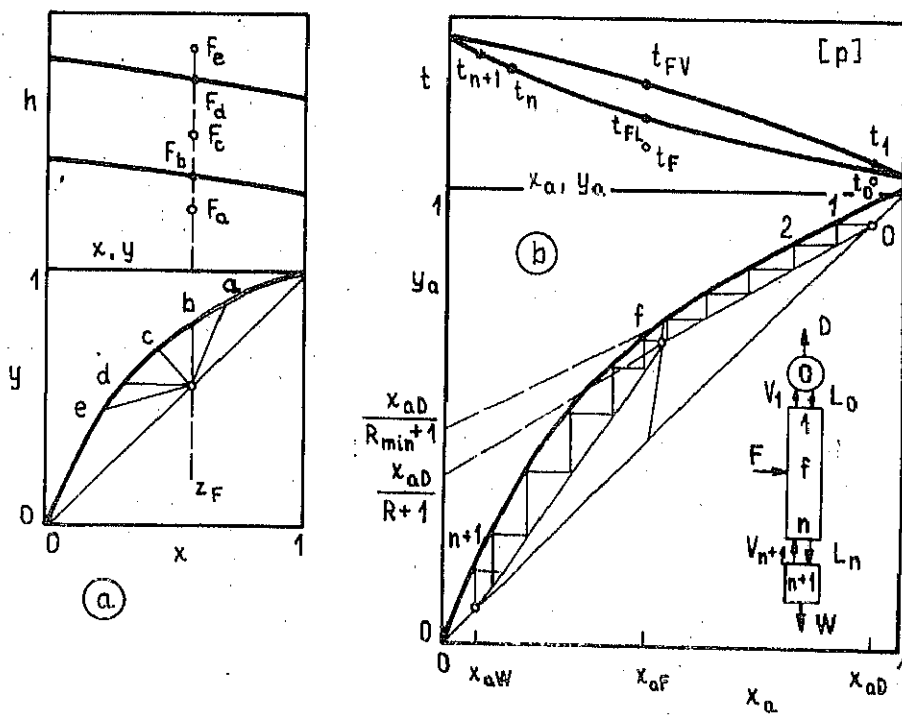
$$x_{iQ} = \frac{z_{iF} V_f - (1-q) z_{iP} P_f}{L_{f-1} + qP_f} = \frac{z_{iF} V_{f+1} - (1-q) z_{iP, f+1} P_{f+1}}{L_f + qP_{f+1}} \quad (7.2-26)$$

a obdobně y_{10} .

Z druhého řádku maticové rovnice (7.2-24) lze vyjádřit hodnotu $q = (h_{VQ} - h_F) / (h_{VQ} - h_{LQ})$. Protože podmínice konstantních molárních toků fází odpovídají v entalpičném diagramu rovnoběžné přímkové čáry nasycených fází, plyne z geometrie (obr. 7.2-5)

$$q = \frac{h_{VQ} - h_F}{h_{VQ} - h_{LO}} = \frac{h_{FV} - h_F}{h_{FV} - h_{FL}} \quad (7.2-27)$$

Hodnotu q , potřebnou k zakreslení q - přírůzky, lze tedy vypočítat z molárních entalpií nástřiku h_F , nasycené páry h_{VF} a kapaliny h_{LF} o složení nástřiku. Lze snadno dokázat, že rovnice (7.2-27) platí i při jiném stavu nástřiku, než je na obr. 7.2-5. Jednotlivé případy stavu nástřiku jsou uvedeny v tab. 7.2-1 a zakresleny na obr. 7.2-6.



Obr. 7.2-6. Mc Cabeova-Thielesova metoda a) poloha q přímek podle stavu nástřiku
b) konstrukce návrhového výpočtu

V případě výstupních bočních proudů se pracovní přímky protínají v bodě, jehož jedna souřadnice je určena složením vystupující fáze (viz obr.7.2-3b), tj. $q = 0$, nebo $q = 1$.

Tab. 7.2-1. Stav bočního proudu vstupujícího do stupně f
($p = q / (q - 1)$)

a	chlazená kapalina	$h_F < h_{FL}$	$q > 1$	$L_f > L_{f-1} + F$	$V_f < V_{f+1}$	$p > 1$
b	kapalina při b.v.	$h_F = h_{FL}$	$q = 1$	$L_f = L_{f-1} + F$	$V_f = V_{f+1}$	$p \rightarrow \infty$
c	směs kap.a páry	$h_{FV} > h_F > h_{FL}$	$1 > q > 0$	$L_{f-1} + F > L_f > L_{f-1}$	$V_{f+1} + F > V_f > V_{f+1}$	$p < 0$
d	pára při r.b.	$h_F = h_{FV}$	$q = 0$	$L_f = L_{f-1}$	$V_f = V_{f+1} + F$	$p = 0$
e	přehřátá pára	$h_F > h_{FV}$	$q < 0$	$L_f < L_{f-1}$	$V_f > V_{f+1} + F$	$1 > p > 0$

7.2.8. Rovnice pracovních přímek

Rovnice pracovní přímky v rozdělovacím diagramu pro stupně $0, 1, \dots, f-1$ bez bočních proudů se získá dosazením z (7.1-15), (7.1-16) do rovnice (7.2-3)

$$y_1 = \frac{R}{R+1} x_1 + \frac{x_{1D}}{R+1} \quad (7.2-28)$$

když vnější poměr zpětného toku $R = L_0/D$ se rovná podle (7.2-19) vnitřnímu poměru zpětného toku $R_k = L_k/D$. Není-li kromě nástřiku suroviny do stupně f přiváděn nebo odváděn žádný další boční proud, pak obdobně pro stupně f až $n+1$ je rovnice pracovní přímky (při použití přepočtů (7.2-20) a (7.2-21))

$$y_1 = \frac{R + qF/D}{R+1 - (1-q)F/D} x_1 - \frac{x_{1W}W/D}{R+1 - (1-q)F/D} \quad (7.2-29)$$

Obecně je rovnice pracovní přímky pro sekci stupňů mezi stupni m a p s bočními proudy

$$y_1 = \frac{R + \sum_{j=1}^m (q_j F_j - B_{Lj})/D}{R+1 + \sum_{j=1}^m [(1-q_j)F_j + B_{Vj}]/D} x_1 + \frac{z_{1Pk} P_k/D}{R+1 + \sum_{j=1}^m [(1-q_j)F_j + B_{Vj}]/D} \quad (7.2-30)$$

kde podle (7.1-20)

$$z_{1Pk} P_k = x_{1D} D + \sum_{j=1}^{m-1} (x_{1j} B_{Lj} + y_{1j} B_{Vj} - z_{1Fj} F_j) \quad (7.2-31)$$

nebo podle (7.1-21)

$$z_{1Pk}P_k = -x_{1W}W - \sum_{j=p}^m (x_{1j}B_{Lj} + y_{1j}B_{Vj} - z_{1Fj}F_j) \quad (7.2-32)$$

Fyzikální výsnam mají pouze body $(x_{ik}; y_{i,k+1})$ odpovídající zlomkům složky i v proudtech L_k, V_{k+1} . Pracovní přímky protínají úhlopříčku $y_1 = x_1$ v bodě $x_1 = z_{1Pk}$, jak se lze přesvědčit řešením rovnice úhlopříčky s rovnicí (7.2-30). Minimální poměr zpětného toku lze určit ze směrnice nebo úseku na ose pořadnic pracovní přímky mající společný bod s rovnovážnou křivkou.

Zakreslení návrhového výpočtu je na obr. 7.2-6b pro zařízení s rovnovážným vařákem, totálním kondenzátorem a jedním bočním proudem (přívod suroviny). Z obr. je vidět, že výsledný počet rovnovážných stupňů nemusí být celé číslo. V grafu si ještě povšimneme, že menší koncentrační změny se mohou získat v blízkosti koncových stupňů a nástřikového stupně, tj. tam, kde vzdálenost rovnovážné čáry a pracovní přímky je malá.

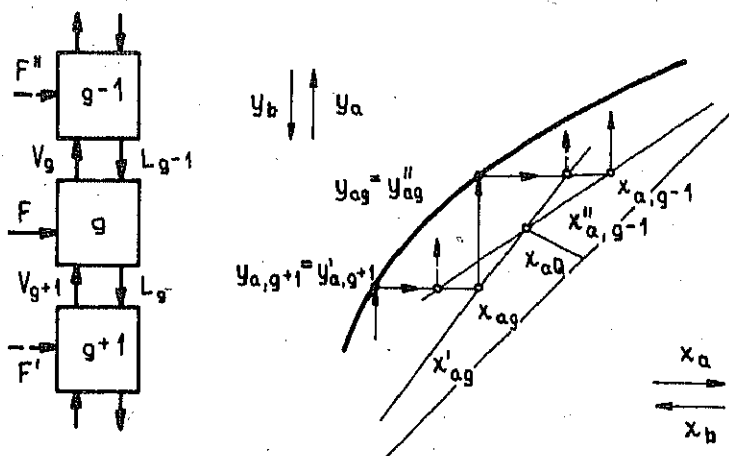
Zbývající veličiny, tj. spotřeba tepla ve vařáku a odebrané teplo z kondenzátoru, se určí z entalpických bilancí koncových stupňů (nebo jednoho koncového stupně a celého zařízení). K určení entalpií rovnovážných proudů V_1, L_n, L_{n+1}, W je třeba znát kromě složení (lze odečíst z rozdělovacího diagramu) i teploty. Načtení těchto teplot je zřejmé z teplotního diagramu na obr. 7.2-6b. Pro výpočet q je třeba znát i bod varu a rosný bod nástřiku (t_{FL}, t_{FV}).

7.2.9. Správné umístění bočního přívodu

Při projekčním úkolu je k dispozici jeden stupeň volnosti na určení umístění bočního přívodu suroviny. Za správné umístění se považuje takové, kdy se získá největší relativní dělení klíčových složek.

Označme a lehkou klíčovou složku, b těžkou klíčovou složku a stupeň, do kterého je přiváděna surovina f , stupeň, do kterého je správný přívod g . Při porovnání zlomků klíčových složek v proudě L_g při přívodu suroviny do stupně g a $g+1$ (obráz. 7.2-7) má platit

$$(x_{ag}/x_{bg}) \geq (x'_{ag}/x'_{bg}) \quad (7.2-33)$$



kde x'_{ig} ($i = a, b$) jsou zlomky složek v proudě L_g , když přívod byl uskutečněn do stupně $g+1$. Při porovnání zlomků klíčových složek v proudě L_{g-1} při přívodu suroviny do stupně g a $g-1$ má platit

Obr. 7.2-7. Umístění bočního nástřiku

$$(x_{a,g-1}/x_{b,g-1}) \geq (x_{a,g-1}''/x_{b,g-1}'') \quad (7.2-34)$$

kde $x_{i,g-1}''$ ($i=a,b$) jsou zlomky složek v proudu L_{g-1} , když přívod byl uskutečněn do stupně $g-1$.

Uvedená situace je zakreslena pro dvousložkové dělení na obr. 7.2-7. Správné umístění přívodu je zakresleno podle dříve diskutovaného obr. 7.2-2d. Vyjdeme-li při výpočtu (směrem nahoru) ze stejné hodnoty

$$y_{i,g+1} = y_{i,g+1}' \quad (7.2-35)$$

pak z obr. vidíme, že

$$x_{ag}' \leq x_{ag} \leq x_{aQ} \quad x_{bg}' \geq x_{bg} \geq x_{bQ} \quad (7.2-36)$$

odkud

$$\frac{x_{ag}'}{x_{bg}'} \leq \frac{x_{ag}}{x_{bg}} \leq \frac{x_{aQ}}{x_{bQ}} \quad (7.2-37)$$

Vyjdeme-li ze stejné hodnoty $y_{ig} = y_{ig}'$, pak podle obr. 7.2-7

$$x_{a,g-1} \geq x_{a,g-1}'' \geq x_{aQ} \quad x_{b,g-1} \leq x_{b,g-1}'' \leq x_{bQ} \quad (7.2-38)$$

odkud

$$\frac{x_{a,g-1}}{x_{b,g-1}} \geq \frac{x_{a,g-1}''}{x_{b,g-1}''} \geq \frac{x_{aQ}}{x_{bQ}} \quad (7.2-39)$$

V obou případech při správném umístění přívodu se dosáhlo většího relativního obohacení složky a vůči b. Položíme-li $g=f$, pak z nerovností (7.2-37) a (7.2-39) se získá

$$\frac{x_{af}}{x_{bf}} \leq \frac{x_{aQ}}{x_{bQ}} \leq \frac{x_{a,f-1}}{x_{b,f-1}} \quad (7.2-40)$$

Stejný vztah je možné odvodit i pro vícesložkové dělení (Robinson, Gilliland⁶⁷). Pro dané složení (7.2-35) jsou další veličiny x_{ig} , x_{ig}' , x_{iQ} určeny pouze bilančními rovnicemi (které jsou pro dvousložkovou směs zakresleny v diagramu), které platí vždy, bez ohledu na počet složek. Totéž platí o určení $x_{i,g-1}$, $x_{i,g-1}''$. Podmínku (7.2-40) je pak možné použít pro klíčové složky. Podle (7.2-26)

$$\frac{x_{aQ}}{x_{bQ}} = \frac{x_{af} - (1-q) P_{af}/V_f}{x_{bf} - (1-q) P_{bf}/V_f} \quad (7.2-41)$$

Vztah (7.2-40) je však pouze přibližný, protože při vícesložkovém dělení nejsou splněny předpoklady (7.2-35) pro porovnávání případy. Gilliland⁶⁷ uvádí opravné součinitele na přítomnost lehkých a těžkých složek.

7.3. Účinnost

Ve skutečných zařízeních vystupující proudy nejsou rovnovážné a mezi zlomky složek proudů vystupujících ze stupně neplatí rovnovážný vztah (7.1-23). Do výpočtu se tato skutečnost může zahrnout dvojím způsobem, zavedením celkové účinnosti nebo účinnosti jednotlivých stupňů.

7.3.1. Celková účinnost

Při projekčním úkolu se provádí kroková konstrukce v entalpiovém nebo rozdělovacím diagramu od kondenzátoru k vařáku nebo opačně. Vzhledem k tomu, že koncové body pro krokovou konstrukci jsou předem dány, nelze zaručit, že posledním krokem se dosáhne daného koncového bodu. Do počtu hledaných rovnovážných stupňů se pak zahrnuje zlomek posledního stupně. Vede-li např. poslední krok při řešení od vařáku k (totálnímu) kondenzátoru k hodnotě x_0 větší než zadané x_D , zlomek posledního stupně se určí z poměru $(x_D - x_1)/(x_0 - x_1)$. Počet skutečných stupňů se vypočte pomocí celkové účinnosti a zaokrouhlí na nejbližší vyšší celé číslo. Vařák lze obvykle považovat za rovnovážný stupeň.

Celková účinnost (podle Lewise⁴⁸) je definována jako poměr počtu rovnovážných a skutečných stupňů potřebných pro dané dělení

$$E = n/n_g \quad (7.3-1)$$

a do výpočtu se zahrnuje na začátku nebo konci při přepočtu skutečných a rovnovážných stupňů.

7.3.2. Účinnost stupně

Účinnost stupně se definuje několika způsoby. V prvním případě se porovnává rozdíl zlomků dané složky v dané fázi na vstupu a výstupu ze stupně s rozdílem dosaženým v rovnovážném stupni se stejnými vstupními proudy. Definuje se rovnovážná účinnost stupně²³

$$E_{1xk} = \frac{x_{1,k-1} - x_{1k}}{x_{1,k-1} - x_{1k}^r} \quad E_{1yk} = \frac{y_{1k} - y_{1,k+1}}{y_{1k}^r - y_{1,k+1}} \quad (7.3-2)$$

kde x_{1k}^r , y_{1k}^r jsou zlomky složek při dosažení fázové rovnováhy a platí mezi nimi rovnovážný vztah

$$y_{1k}^r = K_{1k} (t_k^r) x_{1k}^r \quad (7.3-3)$$

kde rozdělovací poměr je pro rovnovážnou teplotu t_k^r určenou vaznými podmínkami

$$1 = \sum_c \frac{y_{1k}^r}{K_{1k} (t_k^r)} \quad 1 = \sum_c x_{1k}^r K_{1k} (t_k^r) \quad (7.3-4)$$

Z bilance složky 1 pro stupeň k (7.1-3) bez bočních látkových proudů lze ukázat, že pro $L_{k-1} = L_k$, $V_{k+1} = V_k$ je $E_{1xk} = E_{1yk}$. Zařazení takto definovaných účinností do výpočtu je snadné při jednostupňových děleních, kdy hodnoty x_1^r , y_1^r se zís-

kají řešením bilančních vztahů s rovnovážnými, jak bylo ukázáno v kap. 5. Při výpočtu protiproudého stupňového procesu vede ke komplikacím, protože rovnovážné zlomky x_{ik}^R , y_{ik}^R se nevyskytují v bilančních rovnicích.

Pro protiproud je výhodnější použít účinnosti podle Murphreeho⁵⁶

$$E_{ik}^M = \frac{x_{i,k-1} - x_{ik}}{x_{i,k-1} - x_{ik}^M} \quad E_{iyk}^M = \frac{y_{ik} - y_{i,k+1}}{y_{ik} - y_{i,k+1}^M} \quad (7.3-5)$$

kde

$$x_{ik}^M = y_{ik}/K_{ik}(t_{vk}) \quad y_{ik}^M = x_{ik}K_{ik}(t_{lk}) \quad (7.3-6)$$

a hodnoty rovnovážného rozdělovacího poměru jsou v prvním případě pro teplotu ros-
ného bodu par t_{vk} opouštějících stupňů k a v druhém případě pro teplotu bodu va-
ru kapaliny t_{lk} opouštějící stupňů k (Murphreeova teplotní konvence) podle plat-
nosti vazných podmínek.

$$1 = \sum_c y_{ik}/K_{ik}(t_{vk}) \quad 1 = \sum_c x_{ik}K_{ik}(t_{lk}) \quad (7.3-7)$$

K získání jednoduchého tvaru závislosti mezi zlomky x_{ik} , y_{ik} se zavádí tzv.
účinnost nasycení páry³⁰ (vypařování) nebo kapaliny, výhodná pro numerické vý-
počty

$$E_{ik}^V = y_{ik}/y'_{ik} \quad E_{ik}^L = x_{ik}/x'_{ik} \quad (7.3-8)$$

kde

$$y'_{ik} = x_{ik}K_{ik}(t_k^R) \quad x'_{ik} = y_{ik}/K_{ik}(t_k^R) \quad (7.3-9)$$

Z rovnic

$$y_{ik} = E_{ik}^V K_{ik}(t_k^R) x_{ik} \quad x_{ik} = y_{ik} E_{ik}^L / K_{ik}(t_k^R) \quad (7.3-10)$$

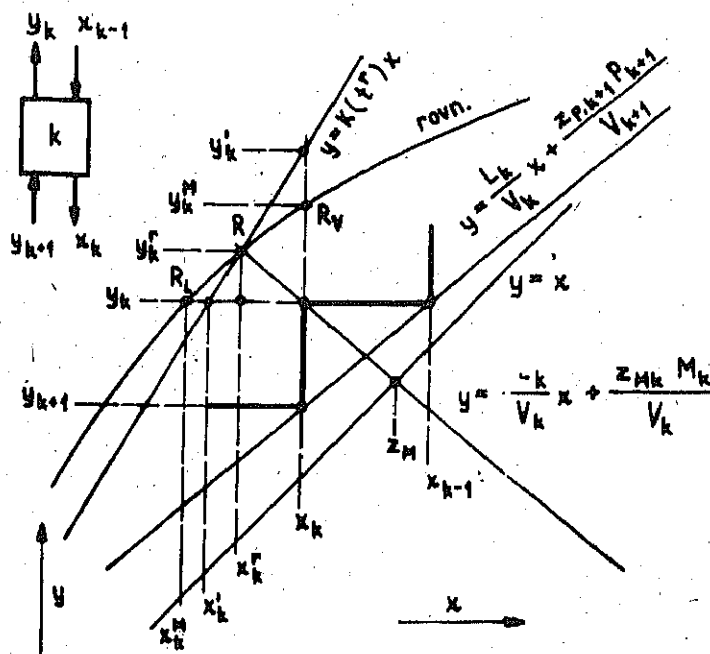
nahrazujících rovnovážný vztah (7.1-23) se získají vazné podmínky

$$1 = \sum_c E_{ik}^V K_{ik}(t_k^R) x_{ik} \quad 1 = \sum_c y_{ik} E_{ik}^L / K_{ik}(t_k^R) \quad (7.3-11)$$

Z definic plyne jednoduchý přepočet $E_{ik}^V = 1/E_{ik}^L$. Přepočtové vztahy pro ostatní
účinnosti se získají dosazením za x_{ik} nebo y_{ik} z (7.3-10) do definičních rovnic.

Můžeme se setkat i s modifikovanými účinnostmi Murphreeho, kde místo y_{ik}^M se
vyskytuje y_{ik} nebo se stupni nasycení, kde v rov. (7.3-8) se místo y'_{ik} vyskytuje
 y_{ik}^M apod.

Účinnosti stupně mohou být pro jednotlivé složky různé. Vzhledem k vazným
podmínkám $\sum x_i = 1$, $\sum y_i = 1$ pro c-složkovou směs je c-1 nezávislých účinností
pro jednotlivé složky. Pro dvousložkovou směs se získají stejné účinnosti pro
obě složky. Zlomky (rozdíly zlomků) obsažené v definicích jednotlivých účinností
jsou pro těkavější složku dvousložkové směsi zakresleny na výseku z rozdělovací-
ho diagramu na obr. 7.3-1.



Obr. 7.3-1. Zakreslení referenčních složek užitých v definicích účinnosti

K přepočtu účinnosti můžeme proložit body $R_L(x_k; y_k^M)$, $R_V(x_k^M; y_k)$ přímkou, takže bude platit

$$y_{ik} = m_1 \frac{x_{ik}^M}{V_k} + b \quad (7.3-12)$$

$$y_{ik}^M = m_1 x_{ik} + b$$

Vezmeme-li ještě v úvahu bilanci

$$\begin{aligned} V(y_{ik} - y_{i,k+1}) &= \\ &= L(x_{i,k-1} - x_{ik}) \end{aligned} \quad (7.3-13)$$

můžeme se dosazením přesvědčit o platnosti přepočtového vztahu

$$\frac{1}{E_{iyk}} - 1 = \frac{V_{M1}}{L} \left(\frac{1}{E_{ixk}} - 1 \right) \quad (7.3-14)$$

Proložíme-li přímkou bodem $R(x_k^R; y_k^R)$ a jedním z bodů R_L , R_V , lze podobně prokázat platnost přepočtových vztahů

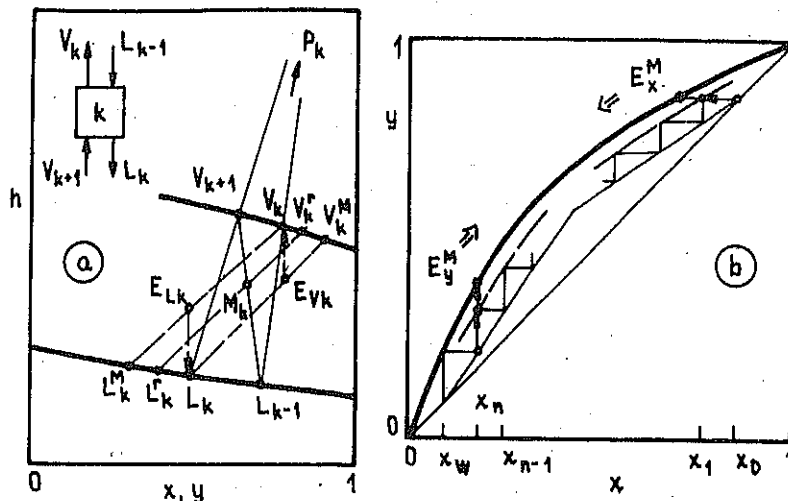
$$\frac{1}{E_{iyk}} - \frac{1}{E_{iyk}^R} = \frac{V_{M1}}{L} \left(1 - \frac{1}{E_{iyk}} \right) \quad (7.3-15)$$

$$\frac{1}{E_{ixk}} - \frac{1}{E_{ixk}^R} = \frac{L}{V_{M1}} \left(1 - \frac{1}{E_{ixk}} \right) \quad (7.3-16)$$

Obecně budou v těchto případech směrnice přímek m_1 různé. Často se předpokládá, že v určitém rozsahu koncentrací lze rovnovážnou závislost nahradit přímkou (např. tečnou v bodě R).

7.3.3. Zahrnutí účinnosti do grafických konstrukcí

Při zahrnutí účinnosti stupně do výpočtu v entalpiovém diagramu se předpokládá, že body L_k , V_k odpovídající výstupním proudům leží sice na dvoufázových čarách, ale nikoliv na spojovací přímkě. Body odpovídající stavům proudů skutečných i rovnovážných jsou zakresleny pro stupeň k v obhacovací části na obr. 7.3-2a. Smíšením proudů L_{k-1} a V_{k+1} se získá směsný proud M_k (viz 7.1-1), který se rozdělí na proudy L_k , V_k místo na rovnovážné L_k^R , V_k^R . Vztah mezi souřadnicemi bodů L_k , L_k^R a V_k , V_k^R je dán definicí rovnovážné účinnosti (7.3-2). U protiproudého uspořádání není možná přímá konstrukce bodu M_k , neboť při postupném zakreslování nejsou současně známy polohy bodů L_{k-1} a V_{k+1} , z kterých se určuje směsný bod M_k . Pro-



Obr. 7.3-2. Zahrnutí Murphreeovy účinnosti stupně do grafického řešení

to je vhodnější použít Murphreeovu účinnost (7.3-5). Při konstrukci se z bodu L_k přejde po spojovací přímce místo k bodu V_k^M do bodu E_{V_k} a odtud po svislici do bodu V_k . Bod V_k je určen Murphreeovou účinností pro parní fázi. Při obrácené konstrukci se z bodu V_k přejde po spojovací přímce místo do bodu L_k^M do bodu E_{L_k} a odtud po svislici do bodu L_k . Bod E_{L_k} je určen Murphreeovou účinností pro kapalnou fázi.

V rozdělovacím diagramu jsou na obr. 7.3-1 názorně vidět úsečky, pomocí jejichž poměrů jsou určeny jednotlivé účinnosti definované v odstavci 7.3.2. Z obrázku je zřejmé, že stejně jako rovnovážnou účinnost (7.3-2), nelze jednoduše do grafického výpočtu zahrnout účinnost nasycení (7.3-8). Při zahrnutí Murphreeovy účinnosti (7.3-5) pro parní fázi (při postupu výpočtu od vařáku ke kondenzátoru) se určí úsečky $y_k - y_{k+1} = E_{y_k}^M (y_k^M - y_{k+1})$, při zahrnutí účinnosti pro kapalnou fázi (při postupu výpočtu od kondenzátoru k vařáku) se určí úsečky $x_{k-1} - x_k = E_{x_k}^M (x_{k-1} - x_k^M)$. Pro konstantní účinnosti pro všechny stupně lze předem zakreslit čáru příslušné Murphreeovy účinnosti a krokovou konstrukci provádět mezi pracovními čarami a čarou účinnosti, jak je ukázáno na obr. 7.3-2b, kde je odlišen také rovnovážný vařák.

Při grafické konstrukci s použitím účinnosti stupně by poslední krok měl končit v zadaném koncevém bodě. Při projekčním úkolu stačí zaokrouhlení vypočteného počtu stupňů na nejbližší vyšší celé číslo (sílka se lepší dělení, než je zadané). Při výpočtu existující kolony, kdy počítáme pro daný počet stupňů výstupní koncentrace, je třeba provádět aproximační výpočet. Hledá se taková volba koncevých koncentrací, která vyhovuje danému počtu stupňů.

7.4. Zakreslení procesů s přidávaným rozpouštědlem

7.4.1. Jednoduché protiproudé uspořádání

Pro zakreslení dělení dvousložkové směsi pomocí přidávané třetí složky se v procesech jako jsou extrakce, vyluhování, absorpce používá izotermní a izobaričský trojúhelníkový diagram. Grafické zakreslení procesu je obdobné zakreslení rektifikace v entalpičném diagramu. Využívá se opět principu diferenčního proudu (7.1-9).

Podle značení na obr. 7.4-1 je v případě jednoduchého protiproudu diferenční bod P_1 určen průsečíkem přímek L_0V_1 a L_nV_{n+1} podle rovnic (7.1-9) a (7.1-11)

$$(P_k) = (P_1) = (V_1) - (L_0) = (V_{n+1}) - (L_n) \quad (7.4-1)$$

Směsný bod M se podle bilance

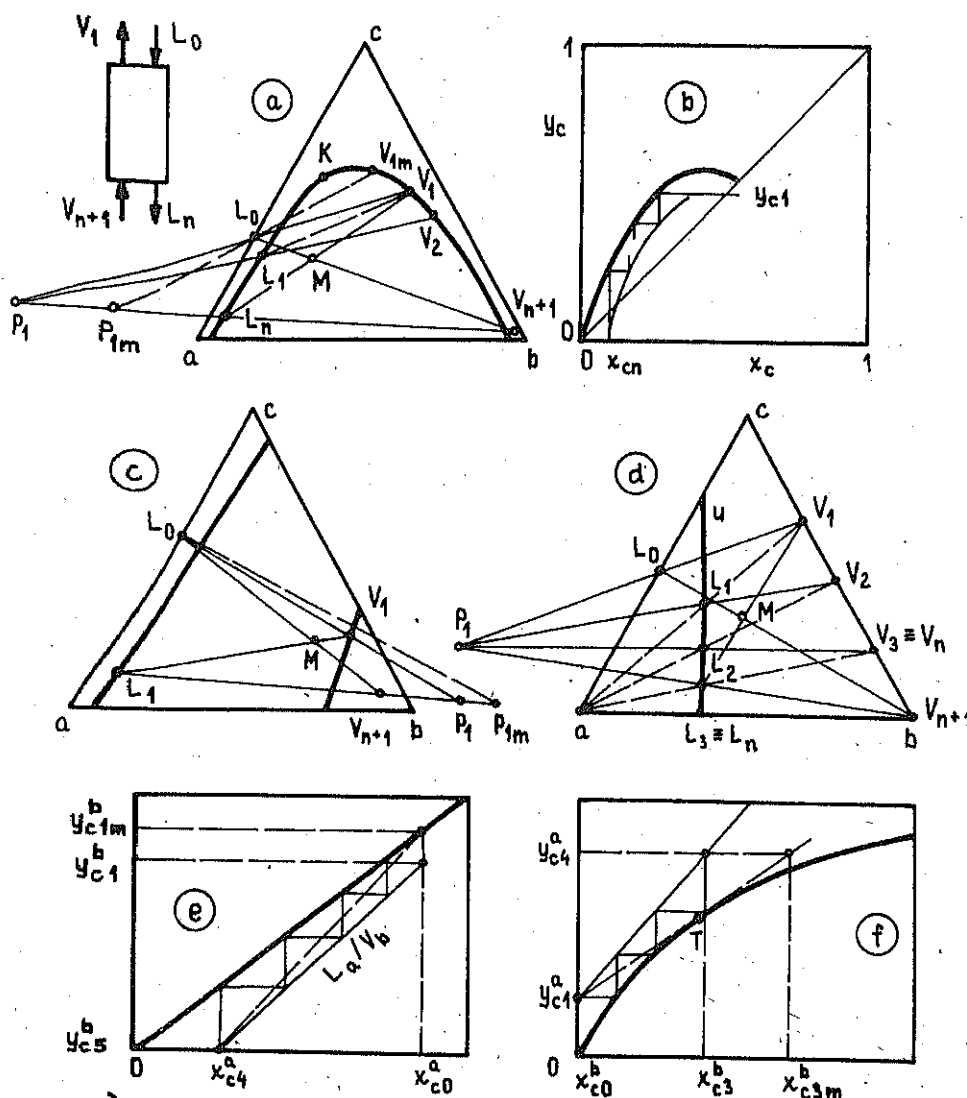
$$(L_0) + (V_{n+1}) = (L_n) + (V_1) = (M) \quad (7.4-2)$$

nalézá v průsečíku přímek L_0V_{n+1} a L_nV_1 . Pro úsečky vymezené uvedenými body na zakreslených přímkách platí páková pravidla podle příslušných bilancí. Střídavým zakreslením spojovacích přímek L_kV_k a bilančních přímek $L_kV_{k+1}P_1$ se určí počet potřebných stupňů pro dané dělení a složení všech proudů, jak je vidět ze zakreslení protiproudé extrakce na obr. 7.4-1a.

V rozdělovacím diagramu přecházející složky (obr. 7.4-1b) se počet potřebných stupňů určí odpovídající krokovou konstrukcí mezi pracovní a rovnovážnou čarou. Pracovní čára se zakreslí ze souřadnic bodů L_k, V_{k+1} trojúhelníkového diagramu, tj. ze souřadnic průsečíků přímek procházejících diferenčním bodem s čarami nasycených fází. Pro návrhový výpočet stačí k určení počtu potřebných rovnovážných stupňů rozdělovací diagram pro jednu (přecházející) složku, k určení úplného složení fází je pro tříložkovou směs nutný ještě rozdělovací diagram dalších složek.

Bod P_1 může ležet na jedné nebo na druhé straně trojúhelníku, může být i úběžným bodem. Maximální zlomek přecházející složky v extraktu odpovídá podle obr. 7.4-1a, c situaci, kdy bod M na přímce L_0V_{n+1} je co nejblíže bodu L_0 a podle pákového pravidla této mezní poloze bodu M odpovídá minimální spotřeba rozpouštědla V_{n+1} . Odpovídající mezní poloha diferenčního bodu P_{1m} na přímce L_nV_{n+1} je při sklonu spojovacích přímek podle obr. 7.4-1a určena průsečíkem té spojovací přímky (ze souboru spojovacích přímek procházejících úsekem mezi body L_0 a L_n), která protíná přímku L_nV_{n+1} v bodě nejvzdálenějším od L_n . Při sklonu spojovacích přímek podle obr. 7.4-1c je mezní poloha bodu P_{1m} určena průsečíkem přímky L_nV_{n+1} se spojovací přímkou, která ji protíná v bodě ležícím nejdále od bodu V_{n+1} . Obvykle (v obou případech) tato mezní spojovací přímka prochází bodem L_0 . Při ztotožnění bilanční a spojovací přímky procházející bodem P_{1m} počet potřebných stupňů roste nade všechny meze. V rozdělovacím diagramu tomuto odpovídá společný bod pracovní a rovnovážné čáry (průsečík v bodě o souřadnici y_{11} nebo do tek v některém vnitřním bodě). Minimální zlomek přecházející složky (c) v rafinátu je určen spojovací přímkou procházející bodem V_{n+1} (opět $n \rightarrow \infty$).

V rozdělovacím diagramu pracovní čáry budou přímkové, nebudou-li se měnit průtoky fází a poměry L_k/V_{k+1} , P_{k+1}/V_{k+1} v rov. (7.2-3) budou konstantní. Toto lze



Obr. 7.4-1. Zakreslení protiproudé separace
a, c, d v trojúhelníkových diagramech
b, e, f v rozdělovacích diagramech
v procesech extrakce (a, b, c, e), vyluhování (d), absorpce (f)

očekávat v případě nízkých koncentrací přecházejících složek nebo u směsi s nemísitelnými rozpouštědly, když zlomky přecházejících složek se vztáhnou na základ čistého rozpouštědla x_i^a, y_i^b . Směrnice pracovní přímky extrakce bude

$$L_a/V_b = (y_{i1}^b - y_{i,n+1}^b)/(x_{i0}^a - x_{in}^a). \quad (7.4-3)$$

Grafická konstrukce je zakreslena na obr.7.4-1e pro čtyřstupňovou extrakci. V diagramu je zakreslena i mezní poloha pracovní přímky odpovídající minimální spotřebě rozpouštědla při daném složení zlomku přecházející složky v rafinátu. Řešení pro dvě přecházející složky ($i = c, d$) lze uskutečnit ve dvou rozdělovacích diagramech přecházejících složek. Směrnice přímek v obou diagramech jsou stejné a zkusmo se hledají rovnovážné body na parametrických čarách (viz odst.5.3.2.).

Grafické zakreslení absorpce je obdobné. V schématu na obr. 7.4-1 představuje proud L rozpouštědlo, V_{n+1} dělenou směs. V rozdělovacím diagramu přecházející složky c bude v obecném případě pracovní čára nelineární. Je-li rozpouštědlo netěkavé ($y_b = 0$) a inertní plyn nerozpustný ($x_a = 0$), lze zlomky přecházející složky c (stejně jako u extrakce) vztáhnout na základ čistého rozpouštědla. Pak směrnice pracovní přímký absorpce bude

$$L_b/V_a = (y_{c,n+1}^a - y_{c1}^a)/(x_{cn}^b - x_{c0}^b) \quad (7.4-4)$$

Konstrukce je zakreslena na obr. 7.4-1f pro třístupňovou absorpci spolu s určením mezní polohy pracovní přímký odpovídající minimální spotřebě rozpouštědla pro danou změnu zlomku přecházející složky v plynné fázi. Na rozdíl od obr. 7.4-1e je tato mezní poloha určena dotekem s rovnovážnou křivkou. Pokud rovnovážné čáry v rozdělovacích diagramech nezávisí na celkovém složení směsi, lze použít grafického řešení současně i na více diagramech, směrnice pracovní přímký (7.4-4) bude pro všechny diagramy stejná. Zůstává však omezení stupně volnosti pro určení koncových bodů přímek.

Při protiproudém vyluhování platí stejná bilanční rovnice jako u extrakce, když podle obr. 7.4-1 označíme V tok kapalně a L tok tuhé fáze. Protiproudé vyluhování složky c pomocí rozpouštědla b je zakresleno v trojúhelníkovém diagramu na obr. 7.4-1d. V diagramu je zakreslena čára únosu kapaliny

$$u = (1 - x_a)/x_a \quad (7.4-5)$$

v závislosti na složení kapalně fáze. Pokud tuhá fáze je tvořena porézním materiálem (a), předpokládá se, že v rovnovážném stupni se získá stejné složení roztoku v extraktu a roztoku unášeném tuhou fází

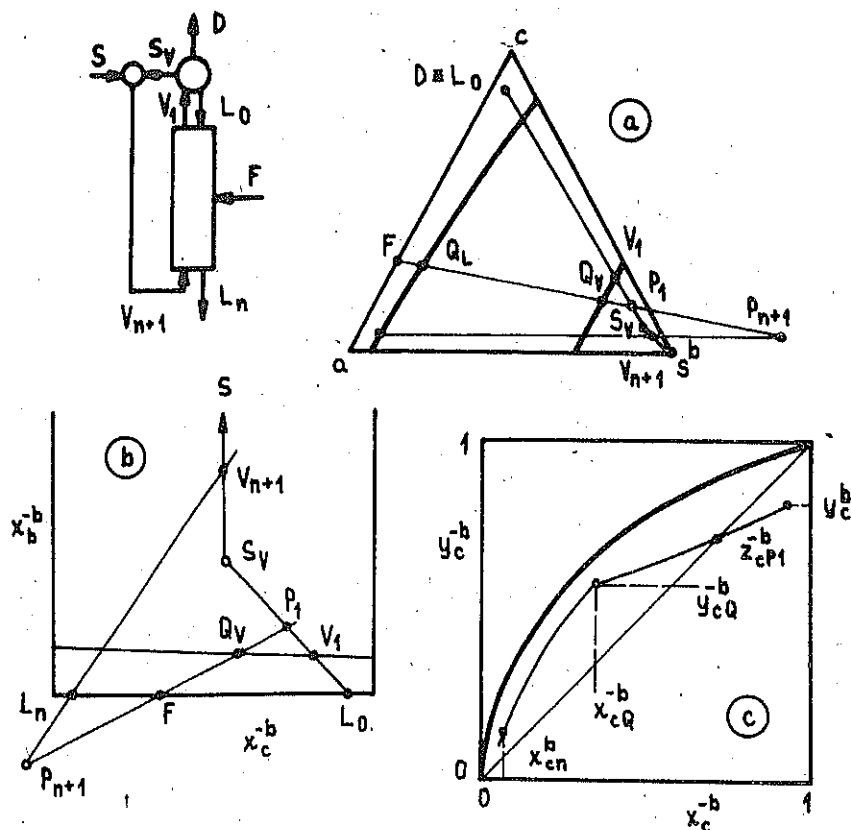
$$y_i = x_i^a = x_i/(1-x_a) \quad (i \neq a) \quad (7.4-6)$$

y_i je označen zlomek přecházející složky i v kapalně, x_i v tuhé fázi. Pak spojovací přímký procházejí bodem čisté složky a , konstrukce bilančních přímek je stejná jako u kapalinové extrakce. Podobně jako u extrakce je možné použít k zakreslení i rozdělovací diagramy. Poznamenejme ještě, že u vyluhování a často u extrakce se složení (na rozdíl od rektifikace a absorpce) vyjadřuje hmotnostními zlomky.

7.4.2. Extrakce se zpětným tokem

Při protiproudé extrakci může být vystupující extrakt téměř v rovnováze s nástřikem suroviny. Obohacení extraktu za rovnováhu s nástřikem je umožněno použitím zpětného toku na straně extraktu (obr. 7.4-2). Pro rovnováhu s jednou dvojicí omezeně mísitelných složek obvykle se nezíská podstatné zlepšení dělení, zpětný tok je však výhodný pro systém s dvěma dvojicemi omezeně mísitelných složek.

Grafické řešení v trojúhelníkovém diagramu (obr. 7.4-2a) vychází z určení diferenčního bodu P_1 určeného rovnicí diferenčního proudu



Obr. 7.4-2. Zakreslení protiproudé extrakce se zpětným tokem na straně extraktu
a) v trojúhelníkovém diagramu, b) v Janečkého souřadnicích, c) v roz-
dělovacím diagramu

$$(P_1) = (V_1) - (L_0) \quad (7.4-7)$$

Z bilance koncového děliče O

$$(V_1) = (D) + (S_V) + (L_0) \quad (7.4-8)$$

porovnáním s rovnicí (7.1-13) je

$$(P_1) = (D) + (S_V) \quad (7.4-9)$$

Použitím pákového pravidla lze podle rovnic (7.4-7) a (7.4-9) vyjádřit $V_1 = L_0 \cdot \frac{L_0 P_1}{V_1 P_1}$ a $S_V = D \cdot \frac{D P_1}{P_1 S_V}$. Dosazením do rovnice (7.4-9) a uplatněním součtu úseček $\frac{L_0 P_1}{V_1 P_1} = \frac{L_0 V_1}{V_1 P_1}$ a $\frac{D S_V}{P_1 S_V} = \frac{D P_1}{P_1 S_V}$ se získá vztah pro vyjádření poměru zpětného toku pomocí poměrů úseček

$$R_0 = \frac{L_0}{D} = \frac{D S_V}{P_1 S_V} \cdot \frac{V_1 P_1}{D V_1} \quad (7.4-10)$$

umožňující zakreslení bodu P_1 na základě znalosti poměru zpětného toku. Druhý diferenční bod P_{n+1} podle rovnice

$$(P_{n+1}) + (F) = (P_1) \quad (7.4-11)$$

$$(V_{n+1}) - (L_n) = (P_{n+1}) \quad (7.4-12)$$

leží v průsečíku přímek FP_1 a $V_{n+1}L_n$. Pro získání extrakčního rozpouštědla platí bilance

$$(S) + (S_V) = (V_{n+1}) \quad (7.4-13)$$

Na obr. 7.4-2 jsou zakresleny uvedené bilanční přímky v trojúhelníkovém diagramu (a) a odpovídajícím diagramu v Janeckého souřadnicích (b), který je z hlediska grafického řešení vhodnější. Počet potřebných stupňů pro daná dělení lze určit rovněž v rozdělovacím diagramu přecházející složky nebo v rozdělovacím diagramu v Janeckého souřadnicích (c). Průsečík pracovních čar odpovídá souřadnicím průsečíku Q_L , Q_V spojnice P_1P_{n+1} s čarami rozpustnosti ve fázovém diagramu.

Uvažujeme-li způsob kreslení bilančních přímek pro jednotlivé stupně a jejich střídání se spojovacími přímkami, vidíme, že průchod spojovací přímky bodu P_1 či P_{n+1} vede k nekonečnému počtu stupňů. Podle rovnice (7.4-10) minimální poměr zpětného toku odpovídá největší délce úsečky P_1S_V a mezní poloha bodu P_j je určena průsečíkem přímky L_0S_V se spojovací přímkou protínající ji v bodě, který je nejbližší bodu S_V . Minimální spotřeba rozpouštědla a mezní poloha bodu P_{n+1} je určena průsečíkem přímky L_nV_{n+1} se spojovací přímkou protínající ji v bodě, který leží nejbližší V_{n+1} . Vzhledem k tomu, že body P_1, P_{n+1} leží na přímce, uvažuje se omezení dávající větší poměr zpětného toku. Minimální počet stupňů odpovídá totálnímu zpětnému toku. Při stejném složení rozpouštědel S_V a S splynou body P_1 a S_V , ale také P_1, P_{n+1}, V_{n+1} . K tomu je potřebný (k zachování ustáleného stavu) nekonečně velký přívod rozpouštědla. Určení optimálního poměru zpětného toku vyžaduje ekonomický rozbor, podobně jako u rektifikace.

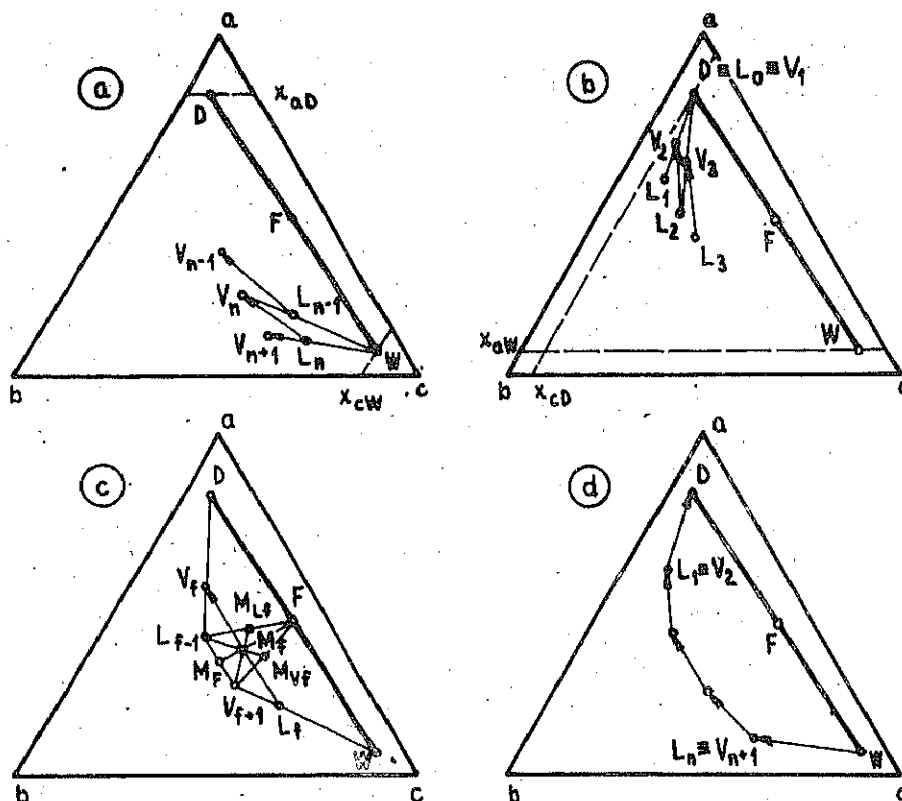
U tříložkové směsi nemá význam přidání koncevého děliče rafinátu. Vracené rafinátové rozpouštědlo do stupně n by pouze sytilo rozpouštědlo extraktivní, k čemuž stejně ve stupni dochází. Zařazení rafinátového děliče má význam při dělení vícesložkových směsí frakční extrakcí podle schématu 7.1-2b mezi dvě rozpouštědla.

7.5. Zakreslení tříložkové rektifikace

7.5.1. Zakreslení v trojúhelníkovém diagramu

Uvažujeme jednoduché uspořádání s jedním bočním přívodem, totálním kondenzátorem a rovnovážným vařákem (obr. 7.1-2a). Dále předpokládáme, že jsou splněny podmínky pro konstantní molární toky fází. Podle rovnice (7.1-9) budou ležet na přímkách trojice bodů V_{k+1}, L_k, D pro $k < f$ (f je stupeň s bočním přívodem), V_{k+1}, L_k, W pro $k \geq f$ a podle (7.1-22) body W, F, D . Mezi úsečkami vymezenými danou trojicí bodů platí páková pravidla. Dvojice bodů L_k, V_k leží na spojovací přímce příslušného izotermního řezu.

Při konstrukci vyjdeme ze známého bodu W (obr. 7.5-1a). Výpočtem určíme rovnovážné složení proudu V_{n+1} , který zakreslíme do původního diagramu. Bod L_n leží na spojnici WV_{n+1} a jeho polohu určíme z pákového pravidla ze znalosti molárního toku W a V_{n+1} (resp. L_n). Souřadnice bodu V_n vypočteme z rovnovážného složení



Obr. 7.5-1. Zakreslení rektifikace tříložkové směsi v trojúhelníkovém diagramu a) pro stupně pod přívodem suroviny, b) pro stupně nad přívodem suroviny, c) pro nástřikový stupeň, d) při totálním spětném toku

proudu L_n , bod L_{n-1} na spojnici WV_n pomocí pákového pravidla atd. Při konstrukci od bodu D (obr. 7.5-1b) výpočtem rovnovážného složení k proudu V_1 se určí souřadnice bodu L_1 , bod V_2 leží na spojnici DL_1 a jeho polohu určíme pomocí pákového pravidla atd.

Pro zakreslení bočního přívodu je třeba bilanci stupně f (podle 7.1-10)

$$(F) + (L_{f-1}) + (V_{f+1}) = (L_f) + (V_f) = (M_f) \quad (7.5-1)$$

převést do tvaru rovnic, ve kterých se vyskytují pouze tři členy, zavedením dalších směsných proudů $(M_{Lf}) = (F) + (L_{f-1})$, $(M_{Vf}) = (F) + (V_{f+1})$, $(M_f) = (L_{f-1}) + (V_{f+1})$. Bilanci (7.5-1) lze pak zapsat následujícími způsoby

$$\begin{aligned} (L_f) + (V_f) &= (M_f) & (M_{Lf}) + (V_{f+1}) &= (M_f) \\ (M_{Vf}) + (L_{f-1}) &= (M_f) & (M_f) + (F) &= (M_f) \end{aligned} \quad (7.5-2)$$

ze kterých plynou příslušná páková pravidla. Za zadané čtveřice bodu V_{f+1} (nebo L_{f-1}) L_f , V_f , F (obr. 7.5-1c) lze na základě uvedených rovnic zakreslit zbývající body M_{Lf} , M_{Vf} , M_f , M_f a hledaný bod L_{f-1} (nebo V_{f+1}).

K aplikaci pákových pravidel je třeba kromě toku destilátu, zbytku a přívodu suroviny znát ještě toky parní a kapalně fáze v obou částech zařízení, které lze

určit ze zadaných hodnot R, q . Při totálním zpětném toku budou podle (7.2-13) to-
tožné body $V_{k+1} = L_k$ (obr. 7.5-6d). Při více bočních prouděch je třeba zakreslit
body P_k různé od bodu D a W stejně jako v entalpickém diagramu při dělení dvou-
složkové směsi.

Pokud bychom do trojúhelníkového diagramu zakreslili destilační křivku dife-
renciální destilace zbytku W (viz odst. 5.6.2), pak bude přibližně sledovat lo-
menou čáru rektifikace při totálním zpětném toku. Zakreslená destilační křivka
může naopak podat informaci o přibližném rozdělení koncentrací v rektifikační
koloně při rektifikaci třísložkové směsi.

Jak bylo řečeno v odst. 7.1.4 nelze při dělení třísložkové směsi předem zadat
úplná koncová složení, tj. polohu bodu D a W . Při projekčním úkolu lze zadat pou-
ze dva koncentrační údaje pro klíčové složky. Mohou být např. (při značení podle
obr. 7.5-1a) zadány dvojice x_{ap}, x_{cw} nebo x_{aw}, x_{cp} (obr. 7.5-1b), kde složka a
představuje lehkou a složka c těžkou klíčovou složku. Pro určení polohy bodů D, W
je třeba zvolit ještě jednu souřadnici jednoho z těchto bodů (poloha druhého bo-
du plyne z podmínky, že body D, F, W leží na přímce). Po provedení konstrukce je
třeba kontrolovat, zda jsme dosáhli koncového bodu a případně původní volbu opra-
vit. Přitom je třeba mít na zřeteli (stejně jako u dvousložkových směsí), že daná
specifikace koncového dělení nemusí odpovídat celému počtu potřebných stupňů.

7.5.2. Zakreslení v rozdělovacích diagramech

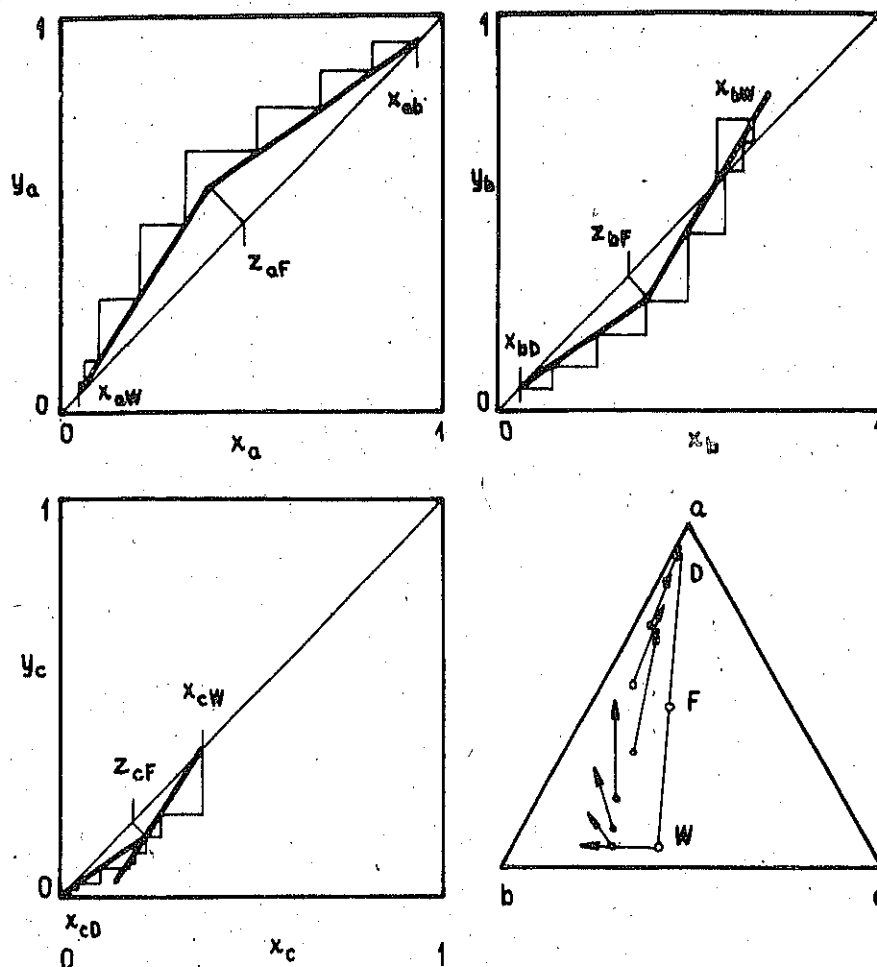
Používáme rozdělovací diagramech pro každou složku s parametrickými čarami
zlomku jiné složky v kapalně nebo parní fázi (viz odst. 2.1.5.). Za předpokladu
konstantních molárních toků fází v sekcích bez bočních proudů budou směrnice
pracovních přímk ve všech diagramech stejné, rovněž směrnice q - přímek.

Při výpočtu např. od vařáku (obr. 7.5-2) hledáme na přímkách $x_i = x_{iw}$ sou-
časně ve všech diagramech body odpovídající rovnováze (pomocí parametrických čar
zakreslených v diagramech, na obrázku nejsou uvedeny). Z takto nalezených bodů
přejdeme při konstantním y_i na pracovní přímk a takto stále pokračujeme stejně
jako u dvousložkového diagramu. Umístění bočních proudů se volí z hlediska klí-
čových složek.

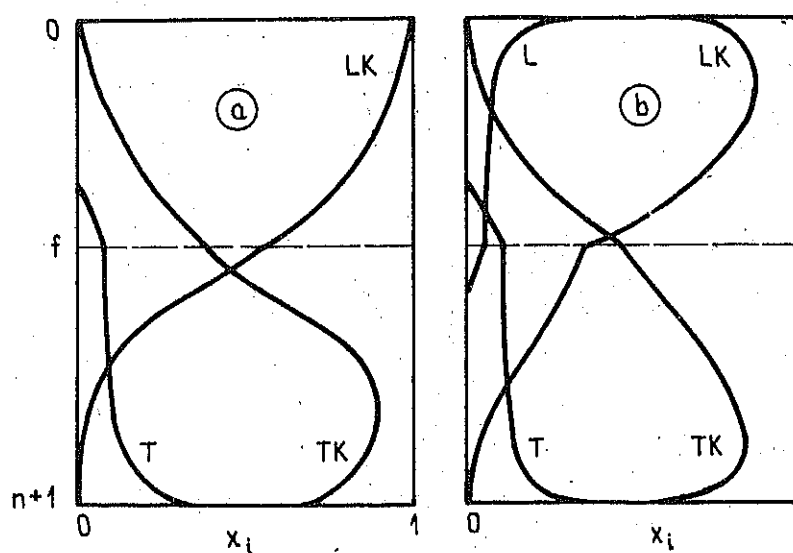
Na obr. 7.5-2 je zakresleno dělení typické pro případ ostrého dělení klíčo-
vých složek a, b v přítomnosti třetí těžké složky c . Z obrázku je vidět, že kon-
centrace těžké klíčové složky v stupních od vařáku zprvu stoupá (ve směsi s ní-
zkou koncentrací lehké klíčové složky převládá dělení těžké klíčové složky od slož-
ky těžké), po několika stupních začne klesat (převládá dělení klíčových složek).
Zlomek těžké klíčové složky se příliš nemění ve stupních pod přívodem suroviny.
Z diagramu je vidět, že umístění přívodu z hlediska dělení klíčových složek není
optimální pro těžkou složku.

7.5.3. Rozložení koncentrací

Na základě souřadnic jednotlivých bodů v trojúhelníkovém diagramu (rozdělo-
vacích diagramech) můžeme zakreslit závislosti zlomků složek na čísle stupně.
Spojením plynulou čarou se získají koncentrační profily v kapalně nebo parní fá-
zi.



Obr. 7.5-2. Zakreslení dělení tříložkové směsi v rozdělovacích a trojúhelníkovém diagramu



Obr. 7.5.3. Koncentrační profily zlomků složek v kapalně fázi při ostrém dělení
a) tříložkové,
b) čtyřložkové směsi

Na obr. 7.5-3 jsou ukázány typické tvary koncentračních profilů složek v kapalně fázi při rektifikaci směsí blízkých se

ideálnímu chování a při ostrém dělení klíčových složek. V prvním případě (a) se směs skládá z lehké a těžké klíčové složky a třetí těžké složky. (Odpovídající dělení na obr. 7.5-2). Jak je z obrázku vidět, zlomek lehké klíčové složky plynule stoupá od vařáku a křivka se příliš neliší od křivky pro binární rektifikaci bez přítomnosti těžké složky. Zlomek těžké klíčové složky však nejprve od vařáku v několika stupních stoupá, pak teprve dochází k poklesu. V obohacovací části opět průběh křivky odpovídá rektifikaci binární směsi klíčových složek.

Zlomek těžké složky směrem od vařáku nejprve rapidně klesá, pak se blíží asymptotické hodnotě u nástřikového stupně, nad nástřikem opět rychle klesá k zanedbatelné hodnotě. Maximum na křivce pro těžkou klíčovou složku vzniká tím, že u vařáku je zlomek lehké klíčové složky velmi malý, v dalších stupních nad vařákem se těžká klíčová složka obohacuje na úkor těžké složky a v podstatě probíhá rektifikace binární směsi těžké klíčové a těžké složky. V dalších stupních, kde zlomek těžké složky klesá a zlomek lehké klíčové složky roste, přestává být těžká klíčová složka převažující tekavou složkou, lehká klíčová složka potlačuje rektifikaci těžké klíčové složky, takže zlomek lehké klíčové složky roste až ke kondenzátoru na úkor poklesu zlomků těžké klíčové a těžké složky.

V přítomnosti ještě další lehké složky (obr. 7.5-3b) objevuje se maximum i u zlomku lehké klíčové složky, průběh křivky pro lehkou složku je obdobný jako pro těžkou složku, jenže v obráceném směru.

Zlomek těžké složky klesá od vařáku k nástřikovému stupni, ale nemůže klesnout pod určitou hodnotu určenou množstvím těžké složky v nástřiku. Těžká složka musí stékat dolů, neboť množství těžké složky v destilátu je zanedbatelné a $F_T \approx W_T$. Těžká složka přítomná ve stoupajících varách od vařáku musí se posléze vrátit zpět v kapalně fázi.

Pro určení asymptotické hodnoty x_{Tf} u nástřikového stupně můžeme vyjít z bilance těžké složky (T)

$$V_{T,f+1} - L_{Tf} = -W_T \quad (7.5-3)$$

Za předpokladu $L_{f+1} = L_f$, $x_{T,f+1} = x_{Tf}$ a použitím vztahu $V_{T,f+1} = S_{T,f+1} L_{T,f+1}$ podle (7.1-25) získáme

$$x_{Tf} = x_{TW} W / L_f (1 - S_{T,f+1}) \quad (7.5-4)$$

Obdobná situace nastává pro lehkou složku (L) nad nástřikem, pro kterou $F_L \approx D_L$. Z bilance

$$V_{L,f+1} - L_{L,f-1} = D_L \quad (7.5-5)$$

se obdobně získá

$$x_{Lf} = x_{LD} D / L_{f-1} (S_{L,f-1} - 1) \quad (7.5-6)$$

7.5.4. Přibližné grafické řešení dělení vícesložkové směsi

Hengstebeck²⁴ uvádí metodu vycházející z obvyklého koncentračního profilu v

koloně (viz odst. 7.5.3), kdy součet zlomků lehkých složek v obohacovací části kolony se příliš nemění (až na několik stupňů pod kondenzátorem), součet zlomků těžkých složek v ochuzovací části kolony se příliš nemění (až na několik stupňů nad vařákem) a rovněž součet zlomků lehké a těžké klíčové složky se v obohacovací i ochuzovací části příliš nemění (až na několik stupňů u vařáku, nástříku a kondenzátoru). Předpokládá se, že pro výpočet ostrého dělení je možné považovat uvedené součty zlomků za konstantní pro danou část kolony a současně zanedbat přítomnost lehkých složek v ochuzovací a těžkých složek v obohacovací části kolony. Celý výpočet se převádí na výpočet dělení dvousložkové směsi lehké a těžké klíčové složky metodou Mc Cabeovu-Thieleovu.

Zavádějí se zlomky vztahované na základ klíčových složek

$$z_i^K = z_i / (z_{LK} + z_{TK}) \quad (i = LK, TK) \quad (7.5-7)$$

Z předpokládané střední teploty se určí střední relativní těkavost (případně zvlášť pro obohacovací a ochuzovací část) a pomocí rovnice (5.2-24) se sestaví rozdělovací diagram $y_{LK}^K = x_{LK}^K$. Pro bilance se rovněž uvažují pouze toky klíčových složek

$$U^K = U_{LK} + U_{TK} \quad (U = F, L, V, P, D, W) \quad (7.5-8)$$

takže rovnice pracovních přímek (7.2-3) bude pro daný úsek kolony

$$y_{LK}^K = \frac{L^K}{V^K} x_{LK}^K + \frac{P^K z_P}{V^K} \quad (7.5-9)$$

Zavádí se rovněž efektivní poměr zpětného toku $R^K = L_0^K / D^K$ a veličina q^K pomocí toků klíčových složek $q^K = (L_f^K - L_{f-1}^K) / F^K$.

Pro jednoduché uspořádání podle obr. 7.1-2a se redukované toky fází určí z celkových toků

$$U_k^K = U_k - \sum_L U_{lk} \quad (U = L, V, k < f) \quad (7.5-10)$$

$$U_k^K = U_k - \sum_T U_{tk} \quad (U = L, V, k \geq f)$$

Pro určení toků lehkých složek v obohacovací části se vychází z bilance (7.1-9)

$$V_{i,k+1} = L_{ik} + D_i \quad (k < f) \quad (7.5-11)$$

Eliminací $V_{i,k+1}$ pomocí rovnice (7.1-25) se získá s použitím podmínek (7.2-19)

$$a \quad y_{i,t-1} = y_{it} \quad (i = L)$$

$$S_{i,f-1} L_{i,f-1} = L_{i,f-1} + D_i \quad (7.5-12)$$

odkud

$$S_{i,f-1} = 1 + D_i / L_{i,f-1} \quad (7.5-13)$$

Pro rovnici (7.5-13) zapsanou pro $i = TK$ se předpokládá

$$S_{TK,f-1} = 1 + D_{TK}/L_{TK,f-1} \approx 1 \quad (7.5-14)$$

Dělením posledních dvou rovnic a dosazením $\alpha_{i,TK} = S_{i,f-1}/S_{TK,f-1}$ se získá

$$L_{ik} = D_i / (\alpha_{i,TK} - 1) \quad (i = L, k < f) \quad (7.5-15)$$

a z rovnice (7.5-11) lze určit V_i .

Podobně pro určení toků těžkých složek v ochuzovací části se vychází z bilance

$$V_{i,k+1} - L_{ik} = -W_i \quad (k \geq f) \quad (7.5-16)$$

a po dosazení z (7.1-25) s použitím (7.2-19) a $x_{if} \approx x_{i,f+1}$ ($i = T$)

$$V_{i,f+1} - A_{i,f+1}V_{i,f+1} = -W_i \quad (7.5-17)$$

odkud

$$A_{i,f+1} = 1 + W_i / V_{i,f+1} \quad (7.5-18)$$

Pro rovnici (7.5-18) zapsanou pro $i = LK$ se předpokládá $A_{TK,f+1} = 1$ a stejným způsobem jako v předchozím případě se získá

$$V_{ik} = W_i / (\alpha_{LK,i} - 1) = \alpha_{i,TK} W_i / (\alpha_{LK,TK} - \alpha_{i,TK}) \quad (i = T, k \geq f) \quad (7.5-19)$$

Vztahy (7.5-15), (7.5-19) spolu s (7.5-11), (7.5-16) slouží k výpočtu rečkováných toků z (7.5-10), pomocí kterých se opět vypočtou rovnice pracovních přímk a q-přímky. Po dosazení z (7.5-10) bude podle definice

$$q^K = (qF - \sum_T L_{i,f} + \sum_L L_{i,f-1}) / F^K \quad (7.5-20)$$

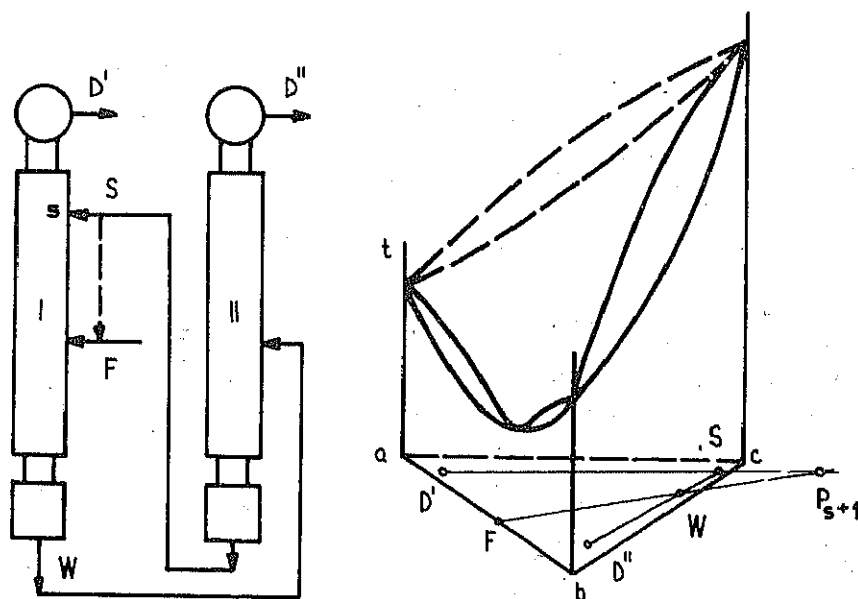
V rozdělovacím diagramu se určí počet rovnovážných stupňů.

Lze určit také minimální poměr zpětného toku. Obvykle však vychází nižší hodnota, než jinými metodami, které berou v úvahu rektifikaci neklíčových složek v okolí nástřiku. Minimální poměr zpětného toku je určitou limitní podmínkou k dané separaci klíčových složek. U binární rektifikace se vytváří zóna konstantního složení, která přemostuje nástřikové patro (viz obr. 7.2-3d) a složení fází je přibližně stejné jako složení fází zčásti odpařeného nástřiku. Výjimku tvoří neideální směsi, kde zóna konstantního složení je v okolí bodu dotyku pracovní přímk a rovnovážné čáry. U vícesložkové rektifikace zóna konstantního složení přemostuje nástřikový stupeň jen tehdy, když všechny složky se rozdělují do obou koncových produktů. Pokud tomu tak není, musí podle obr. 7.5-3 v okolí nástřikového stupně docházet k rektifikaci neklíčových složek. Minimálnímu zpětnému toku odpovídá vytvoření dvou zón konstantního složení, jedné v oblasti nad nástřikovým stupněm, kde již vymizely těžké složky, druhé pod nástřikovým stupněm, kde vymizely lehké složky.

7.5.5. Rektifikace s přívodem cizí látky

Běžného způsobu dělení směsi rektifikací nelze použít, mají-li složky nízkou relativní těkavost nebo je-li směs natolik neideální, že tvoří azeotropy. V prvním případě lze sice dělení uskutečnit, ale v nákladném zařízení a s velkou spotřebou tepla (velký počet stupňů, velký zpětný tok). Výskyt homogenních azeotropů destilační dělení znemožňuje, zatímco existenci třífázové směsi v případě heterogenních azeotropů lze využít k dělení (viz odst. 7.2.5). Někdy lze dosáhnout vymizení homogenního azeotropu (nebo zvýšení relativní těkavosti) snížením tlaku (viz obr. 2.1-4).

Relativní těkavosti složek původní neideální směsi se rovněž mohou změnit přidávkou vhodné cizí látky. Takový způsob dělení, kdy k úvodní směsi se přidává netěkavé rozpouštědlo, modifikující relativní těkavosti, se nazývá extraktivní rektifikace. Je poměrně rozšířeným procesem. Z náčrtku rovnovážného teplotního diagramu na obr. 7.5-4 si můžeme představit, že "údolí" v dvoufázových plochách v okolí azeotropického bodu původní směsi složek a - b mizí v oblasti



Obr. 7.5-4. Schéma extraktivní rektifikace

vysoké koncentrace rozpouštědla c, kde se provádí dělení původních složek. Výběr rozpouštědla je třeba provádět nejen z hlediska modifikace relativní těkavosti původních složek, ale také z hlediska snadnosti oddělení od původních složek a dalších hledisek, jako je stabilita, těkavost, agresivita a cena.

Dělení se provádí ve dvou rektifikačních kolonách podle schématu na obr. 7.5-4. Z kondenzátoru kolony I se odebírá destilát D' obohacený jednou ze složek (a). Rozpouštědlo S se přivádí blízko hlavy kolony I, stupně 0 - s se využijí na oddělení rozpouštědla od odcházejících par, takže rozpouštědlo odchází z vstupu a v koloně II se odděluje od druhé složky (b). Někdy se část rozpouštědla mísí s přiváděnou surovinou, aby v ohezuovací části kolony I nedošlo ke zředění

rozpouštědla přiváděným kapalným nástřikem suroviny.

Původní směs složek a, b může být dříve dělena v předřazené koloně. Pak jako nástřik do kolony I se přivádí destilát z předchozího dělení o složení blízkém azeotropické směsi. Vzhledem k malé těkavosti je množství rozpouštědla ve stupních a proudech mezi stupni přibližně konstantní.

Grafický výpočet lze provést v entalpickém nebo rozdělovacím diagramu binární směsi původních složek se souřadnicemi vztaženými na základ bez rozpouštědla. Diagramy se sestaví pro konstantní zlomek rozpouštědla v kapalně fázi v daném úseku stupňů mezi stupni a bočním proudem. Obvykle nejsou konstantní toky fází podél kolony. Vznikají velké rozdíly teplot mezi prvním stupněm a vařákem a rozpouštědlo se směrem k vařáku zahřívá na úkor zkondenzovaných par. Pokud chceme použít pouze rozdělovací diagram, je třeba výpočet každého stupně doplňovat entalpickou bilancí.

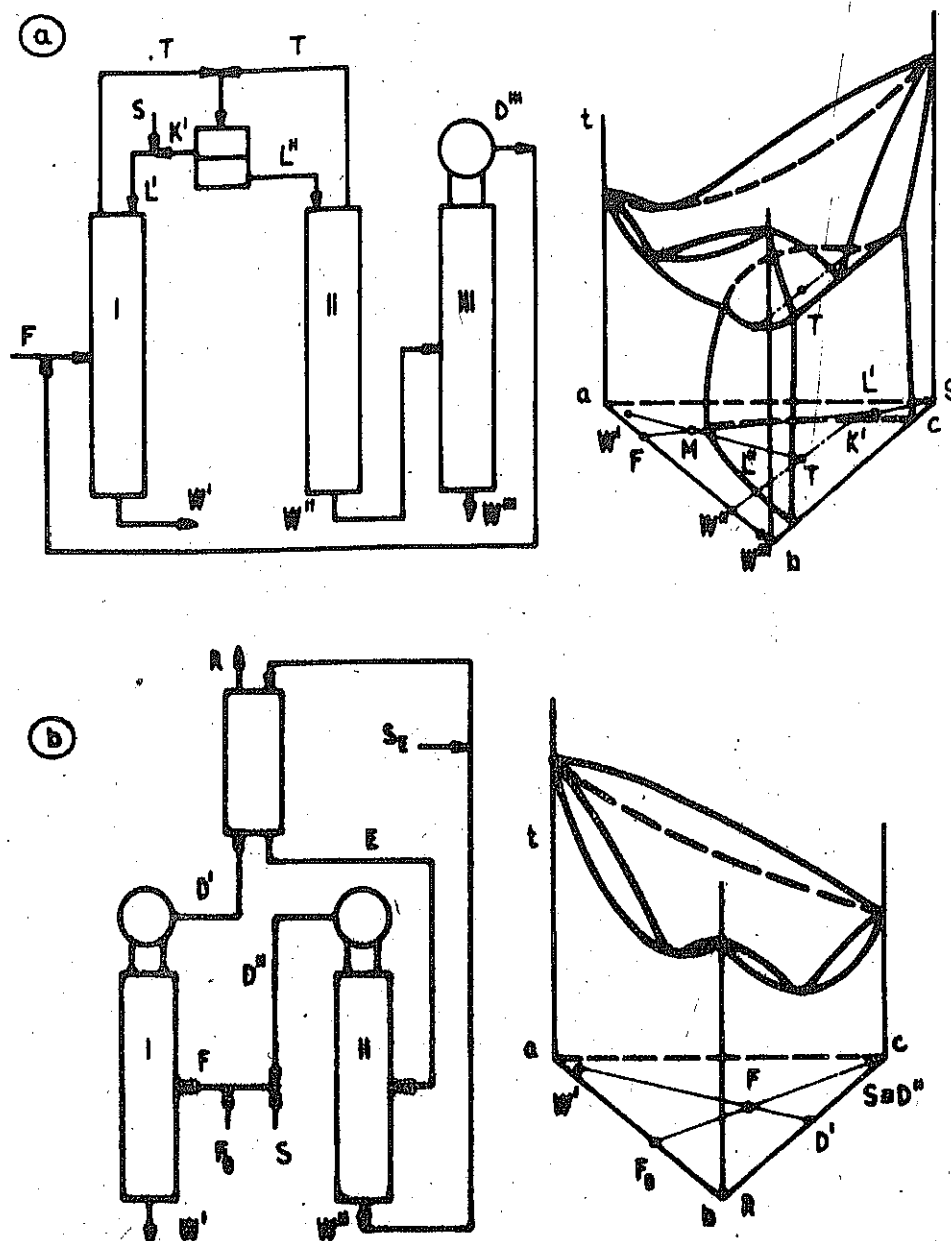
Podle rovnice (7.1-9) se pro kolonu I získají tři různé diferenční proudy $(P_k) = (P_1)$ ($1 \leq k \leq s$), $(P_k) = (P_{s+1}) = (P_1) - (S)$ ($s < k \leq f$), $(P_k) = - (P_W)$ ($f < k \leq n+1$). Body odpovídající složení diferenčních proudů jsou zakresleny v trojúhelníkové základně teplotního diagramu na obr. 7.5-4. Jsou možná rovněž grafická řešení v trojúhelníkovém diagramu nebo rozdělovacích diagramech popsaná v předchozích odstavcích, řešení je třeba doplňovat entalpickou bilancí (nelinearity pracovních čar). Výpočet lze rovněž provést dalšími metodami pro výpočet dělení vícesložkové směsi.

Druhou, podobnou možností je azeotropická rektifikace. V tomto případě se k původní směsi přidává rozpouštědlo těkavostí podobné původním složkám, které tvoří azeotrop s jednou nebo více složkami a odchází s parami z hlavy kolony. Musí se pak najít zvláštnost v chování směsi, umožňující dělení destilátu. Využívá se např. tvorby heterogenního azeotropu (nebo omezené mísitelnosti přidané složky s původní směsí v kapalně fázi) podobným způsobem, jak bylo ukázáno v odst. 7.2.5.

Na obr. 7.5-5a je zakresleno typické dělení třísložkové směsi tvořící ternární heterogenní azeotrop. Původní složky a, b tvoří homogenní azeotrop s minimální teplotou varu, přidávaná složka c je omezeně mísitelná se složkou b. Schéma odpovídá principům dělení směsi etanol - voda přidáním benzenu. Složení přiváděné suroviny odpovídá azeotropickému složení směsi složek a, b, získané předchozím dělením. Vlastní dělení se uskuteční na principu dvojkolony s rozdělováním dvoufázového kondenzátu získaného kondenzací par odpovídajících ternárnímu azeotropu T. Poslední kolona (III) slouží k dočištění zbytku W'' . V průmětu do podstaty ternárního teplotního diagramu jsou zakresleny body odpovídající jednotlivým proudům schématu a přímkami jsou zakresleny bilance.

Výpočet dělení lze provést obvyklými metodami pro vícesložkové směsi. Proces se obvykle vede mimo oblast třífázové rovnováhy, ale není nutné se vyhýbat existenci dvou kapalných fází. Při výskytu omezené mísitelnosti kapalných fází se rovnovážná teplota a složení fází určují stejným způsobem jako u jednostupňového přehánění parou cizí látky.

Jinou možností je dělení azeotropické směsi v destilátu jiným procesem, jako je extrakce, vymrazování apod. Na obr. 7.5-5b je zakresleno schéma dělení s extrakcí a regenerací extrakčního rozpouštědla. Směs F_0 složek a, b, jejíž složení po předchozím dělení se blíží azeotropickému, se mísí s rozpouštědlem S a



Obr. 7.5-5. Schéma azeotropické rektifikace

a) s tvorbou heterogenního azeotropu, b) s následnou extrakcí

převládající složkou c, která tvoří s jednou z původních složek (b) binární azeotrop s minimální teplotou varu a zároveň nejnižší teplotou varu v daném systému. Ve zbytku z rektifikační kolony I odcháší druhá složka (a) a z destilátu se kapalinovou extrakcí dalším rozpouštědlem S_E odstraní rozpouštědlo S. Rafinát je tvořen složkou b. Složka c se odděluje od extrakčního rozpouštědla další rektifikací v koloně II. Obě rozpouštědla se pak vrací. Na obrázku jsou v průměstech do základny tří složkového teplotního diagramu zakresleny body odpovídající složení jednotlivých proudů, bilance jsou zakresleny přímkami. V tomto případě nejsou při uspořádání rektifikace žádné zvláštnosti.

Jsou možná i další uspořádání azeotropické rektifikace. Musí však existovat možnost dělení destilátu využitím nějaké vhodné vlastnosti vzniklé směsi. Z tohoto důvodu je použitelnost azeotropické rektifikace omezená.

7.6. Zjednodušené metody výpočtu

Přibližné a zjednodušené metody umožňují rychlý výpočet a slouží k vytvoření představy o průběhu a uspořádání procesu, k odhadu základních údajů, odhadu vlivu jednotlivých parametrů a rovněž pro získání prvního přiblížení, z kterého pak vychází podrobný výpočet. Řada z nich vychází ze zjednodušujících předpokladů, týkajících se fázové rovnováhy (konstantní rozdělovací poměry, relativní rozdělovací poměry, operační faktory).

7.6.1. Analytické řešení diferenčních rovnic

Uvažujme úsek stupňů $p + 1$ až r bez bočních toků, konstantní molární toky fází a konstantní rozdělovací poměry složek ve všech stupních, tj. na číslu stupně nezávislé veličiny $P_{ik} = P_i$, $P_k = P$, $z_{ipk} = z_{ip}$, $V_{k+1} = V$, $L_k = L$, $K_{ik} = K_i$.

Z podmínky diferenčního proudu (7.2-3) po eliminaci y_{ik} z rovnovážného vzta-
hu (7.1-23) se získá lineární diferenční rovnice s konstantními koeficienty a
pravou stranou ⁶³

$$x_{i,k+1} - A_i x_{ik} = g_{ix} \quad (p \leq k \leq r) \quad (7.6-1)$$

kde

$$g_{ix} = z_{ip} P / VK_i = A_i z_{ip} P / L \quad (7.6-2)$$

a absorpční faktor

$$A_i = L/K_i V, = 1/S_i \quad (7.6-3)$$

Rovnici (7.6-1) lze převést na homogenní zapsáním s indexy o jednotku nižšími a odečtením od rovnice původní

$$x_{i,k+1} - (1 + A_i) x_{ik} + A_i x_{i,k-1} = 0 \quad (7.6-4)$$

kterou můžeme rovněž získat přímo z bilance stupně k . Charakteristická rovnice odpovídající této homogenní diferenční rovnici 2. řádu je ve tvaru

$$\beta^2 - (1 + A_i) \beta + A_i = 0 \quad (7.6-5)$$

a má kořeny $\beta_1 = 1$, $\beta_2 = A_i$. Pokud $A_i \neq 1$, pak získané kořeny jsou reálné různé a řešení rov. (7.6-4) je ve tvaru

$$x_{ik} = c_1 \beta_1^k + c_2 \beta_2^k = c_1 + c_2 A_i^k \quad (7.6-6)$$

Konstanty c_1 , c_2 se určí z okrajových podmínek. Můžeme také použít podmínky diferenčního proudu (7.6-1), do kterého dosadíme řešení (7.6-6)

$$c_1 + c_2 A_1^{k+1} - A_1 c_1 - c_2 A_1^{k+1} = g_{ix} \quad (7.6-7)$$

odkud $c_1 = g_{ix}/(1-A_1)$. Druhou konstantu určíme z (7.6-6) dosazením okrajové podmínky $k = p$, $x_{ik} = x_{ip}$, odkud $c_2 = (x_{ip} - c_1) A_1^{-p}$. Výsledné řešení je

$$x_{ik} = (x_{ip} - \frac{g_{ix}}{1-A_1}) A_1^{k-p} + \frac{g_{ix}}{1-A_1} \quad (A_1 \neq 1) \quad (7.6-8)$$

Eliminací konstant můžeme provést zapsáním rov. (7.6-6) pro $k = q$, $k = r$

$$x_{iq} = c_1 + c_2 A_1^q \quad x_{ir} = c_1 + c_2 A_1^r \quad (7.6-9)$$

odečtením těchto rovnic od (7.6-6) a vydělením

$$\frac{x_{ik} - x_{iq}}{x_{ik} - x_{ir}} = \frac{A_1^k - A_1^q}{A_1^k - A_1^r} = \frac{1 - A_1^{q-k}}{1 - A_1^{r-k}} \quad (A_1 \neq 1) \quad (7.6-10)$$

se získá jiné vyjádření řešení. Pro $A_1 = 1$ má charakteristická rovnice (7.6-5) dvojný kořen $\beta_{1,2} = 1$. V takovém případě je řešení ve tvaru polynomu

$$x_{ik} = c_1 + c_2 k \quad (7.6-11)$$

Obdobným určením konstant se získá

$$x_{ik} = x_{ip} + g_{ix} (k - p) \quad (A_1 = 1) \quad (7.6-12)$$

nebo

$$\frac{x_{ik} - x_{iq}}{x_{ik} - x_{ir}} = \frac{k - q}{k - r} \quad (A_1 = 1) \quad (7.6-13)$$

Vynásobením rov. (7.6-1) K_i , L nebo $K_i V$ se získají rovnice stejného tvaru s odlišnými proměnnými

$$y_{i,k+1} - A_1 y_{ik} = g_{iy} \quad (7.6-14)$$

$$L_{i,k+1} - A_1 L_{ik} = g_{iL} \quad (7.6-15)$$

$$V_{i,k+1} - A_1 V_{ik} = g_{iV} \quad (7.6-16)$$

kde $g_{iy} = K_i g_{ix}$, $g_{iL} = L g_{ix}$, $g_{iV} = V g_{ix} = P_i$. Řešení těchto rovnic lze zapsat ve stejném tvaru

$$A_1^{k-p} = \frac{x_{ik}(1-A_1) - g_{ix}}{x_{ip}(1-A_1) - g_{ix}} = \frac{y_{ik}(1-A_1) - g_{iy}}{y_{ip}(1-A_1) - g_{iy}} = \frac{L_{ik}(1-A_1) - g_{iL}}{L_{ip}(1-A_1) - g_{iL}} = \frac{V_{ik}(1-A_1) - g_{iV}}{V_{ip}(1-A_1) - g_{iV}} \quad (A_1 \neq 1) \quad (7.6-17a)$$

$$k-p = \frac{x_{ik}-x_{ip}}{z_{ip}P/L} = \frac{y_{ik}-y_{ip}}{z_{ip}PK_1/L} = \frac{L_{ik}-L_{ip}}{P_i} = \frac{V_{ik}-V_{ip}}{P_i} \quad (A_i = 1) \quad (7.6-17b)$$

Ze zapsání rov. (7.6-4) vyplývá, že stejné diferenční rovnice se získají i pro lineární rovnovážnou závislost

$$y_{ik} = m_i x_{ik} + b_i \quad (7.6-18)$$

Absorpční faktor bude

$$A_i = L/Vm_i = 1/S_i \quad (7.6-19)$$

Místo rovnovážného vztahu (7.1-23) je možné pro skutečné stupně použít vztahu pro Murphreeovu účinnost, podle kterého

$$y_{ik} = [x_{ik} - (1 - E_{ix}^M)x_{i,k-1}] K_{ik}/E_{ix}^M \quad (7.6-20)$$

a kde účinnost se předpokládá konstantní ve všech uvažovaných stupních. Dosazením do podmínky diferenčního proudu (7.2-3) se získá diferenční rovnice

$$x_{i,k+1} - [1 - E_{ix}^M (1 - A_i)] x_{ik} = E_{ix}^M S_{ix} \quad (7.6-21)$$

formálně stejného tvaru jako (7.6-1). Řešení bude rovněž stejného tvaru jako (7.6-17)

$$[1 - E_{ix}^M (1 - A_i)]^{k-p} = \frac{x_{ik}(1 - A_i) - S_{ix}}{x_{ip}(1 - A_i) - S_{ix}} \quad (7.6-22)$$

Stejně dosazením z (7.3-5)

$$x_{ik} = [y_{ik} - (1 - E_{iy}^M)y_{i,k+1}] / K_{ik}E_{iy}^M \quad (7.6-23)$$

vede k řešení ve tvaru

$$[1 + E_{iy}^M (S_i - 1)]^{p-k} = \frac{y_{ik}(1 - A_i) - S_{iy}}{y_{ip}(1 - A_i) - S_{iy}}$$

Pro daný úsek stupňů lze vyjádřit celkovou účinnost E pomocí Murphreeovy účinnosti dosazením do rovnice (7.3-1) za počet rovnovážných stupňů z rovnice (7.6-17) a skutečných stupňů z rovnice (7.6-22) nebo (7.6-23) a pomocí přepočtu z odst. 7.3.2 i pomocí rovnovážné účinnosti

$$E = \frac{\log [1 + E_{ix}^M (A_i - 1)]}{\log A_i} = \frac{\log [1 + E_{iy}^M (S_i - 1)]}{\log S_i} = \frac{\log \frac{1 + S_i - E_i}{1 + S_i (1 - E_i)}}{\log S_i} \quad (7.6-24)$$

7.6.2. Aplikace řešení diferenčních rovnic

Rovnice lze aplikovat pro jednoduchou protiproudou absorpci a další procesy odpovídající schématu na obr. 7.1-1, je-li splněna podmínka konstantních absorpčních faktorů.

Vyjádřením diferenčního proudu z (7.4-1) bude podle (7.6-2) $g_{ix} = x_{i,n+1} - A_i x_{in}$, kde

$$x_{i,n+1} = y_{i,n+1}/K_i \quad (7.6-25)$$

Dosazením spolu s $p = 0$ do rov. (7.6-8) a (7.6-12) bude

$$x_{ik} = \frac{x_{i,n+1} - A_i x_{in}}{1 - A_i} + (x_{i0} - \frac{x_{i,n+1} - A_i x_{in}}{1 - A_i}) A_i^k \quad (A_i \neq 1) \quad (7.6-26)$$

$$x_{ik} = x_{i0} + (x_{i,n+1} - x_{in}) k \quad (A_i = 1) \quad (k = 0, 1, \dots, n)$$

Podobně $g_{iy} = y_{i1} - A_i y_{i0}$,

kde

$$y_{i0} = x_{i0} K_i. \quad (7.6-27)$$

Dosazením spolu s $p = 1$ se získá

$$y_{ik} = \frac{y_{i1} - A_i y_{i0}}{1 - A_i} + (y_{i1} - \frac{y_{i1} - A_i y_{i0}}{1 - A_i}) A_i^{k-1} \quad (A_i \neq 1) \quad (7.6-28)$$

$$y_{ik} = y_{i1} + (y_{i1} - y_{i0}) (k-1) \quad (A_i = 1) \quad (k = 1, 2, \dots, n+1)$$

Zapsáním rov. (7.6-10) pro $k=0, q=n, r=n+1$ obdržíme Kremserovu rovnici ⁷⁸

$$\eta_{ix} = \frac{x_{in} - x_{i0}}{x_{i,n+1} - x_{i0}} = \frac{1 - A_i^n}{1 - A_i^{n+1}} = \frac{S_i^{n+1} - S_i}{S_i^{n+1} - 1} \quad (A_i \neq 1) \quad (7.6-29)$$

a dosazením $r=0, q=1, k=n+1$ při vyjádření (7.6-10) pomocí y_i

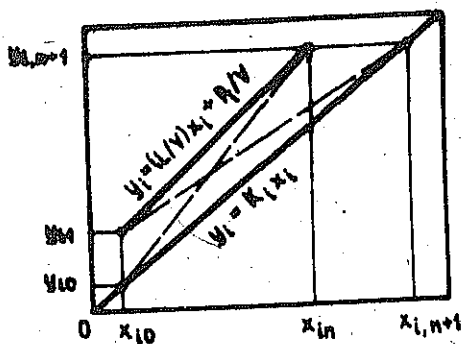
$$\eta_{iy} = \frac{y_{i,n+1} - y_{i1}}{y_{i,n+1} - y_{i0}} = \frac{\frac{A_i^{n+1}}{K_i} - A_i}{\frac{A_i^{n+1}}{K_i} - 1} = \frac{1 - S_i^n}{1 - S_i^{n+1}} \quad (A_i \neq 1) \quad (7.6-30)$$

Bezrozměrová koncentrace η_{ix}, η_{iy} , nazýváme účinky porovnávající dosažený rozdíl zlomků s maximálním dosažitelným rozdílem.

Zakreslení zlomků v definicích účinků je na obr. 7.6-1, kde jsou zakresleny čárkovaně i mezní polohy pracovních přímk odpovídající účinkům rovný jedné. Z diagramu je zřejmé i geometrická interpretace absorpčního faktoru jako podílu směrnic pracovní a rovnovážné přímk.

Pro $A_i = 1$ bude ~~příma~~ (7.6-13)

$$\eta_{ix} = \eta_{iy} = n/(n+1) \quad (A_i = 1) \quad (7.6-31)$$



Obr. 7.6-1. Zlomky použité v definicích účinků absorpce

Z rovnic (7.6-29) a (7.6-30) plyne

$$\eta_{iy} = A_i \eta_{ix}$$

Dosazením účinku do rov. (7.6-26) pro $k=0$ a do (7.6-28) pro $k=n+1$ se získají jiná vyjádření Kremserových rovnic, umožňující přímý výpočet n

$$A_i^n = (1 - \eta_{ix}) / (1 - A_i \eta_{ix}) = (1 - \eta_{iy} / A_i) / (1 - \eta_{iy}) \quad (A_i \neq 1) \quad (7.6-32)$$

$$n = \eta_{ix} / (1 - \eta_{ix}) = \eta_{iy} / (1 - \eta_{iy}) \quad (A_i = 1)$$

Vztahy, ve kterých jsou místo zlomků složek x_i , y_i toky složek L_i , V_i , se získají násobením rovnic (7.6-26) celkovým tokem L a rovnic (7.6-28) celkovým tokem V .

V případě nepřecházejících složek a , b ($x_a = 0$, $y_b = 0$) a konstantních faktorů $A_i^R = L_b / V_a K_i^R$, kde $K_i^R = K_i x_b / y_a$ (a tedy $A_i^R = A_i$) platí stejné vztahy se zlomky x_i nebo y_i .

Uvedené rovnice mohou sloužit k odhadu počtu stupňů a složení jednotlivých proudů i v případě, kdy absorpční faktory jednotlivých stupňů se liší, použijí-li se střední hodnoty absorpčních faktorů. K odhadům středních hodnot absorpčních faktorů se ještě vrátíme v souvislosti s Edmisterovou metodou.

U binární rektifikace lze očekávat lineární rovnovážnou závislost při nízkých koncentracích méně těkavé složky (b) v sekci k stupňů pod kondenzátorem. Dosazením $g_{bx} = x_{bd} D / VK_b$, $p = 0$, $x_{b0} = x_{bd}$ (totální kondenzátor) lze rovnicí (7.6-17) upravit pro výpočet žádané veličiny k nebo x_{bk} (resp. L_{bk}). Obdobně pro těkavější složku (a) v sekci stupňů nad vařákem po dosazení $g_{ay} = -x_{aw} W / V_{n+1}$, $k = n+1$, $y_{a,n+1} = K_a x_{aw}$ (rovnovážný vařák) lze rovnicí (7.6-17) upravit pro výpočet žádané veličiny $n+1-p$ nebo y_{ap} či dalších veličin.

U vícetřískové rektifikace lze využít diferenčních rovnic k určení zlomků těžkých složek (T) nad nástřikovým stupněm a lehkých složek (L) pod nástřikovým stupněm (viz obr. 7.5-3). Předpokládáme, že pro několik stupňů u nástřikového stupně, kde zlomek příslušné složky není ještě zanedbatelný, můžeme uvažovat konstantní operační faktory a dále, že těžké složky nejsou (ve významné koncentraci) přítomny v destilátu a lehké ve zbytku. Pak z podmínky diferenčního proudu se získá podle rov. (7.2-3) homogenní diferenční rovnice

$$x_{i,k+1} - A_i x_{ik} = 0 \quad (7.6-33)$$

Z charakteristické rovnice $\lambda - A_i = 0$ vyplývá řešení $x_{ik} = c A_i^k$ a s použitím počáteční podmínky je řešení ve tvaru

$$x_{ik} = x_{ip} A_i^{k-p} \quad (7.6-34)$$

Toto řešení se rovněž získá z (7.6-17) dosazením $g_{ix} = 0$. Pro uvažované složky

$$x_{Lg} = x_{Lf} A_L^{g-f} \quad (f < g < n, A_L \neq 1)$$

$$x_{Tp} = x_{Tp} A_T^{f-p} \quad (0 < p < f, A_T \neq 1) \quad (7.6-35)$$

z kterých lze odhadnout pokles zlomku x_L od stupně f směrem k vařáku a pokles zlomku x_T směrem ke kondenzátoru. Zlomky x_{Lf} , x_{Tp} se mohou položit rovné asymptotickým hodnotám (7.5-4) a (7.5-6).

Nulový diferenční proud je rovněž při totálním zpětném toku ($L=V$). Zapsáním rovnice (7.6-33) pro dvě složky i, j , vydělením rovnice a dosazením $A_i/A_j = \alpha_{ji}$ z definice relativní těkavosti (2.2-6) a absorpčního faktoru (7.1-26) se získá diferenční rovnice

$$(x_{i,k+1}/x_{j,k+1}) - \alpha_{ji}(x_{ik}/x_{jk}) = 0 \quad (7.6-36)$$

jejímž řešením podle (7.6-17)

$$x_{ik}/x_{jk} = (x_{ip}/x_{jp}) \cdot \alpha_{ji}^{k-p} \quad (7.6-37)$$

když $\alpha_{ji} = 1/\alpha_{ij}$ se předpokládá konstantní.

Pro koněčný poměr zpětného toku a konstantní relativní těkavost α_{ab} dvousložkově směsi se získá dosazením rovnovážného vztahu

$$y_a = \alpha_{ab} x_a / [1 + (\alpha_{ab} - 1)x_a] \quad (7.6-38)$$

do bilance (7.2-3) Riccatiho diferenční rovnice

$$x_{a,k+1} x_{ak} + a x_{a,k+1} + b x_{ak} + c = 0 \quad (7.6-39)$$

kde $a = [(z_{ap}(\alpha_{ab} - 1) - V\alpha_{ab})/L(\alpha_{ab} - 1)]$, $b = 1/(\alpha_{ab} - 1)$,

$c = z_{ap}P/L(\alpha_{ab} - 1)$. Substitucí

$$u_k = (a + b + v + x_k)/(x_k - v) \quad (7.6-40)$$

kde v je jeden z kořenů rovnice

$$v^2 + (a + b)v + c = 0 \quad (7.6-41)$$

se rovnice převede na tvar lineární rovnice

$$u_{k+1} + [(a + v)/(b + v)] u_k = 0 \quad (7.6-42)$$

jejímž řešením je

$$u_k = u_0 \left(- \frac{a + v}{b + v} \right)^k \quad (7.6-43)$$

Diferenční rovnici můžeme také sestavit pro opakovanou extrakci stejným množstvím čerstvého rozpouštědla podle obr. 5.5-1, jsou-li rafinátové (a) a extraktové (b) rozpouštědla nemísitelná a rovnováha je lineární. Pak bilance přecházející složky i ve stupni k je (viz odst. 5.5.2)

$$L_a x_{i,k-1}^a + V_b y_{iS}^b = L_a x_{ik}^a + V_b y_{ik}^b \quad (7.6-44)$$

Dosazením rovnovážného vztahu $y_{ik}^b = K_i^R x_{ik}^a$, se získá diferenční rovnice

$$x_{ik}^a - [1/(1+S_i)] x_{i,k-1}^a = S_i x_{iS}^a / (1 + S_i) \quad (7.6-45)$$

kde $x_{iS}^a = y_{iS}^b / K_i^b$, $S_i = K_i^R V_b / L_a$ a řešení podle (7.6-17) bude pro $p = 0$

$$x_{ik}^a - x_{iS}^a = (x_{i0}^a - x_{iS}^a) (1 + S_i)^{-k} \quad (7.6-46)$$

7.6.3. Odhady a přibližné výpočty vícesložkové rektifikace

Základním výpočtem návrhového úkolu je odhad koncových teplot a složení při zadaném tlaku. Obvykle se předpokládá, že zlomky (látková množství) těžkých složek v destilátu a zlomky (látková množství) lehkých složek ve zbytku jsou zanedbatelné, tj.

$$x_{iD} = 0 \quad (i = T) \quad \text{nebo} \quad D_i = 0 \quad (i = T) \quad (7.6-47)$$

$$x_{iW} = 0 \quad (i = L) \quad \text{nebo} \quad W_i = 0 \quad (i = L)$$

Pokud nejsou přítomny středněvroucí složky, pak ze zadaných dvou údajů o dělení klíčových složek a známých údajů o nástřiku se chybějící hodnoty vypočtou řešením bilancí

$$x_{iF} = x_{iD} + x_{iW} \quad \text{nebo} \quad F_i = D_i + W_i \quad (7.6-48)$$

a rovnice

$$\sum_i x_{iD} = \sum_i x_{iW} = 1 \quad \text{nebo} \quad D = \sum_i D_i, \quad W = \sum_i W_i \quad (7.6-49)$$

Při zadaném tlaku se teplota v kondenzátoru určí jako rosný bod směsi o složení $x_{iD} = D_i/D$ ($i = L1, L2, \dots, LK, TK$). Teplota ve vařáku se určí jako bod varu o směsi o složení $x_{iW} = W_i/W$ ($i = LK, TK, T1, T2 \dots$). Pokud některé neklíčové složky budou obsaženy ve významném množství v destilátu i ve zbytku, je třeba ještě provést doplňující odhady dělení těchto složek.

Dalším důležitým údajem je pracovní tlak v zařízení. Se zvyšujícím se tlakem se obvykle snižují relativní těkavosti složek a je třeba více stupňů k dělení, naopak se však snižuje objem par a průměr kolony může být menší. Určujícím faktorem pro volbu tlaku je teplota na výstupu z kondenzátoru, která je dána použitým chladičem, případně omezení teploty ve vařáku teplotou rozkladu. S volbou tlaku souvisí i volba typu kondenzátoru. Parciální kondenzátor může pracovat při nižším tlaku, než totální. Obecně volba vyplývá z technicko-ekonomického rozboru, pro odhad je možné použít následujících pravidel.²⁵ Vychází se z toho, že chladičem v kondenzátoru je voda a předpokládá se, že nejnižší teplota (teplota destilátu) nebude menší než 50 °C. Položíme-li teplotu destilátu $t_D = 50$ °C, pak z podmínky bodu varu se vypočte tlak v destilátu p_D . Pokud $p_D \leq 1,5$ MPa, použije se totální kondenzátor. Minimální hodnota tlaku p_D se uvažuje 0,2 MPa. Pro $p_D > 1,5$ MPa a tlak při rosném bodu

$p_D' \leq 2,5$ MPa se použije parciální kondenzátor. Je-li $p_D' > 2,5$ MPa je třeba použít jiné chladivo a snížit teplotu t_D tak, aby $p_D' < 3$ MPa. Tlak ve vařáku se odhadne přičtením 15 – 35 kPa na kondenzátor, 35 kPa na kolonu (nebo 0,7 – 1 kPa na patro při atmosférické a tlakové rektifikaci, 0,35 kPa při vakuové). Z odhadnutého tlaku ve vařáku se určí teplota bodu varu a zkontroluje, zda nepřekračuje přípustnou teplotu (rozkladu, kritickou teplotu). Tlak v místě nástřiku se odhadne přičtením 50 kPa k p_D a slouží k výpočtu částečného odpaření nástřiku při adiabatickém rozepnutí (viz rovnovážná destilace).

K určení minimálního počtu stupňů k danému dělení klíčových složek se používá Fenského rovnice pro totální zpětný tok¹⁵, kterou dostaneme z rov. (7.6-37) dosazením $p = 0$, $k = n_c$

$$n_{c,min} = \frac{\log [(x_{iD}/x_{jD})(x_{jW}/x_{iW})]}{\log \alpha_{ij}} = \frac{\log [(D_i/D_j)(W_j/W_i)]}{\log \alpha_{ij}} \quad (7.6-50)$$

kde $i = IK$, $j = TK$ a n_c je celkový počet rovnovážných stupňů včetně rovnovážných koncových děličů.

Provedeme-li odvození vztahu indukci pro $k = 1, \dots, n_c$, pak porovnáním s (7.6-50) se získá $\alpha^n = \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n$ (index ij je pro přehlednost vynechán). Tato střední hodnota se nahrazuje geometrickým středem koncových relativních těkavostí

$$\alpha \pm (\alpha_D \alpha_W)^{1/2} \quad (7.6-51)$$

K určení α_D a α_W je třeba odhadnout teplotu v koncových stupních. Použitá aproximace (7.6-51) se považuje za dostačující, neliší-li se α_k ($k = 1, \dots, n$) více než čtyřnásobně.⁷⁵

Z rov. (7.6-50) se může určit minimální počet stupňů k nástřikovému f_{min} dosazením zlomků klíčových složek odpovídajících nástřiku místo zlomků klíčových složek ve zbytku.

Z daného n_{min} se mohou určit z Fenského rovnice (7.6-50) i koncová dělení (zlomky, toky) neklíčových složek. Koncové dělení i pro $n > n_{min}$ (R konečný) lze odhadnout z předpokladu lineární závislosti $\log(x_{iD}/x_{iW})$ nebo $\log(D_i/W_i)$ na $\log \alpha_{ij}$ pro všechny složky i . Ze směrnice přímky získané z údajů pro klíčové složky se pro zbylé složky získají poměry x_{iD}/x_{iW} nebo D_i/W_i ze známých středních relativních těkavostí. Při nízkých hodnotách R však výsledky nemusí být spolehlivé.

Minimální poměr zpětného toku lze určit metodou Underwoodovou⁸¹. Numerickým výpočtem se hledá kořen θ rovnice

$$\sum_i (\alpha_{ij} z_{iF}) / (\alpha_{ij} - \theta) = 1 - q \quad (7.6-52)$$

ležící v intervalu $\alpha_{IKj} > \theta > \alpha_{TKj}$. Po jeho dosazení do rovnice

$$\sum_i (\alpha_{ij} x_{iD}) / (\alpha_{ij} - \theta) = R_{min} + 1 \quad (7.6-53)$$

se vypočte minimální poměr zpětného toku. Výsledky platí přesně pro konstantní relativní těkavosti a dostatečně přesně, když relativní těkavosti všech složek

podél kolony se neliší více než o 10%. Při odvození uvedených vztahů Underwood zavádí veličiny θ_D , θ_W rovnicemi

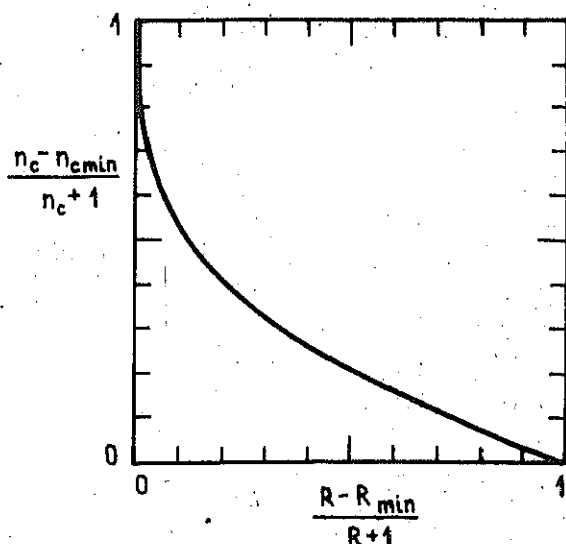
$$\sum_i \frac{\alpha_{ij} x_{iD}}{\alpha_{ij} - \theta_D} = \frac{V}{D} = R + 1 \quad \sum_i \frac{\alpha_{ij} x_{iW}}{\alpha_{ij} - \theta_W} = - \frac{V'}{W} \quad (7.6-54)$$

a ukazuje, že v případě minimálního zpětného toku mají tyto rovnice společné řešení θ ležící v uvedeném intervalu relativních těkavostí klíčových složek. Násobením první rovnice veličinou D druhé veličinou W , sečtením rovnic, dosazením z bilance celé kolony a použitím vztahů (7.2-20) a (7.2-21) se získá rovnice (7.6-52). V rovnici je V tok parní fáze v oblasti konstantního složení nad nástřikem, V' pod nástřikem. R je vnitřní poměr zpětného toku v oblasti konstantního složení nad nástřikem, při konstantních molárních tocích fází je roven vnějšímu zpětnému toku R_0 . Z toho také vyplývá, že metoda je spojena s předpokladem konstantních molárních toků fází. Použití uvedené nerovnosti při hledání θ je spojeno s předpokladem, že neklíčové složky nejsou přítomny ve významných koncentracích současně v obou produktech.

Existuje celá řada dalších metod k odhadu $R_{\min}$. Pro většinu projekčních úkolů je odhad získaný Underwoodovou metodou dostačující, z hlediska přesných výpočtů není $R_{\min}$ stěžejní veličina. Pokud nejsou splněny předpoklady pro použití Underwoodovy metody, je možné použít některou z metod používajících relativní těkavosti v bodech zaškrconí, tj. odpovídající úsekům kolony s konstantním složením, nebo použít upravené postupy Underwoodovy metody.²⁵

Vztah mezi počtem rovnovážných stupňů a poměrem zpětného toku udává experimentálně získaná Gillilandova korelace¹⁷ (obr. 7.6-2) mezi veličinami $Y = (n_0 - n_{0\min}) / (n_0 + 1)$ a $X = (R - R_{\min}) / (R + 1)$, kde n_0 je celkový počet rovnovážných stupňů včetně rovnovážných koncových děličů. Analytické vyjádření závislosti podle Molokanova je⁵⁴

$$Y = 1 - \exp \left[\left(\frac{1 + 54,4 X}{11 + 117,2 X} \right) \left(\frac{X - 1}{X 0,5} \right) \right] \quad (7.6-55)$$



Obr. 7.6-2. Gillilandova korelace

Z přibližného ekonomického výpočtu nákladů na provoz průmyslových rektifikačních kolon leží ekonomicky optimální poměr zpětného toku rozmezí

$1,1 R_{\min} \leq R \leq 1,5 R_{\min}$. V tomto rozmezí je závislost nákladů na poměru zpětného toku nevýrazná. Z volby např. $R = 1,3 R_{\min}$ je možné z Gillilandovy korelace odhadnout počet potřebných rovnovážných stupňů.

Pro ilustraci postupu při odhadu ekonomicky optimálního poměru zpětného toku si ukážeme přibližnou metodu Colburna a Happela²⁶. Vyjádří se cena kolony vztažená na jednotku látkového množství destilátu

$$C_1 = C_a S_a n \tau_0 / E D \tau \quad (7.6-56)$$

kde C_a je amortizační úbytek investiční ceny v časovém období τ_0 /rok/ vztažená na jednotku průřezu patra S_a a τ je doba provozu v uvažovaném časovém období. Průřez patra lze určit

$$S_a = \dot{V} / J_{Va} = \dot{D} (1+R) / J_{Va} \quad (7.6-57)$$

pomocí molárního toku par $\dot{V}$ kolonou a intenzity molárního toku par J_{Va} . Cena kondenzátoru a vařáku vztažená na jednotku látkového množství destilátu

$$C_2 = C_b S_b \tau_0 / \tau D \quad (7.6-58)$$

kde C_b je amortizační úbytek investiční ceny trubkových ploch výměníků v uvažovaném časovém období τ_0 vztažená na jednotku volného průřezu S_b . Průřez

$$S_b = \dot{V} / J_{Vb} = \dot{D} (R+1) / J_{Vb} \quad (7.6-59)$$

Cena páry a vody vztažená na jednotku látkového množství destilátu (při nástřiku suroviny při bodu varu)

$$C_3 = C_o \dot{V} / \dot{D} = C_o (1+R) \quad (7.6-60)$$

kde C_o je cena páry a chladiwa na jednotku látkového množství destilátu. Celková cena je pak

$$C = C_1 + C_2 + C_3 = \frac{C_a n (1+R) \tau_0}{E J_{Va} \tau} + \frac{C_b (1+R) \tau_0}{J_{Vb} \tau} + C_o (1+R) \quad (7.6-61)$$

Z podmínky $dC/dR = 0$ se získá rovnice pro optimální R a n

$$(1+R) \frac{dn}{dR} + n + F = 0 \quad (7.6-62)$$

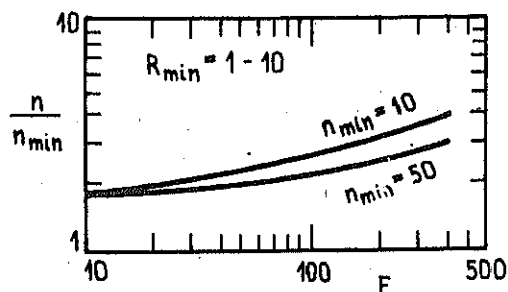
kde cenový faktor

$$F = \frac{C_b J_{Va} E}{C_a J_{Vb}} + \frac{C_o J_{Va} E \tau}{C_a \tau_0} \quad (7.6-63)$$

Použitím Gillilandovy korelace pro dané $n_{\min}$, $R_{\min}$ a pro daný cenový faktor F lze z rov. (7.6-60) určit optimální hodnoty R nebo n . Tímto způsobem získal Happel závislost (obr. 7.6-3), ze které vyplývá, že optimální počet rovnovážných stupňů leží v úzkém rozmezí $n_{\text{op}} = (2 \div 3) n_{\min}$ v širokém rozmezí F . Podle Gillilandovy korelace toto odpovídá přibližně dříve uvedenému rozmezí optimálních hodnot R .

Nástřikový stupeň lze odhadnout z úměry

$$f/n = f_{\min}/n_{\min}, \quad f/(n-f) = f_{\min}/(n_{\min}-f_{\min}) \quad (7.6-64)$$



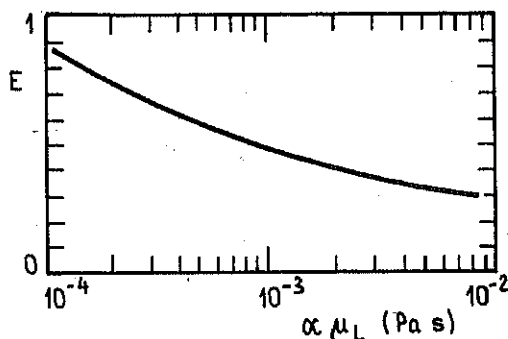
Obr. 7.6-3. Happelova závislost optimálního počtu stupňů na cenovém faktoru

kde $f_{\min}$ se vypočte z Fenskeho rovnice, kam se místo zlomků klíčových složek ve zbytku dosadí hodnoty odpovídající nástřiku. Lepší odhad se dosáhne Kirbridžovou rovnicí ⁴⁴

$$\frac{f}{n-f} = \left[\frac{W}{D} \frac{Z_{TKF}}{Z_{LKF}} \left(\frac{X_{LKW}}{X_{TKD}} \right)^2 \right]^{0,206} \quad (7.6-65)$$

Celkovou účinnost E definovanou rovnicí (7.3-1) lze odhadnout z grafické korelace O'Connella ⁶¹ (obr. 7.6-4) mezi veličinami E a $\mu_L \alpha_{LTK}$. Střední hodnotu relativní těkavosti a viskozity kapalně fáze je možné nahradit údaji odpovídajícími nástřikovému patru.

Obr. 7.6-4. O'Connellova korelace pro účinnost



Výšku ekvivalentní rovnovážnému stupni pro plněné kolony lze odhadnout např. z rovnice Handse a Whitta ²⁰.

$$h_{RS} = 70 (d_0 \mu_L / j_L)^{1/2} \quad (7.6-66)$$

kde d_0 je průměr částice výplně, μ_L viskozita kapalně fáze, j_L intenzita hmotnostního toku kapalně fáze (vše

v základních jednotkách).

7.6.4. Odhady při výpočtech vícesložkové absorpce

Kromě odhadů založených na použití Kremserovy rovnice (7.6-29) a odpovídajících modifikací, využívá se u výpočtů absorpce k odhadům toků fází a rozdělení teplot metoda Hortonova a Franklinova ³², podle které se předpokládá, že absorbovaný podíl je v každém stupni konstantní

$$V_k/V_{k+1} = (V_1/V_{n+1})^{1/n} \quad (7.6-67)$$

a teplotní změna je úměrná množství přešlé látky

$$(t_n - t_k)/(t_n - t_0) = (V_{n+1} - V_{k+1})/(V_{n+1} - V_1) \quad (7.6-68)$$

Pro desorpci lze předpokládat platnost obdobných vztahů

$$L_{k-1}/L_k = (L_0/L_n)^{1/n} \quad (7.6-69)$$

$$(t_0 - t_k)/(t_0 - t_n) = (L_0 - L_k)/(L_0 - L_n) \quad (7.6-70)$$

a stejné předpoklady, týkající se extrahovaného podílu, lze užít u extrakce.

Jsou-li známy údaje o vstupních proudech L_0 , V_{n+1} a počet rovnovážných stupňů protiproudé absorpce, pak ze zvolené (odhadnuté) hodnoty V_1 se z rovnice (7.6-67) určí toky fází V_k z podmínky diferenčního proudu (7.1-9) pro $k=1$ diferenční proud P_1 a z téže rovnice zbylé toky L_k . Řešením rov. (7.6-68) pro $k=1$ s entalpickou bilancí celého systému se vypočtou teploty t_1 , t_n a z rov. (7.6-68) ostatní t_k .

Odhad toku vystupující plyné fáze V_1 je možné uskutečnit ze součtu $V_1 = \sum V_{i1}$, když toky složek se vypočtou z Kremserovy rovnice se středním absorpčním faktorem $A_1 = 1/S_1 = L_0/V_{n+1}K_1$, kde rovnovážné rozdělovací poměry jsou při střední teplotě $t = 0,5(t_0 + t_{n+1})$. Místo úpravy Kremserovy rovnice je možné použít rovnic Edmisterovy zkrácené metody (7.7-47) a (7.7-55), uvedené v dalším, které v tomto případě představují jen jiný zápis Kremserovy rovnice.

Obdobně se postupuje při odhadech desorpce (případně extrakce) s alternativními rovnicemi (7.6-69) a (7.6-70).

7.7. Numerické výpočty vícesložkových dělení

Úplný (přesný) výpočet dělicího procesu pro vícesložkovou směs v protiproudém stupňovém uspořádání patří mezi poměrně obtížné inženýrské výpočty. Je třeba vypočítat velké množství údajů (průtoky, složení a teploty všech proudů), i když hlavním cílem výpočtu je buď určení počtu potřebných stupňů, nebo složení produktů. Přitom pro každý rovnovážný stupeň je třeba obecně určovat teplotu a rovnovážné složení fází. Vzhledem k omezením daným počtem stupňů volnosti je vždy třeba při zahájení výpočtu řadu hodnot volit a provádět postupné aproximace. Je vypracována řada výpočetních postupů lišících se nejen soustavou řešených rovnic, ale i způsobem dosahování konvergence numerického řešení. Zde si ukážeme v jednoduché formě několik typických výpočetních postupů spíše z hlediska jejich principů, problematika numerického řešení bude ukázána jen rámcově.

7.7.1. Výpočet rektifikace metodou Lewisovou - Mathesonovou

Základní metodou návrhového výpočtu rektifikace je metoda Lewisova-Mathesonova⁴⁹, která vznikla jako analogie grafické metody McCabeovy-Thieleovy pro dvou-složkovou směs. Byla vypracována pro "ruční" výpočet a využívá představ o koncentračních profilech v kolonách při dělení směsí blízkých se ideálnímu chování. Je vhodná pro jednoduché uspořádání s jedním příívodem suroviny podle obr. 7.1-2a. Podle schématu výpočtu od stupně ke stupni na obr. 7.2-1 a analogicky ke grafické metodě se vychází ze známého složení proudu V_1 a řeší se úloha nalezení rovnovážné teploty a rovnovážného složení proudu L_1 (výpočet rosného bodu). Ze znalosti složení proudu L_1 se z bilančních rovnic (7.2-3) odpovídajících rovnicím pracovních čar vypočte složení proudu V_2 a stejným způsobem se postupuje dále. Obdobně při výpočtu od vařáku se vychází ze známého složení proudu W , řeší se úloha nalezení rovnovážné teploty a rovnovážného složení proudu V_{n+1} (výpočet bodu varu),

z bilančních rovnic (odpovídajících rovnicím pracovních čar) se vypočte složení proudu L_n atd. Při výpočtu se (alespoň v prvním přiblížení) předpokládají konstantní molární toky fází v obohacovací i ochuzovací části kolony.

K zahájení výpočtu je třeba znát koncová složení a pro bilance látková množství destilátu nebo zbytku. Všechny tyto údaje z hlediska stupňů volnosti nelze zadat. Obvykle je dělení předepsáno zlomkem (látkovým množstvím) jedné klíčové složky v destilátu a zlomkem (látkovým množstvím) druhé klíčové složky ve zbytku. Postupem uvedeným v odst. 7.6.3 se odhadnou koncová dělení určující diferenční proudy složek a směsí. Tímto odhadem jsou splněny bilance pro celé zařízení a výpočet se provádí z obou konců k nástřikovému stupni. Za nástřikový stupeň se považuje takový, pro který je splněna podmínka (7.2-40). Při výpočtu od kondenzátoru se neobjeví ve výpočtu těžké složky, při výpočtu od vařáku se neobjeví lehké složky. Výpočet se provádí bez ohledu na tyto chybějící složky. Po dosažení nástřikového stupně se ve výpočtu pokračuje v obou směrech (s jinou bilanční rovnicí), až zlomky lehkých složek se ve stupních pod nástřikovým patrem stanou zanedbatelné a rovněž až složky těžkých složek nad nástřikovým stupněm se zanedbatelné. Přitom se využívá tlaků a teplot získaných při výpočtu opačným směrem a počítají se pouze zlomky uvedených složek.⁷⁵

Ve druhém kole se výpočet opakuje s tím rozdílem, že chybějící těžké složky se zavedou do výpočtu směrem od kondenzátoru v těch stupních nad stupněm nástřikovým a s těmi zlomky, se kterými byl výpočet opačným směrem v předchozím kole ukončen. Stejně se zavedou lehké složky při výpočtu od vařáku.

Odhad stupňů, kam se přivedou chybějící lehké a těžké složky, lze rovněž provést použitím rovnic (7.6-35), když teplota pro určení středních hodnot rozdělovacích poměrů K_i ve stupních pod a nad stupněm nástřikovým se odhadne z předchozího výpočtu.

Celý postup se opakuje, až se dosáhne souhlasu v bodě nástřiku. Kritériem správnosti výpočtu je splnění bilančních rovnic nástřikového stupně. Za dostačující se považuje souhlas zlomků klíčových složek v kapalně fázi opouštějící nástřikový stupeň získaných výpočtem od kondenzátoru a od vařáku. Pro neklíčové složky postačuje přibližný souhlas. Žádaného souhlasu nemusí být dosaženo celistvým počtem kroků (stupňů) stejně jako u grafické metody McCabeovy-Thielovy. Jeden výpočet a jedno zavedení chybějících složek obvykle zajistí, že rozložení koncentrací bude určeno s dostatečnou přesností. Cílem metody není získání přesných údajů o teplotách, molárních tocích a složeních proudů, ale určení počtu rovnovážných stupňů. Tento základní projekční údaj lze uvedenou metodou snadno získat. Výpočet dělení silně neideálních směsí a výpočet složitějšího uspořádání (např. s dalšími bočními proudy) přináší komplikace.

Je možné výpočet provádět z jednoho konce přes nástřikový stupeň k druhému konci. Toto je vhodné pro tříložkové směsi, kdy nemusíme zavádět chybějící složku. Vymizení neklíčové složky se zjistí výpočtem (viz odst. 7.5.1, 7.5.2).

Při výpočtu je možné místo se zlomky počítat s molárními toky složek, pak bilance budou ve tvaru

$$V_{i,k+1} - L_{ik} = P_i \quad (7.7-1)$$

kde $P_i = D_i$ pro stupně $1 \leq k < f$, $P_i = -W_i$ pro $f \leq k \leq n$ (viz odst. 7.1.2). Rovnovážné závislosti lze použít ve tvaru (7.1-25) s vaznými podmínkami vyjadřující-

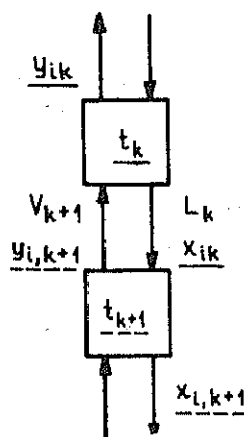
cími součet toků složek

$$V_k = \sum_i L_{ik} S_{ik} \quad L_k = \sum_i V_{ik} A_{ik} \quad (7.7-2)$$

nebo odpovídajícími podmínkami s relativními těkavostmi (5.2-20), (5.2-23).

Pokud nesouhlasí předpoklad o konstantních molárních tocích fází, je třeba zařadit do výpočtu entalpické bilance.

Při výpočtu stupně k směrem od kondenzátoru se vychází ze známé teploty t_k a složení x_{ik} , podle obr. 7.7-1. V prvním přiblížení se položí $L_k^{(1)} = L_{k-1}$. Z celkové bilance (7.1-9) se vypočte V_{k+1} , ze složkových bilancí $y_{i,k+1}$, určí se rovnovážná teplota rosného bodu t_{k+1} ,



Obr. 7.7-1. Známé hodnoty při postupném výpočtu

———— směrem od kondenzátoru

----- směrem od vařáku

ze známého složení a teploty se určí molární entalpie $h_{V,k+1}$ a z entalpické bilance

$$V_{k+1} h_{V,k+1} - L_k h_{Lk} = P_{k+1} h_{P,k+1} \quad (7.7-3)$$

se vypočte hodnota L_k

$$L_k = P_{k+1} (h_{P,k+1} - h_{V,k+1}) / (h_{V,k+1} - h_{Lk}) \quad (7.7-4a)$$

Po provedení nové volby $L_k^{(2)} = mL_k^{(1)} + (1-m)L_k$ (kde např. položíme $m=0,5$) se výpočet opakuje až k dosažení souhlasu. Protože molární entalpie $h_{V,k+1}$ je méně citlivá na teplotu, než na složení fází, doporučuje se úprava, urychlující konvergenci. Zanedbáním směšovacího tepla, eliminací $y_{i,k+1}$ po rozepsání

$$V_{k+1} h_{V,k+1} = \sum_i h_{iV,k+1} y_{i,k+1} \quad V_{k+1} = \sum_i h_{iV,k+1} (x_{ik} L_k + z_{iP,k+1} P_{k+1}) \quad (7.7-5)$$

a dosazení do entalpické bilance (7.7-3) se získá

$$L_k = P_{k+1} (h_{P,k+1} - h_{V,k+1}') / (h_{V,k+1}' - h_{Lk}) \quad (7.7-4b)$$

kde $h_{V,k+1}' = \sum_i h_{iV,k+1} x_{ik}$, $h_{V,k+1}'' = \sum_i h_{iV,k+1} z_{iP,k+1}$. Při opačném směru výpočtu se ze známých hodnot (obr. 7.7-1) $y_{i,k+1}$, t_{k+1} a volby $V_{k+1}^{(1)} = V_{k+2}$ počítají L_k , x_{ik} , t_k , y_{ik} , h_{Lk} a volba se kontroluje rovnicí

$$V_{k+1} = P_{k+1} (h_{P,k+1} - h_{Lk}') / (h_{V,k+1}' - h_{Lk}') \quad (7.7-6a)$$

nebo

$$V_{k+1}' = P_{k+1} (h_{Lk}'' - h_{P,k+1}') / (h_{Lk}'' - h_{V,k+1}') \quad (7.7-6b)$$

$$\text{kde } h_{Lk}' = \sum_i h_{iLk} y_{i,k+1}, \quad h_{Lk}'' = \sum_i h_{iLk} z_{iP,k+1}$$

Je možný i druhý přístup, kdy se vychází z teplot a složení vypočtených pro všechny stupně za předpokladu konstantních toků fází a tyto toky se opraví pomocí rovnic (7.7-4) a (7.7-6).

V modifikaci podle Greenstadta, Barda a Morseho¹⁶ se současně řeší soustava nelineárních rovnic popisujících jeden stupeň a výpočet pokračuje od stupně ke stupni jako u metody Lewisovy a Mathesonovy. Vychází se opět ze známých koncových složení (diferenčních proudů) a pro daný stupeň k se řeší $c+2$ rovnic pro c složkovou směs

$$G_{ik} = y_{i,k+1} V_{k+1} - K_{ik}^{-1} y_{ik} (V_{k+1} - P_{k+1}) - z_{iP,k+1} P_{k+1} = 0 \quad (i=1, \dots, c) \quad (7.7-7a)$$

$$G_{c+1,k} = h_{V,k+1} V_{k+1} - h_{Lk} (V_{k+1} - P_{k+1}) - h_{P,k+1} P_{k+1} = 0 \quad (7.7-7b)$$

$$G_{c+2,k} = \sum_i y_{ik} - 1 = 0 \quad (7.7-7c)$$

Rovnice (7.7-7a) se získá ze složkové bilance stupně k eliminací L_k z bilance směsi a x_{ik} dosazením z rovnovážného vztahu. Při výpočtu od vařáku (obr. 7.7-1) výpočet stupně k vychází ze známých hodnot $y_{i,k+1}$, t_{k+1} a soustava se řeší pro proměnné y_{ik} , t_k , V_{k+1} . Definují se sloupcové matice proměnných a funkcí

$$(z_k) = [y_{1k} \ y_{2k} \ \dots \ y_{ck} \ t_k \ V_{k+1}]^T \quad (7.7-8)$$

$$(G_k) = [G_{1k} \ G_{2k} \ \dots \ G_{c+2,k}]^T$$

Vychází se z první volby proměnných a další aproximace se počítají metodou Newtonovou - Raphsonovou řešením maticové rovnice

$$[G_{zk}] (\Delta z_k) = - (G_k) \quad (7.7-9)$$

kde $[G_{zk}]$ je Jacobiho matice derivací $\partial G_{ik} / \partial z_{jk}$ ($i, j=1, \dots, c+2$).

Při výpočtu opačným směrem budou proměnné $y_{i,k+1}$, t_{k+1} , V_{k+1} . Lze rovněž zapsat alternativní soustavu rovnic k rovnicím (7.7-7), ve které zůstanou zachovány proměnné x_{ik} , $x_{i,k+1}$, L_k eliminací $y_{i,k+1}$, V_{k+1} z původních bilancí. Proměnné ve výpočtu pak jsou t_{k+1} , L_k a podle směru výpočtu x_{ik} nebo $x_{i,k+1}$.

Murphreeova účinnost se zahrne do výpočtu stejně jako u grafické metody McCabeovy-Thieleovy, tj. po výpočtu rovnovážného složení (7.3-6) se z definice (7.3-5) vypočte skutečné složení fáze. Na rozdíl od grafického řešení lze snadno zahrnout účinnost nasycení (vypaření). Ve výpočtu rovnovážné teploty a složení se použijí stejné vazné podmínky a vztahy jako v případě rovnovážného stupně, jen místo rovnovážného rozdělovacího poměru K_{ik} se dosadí součin $E_{ik}^V K_{ik}$ (viz odst. 7.3.2).

Lewisova a Mathesonova metoda byla vypracována pro "ruční" výpočet. Pro výpočet pomocí počítačů byly navrženy různé způsoby předpisů nové volby koncových složení pro dané počty stupňů v obohacovací a ochuzovací části. Jednoduchý předpis uvádějí Harp a Bonner⁷⁸, podle kterého

$$\Delta D_1 = (x_{1f(W)} - x_{1f(D)}) / [(x_{1f(D)}/D_1) - (x_{1f(W)}/W_1)] \quad (7.7-10)$$

$$\Delta W_1 = -\Delta D_1$$

kde $x_{if}(W)$ jsou zlomky složek v kapalně fázi opouštějící nástřikové patro získané výpočtem od vařáku, $x_{if}(D)$ obdobné hodnoty získané výpočtem od kondenzátoru. Nové hodnoty pro $k+1$ aproximaci se získají

$$J_1^{(k+1)} = J_1^{(k)} + \Delta J_1 \quad (J = D, W) \quad (7.7-11)$$

Uvedeným postupem se Lewisova-Mathesonova metoda určená pro návrhový výpočet převádí na výpočet koncového dělení v daném zařízení. Řešení však nemusí být numericky stabilní.

7.4.2. Výpočet rektifikace metodou Thieleovou-Geddesovou

Tato metoda⁷⁹, vypracovaná opět pro "ruční" počítání, se používá pro výpočet existujícího zařízení, kdy je dán počet stupňů, umístění nástřiku a počítá se složení a množství vystupujících proudů. Je vhodná pro jednoduché uspořádání podle obr. 7.1-2a. Vychází se z odhadu rozložení teplot, případně složení proudů pro každý stupeň, z kterých se určují hodnoty rozdělovacích poměrů pro všechny stupně. Alespoň v prvním kole výpočtu se předpokládají konstantní molární toky fází, takže ze zadaného poměru zpětného toku a stavu nástřiku lze určit poměry L_k/V_{k+1} pro všechny stupně. Výpočet se opět provádí od obou konců k nástřikovému stupni.

Pro stupeň nad nástřikovým se použije rovnovážný vztah (7.1-25), který dělením D_1 přejde do tvaru

$$L_{ik}/D_1 = A_{ik} V_{ik}/D_1 \quad (k=0, \dots, f-1) \quad (7.7-12)$$

a obdobně z bilance (7.7-1)

$$V_{i,k+1}/D_1 = (L_{ik}/D_1) + 1 = (A_{ik} V_{ik}/D_1) + 1 \quad (k=0, \dots, f-1) \quad (7.7-13)$$

Pro kondenzátor (stupeň 0) se klade $V_{i0}=D_1$. Pak rovnice (7.7-12) pro $k=0$ je $L_{i0}/D_1 = A_{i0}$, kde faktory složek $A_{i0} = L_0/DK_{i0} = R/K_{i0}$ (v případě totálního kondenzátoru $K_{i0} = 1$) jsou z hlediska zahájení výpočtu známé veličiny. Výpočet podle rov. (7.7-13) pak může pokračovat pro $k = 1$ až $f-1$.

Pro stupeň pod nástřikovým se zpět dělením obou stran rovnovážného vztahu (7.1-25) a bilance (7.7-1) tokem složky v diferenčním proudě W_1 získají obdobné rovnice

$$V_{ik}/W_1 = S_{ik} L_{ik}/W_1 \quad (k=n+1, n, \dots, f+1) \quad (7.7-14a)$$

$$L_{i,k-1}/W_1 = (V_{ik}/W_1) + 1 = (S_{ik} L_{ik}/W_1) + 1 \quad (k=n+1, n, \dots, f+1) \quad (7.7-14b)$$

Pro stupeň $n+1$ (vařák) se klade $L_{i,n+1} = W_1$. Pak rovnice (7.7-14a) pro $k=n+1$ je $V_{i,n+1}/W_1 = S_{i,n+1}$, kde faktory $S_{i,n+1} = V_{n+1}/WK_{i,n+1}$ (pro totální vařák $K_{i,n+1}=1$) opět z hlediska zahájení výpočtu představují známé veličiny. Vyjde-li se z hodnot těchto veličin, výpočet může pokračovat podle rov. (7.7-14b) pro $k=n-1$ až $f+1$.

Postupným výpočtem z obou konců se získají podíly V_{if}/D_1 a L_{if}/W_1 . Z podmínky rovnováhy pro stupeň f

$$\frac{D_1}{W_1} = \frac{L_{1f}/W_1}{V_{1f}/D_1} S_{1f} \quad (7.7-15)$$

a z bilance celého zařízení

$$F_1 = D_1 + W_1 = D_1 (1 + W_1/D_1) \quad (7.7-16)$$

se vypočítají hodnoty toků složek v diferenčních prouděch (produktech) a celkové toky

$$D_1 = F_1 / (1 + (W_1/D_1)), \quad W_1 = F_1 - D_1 \quad (7.7-17a)$$

$$D = \sum_1 D_1 \quad W = \sum_1 W_1 \quad (7.7-17b)$$

Zlomky složek se získají z dříve vypočítaných poměrů toků

$$y_{1k} = \frac{(V_{1k}/D_1) D_1}{\sum_1 (V_{1k}/D_1) D_1}, \quad x_{1k} = \frac{(L_{1k}/W_1) W_1}{\sum_1 (L_{1k}/W_1) W_1} \quad (7.7-18)$$

Z podmínek $\sum_1 x_{1k} = 1$, $\sum_1 y_{1k} = 1$ lze ověřit, zda bylo zvoleno správné rozložení

teplot. V opačném případě je třeba provést novou volbu, např. opravením zlomků pro kapalnou fázi $x_{1k}^{(m+1)} = x_{1k}^{(m)} / \sum_1 x_{1k}^{(m)}$ a výpočtem bodu varu určit nové teploty pro všechny stupně. Opravené hodnoty složení a teplot všech proudů lze dosadit do vztahů vycházejících z entalpických bilancí (7.7-4), (7.7-6) a získat nové poměry L_k/V_{k+1} . Pak se výpočet opakuje do dosažení předepsaného souhlasu. Protože rychlost konvergence uvedené metody klesá v blízkosti řešení, je výhodné používat některou z metod urychlení konvergence, kdy se nejprve získají "opravená" složení proudů, pomocí kterých se určuje rozložení teplot pro další kolo výpočtu. Jedna z těchto metod je Lysterova³⁰ "θ-metoda", podle které se předpokládá úměra

$$(W_1/D_1)_{opr} = \theta_1 (W_1/D_1)_{vyp} \quad (7.7-19)$$

Dále se předpokládá, že lze nalézt jednu hodnotu θ vyhovující rovnici (7.7-19) pro všechny složky. Pak z bilance

$$F_1 = D_1 opr + W_1 opr = D_1 opr + D_1 opr (W_1/D_1)_{opr} \quad (7.7-20)$$

po dosazení z (7.7-19) se získá

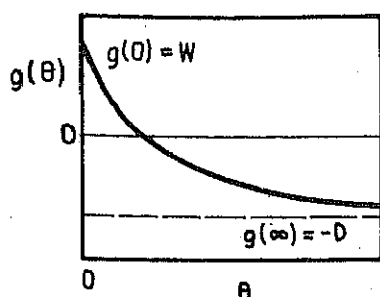
$$D_1 opr = F_1 / [1 + \theta (W_1/D_1)_{vyp}] \quad (7.7-21)$$

a sumací pro všechny složky lze nalézt vaznou podmínku

$$g(\theta) = \sum_1 \frac{F_1}{1 + \theta (W_1/D_1)_{vyp}} - D = 0 \quad (7.7-22)$$

která se numericky řeší pro θ, např. Newtonovou metodou. Vhodná první volba je $\theta^{(0)} = 0$. Průběh funkce g(θ) je naznačen na obr. 7.7-2.

Obr. 7.7-2. Lysterova funkce $g(\theta)$



Po určení θ se určí D_1 opr z rovnice (7.7-21) dále

$$W_1 \text{ opr} = \theta (W_1/D_1) \text{ vyp } D_1 \text{ opr} \quad (7.7-23)$$

a zlomky

$$x_{ik} = \frac{(L_{ik}/J_1) \text{ vyp } J_1 \text{ opr}}{\sum_1 (L_{ik}/J_1) \text{ vyp } J_1 \text{ opr}} \quad y_{ik} = \frac{(V_{ik}/J_1) \text{ vyp } J_1 \text{ opr}}{\sum_1 (V_{ik}/J_1) \text{ vyp } J_1 \text{ opr}} \quad (7.7-24)$$

kde pro $k < f$ je $J = D$ a pro $k \geq f$ je $J = W$.

Místo rovnic (7.7-12) až (7.7-15), ve kterých se počítá s toky složek, se mohou použít rovnice s poměry molárních zlomků. Z rovnovážného vztahu (7.1-23) a bilance (7.2-3) se vyjadřují poměry x_{ik}/x_{iD} , $y_{i,k+1}/x_{iD}$ pro stupně $k < f$, $y_{i,k+1}/x_{iW}$, x_{ik}/x_{iW} pro $k > f$, obecný postup je stejný.

Ve všech předchozích případech byl předpokládán přívod suroviny z vnějšku do prostoru stupně i v případě přívodu dvoufázové směsi kapaliny a páry. V tomto případě skutečnost spíše odpovídá přívod do prostoru mezi stupni (obr. 7.7-3), kdy parní část přechází do horního stupně ($f-1$), zatímco kapalina do spodního (f). V metodách využívajících principu diferenčních proudů se tato představa nepoužívá, přináší komplikaci dalšího diferenčního proudu (další pracovní čáry). Při použití Thieleovy-Geddesovy metody lze provést "setkání" výpočtů zdola a shora v průřezu mezi stupni f a $f-1$. Z bilance stupňů $0-(f-1)$ dělené D_1

$$\frac{V_{if}}{D_1} + \frac{F_{iV}}{D_1} = \frac{L_{i,f-1}}{D_1} + 1 \quad (7.7-25a)$$

po úpravě levé strany

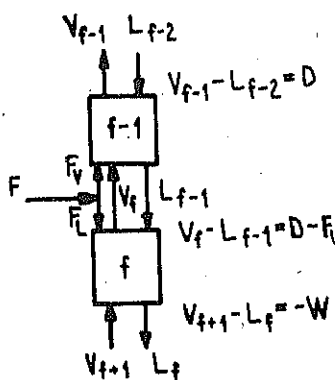
$$\frac{V_{if}}{W_1} \frac{W_1}{D_1} + \frac{F_{iV}}{F_1} \frac{W_1+D_1}{D_1} = \frac{W_1}{D_1} \left(\frac{V_{if}}{W_1} + \frac{F_{iV}}{F_1} \right) + 1 - \frac{F_{iL}}{F_1} \quad (7.7-25b)$$

se získá rovnice

$$\frac{W_1}{D_1} = \frac{(L_{i,f-1}/D_1) + (F_{iL}/F_1)}{(V_{if}/W_1) + (F_{iV}/F_1)} \quad (7.7-26)$$

která pro $F_V = 0$ (přívod kapaliny do stupně f) a pro $F_L = 0$ (přívod parního nástriku do stupně $f-1$) přechází v rovnici (7.7-15).

Do výpočtu lze zahrnout účinnost nasycení (7.3-8) stejným způsobem jako u předchozí metody Lewise a Mathesona.



Obr. 7.7-3. Přívod avoufázového nástřiku

7.7.3. Edmisterova metoda

Výpočet dělení jednoduchou protiproudou absorpcí podle obr. 7.1-1 s daným počtem stupňů a známými vstupními proudy lze uskutečnit výpočtem od stupně ke stupni postupy, vycházejícími z metody Edmistera¹⁴ resp. Hortona a Franklina³².

Protože není znám diferenční proud P_1 , určuje se nejprve jeden z výstupních proudů. Z rovnice diferenčního proudu (7.1-9) po dosazení

$$L_{ik} = A_{ik} V_{ik}$$

se získá

$$V_{i,k+1} = P_{11} + A_{ik} V_{ik}$$

$$(k = 1, \dots, n)$$

$$(7.7-27)$$

Postupným výpočtem od

$$V_{12} = P_{11} + A_{11} V_{11}$$

se získá pro stupeň k

$$V_{i,k+1} = (1 + A_{ik} + A_{ik} A_{i,k-1} + \dots + A_{ik} \dots A_{i2}) P_{11} + A_{ik} \dots A_{i1} V_{i1}$$

$$(7.7-29)$$

Zavedením funkce

$$\sigma_{A1}(u, v) = \begin{cases} 1 + A_{1v} + A_{1v} A_{1,v-1} + \dots + A_{1v} \dots A_{1u} & (u \leq v) \\ 1 & (u = v+1) \\ 0 & (u > v+1) \end{cases}$$

$$(u \leq v)$$

$$(u = v+1)$$

$$(u > v+1)$$

$$(7.7-30)$$

se zápis zjednoduší

$$V_{i,k+1} = \sigma_{A1}(2, k) P_{11} + \prod_{j=1}^k A_{ij} V_{i1}$$

$$(7.7-31)$$

Protože při výpočtu jednoduchého protiproudého uspořádání není diferenční proud totožný s produktem, je třeba dosadit

$$P_{11} = V_{11} - L_{10}$$

$$(7.7-32)$$

S využitím vztahu

$$\sigma_{A1}(m-1, n) + \prod_{j=m}^n A_{1j} = \sigma_{A1}(m, n)$$

$$(7.7-33)$$

plynoucí z definice (7.7-30), se získá pro $k = n$ rovnice

$$V_{11} = [V_{i,n+1} + \sigma_{A1}(2, n) L_{10}] / \sigma_{A1}(1, n)$$

$$(7.7-34)$$

umožňující výpočet V_{11} ze zadaných údajů pro vstupní proudy a absorpční faktory. Pak je možné z rovnice (7.7-27) po dosazení známé hodnoty P_{11} z (7.7-32)

postupně počítat V_{ik} ($k=1, \dots, n-1$) a z rovnice (7.1-25) hodnoty L_{ik} ($k=1, \dots, n$).
Je rovněž možné k postupnému výpočtu V_{ik} ($k=1, \dots, n-1$) použít vztahů

$$V_{ik} = [V_{i,n+1} + \sigma_{A1}(k+1,n)L_{k-1}] / \sigma_{A1}(k,n) \quad (7.7-35)$$

které se odvodí stejně jako vztah (7.7-34), začne-li se s postupným dosazováním od stupně k místo od stupně 1.

Postupným výpočtem od $k=n$ se získají analogické vztahy pro toky složky i v kapalně fázi. Z rovnice (7.1-9) po dosazení

$$V_{ik} = S_{ik}L_{ik} \quad (7.7-36)$$

se získá

$$L_{i,k-1} = S_{ik}L_{ik} - P_{i,n+1} \quad (k = 1, \dots, n) \quad (7.7-37)$$

Postupným výpočtem od

$$L_{i,n-1} = S_{in}L_{in} - P_{i,n+1} \quad (7.7-38)$$

pro stupeň k

$$L_{i,k-1} = S_{ik} \dots S_{in}L_{in} - (1 + S_{ik} + S_{ik}S_{i,k+1} + \dots + S_{ik} \dots S_{i,n-1})P_{i,n+1} \quad (7.7-39)$$

Zavedením funkce

$$\sigma_{Si}(u, v) = \begin{cases} 1 + S_{iu} + S_{iu}S_{i,u+1} + \dots + S_{iu} \dots S_{iv} & (v \geq u) \\ 1 & (v = u-1) \\ 0 & (v < u-1) \end{cases} \quad (7.7-40)$$

se zápis zjednoduší

$$L_{i,k-1} = \prod_{j=k}^n S_{ij}L_{in} - \sigma_{Si}(k,n-1)P_{i,n+1} \quad (7.7-41)$$

Pro případ prostého protiproudého uspořádání se dosazením

$$P_{i,n+1} = V_{i,n+1} - L_{in} \quad (7.7-42)$$

do vztahu (7.7-41) pro $k=1$ získá rovnice

$$L_{in} = [L_{i0} + \sigma_{Si}(1,n-1)V_{i,n+1}] / \sigma_{Si}(1,n) \quad (7.7-43)$$

umožňující výpočet L_{in} potřebný k určení diferenčního proudu $P_{i,n+1}$. Postupně pro $k=n, n-1, \dots, 2$ lze z (7.7-37) vypočítat hodnoty L_{ik} a z (7.7-36) hodnoty V_{ik} . K výpočtu L_{ik} se může použít alternativní vztah

$$L_{ik} = [L_{i0} + \sigma_{Si}(1,k-1)V_{i,k+1}] / \sigma_{Si}(1,k) \quad (7.7-44)$$

odvozený obdobně jako (7.7-43) postupným dosazováním do rovnic (7.7-37) od stupně k místo od stupně n .

Z definic (7.7-30), (7.7-40) se lze přesvědčit dosazením za $\sigma_{Si}(u,v)$ a $S_{ik} = 1/A_{ik}$, že platí

$$\frac{\sigma_{A1}(u+1,v)}{\sigma_{A1}(u,v)} = 1 - \frac{1}{\sigma_{S1}(u,v)}$$

(7.7-45)

Označíme-li

$$\phi_{S1}(u,v) = 1/\sigma_{S1}(u,v) \quad \phi_{A1}(u,v) = 1/\sigma_{A1}(u,v) \quad (7.7-46)$$

pak pro $u = 1, v = n$ můžeme místo rovnic (7.7-34), (7.7-43) psát

$$V_{i1} = \phi_{A1}(1,n)V_{i,n+1} + (1-\phi_{S1}(1,n))L_{10} \quad (7.7-47)$$

$$L_{1n} = \phi_{S1}(1,n)L_{10} + (1-\phi_{A1}(1,n))V_{i,n+1} \quad (7.7-48)$$

U absorpce celkové toky fází nezávisí příliš na teplotě a proto z entalpických bilancí se počítá teplota potřebná pro určení rozdělovacích poměrů K_1 . Při výpočtu teplot proudů lze vycházet z volby teplot proudů V_1 nebo L_n . Při známých teplotách proudů V_{n+1}, L_0 a v případě adiabatického procesu je entalpie diferenčního proudů

$$h_{P1}P_1 = h_{V1}(t_1)V_1 - h_{L0}(t_0)L_0 = h_{V,n+1}(t_{n+1})V_{n+1} - h_{Ln}(t_n)L_n \quad (7.7-49)$$

a z rovnice

$$h_{V,k+1}(t_{k+1})V_{k+1} - h_{Lk}(t_k)L_k = h_{P1}P_1 \quad (7.7-50)$$

lze postupně pro $k=n, n-1, \dots, 0$ počítat t_k a z vypočtené teploty t_1 opravit volbu. Rovněž postupným výpočtem pro $k=0, \dots, n$ lze počítat t_k a kontrolovat volenou teplotu t_n .

Postup výpočtu absorpce se sestaví např. z následujících kroků⁷⁸. Na základě teplot a toků odhadnutých z Hortonových-Franklinových rovnic (7.6-67) a (7.6-68) se vypočtou absorpční faktory A_{ik} pro každý stupeň. Pomocí rov. (7.7-34) se vypočtou toky V_{i1} , z rov. (7.7-32) diferenční proudy P_{i1} , postupným výpočtem z (7.7-35) ostatní toky V_{ik} a z podmínky diferenčního proudů (7.7-32) toky L_{ik} . Sumací toků složek se získají toky fází V_k, L_k a kontroluje se jejich souhlas se zvolenými hodnotami. Vypočtené nebo opravené toky (případně složení) fází se použijí v dalším kole výpočtu k určení nových hodnot absorpčních faktorů A_{ik} . Po dosažení souhlasu toků fází se upraví rozložení teplot pomocí entalpických bilancí (7.7-49), (7.7-50) a celý výpočet se opakuje, až toky fází i teploty se v dalším výpočtu nemění.

Výpočet desorpce je obdobný. K odhadům toků fází se použijí Hortonovy-Franklinovy rovnice (7.6-69) a (7.6-70), k výpočtu L_{in} a $P_{i,n+1}$ rovnice (7.7-43) a (7.7-44). Stejným způsobem se může počítat extrakce.

K urychlení konvergence je možné použít např. Lysterovu metodu, když v rov. (7.7-22) a (7.7-23) se dosadí $F_i = L_{i0} + V_{i,n+1}$, podíl W_1/D_1 se nahradí podílem L_{in}/V_{i1} a místo D se použije hodnota $\sum V_{i1}$. V případě přítomnosti nepřecházejících složek se sumace v rovnicích provádějí pouze pro přecházející složky.

Metoda výpočtu jednoduché protiproudé kaskády se dá rozšířit i na složitější uspořádání s bočním nástřikem a koncovými děliči, které odpovídá rektifikaci nebo frakční absorpci s vařákem a kondenzátorem. Dosazením $P_{i1} = D_1, V_{i1} = (A_{i0}+1)D_1$ do rov. (7.7-31) se získá formálně jednoduchý vztah

$$V_{1,k+1}/D_1 = \sigma_{A1}(0,k) \quad (k < f) \quad (7.7-51)$$

a dosazením $P_{1,n+1} = -W_1$, $L_{in} = (1+S_{1,n+1})W_1$ do rov. (7.7-41) obdobně

$$L_{1,k-1}/W_1 = \sigma_{S1}(k,n+1) \quad (k > f) \quad (7.7-52)$$

Tyto rovnice jsou jen jiným zápisem výpočtu metodou Thieleho a Geddese.

Používanější, než uvedená metoda úplného výpočtu, je Edmisterova zjednodušená (zkrácená) metoda výpočtu dělení v protiproudé sekci stupňů. Zjednodušení spočívá v tom, že se nepočítají absorpční faktory pro každý stupeň, ale nahrazují se jediným efektivním faktorem, který se počítá z faktorů stupňů kaskády. Pro tento efektivní faktor se rov. (7.7-30) a (7.7-40) zapsané pro $n=1$, $v=n$

$$\sigma_{A1}(1,n) = 1 + A_1 + A_1^2 + \dots + A_1^n \quad (7.7-53)$$

$$\sigma_{S1}(1,n) = 1 + S_1 + S_1^2 + \dots + S_1^n \quad (7.7-54)$$

a s využitím součtu geometrické posloupnosti⁷

$$\phi_{A1}(1,n) = 1/\sigma_{A1}(1,n) = (A_1 - 1)/(A_1^{n+1} - 1) \quad (7.7-55)$$

$$\phi_{S1}(1,n) = 1/\sigma_{S1}(1,n) = (S_1 - 1)/(S_1^{n+1} - 1) \quad (7.7-56)$$

Zapsání pro $n=2$ s původními a efektivními absorpčními faktory vede k rovnici

$$\sigma_{A1}(1,2) = 1 + A_{12} + A_{12} A_{11} = 1 + A_1 + A_1^2 \quad (7.7-57)$$

Nahradí-li se A_{12} faktorem A_{in} , efektivní absorpční faktor bude

$$A_1 = -0,5 + \sqrt{0,25 + A_{in}(1 + A_{11})} \quad (7.7-58)$$

Obdobně řešením rovnice

$$\sigma_{S1}(1,2) = 1 + S_{11} + S_{11} S_{12} = 1 + S_1 + S_1^2 \quad (7.7-59)$$

a nahrazením S_{12} faktorem S_{in} se získá efektivní faktor

$$S_1 = -0,5 + \sqrt{0,25 + S_{11}(1 + S_{in})} \quad (7.7-60)$$

Tyto efektivní faktory nejsou vzájemně recipročními hodnotami, jak vyplývá z odvození.

Faktory koncových stupňů $A_{11} = 1/S_{11}$, $A_{in} = 1/S_{in}$ se získají z toků fází a teplot vypočtených (odhadnutých) z Hortonových-Franklinových rovnic (7.6-67) až (7.6-70).

Celý výpočet protiproudé kaskády se zjednoduší na řešení dříve uvedených rovnic pro výpočet absorpce

$$V_{11} = \phi_{A1}(1,n) V_{1,n+1} + (1 - \phi_{S1}(1,n)) L_{10} \quad (7.7-47)$$

nebo desorpce (extrakce)

$$L_{in} = \phi_{Si}(1,n)L_{i0} + (1-\phi_{Ai}(1,n))V_{i,n+1} \quad (7.7-48)$$

Funkce ϕ_{Ai} , ϕ_{Si} se počítají z efektivních faktorů podle rov. (7.7-55) a (7.7-56).

Za předpokladu, že přecházející klíčová složka není přítomná ve vstupujícím rozpouštědle, že podíl absorbovaného plynu z nástřiku je malý, $A_i < 1$, lze z rovnice (7.7-55) pro $n \rightarrow \infty$ a z (7.1-25) odhadnout minimální spotřebu absorpčního rozpouštědla

$$L_{0,min} = K_i V_{n+1} (1 - \phi_{Ai}) \quad (7.7-61)$$

Obdobně, za předpokladu, že přecházející klíčová složka není přítomná ve vstupujícím plynu (nebo extrakčním rozpouštědle), že malá část kapalného nástřiku je desorbována (extrahována) a $S_i < 1$, pak z rovnice (7.7-56) pro $n \rightarrow \infty$ lze odhadnout minimální tok desorpčního plynu (extrakčního činidla)

$$V_{n+1,min} = (L_0/K_i) (1 - \phi_{Si}) \quad (7.7-62)$$

Ve výpočtu rektifikace (nebo frakční absorpce) budou odlišné faktory u kondenzátoru (stupň 0), vařáku (n+1) a nástřikového stupně (f). Efektivní faktory se použijí u sekcí stupňů 1 až f-1 a f+1 až n. Pro tyto sekce

$$V_{i1} = V_{if} \phi_{Ai}(1,f-1) + L_{i0}(1-\phi_{Si}(1,f-1)) \quad (7.7-63)$$

$$L_{in} = L_{if} \phi_{Si}(f+1,n) + V_{i,n+1} (1-\phi_{Ai}(f+1,n)) \quad (7.7-64)$$

Stejně jako u Thieleovy-Geddesovy metody pro kondenzátor platí

$$L_{i0} = A_{i0} D_i, V_{i1} = L_{i0} + D_i = D_i (A_{i0} + 1), A_{i0} = L_0/DK_{i0} \quad (7.7-65)$$

a pro vařák

$$\begin{aligned} V_{i,n+1} &= S_{i,n+1} W_i, L_{in} = V_{i,n+1} + W_i = W_i (S_{i,n+1} + 1), \\ S_{i,n+1} &= V_{n+1} K_{i,n+1} / W \end{aligned} \quad (7.7-66)$$

Dosazením do rovnic (7.7-63), (7.7-64)

$$V_{if}/D_i = [A_{i0} \phi_{Si}(1,f-1) + 1] / \phi_{Ai}(1,f-1) \quad (7.7-67)$$

$$L_{if}/W_i = [S_{i,n+1} \phi_{Ai}(f+1,n) + 1] / \phi_{Si}(f+1,n) \quad (7.7-68)$$

Posléze dosazením do rovnovážného vztahu

$$A_{if} = L_{if}/V_{if} \quad (7.7-69)$$

se získá rovnice pro výpočet poměru W_i/D_i . Dále se pokračuje stejným způsobem jako u Thieleovy-Geddesovy metody. Při výpočtu rektifikace se používá předpoklad konstantních molárních toků fází.

7.7.4. Metody se simultánním řešením soustavy lineárních rovnic

Na rozdíl od předchozích výpočtů od stupně ke stupni, další skupina metod, vycházejících z Amundsonova-Pontinenova postupu výpočtu rektifikace⁸³, využívá simultánního řešení soustavy lineárních rovnic. Jedná se opět o výpočet dělení v známém uspořádání, stejně jako u metody Thieleovy-Geddesovy nebo Edmisterovy.

Vychází se z bilance složky (7.1-3). Eliminací y_{1k} pomocí rovnovážného vztahu (7.1-23) se získá rovnice ve tvaru (viz odst.7.6.1)

$$a_k x_{1,k-1} + b_{1k} x_{1k} + c_{1k} x_{1,k+1} = -d_{1k} \quad (7.7-70)$$

kteřou lze zapsat pro všechny stupně. Z předpokládaných toků fází a rovnovážných rozdělovacích poměrů lze řešit tuto soustavu pro zlomky dané složky v jedné fázi ve všech stupních.

V případě rektifikace můžeme soustavu zapsat maticovou rovnicí

$$\begin{bmatrix} b_{10} & c_{10} & 0 & \dots & 0 \\ a_1 & b_{11} & c_{11} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & a_n & b_{1n} & c_{1n} \\ 0 & \dots & 0 & a_{n+1} & b_{1,n+1} & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{10} \\ x_{11} \\ \dots \\ x_{1n} \\ x_{1,n+1} \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} d_{10} \\ d_{11} \\ \dots \\ d_{1n} \\ d_{1,n+1} \end{bmatrix} \quad (7.7-71)$$

neboli

$$[A_1] (x_1) = -(d_1) \quad (7.7-72)$$

kde $[A_1]$ je třídiagonální čtvercová matice koeficientů. Rovnice se řeší pro sloupcovou matici proměnných (x_1) např. Gaussovou eliminační metodou, resp. Thomasovým algoritmem, z ní vycházejícím.

Z porovnání zápisu (7.7-70) s bilancí (7.1-3) a s bilancemi kondenzátoru (7.1-12) a vařáku (7.1-17)

$$\begin{aligned} a_0 &= 0, & a_k &= L_{k-1} & (k > 0) \\ b_{1k} &= -(V_k + B_{Vk}) K_{1k} + L_k + B_{Lk} & (0 \leq k \leq n+1) \\ c_{1k} &= V_{k+1} K_{1,k+1} & (k \leq n), & c_{1,n+1} = 0 \\ d_{1k} &= F x_{1F} \end{aligned} \quad (7.7-73)$$

když pro kondenzátor $V_0 = D$ a pro vařák $L_{n+1} = W$. V případě totálního kondenzátoru je $K_{10} = 1$, totálního vařáku $K_{1,n+1} = 1$. Toky bočních proudů F_k , B_{Lk} , B_{Vk} mohou být nulové.

Ze zápisu je vidět, že boční odběry lze jednoduše zahrnout do výpočtu, stejně jako boční přívody. Při dvoufázovém nástřiku suroviny lze rozlišit sousední stupně s přívodem kapaliny a páry (obr. 7.7-3). Zahrnutí účinnosti vypaření ve výpočtu znamená (stejně jako u předešlých metod) použití součinu $E_{1k}^V K_{1k}$ místo rovnovážného rozdělovacího poměru K_{1k} . Rovněž je snadné zahrnutí Murphreeovy účinnosti pomocí rovnice (7.6-20) místo rovnovážné závislosti (7.1-23). Změní se pouze koeficienty b_{1k} , c_{1k} , tvar rovnice (7.7-70) zůstane stejný (viz odst.7.6-1).

Postup řešení podle Wanga a Henkeho⁸³ vychází ze specifikace (viz odst.7.1.4)

počtu stupňů, umístění bočních proudů, toku destilátu (parního, kapalného při bodu varu) a zpětného toku. Tím je určen poměr zpětného toku a z bilance kondenzátoru tok páry V_1 . Na základě předpokladu konstantních molárních toků fází lze vypočítat ostatní parní toky (viz odst. 7.2.8)

$$V_k = V_1 + \sum_{i=1}^k [-(1-q_j)F_j + B_{Vj}] \quad (k=2, \dots, n+1) \quad (7.7-74)$$

a z bilance stupňů 0-k podle rov. (7.1-9) a (7.1-20) kapalných toků

$$L_k = V_{k+1} - P_1 + \sum_{i=1}^k (F_j - B_{Lj} - B_{Vj}), \quad P_1 = D \quad (7.7-75)$$

Z předpokládané teploty destilátu a zbytku se lineární interpolací určí teploty stupňů a z nich rovnovážné rozdělovací poměry. Tím jsou určeny všechny údaje k výpočtu koeficientů a pravých stran rov. (7.7-70).

Řešením rovnice (7.7-71) postupně pro všechny složky se získají zlomky x_{ik} v kapalných prouděch, které se mohou ještě opravit $x_{ik} = x_{ik,vyp} / \sum_j x_{jk,vyp}$, aby splňovaly sumační podmínku.

Volené teploty se kontrolují výpočtem bodu varu směsi ze sumační podmínky (2.2-4a)

$$\sum_i K_{ik}(t_k) x_{ik} - 1 = 0 \quad (7.7-76)$$

postupy uvedenými v kap.2. Současně se určí rovnovážné zlomky y_{ik} z rov. (2.2-5a) a nové hodnoty K_{ik} .

Ze známých složení proudů je možné vypočítat jejich molární entalpie. Z entalpické bilance kondenzátoru (7.2-5) se vypočte tepelný tok Q_0 , z entalpické bilance celého systému stupňů 0 až n+1 tok tepla do vařáku $Q_w = -Q_{n+1}$. Volené toky parní fáze se kontrolují entalpickými bilancemi ostatních stupňů. Eliminací toků kapalných proudů pomocí bilance (7.7-75) se získají rovnice ve tvaru

$$G_k V_k + H_k V_{k+1} = J_k \quad (k=1, \dots, n) \quad (7.7-77)$$

kde

$$G_k = h_{L,k-1} - h_{V,k} \quad H_k = h_{V,k+1} - h_{L,k} \quad (k \leq n)$$

$$J_k = F_k(h_{L,k-1} - h_{L,k}) + F_k(h_{L,k} - h_{F,k}) + B_{V,k}(h_{V,k} - h_{L,k}) + \dot{Q}_k \quad (7.7-78)$$

a diferenční proud (7.1-20)

$$P_k = D + \sum_{j=1}^{k-1} (B_{Lj} + B_{Vj} - F_j) \quad (7.7-79)$$

Protože tok V_1 je určen specifikací, jsou neznámé V_2 až V_{n+1} . Rovnice (7.7-77) je možné zapsat v maticové formě

$$\begin{bmatrix} H_1 & 0 & \dots & 0 \\ G_2 & H_2 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & G_{n-1} & H_{n-1} & 0 \\ 0 & \dots & \dots & G_n & H_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_2 \\ V_3 \\ \vdots \\ V_n \\ V_{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} J_1 - G_1 V_1 \\ J_2 \\ \vdots \\ J_{n-1} \\ J_n \end{bmatrix} \quad (7.7-80)$$

Matice koeficientů je dvoudiagonální a neznámé je možné řešit postupně podle rekurentního vzorce

$$V_{k+1} = (J_k - G_k V_k) / H_k \quad (k=1, \dots, n) \quad (7.7-81)$$

Z nových hodnot V_{k+1} se z bilance (7.7-75) určí L_k a po vypočtení nových koeficientů matice $[A_i]$ se celý výpočet opakuje, až se teploty a toky fází nemění. Jako kritérium pro ukončení výpočtu se doporučuje

$$\sum_{k=0}^{n+1} [(\Delta T_k / T_k)^2 + (\Delta V_k / V_k)^2] < n_0 \epsilon \quad (7.7-82)$$

kde $\Delta J/J = (J^{(m)} - J^{(m-1)}) / J^{(m)}$ je relativní rozdíl hledané veličiny $J = T_k, V_k$ v následujících iteracích, n_0 je celkový počet stupňů.

Rovnice (7.7-70) jsou stejné pro výpočet i ostatních protiproudých stupňových procesů. V případě absorpce ve stupních 1 až n bez koncových děličů bude

$$\begin{aligned} a_1 &= 0, & c_{1n} &= 0 \\ d_{11} &= L_0 x_{10}, & d_{1n} &= V_{n+1} y_{1,n+1} \end{aligned} \quad (7.7-83)$$

pro zadané vstupní proudy L_0, V_{n+1} . Bilanci je možné zapsat i pro toky složek ve tvaru

$$L_{i,k-1} + [(1+b_{V_k})S_{ik} + 1 + b_{Lk}] L_{ik} + S_{i,k+1} L_{i,k+1} = -F_{ik} \quad (7.7-84)$$

Boční výstupní proudy jsou zde vyjádřeny jako násobky toku příslušné fáze pokračující do dalšího stupně. Pro odběr plynné fáze $B_{V_k} = b_{V_k} V_k$, pro kapalný odběr $B_{Lk} = b_{Lk} L_k$. V maticovém zápisu

$$[A'_1] (L_1) = - (F_1) \quad (7.7-85)$$

bude matice koeficientů opět třídiagonální s koeficienty

$$\begin{aligned} a'_0 &= 0, & a'_k &= 1 & (k > 1) \\ b'_{ik} &= -[(1+b_{V_k})S_{ik} + 1 + b_{Lk}] & (0 \leq k \leq n) \\ c'_{ik} &= S_{i,k+1} & (k < n), & & c'_{in} &= 0 \end{aligned} \quad (7.7-86)$$

V matici pravých stran budou

$$F_{11} = L_{10}, \quad F_{1n} = V_{1,n+1} \quad (7.7-87)$$

a pro stupně bez bočních vstupních proudů budou F_{ik} nulové.

Stejně jako u výpočtu rektifikace se vychází z odhadu teplot všech proudů lineární interpolací mezi koncovými teplotami t_0, t_{n+1} a předpokládají se konstantní molární toky rovné L_0, V_{n+1} . Z předpokladu ideálního chování se vypočtou rovnovážné rozdělovací poměry a koeficienty matice $[A_1]$ nebo $[A'_1]$. Z maticových rovnic (7.7-71) nebo (7.7-85) se vypočtou zlomky x_{ik} nebo toky L_{ik} pro všechny stupně.

Na rozdíl od rektifikace se z entalpických bilancí kontrolují teploty, které při velkých rozdílech v těkavostech složek nejsou citlivé na složení fází. Toky fází se tedy musí kontrolovat ze sumačních vztahů, které se snadno použijí ve tvaru součtu toků složek

$$L_k = \sum_i L_{ik}, \quad V_k = \sum_i S_{ik} L_{ik} \quad (7.7-88)$$

Zlomky složek se získají z poměrů

$$x_{ik} = L_{ik}/L_k, \quad y_{ik} = S_{ik} L_{ik}/V_k \quad (7.7-89)$$

Pokud výsledkem řešení rovnice (7.7-71) jsou zlomky x_{ik} , uplatní se součtová podmínka pro nové určení toku

$$L_k^{(m)} = L_k^{(m-1)} \sum_i x_{ik} \quad (7.7-90)$$

kde $L_k^{(m-1)}$ se vypočte z bilance (7.7-75) pro $P_1 = V_1 - L_0$. Z celkové bilance stupňů $k+1$ až n (7.1-10)

$$V_k = L_{k-1} - L_n + \sum_{j=k}^n (F_j - B_{Vj} - B_{Lj}) \quad (7.7-91)$$

Zlomky v druhé fázi se určí z rovnovážného vztahu (7.1-23).

Entalpické bilance

$$Q_k = V_{k+1} h_{V,k+1} - (L_k + B_{Lk}) h_{Lk} - (V_k + B_{Vk}) h_{Vk} + L_{k-1} h_{L,k-1} - \dot{Q}_k = 0 \quad (7.7-92)$$

se dají současně řešit vzhledem k teplotám t_k metodou Newtonovou-Raphsonovou, podle které

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial Q_1}{\partial t_1} & \dots & \frac{\partial Q_1}{\partial t_n} \\ \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial Q_n}{\partial t_1} & \dots & \frac{\partial Q_n}{\partial t_n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta t_1 \\ \dots \\ \Delta t_n \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} Q_1 \\ \dots \\ Q_n \end{bmatrix} \quad (7.7-93)$$

a pro nové aproximace teplot $t_k^{(m+1)}$ platí

$$\Delta t_k = t_k^{(m+1)} - t_k^{(m)} \quad (7.7-94)$$

Jacobiova matice je třídiagonální, neboť nenulové jsou pouze prvky

$$\begin{aligned} \partial Q_k / \partial t_{k-1} &= L_{k-1} \partial h_{L,k-1} / \partial t_{k-1} & (k > 1) \\ \partial Q_k / \partial t_k &= -(L_k + B_{Lk}) \partial h_{Lk} / \partial t_k - (V_k + B_{Vk}) \partial h_{Vk} / \partial t_k & (7.7-95) \\ \partial Q_k / \partial t_{k+1} &= V_{k+1} \partial h_{V,k+1} / \partial t_{k+1} & (k < n) \end{aligned}$$

výpočet se opakuje až po dosažení souhlasu všech teplot a toků.

Stejným postupem je možné provést výpočet extrakce. Na rozdíl od předchozích procesů může být pokládána za izotermní a nepočítá se entalpická bilance, nebo se počítá zvlášť k určení střední teploty. Protože rovnovážné rozdělovací poměry (2.2-40) závisí na složení obou fází, je potřebný počáteční odhad složení. Může se vyjít z předpokladu úplného přechodu složek do výstupního extraktu (nebo úplného rozdělení mezi extrakt a rafinát) a ze zanedbatelné vzájemné rozpustnosti rozpouštědel. Lineární interpolací se pak odhadne složení v jednotlivých stupních a z něho i toky fází.

V systémech, kde složení silně ovlivňuje rozdělovací poměry, se doporučuje²⁶ zařadit vnitřní iterační cyklus sestávající z opakování řešení rov. (7.7-71) a následné opravy K_{ik} až po dosažení souhlasu zlomků x_{ik} všech složek ve všech stupních.

V přítomnosti nepřecházejících složek se rovnice (7.7-72) nebo (7.7-85) řeší pouze pro přecházející složky. Pro nepřecházející složky H v rafinátové fázi a L v extraktové fázi je třeba ještě uvažovat vyjádření zlomků těchto složek pomocí jejich známých toků $x_{Hk} = L_H/L_k$, $y_{Lk} = V_L/V_k$ nebo počítat se zlomky vztahy na základě bez nepřecházejících složek. V případě složitějšího uspořádání s koncovými děliči je možné bilance těchto děličů zahrnout do maticových rovnic stejným způsobem, jako bylo ukázáno u výpočtu rektifikace.

Mohou se vyskytnout potíže s konvergencí řešení ve výpočtech dělení směsí se silně neideálními kapalnými fázemi. K urychlení konvergence je možné použít např. Lysterovy θ metody.

7.7.5. Metoda simultánních korekcí

Použití předchozích metod výpočtu dělení v daném uspořádání je omezeno na velice úzký výběr specifikací. Navíc v těchto metodách se mohou vyskytnout obtíže s konvergencí řešení. Tyto nedostatky do jisté míry odstraňuje obecnější postup řešící všechny typy vícestupňových vícesložkových separací, který je založen na využití Newtonovy-Raphsonovy metody simultánních korekcí všech proměnných.

Naphtali a Sandholm⁵⁷ uvádějí pro n stupňů $n(2c+1)$ rovnic skládajících se z entalpických bilancí, složkových bilancí a rovnovážných vztahů

$$G_{1k} = (1 + b_{V_k})\dot{H}_{V_k} + (1 + b_{L_k})\dot{H}_{L_k} - \dot{H}_{V,k+1} - \dot{H}_{L,k-1} - \dot{H}_{Fk} + \dot{Q}_k \quad (7.7-96)$$

$$G_{i+1,k} = (1 + b_{V_k})V_{ik} + (1 + b_{L_k})L_{ik} - V_{i,k+1} - L_{i,k-1} - F_{ik} \quad (7.7-97)$$

$$G_{c+1+1,k} = K_{ik}L_{ik}V_k/L_k - V_{ik} \quad (i = 1, \dots, c; k=1, \dots, n) \quad (7.7-98)$$

Pokud se do výpočtů zahrne Murphreeova účinnost, pak

$$G_{c+1+1,k} = E_{1yk}^M K_{ik}L_{ik}V_k/L_k - V_{ik} + (1 - E_{1yk}^M)V_{i,k+1}V_k/V_{k+1} \quad (7.7-99)$$

Dále definují sloupcovou matici proměnných

$$(z) = [(z_1), (z_2), \dots, (z_n)]^T \quad (7.7-100)$$

pomocí submatic proměnných pro stupeň k

a matici funkcí

pomocí submatic funkcí pro stupeň k

Výpočet vychází z počáteční volby proměnných a další aproximace se získají Newtonovou-Raphsonovou metodou

$$(z)^{(m+1)} = (z)^{(m)} + t(\Delta z)^{(m+1)} \quad (7.7-105)$$

kde $\left[\frac{\partial G}{\partial z}\right]^{-1}$ je inverzní matice k Jacobiově matici

kde submatice

Ostatní submatice jsou nulové, protože funkce pro stupeň k zahrnují pouze proměnné stupňů $k-1$, k , $k+1$. V submaticích

je rovněž řada prvků nulových.

Pro třídiagonální blokovou strukturu Jacobiho matice (7.7-106) lze aplikovat algoritmus výpočtu inverzní matice stejně jako v případě, kdy prvky matice jsou skaláry.

Výpočet vychází z odhadu hodnot proměnných teplot a toků fází pro všechny stupně na základě údajů pro koncové proudy (stupně) a z odhadu proměnných toků složek způsobů popsány v předešlém odstavci 7.7.4.

Po výpočtu korekci z rov. (7.7-104) se hledá optimální hodnota parametru τ v rovnici (7.7-105) odpovídající minimálnímu součtu čtverců hodnot diskrepančních funkcí (7.7-96) až (7.7-98) nebo (7.7-99).

$$\tau = \sum_{k=1}^n [(g_{1k}/g_n)^2 + \sum_{i=1}^c (g_{i+1,k}^2 + g_{c+1+k}^2)] \quad (7.7-109)$$

kde měřítkový faktor g_n přepočítává hodnoty entalpické funkce na látkové množství, která se používají v ostatních funkcích, a volí se tak, aby řádově odpovídal střednímu molárnímu výparnému teplu. Z rov. (7.7-105) se určí nové hodnoty proměnných a výpočet se opakuje. Uvádí se, že uplatněním podmínky ukončení výpočtu

$$\tau < (2c+1)n \varepsilon \sum_{k=1}^n F_k \quad (7.7-110)$$

pro $\varepsilon = 10^{-10}$ se získají výsledky s přesností na čtyři a více číslic. Na závěr se ještě dopočtou celkové toky fází a případně tepelné toky u koncových stupňů (nebo odpovídající veličiny podle specifikace).

Je zřejmé, že se vzrůstajícím počtem složek a stupňů rostou požadavky na paměť počítače. Metoda je rovněž náročná na výpočetní čas vzhledem k nutnosti vyčíslování matice $[J]^{-1}$ v každé iteraci. Tím, že se používá Newtonovy-Raphsonovy metody, rychlost konvergence roste v blízkosti řešení. Na druhé straně nejsou-li počáteční odhady v blízkosti řešení, nemusí být řešení získáno, nebo počet iterací se neúměrně zvyšuje. Další potíže mohou vzniknout v důsledku zaokrouhlovacích chyb při řešení rovnic vedoucích k výpočtům matice $[J]^{-1}$.

7.7.6. Relaxační metoda

Výpočet vychází z počátečního známého složení fází v každém stupni a určuje se změna těchto složení po určitých časových intervalech až do stavu, kdy složení proudů je nezávislé na čase.

Bilance složky i pro stupeň k v neustáleném stavu má tvar

$$F_k z_{iFk} + L_{k-1} x_{i,k-1} + V_{k+1} y_{i,k+1} = L_k x_{ik} + V_k y_{ik} + \frac{d(Z_{Lk} x_{ik})}{d\tau} + \frac{d(Z_{Vk} y_{ik})}{d\tau} \quad (7.7-111)$$

Při výpočtu rektifikace je Z_{Lk} látkové množství kapalné fáze ve stupni k (zádrž), Z_{Vk} je látkové množství parní fáze ve stupních k . Pro kondenzátor $L_{-1} = 0$, $V_0 = D$, $y_{10} = x_{1D}$, pro totální kondenzátor $y_{11} = x_{10} = x_{1D}$. Pro vařák $V_{n+2} = 0$. Předpokládá se, že zádrž kapalné fáze se nemění s časem, je ve všech stupních stejná a zádrž parní fáze je zanedbatelná. Pak

$$Z_L \frac{dx_{ik}}{d\tau} = L_{k-1} x_{i,k-1} + V_{k+1} y_{i,k+1} - L_k x_{ik} - V_k y_{ik} + F_k z_{iFk} \quad (7.7-112)$$

Podle Langrangeovy věty lze vyjádřit složení kapalné fáze v čase $\tau + \Delta\tau$

$$x_{ik} \Big|_{\tau+\Delta\tau} = x_{ik} \Big|_{\tau} + \Delta\tau \frac{dx_{ik}}{d\tau} \Big|_{\tau+\varepsilon\Delta\tau} \quad (0 \leq \varepsilon \leq 1) \quad (7.7-113)$$

Při použití implicitní metody numerického řešení diferenciální rovnice (7.7-112) se klade

$$\frac{dx_{ik}}{d\tau} \Big|_{\tau+\varepsilon\Delta\tau} = m \frac{dx_{ik}}{d\tau} \Big|_{\tau+\Delta\tau} + (1-m) \frac{dx_{ik}}{d\tau} \Big|_{\tau} \quad (0 \leq m \leq 1) \quad (7.7-114)$$

Pro $m = 0$ se získá vztah odpovídající použití Eulerovy explicitní metody. Podle Balla³⁰ je zajištěna stabilita řešení pro $m > 0,5$. Pro $m = 1$ (tj. $\varepsilon = 1$) rovnice (7.7-113) přechází na tvar

$$x_{ik}^{(t+1)} = x_{ik}^{(t)} + \Delta\tau \left(\frac{dx_{ik}}{d\tau} \right)^{(t+1)} \quad (7.7-115)$$

Eliminací členů s derivací pomocí bilance (7.7-113) zapsané pro $\tau + \Delta\tau$ se získá

$$x_{ik}^{(t+1)} = x_{ik}^{(t)} + \omega (L_{k-1} x_{i,k-1} + V_{k+1} y_{i,k+1} - L_k x_{ik} - V_k y_{ik} + F_k z_{iFk})^{(t+1)} \quad (7.7-116)$$

V zápise je hodnota v čase τ značena horním indexem (t) , v čase $\tau + \Delta\tau$ horním indexem $(t+1)$, $\omega = \Delta\tau / Z_L$ se nazývá relaxační faktor. Dosazením za zlomky složek v parní fázi z rovnovážného vztahu a zavedením aproximací $J^{(t+1)} = J^{(t)}$ ($J = K_{ik}, V_k, L_k$) se získá rovnice ve tvaru

$$a_k x_{i,k-1}^{(t+1)} + b_{ik} x_{ik}^{(t+1)} + c_{ik} x_{i,k+1}^{(t+1)} = -d_{ik} \quad (7.7-117)$$

kde

$$\begin{aligned} a_k &= -\omega L_{k-1}^{(t)} & b_{ik} &= \omega (V_k^{(t)} K_{ik}^{(t)} + L_k^{(t)}) + 1 \\ c_{ik} &= -\omega V_{k+1}^{(t)} K_{i,k+1}^{(t)} & d_{ik} &= - (x_{ik}^{(t)} + \omega F_k x_{ik}^{(t)}) \end{aligned} \quad (7.7-118)$$

V maticovém zápise rovnic (7.7-117) pro všechny stupně se získá rovnice (7.7-71) s třídiagonální maticí $[A_i]$, jejíž prvky jsou dány rovnicemi (7.7-118). Řešením se získají nové hodnoty $x_{ik}^{(t+1)}$.

Při výpočtu pomocí toků složek se získá obdobná maticová rovnice se sloupcovou maticí neznámých $(L_i) = [L_{i0}, L_{i1}, \dots, L_{i,n+1}]^T$ a prvky matice $[A_i']$ jsou $a_k' = -\omega$, $b_{ik}' = \omega (1 + S_{ik}^{(t)}) + 1$, $c_{ik}' = -\omega S_{i,k+1}^{(t)}$, $F_i = - (L_{ik}^{(t)} + \omega F_{ik})$. Rovnice (7.7-117) umožňují výpočet složení kapalných proudů v čase $\tau + \Delta\tau$ ze známých složení v čase τ . Ze známého složení kapalně fáze se určí teplota varu a rovnovážné složení parní fáze. Výpočet se provádí pro existující zařízení, kdy je dán počet stupňů, umístění bočních přívodů, poměr zpětného toku a tok destilátu (nebo jiné ekvivalentní uadění, pomocí kterého lze určit průtoky fází). Alespoň pro začátek výpočtu se předpokládají konstantní molární toky fází. Vyjde-li se při výpočtu z počátečního složení kapalně fáze ve všech stupních rovnajícího se složení nástřiku, pak výpočet odpovídá ustalování procesu v koloně. Po ustavení rozložení teplot ve stupních je možné opravovat průtoky pomocí entalpických bilancí (viz odst. 7.7.4).

Z naznačeného postupu vyplývá, že se jedná o zdoluhavý výpočet. K dosažení

stacionárního řešení je třeba několik desítek kroků. Navíc v blízkosti řešení se rychlost konvergence zpomaluje.

Rychlost konvergence metody závisí na vhodné volbě relaxačního faktoru (uvádí se 10 - 1000). Je možné docílit dalšího urychlení (i při nevhodné volbě relaxačního faktoru) použitím metod urychlení konvergence (např. Lysterovy metody) nebo použitím extrapoláčnických metod, kterými se po několika krocích několik dalších kroků "přeskočí". Je vhodné extrapolovat i teplotu alespoň do poloviny časového intervalu. Počet potřebných iterací je možné snížit vhodnými počátečními hodnotami, vycházejícími z přibližného výpočtu³⁹.

Přednost relaxační metody spočívá v tom, že vždy vede k řešení bez ohledu na volbu počátečních hodnot. Nevýhodný velký počet iterací lze vhodným postupem snížit. Existence dalších bočních přívodů nebo výstupů nečiní potíže, rovněž nečiní potíže zahrnutí účinnosti vypaření nebo Murphreeho.

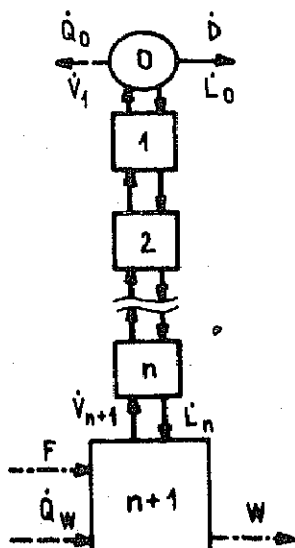
U absorpce nebo extrakce se hledá stacionární řešení stejným způsobem jako při výpočtu rektifikace. V bilančních rovnicích se opět zanedbává zadrž jedné fáze, i když u extrakce pro to nemusí být fyzikální opodstatnění, jako v případě zanedbání zadrže parní nebo plynné fáze.

8. Neustálené stupňové protiproudé procesy

8.1. Vsádková rektifikace

8.1.1. Popis procesu

Představitelem neustáleného protiproudého procesu je vsádková rektifikace (obr. 8.1-1). Surovina F se přivádí na počátku procesu do vařáku (stupně $n+1$), do kterého se kontinuálně přivádí teplo. V koloně, která pracuje jako obohacovací, dochází k dělení složek a po kondenzaci par odcházejících z hlavy kolony (stupně 1) se z děliče zpětného toku kontinuálně odvádí destilát. Po skončení procesu se z vařáku odvede zbytek W . Vsádková kolona nemá ochuzovací část, takže poměr zpětného toku potřebný k danému dělení složek



Obr. 8.1-1. Schéma vsádkové rektifikace

mezi destilát a zbytek je při daném počtu stupňů větší, než při obdobné kontinuální rektifikaci.

Uspořádání, kdy kolona pracuje jako obohacovací, je vhodné pro směsi s malým obsahem těkavých složek. K dělení směsi s malým obsahem netěkavých složek je možné rovněž obrácené uspořádání. Ze zásobníku původně naplněného surovinou se kapalná fáze uvádí do horního stupně kolony, zatímco páry z hlavy kolony se po kondenzaci vracejí do zásobníku. Z vařáku se kontinuálně odvádí zbytek. Toto uspořádání procesu není typické, proto se v dalším omezíme na obvyklý případ rektifikace s kontinuálním odběrem destilátu.

Popis procesu je složitý, protože je potřeba uvažovat zadrže fází ve vařáku, kondenzátoru a stupních ko-

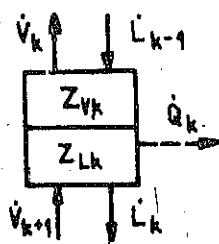
lony. Velikost sádrží (případně změn) je třeba určit na základě konstrukčních parametrů a hydrodynamického režimu ve stupni.

Označme $\dot{L}_k$, $\dot{V}_k$ molární toky kapalně a parní fáze odcházející ze stupně k a Z_{Lk} , Z_{Vk} sádrže látkového množství kapalně a parní fáze ve stupni k (obr.8.1-2). Okamžitá bilance složky i pro stupeň k je

$$\dot{V}_{k+1} y_{i,k+1} + \dot{L}_{k-1} x_{i,k-1} = \dot{V}_k y_{ik} + \dot{L}_k x_{ik} + \frac{d}{d\tau} (Z_{Lk} x_{ik}) + \frac{d}{d\tau} (Z_{Vk} y_{ik}) \quad (0 < k \leq n) \quad (8.1-1)$$

Bilanci lze rovněž zapsat pomocí toků složek $\dot{L}_1$, $\dot{V}_1$ a množství látky složek Z_1

$$\dot{V}_{1,k+1} + \dot{L}_{1,k-1} = \dot{V}_{1k} + dZ_{1Lk}/d\tau + dZ_{1Vk}/d\tau$$



Součtem bilančních rovnic pro všechny složky se získá bilance směsi. V entalpické bilanci

$$\dot{V}_{k+1} h_{V,k+1} + \dot{L}_{k-1} h_{L,k-1} = \dot{V}_k h_{Vk} + \dot{L}_k h_{Lk} + \dot{Q}_k + \frac{d}{d\tau} (Z_{Lk} h_{Lk}) + \frac{d}{d\tau} (Z_{Vk} h_{Vk}) \quad (0 < k \leq n) \quad (8.1-2)$$

Obr.8.1-2. Označení proměnných stupně k

je navíc člen $\dot{Q}_k$ odpovídající výměně tepla s okolím.

Vzhledem k velkému molárnímu objemu par ve srovnání s molárním objemem kapaliny (viz odst.5.6) lze zanedbat v bilančních rovnicích akumulací člen pro parní fázi a uvažovat pouze sádrže kapalně fáze

$$Z_{Lk} = Z_k, \quad Z_{iLk} = Z_{ik} \quad (8.1-3)$$

Rovněž je možné zanedbat stráty tepla $\dot{Q}_k$ v entalpické bilanci (8.1-2). Po uvedeném zanedbání bilance pro stupeň $0 - k$ mají tvar

$$\begin{aligned} \dot{V}_{k+1} y_{i,k+1} &= \dot{L}_k x_{ik} + \dot{n}_{iD} + \sum_{j=0}^k \frac{d}{d\tau} (Z_j x_{ij}) \\ \dot{V}_{k+1} h_{V,k+1} &= \dot{L}_k h_{Lk} + \dot{n}_D + \dot{Q}_0 + \sum_{j=0}^k \frac{d}{d\tau} (Z_j h_{Lj}) \end{aligned} \quad (0 < k \leq n) \quad (8.1-4)$$

a bilance pro vařák

$$\begin{aligned} \dot{L}_n x_n &= \dot{V}_{n+1} y_{i,n+1} + d(Z_{n+1} x_{i,n+1})/d\tau \\ \dot{Q}_W + \dot{L}_n h_{Ln} &= \dot{V}_{n+1} h_{V,n+1} + d(Z_{n+1} h_{L,n+1})/d\tau \end{aligned} \quad (8.1-5)$$

$\dot{Q}_W$ je tok tepla do vařáku. Další zjednodušení bilančních rovnic se získá zanedbáním kapalných sádrží ve stupních a kondenzátoru, které jsou malé ve srovnání se sádrží ve vařáku. Toto bývá přibližně splněno, ovšem vliv sádrže ve stupních není úplně zanedbatelný. Po zahrnutí uvedeného zjednodušení se bilanční rovnice pro stupeň 0 až $n+1$ získají ve stejném tvaru, jako byly odvozeny pro diferen-

ciální destilaci (odst. 5.6)

$$0 = \dot{D} + dZ_{n+1}/d\tau$$

$$0 = x_{1D}\dot{D} + d(Z_{n+1}x_{1,n+1})/d\tau$$

nebo

$$0 = \dot{D}_1 + dZ_{1,n+1}/d\tau \quad (8.1-6)$$

a

$$\dot{Q}_W = h_D\dot{D} + d(Z_{n+1}h_{L,n+1})/d\tau + \dot{Q}_0$$

Integrované tvary bilančních rovnic pro uvažované období jsou

$$F = D + W$$

$$x_{1F}F = \bar{x}_{1D}D + x_{1W}W \quad (8.1-7)$$

$$Q_W = \bar{h}_D D + h_W W + Q_0 - h_F F$$

kde zádrž ve vařáku v čase 0 je surovina F a v čase ukončení periody je zbytek W, $\bar{x}_{1D}$ a $\bar{h}_D$ jsou střední integrální hodnoty uvedených veličin.

Postupem uvedeným v odst. 5.6. se z rovnic (8.1-6) odvodí rovnice

$$\frac{dZ_{n+1}}{Z_{n+1}} = \frac{dx_{1,n+1}}{x_{1D} - x_{1,n+1}} \quad (8.1-8)$$

ze které se po integraci získá vztah

$$\ln \frac{W}{F} = \int_{x_{1F}}^{x_{1W}} \frac{dx_{1,n+1}}{x_{1D} - x_{1,n+1}} \quad (8.1-9)$$

mezi množstvím látky zbytku W a zlomky složek ve zbytku.

Zanedbání akumulčního členu v entalpické bilanci (8.1-4) pro $k=0$ se získá vztah pro okamžitý tok tepla z (totálního) kondenzátoru

$$\dot{Q}_0 = \dot{V}_1 (h_{V1} - h_{L0}) = \dot{V}_1 \Delta h_0 \text{ výp} \quad (8.1-10)$$

Z entalpické bilance vařáku (8.1-5) se po dosazení $\dot{L}_n = \dot{V}_{n+1} - \dot{D}$ (rovnice (8.1-4)), aproximací $h_{Ln} = h_{L,n+1}$, uplatněním $\dot{D} + dZ_{n+1}/d\tau = 0$ (rovnice (8.1-6)) a zanedbáním členu $Z_{n+1} dh_{L,n+1}/d\tau$ dostane podobná rovnice

$$\dot{Q}_W = \dot{V}_{n+1} (h_{V,n+1} - h_{Ln}) = \dot{V}_{n+1} \Delta h_{n+1} \text{ výp} \quad (8.1-11)$$

pro tok tepla do vařáku. Celková množství odebraného a přivedeného tepla

$$Q_0 = V_1 \overline{\Delta h_0} \text{ výp} \quad Q_W = V_{n+1} \overline{\Delta h_{n+1}} \text{ výp} \quad (8.1-12)$$

se určí pomocí středních hodnot molárních výparných tepel a celkového látkového množství zkondenzované a vzniklé páry.

Zanedbáním akumulčního členu v složkové bilanci (8.1-4) vede k rovnici

pracovní čáry ve stejném tvaru (7.2-3) jako u kontinuální rektifikace. Zavádí se rovněž poměr zpětného toku

$$R = \dot{L}_0 / \dot{D} = dL_0 / dD$$

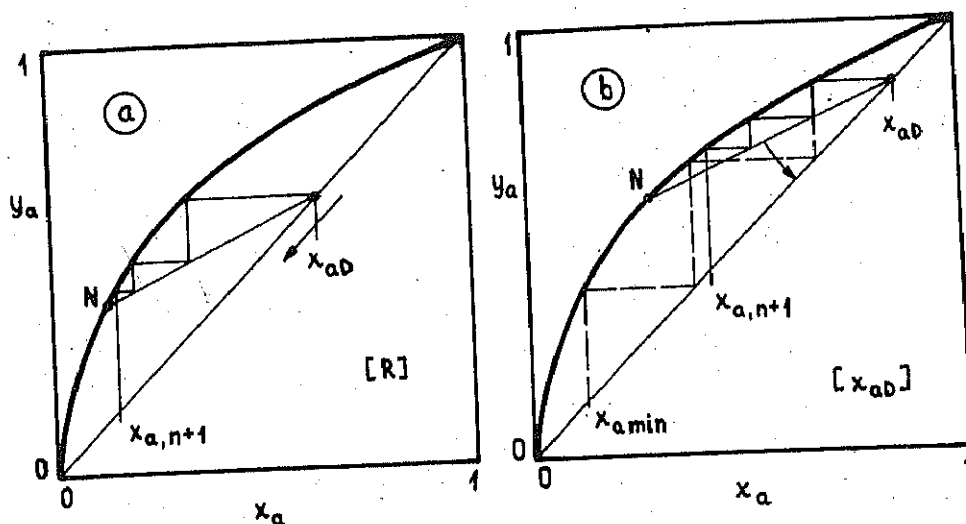
(8.1-13)

Za předpokladu konstantních molárních toků fází (viz odst. 7.2.8) se získá rovnice pracovní přímky ve stejném tvaru, jako rovnice pracovní přímky obohacovací části při kontinuální rektifikaci (7.2-28).

Proces se obvykle začíná při totálním zpětném toku (náběhová perioda) až po dosažení ustáleného stavu, pak se začne odebírat destilát (dělící perioda). Protože při totálním zpětném toku se dosáhne lepšího dělení při daném počtu rovnovážných stupňů, než při konečném poměru zpětného toku, je první podíl odebraného destilátu (vlivem zádrže) bohatší na nejtěkavější složky, než odpovídá nastavenému podílu zpětného toku. Pak postupně klesá podíl těkavých složek v destilátu s poklesem obsahu těkavých složek ve vařáku. Je možné udržovat konstantní zlomek přecházející těkavé složky v destilátu postupným zvyšováním poměru zpětného toku. Toto se uplatňuje jen u dělení dvousložkových směsí.

8.1.2. Zakreslení dělení dvousložkové směsi

V každém okamžiku destilace je v rozdělovacím diagramu bilance těkavější složky zakreslena pracovní přímka procházející bodem na úhlopříčce odpovídajícím okamžitému složení destilátu a se směrnicí odpovídající okamžité hodnotě zpětného toku. Při konstantním zpětném toku se bude průsečík pracovní přímky s úhlopříčkou posouvat (při konstantní směrnicí pracovní přímky) k nižším hodnotám zlomku těkavější složky v destilátu. Při zachování konstantního složení destilátu se bude pracovní přímka otáčet kolem průsečíku s úhlopříčkou směrem k úhlopříčce, s kterou při totálním zpětném toku splyne. Odpovídající si složení destilátu a zádrže ve vařáku je pro daný počet stupňů určeno McCabeovou-Thieleovou stupňovou konstrukcí (obr. 8.1-3).



Obr. 8.1-3. Zakreslení okamžitého stavu dělení vsádkovou rektifikací ($c=2$)
a) při konstantním zpětném toku, b) při konstantním složení destilátu

Pro konstantní poměr zpětného toku se integrál v rovnici (8.1-9) řeší numericky nebo graficky na základě dvojice hodnot x_{aD} , $x_{a,n+1}$ odečtených z rozdělovacího diagramu.

V případě konstantního složení destilátu se množství vzniklé páry vypočte z upravené rovnice (8.1-13)

$$dV = (R + 1) dD \quad (8.1-14)$$

Po dosazení z bilance směsi (8.1-6) $dD = -dZ_{n+1}$, dosazení za dZ_{n+1} z rovnice (8.1-8), dosazení $Z_{n+1} = F(x_{aD} - x_{aF}) / (x_{aD} - x_{a,n+1})$ plynoucí z bilancí (8.1-7), a integrací v mezích 0, V a x_{aF} , x_{aW} se získá

$$V = F(x_{aD} - x_{aF}) \int_{x_{aW}}^{x_{aF}} \frac{(R+1)dx_{a,n+1}}{(x_{aD} - x_{a,n+1})^2} \quad (8.1-15)$$

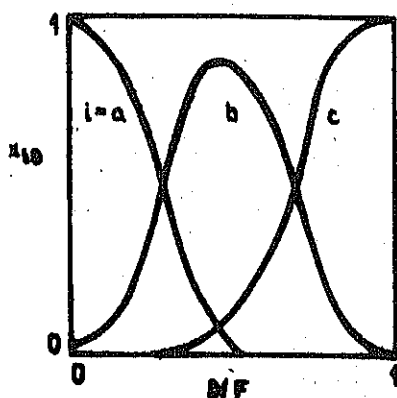
Závislost R na $x_{a,n+1}$ se získá odečtením $x_{a,n+1}$ pro daný sklon pracovní přímky (a tedy R) z rozdělovacího diagramu. Celková spotřeba tepla se vypočte z entalpické bilance (8.1-12). Dosazení totálního zpětného toku odpovídá minimální zlomek těkavější složky a ve vařáku. Pokud je třeba ještě snížit obsah těkavější složky ve vařáku, nastaví se nový zpětný tok odpovídající novému složení destilátu (s nižším obsahem složky a), který se jímá jako další frakce.

8.1.3. Přibližné metody výpočtu

Při výpočtu rektifikace v zařízení s velkým počtem stupňů se může nahradit zlomek složky ve vařáku $x_{i,n+1}$ rovnovážným zlomkem x_{iN} odpovídajícím $n \rightarrow \infty$. Jsou-li navíc zlomky složek malé, může se počítat s konstantními rozdělovacími poměry K_i . Oprávněnost těchto aproximací je vidět z obr. 8.1-3. Dosazením rovnovážného vztahu do rovnice (8.1-3) pro rektifikaci s konstantním poměrem zpětného toku a integrací v mezích F, W a x_{iF} , x_{iW} se získá rovnice⁷⁵

$$\ln \frac{W}{F} = \frac{1}{(R+1)(K_i-1)} \ln \frac{x_{iW}}{x_{iF}} \quad (8.1-16)$$

která pro $R = 0$ přechází ve vztah popisující diferenciální destilaci. Rovnici



Obr. 8.1-4. Okamžité složení destilátu vsádkové rektifikace tříložkové směsi

(8.1-16) lze použít k určení jedné z veličin R, W, x_{iW} . Je-li např. zadáno pro nejtěkavější složku $\bar{x}_{aD}$, $\bar{x}_{aD}$ nebo x_{aW} , pak spolu s řešením bilancí (8.1-7) se určí W, x_{aW} , R a pro $i \neq a$ z (8.1-16) x_{iW} . Z údajů o složení směsi ve vařáku se vyjde při určení podmínek pro odběr další frakce atd.

Průběh rektifikace při konstantním zpětném toku je naznačena na obr. 8.1-4, kde jsou vynášeny okamžité hodnoty sloupek jednotlivých složek v závislosti na oddestilovaném podílu vařádky. Z obrázku je vidět, že je možné zachycovat frakce s převažujícím obsahem jedné složky. Je účelné jímát zvlášť mezifrakce s přibližně stejným zastoupením dvou po sobě jdoucích složek podle těkavosti. K dosažení dobrého dělení je potřebný dostatečně velký poměr stupňů a velký poměr zpětného toku. Obvykle pro každou frakci se nastavuje jiný poměr zpětného toku. Změna teploty v hlavě kolony při přechodu jednotlivých složek je ukázána na obr. 8.2-1 popisujícím destilační zkoušku.

K integraci rovnice (8.1-9) se může využít i předpoklad konstantní relativní těkavosti, ovšem jen pro dělení dvousložkové směsi. Po dosazení z rovnovážného vztahu (2.2-6) a integraci se získá rovnice

$$\ln \frac{W}{F} = \frac{1}{(R+1)(\alpha_{ab}-1)} \left[\ln \frac{x_{aW}}{x_{aF}} - \alpha_{ab} \ln \frac{1-x_{aW}}{1-x_{aF}} \right] \quad (8.1-17)$$

kteřá pro $R=0$ přechází na rovnici popisující diferenciální destilaci (viz odst. 5.6.3).

Konstantních relativních těkavostí u vícesložkové směsi lze využít v případě velkého zpětného toku, kdy složková bilance se aproximuje bilancí odpovídající totálnímu zpětnému toku. Dosazením z Fenskeho rovnice (7.6-37) pro totální zpětný tok do vztahu

$$dZ_{i,n+1}/dZ_{j,n+1} = x_{iD}/x_{jD} \quad (8.1-18)$$

získaného z bilancí (8.1-6), se dostane rovnice

$$d \ln Z_{i,n+1} / d \ln Z_{j,n+1} = \alpha_{ij}^{n+1} \quad (8.1-19)$$

Integrací v mezích odpovídajících látkovým množství složek v surovině a zbytku se získá rovnice

$$\ln (W_i/F_i) = \alpha_{ij}^{n+1} \ln (W_j/F_j) \quad (8.1-20)$$

kteřá pro $n=0$ přechází ve vztah popisující diferenciální destilaci.

Fenskeho rovnice (7.6-50) se může rovněž použít k odhadu rozložení koncentrací v náběhové periodě při totálním zpětném toku, když (vzhledem k velké sádrě ve vařáku) se položí $x_{i,n+1} = x_{iF}$.

8.1.4. Výpočty vícesložkového dělení

Výpočet stacionárního rozdělení koncentrací v náběhové periodě lze uskutečnit aplikací Thieleovy-Geddesovy metody. Ze složkové bilance pro totální zpětný tok a rovnovážného vztahu se získá

$$x_{i,k+1}/x_{ik} = 1/K_{i,k+1} \quad (8.1-21)$$

Postupným dosazením

$$x_{1k}/x_{10} = 1 / \prod_{j=1}^k K_{1j} \quad (8.1-22)$$

Vynásobením rovnice poměrem Z_k/Z_0 se získá vztah

$$Z_{1k}/Z_{10} = (Z_k/Z_0) / \prod_{j=1}^k K_{1j} \quad (8.1-23)$$

pomocí kterého se pro $k=1, \dots, n+1$ vypočítají poměry Z_{1k}/Z_{10} . Použitím bilance

$$x_{1F} = \sum_{k=1}^{n+1} Z_{1k} \quad (8.1-24)$$

se vypočte

$$Z_{10} = x_{1F} / (1 + \sum_{k=1}^{n+1} Z_{1k}/Z_{10}) \quad (8.1-25)$$

a odtud zpět složení zahrnuje ve všech stupních.

Výpočet pracovní periody spočívá v numerické integraci rovnice (8.1-1) při zanedbání zádrže parní fáze³¹

$$\int_{\tau}^{\tau+\Delta\tau} U_{1k} d\tau = Z_{1k} |_{\tau+\Delta\tau} - Z_{1k} |_{\tau} \quad (8.1-26)$$

kde

$$U_{1k} = \dot{V}_{1,k+1} - \dot{L}_{1k} - \dot{V}_{1k} + \dot{L}_{1,k-1} \quad (8.1-27)$$

Použitím implicitní metody (viz odst. 7.7-6)

$$[mU_{1k} |_{\tau+\Delta\tau} + (1-m)U_{1k} |_{\tau}] \Delta\tau = Z_{1k} |_{\tau+\Delta\tau} - Z_{1k} |_{\tau} \quad (0 \leq m \leq 1) \quad (8.1-28)$$

Vyjádření toků a látkových množství složek pomocí zlomků a dosazením za rovnovážné zlomky v parní fázi se získá rovnice

$$\begin{aligned} \dot{L}_{k-1} x_{1,k-1}^{t+1} - (\dot{L}_k + K_{1k} \dot{V}_k - Z_k/m \Delta\tau) x_{1k}^{t+1} + K_{1,k+1} \dot{V}_{k+1} x_{1,k+1}^{t+1} = \\ = - U_{1k}^t (1-m)/m - Z_{1k}^t/m \Delta\tau \quad (0 \leq k \leq n+1) \end{aligned} \quad (8.1-29)$$

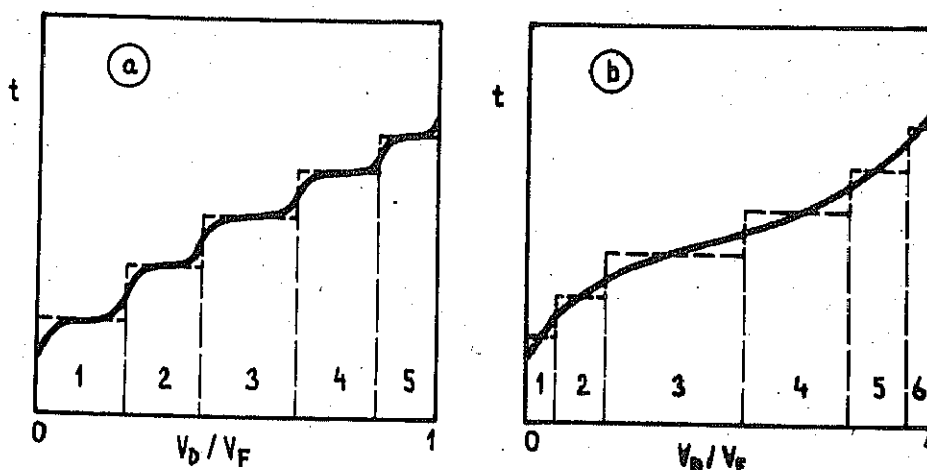
odpovídající svým tvarem rovnici (7.7-117).

V zápisu je hodnota v čase τ označena horním indexem t , v čase $\tau+\Delta\tau$ horním indexem $t+1$. Souhrnně pro všechny stupně (včetně totálního kondenzátoru a rovnovážného vařáku) se získá maticová rovnice ve tvaru (7.7-72) s třídiagonální maticí koeficientů. Pro totální kondenzátor $\dot{L}_{-1} = 0$, $\dot{V}_0 = D$, $K_{10} = 1$, pro rovnovážný vařák $\dot{L}_{n+1} = 0$, $\dot{V}_{n+2} = 0$. Výpočet vychází z počátečních hodnot odpovídajících ustálenému stavu náběhové periody a pokračuje pro jednotlivé časy. Postup řešení v daném čase je stejný jako u ustáleného procesu.

Podobným způsobem se může počítat i ustalování procesu při kontinuální rektifikaci.

8.2. Charakterizace složení složitých směsí

Některé směsi jsou tak složité, že složení vzhledem k jednotlivým složkám není známo. Toto je typické pro směsi uhlovodíků při zpracování ropy. Takové směsi se charakterizují destilační křivkou. Stanovuje se tzv. křivka skutečného bodu varu, kdy se měří teplota par v hlavě účinné rektifikační vsádkové laboratorní kolonky (při vysokém poměru zpětného toku) v závislosti na oddestilovaném objemu vsádky^{33,67} (obr.8.2-1).



Obr. 8.2-1. Křivka skutečného bodu varu

a) s výraznými, b) s nevýraznými skupinami složek

Při dělení se odliší skupiny podobných složek, ale neoddelí se izomerní sloučeniny. Vyskytnou-li se na křivce vodorovné úseky, tj. značný objem směsi předdestiluje v malém rozmezí teploty, lze danou směs rozdělit na jednotlivé frakce sestávající z jedné nebo více podobných složek. Složky v každé frakci mají přibližně stejné fyzikálně-chemické vlastnosti (tense par, hustota, relativní těkavost), každou frakci lze pak považovat za jedinou "složku". Střední teplota se považuje za bod varu skupiny složek (frakce). Křivka se nahradí stupňovou konstrukcí tak, aby vodorovné úseky byly destilační křivkou půleny a svislé úseky procházely inflexními body destilační křivky (obr.8.2-1a).

Pokud na destilační křivce je rozdíl ve stupních nevýrazný (obr.8.2-1b) definují se jednotlivé frakce např. ekvidistantní volbou středních teplot frakcí (10-20°C). Obvykle se tímto způsobem definuje 5-10 frakcí. Buď podle převažující složky dané skupiny (identifikované např. bodem varu) nebo experimentálně se určí střední hustota, molární hmotnost a tense par v závislosti na teplotě. Složení směsi se vypočte z objemových zlomků x_{vi} frakce.

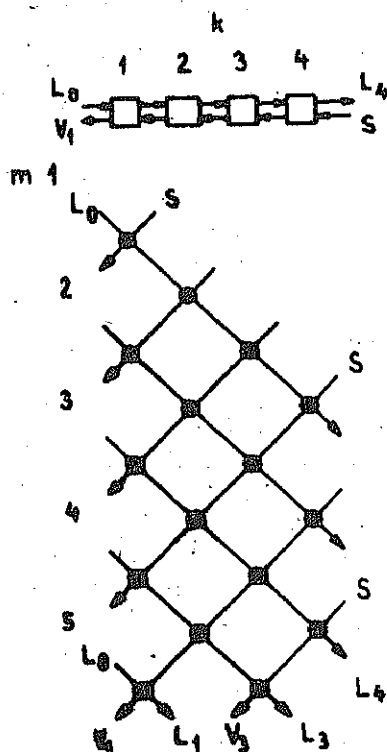
$$x_i = (x_{vi} \rho_i / M_i) / \sum_{j=1}^n (x_{vj} \rho_j / M_j) \quad (8.2-1)$$

a z tenzí par rozdělovací poměry K_i (nebo α_{ij}) pro každou frakci i .

8.3. Vsádková simulace protiproudé extrakce

Technická rozpouštědla pro průmyslové použití extrakce obvykle nejsou čisté látky a obsahují řadu příměsí. Místo stanovení rovnovážných údajů složitého systému nebo použití nepřiliš spolehlivých rovnovážných údajů při výpočtu se proces často modeluje v laboratorním měřítku. Pokusy se mohou provádět v laborator-

Obr.8.3-1. Schéma vsádkové simulace jednoduché protiproudé extrakce



ní protiproudé koloně s definovaným počtem rovnovážných stupňů nebo simulací procesu pomocí vsádkové extrakce v třepacích baňkách.

Schéma postupu v druhém případě pro simulaci jednoduché protiproudé extrakce (pro čtyři stupně a pět cyklů) je uvedeno na obr. 8.3-1. Čísla cyklů (m) se vztahují k rafinátové fázi, která prochází všemi (k) stupni. Postup se opakuje, až zlomek přecházející složky v extraktu V_1 nebo rafinátu L_n lze považovat za konstantní. Prohlédneme-li si obrázek, vidíme, že v uvedeném příkladu jednoduché extrakce se vystačí pouze s 2 baňkami, když rafinát v daném cyklu se ponechává v jedné baňce.

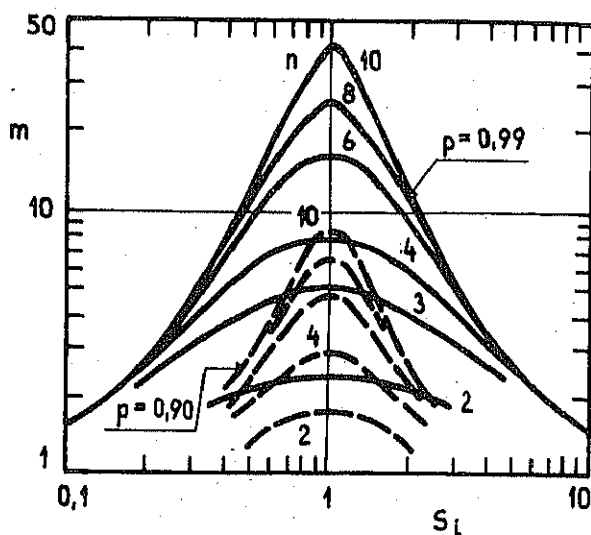
Výpočet ustálení je možné provést jednoduše pro případ nemísitelných rozpouštědel, čisté extrakční rozpouštědlo a konstantní extrakční faktor přecházející složky 80 . Jako míra ustálení se obvykle bere poměr

$$p = (V_{11}/L_{10})_m / (V_{11}/L_{10})_{m \rightarrow \infty} \quad (8.3-1)$$

poměr hmotností převedené složky i do extraktu V_1 a hmotností složky i přivedené do suroviny L_0 v daném počtu cyklů m a při $m \rightarrow \infty$. Na obr. 8.3-2 jsou zakresleny vypočtené křivky počtu potřebných cyklů m pro jednoduchou protiproudou extrakci v n stupních a dva různé poměry ustálení p . Extrakční faktor je vyjádřen pomocí toků čistých rozpouštědel $S_1 = V_b K_1^R / L_a$ a rozdělovací poměr pomocí zlomků vztažených na čistá rozpouštědla $K_1^R = y_1^b / x_1^a$. Ustálení vzhledem k extraktu a rafinátu nemusí probíhat stejně, rovněž pro jednotlivé složky je potřebný počet cyklů různý. Největší počet cyklů je potřebný pro složky s extrakčním faktorem $S_1 = 1$.

9. Stupňové procesy se zpětným promícháváním fází

V předchozích kapitolách jsme předpokládali, že proudy fází postupují protiproudě mezi stupni. Ve skutečnosti v řadě případů se část fáze obrací a odchází ze stupně souproudě s hlavním tokem druhé fáze. V těchto případech mluvíme o zpětném promíchávání fází.



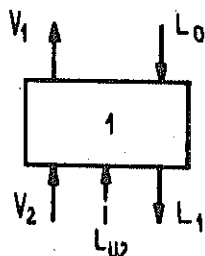
Obr. 8.3-2. Počet potřebných cyklů (m) k dosažení poměru ustálení (p) při simulaci jednoduché protiproudé extrakce ve stupních (n) a konstantních extrakčních faktorech složky (S_1)

9.1. Rektifikace s částečným únosem kapaliny

Jako zpětné promíchávání v kapalně fázi se projevuje u rektifikace únos části kapalně fáze ze stupně spolu s proudem parní fáze.

Případné strhávání parní fáze se obvykle neuvažuje vzhledem k velkému molárnímu objemu par ve srovnání s molárním objemem kapaliny. Podle schématu na obr. 9.1-1 je celková bilance pro stupeň k (s použitím značení z kap.7)

Obr. 9.1-1. Schéma stupňů s únosem části kapalně fáze parní fázi

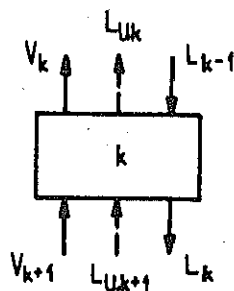


$$V_{k+1} + L_{U,k+1} + L_{k-1} - L_k - L_{Uk} - V_k = 0 \quad (9.1-1)$$

kde celkový tok kapalně fáze ze stupně k

$$L_k^0 = L_k + L_{Uk} \quad (9.1-2)$$

se rozděluje na hlavní tok kapaliny L_k přecházející do následujícího stupně a zpětný tok (únos) L_{Uk} , který se vrací do předchozího stupně. Únos do kondenzátoru se neuvažuje ($L_{U1} = 0$). Bilance složky i po dosazení z rovnovážného vztahu (7.1-23) je



$$L_{k-1} x_{i,k-1} - [L_k + L_{Uk} + V_k K_{ik}] x_{ik} + (L_{U,k+1} + V_{k+1} K_{i,k+1}) x_{i,k+1} = 0 \quad (9.1-3)$$

stejného tvaru jako rovnice (7.7-70) pouze s odlišnými koeficienty. Při znalosti únosu z každého stupně se řeší rovnice (7.7-72) způsobem popsaným v odst. 7.7.4.

Podobně lze do bilančních vztahů zahrnout i částečný obtok fáze kolem stupně (zkrat).

Zavádějí se koeficienty únosu, kterými se únos vztahuje na tok některého z proudů

$$u_{Lk}^0 = L_{Uk}/L_k^0, \quad u_{Lk} = L_{Uk}/L_k, \quad u_{Vk}^0 = L_{Uk}/V_k \quad (9.1-4)$$

Použití metod založených na principu konstantního diferenčního proudu vede ke komplikacím. Sice z bilance

$$D = V_1 - L_0 = V_{k+1} - L_k + L_{U,k+1} = V_{k+1}(1 + u_{V,k+1}) - L_k \quad (9.1-5)$$

se získá vyjádření stejného tvaru, jako má rov. (7.1-9), ale složkovou bilanci

$$Dx_{iD} = V_{k+1} y_{i,k+1} - L_k x_{ik} - L_{U,k+1} x_{i,k+1} \quad (9.1-6)$$

nelze jednoduše převést do podobného tvaru. K tomu, aby se mohly využít metody založené na diferenčním proudu, Colburn⁹ zahrnuje únos do účinnosti. Vychází z předpokladů konstantních molárních toků fází a konstantního koeficientu únosu u_V . Při označení $V_k = V$, $L_0 = L$ z bilance (9.1-5)

$$L_k = L + u_V V \quad (9.1-7)$$

a po dosazení do rov. (9.1-6) a úpravě

$$y_{i,k+1} = y_{i,k+1} - u_V(x_{ik} - x_{i,k+1}) = (L/V) x_{ik} + (D/V)x_{iD} \quad (9.1-8)$$

se zavedením nové proměnné $Y_{i,k+1}$ dostane tvar pracovní přímky (7.2-28). V analogii k Murphreeově účinnosti (7.3-5)

$$E_{iy}^M = (y_{ik} - y_{i,k+1}) / (K_{ik} x_{ik} - y_{i,k+1}) \quad (9.1-9)$$

se definuje účinnost, ve které se používají zlomky opravené na zvlhčení parní fáze únosem kapaliny

$$E_1^Z = (Y_{ik} - Y_{i,k+1}) / (K_{ik} x_{ik} - Y_{i,k+1}) \quad (9.1-10)$$

Dosazením do této rovnice z (9.1-8) a další úpravou s využitím předpokladu $x_{i,k-1} - x_{ik} = x_{ik} - x_{i,k+1}$ se získá přepočtový vztah mezi zdánlivou účinností zahrnující zvlhčení a Murphreeovou účinností

$$E_1^Z = E_{iy}^M / [1 + u_V(V/L)E_{iy}^M] = E_{iy}^M / [1 + uE_{iy}^M/(L/A)] \quad (9.1-11)$$

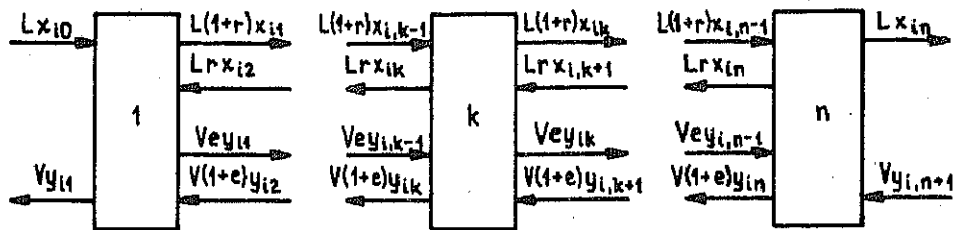
Pro koeficient únosu $u = u_V V/A$ jsou uváděny empirické závislosti. V rovnici A je mezifázový povrch.

Řešení (např. grafické) se provádí obvyklým způsobem s tím, že rovnice pracovní přímky platí pro koncentrace Y_1 a použitím opravené účinnosti se získá správná hodnota zlomku x_1 . Toto si lze představit tak, že posunutí pracovní čáry v důsledku únosu se nahrazuje posunutím čáry účinnosti (rovnovážné čáry). Hodnoty zlomků y_1 lze vypočítat z definice Y_1 (9.1-8).

9.2. Extrakce se zpětným promícháváním

Zpětné promíchávání se výrazně projevuje v extraktorech kolonového typu s promíchávanými sekcemi. Obecně se uvažuje promíchávání v obou fázích a toky fází se obvykle vyjadřují jako násobky toků fází bez zpětného promíchávání.

Uvažujme zjednodušený případ, kdy změny toku fází jsou vyvolány pouze zpětným promícháváním a nikoliv změnou složení fáze. Toky fází mezi stupni je vhodné v tomto případě vyjádřit jako násobky vstupních toků. Podle schématu na obr. 9.2-1 jsou bilance přecházející složky i pro stupně jednoduchého protiprou-



Obr. 9.2-1. Schéma pro bilanci extrakce se zpětným promícháváním

dého uspořádání

$$L [x_{10} - (1+r)x_{11} + rx_{12}] = V [(1+e)y_{11} - (1+e)y_{12}]$$

$$L [(1+r)x_{1,k-1} - (1+2r)x_{1k} + rx_{1,k+1}] =$$

$$= V [-ey_{1,k-1} + (1+2e)y_{1k} - (1+e)y_{1,k+1}] \quad (1 < k < n) \quad (9.2-1)$$

$$L [(1+r)x_{1,n-1} - (1+r)x_{1n}] = V [-ey_{1,n-1} + (1+e)y_{1n} - y_{1,n+1}]$$

kde koeficienty zpětného promíchávání r pro rafinátovou fázi, e pro extraktovou fázi jsou pro jednoduchost brány konstantní pro všechny stupně. Stejná forma zápisu se získá v případě nemísitelných rozpouštědel a , b kdy v bilancích (9.2-1) se místo toků fází L a V zapíší toky čistých složek L_a , V_b a zlomky složky i se nahradí zlomky x_i^a , y_i^b vztaženými na nepřecházející složky.

Za předpokladu dosažení fázové rovnováhy ve vystupujících proudech bilance (9.2-1) po dosazení z (7.1-23) nabývají tvaru

$$a_{1k} x_{1,k-1} + b_{1k} x_{1k} + c_{1k} x_{1,k+1} = -d_{1k} \quad (1 \leq k \leq n) \quad (9.2-2)$$

kde

$$a_{11} = 0 \quad b_{1k} = -[L(1+r) + K_{1k}V(1+e)] \quad (k=1, k=n)$$

$$c_{1n} = 0 \quad d_{11} = L x_{10} \quad d_{1n} = V y_{1,n+1} \quad (9.2-3)$$

$$a_{1k} = L(1+r) + K_{1,k-1} V e \quad (1 < k \leq n)$$

$$b_{1k} = -[L(1+2r) + K_{1k}V(1+2e)], d_{1k} = 0 \quad (1 < k < n) \quad (9.2-4)$$

$$c_{1k} = Lr + K_{1,k+1} V(1+e) \quad (1 \leq k < n)$$

Řešení soustavy rovnic (9.2-2) bylo probráno v odst. 7.7.4.

Zavedením hypotetických stupňů 0 a $n+1$ odpovídajících vstupním a výstupním průřezům zařízení a zařazením členů odpovídajících zpětnému promíchávání mezi

stupni 0, 1, n, n+1 budou i koeficienty v rovnici (9.2-2) pro k=0 a k=n dány rovnicemi (9.2-4). Tato představa mnohdy lépe vystihuje skokovou změnu zlomku přecházející složky na vstupech do zařízení. Pro konstantní rozdělovací poměry K_{ik} se získá řešení diferenční rovnice (9.2-2) ve tvaru Kremserovy rovnice (7.6-29)

$$\eta_{ix} = (1 - \beta^n) / (1 - \beta^{n+1}) \quad (\beta \neq 1) \quad (9.2-5)$$

$$\eta_{ix} = n / (n+1) \quad (\beta = 1)$$

kde

$$\beta = (eS_1 + 1 + r) / (eS_1 + S_1 + r) = (e + A_1 + rA_1) / (e + 1 + rA_1) \quad (9.2-6)$$

a extrakční faktor S_1 je dán rovnicí (7.1-26). Řešení vyplývá z porovnání rov. (9.2-2) dělené c_{ik} s tvarem rovnice (7.6-4).

Je zřejmé, že lze do vztahů snadno zahrnout účinnost nasycení (7.3-8). Při zahrnutí Murphreeovy (7.3-5) nebo rovnovážné účinnosti (7.3-2) vzniká otázka definice zlomku přecházející složky na vstupu fáze do stupně. Vyjadřují se zlomky přecházející složky $x_{iM,k-1}$, $y_{iM,k+1}$ ve směsných vstupních prouděch složených vždy ze dvou vstupních proudů. Tyto zlomky složky i ve směsném proudu se používají místo $x_{i,k-1}$ nebo $y_{i,k+1}$ v definicích (7.3-2), (7.3-5). V našem případě (konstantní V a L)

$$x_{iM,k-1} = [(1+r)x_{i,k-1} + rx_{i,k+1}] / (1+2r) \quad (1 < k < n) \quad (9.2-7)$$

$$y_{iM,k+1} = [(1+e)y_{i,k+1} + ey_{i,k-1}] / (1+2e)$$

Pro k=1, n se získají jednodušší vztahy podle schématu na obr. 9-2-1. Dosazením do definice Murphreeovy účinnosti se dostanou poměrně složité vztahy

$$y_{ik} = \frac{K_{ik}}{E_{ik}^M} \left[x_{ik} - \frac{1-E_{ik}^M}{1+2r} ((1+r)x_{i,k-1} + rx_{i,k+1}) \right] \quad (9.2-8)$$

$$x_{ik} = \frac{1}{K_{ik}E_{ik}^M} \left[y_{ik} - \frac{1-E_{ik}^M}{1+2e} ((1+e)y_{i,k+1} + ey_{i,k-1}) \right]$$

nahrazující rovnovážnou závislost (7.1-23).

Dosazením do bilancí (9.2-1) se získají rovněž složitější vztahy ve srovnání s rovnicí (9.2-2).

Často se nepoužívá koncepce účinnosti a používají se přímo vztahy zahrnující počet převodných jednotek stupně (viz kap.12).

Grafické řešení v rozdělovacím diagramu přecházející složky umožňuje Rodova metoda⁷⁰. Definují se proměnné

$$\begin{aligned} X_k &= (1+r) x_{ik} - r x_{i,k+1} & (1 \leq k < n) \\ Y_k &= (1+e) y_{ik} - e y_{i,k-1} & (1 < k \leq n) \\ X_0 &= x_{i0} & Y_1 = y_{i1} \\ X_n &= x_{in} & Y_{n+1} = y_{i,n+1} \end{aligned} \quad (9.2-9)$$

Použitím těchto proměnných bilance 9.2-1) přejdou do jednoduchého tvaru

$$L(X_{k-1} - X_k) = V(Y_k - Y_{k+1}) \quad (1 \leq k \leq n) \quad (9.2-10)$$

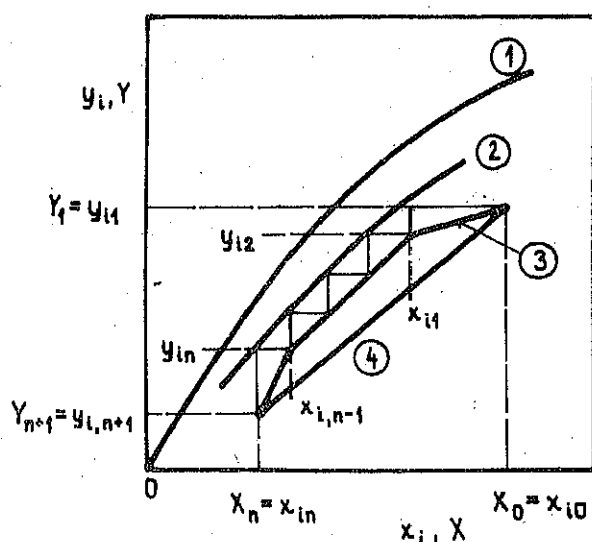
diferenční proud

$$P_1 = V Y_{k+1} - L X_k = V y_{11} - L x_{10} = V y_{1,n+1} - L x_{1n} \quad (9.2-11)$$

Vztah pro účinnost se nahrazuje formálně jednodušším vztahem

$$X_{k-1} - X_k = N_x (x_{1k} - x_{1k}^x) \quad (9.2-12)$$

kde N_x je počet převodových jednotek, (viz kap.12) a rovnovážná hodnota $x_{1k}^x = y_{1k}/K_{1k}$ odpovídá definici Murphreeovy účinnosti (7.3-6).



Na obr.9.2-2 je vynesena rovnovážná křivka 1, horní pracovní čára 2 odpovídající dosažení účinnosti stupňů (rovnici 9.2-12), spodní pracovní čára 3 odpovídající bilancí (9.2-1) a bilanční přímka 4 odpovídající rovnici (9.2-10). Stupňová konstrukce se snadno provede při zanedbání promíchávání v jedné fázi. Při $r=0$, kdy $X_k = x_{1k}$, se vyjde z bodu $(x_{10}; y_{11})$, z poměru úseček vyplývajících z definice Murphreeovy účinnosti E_{1xk}^M (7.3-5) nebo z rov. (9.2-12) se najde x_{11} . Z rovnice (9.2-10) pro $k=1$

$$Y_{k+1} = \frac{L}{V} X_k - \frac{P_1}{V} \quad (9.2-13)$$

Obr. 9.2-2. Zakreslení stupňové protiproudé extrakce se zpětným promícháváním

se vypočte Y_2 (případně se odečte na přímce 4) a z (9.2-9) pro $k=1$

$$y_{1,k+1} = (Y_{k+1} + e y_{1,k-1}) / (1+e) \quad (9.2-14)$$

se vypočte y_{12} a do diagramu se zakreslí bod $(x_{11}; y_{12})$ dolní pracovní čáry. Další kroky jsou stejné. V případě $e=0$ se postupuje obdobně od bodu $(x_{1n}; y_{1,n+1})$. V obecném případě je nutný aproximační výpočet.

Obr. 9.2-2 dobře ilustruje vztah mezi jednotlivými modely používanými k popisu procesu. Pro pístový tok bez zpětného promíchávání ($e=0$, $r=0$) splynou čáry 3 a 4, pro rovnovážné stupně ($E_1^M = 1$, $N_x \rightarrow \infty$) splynou čáry 1 a 2. Splnutí čar 2 a 3 ($n \rightarrow \infty$) reprezentuje difuzní model.

10. Rovnice difúze v homogenní fázi

Předchozí kapitoly byly věnovány popisu dělení ve stupňových procesech. Vyhodnocení kontinuálních změn koncentrací složek v prostoru a čase vychází z rovnic difúze v homogenní fázi.

10.1. Molekulární difúze

Ve směsi látek s rozdílnými koncentracemi jednotlivých složek se uplatňuje molekulární difúze. Je způsobena tepelným pohybem molekul, kterým se vyrovnává nerovnoměrné rozložení složek v objemu homogenní fáze. Navenek se jeví jako soubor toků složek, kterými se vyrovnávají koncentrační rozdíly. Molekulární difúze může vzniknout v důsledku existence rozdílu i jiných fyzikálních veličin, než je rozdíl koncentrací. Kromě obyčejné koncentrační difúze se můžeme setkat s difúzí vyvolanou rozdílem teplot (termodifúze), tlaků (barodifúze) nebo působením vnějšího elektrického nebo jiného potenciálu (nucená difúze).

10.1.1. Difúzní rychlost

Ve směsi složek se každá složka i pohybuje rychlostí $\vec{v}_i$ vůči nehybným souřadnicím. Definuje se difúzní rychlost složky vůči referenční rychlosti $\vec{v}_r$ ⁷⁴

$$\vec{v}_1^r = \vec{v}_1 - \vec{v}_r \quad (10.1-1)$$

Jako referenční se bere střední rychlost směsi, případně referenční složky j (rozpuštědla). Tato referenční rychlost se definuje jako vážený průměr rychlostí složek s vahovými faktory b_i

$$\vec{v}_r = \sum b_i \vec{v}_i, \quad \sum b_i = 1 \quad (10.1-2)$$

Užívá se objemově střední rychlost $\vec{v}_v$, pro kterou

$$b_i = c_i \bar{v}_{Ni} = \Omega_i \bar{v}_{Mi}, \quad \vec{v}_r = \vec{v}_v \quad (10.1-3)$$

kde c_i je molární objemová koncentrace a Ω_i je značena specifická objemová koncentrace (hustota) složky a

$$\bar{v}_{Ni} = (\partial V / \partial n_i)_{n_{j \neq i}}, \quad \bar{v}_{Mi} = (\partial V / \partial m_i)_{m_{j \neq i}} \quad (10.1-4)$$

Jsou parciální molární a parciální specifický objem složky i . Pro molárně střední rychlost $\vec{v}_n$

$$b_i = x_i, \quad \vec{v}_r = \vec{v}_n \quad (10.1-5)$$

a pro hmotnostně střední rychlost $\vec{v}_m$

$$b_i = X_i, \quad \vec{v}_r = \vec{v}_m \quad (10.1-6)$$

kde pro molární a hmotnostní zlomky, hustoty složek a směsi platí

$$x_1 = c_1/c, \quad c = \sum c_i, \quad c_1 = \Omega_1/M_1 \quad (10.1-7)$$

$$x_1 = \Omega_1/\varrho, \quad \varrho = \sum \Omega_i, \quad \Omega_1 = c_1 M_1$$

Je-li referenční rychlostí rychlost referenční složky $\vec{v}_j$

$$b_1 = \delta_{1j}, \quad \vec{v}_r = \vec{v}_j \quad (10.1-8)$$

kde Kroneckerovo delta $\delta_{ij} = 1$ pro $i = j$ a $\delta_{ij} = 0$ pro $i \neq j$.

Jednotlivé referenční rychlosti se obecně liší směrem i velikostí. Použití objemově střední rychlosti je výhodné v takových situacích, kdy $\vec{v}_v = 0$. Pokud tomu tak není, je třeba určit parciální objemy ze známých závislostí c a ϱ na složení. Pro molární objemy platí²

$$\bar{v}_{N1} = \bar{v}_N - \sum_{j=1}^{c-1} x_j (\partial \bar{v}_N / \partial x_1)_{T,P,x_{k \neq 1,j}}, \quad \bar{v}_N = 1/c \quad (10.1-9)$$

a obdobný vztah platí pro specifické objemy. Jednoduchou geometrickou interpretací má vztah pro dvě složky a, b

$$\bar{v}_{Na} = \bar{v}_N - x_b (\partial \bar{v}_N / \partial x_a)_{T,P,x_b}, \quad \bar{v}_{Nb} = \bar{v}_N - x_a (\partial \bar{v}_N / \partial x_b)_{T,P,x_a} \quad (10.1-10)$$

a parciální molární objemy lze určit graficky obdobně jako parciální molární entalpie (viz obr. 2.1-5a).

Pro zředěné plyny při platnosti stavové rovnice ideálního plynu je

$$\bar{v}_{N1} = 1/c, \quad \vec{v}_v = \vec{v}_N \quad (10.1-11)$$

a pro kapaliny konstantní hustoty obdobně

$$\bar{v}_{M1} = 1/\varrho, \quad \vec{v}_v = \vec{v}_m \quad (10.1-12)$$

takže molárně a hmotnostně střední rychlosti lze považovat za zvláštní případy objemově střední rychlosti. Hmotnostně střední rychlost (barycentrická) se vyskytuje v bilancích hybnosti, popisujících tok tekutiny.

Pro popis difúze v roztocích elektrolytů, tuhých látek nebo membránách se často používá referenční rychlost jedné složky (rozpuštědla), která se může považovat za nulovou.

Uvedené referenční rychlosti se také nazývají konvekčními rychlostmi. Mohou být nenulové v důsledku toku tekutiny jako celku ve smyslu hydrodynamickém, ale také v důsledku různých rychlostí difundujících složek. Tento druhý případ se někdy nazývá Stefanovou konvekci.

10.1.2. Intenzita difúzního toku

Intenzita molárního a hmotnostního toku složky i se zavádějí rovnicemi

$$\vec{J}_1 = c_1 \vec{v}_1 = c x_1 \vec{v}_1 \quad (10.1-13)$$

$$\vec{J}_1 = \Omega_1 \vec{v}_1 = \varrho x_1 \vec{v}_1$$

$$\vec{J}_1 = M_1 \vec{J}_1$$

Intenzita difúzního (molárního, hmotnostního) toku složky i

$$\vec{J}_1^r = c_1 \vec{v}_1^r = c_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}_r)$$

$$\vec{J}_1^r = \omega_1 \vec{v}_1^r = \omega_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}_r) \quad (10.1-14)$$

závisí na volbě referenční rychlosti $\vec{v}_r$. Pro intenzity difúzních toků složek platí vazné podmínky

$$\sum (b_i/x_i) \vec{J}_i^r = \vec{0}, \quad \sum (b_i/\omega_i) \vec{J}_i^r = \vec{0} \quad (10.1-15)$$

jak se můžeme přesvědčit dosazením z rovnic (10.1-3) až (10.1-8) a (10.1-14). Jednotlivá vyjádření jsou uvedena v následující tabulce

Tab.10.2-1. Vazné podmínky pro intenzity difúzních toků složek

r	b_i	$\sum (b_i/x_i) \vec{J}_i^r = \vec{0}$	$\sum (b_i/\omega_i) \vec{J}_i^r = \vec{0}$	rovnice
v	$c_1 \vec{v}_{M1} = \omega_1 \vec{v}_{M1}$	$\sum \vec{v}_{M1} \vec{J}_1^v = \vec{0}$	$\sum \vec{v}_{M1} \vec{J}_1^v = \vec{0}$	(10.1-16)
n	x_1	$\sum \vec{J}_1^n = \vec{0}$		(10.1-17)
m	ω_1		$\sum \vec{J}_1^m = \vec{0}$	(10.1-18)
j	δ_{1j}	$\vec{J}_j^j = \vec{0}$	$\vec{J}_j^j = \vec{0}$	(10.1-19)

Uvažme-li, že součin $\vec{v}_{M1} \vec{J}_1^v = \vec{v}_{M1} \omega_1 \vec{J}_1^v$ představuje intenzitu difúzního objemového toku složky i, pak z rov. (10.1-16) plyne, že intenzita difúzního objemového toku směsi je nulová při objemově střední referenční rychlosti. Podobně podle rov. (10.1-17) intenzita difúzního molárního toku je nulová při molárně střední referenční rychlosti a podle rov. (10.1-18) intenzita difúzního hmotnostního toku je nulová při hmotnostně střední referenční rychlosti. Rovnice (10.1-19) udává nulovou hodnotu difúzního molárního a hmotnostního toku referenční složky. Z toho vidíme, že volbou referenční rychlosti je určen pohyblivý systém souřadnic, kdy v daném bodě, pro který zapisujeme intenzity difúzního toku, lze získat nulové intenzity difúzního toku směsi nebo referenční složky.

Intenzita konvekčního (molárního, hmotnostního) toku složky i

$$\vec{J}_1^r = c_1 \vec{v}_r, \quad \vec{J}_1^r = \omega_1 \vec{v}_r \quad (10.1-20)$$

a směsi

$$\vec{J}^r = \sum \vec{J}_i^r = c \vec{v}_r, \quad \vec{J}^r = \sum \vec{J}_i^r = \omega \vec{v}_r \quad (10.1-21)$$

je určena referenční rychlostí $\vec{v}_r$. Odtud vyplývá vztah mezi intenzitami konvekčních toků složky a směsi

$$\vec{J}_1^r = x_1 \vec{J}^r, \quad \vec{J}_1^r = \omega_1 \vec{J}^r \quad (10.1-22)$$

Intenzita celkového toku složky a směsi (vzhledem k nehybným souřadnicím) je dána součtem intenzit difúzního a konvekčního toku

$$\vec{J}_1 = \vec{J}_1^r + \vec{J}_1^c \quad \vec{J}_1 = \vec{J}_1^r + \vec{J}_1^c \quad (10.1-23)$$

$$\vec{J} = \vec{J}^r + \vec{J}^c \quad \vec{J} = \vec{J}^r + \vec{J}^c \quad (10.1-23a)$$

kde

$$\vec{J}^r = \sum \vec{J}_i^r \quad \vec{J}^c = \sum \vec{J}_i^c \quad (10.1-24)$$

Intenzity konvekčního a celkového toku směsi lze snadno vyjádřit pomocí molární a hmotnostně středních rychlostí s využitím rov. (10.1-17) a (10.1-18)

$$\vec{J} = \vec{J}^n = c \vec{v}_n \quad \vec{J} = \vec{J}^m = \rho \vec{v}_m \quad (10.1-25)$$

Z toho vyplývá vhodnost volby $\vec{v}_r = \vec{v}_n$ při počítání intenzit molárních toků a $\vec{v}_r = \vec{v}_m$ při počítání intenzit hmotnostních toků.

10.2. Difúze ve dvousložkových směsích

10.2.1. Jednoduchá teorie difúze

Základní rovnice pro rychlost difúze lze odvodit z následující představy⁷⁶. Vyjdeme z toho, že molekuly složek v daném místě vykazují rychlost $\vec{v}_1$. Lze si představit, že pohybu molekul složky j (a tedy i toku složky j) bude bránit odpor třecích sil, vzniklý v důsledku srážek molekul. Předpokládejme, že (1) tento odpor bude úměrný koncentraci ostatních molekul, bránících pohybu složky j, (2) bude úměrný střední rychlosti složky j vtažené k rychlosti ostatních složek, (3) práce, která je potřebná na překonání tření, jde na úkor zmenšení chemického potenciálu difundující složky.

Pro zjednodušení se omezíme na binární směs složek a, b a jednoosměrnou difúzi. Podle uvedených předpokladů za konstantní teploty a tlaku

$$d\mu_a/dz = -f_{ab} c_b (v_a - v_b) \quad (10.2-1)$$

kde f_{ab} je koeficient tření, z délkové souřadnice. Rovnici lze považovat za obecné vyjádření zákona difúze.

Použitím definice chemického potenciálu

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln a_a \quad (10.2-2)$$

a vztahu mezi aktivitou a molární koncentrací nebo zlomkem

$$a_a = \gamma_{ca} c_a = \gamma_a x_a \quad (10.2-3)$$

se získá

$$\frac{d\mu_a}{dz} = RT \frac{d \ln a_a}{dz} = RT \frac{d \ln a_a}{dc_a} \frac{dc_a}{dz} = \frac{RT}{c_a} \frac{d \ln a_a}{d \ln c_a} \frac{dc_a}{dz} = \frac{RT}{c_a} \alpha_{cT} \frac{dc_a}{dz} \quad (10.2-4)$$

kde termodynamický korekční faktor

$$\alpha_{OT} = d \ln a_a / d \ln c_a = 1 + d \ln \gamma_{ca} / d \ln c_a \quad (10.2-5)$$

nebo

$$dp_a/dz = (RT\alpha_T/x_a) (dx_a/dz) \quad (10.2-6)$$

$$\alpha_T = d \ln a_a / d \ln x_a = 1 + d \ln \gamma_a / d \ln x_a \quad (10.2-7)$$

Pokud připustíme konstantní molární hustotu, pak ze vztahu (10.2-7) vyplývá rovnost korekčních faktorů a je možné použít libovolných aktivitních koeficientů. Dosazením do (10.2-1) se získají rovnice

$$\frac{dc_a}{dz} = -\frac{f_{ab} c_a c_b}{RT \alpha_{OT}} (v_a - v_b) = -\frac{f_{ab}}{RT \alpha_{OT}} (j_a c_b - j_b c_a) \quad (10.2-8)$$

$$\frac{dx_a}{dz} = -\frac{f_{ab} c_a x_a x_b}{RT \alpha_T} (v_a - v_b) = -\frac{f_{ab}}{RT \alpha_T} (j_a x_b - j_b x_a) \quad (10.2-9)$$

Intenzity difúzního toku zavedeme do rov. (10.2-8) resp. (10.2-9) úpravou

$$c_a c_b (v_a - v_b) = c_a c_b [(v_a - v_r) - (v_b - v_r)] = c_b j_a^r - c_a j_b^r \quad (10.2-10)$$

Vyjádřením j_b^r s vazné podmínky (10.1-15) s použitím (10.1-2b) se získá

$$c_a c_b (v_a - v_b) = j_a^r c_b / b_b \quad (10.2-11)$$

Po dosazení do rov. (10.2-8) a explicitním vyjádření intenzity toku

$$j_a^r = - (RT b_b \alpha_{OT} / f_{ab} c_b) (dc_a/dz) \quad (10.2-12)$$

a při použití rovnice (10.2-9)

$$j_a^r = - c (RT b_b \alpha_T / f_{ab} c_b) (dx_a/dz) \quad (10.2-12)$$

Podíl před derivací je možné vztáhnout do jednoho difúzního koeficientu. Ze zápisu je zřejmé, že tento koeficient obecně závisí na volbě referenční rychlosti a použitých koncentračních jednotkách.

Z praktických důvodů se zavádí pouze jedna forma difúzního koeficientu a to podle rov. (10.2-12), kdy referenční rychlostí je objemově střední rychlost a

$$D_{ab} = \alpha_{OT} RT \bar{v} / f_{ab} \quad (10.2-13)$$

Volba objemově střední referenční rychlosti pro určení intenzity difúzního toku vyplynula z podmínek, za kterých se obvykle uskutečňuje měření difuzivit.

10.2.2. První Fickův zákon

Podle 1. Fickova zákona je vektor intenzity difúzního toku složky v binární směsi kolineární s gradientem koncentrace této složky a je opačného směru. Byl

formulován v minulém století jako analogie Fourierova zákona pro vedení tepla. V současné době se formulace zákona ustálila na tvaru⁷⁶

$$\vec{J}_a^V = -D_{ab} \nabla c_a, \quad \vec{J}_a^V = -D_{ab} \nabla c_a, \quad \vec{J}_a^V = M_a \vec{J}_a^V \quad (10.2-14)$$

Záporně vzatý gradient koncentrace vyjadřuje hybnou sílu difúze. Konstanta úměrnosti D_{ab} se nazývá difúzním koeficientem (difuzivitou) složky a ve směsi se složkou b a představuje převrácenou hodnotu difúzního odporu.

Pro difúzi v plynech za předpokladu platnosti rov. (10.1-11) přechází rov. (10.2-14) na tvar

$$\vec{J}_a^N = -D_{ab} \nabla c_a \quad (10.2-15)$$

a pro difúzi v kapalinách za předpokladu platnosti rov. (10.1-12) na tvar

$$\vec{J}_a^M = -D_{ab} \nabla c_a \quad (10.2-16)$$

V těchto případech se však dává přednost tvarům⁵

$$\vec{J}_a^N = -c D_{ab} \nabla x_a, \quad \vec{J}_a^M = -\varphi D_{ab} \nabla x_a \quad (10.2-17)$$

které vyplývají rovněž z kinetické teorie plynů. Pro konstantní hodnotu c , resp. φ jsou rovnice (10.2-15), (10.2-16) a (10.2-17) ekvivalentní.

Zápisem rov. (10.2-14) pro složky a, b při platnosti vazné podmínky (10.1-16) se získá

$$\bar{V}_{Na} D_{ab} \nabla c_a + \bar{V}_{Nb} D_{ba} \nabla c_b = 0 \quad (10.2-18)$$

Pokud můžeme považovat parciální objemy složek za konstantní, pak z (10.1-2), (10.1-3)

$$\bar{V}_{Na} \nabla c_a + \bar{V}_{Nb} \nabla c_b = 0 \quad (10.2-19)$$

Dosazením do (10.2-18) se získá rovnost difúzních koeficientů obou složek

$$D_{ab} = D_{ba} \quad (10.2-20)$$

Koeficienty D_{ab} jsou koeficienty vzájemné difúze dvou složek. Uvažujeme-li difúzi molekul stejné složky, charakterizuje ji koeficient samodifúze D_{aa} . S tímto pojmem se můžeme setkat při difúzi izotopů.

Při popisu difúze v roztocích elektrolytů, tuhých materiálech, membránách se můžeme setkat s odlišným vyjádřením 1. Fickova zákona

$$\vec{J}_a^b = -D_{ab}^b \nabla c_a, \quad \vec{J}_a^b = -D_{ab}^b \nabla c_a \quad (10.2-21)$$

kde referenční rychlostí je rychlost složky b (rozpuštěná, tuhé složky). Při nízkých koncentracích uvažované složky (a) jsou intenzity difúzních toků vztažené k různým referenčním rychlostem přibližně stejné.

10.2.3. Stefanova-Maxwellova rovnice

Pro plyny při platnosti (10.1-11) je podle (10.2-12)

$$D_{ab} = \alpha_T RT / f_{ab} c \quad (10.2-22)$$

a s rov. (10.2-12) se obdrží Stefanova-Maxwellova rovnice ve tvaru

$$\nabla x_a = - (\vec{j}_a x_b - \vec{j}_b x_a) / c D_{ab} \quad (10.2-23)$$

kteřá rovněž byla odvozena z kinetické teorie plynů. Rovnice je pro binární směsi ekvivalentní 1. Fickovu zákonu a je na něj snadno převeditelná, jak vyplývá z odst. 10.2.1.

10.2.4. Difúze v plynech

Ve zředěných plynech za normálního tlaku jsou difúzní koeficienty přibližně $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Difúzní koeficienty lze dostatečně přesně předpovědět ze vztahů vycházejících z kinetické teorie. Podle Chapmana a Enskog⁶⁶

$$D_{ab} = A (M_a^{-1} + M_b^{-1})^{0,5} T^{1,5} / p \sigma_{ab}^2 \Omega_D \quad (10.2-24)$$

kde $A = 5,953 \cdot 10^{-24}$ při dosazení v základních jednotkách. Srážkový integrál Ω_D pro difúzi je slabou funkcí bezrozměrové teploty

$$T^* = Tk / \varepsilon_{ab} \quad (10.2-25)$$

kde T je absolutní teplota, k Boltzmanova konstanta a charakteristická srážková energie ε_{ab} se počítá z charakteristických energií složek a, b . Kolizní průměr σ_{ab} se počítá z charakteristických vzdáleností molekul. Charakteristické energie a vzdálenosti jsou tabelovány a spolu s konkrétními funkčními závislostmi jsou uvedeny ve výpočtové části. Typické hodnoty jsou $\sigma_{ab} = 0,4 \text{ nm}$, $\Omega_D = 0,5$ až 1 .

S přibližně stejnou přesností lze použít empirickou rovnici Fullera, Seetlera a Giddings⁶⁶

$$D_{ab} = A (M_a^{-1} + M_b^{-1})^{0,5} T^{1,75} / p (v_{Na}^{1/3} + v_{Nb}^{1/3})^2 \quad (10.2-26)$$

kde $A = 1,37 \cdot 10^{-7}$ při dosazení v základních jednotkách. Molární objemy v_N jsou tabelovány, případně je lze vypočítat z hodnot pro jednotlivé atomy.

Určení difuzivit pro stlačené plyny je komplikovanější. Jako pravidlo pro odhad lze použít vztah

$$D_{ab} / D_{ab \text{ zř}} = \eta_{\text{zř}} / \eta \quad (10.2-27)$$

10.2.5. Difúze v kapalinách

Difúzní koeficienty v kapalinách jsou o tři řády menší, než v plynech, obvykle v rozmezí $0,1 - 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Jejich hodnota klesá s viskozitou, vliv teploty se projevuje hlavně prostřednictvím viskozity. Difuzivity vysokomolekulárních látek bývají ještě řádově nižší.

Teoretická předpověď je méně přesná. Podle Wilkeovy-Changovy rovnice pro neelektrolyty⁶⁶

$$D_{ab}^0 = A(q_b \mu_b)^{0,5} T / \mu_b \bar{v}_{Na}^{0,6} \quad (10.2-28)$$

$A=5,88 \cdot 10^{-17}$ při dosazení v základních jednotkách. D_{ab}^0 je difúzní koeficient při nekonečném zředění ($x_a \rightarrow 0$), μ_b je viskozita rozpouštědla, $\bar{v}_{Na}$ je molární objem rozpouštěné látky při bodu varu za normálních podmínek, q_b asociační parametr. Molární objem lze vypočítat z aditivních příspěvků jednotlivých prvků. Tyto spolu s hodnotami asociačních parametrů jsou tabelovány.

Difúzní koeficienty vykazují koncentrační závislost, často s lokálním extrémem. Toto vyvolává potíže při měření a často jsou vyhodnoceny střední hodnoty koeficientů, které odpovídají určitému koncentračnímu rozsahu. Ve snaze získat hodnotu méně závislou na koncentraci, využívá se termodynamický korekční faktor (10.2-5) resp. (10.2-7). Opravené difuzivity $\mathcal{D}_{ab}$ vykazují menší koncentrační závislost než měřené

$$D_{ab} = \alpha_{CT} \mathcal{D}_{ab} \quad (10.2-29)$$

Pro vyjádření koncentračních závislostí difúzního koeficientu se užívá empirické rovnice Vignesovy⁶⁶

$$\mathcal{D}_{ab} = (D_{ab}^0)^{x_b} (D_{ba}^0)^{x_a} \quad (10.2-30)$$

10.2.6. Difúze v elektrolytech

Ionty v roztocích mají různou pohyblivost podle své velikosti. Při absenci elektrického potenciálu přitažlivost mezi ionty opačného náboje způsobuje, že difundují stejnou střední rychlostí, jako kdyby tvořily molekuly. Tato rychlost difúze je charakterizována jedním difúzním koeficientem. V celém objemu je zachována elektroneutralita.

Difúzní koeficienty se mohou určit z Nernstovy-Haskellovy rovnice⁶⁶

$$D_{ab}^0 = \frac{RT}{F^2} \frac{(1/n_+) + (1/n_-)}{(1/\lambda_+^0) + (1/\lambda_-^0)} \quad (10.2-31)$$

F je Faradayova konstanta, n valence iontů, λ^0 iontová vodivost při nekonečném zředění. Hodnoty těchto vodivostí jsou tabelovány.

Difúzní koeficienty vykazují koncentrační závislost, obvykle s lokálními extrémy. Podle Gordonova vztahu⁶⁶

$$D_{ab} = D_{ab}^0 (\mu_b / \mu_{c_b} \bar{v}_{Nb}) (1 + d \ln \gamma_{a+} / d \ln m_a) \quad (10.2-32)$$

kde složka b představuje vodu. V opravném faktoru jsou γ_{a+} střední aktivitní koeficienty založené na molalitě rozpouštěné složky m_a , často $c_b \bar{v}_{Nb} \rightarrow 1$, $\mu_b / \mu = 1$.

10.2.7. Difúze v pevných látkách

Difúze v pevných látkách je pomalejší než v kapalinách, difúzní koeficienty

mohou nabývat hodnot v širokém intervalu 10^{-10} až $10^{-25} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Pro kvantitativní popis teplotní závislosti koeficientu difúze se předpokládá, že k přemístění molekuly nebo iontu z jedné polohy do druhé je třeba určité aktivační energie a používá se formy Arrheniova zákona⁷⁶

$$D_{ab} = D_{ab}^{\infty} \exp(-e_D RT) \quad (10.2-33)$$

kde D_{ab}^{∞} je formální značení hodnoty difúzního koeficientu při extrapolaci $T \rightarrow \infty$, e_D je molární aktivační energie difúze. Tyto údaje jsou tabelovány.

Difúze v kevech a iontových sloučeninách je významná při používání tenkých filmů vodičů a polovodičů v mikroelektronice. Difúze v tenkých filmech se výrazně projevuje vzhledem k velkému měrnému povrchu a je nežádoucím jevem vedoucím k degradaci elektrofyzikálních vlastností filmů. Naopak se difúze využívá při získávání těchto tenkých filmů se žádanými vlastnostmi.

V separačních procesech se obvykle jedná o difúzi vysokomolekulárním materiálem, přírodním nebo umělým. Významná je difúze v polymerech při použití selektivních membrán a rovněž při vlastním procesu polymerace. Polymerními membránami mohou procházet plyny a kapaliny rozpustné v polymerních materiálech. Rychlost difúze závisí na chemické povaze polymeru, rozdělení molárních hmotností, stupni příčného sesíťování, povaze změkčovačů. Dále závisí nejen na molární hmotnosti, ale i tvaru molekuly přecházející látky. Uplatňuje se i interakce rozpuštěné látky a polymeru. Rychlost difúze se zvyšuje, jestli při rozpuštění difundující látky dochází k botnutí polymeru. Předpokládá se, že tepelným pohybem segmentů makromolekul vznikají a zanikají mezery, kterými pronikají molekuly rozpuštěné látky.

Difúze plynu se slabou interakcí s polymerem se odlišuje od difúze par a kapalin s velkou rozpustností, vedoucí ke zbotnutí polymerů. V prvním případě difúzní koeficienty nezávisí na tlaku a koncentraci přecházející látky. Ukázalo se, že plyny se nerozpouštějí v krystalickém podílu polymeru, pouze v amorfním. Teplotní závislost difúzních koeficientů se obvykle uvažuje ve formě Arrheniova zákona (10.3-33), koncentrační závislost ve tvaru Gordonovy rovnice (10.2-5) podobně jako u kapalin.

U polymerů se uplatňuje i anomální difúze, kdy koeficient difúze je nejen funkcí teploty, koncentrace difundující látky, ale i měnící se struktury materiálu. Je to v případech, kdy probíhají pomalé strukturní změny polymeru, pomalejší nebo srovnatelné s rychlostí difúze. Molekuly polymeru přitom pomalu relaxují z původně částečně krystalického stavu k náhodným tvarům polymeru, rozpuštěnému v rozpouštědle.

Rychlost pomalé látky (polymeru) lze považovat za nulovou, takže se používá jako referenční rychlost při definici difúzního toku. Při jiných volbách referenční rychlosti mohou být difúzní rychlosti polymeru formálně nenulové.

10.2.8. Difúze v porézním materiálu

Difúze v porézním materiálu se uplatňuje v separačních procesech jako je sušení, adsorpce, vyluhování, ale i v heterogenní katalýze. Jedná se o složitý proces, jehož průběh závisí na charakteru porézního materiálu (velikostech pórů, jejich konfiguraci, spojení pórů mezi sebou apod.). Rozlišuje se několik mechanismů difúze, které mohou probíhat vedle sebe, nebo jeden může převládat.^{73,76}

V pórech velkých rozměrů, větších než je střední volná dráha molekul, je proces uvnitř póru obvyčejnou molekulární difúzí v plynu nebo kapalině a lze jej popsat dříve uvedenými vztahy. Pro popis difúze v celé částici porézního materiálu se reálné porézní prostředí nahrazuje představou homogenního prostředí a zavádí se efektivní difúzní koeficient

$$\tilde{D}_{ab} = D_{ab} \epsilon / \theta \quad (10.2-34)$$

Jehož hodnota je menší, než D_{ab} v tekutině uvnitř póru. K přepočtu se používá mezovitost ϵ . Součinitelem θ je zahrnována oprava na to, že v porézním materiálu se sice difundující látka pohybuje globálně ve směru opačném ke gradientu koncentrace, ale musí procházet oklikami podle tvaru pórů, čímž se její dráha prodlužuje. Do součinitele jsou zahrnuty i případné opravy na další faktory, ovlivňující difúzi. Uváděné hodnoty θ se pohybují v rozmezí 1,4 - 100 podle charakteru materiálu.

V pórech obsahujících plyn při nízkých tlacích nebo při malých rozměrech pórů se uplatňuje Knudsenova difúze. Nastává v případech, kdy střední volná dráha molekul je větší než příčný průřez pórů. Difúze podél póru je ovlivněna srážkami molekul se stěnami a ne mezi sebou, jako při obvyčejné difúzi. Charakter pohybu plynu v póru (kapiláře) se určuje Knudsenovým parametrem, porovnávajícím počet srážek molekul se stěnami a mezi sebou. Pro rovnou válcovou kapiláru se vyjadřuje jako poměr střední volné dráhy molekul λ a průměru kapiláry

$$Kn = \lambda / d_K \quad (10.2-35)$$

Pro $Kn \gg 1$ se uplatní knudsenovská difúze, při $Kn \ll 1$ obvyčejná, při $Kn \approx 1$ se uplatní oba mechanismy současně. Knudsenova difúze složky (i) v póru se popisuje tvarem Fickova zákona s koeficientem knudsenovské difúze D_{iK} . Z kinetické teorie se pro válcovou kapiláru odvozuje

$$D_{iK} = (2/3) d_K (R_g T / \pi M_i)^{0,5} \quad (10.2-36)$$

Protože podle uvedené představy se molekuly jednotlivých složek mezi sebou srážejí jen nepatrně, není difúze dané složky ovlivněna přítomností dalších složek. Pro efektivní difúzní koeficient platí obdoba rovnice (10.2-34)

$$\tilde{D}_{iK} = \bar{D}_{iK} \epsilon / \theta \quad (10.2-37)$$

kde hodnota $\bar{D}_{iK}$ je zprůměrněna podle průměrů kapilár. Obvykle se nahrazuje difúzním koeficientem pro střední hodnotu průměru kapilár určenou jako ekvivalentní hodnota

$$d_0 = 4 \epsilon / a_m \rho_m \quad (10.2-38)$$

kde a_m je měrný povrch kapilár vztahený na jednotku hmotnosti materiálu, ρ_m je hustota materiálu. Veličiny na pravé straně rov. (10.2-38) se dají změřit.

V přechodné oblasti se určuje efektivní difúzní koeficient na základě před-

stavy o sčítání odporů

$$(\tilde{D}_1)^{-1} = (\tilde{D}_{1j})^{-1} + (\tilde{D}_{1k})^{-1} \quad (10.2-39)$$

Dále může probíhat povrchová difúze v adsorbované vrstvě na tuhém povrchu, převažující ve velmi úzkých pórech. Intenzita difúzního toku se vyjadřuje opět ve tvaru Fickova zákona

$$\vec{J}_{1S} = -D_{1S} \nabla(a_m \varphi_m c_{S1}) \quad (10.2-40)$$

s tím, že se uvažuje povrchová koncentrace c_{S1} (vyjádřená v mol m^{-2}). Povrchová difúze se považuje za proces analogický difúzi v tuhém materiálu, vyžadující aktivizační energii. Teplotní závislost difúzního koeficientu se vyjadřuje formou Arrheniova zákona (10.2-33).

Uplatní-li se všechny tři typy difúze, pak celková intenzita difúzního toku

$$\vec{J}_1 = D_1 \nabla c_1 - D_{1S} \nabla(a_m \varphi_m c_{S1}) \quad (10.2-41)$$

Za předpokladu, že plynná směs v pórech a adsorbovaná vrstva jsou v rovnováze a adsorpční izoterma je lineární

$$a_m \varphi_m c_{S1} = K_1 c_1 \quad (10.2-42)$$

pak všechny difúzní koeficienty lze vztáhnout do jednoho a

$$\vec{J}_1 = -(\tilde{D}_1 + K_1 D_{1S}) \nabla c_1 \quad (10.2-43)$$

Pokud velikost pórů je srovnatelná s velikostí molekul, nastává difúze přechovým materiálem, popsaná v předchozí části.

Jednotlivé druhy difúze v porézním materiálu jsou schématicky zakresleny na obr. 10.2-1 v závislosti na velikosti pórů spolu s přibližnými hodnotami difúzních koeficientů.

10.3. Diferenciální bilance

10.3.1. Rovnice kontinuity

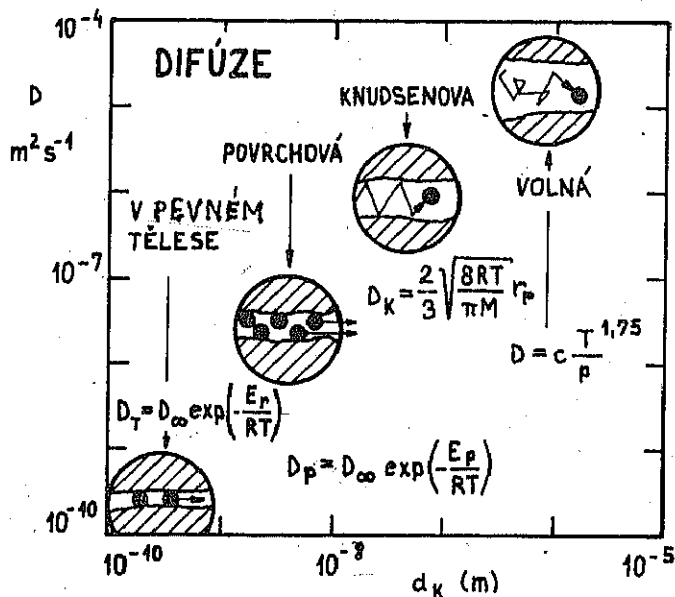
Molární tok složky 1 z objemu vymezeného uzavřenou plochou A lze vyjádřit integrací intenzity toku přes plochu A

$$\dot{n}_{1A} = \int_A \vec{J}_1 \cdot d\vec{A} \quad (10.3-1)$$

kde diferenciál plochy se vyjadřuje jako vektor se směrem vnější normály. Podle věty Gaussovy-Ostrogradského lze nahradit plošný integrál vektoru objemovým integrálem divergence vektoru přes objem vymezený danou plochou⁶⁸

$$\int_A \vec{J}_1 \cdot d\vec{A} = \int_V \nabla \cdot \vec{J}_1 dV \quad (10.3-2)$$

Bilanci látkového množství složky 1 v objemu V spojitého prostředí lze vyjádřit



Obr. 10.2-1. Difúze plynu v porézním materiálu při normálních podmínkách (d_K - šířka póru)

$$\int_V (\partial c_i / \partial \tau + \nabla \cdot \vec{j}_i - \sigma_i) dV = 0 \quad (10.3-3)$$

kde σ_i představuje časový přírůstek látkového množství složky i chemickou reakcí v jednotce objemu. Veličiny v závorce jsou obecně funkcí místa a času. Rovnice platí pro

libovolný objem a tedy i v limitě pro $V \rightarrow 0$, kdy přejde na diferenciální tvar bilance látkového množství složky

$$\partial c_i / \partial \tau + \nabla \cdot \vec{j}_i - \sigma_i = 0 \quad (10.3-4)$$

obdobný tvar se získá i pro bilanci hmotnosti složky

$$\partial g_i / \partial \tau + \nabla \cdot \vec{j}_i - g_i = 0 \quad (10.3-5)$$

kde g_i představuje časový přírůstek hmotnosti složky i chemickou reakcí v jednotce objemu.

Sumací rovnice (10.3-4) pro všechny složky se získá bilance látkového množství směsi

$$\partial c / \partial \tau + \nabla \cdot \vec{j} - \sigma = 0 \quad (10.3-6)$$

kde $\sigma = \sum \sigma_i$ a sumací rov. (10.3-5) se získá bilance hmotnosti směsi

$$\partial g / \partial \tau + \nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad (10.3-7)$$

když podle zákona zachování hmoty $\sum g_i = 0$.

Uvedené rovnice se nazývají rovnicemi kontinuity pro složku nebo směs.

Intenzitu molárního toku složky nebo směsi lze vyjádřit podle odst. 10.1.2. jako součet konvekční a difúzní intenzity toku. Dosazením do (10.3-4) se získá rovnice kontinuity pro složku

$$\partial c_i / \partial \tau + \nabla \cdot (c_i \vec{v}_r) + \nabla \cdot \vec{j}_i^F = \sigma_i \quad (10.3-8)$$

kam lze případně dosadit $c_i = c x_i$. Dosazením do (10.3-6) se získá rovnice kontinuity pro směs

$$\partial c / \partial \tau + \nabla \cdot (c \vec{v}_r) + \nabla \cdot \vec{j}^F = \sigma \quad (10.3-9)$$

Podobné rovnice lze získat rozepsáním intenzit hmotnostního toku v rov. (10.3-5) a (10.3-7) s tím, že pro směs

$$\partial \varrho / \partial \tau + \nabla \cdot (\varrho \vec{v}_r) + \nabla \cdot \vec{j}^r = 0 \quad (10.3-10)$$

Vztahy platí pro libovolnou referenční rychlost $\vec{v}_r$.

Zjednodušení rov. se získá pro $\vec{v}_r = \vec{v}_n$, kdy podle (10.1-17) $\vec{j}^n = 0$ a rov. (10.3-10) pro $\vec{v}_r = \vec{v}_m$, kdy $\vec{j}^m = 0$. V tomto druhém případě se získá tvar rovnice kontinuity známý z hydrodynamiky. Navíc pro konstantní molární hustotu směsi rovnice kontinuity (10.3-9) přejde na tvar

$$\nabla \cdot \vec{v}_n = \sigma / c \quad (10.3-11)$$

a pro konstantní hustotu se rovnice (10.3-10) zjednoduší na

$$\nabla \cdot \vec{v}_m = 0 \quad (10.3-12)$$

Podobná zjednodušení se mohou uplatnit i v případě použití objemově střední referenční rychlosti. Budou-li stejné parciální molární objemy složek, bude podle (10.1-16) $\vec{j}^v = 0$ a budou-li stejné parciální specifické objemy složek, bude $\vec{j}^v = 0$.

Při použití barycentrické rychlosti se rovnice (10.3-10) zapisuje ve tvaru

$$D\varrho / D\tau + \varrho \nabla \cdot \vec{v}_m = 0 \quad (10.3-13)$$

kde substanciální derivace

$$D\varrho / D\tau = \partial \varrho / \partial \tau + \vec{v}_m \cdot \nabla \varrho \quad (10.3-14)$$

Zavedením souřadného systému pohybujícího se barycentrickou rychlostí bude $D\varrho / D\tau = \partial \varrho / \partial \tau$. Rozepsáním derivace součinu $\varrho \underline{x}_i$ dosazeného za $\underline{q}_i$ do rov. (10.3-9) zapsané v hmotnostních jednotkách a dosazením za $\partial \varrho / \partial \tau$ z rov. (10.3-10) se získá rovnice kontinuity složky ve tvaru

$$\varrho (\partial \underline{x}_i / \partial \tau + \vec{v}_m \cdot \nabla \underline{x}_i) + \nabla \cdot \vec{j}_i^m = \underline{q}_i \quad (10.3-15)$$

Nahrazením závorky substanciální derivací se zjednoduší forma zápisu

$$\varrho D\underline{x}_i / D\tau + \nabla \cdot \vec{j}_i^m = \underline{q}_i \quad (10.3-16)$$

Povšimněme si, že hmotnostní zlomek představuje specifickou veličinu (vztaženou na hmotnost celku) bilancované veličiny (hmotnosti složky). Zobecníme-li tento poznatek, pak bilanci extenzivní veličiny A, pro kterou lze zavést specifickou veličinu $\underline{a}$ spolu s intenzitou toku $\vec{j}_A^n$, lze zapsat ve tvaru

$$\varrho D\underline{a} / D\tau + \nabla \cdot \vec{j}_A^m = \sigma_A \quad (10.3-17)$$

Na tvar rovnice (10.3-17) se může převést bilance energie, entropie, ale i hmotnosti.⁶⁵

10.3.2. Druhý Fickův zákon pro dvousložkovou směs

Další úprava rovnice kontinuity složky spočívá ve vyjádření intenzity difúzního toku prvním Fickovým zákonem (10.2-14). Při použití objemově střední konvekční rychlosti

$$\frac{\partial c_a}{\partial \tau} + \nabla \cdot (c_a \vec{v}) = \nabla \cdot (D_{ab} \nabla c_a) + \sigma_a \quad (10.3-18)$$

a stejný tvar se získá v hmotnostním vyjádření s ρ_a , σ_a . Do rovnice lze zavést zlomky složek rovnicemi (10.1-7). Stejně jako v předchozím odstavci se mohou uplatnit zjednodušení vyplývající z předpokladu konstantní molární hustoty plynu nebo konstantní hustoty kapaliny.

Neprobíhá-li chemická reakce, je-li konvekční rychlost nulová a difúzní koeficient konstantní, přejde rovnice (10.3-18) na tvar analogický Fourierově-Kirchhoffově rovnici pro vedení tepla

$$\frac{\partial c_a}{\partial \tau} = D_{ab} \nabla^2 c_a \quad (10.3-19)$$

který se nazývá druhým Fickovým zákonem. Předchozí rovnice se považují za zobecněné tvary 2.Fickova zákona.

V předchozích rovnicích jsme používali vektorové symboliky, nezávislé na souřadnicích. Zápis divergence vektoru $\vec{v}$ v pravouhlých kartézských souřadnicích je ve tvaru ⁶⁸

$$\nabla \cdot \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (10.3-20)$$

kde v_x , v_y , v_z jsou velikosti průmětů vektoru $\vec{v}$ do souřadných os. Takto lze zapísat divergence všech vektorů použitých v rovnicích kontinuity s tím, že průměty gradientu skalární funkce c do souřadných os jsou

$$(\nabla c)_x = \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (\nabla c)_y = \frac{\partial c}{\partial y}, \quad (\nabla c)_z = \frac{\partial c}{\partial z} \quad (10.3-21)$$

Rovnice kontinuity (10.3-18) zapsaná v kartézských souřadnicích bude mít tvar ⁵

$$\frac{\partial c_a}{\partial \tau} + \frac{\partial (c_a v_x)}{\partial x} + \frac{\partial (c_a v_y)}{\partial y} + \frac{\partial (c_a v_z)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} (D_{ab} \frac{\partial c_a}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (D_{ab} \frac{\partial c_a}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (D_{ab} \frac{\partial c_a}{\partial z}) + \sigma_a \quad (10.3-22)$$

V matematice se odvozuje pro převedení divergence vektoru z kartézských souřadnic do ortogonálních křivočarých souřadnic q_1, q_2, q_3

$$\nabla \cdot \vec{v} = \frac{1}{H_1 H_2 H_3} \left[\frac{\partial (v_{q1} H_2 H_3)}{\partial q_1} + \frac{\partial (v_{q2} H_1 H_3)}{\partial q_2} + \frac{\partial (v_{q3} H_1 H_2)}{\partial q_3} \right] \quad (10.3-22)$$

kde v_{qj} ($j = 1, 2, 3$) jsou velikosti průmětů vektoru do křivočarých souřadnic a Laméovy koeficienty

$$H_j = [(\partial x / \partial q_j)^2 + (\partial y / \partial q_j)^2 + (\partial z / \partial q_j)^2]^{0,5} \quad (j=1, 2, 3) \quad (10.3-23)$$

Pro cylindrické souřadnice $q_1 = r$, $q_2 = \theta$, $q_3 = z$ platí přepočty

$$x = r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta, \quad z = z \quad (10.3-24)$$

a podle rov. (10.3-23) Laméovy koeficienty jsou $H_1 = 1$, $H_2 = r$, $H_3 = 1$. Podobně pro sférické souřadnice $q_1 = r$, $q_2 = \theta$, $q_3 = \phi$ platí

$$x = r \sin \theta \cos \phi, \quad y = r \sin \theta \sin \phi, \quad z = r \cos \theta \quad (10.3-25)$$

a Laméovy koeficienty jsou $H_1 = 1$, $H_2 = r \sin \Theta$, $H_3 = r$.

Dosažením zápisu divergence vektoru v křivočarých souřadnicích se získají odpovídající tvary rovnic kontinuity. Zde uvedeme pouze vztahy pro jednosměrnou difúzi ve směru poloměru, tj. pro válcovou nebo kulovou symetrii, kdy derivace podle ostatních souřadnic jsou nulové. Pak 2. Fickův zákon (10.3-19) bude ve tvaru

$$\frac{\partial c_a}{\partial \tau} = \frac{1}{r^m} \frac{\partial}{\partial r} (r^m D_{ab} \frac{\partial c_a}{\partial r}) = D_{ab} \left(\frac{\partial^2 c_a}{\partial r^2} + \frac{m}{r} \frac{\partial c_a}{\partial r} \right) \quad (10.3-26)$$

kde $m = 1$ pro válcovou a $m = 2$ pro kulovou symetrii. Pro $m = 0$ se obdrží rovnice jednosměrné difúze ve směru r pravouhlých souřadnic.

10.4. Difúze závislé na více hybných silách

10.4.1. Rovnice difúze ve vícesložkové směsi

Jednoduchou teorii difúze z odst. 10.2.1 lze rozšířit na vícesložkovou směs, když se předpokládá aditivita odporů kladených pohybu molekul složky i molekulami ostatních složek

$$d\mu_i/dz = - \sum_{j \neq i} f_{ij} c_j (v_i - v_j) \quad (10.4-1)$$

Stejným způsobem, jako v odst. 10.2.1 a 10.2.3 se získají Stefanovy-Marxellovy rovnice pro izobarické a izotermní podmínky ve tvaru

$$\nabla x_i = \sum_{j \neq i}^c x_i x_j (\vec{v}_j - \vec{v}_i) / D_{ij} = \sum_{j \neq i}^c (x_i \vec{j}_j - x_j \vec{j}_i) / c D_{ij} \quad (10.4-2)$$

které byly rovněž odvozené z kinetické teorie plynů a kde D_{ij} jsou binární koeficienty. Tato forma se zobecňuje i pro kapaliny ⁵¹

$$\sum_{j=1}^{c-1} \Gamma_{ij} \nabla x_j = \sum_{j=1}^c x_i x_j (\vec{v}_j - \vec{v}_i) / B_{ij} \quad (10.4-3)$$

kde

$$\Gamma_{ij} = b_{ij} + (x_i/x_j) (\partial \ln \gamma_i / \partial \ln x_j) \quad (10.4-4)$$

a B_{ij} jsou opravené binární koeficienty podle rov. (10.2-29). Pro $c = 2$ je $\Gamma_{ij} = \alpha_{ji}$.

Rovnicemi (10.2-11) pro uvažované dvojice složek lze zavést do rov. (10.4-2) intenzity difúzních toků $\vec{J}_i$. Řešení soustavy $c-1$ nezávislých lineárních rovnic (10.4-2) pro neznámých $c-1$ nezávislých intenzit difúzních toků se předpokládá ve tvaru lineární kombinace gradientů koncentrací. Takové vyjádření představuje zobecněný první Fickův zákon

$$-\vec{J}_i \nabla = \sum_{j=1}^{c-1} D'_{ij} \nabla c_j \quad (i = 1, \dots, c-1) \quad (10.4-5)$$

Pro určení intenzity toku složky c slouží vazná podmínka (10.1-16). D'_{ij} se nazývají praktickými difúzními koeficienty, obecně se nerovnejí binárním a jsou obvykle závislé na složení směsi. Pro $c=2$ se získá Fickův zákon pro difúzi v bináru a $D'_{12} = D_{ab}$. Stejně jako u dvousložkové směsi se lze setkat s alternativními vyjádřeními

$$-\vec{J}_1^n = c \sum_{j=1}^{c-1} D'_{1j} \nabla x_j, \quad -\vec{J}_1^m = c \sum_{j=1}^{c-1} D'_{1j} \nabla x_j \quad (10.4-6)$$

Další alternativou je pseudobinární forma prvního Fickova zákona 66

$$-\vec{J}_1^v = D_{1s} \nabla c_1 \quad (10.4-7)$$

kde se uvažuje pouze jedna hybná síla a D_{1s} představuje efektivní difúzní koeficient složky 1 vůči směsi ostatních složek. Stejně jako u dvousložkové směsi se uvádějí i alternativní vyjádření s hybnou silou vyjádřenou molárními či hmotnostními zlomky.

Vydeme-li ze zápisu (10.2-17) a Stefanovy-Maxwellovy rovnice (10.4-2), pak pro jednosměrnou difúzi všech složek se získá

$$D_{1s} = -\frac{J_1^n}{c \, dx_1/dz} = (J_1 - x_1 J) / \sum_{j \neq 1} (x_j J_1 - x_1 J_j) / D_{1j} \quad (10.4-8)$$

Jednoduchý vztah obdržíme pro stejné binární koeficienty D_{1j} , kdy $D_{1s} = D_{1j}$. V případě difúze jedné složky 1 ve směsi ostatních složek j , pro které $v_j = 0$, resp. $J_j = 0$ ($j \neq 1$)

$$D_{1s} = (1-x_1) / \sum_{j \neq 1} x_j / D_{1j} \quad (10.4-9)$$

Navíc pro $x_1 \rightarrow 0$ se získá Blancův vztah

$$1/D_{1s} = \sum_{j \neq 1} x_j / D_{1j} \quad (10.4-10)$$

10.4.2. Praktické difúzní koeficienty ternární směsi

Budeme uvažovat jednosměrnou difúzi v plynech (ve směru z), kdy rovnice Fickova zákona můžeme zapsat ve tvaru

$$\begin{aligned} -cx_1(v_1 - v_n) &= cD'_{11} dx_1/dz + cD'_{12} dx_2/dz \\ -cx_2(v_2 - v_n) &= cD'_{21} dx_1/dz + cD'_{22} dx_2/dz \end{aligned} \quad (10.4-11)$$

a Stefanovy-Maxwellovy rovnice

$$\begin{aligned} dx_1/dz &= (v_2 - v_1)x_1x_2/D_{12} + (v_3 - v_1)x_1x_3/D_{13} \\ dx_2/dz &= (v_1 - v_2)x_1x_2/D_{21} + (v_3 - v_2)x_2x_3/D_{22} \end{aligned} \quad (10.4-12)$$

s využitím identity $v_3 - v_1 = v_3 - v_2 - (v_1 - v_2)$ rovnice přepíšeme do maticové formy

$$\begin{bmatrix} D'_{11} & D'_{12}x_2/x_1 \\ D'_{21}x_1/x_2 & D'_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (1/x_1) dx_1/dz \\ (1/x_2) dx_2/dz \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_n - v_1 \\ v_n - v_2 \end{bmatrix} \quad (10.4-13)$$

$$\begin{bmatrix} (x_2/D_{12}) + (x_3/D_{13}) & x_3/D_{13} \\ -x_1/D_{21} & x_3/D_{13} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_2 - v_1 \\ v_3 - v_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (1/x_1) dx_1/dz \\ (1/x_2) dx_2/dz \end{bmatrix} \quad (10.4-14)$$

Vynásobením se můžeme přesvědčit, že platí

$$\begin{bmatrix} v_n - v_1 \\ v_n - v_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1-x_1 & x_3 \\ -x_1 & x_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} v_2 - v_1 \\ v_3 - v_2 \end{bmatrix} \quad (10.4-15)$$

když $v_n = x_1 v_1 + x_2 v_2 + x_3 v_3$ a $x_1 + x_2 + x_3 = 1$. Pak porovnáním rovnic

$$\begin{bmatrix} D'_{11} & D'_{12}x_2/x_1 \\ D'_{21}x_1/x_2 & D'_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1-x_1 & x_3 \\ -x_1 & x_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} (x_2/D_{12}) + (x_3/D_{13}) & x_3/D_{13} \\ -x_1/D_{21} & x_3/D_{23} \end{bmatrix}^{-1} \quad (10.4-16)$$

Inverzní matici snadno vypočteme ze vztahu

$$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}^{-1} = \frac{1}{ad-bc} \begin{bmatrix} d & -b \\ -c & a \end{bmatrix} \quad (10.4-17)$$

S použitím symetrie $D_{12} = D_{21}$ se inverzní matice rovná

$$[D]^{-1} = \frac{1}{Z} \begin{bmatrix} D_{12} D_{13} & -D_{12} D_{23} \\ D_{13} D_{23} x_1/x_3 & D_{13} D_{23} x_2/x_3 + D_{12} D_{23} \end{bmatrix} \quad (10.4-18)$$

$$Z = x_1 D_{23} + x_2 D_{13} + x_3 D_{12}$$

Přepisem rov. (10.4-16) se získají vztahy

$$D'_{11} = D_{13} [x_1 D_{23} + (x_2 + x_3) D_{12}] / Z, \quad D'_{12} = x_1 D_{23} (D_{13} - D_{12}) / Z \quad (10.4-19)$$

$$D'_{21} = x_2 D_{13} (D_{23} - D_{12}) / Z, \quad D'_{22} = D_{23} [x_2 D_{13} + (x_1 + x_3) D_{12}] / Z$$

umožňující výpočet ternárních koeficientů ze známých difúzních koeficientů pro bináry.

Ze zápisu rovnic (10.4-19) můžeme vyvodit některé závěry. Především je zřejmé koncentrační závislost praktických koeficientů, i když se vyjde z konstantních difuzivit pro bináry. Při zápisu rovnic jsme zvolili složku 3 za jistou referenční složku, jejíž intenzita difúzního toku a koncentrační gradient jsou závislé veličiny. Při jiné volbě referenční složky se získají odlišné praktické koeficienty.

V případě stejných binárních koeficientů ($D_{12} = D_{23} = D_{13}$) budou směsné koeficienty D'_{12} , D'_{21} nulové a difúzi lze popsat formou Fickova zákona pro bináry

$$-J_1^n = c D_{13} dx_1/dz \quad -J_2^n = c D_{23} dx_2/dz \quad (10.4-20)$$

Lze očekávat, že pro blízké hodnoty binárních koeficientů budou směsné koeficien-

ty nevýznamné. Bude-li jeden z binárních koeficientů výrazně vyšší nebo nižší než zbývající, mohou být směsné koeficienty srovnatelné s primárními nebo i vyšší. Pro $D_{12} \ll D_{23}$, D_{13} bude $D'_{11} = D'_{12}$, $D'_{21} = D'_{22}$, pro $D_{23} \ll D_{12}$, D_{13} bude $D'_{22} \ll D'_{21}$.

Probíhá-li významně difúze jedné složky, tzn. $D_{12}, D_{13} \gg D_{23}$, pak

$$D'_{11} = (x_2 + x_3) / (x_2/D_{12} + x_3/D_{13}) \quad |D'_{12}| \ll |D'_{11}| \quad (10.4-21)$$

Porovnáním s rov. (10.4-9) vidíme, že $D'_{11} = D_{13}$ v souhlase s podmínkami uplatněnými při odvození rov. (10.4-9). K popisu difúze lze použít pseudobinární formy Fickova zákona (10.4-7). V případě nízké koncentrace přecházející složky $x_1 \rightarrow 0$ je

$$D'_{11} = 1 / (x_2/D_{12} + x_3/D_{13}) \quad D'_{12} = 0 \quad (10.4-22)$$

v souhlase s Blancovou rovnicí (10.4-10) a lze opět použít pseudobinární formy Fickova zákona.

V případě nízkých koncentrací difundujících složek $x_1, x_2 \rightarrow 0$ bude $D'_{11} = D_{13}$, $D'_{12} = 0$, $D'_{21} = 0$, $D'_{22} = D_{23}$ a difúzi lze popsat formou 1. Fickova zákona pro binární směs (10.4-20). Jinými slovy, difúze složek ve zředěných směsích (roztocích) lze považovat za nezávislé a uvažovat pouze difúzi složka-rozpouštědlo.

10.4.3. Systém s chemicky identickými látkami

K sledování difúze je možné použít radioaktivního izotopu nebo optického izomeru dané látky. Přidáním této značkovací látky do téže, ale neaktivní látky, je možné stanovit koeficienty samodifúze D_{aa} , když systém aktivní látka-neaktivní látka považujeme za binár.

Při popisu difúze v ternárním systému aktivní látka (1)-neaktivní tatáž látka (2)-rozpouštědlo nebo inert (3) můžeme položit rovnost binárních koeficientů $D_{13} = D_{23}$. Obvykle koncentrace značkovací látky je nízká ($x_1 \rightarrow 0$). Z rov. (10.4-19) plyne

$$D'_{11} = 1 / (x_3/D_{13} + x_2/D_{12}), \quad D'_{12} = 0, \quad D'_{21} = D'_{22} - D'_{11}, \quad D'_{22} = D_{13} \quad (10.4-23)$$

Pro součet intenzit toků složek 1 a 2 podle rov. (10.4-11)

$$-(J_1^n + J_2^n) = c(D'_{11} + D'_{21})dx_1/dz + c(D'_{12} + D'_{22})dx_2/dz = cD_{13}d(x_1 + x_2)/dz \quad (10.4-24)$$

se získá tvar Fickova zákona pro binár (1+2)-3. Pro samotnou značkovací látku

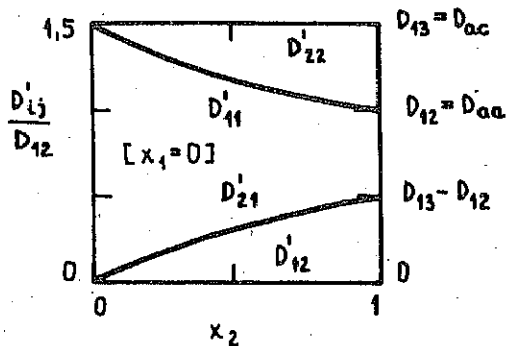
$$-J_1^n = cD'_{11}dx_1/dz \quad (10.4-25)$$

kde koeficient D'_{11} se obecně nerovná D_{13} , ale je i funkcí koeficientu samodifúze D_{12} , jak vyplývá z rov. (10.4-24). Pouze v případě $x_2 = 0$ (binár 1-3) je $D'_{11} = D_{13}$ a naopak pro $x_3 = 0$ (binár 1-2) je $D'_{11} = D_{12}$. Pro neaktivní látku

$$-J_2^n = cD'_{21}dx_1/dz + cD_{13}dx_2/dz = cD_{13}d(x_1 + x_2)/dz - cD'_{11}dx_1/dz \quad (10.4-26)$$

Uvedené vztahy je třeba brát v úvahu při interpretaci dat získaných měření se

stopovací látkou nebo při popisu difúze v izotopickém systému. Koncentrační závislosti ternárních koeficientů jsou ukázány na obr. 10.4-1



Obr.10.4-1. Praktické difúzní koeficienty v ternárním systému se značkovací látkou

11,18,65
sledky.

Teorie vychází z určení produkce entropie nevratnými procesy (jako je vyrovnávání koncentračních a teplotních gradientů) v daném místě systému

$$\sigma_S \geq 0$$

(10.4-27)

Pro vratné systémy platí znaménko rovnosti. Vychází se z několika základních postulátů. Prvním z nich je princip lokální rovnováhy, podle kterého v diferenciálním objemu platí Gibbsova rovnice klasické (rovnovážné) termodynamiky

$$dU = T dS + p dV + \sum \mu_i dn_i \quad (10.4-28)$$

tj. nevratné procesy jsou uvažovány na vnější hranici daného objemu. Rovnice se upravuje na tvar

$$T D_S/D\tau = D_U/D\tau - p D_V/D\tau - \sum \mu_i D_{x_i}/D\tau \quad (10.4-29)$$

se specifickými veličinami entropie, vnitřní energie, objemu, chemického potenciálu a hmotnosti složky. Za derivace na pravé straně se dosadí z bilance hmotnosti směsi (10.3-13) (po dosazení $\rho = 1/v_M$), složky (10.3-16) a vnitřní energie ve tvaru rov. (10.3-17). Bilance vnitřní energie se získá z bilance energie odečtením bilance kinetické energie a lze ji zapsat ve zjednodušeném tvaru 65

$$\rho D_U/D\tau = -\nabla \cdot \vec{J}_q + c \sum \vec{J}_i^m \cdot \vec{F}_i \quad (10.4-30)$$

vyjadřující, že změna vnitřní energie vznikne v důsledku vedení tepla a difúze složek v poli objemových sil. Zanedbává se změna vnitřní energie v důsledku disipace energie při toku a některé další méně významné energetické příspěvky. V rovnici je $\vec{J}_q$ intenzita vedení tepla, $\vec{F}_i$ vnější objemová síla, působící na jednotku hmotnosti složky. Dosazením do rov. (10.4-29) a porovnáním s bilancí entropie ve

Je třeba ještě poznamenat, že uvedené vztahy vycházejí z popisu difúze v plynech. V kapalinách jsou obvykle složitější koncentrační závislosti a nelze zaručit úspěšné určení binárních difúzních koeficientů na základě měření difúze značkovací látky.

10.4.4. Hybné síly a pohybové rovnice difúze

Identifikací hybných sil difúze, určením počtu nezávislých koeficientů a tvaru rovnic difúze lze získat z termodynamické teorie nevratných procesů. Ukážeme si v zjednodušené formě základní představy této teorie a některé dů-

tvaru (10.3-17)

$$T\sigma_S = -\vec{J}_q \cdot \nabla \ln T - \sum \vec{J}_i^m \cdot [T \nabla (\mu_i/T) - \vec{F}_i] - \sum \alpha_i \mu_i \quad (10.4-31)$$

Jak je vidět z této rovnice, lze produkci entropie vyjádřit obecně

$$T\sigma_S = \sum J_k \cdot X_k \geq 0 \quad (10.4-32)$$

pomocí zobecněných rychlostí (intenzit toků) J_k a zobecněných hybných sil X_k pro k současně probíhajících nevratných dějů. Zobecněnými rychlostmi mohou být intenzita vedení tepla, intenzita difúzního toku složky, rychlost chemické reakce a další, které se při odvození rov. (10.4-31) neuvažovaly (intenzita toku hybnosti). Podle rov. (10.4-31) je hybná síla pro vedení tepla

$$X_q = -\nabla \ln T = -(1/T) \nabla T \quad (10.4-33)$$

a pro difúzi složky

$$X_i = -T \nabla (\mu_i/T) + \vec{F}_i \quad (10.4-34)$$

Uvážíme-li, že chemický potenciál je funkcí teploty, tlaku a složení, pak tuto rovnici můžeme přepsat ve tvaru

$$X_i = (\mu_i/T - \bar{G}_i) \nabla T - v_{M1} \nabla p - \sum_j M_{ij} \nabla \alpha_j + \vec{F}_i \quad (10.4-35)$$

kam bylo dosazeno $\partial \mu_i / \partial T = \bar{G}_i$, $\partial \mu_i / \partial p = v_{M1}$ a označeno $M_{ij} = \partial \mu_i / \partial \alpha_j$. Rovnice (10.4-35) ukazuje, že hybnou silou difúze mohou být gradienty koncentrací složek (koncentrační, obyčejná difúze), gradient teploty (termodifúze), gradient tlaku (barodifúze), vnější objemová síla (nucená difúze).

Na základě prvního postulátu jsou toky v daném místě určeny povahou soustavy, místním intenzivním stavem (teplotou, tlakem a složením v daném čase) a místními hybnými silami. Toky jsou nulové, jsou-li nulové všechny hybné síly.

Funkční závislost intenzity toku na hybných silách je možné v daném bodě vyjádřit Maclaurinovým rozvojem. Nejsou-li hybné síly velké (soustava není příliš vzdálena od rovnováhy), lze vyšší členy rozvoje zanedbat a uvažovat toky za lineární homogenní funkce hybných sil

$$J_i = \sum_j^k L_{ij} X_j \quad (10.4-36)$$

L_{ij} jsou fenomenologické koeficienty. Pokládají se za nezávislé na hybných silách, závisí však na místním intenzivním stavu systému. Zavedení vztahu (10.4-36) se považuje za druhý postulát nevratné termodynamiky, postulát linearitv. Rovnice (10.4-36) se nazývají pohybovými rovnicemi. Třetím postulátem jsou Onsagerovy vztahy reciprocitv, podle kterých pro fenomenologické koeficienty platí $L_{ij} = L_{ji}$.

Pro izotropní prostředí se uplatňuje princip Curieho, podle kterého jsou toky funkcí pouze hybných sil téhož tenzorového řádu. Difúze spolu s vedením tepla jsou vektorovými toky, takže mohou záviset pouze na vektorových hybných silách. Nezávisí na hybných silách jeví charakterizovaných skalárními (chemické reakce) či tenzorovými toky (proudění vazkých tekutin). Proto také při zjednodušeném odvoze-

ní rov. (10.4-31) byly již předem zanedbány členy související s tokem tekutiny, které vedly k vyjádření toků a hybných sil tenzorové či skalární povahy.

10.4.5. Koncentrační difúze

V dalším se omezíme na izotermní izobarický systém bez působení vnějších objemových sil. Pak podle rov. (10.4-34) jsou hybnými silami gradienty specifických chemických potenciálů složek. V nevratné termodynamice se pracuje s intenzitami difúzních toků vyjádřených vzhledem k barycentrické rychlosti. Výběr této rychlosti vychází z toho, že se současně popisují i hydrodynamické děje. V našem případě, kdy se omezíme jen na difúzní jevy, je možné použít různá vyjádření referenční rychlosti a intenzit toků a rovněž je možné použít molárních veličin místo specifických. Pak produkce entropie vyvolaná vektorovými silami

$$T\sigma_S = - \sum_1^c \vec{J}_1^r \cdot \nabla \mu_1 \quad (10.4-37)$$

Intenzity toků pro všechny složky nejsou nezávislé, platí vazná podmínka (10.1-15) Rovněž hybné síly nejsou nezávislé, platí Gibbsova-Duhemova rovnice⁵⁵

$$\sum x_i \nabla \mu_i = 0 \quad (10.4-38)$$

Z rovnic je možné eliminovat intenzitu toku jedné složky a odpovídající hybnou sílu. Pro jednoduchost tuto eliminaci si ukážeme pro případ tříložkové směsi. Do rov. (10.4-37) pro $c=3$ dosadíme z vazné podmínky (10.1-15)

$$\vec{J}_3^r = - \frac{b_1}{b_3} \frac{x_3}{x_1} \vec{J}_1^r - \frac{b_2}{b_3} \frac{x_3}{x_2} \vec{J}_2^r \quad (10.4-39)$$

a z Gibbsovy-Duhemovy rovnice (10.4-38)

$$\nabla \mu_3 = -(x_1/x_3) \nabla \mu_1 - (x_2/x_3) \nabla \mu_2 \quad (10.4-40)$$

Tím se získá

$$T\sigma_S = \vec{J}_1^r (B_{11} \nabla \mu_1 + B_{12} \nabla \mu_2) + \vec{J}_2^r (B_{21} \nabla \mu_1 + B_{22} \nabla \mu_2) \quad (10.4-41)$$

$$B_{ij} = \delta_{ij} + (b_i/b_j) (x_j/x_i)$$

Nezávislé intenzity toků lze podle rov. (10.4-36) vyjádřit

$$- \begin{bmatrix} \vec{J}_1^r \\ \vec{J}_2^r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nabla \mu_1 \\ \nabla \mu_2 \end{bmatrix} \quad (10.4-42)$$

Dosazením

$$\nabla \mu_i = M_{i1} \nabla c_1 + M_{i2} \nabla c_2, \quad M_{ij} = \partial \mu_i / \partial c_j \quad (i=1,2) \quad (10.4-43)$$

obdržíme tvar Fickova zákona (10.4-5)

$$-\begin{bmatrix} \vec{J}_1^v \\ \vec{J}_2^v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nabla c_1 \\ \nabla c_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D'_{11} & D'_{12} \\ D'_{21} & D'_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nabla c_1 \\ \nabla c_2 \end{bmatrix} \quad (10.4-44)$$

Ze zápisu je zřejmé, že intenzita toku složky závisí u ternární směsi na gradientech koncentrací dvou složek. Může nastat případ, že vznikne nenulový tok složky při nulovém gradientu její koncentrace (osmotická difúze) či záporném gradientu (reversní difúze). Naopak nulový tok složky může nastat v případě nenulového gradientu koncentrace této složky (difúzní bariéra). Pro vznik těchto jevů jsou určující hodnoty směsných (křížových) difúzních koeficientů.

Na základě Onsagerovy reciprocity $L_{12} = L_{21}$ jen tři z difúzních koeficientů jsou nezávislé (avšak $D'_{21} \neq D'_{12}$). Odvození lze snadno rozšířit pro vícesložkovou směs. Poznamenejme, že uvedená teorie nic neříká o hodnotách difúzních koeficientů a velikosti příspěvků jednotlivých hybných sil.

10.4.6. Termodifúze

Jak je vidět z rov. (10.4-35) mohou vyvolat difúzi i další hybné síly, nejen gradienty koncentrací složek.

V dalším budeme uvažovat izobarický, ale neizotermní systém, bez působení vnějších sil a pro jednoduchost tvořený dvěma složkami a, b. Podle rov. (10.4-33), (10.4-34) se uplatní hybné síly

$$X_q = -\nabla \ln T = -(1/T) \nabla T \quad (10.4-45)$$

$$X_i = -T \nabla (\mu_i/T) = -\nabla \mu_i + (\mu_i/T) \nabla T \quad (i=a, b)$$

Podle Gibbsovy-Duhamovy rovnice je jedna z těchto hybných sil závislá a vzhledem k vazné podmínce (10.1-15) je rovněž závislá intenzita difúzního toku jedné ze složek. Považujeme-li za závislou hybnou sílu a intenzitu toku složky b, pak podobným postupem jako v předešlém odstavci se získají rovnice pro vedení tepla ve tvaru 18

$$-\vec{J}_e = \lambda \nabla T + c D_a^D \nabla x_a \quad (10.4-46)$$

a difúzi složky a

$$-\vec{J}_a^n = (D_a^T/T) \nabla T + c D_{ab} \nabla x_a \quad (10.4-47)$$

Koncentrační hybná síla je vyjádřena v molárních zlomcích a intenzita difúzního toku je vztažena k molárně střední konvekční rychlosti, tak se obvykle používá při popisu difúze v plynech. λ je koeficient tepelné vodivosti, D_{ab} difúzní koeficient, D_a^T koeficient termodifúze, D_a^D Dufourův koeficient. Při nulovém koncentračním gradientu nebo pro jednosložkový systém přejde rov. (10.4-46) na známý tvar Fourierova zákona vedení tepla, pro izotermní systém se rov. (10.4-47) zredukuje na Fickův zákon.

Vznik termodifúze si můžeme představit následujícím způsobem. Homogenní směs uvedeme do styku se zásobníky s teplotami $T_1 \ll T_2$. Pak podle (10.4-46) vznikne tepelný tok vlivem gradientu teploty a podle rov. (10.4-47) termodifúzní

tok složky a, který bude vytvářet koncentrační gradient. Tím se vyvolá difúzní tok složky opačným směrem a tím vznikne také transport energie (Dufourův jev). Po dosažení ustáleného stavu bude

$$-\vec{J}_a^T = D_a^T \nabla \ln T + c D_{ab} \nabla x_a = 0 \quad (10.4-48)$$

odkud ⁵

$$\nabla x_a = - (D_a^T / c D_{ab}) \nabla \ln T = -k^T \nabla \ln T \quad (10.4-49)$$

kde teplotně-difúzní poměr k^T závisí na teplotě a složení. Na složení je téměř nezávislý faktor $\alpha^T = k^T / x_a x_b$. Dosazením do rov. (10.4-49)

$$\nabla \ln(x_a/x_b) = -\alpha^T \nabla \ln T \quad (10.4-50)$$

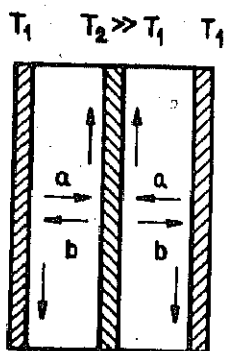
Pro jednosměrnou změnu koncentrací se integrací získá rovnice

$$(x_a/x_b)_2 / (x_a/x_b)_1 = (T_1/T_2)^{\alpha^T} \quad (10.4-51)$$

sloužící k určení faktoru α^T ze změřených koncentrací složek nebo naopak k výpočtu separace. Protože α^T závisí na teplotě, při výpočtech se používá hodnota odpovídající střední teplotě

$$T_s = [T_1 T_2 / (T_1 + T_2)] \ln(T_1/T_2) \quad (10.4-52)$$

Separální efekt termodifúze je nepatrný, nicméně se používá k dělení izotopů v plynné fázi ($\alpha^T \sim 10^{-3}$). Separace se zvyšuje používáním protiproudých kolon podle obr. 10.4-2 při rozdílu teplot stěn ve stovkách K. Průmyslově se využívá termodifúze k izotopickému obohacování uranu (ve formě UF_6). ⁸²



Obr.10.4-2. Schéma protiproudého dělení termodifúzí

10.4.7. Difúze v roztocích elektrolytů

V roztocích disociovaných elektrolytů se uplatňují elektrostatické síly mezi přítomnými ionty. Jednotlivé ionty mají různou pohyblivost, ale vzhledem k podmínce elektro neutrality pohyblivější ionty mohou urychlovat pohyb opačného náboje a zpomalovat pohyb iontů podobného náboje.

Ve zředěných roztocích úplně disociovaných elektrolytů se intenzita difúzního toku iontu (i) vztažená k referenční rychlosti rozpouštědla (0) popisuje Nernstovou-Planckovou rovnicí 13,72

$$\vec{J}_i^0 = -D_i \nabla c_i - c_i u_i \nabla \phi \quad (10.4-53)$$

kde ϕ je elektrostatický potenciál, u_i je elektrická pohyblivost iontu, která se může pro zředěné roztoky vyjádřit Nernstovou-Einsteinovou rovnicí

$$u_i = z_i D_i F / RT \quad (10.4-54)$$

a z_i je náboj iontu. Po dosazení

$$\vec{J}_i^0 = -D_i [\nabla c_i + (z_i c_i F/RT) \nabla \phi] \quad (i=1, \dots, c) \quad (10.4-55)$$

Hustota elektrického proudu je podle Faradayova zákona dána součtem příspěvků iontů

$$\vec{i} = F \sum_1^c z_j \vec{J}_j^0 \quad (10.4-56)$$

a po dosazení z (10.4-55) je

$$\vec{i} = -F \sum z_j D_j \nabla c_j - (F^2/RT) \sum z_j^2 c_j D_j \nabla \phi = -F \sum z_j D_j \nabla c_j - \kappa \nabla \phi \quad (10.4-57)$$

kde κ je specifická vodivost elektrolytu. Jsou-li koncentrační gradienty nulové, přejde rovnice do tvaru Ohmova zákona.

Dále platí rovnice elektroneutality

$$\sum z_j c_j = 0 \quad (10.4-58)$$

a z ní plyne vazná podmínka pro gradienty koncentrací

$$\sum z_j \nabla c_j = 0 \quad (10.4-59)$$

Z této vazné podmínky je možné vyjádřit gradient jedné složky (c) a upravit součet

$$\sum z_j D_j \nabla c_j = \sum_{j=1}^{c-1} z_j (D_j - D_c) \nabla c_j \quad (10.4-60)$$

Vyjádřením $(F/RT) \nabla \phi$ z rov. (10.4-57) a dosazením spolu s (10.4-60) do rovnice (10.4-55) se tato může přepsat formálně do tvaru

$$-\vec{J}_i^0 = \sum_{j=1}^{c-1} D'_{ij} \nabla c_j - (t_i^0/F) \vec{i} \quad (i=1, \dots, c-1) \quad (10.4-61)$$

který pro nulový proud má stejný tvar, jako Fickův zákon (10.4-5). Praktické koeficienty jsou

$$D'_{ij} = \delta_{ij} D_i + t_i^0 z_j (D_c - D_j) \quad (10.4-62)$$

kde převodové číslo

$$t_i^0 = z_i D_i c_i / \sum_{j=1}^c z_j^2 D_j c_j \quad (10.4-63)$$

Pro jeden elektrolyt s ionty 1 a 2 přejde rovnice (10.4-61) na tvar

$$-\vec{J}_1^0 = D'_{11} \nabla c_1 - (t_1^0/F) \vec{i} \quad (10.4-64)$$

$$\text{kde } t_1^0 = z_1 D_1 c_1 / (z_1^2 D_1 c_1 + z_2^2 D_2 c_2) \quad (10.4-65)$$

$$D'_{11} = D_1 D_2 (z_1^2 c_1 + z_2^2 c_2) / (z_1^2 D_1 c_1 + z_2^2 D_2 c_2) \quad (10.4-66)$$

a rovnice elektroneutrality

$$z_1 c_1 = -z_2 c_2 \quad (10.4-67)$$

Pro nulový proud přejde rov. (10.4-64) na Fickův zákon pro binární systém a $D'_{11} = D_{10}$ představuje difúzní koeficient elektrolytu vůči rozpouštědлу 0. Pro nulový gradient koncentrace se získá Kohlrauschův migrační zákon. Pokud ionty budou mít stejnou absolutní hodnotu náboje $|z_1| = |z_2|$, budou mít i stejné koncentrace $c_1 = c_2$ a binární difúzní koeficient podle rov. (10.4-66) bude harmonickým průměrem iontových koeficientů

$$2/D_{10} = 1/D_1 + 1/D_2 \quad (10.4-68)$$

Stejně rovnice (10.4-64) až (10.4-66) se získají pro ternární systém iontů 1, 2 se společným iontem opačného znaménka 3, je-li nulová intenzita difúzního toku společného iontu $\vec{J}_3^0 = 0$. Taková situace se předpokládá při výměně iontů. ⁵⁹ Praktický koeficient D'_{11} je podle (10.4-66) funkcí koncentrací iontů c_1, c_2 , pro které platí rovnice elektroneutrality

$$z_1 c_1 + z_2 c_2 = -z_3 c_3 \quad (10.4-69)$$

Obecně pro ternární směs budou podle rov. (10.4-62) platit pro praktické koeficienty vztahy

$$D'_{11} = D_1 + z_1^2 c_1 D_1 (D_3 - D_1) / \sum_1^3 z_j^2 c_j D_j, \quad D'_{12} = z_1 z_2 c_1 D_1 (D_3 - D_2) / \sum_1^3 z_j^2 c_j D_j \quad (10.4-70)$$

a obdobné vztahy pro koeficienty D'_{22}, D'_{21} záměnou indexů 1, 2. Stejně jako u ternární difúze neelektrolytů vidíme, že praktické koeficienty závisí na koncentracích iontů a na volbě referenčního iontu. Pokud budou stejné difúzní koeficienty iontů $D_1 = D_2 = D_3$, pak $D'_{11} = D_1, D'_{12} = 0, D'_{21} = 0, D'_{22} = D_2$ a platí binární forma Fickova zákona. Naopak, bude-li jeden z iontových koeficientů výrazně vyšší, mohou být směsné koeficienty významné, mohou být i záporné. Např. pro $D_2 \gg D_1, D_3$ podle (10.4-70) jsou $D'_{11} = D_1, D'_{12} = -D_1 z_1 c_1 / z_2 c_2, D'_{21} = (D_3 - D_1) z_1 / z_2, D'_{22} = D_2$.

Jak je ze zápisů předchozích rovnic zřejmé, mohou se použít k popisu difúze elektrolytů, kdy se vyrovnávají koncentrační rozdíly nebo k popisu nucené difúze, kdy vlivem vnějšího elektrostatického potenciálu se vytvářejí koncentrační gradienty v původně homogenní směsi. Druhý způsob se uplatňuje v elektrochemii.

Uvedené rovnice platí pouze ve zředěných roztocích, asi do 10 mol m⁻³. Pro koncentrovanější roztoky je třeba vycházet z vyjádření hybné síly gradientem elektrochemického potenciálu $\nabla(\mu_j + z_j F \phi)$. Klade se

$$\vec{J}_i = \sum_j L_{ij} (\nabla \mu_j + z_j F \nabla \phi) \quad (10.4-71)$$

Pokud se dosadí $\vec{J}_i = \vec{J}_i^0, L_{11} = D_1 c_1 / RT, L_{ij} = 0$ pro $i \neq j$, získají se rovnice (10.4-55).

10.5. Turbulentní difúze

10.5.1. Rovnice kontinuity složky v turbulentním toku

Popis difúze složek v turbulentním toku vychází z představy, že rovnice kontinuity (10.3-18) platí pro místní okamžité hodnoty. Místní okamžitá koncentrace c_1 se vyjadřuje pomocí časově zprůměrněné hodnoty $\bar{c}_1$ a turbulentní fluktuace koncentrace c_1'

$$c_1 = \bar{c}_1 + c_1' \quad (10.5-1)$$

Předpokládá se, že frekvence fluktuací je řádově větší než rychlost změny střední koncentrace s časem při neustáleném ději. Zprůměrněním rov. (10.5-1) v čase $\bar{c}_1 = \bar{\bar{c}}_1 + \bar{c}_1'$ a podle definice bude

$$\bar{c}_1 = \bar{\bar{c}}_1, \quad \bar{c}_1' = 0 \quad (10.5-2)$$

Vyjdeme z rovnice kontinuity dvousložkové směsi (10.3-18), kam dosadíme z (10.5-1) a obdobné rovnice pro rychlost

$$\vec{v}_m = \vec{\bar{v}}_m + \vec{v}_m' \quad (10.5-3)$$

Po dosazení

$$\partial(\bar{c}_a + c_a')/\partial\tau + \nabla[(\bar{c}_a + c_a')(\vec{\bar{v}}_m + \vec{v}_m')] - D_{ab} \nabla^2 (\bar{c}_a + c_a') = -k(\bar{c}_a + c_a')^2 \quad (10.5-4)$$

Poslední člen odpovídá zániku složky a nevratnou reakcí 2. řádu $\sigma_a = kc_a^2 = k(\bar{c}_a + 2\bar{c}_a c_a' + c_a'^2)$. Zprůměrněním výrazu

$$(\bar{c}_a + c_a')(\vec{\bar{v}}_m + \vec{v}_m') = \bar{c}_a \vec{\bar{v}}_m + \bar{c}_a \vec{v}_m' + \bar{c}_a' \vec{\bar{v}}_m + \bar{c}_a' \vec{v}_m' = \bar{c}_a \vec{\bar{v}}_m + \bar{c}_a' \vec{v}_m' \quad (10.5-5)$$

a využitím (10.5-2) se získá rovnice pro veličiny vyhlazené v čase

$$\partial\bar{c}_a/\partial\tau + (\bar{c}_a \vec{\bar{v}}_m + \bar{c}_a' \vec{v}_m') - \nabla(D_{ab} \nabla \bar{c}_a) = -k \bar{c}_a^2 - k \bar{c}_a'^2 \quad (10.5-6)$$

ve srovnání s rov. (10.3-18) je zde navíc člen

$$\vec{J}_{Ta} = \bar{c}_a' \vec{v}_m' \quad (10.5-7)$$

představující turbulentní intenzitu toku složky a, která je vyvolána turbulentními fluktuacemi a dále člen $\sigma_{Ta} = k \bar{c}_a'^2$ představující přírůstek reakční rychlosti v turbulentním toku.

10.5.2. Turbulentní difuzivita

Turbulentní fluktuace vyrovnávají koncentrační rozdíly a působí stejným způsobem jako tepelný pohyb molekul při molekulární difúzi. Proto se turbulentní intenzita toku složky vyjadřuje formou Fickova zákona a pro izotropní turbulenci

$$-\vec{J}_{T1} = D_T \nabla \bar{c}_1 \quad (10.5-8)$$

kde D_T je koeficient turbulentní difúze (turbulentní difuzivita). Nezávisí na fyzikálních vlastnostech systému a je určen povahou turbulence. Vyjadřuje se součinem směšovací délky (měřítko turbulence) L a střední flukтуаční rychlosti $v'_s = (\overline{v'^2})^{0,5}$

$$D_T = L v'_s \quad (10.5-9)$$

Celková intenzita difúzního toku složky ve dvousložkové směsi

$$- \vec{J}_1^m = (D_T + D_{1j}) \nabla \bar{c}_1 \quad (10.5-10)$$

zahrnuje příspěvek turbulentní a molekulární difúze. Hodnota turbulentní difuzivity je řádově vyšší, než molekulární. V plynech poměr D_T/D_{1j} je řádově 10^2 , v kapalinách 10^5 .

V heterogenních systémech je intenzita turbulentní difúze odlišná v jádru toku a u mezifázového rozhraní. Pro jádro toku jsou charakteristické víry velkého měřítko, ovlivňující rozdělení koncentrací složek v proudu. U fázového rozhraní se uplatňují víry malého měřítko, zvyšující intenzitu difúze a rovněž vyrovnávající koncentrace difundujících složek.

Turbulentní difuzivita je veličina analogická turbulentní kinematické viskozitě a turbulentní teplotní vodivosti. Tyto veličiny mají stejný rozměr a přibližně stejnou hodnotu, podle podmínek toku. Na rozdíl od molekulárních transportních veličin jsou závislé na rychlosti toku a jsou lokálními vlastnostmi turbulentního toku.

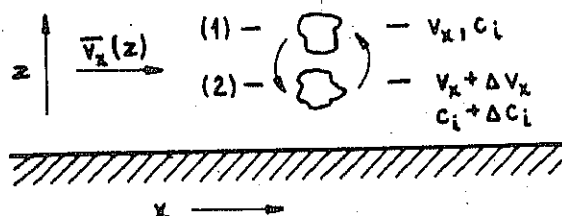
Pro jednosměrný tok podle obr. 10.5-1, kde $v_x = \bar{v}_x + v'_x$, $v_y = v'_y$, $v_z = v'_z$, a jednosměrnou difúzi $J_{1z} = -D_T dc_1/dz$ se v analogii k rovnicím odvozeným v hydrodynamice ⁵ může použít pro výpočet turbulentní difuzivity např. Kármánova rovnice

$$D_T = K^2 |(\overline{dv_x}/dz)^3 / (d^2 \bar{v}_x / dz)^2| \quad K = 0,36-0,40 \quad (10.5-11)$$

nebo Deisslerův empirický výraz pro oblast u stěny

$$D_T = n^2 \bar{v}_x z [1 - \exp(-n^2 \bar{v}_x z / \nu)] \quad n = 0,124 \quad (10.5-12)$$

kde ν je kinematická viskozita. Jak je vidět z těchto rovnic, D_T závisí na souřadnici z . Z druhé rovnice je rovněž vidět, že v blízkosti stěny (fázového rozhraní) pro $z \rightarrow 0$ je $D_T \rightarrow 0$ a může být srovnatelná nebo menší než molekulární difuzivita.



Obr. 10.5-1. Turbulentní difúze v jednosměrném toku

10.6. Dispersní tok

Obecnějším modelem zahrnujícím i další jevy způsobující vyrovnávání koncentračních rozdílů je model dispersního toku, podle kterého celkový tok vznikne superpozicí neuspořádaného toku (v makroměřítu) na

píستový tok.

V zařizováních protékání tekutinou může docházet k vyrovnávání koncentrací promícháváním ve velkých měřících, srovnatelných s rozměry zařízení nebo jeho sekcí. Rovněž vlivem vestaveb nebo výplně částice tekutiny mohou mít různé rychlosti a jejich smíchání rovněž vede k vyrovnání koncentračních rozdílů podél osy toku. Formálně stejným zápisem jako pro turbulentní difúzi v jednosměrném toku nestlačitelné kapaliny se získá rovnice kontinuity toku s axiální disperzí

$$\frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \bar{v}_z \left(\frac{\partial c_1}{\partial z} \right) - D_z \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} = \sigma_1 \quad (10.6-1)$$

D_z je koeficient axiální (podélné) disperse, který na rozdíl od turbulentní difúzivity závisí i na uspořádání průtočného systému. $\bar{v}_z$ je střední rychlost vztažená na volný průtočný průřez $\bar{v}_z = V/S\varepsilon$ (V je objemový tok, S průřez, ε relativní volný objem). Odchylka od píستového toku rychlosti $\bar{v}_z$ odpovídá podle rov. (10.6-1) axiální disperzi a je způsobena příčnými nerovnoměrnostmi v rychlostech, turbulentní difúzí a promícháváním, případně molekulární difúzí. Model dispersního toku vyjadřuje hydrodynamickou strukturu toku jako celku bez detailního popisu dílčích procesů.

Složitější model zahrnuje i příčnou disperzi. Rovnice kontinuity složky v cylindrických souřadnicích s axiální symetrií bude ve tvaru

$$\frac{\partial c_1}{\partial \tau} + \bar{v}_z \frac{\partial c_1}{\partial z} - D_z \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} - \frac{D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c_1}{\partial r} \right) = \sigma_1 \quad (10.6-2)$$

kde D_r je koeficient radiální (příčné) disperse.

Axiální disperse je nežádoucí jev, neboť vyrovnáváním koncentračních rozdílů podél osy toku se snižují hybné síly sdílení hmoty. Naopak radiální disperse vyrovnávající koncentrace po průřezu snižuje nežádoucí efekty axiální disperse.

11. Řešení difúzních rovnic

Je známo několik set řešení rovnic (10.2-19) pro různé situace procesu difúze¹⁰ nebo vedení tepla⁸, které je popsáno rovnicemi stejného tvaru. Zde si ukážeme některé jednoduché případy, které mají základní význam pro popis sdílení hmoty v separačních procesech.

K řešení diferenciálních rovnic jsou nezbytné okrajové podmínky a u neustálých procesů i počáteční. Okrajové podmínky mohou být několika druhů a v daném místě předepisovat (1) koncentraci složky, (2) intenzitu toku složky, (3) vztah mezi intenzitou toku složky a koncentrací, (4) vztah mezi intenzitami toků nebo intenzitou toku složky a rychlostí zániku či vzniku chemickou reakcí.

11.1. Jednosměrná ustálená difúze

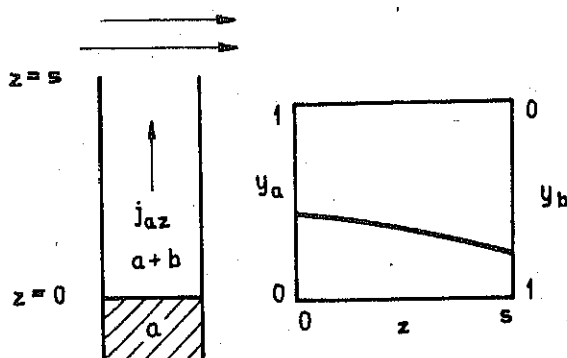
V první části se budeme zabývat ustálenou jednosměrnou difúzí, kdy rovnice kontinuity (10.3-4) je obyčejnou diferenciální rovnicí tvaru

$$r^{-m} d(r^m j_{1r})/dr = \sigma_1 \quad (11.1-1)$$

při použití pravouhlých souřadnic $m=0$, cylindrických $m=1$, sférických $m=2$.

11.1.1. Difúze nehybnou vrstvou plynu

Budeme uvažovat ustálenou difúzi složky v nehybné vrstvě v dvousložkovém systému bez chemické reakce. Příkladem takového děje je vypařování složky (a) z kapalného stavu ve směru z do nehybné vrstvy plynu tvořeného složkou (b), jak je zakresleno na obr. 11.1-1



Obr. 11.1-1. Vypařování do nehybné vrstvy plynu

Integrací bilanční rovnice (11.1-1)

$$dj_{az}/dz = 0 \quad (11.1-2)$$

se získá

$$j_{az} = \text{konst.} \quad (11.1-3)$$

V dalším budeme předpokládat konstantní molární hustotu směsi. Pak podle odst. 10.1. objemově střední konvekční rychlost je rovna molárně střední. Dále využijeme rov. (10.1-22) mezi intenzitou konvekčního toku složky a směsi a rov. (10.1-25)

podle které se intenzita konvekčního toku směsi rovná intenzitě celkového toku. Posléze použijeme 1. Fickův zákon (10.2-14) s konstantní difuzivitou. Pak

$$j_{az} = y_a j_z - c D_{ab} dy_a/dz \quad (11.1-4)$$

Po separaci proměnných

$$(j_{az}/g_a - c D_{ab})dz = dy_a/(y_a - g_a) \quad (11.1-5)$$

kde poměr intenzit toků je označen

$$g_a = j_{az}/j_z \quad (11.1-6)$$

se integrací získá

$$(j_{az}/g_a - c D_{ab})z = \ln(y_a - g_a) + B \quad (11.1-7)$$

K určení integrační konstanty použijeme okrajovou podmínku

$$z = 0 \quad y_a = y_{a0} \quad (11.1-8)$$

kdy y_{a0} se předpokládá konstantní a rovná se hodnotě při nasycení (rovnováze) $y_{a0} = K_a x_{a0}$. Pokud složka b nekondenzuje, je $x_{a0} = 1$. Dosazením podmínek (11.1-8) do řešení (11.1-7) se získá $B = -\ln(y_{a0} - g_a)$ a řešení ve tvaru

$$y_a - g_a = (y_{a0} - g_a) \exp [(j_{az}/g_a \cdot D_{ab}) z] = \quad (11.1-9a)$$

$$= (y_{a0} - g_a) \exp [(j_z / c D_{ab}) z] \quad (11.1-9b)$$

K eliminaci neznámé intenzity toku se použije druhá okrajová podmínka

$$z = s, \quad y_a = y_{as} \quad (11.1-10)$$

Dosazením do řešení (11.1-9) se spolu s tímto získá rovnice popisující koncentrační profil složky

$$\ln \frac{y_a - g_a}{y_{a0} - g_a} = \frac{z}{s} \ln \frac{y_{as} - g_a}{y_{a0} - g_a} \quad (11.1-11)$$

Intenzita toku složky bude podle rov. (11.1-9a)

$$j_{az} = c(D_{ab}/s)g_a \ln [(y_{as} - g_a)/(y_{a0} - g_a)] \quad (11.1-12)$$

Označíme-li logaritmickou střední hodnotu

$$(y_a - g_a)_{ls} = [(y_{as} - g_a) - (y_{a0} - g_a)] / \ln [(y_{as} - g_a)/(y_{a0} - g_a)] \quad (11.1-13)$$

pak rov. (11.1-12) lze zapsat

$$j_{az} = -(g_a \cdot D_{ab}/s) (y_{a0} - y_{as}) / (y_a - g_a)_{ls} \quad (11.1-14)$$

V limitním případě $y_a \rightarrow 0$ nebo při nulové intenzitě toku směsi $j_z = 0$ se původní rovnice (11.1-4) zjednoduší na vztah neobsahující konvekční člen

$$j_{az} = -c D_{ab} dy_a/dz \quad (11.1-15)$$

Po separaci proměnných a integraci

$$j_{az} z / c D_{ab} = -y_a + B \quad (11.1-16)$$

Z okrajové podmínky (11.1-8) je $B = y_{a0}$ a eliminací j_{az} pomocí okrajové podmínky (11.1-10) se získá v tomto případě lineární koncentrační profil

$$z/s = (y_{a0} - y_a)/(y_{a0} - y_{as}) \quad (11.1-17)$$

Intenzita toku složky se získá z rov. (11.1-16) pro $z = s$

$$j_{az} = (c D_{ab}/s)(y_{a0} - y_{as}) \quad (11.1-18)$$

Rovnice (11.1-9) až (11.1-14) představují řešení pro libovolnou konečnou hodnotu g_a . Fyzikální situaci obr. 11.1-1 odpovídá nulová intenzita toku složky b a z definice (11.1-6) je $g_a = 1$. Logaritmická střední hodnota (11.1-13) po dosazení $y_a - 1 = -y_b$ přechází v záporně vzatou logaritmickou střední hodnotu zlomku y_b

$$(y_a - 1)_{ls} = -(y_{bs} - y_{b0}) / \ln(y_{bs}/y_{b0}) = -y_b \quad (11.1-19)$$

V tomto případě ze zápisu rov. (11.1-4) pro složku b

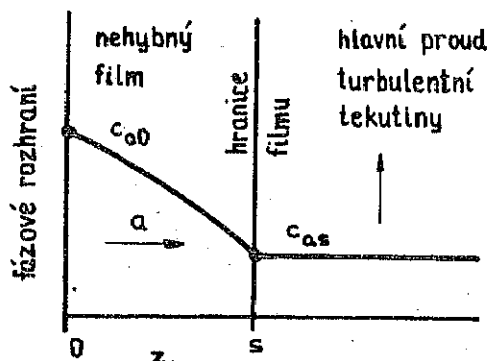
$$0 = y_b j_{az} - c D_{ab} dy_b/dz \quad (11.1-20)$$

vidíme, že při nulové celkové intenzitě toku složky je nenulová intenzita konvekčního toku složky. Konvekční tok složky b je kompenzován difúzí této složky v opačném směru. Konvekce vyvolaná difúzí ve vrstvě nehybné tekutiny se někdy nazývá Stefanovou konvekci. Z porovnání rovnic (11.1-4), (11.1-15) a jejich řešení (11.1-11) a (11.1-17) je patrné, že nelinearita koncentračních profilů je způsobena konvekčním tokem.

Bude-li se z kapaliny odpařovat i složka b, pak $j_{bz} > 0$, $1/g_a > 1$. Naopak, bude-li složka b kondenzovat, pak $j_{bz} < 0$, $1/g_a < 1$. Pokud $j_{bz} = -j_{az}$ bude $j_z = 0$, $1/g_a = 0$ a platí rovnice (11.1-15) až (11.1-18). Tento zvláštní případ ekvimolárního protitoku složek se může vyskytovat v destilačních procesech se stejnými molárními výparnými tepley složek.

11.1.2. Filmový model přestupu látky

Jednoduchý model přestupu látky u fázového rozhraní vychází z představy, že odpor sdílení látky je soustředěn v nehybném filmu u fázového rozhraní, ve kterém probíhá transport složek molekulární difúzí. Vně tohoto filmu (v turbulentním jádru) jsou konstantní koncentrace přecházejících složek (obr.11.1-2). V dvousložkové směsi se definuje koefficient přestupu látky vztahy



$$j_a = k_c (c_{a0} - c_{as}) \quad j_a = k_c (c_{a0} - c_{as}) \quad (11.1-21)$$

jako poměr intenzity toku složky k hybné síle. Hybnou silou je rozdíl koncentrací na fázovém rozhraní c_{a0} a na hranici filmu c_{as} . Převrácená hodnota $1/k_c$ představuje odpor k přestupu složky.

Je-li molární hustota směsi konstantní, můžeme rovnici přepsat

$$j_a = ck_c (y_{a0} - y_{as}) \quad (11.1-22)$$

Součin $ck_c = k_y$ představuje koeficient přestupu složky při vyjádření hybné síly rozdílem molárních zlomků. Použitím různých

koncentračních jednotek se získají vždy odpovídající koeficienty přestupu. Obvykle se dává přednost (alespoň v kapalinách) koeficientu k_c , ale používají se i jiné.

Porovnáme-li rovnice (11.1-22) s (11.1-14) pro transport jedné složky ($g_a=1$), vidíme, že

$$k_c = (D_{ab}/s)(1/y_{b1s}) \quad (11.1-23)$$

závisí na koncentracích. Pouze v případě $y_a \rightarrow 0$ nebo ekvimolární protidifúzi podle rovnice (11.1-18)

$$k_{cO} = D_{ab}/s$$

(11.1-24)

závisí koeficient pouze na difuzivitě a tloušťce filmu. O této tloušťce filmu se předpokládá, že závisí na intenzitě turbulence v hlavním proudu, tj. na hydrodynamických podmínkách. Model předpokládá zlom v koncentračním profilu na hranici filmu, ve skutečnosti přechod je spojitý.

Úpravou rov. (11.1-24) se získá bezrozměrová veličina $k_{cO}s/D_{ab} = 1$. Nahrazením neznámé tloušťky filmu jinou referenční délkou (1) se získá Sherwoodovo kritérium

$$Sh = k_c l / D_{ab}$$

(11.1-25)

které za stejných podmínek bude konstantní. Experimentálně, nebo užitím analogie s vedením tepla a prouděním, se určuje závislost na bezrozměrových veličinách charakterizujících hydrodynamické podmínky a tím i tloušťku filmu. Přesto, že model je vzdálený od fyzikální reality, stal se užitečným jako základ pro korelace koeficientů přestupu látky.

Při experimentálních měřeních se získává tok přes fázové rozhraní $\dot{n}_a$. Není-li mezifázová plocha definována, nebo není stanovitelná, vztahuje se tok na objem systému a vyhodnocuje se součinem $k_c a$, kde a je měrný mezifázový povrch

$$\dot{n}_a/V = j_a a = k_c a (c_{aO} - c_{aS})$$

(11.1-26)

Můžeme se také setkat s koeficienty přestupu složky představující poměr intenzity difúzního toku složky k hybné síle⁵

$$j_{az} - y_{aO} j = ck^* (y_{aO} - y_{aS})$$

(11.1-27)

Použití těchto koeficientů se doporučuje v případech vysokých hodnot intenzity toku směsi. Dosazením derivace z řešení (11.1-9b) do původní rovnice (11.1-4) se získá

$$j_{az} = y_a j_z - (y_{aO} j_z - j_{az}) \exp \left[(j_z / c D_{ab}) z \right]$$

(11.1-28)

Zapsáním pro $z = 0$, $z = s$ a odečtením se obdrží rozdíl

$$j_{az} - y_{aO} j_z = j_z (y_{aO} - y_{aS}) / \left[\exp (j_z / c D_{ab}) - 1 \right]$$

(11.1-29)

představující intenzitu difúzního toku na fázovém rozhraní. Z porovnání rovnic (11.1-27) a (11.1-29) vyplývá možnost vyjádření k^* pomocí koeficientu $k_{cO} = D_{ab}/s$. Koeficient k^* není koeficientem přestupu složky v obvyklém smyslu, slouží k vypočtení j_{az} z rovnice (11.1-27).

11.1.3. Difúze s heterogenní reakcí

Ustálený koncentrační profil složky ve filmu se může ustavit také v důsledku heterogenní reakce na fázovém rozhraní. Příkladem takového děje může být difúze plynným filmem u povrchu katalyzátoru. Tímto filmem musí reagující složky dospět k povrchu katalyzátoru a po uskutečnění reakce produkty přecházejí zpět do hlavního proudu (jádra) plynu.

Pokud se omezíme na dvousložkovou směs, pak připadá v úvahu reakce odpovídající polymeraci složky a



kde n_a je stechiometrický koeficient. Pak vztah mezi intenzitami toků složek

$$j_b = -(1/n_a) j_a \quad (11.1-31)$$

Proces lze popsat rovnicemi (11.1-4) až (11.1-14), kde podle definice (11.1-6)

$$g_a = n_a / (n_a - 1) \quad (11.1-32)$$

Koncentrace složky na povrchu katalyzátoru (v místě $z=s$) je určena rychlostí chemické reakce

$$j_{az} = k_s c_{as}^m = k_s c_s^m y_{as}^m \quad (11.1-33)$$

kde k_s je rychlostní konstanta povrchové reakce. V ustáleném stavu

$$y_{as} = (j_{az}/k_s)^{1/m} / c \quad (11.1-34)$$

je konstantní. Dosazením do rov. (11.1-12) se získá rovnice pro určení j_{az} . Pro reakci 1. řádu ($m=1$) a vysokou reakční konstantu k_s lze využít přibližného vyjádření $\ln(1-x) \approx -x$ pro $x \rightarrow 0$ k náhradě $\ln(1-j_{az}/ck_s g_a)$ v řešení (11.1-12) a vyjádřit

$$j_{az} = - \frac{g_a D_{ab}/s}{1 + D_{ab}/k_s s} \ln(1 - y_{a0}/g_a) \quad (11.1-35)$$

Vliv rychlosti povrchové reakce na celkový děj je vyjádřen bezrozměrovou veličinou $D_{ab}/s k_s$. Při okamžité reakci bude v rovnicích (11.1-11) až (11.1-14) dosazeno $y_{as} = 0$ a řídicím dějem bude difúze složky (a) k rozhraní.

Řešení lze rozšířit i na případ difúze v tříložkové směsi a reakci



kde n_i jsou příslušné stechiometrické koeficienty. Podle diskuse v odst. 10.4.2 je možné uvažovat platnost binární formy Fickova zákona v případech rovnosti binárních difúzních koeficientů ($D_{ab} = D_{ac} = D_{bc}$) nebo v případě, kdy jedna reagující složka bude v přebytku ($x_b \rightarrow 1$). Ze stechiometrie

$$j_{bz} = n_b j_{az}/n_a \quad j_{cz} = -n_c j_{az}/n_a \quad (11.1-37)$$

a podíly toků podle (11.1-6)

$$g_i = n_i / (n_a + n_b - n_c) \quad (i = a, b, c) \quad (11.1-38)$$

Rovnice popisující difúzi složek budou opět ve tvaru (11.1-4) až (11.1-14). Z rychlosti reakce

$$j_{az} = k_{as} c_{as}^m c_{bs}^n = k_{as} c_s^p y_{as}^m y_{bs}^n \quad (p = m+n) \quad (11.1-39)$$

se vyjádří zlomky y_{as} , y_{bs} . Neznámé y_{as} , y_{bs} , j_{az} , j_{cz} se mohou určit z rov. (11.1-37), (11.1-39) a řešení (11.1-12) pro složky a, b. Pro $y_b \rightarrow 1$ se zjednoduší

okrajová podmínka (11.1-39), pro okamžitou chemickou reakci $y_{as} = 0$.

11.1.4. Vícesložková difúze v nehybném filmu

Exaktní řešení vychází z integrace Stefanových=Maxwellových rovnic (10.4-2)

$$dy_i/dz = \sum_{k \neq i} (y_i j_k - y_k j_i) / (c D_{ik}/s) \quad (11.1-40)$$

V zápisu je bezrozměrová délková souřadnice $Z = z/s$ vztažena na tloušťku filmu. Srovnáním řešení s rovnicemi

$$j_i = c \sum_{j=1}^{c-1} k'_{ij} (y_{j0} - y_{js}) \quad (11.1-41)$$

se mohou určit praktické koeficienty přestupu k'_{ik} , které se však nerovnají binárním koeficientům.^{2,51}

Často se používá zjednodušený přístup, který budeme v dalším využívat, vycházející z pseudobinární formy Fickova zákona. Pro každou složku (i) se určí pseudobinární difúzní koeficient D_i složky vůči zbývajícím směsí ze středních hodnot koncentrací složek ve filmu. Tento střední difúzní koeficient se považuje za konstantní a využívají se rovnice odvozené pro binární směs. Po výpočtu intenzit toků složek se hodnoty pseudobinárních koeficientů mohou korigovat podle rov. (10.4-8). Efektivní tloušťka filmu (s) se odhadne ze známé hodnoty k_{a0} pro vhodnou binární směs a difúzního koeficientu této binární směsi. Tím se mohou získat pseudobinární koeficienty přestupu složek $k_{ci0} = D_i/s$.

11.2. Difúze s homogenní chemickou reakcí

Představa nehybného filmu a turbulentního jádra se může uplatnit i v případě, že přechod složky je doprovázen homogenní chemickou reakcí, obecně probíhající jak ve filmu, tak v jádře tekutiny. Uvedenou situaci si ukážeme na případu absorpce.

11.2.1. Absorpce s chemickou reakcí

Budeme uvažovat ustálený proces v průtočném promíchávaném zařízení. Do kapaliny se absorbuje plynná složka (a), která reaguje s reakčním činidlem (b) přítomným v kapalině nevratnou reakcí



Exaktní analýza procesu je komplikovaná, zde si ukážeme zjednodušený model.³⁶ Předpokládejme, že každá bublina je obklopena nehybným filmem kapaliny tloušťky s , který je malý ve srovnání s průměrem bubliny, a že v jádře kapaliny (vně filmu) jsou koncentrace složek stejné jako na hranici filmu.

Pokud koncentrace přecházející složky je nízká a lze zanedbat vliv konvekce, rovnice difúze v kapalině konstantní hustoty bude ve tvaru

$$-D_a d^2 c_a / dz^2 = \sigma_a \quad (11.2-2)$$

kde D_a je střední difúzní koeficient složky vzhledem ke směsi, případně rozpouštědla. Probíhá-li reakce 2. řádu, pak

$$-r_a = k^+ c_b c_a \quad (11.2-3)$$

Budeme předpokládat, že v kapalině je přebytek reakčního činidla a že jeho koncentrace se prakticky nemění. Pak součin $k^+ c_b$ můžeme považovat za konstantu a rychlost reakce bude záviset jen na koncentraci c_a (reakce pseudoprvního řádu). Dosazením do rovnice (10.2-2) se získá

$$d^2 c_a / dz^2 - H^2 c_a = 0 \quad (11.2-4)$$

kde bezrozměrová souřadnice $Z = z/s$ a konstanta

$$H^2 = k^+ c_{bs} s^2 / D_a = k^+ c_{bs} D_a / k_L^2 \quad (11.2-5)$$

kde c_{bs} je koncentrace reakčního činidla na hranici filmu s turbulentním jádrem (a v turbulentním jádru), s je tloušťka filmu, která podle filmové teorie (11.1-24) se může vyjádřit $s = D_a / k_L$, k_L je koeficient přestupu složky (a) v kapalině (L). Veličina H se také nazývá Hattovo číslo (kritérium).

Fyzikální význam Hattova čísla vyplývá z rozšíření zlomku v rov. (11.2-5) koncentrací na fázovém rozhraní c_{a0}

$$H^2 = \frac{k^+ c_{bs} c_{a0} s}{D_a (c_{a0} - 0) / s} \quad (11.2-6)$$

kde čitatel představuje maximální konverzi ve filmu a jmenovatel maximální difúzní transport filmem.

Jako okrajové podmínky uvažujeme ustavení rovnovážné koncentrace c_{a0} na fázovém rozhraní ($z=0$) a konstantní koncentraci c_{as} na hranici filmu ($z=s$)

$$Z = 0 \quad c_a = c_{a0} \quad (11.2-7)$$

$$Z = 1 \quad c_a = c_{as} \quad (11.2-8)$$

Na hranici filmu bude platit bilance

$$A j_{as} = V k^+ c_{bs} c_{as} \quad (11.2-9)$$

kde A je mezifázový povrch, V objem jádra kapaliny. Bilance vyjadřuje, že v ustáleném stavu tok složky z filmu do jádra se rovná spotřebě složky chemickou reakcí v jádře. Intenzita toku

$$j_{as} = (V/A) k^+ c_{bs} c_{as} \quad (11.2-10)$$

Poměr objemu jádra kapalně fáze a mezifázového povrchu se může vyjádřit

$$V/A = (\phi - as)/a = \phi/a - s \quad (11.2-11)$$

pomocí zádrže kapalně fáze ϕ a měrného mezifázového povrchu a , obě veličiny jsou vztaženy na celkový objem.

Diferenciální rovnici (11.2-4) odpovídá charakteristická rovnice $m^2 = H^2$, jejíž kořeny jsou $m_{1,2} = \pm H$. Řešení je pak ve tvaru

$$c_a = B_1 e^{HZ} + B_2 e^{-HZ} \quad (11.2-12)$$

Integrační konstanty se určí z okrajových podmínek (11.2-7) a (11.2-8)

$$c_{a0} = B_1 + B_2 \quad (11.2-13)$$

$$c_{as} = B_1 e^H + B_2 e^{-H} \quad (11.2-14)$$

odkud

$$B_1 = \frac{c_{as} - c_{a0} e^{-H}}{e^H - e^{-H}} = \frac{c_{as} - c_{a0} e^{-H}}{2 \sinh H} \quad (11.2-15)$$

$$B_2 = \frac{c_{a0} e^H - c_{as}}{e^H - e^{-H}} = \frac{c_{a0} e^H - c_{as}}{2 \sinh H}$$

V zápisu se využila definice hyperbolické funkce $\sinh x = 0,5(e^x - e^{-x})$. Partikulární řešení je pak ve tvaru

$$c_a = [c_{as} \sinh(HZ) + c_{a0} \sinh(H(1-Z))]/\sinh H \quad (11.2-16)$$

Intenzita toku složky v daném místě

$$j_{az} = -D_a \frac{dc_a}{dz} \Big|_z = -(D_a/s) \frac{dc_a}{dZ} \Big|_Z \quad (11.2-17)$$

S využitím vztahu pro derivaci hyperbolického sinu

$$(\sinh x)' = 0,5(e^x - e^{-x})' = 0,5(e^x + e^{-x}) = \cosh x \quad (11.2-18)$$

je

$$\frac{dc_a}{dZ} = H [c_{as} \cosh(HZ) - c_{a0} \cosh(H(1-Z))]/\sinh H \quad (11.2-19)$$

Intenzita toku složky na fázovém rozhraní je

$$j_{a0} = (H D_a/s) (c_{a0} \cosh H - c_{as})/\sinh H \quad (11.2-20)$$

a na hranici s turbulentním jádrem

$$j_{as} = (H D_a/s) (c_{a0} - c_{as} \cosh H)/\sinh H \quad (11.2-21)$$

Koncentrace na hranici s turbulentním jádrem se určí z bilance (11.2-10)

$$(H D_a/s) (c_{a0} - c_{as} \cosh H)/\sinh H = (V/A)k^+ c_{bs} c_{as} \quad (11.2-22)$$

odkud

$$c_{as} = c_{a0}/(\cosh H + (V/As) H \sinh H) \quad (11.2-23)$$

kde V/As je poměr objemu jádra fáze a filmu.

11.2.2. Absorpce do nehybné vrstvy

Limitním případem ($V/As = 0$) představuje absorpce do nehybné vrstvy bez turbulentního jádra. V tomto případě je vrstva omezena tuhou stěnou a místo okrajové podmínky (11.2-8) se uplatní podmínka nulového toku na hranici $j_{as} = 0$, která je podle rov. (11.2-17) ekvivalentní podmínce

$$Z = 1 \quad dc_a/dZ = 0 \quad (11.2-24)$$

Dosazením obecného řešení (11.2-12) se získá rovnice nahrazující podmínku (11.2-14)

$$B_1 e^{H/2} - B_2 e^{-H/2} = 0 \quad (11.2-25)$$

Řešením této rovnice s druhou podmínkou (11.2-13) se získají integrační konstanty

$$B_1 = c_{a0} e^{-H/2} \cosh H \quad B_2 = c_{a0} e^{H/2} \cosh H \quad (11.2-26)$$

a jejich dosazením do obecného řešení (11.2-12)

$$c_a = c_{a0} \cosh [H(1 - Z)] / \cosh H \quad (11.2-27)$$

Koncentrace na hranici s nepropustnou stěnou $Z = 1$ ($z = s$)

$$c_{as} = c_{a0} / \cosh H \quad (11.2-28)$$

Derivace

$$dc_a/dZ = -c_{a0} H \sinh [H(1 - Z)] / \cosh H \quad (11.2-29)$$

neboť

$$(\cosh x)' = 0,5(e^x + e^{-x})' = 0,5(e^x - e^{-x}) = \sinh x \quad (11.2-30)$$

Intenzita toku u fázového rozhraní podle rov. (11.2-17) a (11.2-29)

$$j_{a0} = (HD_a/s) c_{a0} \tanh H \quad (11.2-31)$$

kde $\tanh H = \sinh H / \cosh H$.

11.2.3. Reakční faktor

Definuje se reakční faktor

$$E = j_{a0} \text{ (s chem.reakcí) } / j_{a0} \text{ (bez chem.reakce při } c_{as} = 0) \quad (11.2-32)$$

Použitím filmového modelu

$$E = j_{a0} / k_L c_{a0} \quad (11.2-33)$$

Význam zavedení reakčního faktoru spočívá v tom, že na základě znalosti koeficientu přestupu složky v systému bez chemické reakce se může určit intenzita toku složky v procesu s chemickou reakcí ze známých vztahů pro reakční faktor.

V našem případě dosazením z rov. (11.2-20) a (11.2-33)

$$E = \frac{H}{\sinh H} \left(\cosh H - \frac{1}{\cosh H + (V/As)H \sinh H} \right) \quad (11.2-34)$$

reakční faktor závisí na Hattově čísle a poměru objemu jádra a filmu V/As .

Vyšetříme ještě limitní podmínky. Při nízkém poměru objemu filmu a jádra bude

$$E = H \operatorname{ctgh} H \quad [As/V \rightarrow 0] \quad (11.2-35)$$

Z rozvinutí funkce v řadu ⁷

$$\operatorname{ctgh} x = 1/x + x/3 - x^3/45 + \dots \quad (11.2-36)$$

vidíme, že pro $H \rightarrow 0$ bude $H \operatorname{ctgh} H = 1$ a

$$E = 1 \quad [As/V \rightarrow 0, H \rightarrow 0] \quad (11.2-37)$$

Z definice $\operatorname{ctgh} x = (e^x + e^{-x})/(e^x - e^{-x})$ plyne, že v limitě $x \rightarrow \infty$ je $\operatorname{ctgh} x = 1$, takže pro vysoké hodnoty H

$$E = H \quad [As/V = 0, H \rightarrow \infty] \quad (11.2-38)$$

Druhá mezní situace $V/As=0$ představuje absorpci do nehybné vrstvy bez turbulentního jádra. V tomto případě

$$E = H \operatorname{tgh} H \quad [V/As = 0] \quad (11.2-39)$$

Z rozvinutí v řadu

$$\operatorname{tgh} x = x - x^3/3 + \dots \quad (11.2-40)$$

vidíme, že pro nízké hodnoty H

$$E = 0 \quad [V/As = 0, H \rightarrow 0] \quad (11.2-41)$$

Z definice $\operatorname{tgh} x = (e^x - e^{-x})/(e^x + e^{-x})$ plyne, že v limitě $x \rightarrow \infty$ je $\operatorname{tgh} x = 1$, takže pro vysoké hodnoty H

$$E = H \quad [V/As = 0, H \rightarrow \infty] \quad (11.2-42)$$

Závislost reakčního faktoru na Hattově čísle a poměru objemů jádra a filmu je zakreslena na obr.11.2-1.

11.2.4. Pomalé chemické reakce v turbulentním jádru

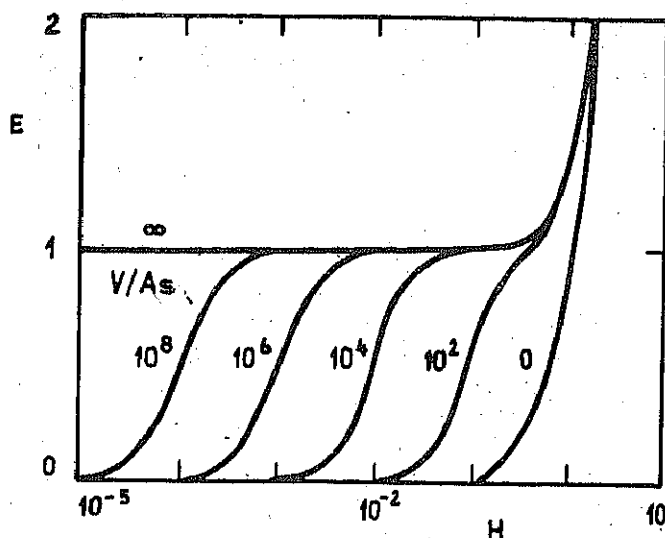
Pro nízké hodnoty H lze na základě rozvoju hyperbolických funkcí

$$\sinh x = x + x^3/3! + \dots, \quad \cosh x = 1 + x^2/2! + \dots \quad (11.2-43)$$

položit $\sinh H = H$, $\cosh H = 1$ a dosadit do vztahů (11.2-14) až (11.2-21). Z rov. (11.2-16) se získá lineární koncentrační profil

$$c_a - c_{a0} = Z(c_{as} - c_{a0}) \quad (Z = z/s) \quad (11.2-44)$$

a z rovnic (11.2-20) a (11.2-21) stejné intenzity toků



Obr. 11.2-1. Reakční faktor absorpce doprovázené nevratnou chemickou reakcí pseudo-prvního řádu

$$j_{a0} = j_{as} = (D_a/s)(c_{a0} - c_{as}) \quad (11.2-45)$$

což jsou vztahy odpovídající difúzi bez chemické reakce. Tyto výsledky odpovídají fyzikální představě, že při nízké reakční rychlosti se reakce ve filmu neuplatní a probíhá pouze v turbulentním jádru. Reakční faktor (11.2-32) v takovém případě je

$E = (c_{a0} - c_{as})/c_{a0}$ a bude se měnit v rozmezí $0 \leq E \leq 1$ podle hodnoty koncentrace na hranici s turbulentním jádrem, která podle (11.2-23) bude

$$c_{as} = c_{a0}/(1 + H^2 V/As) = c_{a0}/(1 + \theta) \quad (11.2-46)$$

a bude záviset na velikosti faktoru $\theta = H^2 V/As$. Dosazením z definice (11.2-5) $\theta = (k^+ c_{bs}/k_L)(V/A)$ a je-li objem filmu zanedbatelný ($As \ll V$), pak dosazením z rov. (11.2-11)

$$\theta = k^+ c_{bs} \phi / k_L a \quad (11.2-47)$$

V případě velmi pomalé reakce, kdy $\theta \ll 1$, bude $c_{as} = c_{a0}$ a $E = 0$. Rovnost koncentrací ve filmu odpovídá nulovému odporu přestupu složky ve filmu a rychlost děje je určena pouze rychlostí chemické reakce v jádře kapaliny. Takový režim se nazývá kinetickým, na rozdíl od difúzního, kdy veškerý odpor je soustředěn v difúzním filmu. Limítním případem pro vysoké hodnoty θ je $c_{as} = 0$ a $E = 1$. Z definice θ (11.2-46) vyplývá, že k získání vyšších intenzit toků filmem je potřebná vysoká zádrž kapaliny. Proto se také pro absorpce s pomalou reakcí používají promíchávané nádrže nebo probublávané kolony.

Podle obr. 11.2-1 je maximální hodnota reakčního faktoru $E = 1$ v oblasti $H < 0,3$ a z hlediska výpočtu se předpokládá, že pomalá reakce probíhá pouze v turbulentním jádru a nikoliv ve filmu. Pak v původní diferenciální rovnici (11.2-2) bude pravá strana nulová a řešením této rovnice

$$d^2 c_a / dz^2 = 0 \quad (11.2-48)$$

s okrajovými podmínkami (11.2-7) a (11.2-8) se získají rovnice (11.2-44) a (11.2-45). Koncentrace na hranici turbulentního jádra (11.2-46) se získá z bilance (11.2-9). Protože se neuvažuje chemická reakce ve filmu, není v této oblasti potřebné omezení na reakci pseudoprvního řádu.

11.2-5. Rychlá chemická reakce ve filmu

Z obr. 11.2-1 vidíme, že pro $H > 3$ přestává hodnota reakčního faktoru záviset na poměru objemů jádra a filmu. Toto odpovídá fyzikální představě rychlé chemické reakce, kdy již ve filmu se dosáhne nulové koncentrace přecházející složky. Rychlost děje pak nezávisí na tloušťce filmu a reakční faktor podle (11.2-34) přejde na

$$E = H \operatorname{ctgh} H \quad (11.2-49)$$

a použije-li se navíc aproximace (11.2-38), pak intenzita toku přecházející složky

$$j_{a0} = H k_L c_{a0} = (k^+ c_{bs} D_a)^{1/2} c_{a0} \quad (11.2-50)$$

nezávisí na koeficientu přestupu složky. V oblasti rychlých reakcí ve filmu není důležitá zadrž kapaliny, používají se proto plněné nebo patrové kolony.

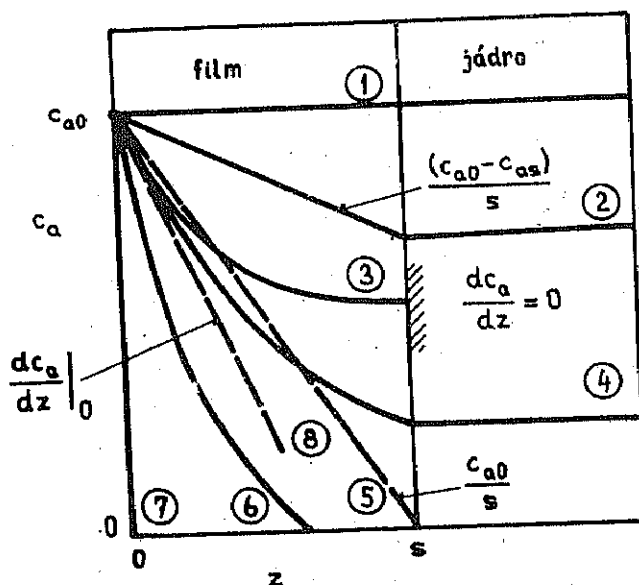
V literatuře³⁶ se uvádí aproximativní řešení pro reakci 2. řádu, podle kterého

$$E = 1 + (E_0 - 1) \left[1 - \exp \left(- \frac{(1 + H^2)^{1/2} - 1}{E_0 - 1} \right) \right] \quad (11.2-51)$$

a

$$E_0 = 1 + (D_b / n_b D_a) (c_{bs} / c_{a0}) \quad (11.2-52)$$

Na obr. 11.2-2 jsou zakresleny koncentrační profily ve filmu a jádře pro jednotlivé typy reakcí. Reakční faktor je podle své definice dán poměrem směrnice tečny ke koncentrační křivce v bodě $z = 0$, c_{a0} a směrnice referenční přímky procházející bodem a, $c_{as} = 0$.



Obr. 11.2-2. Koncentrační profily při absorpci s nevratnou reakcí pseudoprvního řádu
1-velmi pomalá reakce v jádře, 2-pomalá reakce v jádře, 3-reakce ve filmu omezeném neprostupnou stěnou, 4-středně rychlá reakce ve filmu a jádře, 5-referenční absorpce bez chemické reakce, 6-rychlá reakce ve filmu, 7-okamžitá reakce na fázovém rozhraní, 8-tečna ke křivce 4

11.2.6. Vratné reakce

Probíhá-li reakce vratně, pak celková rychlost je dána rozdílem rychlosti reakce probíhající dopředu a reakce vratné, která závisí na koncentracích produktů. Bude-li reakce



prvního řádu vzhledem ke všem zúčastněným složkám, pak

$$-r_a = k^+ c_a c_b - k^- c_c \quad (11.2-54)$$

kde k^- je rychlostní konstanta zpětné reakce. Po dosažení rovnováhy je výsledná rychlost nulová a rovnovážná konstanta reakce

$$K_R = k^+/k^- = c_c/c_a c_b \quad (11.2-55)$$

Vyjdeme opět z předpokladu, že reakční činidlo (b) je přítomno ve vysoké koncentraci, která se nemění a předpokládejme navíc, že rovněž koncentrace produktu (c) je vysoká a prakticky se nemění. Pak z rov. (11.2-55) můžeme vyjádřit odpovídající rovnovážnou koncentraci

$$c_{ae} = (k^-/k^+) (c_{cs}/c_{bs}) = (c_{cs}/c_{bs})/K_R \quad (11.2-56)$$

která bude také konstantní. Dosazením do rov. (11.2-54)

$$-r_a = k^+ c_{bs} (c_a - c_{ae}) \quad (11.2-57)$$

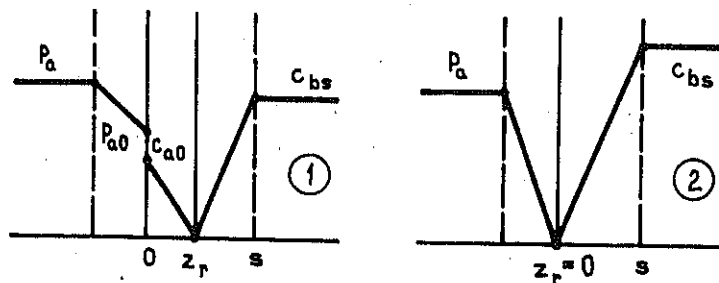
a rovnici (11.2-2) můžeme zapsat ve tvaru

$$D_a d^2(c_a - c_{ae})/dz^2 = k^+ c_{bs} (c_a - c_{ae}) \quad (11.2-58)$$

Je možné potom použít dříve odvozené vztahy, do kterých se dosadí místo c_a rozdíl $c_a - c_{ae}$, kde konstantní hodnota c_{ae} je dána rovnicí (11.2-56).

11.2.7. Okamžitá reakce

Rychlá chemická reakce ve filmu probíhá převážně jen v jeho části, tzv. reakční zóně. Je-li tato reakce okamžitá, reakční zóna se zúží na reakční rozhraní, na kterém v případě nevratné reakce jsou koncentrace reagujících složek nulové. Jak je ukázáno na obr. 11.2-3 přecházející složka (a) difunduje od fázového roz-



Obr. 11.2-3 Okamžitá reakce ve filmu s reakčním rozhraním
1-uvnitř filmu, 2-na fázovém rozhraní

hraní k reakčnímu rozhraní a reakční činidlo (b) od hranice filmu k reakčnímu rozhraní. Na obrázku je zakreslen i film na straně plynné fáze.

Difúzi lze popsat rovnicemi

$$d^2c_a/dz^2 = 0 \quad (0 \leq z \leq z_r) \quad (11.2-59)$$

$$d^2c_b/dz^2 = 0 \quad (z_r \leq z \leq s) \quad (11.2-60)$$

kde z_r je souřadnice reakčního rozhraní. V rovnicích, stejně jako v předchozích odstavcích, je zanedbán konvekční tok. V obou částech filmu probíhá pouze difúze bez chemické reakce, ta probíhá jen na reakčním rozhraní a projeví se pouze v okrajové podmínce

$$z = z_r, \quad c_a = 0, \quad c_b = 0 \quad (11.2-61)$$

Zbývající okrajové podmínky jsou

$$\begin{aligned} z = 0, \quad c_a &= c_{a0} \\ z = s, \quad c_b &= c_{bs} \end{aligned} \quad (11.2-62)$$

Zanedbáme-li konvekční transport, pak řešením rovnic podle odst. 11.1.1 se získají rovnice pro lineární koncentrační profily a intenzity toků složek budou

$$j_{a0} = D_a c_{a0}/z_r \quad (11.2-63)$$

$$j_{bs} = -D_b c_{bs}/(s-z_r) \quad (11.2-64)$$

Na fázovém rozhraní musí platit bilance vyjadřující stechiometrii reakce

$$n_b j_{a0} = -j_{bs} \quad (11.2-65)$$

Eliminací j_{bs} z posledních dvou rovnic se vyjádří poloha reakčního rozhraní

$$z_r/s = 1 - (D_b c_{bs}/n_b j_{a0} s) \quad (11.2-66)$$

a dosazením do rov. (11.2-63) se získá

$$j_{a0} = \frac{D_a c_{a0}}{s} \left[1 + \frac{D_b c_{bs}}{n_b D_a c_{a0}} \right] = k_L c_{a0} E_0 \quad (11.2-67)$$

Zpětným dosazením do předchozí rovnice je poloha reakčního rozhraní

$$z_r/s = 1/E_0 \quad (11.2-68)$$

Porovnáním rovnic (11.2-67) a (11.2-33) vidíme, že výraz v závorce je vlastně reakční faktor pro okamžitou reakci, který jsme již použili v rov. (11.2-51). Z definice (11.2-52) vidíme, že tento reakční faktor nezávisí na Hattově čísle. Z porovnání křivek odpovídajících rov. (11.2-51) pro rychlé reakce se ukázalo, že $E = E_0$ pro $H > 10 E_0$ a reakce lze považovat za okamžitou.

Z rov. (11.2-66) je vidět, že reakční rozhraní se bude posunovat k fázovému rozhraní, bude-li růst poměr c_{bs}/c_{a0} . Zvýšením koncentrace reakčního činidla se zmenší souřadnice reakčního rozhraní, poklesne odpor vůči sdílení přecházející složky a její koncentrace na fázovém rozhraní se bude snižovat. Limit-

ní poloha $z_r = 0$ bude při $E_0 \rightarrow \infty$, kdy také $c_{a0} = 0$ a odpor přestupu složky v kapalně fázi bude nulový. V takovém případě je intenzita toku složky určena odporem v plynném filmu

$$j_{a0} = k_p (p_a - p_{a0}) \quad (11.2-69)$$

kde k vyjádření koncentrací se použily parciální tlaky a odpovídající koeficient přestupu složky k_p . Předpokládá-li se na fázovém rozhraní platnost rovnovážného vztahu (Henryova zákona) $p_{a0} = H'_a c_{a0}$, je vzhledem k nulové koncentraci c_{a0} i nulová hodnota p_{a0} a

$$j_{a0} = k_p p_a \quad (11.2-70)$$

představuje maximální hodnotu intenzity toku. Pokud bychom chtěli znát koncentraci reakčního činidla potřebnou k ztotožnění fázového a reakčního rozhraní, pak dosazením do rov. (11.2-66) při $z_r/s = 0$

$$c_{bs} = n_b k_p p_a^s/D_b \quad (11.2-71)$$

Další zvýšení koncentrace reakčního činidla nezvýší intenzitu přestupu složky j_{as} , projeví se pouze zvýšením hodnoty c_{b0} na nenulovou hodnotu při intenzitě toku

$$j_{bs} = -D_b (c_{bs} - c_{b0})/s \quad (11.2-72)$$

Situace je zakreslena na obr. 11.2-3.

Odpor v plynné fázi se může vzít v úvahu i pro ostatní typy reakcí. Z rovnosti

$$j_{a0} = k_p (p_a - p_{a0}) = E k_L c_{a0} \quad (11.2-73)$$

po úpravě

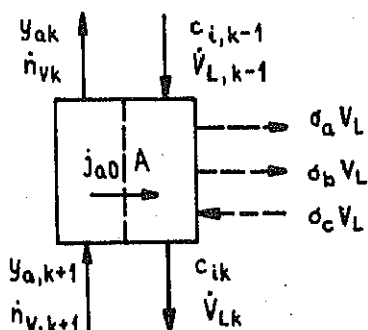
$$j_{a0}/k_p = p_a - p_{a0}, \quad j_{a0}/Ek_L = c_{a0} = p_{a0}/H'_a \quad (11.2-74)$$

se eliminují koncentrace na fázovém rozhraní. Pak intenzita toku

$$j_{a0} = \frac{p_a/H'_a}{1/k_p H'_a + 1/Ek_L} \quad (11.2-75)$$

11.2.8. Výpočet stupňového absorberu

Obr. 11.2-4. Schéma stupně



Za předpokladu ideálního promíchávání v každé fázi platí pro každý stupeň protiproudé kaskády podle obr. 11.2-4. bilance přecházející složky (a) pro plynnou fázi

$$\dot{n}_{v,k+1} y_{a,k+1} = \dot{n}_{vk} y_{ak} + j_{a0} \Delta V \quad (11.2-75)$$

Nepřecházejí-li další složky, pak bilance

směsi je

$$\dot{n}_{v,k+1} = \dot{n}_{vk} + j_{a0} aV \quad (11.2-76)$$

Bilance složek reagujících podle rov. (11.2-1) v kapalně fázi je

$$\dot{V}_{L,k+1} c_{i,k+1} + j_{i0} aV = c_{ik} \dot{V}_{Lk} - \sigma_i \phi V \quad (i=a,b,c) \quad (11.2-77)$$

V je pracovní objem stupně. Pro nepřecházející složky $j_{b0} = j_{c0} = 0$ a obvykle objemové toky kapalných proudů jsou stejné $\dot{V}_{L,k-1} = \dot{V}_{Lk}$.

Návrhový výpočet absorberu podle Danckwertse¹² vychází z odhadu složení kapalně fáze odcházející ze spodního stupně. Z tohoto složení se odhadnou fyzikálně-chemické vlastnosti kapalně fáze a určí se potřebné parametry (k_L , a , ϕ) ze vztahů odpovídajících danému uspořádání a hydrodynamickým podmínkám. Dále se odhadne zlomek přecházející složky v plynu vystupující z stupně. Na základě znalosti složení plyně fáze se určí fyzikálně-chemické vlastnosti plynu a koeficient přestupu k_p . Doporučuje se tyto vlastnosti odhadovat na základě středních koncentrací složek získaných logaritmickým průměrem ze vstupních a výstupních hodnot. Toto odpovídá realističtější představě pístového toku plyně fáze. Na základě vztahů uvedených v předchozích odstavcích se vypočte intenzita toku j_{a0} a z bilance (11.2-75) se zkontroluje volba $y_{a,k+1}$. Po dosažení souhlasu se z rov. (11.2-77) vypočte složení vstupního kapalněho proudu. Postup se opakuje pro následující stupně až se dosáhne požadované čistoty plynu. Tím je určen počet stupňů. Z bilance celého zařízení se zkontroluje počáteční volba složení kapaliny vystupující z absorberu a výpočet se může opakovat s opravenou volbou výstupního složení nebo jinou volbou poměru fází.

11.3. Neustálená difúze

Na rozdíl od ustálených procesů zůstávají difúzní rovnice ve tvaru parciálních diferenciálních rovnic. Jejich integrací se získají závislosti koncentrace přecházející složky na místě a čase. Neustálená molekulární difúze je charakteristická především pro procesy s tuhými látkami, uplatňuje se však i v tekutinách.

11.3.1. Neustálená difúze do nehybné vrstvy

Budeme uvažovat proces, ve kterém dochází k jednosměrné difúzi do silné vrstvy materiálu. Budeme předpokládat, že podmínky procesu dovolují zanedbat konvekční tok a že můžeme použít 2. Fickova zákona

$$\partial c_a / \partial \tau = D_a \partial^2 c_a / \partial z^2 \quad (11.3-1)$$

K řešení této rovnice použijeme Laplaceovy transformace, podle které obraz k originálu $f(t)$ je určen vztahem⁶²

$$F(p) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-pt} dt = L[f(t)] = \hat{f} \quad (11.3-2)$$

K přepsání rovnice použijeme několik základních pravidel

1. transformace derivace

$$L[f'(t)] = p\hat{f} - f(0+) \quad (11.3-3)$$

2. transformace derivace podle parametru

$$L[\partial f(t, a)/\partial a] = d\hat{f}(a)/da \quad (11.3-4)$$

3. transformace koeficientu

$$L[kf(t)] = k[Lf(t)] = k\hat{f} \quad (11.3-5)$$

4. transformace konstanty

$$L[k] = k/p \quad (11.3-6)$$

Transformací se rovnice (11.3-1) převede na obyčejnou diferenciální rovnici

$$D_a d^2 \hat{c}_a / dz^2 - p \hat{c}_a + c_a(z, \tau = 0) = 0 \quad (11.3-7)$$

a uplatněním počáteční podmínky

$$\tau = 0, \quad z > 0, \quad c_a = 0 \quad (11.3-8)$$

se ještě zjednoduší

$$d^2 \hat{c}_a / dz^2 - (p/D_a) \hat{c}_a = 0 \quad (11.3-9)$$

Z charakteristické rovnice $m^2 = p/D_a$ plyne, že obecné řešení je ve tvaru

$$\hat{c}_a = B_1 \exp(z \sqrt{p/D_a}) + B_2 \exp(-z \sqrt{p/D_a}) \quad (11.3-10)$$

K určení integračních konstant vyjdeme z předpokladu, že na fázovém rozhraní je konstantní koncentrace složky

$$z = 0, \quad \tau \geq 0, \quad c_a = c_{a0}, \quad \hat{c}_a = c_{a0}/p \quad (11.3-11)$$

a že vrstva je velmi silná. Pro krátké doby kontaktu lze pak místo vrstvy konečné tloušťky uvažovat polokonečnou vrstvu, pro kterou platí

$$z \rightarrow \infty, \quad \tau \geq 0, \quad c_a = 0, \quad \hat{c}_a = 0 \quad (11.3-12)$$

z rov. (11.3-10) upravené do tvaru

$$\hat{c}_a \exp(-z \sqrt{p/D_a}) = B_1 + B_2 \exp(-2z \sqrt{p/D_a}) \quad (11.3-13)$$

je v limitě $z \rightarrow \infty$ konstanta $B_1 = 0$. Z první podmínky (11.3-11) je $B_2 = c_{a0}/p$ a po dosazení

$$\hat{c}_a = (c_{a0}/p) \exp(-z \sqrt{p/D_a}) \quad (11.3-14)$$

Podle slovníku Laplaceovy transformace platí pro zpětnou transformaci

$$L^{-1}[p^{-1} \exp(-b \sqrt{p})] = \operatorname{erfc}(b/2\sqrt{t}) \quad (11.3-15)$$

a v našem případě

$$c_a/c_{a0} = \operatorname{erfc}(z/2\sqrt{D_a \tau}) \quad (11.3-16)$$

kde komplementární chybová funkce

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x e^{-u^2} du \quad (11.3-17)$$

Intenzitu toku

$$j_{a0} = -D_a \left. \partial c_a / \partial z \right|_0 \quad (11.3-18)$$

ůžeme získat pomocí rov. (11.3-16) nebo využít Laplaceova obrazu

$$\hat{j}_{a0} = -D_a \left. d\hat{c}_a / dz \right|_0 \quad (11.3-19)$$

Podle tohoto druhého způsobu

$$D_a \left. d\hat{c}_a / dz \right|_0 = -c_{a0} \sqrt{D_a/p} \quad (11.3-20)$$

a s využitím zpětné transformace

$$L^{-1} [1/\sqrt{p}] = 1/\sqrt{\pi t} \quad (11.3-21)$$

se získá

$$j_{a0} = c_{a0} \sqrt{D_a/\pi \tau} \quad (11.3-22)$$

Intenzita toku j_{a0} se mění s časem. Střední integrální hodnota v časovém intervalu $0 - \tau$ je

$$\bar{j}_{a0} = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau j_{a0} d\tau = 2 c_{a0} \sqrt{D_a/\pi \tau} \quad (11.3-23)$$

Je-li počáteční koncentrace c_{ap} nenulová, ale konstantní, pak platí stejné rovnice, ve kterých je c_a nahrazeno $c_a - c_{ap}$. V tomto případě je např.

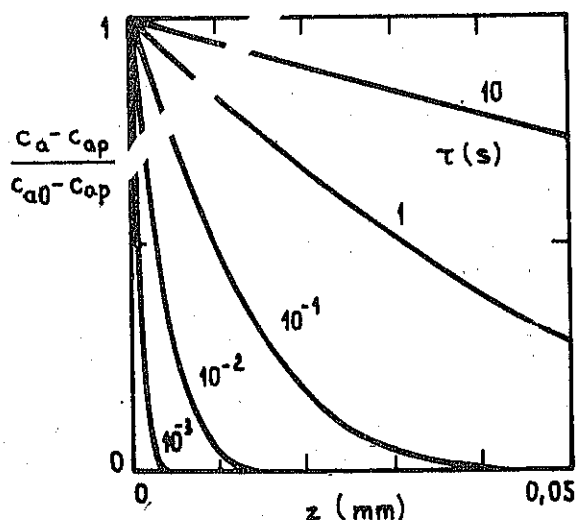
$$j_{a0} = \sqrt{D_a/\pi \tau} (c_{a0} - c_{ap}) \quad (11.3-24)$$

Průběh difúze je zakreslen na obr. 11.3-1 pro $D_a = 1.10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ odpovídající difúzi v kapalině. Jak je vidět, v krátkých časech není hloubka penetrace velká. V plynech, pro $D_a = 1.10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, podle rov. (11.3-16) by diagram odpovídal při stejných hodnotách vzdálenosti údajům času děleným 10^4 nebo při stejných hodnotách času vzdálenostem násobeným 10^2 .

Pokud místo okrajové podmínky (11.3-12) se uplatní podmínka vyjadřující situaci na hranici vrstvy konečné tloušťky, pak bude $B_1 \neq 0$. V takovém případě, jak jsme již viděli v předchozích odstavcích, řešení obsahuje hyperbolické funkce a před zpětnou transformací se výrazy rozkládají v řady. Řešení lze nalézt v literatuře pro různé počáteční a okrajové podmínky. ^{8,10}

11.3.2. Penetrační teorie

²⁸
Higbieho penetrační teorie předpokládá, že z turbulentního jádra jsou čá-



Obr. 11.3-1. Difúze v polonekonečné vrstvě kapaliny ($D_{ab} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)

stice tekutiny přenášeny k fázovému rozhraní, kde určitou dobu setrvávají a jsou opět vyměněny za jiné. Předpokládá se, že pohyb částic na rozhraní není dlouhý, takže hloubka penetrace do částice je zanedbatelná ve srovnání s rozměrem částice. Z tohoto důvodu je teorie omezena na kapalinu, jak vyplývá ze srovnání hloubky penetrace v plynu a kapalině v předchozím odstavci. Mohou se pak použít vztahy předchozího odstavce pro difúzi v polonekonečné vrstvě, kdy počáteční koncentrace přecházející složky v částici odpovídá střední koncentraci v turbulentním jádru. Porovnáním rov. (11.3-24) s

definicí koeficientu přestupu složky (11.1-21)

$$k_c = \sqrt{D_{ab} / \pi \tau} \quad (11.3-25)$$

se získá vztah pro okamžitý koeficient v daném čase. Střední hodnota tohoto koeficientu v časovém intervalu $0 - \tau$ je podle (11.3-23)

$$\bar{k}_c = 2 \sqrt{D_{ab} / \pi \tau} \quad (11.3-26)$$

Na rozdíl od filmové teorie je koeficient přestupu složky úměrný odmocnině z difuzivity a objevuje se nový parametr, doba zdržení částice na fázovém rozhraní. Higbieho teorie předpokládá, že všechny částice mají tuto dobu zdržení stejnou. Model vystihuje situace v systémech s krátkým kontaktem fází spojeným s periodickou výměnou povrchu na fázovém rozhraní. V některých případech je možné tuto dobu odhadnout (výměna kapalného filmu při obtékání bubliny nebo kapky, stékání kapaliny po pravidelně uspořádané výplni).

Pokud bychom považovali fázové rozhraní za průtočný systém, pak Higbieho teorie odpovídá pístovému toku se stejnou dobou zdržení částic (elementů povrchu) na fázovém rozhraní. Opačný případ představuje Danckwertsova teorie obnovování povrchu,¹² předpokládající rozdělení dob zdržení elementů povrchu jako v ideálním mísiči. Hustota pravděpodobnosti doby zdržení v ideálním mísiči je

$$\phi = \bar{\tau}^{-1} \exp(-\tau / \bar{\tau}) \quad (11.3-27)$$

Převrácenou hodnotu střední doby zdržení $\bar{\tau}$ můžeme považovat za frekvenci výměny (p), o které se v Danckwertsově teorii předpokládá, že je pro dané uspořádání konstantní, a která představuje podíl povrchu, který se obnoví za jednotku času. Distribuční funkce je pak

$$\phi = p \exp(-p\tau) \quad (11.3-28)$$

Je-li $k_0(\tau)$ hodnota koeficientu přestupu složky pro element povrchu stáří τ , pak střední hodnota je

$$\bar{k}_0 = \int_0^{\infty} k_0(\tau) \delta(\tau) d\tau = p \int_0^{\infty} k(t) e^{-pt} dt = p \hat{k}_0 \quad (11.3-29)$$

Ze zápisu vidíme, že když budeme formálně považovat frekvenci obnovování povrchu za Laplaceův parametr, pak integrál na pravé straně představuje Laplaceovu transformaci koeficientu $k_0(\tau)$. Za předpokladu, že po dobu setrvání částice tekutiny na fázovém rozhraní dochází k difúzi podle Higbieho modelu, pak po dosazení z rov. (11.3-25) a (11.3-20)

$$\bar{k}_0 = p \sqrt{D_{ab}/p} = \sqrt{p D_{ab}} \quad (11.3-30)$$

Výraz na pravé straně se liší od Higbieho rovnice (11.3-26) tím, že zavádí jinou násobnou konstantu.

Uvedené modely spolu s filmovým modelem představují zjednodušené popisy situace na fázovém rozhraní. Existuje řada dalších modelových představ spojujících a rozšiřujících uvedené teorie a vystihujících lépe fyzikální realitu. Filmová teorie a teorie obnovování povrchu se považují za mezní případy obecnější teorie penetrace do částic omezené velikosti. Předpokládají se i složitější struktury toku na fázovém rozhraní, než se využívají ve zmíněných modelech. Filmová teorie a teorie analogie se využívá v teorii mezní vrstvy. Další modely vycházejí z teorie turbulence a uvažují plynulý přechod mezi turbulentním jádrem a fázovým rozhraním vrstvou snížené turbulence. Z praktického hlediska tyto teorie neumožňují obecně přímý výpočet koeficientu přestupu složky (nebo intenzity toku fázovým rozhraním). Mají však velký význam při zpracování empirických dat tím, že oceňují a separují vlivy různých parametrů.

Empirické závislosti bývají často ve tvaru

$$Sh = A + B Re^a Sc^b \quad (11.3-31)$$

kde Reynoldsova a Schmidtovo kritérium jsou

$$Re = vL/\nu \quad Sc = \nu/D_a \quad (11.3-32)$$

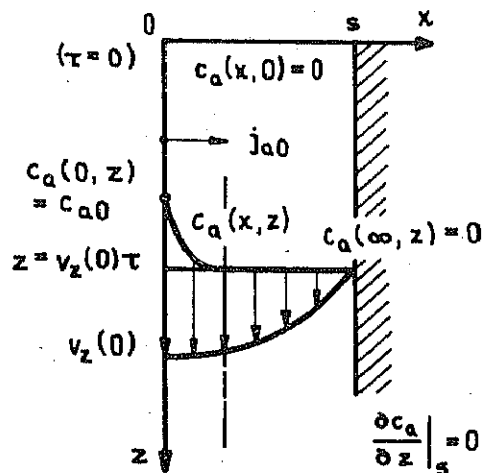
a ν je kinematická viskozita, L definovaný lineární rozměr, v rychlost pohybu fáze.

11.3.3. Difúze s nucenou konvekcí

Příkladem difúze do proudící tekutiny je absorpce přecházející složky do vrstvy kapaliny stékající po svislé desce, jak je schématicky zakreslena na obr. 11.3-2.

Budeme vycházet z představy, že kapalina stéká laminárně, rychlostní pole je ustálené a není ovlivňováno difúzí. Z hydrodynamiky je známo, že se vytvoří parabolický rychlostní profil, který je popsán rovnicí (podle označení souřadného systému na obr. 11.3-2).

$$v_z(x) = v_z(0) [1 - (x/s)^2] \quad (11.3-33)$$



Obr.11.3-2. Absorpce do stékající vrstvy kapaliny

nedbat konvekční tok ve směru x . Ve srovnání s konvekčním tokem je rovněž zanedbatelný difúzní tok ve směru z . Málo rozpustná složka (a) neovlivní viskozitu a střední rychlost můžeme popsat rov. (11.3-33). Pro krátkou desku je možné (viz odst.11.3.1) předpokládat malou hloubku penetrace v povrchové vrstvě, ve které se může nahradit rychlost stékání v_z maximální rychlostí $v_z(0)$, jak vyplývá z rov.(11.3-33). Po těchto zjednodušeníh

$$D_{ab} \frac{\partial^2 c_a}{\partial x^2} = v_z(0) \frac{\partial c_a}{\partial z} \quad (11.3-35)$$

Okrajové podmínky můžeme formulovat podle obr.11.3-2

$$x = 0, \quad z > 0, \quad c_a = c_{a0} \quad (11.3-36)$$

$$x > 0, \quad z = 0, \quad c_a = 0 \quad (11.3-37)$$

Podmínku nepropustné stěny ($\partial c_a / \partial x = 0$) v místě $x = s$ nahradíme podle již uvažovaného předpokladu malé hloubky penetrace podmínkou polokonečné vrstvy

$$x \rightarrow \infty, \quad z \geq 0, \quad c_a = 0 \quad (11.3-38)$$

Rovnice (11.3-35) až (11.3-38) mají formálně stejný tvar jako rov. (11.3-1), (11.3-8), (11.3-11), (11.3-12) a záměnou

$$\tau = z/v_z(0) \quad (11.3-39)$$

lze využít řešení (11.3-16)

$$\frac{c_a}{c_{a0}} = \text{erfc} \left(\frac{z}{2 \sqrt{D_{ab} \tau}} \right) = \text{erfc} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{v_z(0)}{D_{ab}}} z \right) \quad (11.3-40)$$

Uvedená záměna odpovídá zavedení souřadného systému pohybujícího se rychlostí $v_z(0)$. Ustálený dvourozměrný proces se převádí na neustálený jednorozměrný pro-

Vyjdeme z uspořádání, kdy přecházející složka (a) se absorbuje do kapaliny tvořené původně rozpouštědlem (b) a proces probíhá v ustáleném stavu. Rovnice kontinuity zapsaná v dvourozměrném souřadném systému má tvar

$$D_{ab} \left(\frac{\partial^2 c_a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_a}{\partial z^2} \right) = v_x \frac{\partial c_a}{\partial x} + v_z \frac{\partial c_a}{\partial z} + c_a \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) \quad (11.3-34)$$

Kde v_x, v_z jsou složky vektoru střední barycentrické rychlosti. Rovnici ještě zjednodušíme. Pro nestlačitelnou kapalinu je podle rov. (10.3-12) poslední člen nulový. Dále můžeme za-

ees v pohybujícím se elementu. Je možné využít i další rovnice (11.3-22) až (11.3-26) po dosazení z (11.3-39).

11.3.4. Neustálená difúze s chemickou reakcí

Proces popsaný v odst. 11.3.1 rozšíříme o nevratnou reakci pseudoprvního řádu, kdy reakční rychlost je úměrná koncentraci přecházející složky (a). Rovnice kontinuity bude mít tvar

$$\partial c_a / \partial \tau - D_a \partial^2 c_a / \partial z^2 = k^+ c_a \quad (11.3-41)$$

kde D_a má stejný význam jako v odst. 11.2.1. Počáteční a okrajové podmínky ponecháme stejné, jako v odst. 11.3.1.

$$\begin{aligned} \tau = 0, \quad z > 0, \quad c_a &= 0 \\ \tau > 0, \quad z = 0, \quad c_a &= c_{a0} \\ \tau \geq 0, \quad z \rightarrow \infty, \quad c_a &= 0 \end{aligned} \quad (11.3-42)$$

Laplaceovou transformací se získá obyčejná diferenciální rovnice

$$p \hat{c}_a - D_a d^2 \hat{c}_a / dz^2 = -k^+ \hat{c}_a \quad (11.3-43)$$

s okrajovými podmínkami

$$\begin{aligned} z = 0 \quad \hat{c}_a &= c_{a0}/p \\ z \rightarrow \infty \quad \hat{c}_a &= 0 \end{aligned} \quad (11.3-44)$$

Charakteristická rovnice má kořeny $m_{1,2} = \pm \sqrt{(p+k^+)/D_a}$ a podobně jako v odst. 11.3.1 se najde řešení

$$\hat{c}_a = (c_{a0}/p) \exp(-z \sqrt{(p+k^+)/D_a}) \quad (11.3-45)$$

Podle slovníku platí pro zpětnou transformaci

$$L^{-1} [p^{-1} \exp(-k \sqrt{p+b})] = 0,5 \left[\exp(-k b) \operatorname{erfc} (k/2\sqrt{t} - \sqrt{bt}) + \exp(k\sqrt{b}) \operatorname{erfc} (k/2\sqrt{t} + \sqrt{bt}) \right] \quad (11.3-46)$$

a po dosazení $b = k^+$, $k = z/\sqrt{D_a}$

$$\begin{aligned} c_a/c_{a0} = 0,5 \left[\exp(-z\sqrt{k^+/D_a}) \operatorname{erfc} (z/2\sqrt{D_a\tau} - \sqrt{k^+\tau}) + \right. \\ \left. + \exp(z\sqrt{k^+/D_a}) \operatorname{erfc} (z/2\sqrt{D_a\tau} + \sqrt{k^+\tau}) \right] \end{aligned} \quad (11.3-47)$$

Intenzita toku v Laplaceově obraze

$$\hat{j}_{a0} = -D_a (d\hat{c}_a/dz)_0 = \sqrt{D_a} c_{a0} \sqrt{p+k^+}/p \quad (11.3-48)$$

Podle slovníku platí pro zpětnou transformaci

$$L^{-1} (\sqrt{p+a}/p) = \sqrt{a} \operatorname{erf} \sqrt{at} + (1/\sqrt{\pi t}) \exp(-at) \quad (11.3-49)$$

a po dosazení $a = k^+$

$$j_{a0} = c_{a0} \sqrt{D_a k^+} \left[\operatorname{erf} \sqrt{k^+ \tau} + (\pi k^+ \tau)^{0,5} \exp(-k^+ \tau) \right] \quad (11.3-50)$$

Střední integrální hodnota v časovém intervalu $0 - \tau$

$$\bar{j}_{a0} = c_{a0} \sqrt{D_a k^+} \left[(1 + 1/2 k^+ \tau) \operatorname{erf} \sqrt{k^+ \tau} + (\pi k^+ \tau)^{0,5} \exp(-k^+ \tau) \right] \quad (11.3-51)$$

Celkové látkové množství prošlé jednotkou mezifázového povrchu $n_a/A = \bar{j}_{a0} \tau$.

Pro $\tau \rightarrow \infty$ se z (11.3-47) získá rovnice limitního stacionárního koncentračního profilu

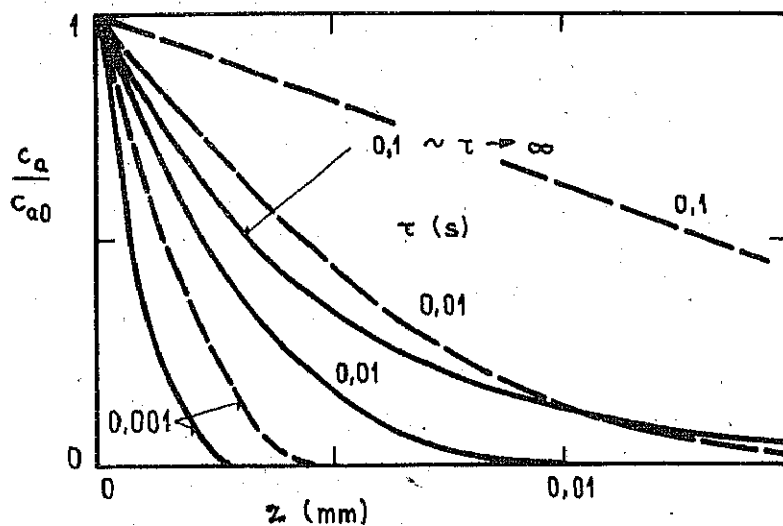
$$c_a/c_{a0} = \exp(-z \sqrt{k^+/D_a}) \quad (11.3-52)$$

a z rov. (11.3-50) odpovídající intenzita toku

$$j_{a0} = c_{a0} \sqrt{D_a k^+} \quad (11.3-53)$$

Nahradíme-li v této rovnici k^+ součinem $k^+ c_{bs}$, získáme rovnici, kterou jsme odvodili v odst.11.2. pro rychlou reakci ve filmu.

Na obr.11.3-3 jsou zakresleny koncentrační profily pro $D_a = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a rychlostní konstantu $k^+ = 1 \text{ s}^{-1}$ a porovnány s obdobnými profily pro difúzi bez chemické reakce. Z grafu je vidět, že ve velmi krátkém čase se koncentrační profily (s reakcí) neliší od limitní závislosti (11.3-52).



Obr.11.3-3. Koncentrační profily v blízkosti fázového rozhraní

———— absorpce s chemickou reakcí
 ----- absorpce bez chemické reakce.
 ($D_a = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $k^+ = 1 \text{ s}^{-1}$)

Vztahy pro reakční faktor se získají podle definice porovnáním j_{a0} s intenzitou toku bez chemické reakce podle odst.11.3.1 s tím, že doba zdržení

$$\tau = 4 D_a / \pi k_{LO}^2 \quad (11.3-54)$$

se určí z empiricky určených koeficientů přestupu.

Použijeme-li Danckwertsovu teorii, pak zahrnutím distribuční funkce

$$\bar{J}_{a0} = p \int_0^{\infty} J_{a0} e^{-pt} dt = p \hat{J}_{a0} = c_{a0} \sqrt{D_a (p + k^+)} \quad (11.3-55)$$

po dosazení z rov. (11.3-48). Reakční faktor se vyjádří jednoduše porovnáním s intenzitou toku $\bar{J}_{a0} = c_{a0} \sqrt{D_a p}$ bez chemické reakce

$$E = \sqrt{1 + k^+/p} \quad (11.3-56)$$

kde frekvence výměny povrchu

$$p = k_{LO}^2 / D_a \quad (11.3-57)$$

se určí z empiricky určených koeficientů přestupu složky. Závislosti reakčního faktoru na Hattově čísle vypočítané podle uvedených modelů se prakticky neliší.

Výpočet vlivu chemické reakce na urychlení přestupu složek při extrakci se nepoužívá. Ve většině případů totiž chybí možnost srovnání s přestupem bez chemické reakce. Zvláště anorganické látky se bez uplatnění chemické reakce neextrahují.

11.3.5. Difúze do kulové částice

Z praktického hlediska je významným případem difúze do tuhé kulové částice nebo z částice do okolní tekutiny. Výchozí rovnicí je druhý Fickův zákon, který ve sférických souřadnicích s uplatněním středové symetrie má tvar

$$\frac{\partial c_a}{\partial \tau} = D_a \left(\frac{\partial^2 c_a}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_a}{\partial r} \right) \quad (11.3-58)$$

kde r je radiální proměnná v kouli poloměru R . Při konstantním složení vnější tekutiny a zanedbatelném odporu ve vnější tekutině budou okrajové a počáteční podmínky

$$r = R, \quad \tau > 0, \quad c_a = c_{aR} \quad (11.3-59)$$

$$r = 0, \quad \tau \geq 0, \quad \partial c_a / \partial r = 0 \text{ (podmínka symetrie)} \quad (11.3-60)$$

$$r < R, \quad \tau = 0, \quad c_a = c_{ap} \quad (11.3-61)$$

Způsob řešení zde nebudeme popisovat, uvedeme pouze výsledek, který je ve tvaru řady ^{10,73}

$$C = 1 - 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k+1} (m_k Z)^{-1} \sin(m_k Z) \exp(-m_k^2 Fo) \quad (11.3-62)$$

kde bezrozměrové proměnné jsou

$$C = (c_a - c_{ap}) / (c_{aR} - c_{ap}), \quad Z = r/R, \quad Fo = D_a \tau / R^2, \quad m_k = k \pi \quad (11.3-63)$$

Fo je Fourierovo kritérium. Pro střední hodnotu koncentrace $\bar{c}_a$ (zprůměrněnou pro objem koule) je

$$\bar{C} = 1 - 6 \sum_{k=1}^{\infty} m_k^{-2} \exp(-m_k^2 Fo) \quad (11.3-64)$$

Pro vysoké hodnoty Fo stačí obvykle počítat s prvním členem uvedených řad.

Pokud by se uplatnil odpor ve filmu tekutiny obklopující částici, pak na fázovém rozhraní bude platit rovnost

$$j_{aR} = k'_c (\bar{c}_a' - c_{aR}') = D_a \left. \frac{\partial c_a}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (11.3-65)$$

kde čárkou jsou označeny veličiny ve vnější fázi. Je-li rovnovážný vztah mezi koncentrací uvnitř částice (c_a) a ve vnější tekutině (c_a') lineární

$$c_a = K'_a c_a' \quad (11.3-66)$$

tj. rozdělovací poměr K'_a je konstantní, pak můžeme rovnici přepsat do tvaru nové okrajové podmínky, nahrazující původní (11.3-59)

$$r = R, \quad \tau > 0, \quad \frac{\partial c_a}{\partial r} = (k'_c / K'_a D_a) (c_a^x - c_{aR}') \quad (11.3-67)$$

Předpokládá se platnost rovnovážného vztahu pro koncentrace na fázovém rozhraní $c_{aR} = K'_a c_{aR}'$ a zavádí se rovnovážná koncentrace $c_a^x = K'_a \bar{c}_a'$ ke (konstantní) střední koncentraci přecházející složky v turbulentním jádru tekutiny $\bar{c}_a'$. Pak bezrozměrová střední koncentrace

$$\bar{C} = \frac{\bar{c}_a - c_{ap}}{c_a^x - c_{ap}} = 1 - 6 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{Bi^2 \exp(-m_k^2 Fo)}{m_k^2 (Bi^2 + m_k^2 - Bi)} \quad (11.3-68)$$

je funkcí Biotova kritéria

$$Bi = k'_c R / K'_a D_a \quad (11.3-69)$$

a m_k jsou kladné kořeny rovnice

$$m_k = (1 - Bi) \operatorname{tg} m_k \quad (11.3-70)$$

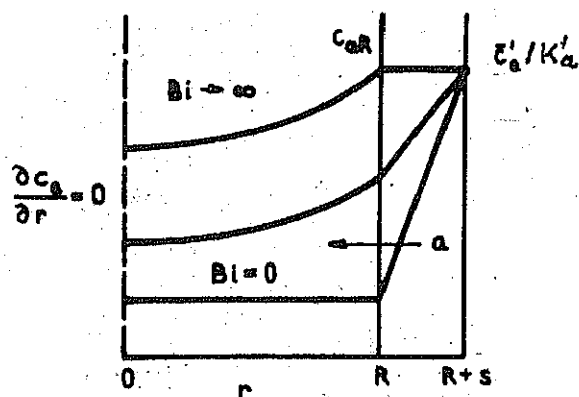
Pro $Bi \rightarrow \infty$ se uplatní pouze odpor vnitřní difúze, $c_a^x = c_{aR}'$ a platí předchozí rovnice (11.3-59) až (11.3-64). Druhým limitním případem je soustředění odporu ve vnějším filmu, kdy $Bi \rightarrow 0$. Z podmínky (11.3-67) je vidět, že musí být $\partial c_a / \partial r|_R$ nulová a koncentrace c_a nebude funkcí místa, ale bude se rovnat střední koncentraci $c_a = \bar{c}_a$. Tato situace odpovídá spíše případu dobře promíchávané částice s vysokým koeficientem turbulentní difúze (radiální disperse), kdy $K'_a D_a \gg k'_c$. Pak z bilance

$$V d\bar{c}_a / d\tau = A (k'_c / K'_a) (c_a^x - \bar{c}_a) \quad (11.3-71)$$

se integrací získá

$$\bar{C} = 1 - \exp(-3 k'_c \tau / R K'_a) = 1 - \exp(-3 Bi Fo) \quad (11.3-72)$$

když pro kouli poměr objemu k povrchu $V/A = R/3$. Pro $Bi < 0,1$ se považuje za řídicí děj vnější difúze, pro $Bi > 30$ vnitřní difúze. Koncentrační profil ve filmu a částici je zakreslen na obr. 11.3-4.



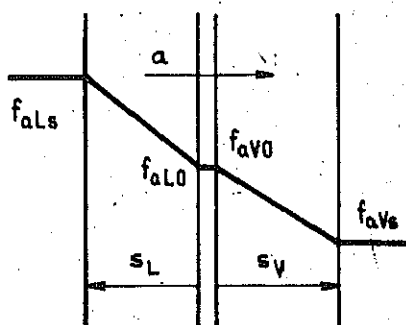
Obr.11.3-4. Koncentrační profil ve filmu a kulové částici

z dílčích přestupů z jádra první tekutiny na fázové rozhraní, fázovým rozhraním, z fázového rozhraní do turbulentního jádra druhé tekutiny.

Stejně jako v odst.11.1.2 vyjdeme z předpokladu ustáleného stavu a zpočátku se omezíme na dvousložkovou směs. Použijeme však obecnější formulaci, podle které vyjádříme hybné síly pomocí rozdílu fugacit složek. Podle označení na obr. 11.4-1 se intenzita toku složky v dílčích přestupech vyjádří pomocí hybných sil

$$j_{a0} = F_L(f_{aLs} - f_{aLO}) = F_O(f_{aLO} - f_{aVO}) = F_V(f_{aVO} - f_{aVs}) \quad (11.4-1)$$

kde F_L je fungacitní koeficient přestupu složky filmem fáze L, F_O fázovým rozhraním a F_V filmem fáze V. Koeficienty mají význam převrácených hodnot odporů.



Obr.11.4-1. Fugacity složky podle dvoufilmové teorie

určen rovnicí

$$1/F = 1/F_L + 1/F_V$$

vyjadřující sčítání odporů v obou fázích.

11.4. Vliv procesů na fázovém rozhraní a v opačné fázi

Intenzita přestupu složky od fázového rozhraní nebo k němu je ovlivněna odporem k přestupu složky v druhé fázi na opačné straně fázového rozhraní a procesy na fázovém rozhraní, které celkovou rychlost mohou snižovat nebo zvyšovat.

11.4.1. Dvoufilmová teorie

V odstavci 11.1.2 jsme se zabývali teorií přestupu složky filmem tekutiny u fázového rozhraní. Whitmanova dvoufilmová teorie zahrnuje⁵⁰ rozšíření na prostup složky sestávající

Dvoufilmová teorie předpokládá, že odpor fázového rozhraní je nulový, tj. $F_O \rightarrow \infty$ a tedy

$$f_{aLO} = f_{aVO} \quad (11.4-2)$$

což při stejné teplotě a tlaku na obou stranách fázového rozhraní odpovídá podmínce fázové rovnováhy (2.2-22). Z rovnice (11.4-1) je možné eliminovat f_{aLO} , f_{aVO} a vyjádřit intenzitu toku složky pomocí celkové hybné síly

$$j_{a0} = F(f_{aLs} - f_{aVs}) \quad (11.4-3)$$

kde fugacitní koeficient prostupu složky je

$$(11.4-4)$$

K přechodu k měřitelným koncentracím využijeme vztah (11.2-25) mezi fugacitou a molárním zlomkem složky. Po dosazení do původní rovnice (11.4-1)

$$j_{a0} = k_x(\bar{x}_a - x_{a0}) = k_y(y_{a0} - \bar{y}_a) \quad (11.4-5)$$

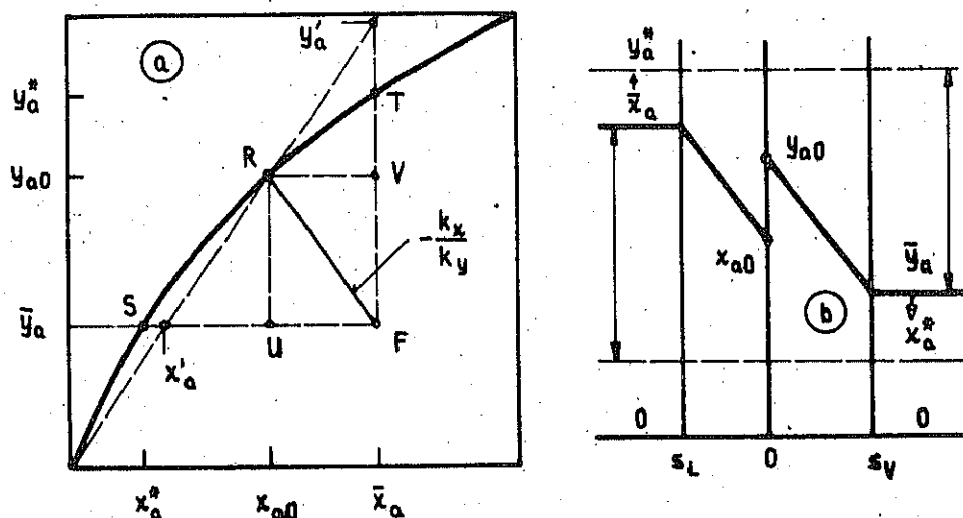
kde $k_x = F_L \gamma_{aL} f_{aL}^0$, $k_y = F_V \gamma_{aV} f_{aV}^0$ za předpokladu konstantních γ_a , f_a^0 pro daný film. $\bar{x}_a$, $\bar{y}_a$ představují střední hodnoty zlomků v turbulentním jádru (v daném místě). Na fázovém rozhraní bude platit podle rov. (11.4-2) rovnovážný vztah

$$y_{a0} = K_a x_{a0} \quad (11.4-6)$$

Rovnici (11.4-5) je možné upravit do tvaru rovnice přímky

$$-k_x/k_y = (\bar{y}_a - y_{a0})/(\bar{x}_a - y_{a0}) \quad (11.4-7)$$

a společným řešením s rovnovážným vztahem získat zlomky složky na fázovém rozhraní, jak je zřejmé z obr. 11.4-2.



Obr. 11.4-2. Zakreslení hybných sil prostupu a přestupu složky
a) v rozdělovacím diagramu, b) ve filmech u fázového rozhraní

Pomocí rovnovážného vztahu můžeme definovat fiktivní rovnovážné zlomky ke zlomkům složky v jádře opačné fáze

$$x_a^x = \bar{y}_a / K_a \quad y_a^x = K_a \bar{x}_a \quad (11.4-8)$$

Toto zavedení rovnovážných fiktivních zlomků odpovídá Murphreeho konvenci referenčních zlomků (7.3-6) v účinnosti stupně, jak vyplývá z porovnání obr. 11.4-2 a 7.3-1. Protože rovnovážné rozdělovací poměry z rov. (11.4-8) a (11.4-6) nejsou stejné při nelineární rovnovážné závislosti, používají se k přepočtu rozdílu zlomků (stejně jako při přepočtech účinností v odst. 7.3.2) směrnice přímk TR a RS podle obr. 11.4-2

$$m_x = (y_{a0} - \bar{y}_a)/(x_{a0} - x_a^x) \quad m_y = (y_a^x - y_{a0})/(\bar{x}_a - x_{a0}) \quad (11.4-9)$$

Pak z rovnic (11.4-5)

$$j_{a0}/k_x = \bar{x}_a - x_{a0} \quad j_{a0}/k_y = y_{a0} - \bar{y}_a \quad (11.4-10)$$

$$j_{a0}/m_x k_y = x_{a0} - x_a^x \quad m_y j_{a0}/k_x = y_a^x - y_{a0} \quad (11.4-11)$$

sečtením rovnic pod sebou se eliminují zlomky x_{a0} nebo y_{a0} . Intenzita toku složky se pak vyjádří pomocí celkových hybných sil

$$j_{a0} = K_x (\bar{x}_a - x_a^x) = K_y (y_a^x - \bar{y}_a) \quad (11.4-12)$$

a koeficientů prostupu složky, pro které platí vztahy

$$1/K_x = 1/k_x + 1/m_x k_y \quad 1/K_y = m_y/k_x + 1/k_y \quad (11.4-13)$$

opět vyjadřující sčítání odporů ve fázích. Pokud bod F leží blízko rovnovážné čáry, pak je možné obě přímky nahradit jedinou, buď spojnicí TS nebo tečnou v bodě R. V tomto druhém případě $m = \partial K_a / \partial x_a$. Pro stejné hodnoty $m_x = m_y = m$ jsou koeficienty prostupu složky vzájemně převeditelnými podle rovnice

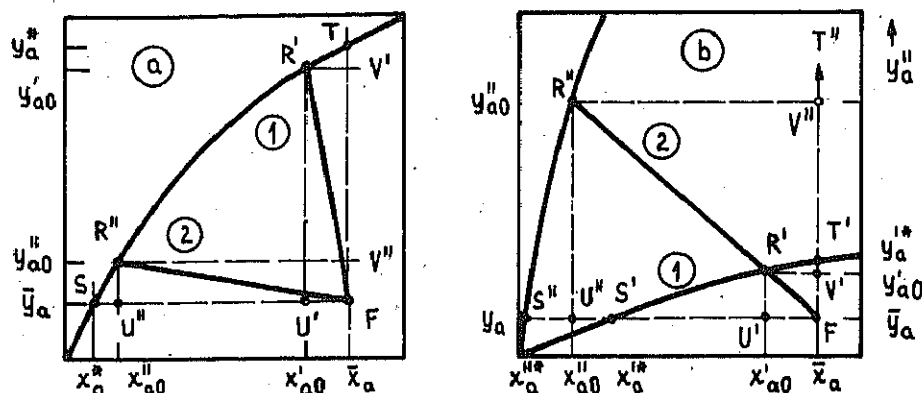
$$K_x = m K_y \quad (11.4-14)$$

Na obr. 11.4-2a je vidět porovnání celkové hybné síly s dílčími. Celková hybná síla vyjádřená ve zlomcích x_a je dána úsečkou $\overline{FS}$, zatímco hybná síla ve fázi L úsečkou $\overline{FU}$. Podobně celková hybná síla ve zlomcích y_a je dána úsečkou $\overline{FT}$ a hybná síla ve fázi V úsečkou $\overline{FV}$. Porovnání hybných sil je zřejmé i z koncentračních profilů ve filmech na obr. 11.4-2b, kde průběh koncentrací ve filmech je pro jednoduchoost zakreslen lineárně. Z rovnic (11.4-13) vyplývá porovnání odporů prostupu i dílčích odporů přestupu složky.

Bude-li součin $k_x/m_y \gg k_y$, vidíme z rov. (11.4-13), že $K_y = k_y$ a odpor bude soustředěn ve fázi V. Toto může být způsobeno vysokou hodnotou koeficientu k_x a pak $\bar{x}_a = x_{a0}$ (viz obr. 11.4-3a) nebo nízkou hodnotou m_y (viz obr. 11.4-3b), způsobenou nízkými rovnovážnými zlomky (rozpuštěnost) přecházející složky ve fázi V. V obou případech $y_{a0} = y_a^x$. Naopak, bude-li $k_y m_x \gg k_x$, pak podle rov. (11.4-13) bude $K_x = k_x$ a odpor bude soustředěn ve fázi L. Při vysoké hodnotě k_y bude podle obr. $\bar{y}_a = y_{a0}$ a stejně jako při vysoké hodnotě m_x (nízkých rovnovážných zlomcích přecházející složky ve fázi L) bude podle obr. 11.4-3b platit $x_{a0} = x_a^x$.

Je třeba si uvědomit, že hybné síly v obou fázích jsou nesouměřitelné, neboť koncentrace složek jsou v obou fázích vtaženy na odlišný základ, a že určení celkové hybné síly je dáno konvencí. Na obr. 11.4-3a je ukázána jiná možnost určení fiktivních zlomků $x_a^x = \bar{y}_a/K_a$ a $y_a^x = K_a \bar{x}_a$, kde rovnovážný rozdělovací poměr je při podmínkách bodu R ($x_{a0}; y_{a0}$), jak odpovídá odlišné konvenci použité při definici účinnosti nasycení (7.3-8). Použijí-li se tyto zlomky k vyjádření celkové hybné síly $y_a^x - \bar{y}_a$ nebo $\bar{x}_a - x_a^x$, bude poměr dílčích hybných sil jiný, než s Murphreeovou konvencí. Rovněž koeficienty prostupu budou mít jinou hodnotu, místo m_x nebo m_y použijí se hodnoty rovnovážného poměru K_a pro podmínky fázového rozhraní. Poměry odporů ve fázích budou také jiné. Pokud rovnovážný poměr bude konstantní, pak $m_x = m_y = K_a$ a obě konvence budou totožné.

Jak jsme viděli v předchozích odstavcích, koncentrace ve fázích se vyjadřují různými jednotkami, obvykle podle potřeby bilančních výpočtů. Není obtížné modifikovat příslušné rovnice přestupu a prostupu složky.



Obr. 11.4-3. Porovnání hybných sil při převažujícím odporu
1-ve fázi V, 2-ve fázi L v závislosti
a) na poměru koeficientů přestupu složky
b) na strmosti rovnovážné křivky

V předchozí části, kde jsme se omezili na binární směs, byly pro zjednodušení zápisu vynechány indexy složek u koeficientů přestupu a prostupu a u směrnice m_x, m_y .

U vícesložkové směsi se v analogii ke koeficientům přestupu (11.1-40) definují koeficienty prostupu rovnici

$$j_{i0} = \sum_{j=1}^{c-1} K_{ijx}(\bar{x}_j - x_j^x) = \sum_{j=1}^{c-1} K_{ijy}(y_j^x - \bar{y}_j) \quad (11.4-15)$$

kde

$$1/K_{ijx} = 1/k_{ijx} + 1/m_{ijx}k_{ijy}, \quad 1/K_{ijy} = m_{ijy}/k_{ijx} + 1/k_{ijy} \quad (11.4-16)$$

$$m_{ijx} = (y_{i0} - \bar{y}_i)/(x_{j0} - x_j^x), \quad m_{ijy} = (y_i^x - y_{i0})/(\bar{x}_j - x_{j0}) \quad (11.4-17)$$

obvykle se však dává přednost pseudobinárním koeficientům prostupu složek

$$j_{i0} = K_{ix}(\bar{x}_i - x_i^x) = K_{iy}(y_i^x - \bar{x}_i) \quad (11.4-18)$$

počítaným pro každou složku z pseudobinárních koeficientů přestupu.

11.4.2. Heterogenní chemická reakce na fázovém rozhraní

V předchozím odstavci se předpokládá nulový odpor fázového rozhraní. K snížení rychlosti prostupu přídavným odporem může dojít v důsledku kontaminace fázového rozhraní povrchově aktivními látkami a vytvoření filmu odlišných vlastností nebo v důsledku pomalé chemické reakce.

V případě vrátné reakce na fázovém rozhraní je intenzita toku rozhraním určena rozdílem rychlosti reakce v přímém směru a reakce zpětné

$$j_{a0} = k_s^+ c_{a0}^m - k_s^- c_{a0}'^n = k_s^+ [c_{a0}^m - (k_s^- / k_s^+) c_{a0}'^n] \quad (11.4-19)$$

kde k_s^+ je rychlostní konstanta reakce m-tého řádu, k_s^- rychlostní konstanta zpětné reakce n-tého řádu. Rovnovážná konstanta reakce

$$K_R = k_s^- / k_s^+ = c_a^m / c_a'^n \quad (11.5-20)$$

Definují se fiktivní rovnovážné koncentrace

$$(c_{a0}^x)^m = (k_s^- / k_s^+) (c_{a0}')^n, \quad (c_{a0}'^x)^n = (k_s^+ / k_s^-) (c_{a0}^m)^m \quad (11.4-21)$$

Dosazením do rov. (11.4-19) je

$$j_{a0} = k_s^+ (c_{a0}^m - c_{a0}^{xm}) = k_s^- (c_{a0}'^x - c_{a0}'^n) \quad (11.4-22)$$

a z filmové teorie

$$j_{a0} = k_L (\bar{c}_a - c_{a0}) = k_V (c_{a0}' - \bar{c}_a') \quad (11.4-23)$$

při přechodu složky (a) z fáze L do fáze V. Stejným způsobem jako v předchozím odstavci se najdou vztahy mezi intenzitou toku složky a celkovými hybnými silami

$$j_{a0} \left(\frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_s^+} \frac{c_{a0} - c_{a0}^x}{c_{a0}^m - c_{a0}^{xm}} + \frac{1}{k_V} \frac{c_{a0}'^x - c_a^x}{c_{a0}'^x - \bar{c}_a'} \right) = \bar{c}_a - c_a^x \quad (11.4-24)$$

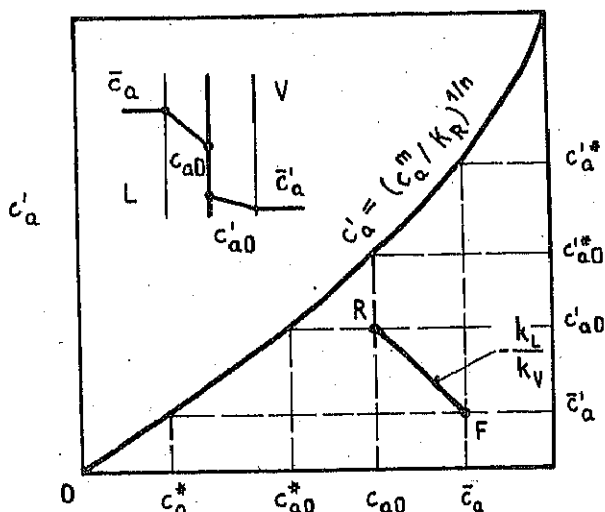
$$j_{a0} \left(\frac{1}{k_L} \frac{c_a^x - c_{a0}^x}{\bar{c}_a - c_{a0}} + \frac{1}{k_s^-} \frac{c_{a0}'^x - c_{a0}'}{c_{a0}'^x - c_{a0}'^n} + \frac{1}{k_V} \right) = c_a^x - \bar{c}_a'$$

odpovídající rovnicím (11.4-12), (11.4-13). Výrazy v závorkách představují převrácenou hodnotu koeficientů prostupu složky. Prostřední člen vyjadřuje odpor fázového rozhraní vyvolaný heterogenní reakcí. Význam označení jednotlivých koncentrací vymezujících dílčí hybné síly je patrný z obr. 11.4-4. Pověsimně si ještě, že zlomky za $1/k_s^+$ a $1/k_s^-$ pro reakce prvního řádu ($m=1, n=1$) jsou rovny jedné.

Povrchově aktivní látky, které se adsorbují na fázovém rozhraní vytvářejí rovněž přídavný odpor na fázovém rozhraní tím, že ovlivňují pohyblivost rozhraní a jeho průchodnost. Přítomnost přídavného odporu se vyjádří rovnicemi (11.4-24) zapsanými pro $m=n=1$, kde k_s^- a k_s^+ pak mají význam koeficientů přestupu složky. Povrchově aktivní látky mohou také blokovat pouze část fázového rozhraní.

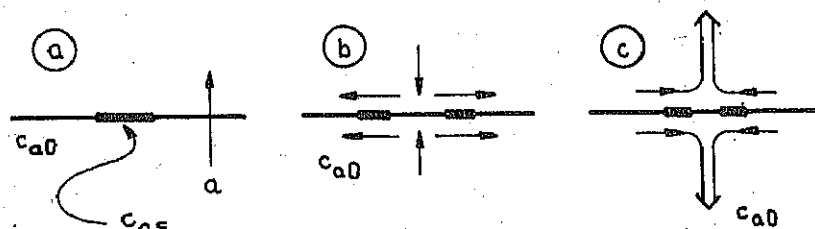
11.4.3. Spontánní mezifázová turbulence

Náhodná fluktuace v koncentraci přecházející složky, která pronikla k fázovému rozhraní dvou tekutin může v daném místě změnit mezifázové napětí, které závisí na koncentraci přecházející složky. Dojde-li k lokálnímu snížení mezifázového napětí, vyvolá se pohyb fázového rozhraní od tohoto místa a deformace povrchu. Zvětšením povrchu systém směřuje ke stavu s menší povrchovou energií. V dů-



Obr. 11.4-4. Hybné síly prostupu a přestupu složky s heterogenní chemickou reakcí na fázovém rozhraní

Zvýšením mezifázového napětí dojde k opačnému pohybu a erupci z fázového rozhraní do vnitřků fází (obr. 11.4-5c). Čím je větší turbulence (konvekce) uvnitř fází a větší koncentrační rozdíly mezi fází a fázovým rozhraním, tím více se objeví na fázovém rozhraní nestabilních míst až celá mezifázová oblast bude ve stavu intenzivního promíchávání, které se nazývá mezifázová turbulence.



Obr. 11.4-5. Ilustrace erupčního mechanismu

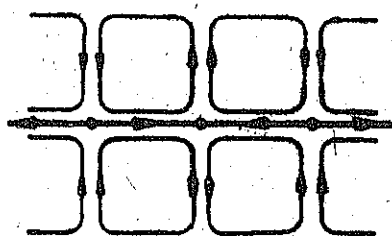
a) lokální snížení mezifázového napětí, b) rozšiřování povrchu nízkého mezifázového napětí, c) zpětný tok vedoucí k erupci od povrchu

Mohou se také vytvořit podmínky, kdy přilehlé vrstvy se budou pohybovat podél fázového rozhraní a pak se odkloní od rozhraní. Může dojít k vytvoření ustálených konvekčních struktur podle obr. 11.4-6, ve kterých dochází k výměně tekutiny na fázovém rozhraní a uvnitř fází. Tento jev se nazývá ustálenou mezifázovou konvekci.

Mezifázová turbulence či konvekce zvyšuje koeficienty přestupu látky, které mohou být i několiknásobně vyšší, než v případě stabilního fázového rozhraní.

sledku vazkého tření se pohyb indukuje i do druhé fáze. Tento jev se označuje jako mezifázová nestabilita (Marangioho jev).²¹

Lokální změna koncentrace na fázovém rozhraní může vzniknout v důsledku proniknutí víru z jádra fáze, jak je znázorněno na obr. 11.4-5a. Tím se zvýší koncentrace přecházející složky na fázovém rozhraní, sníží se mezifázové napětí a dojde k pohybu fázového rozhraní od místa vzruchu (obr. 11.4-5b). Konvekčním tokem se přenesou zvýšená koncentrace do okolí původního vzruchu a na původní místo se přemístí částice z bezprostředního okolí s nižší koncentrací přecházející složky.



Obr. 11.4-6. Cirkulační struktury na fázovém rozhraní

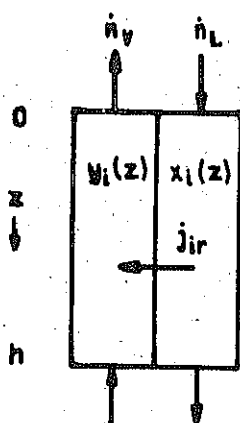
Nestabilita se projevuje při vysokých koncentracích přecházejících složek, ve více-složkových systémech, závisí na směru přestupu složky i na fyzikálně chemických vlastnostech fází. Ovlivňuje též i další vlastnosti, jako je velikost mezifázového povrchu, tím, že ovlivňuje štěpení nebo koalescenci kapek (bublin) dispergované fáze. Nestabilita může být vyvolána i lokální změnou teploty, která také ovlivňuje mezifázové napětí. Přítomnost povrchově aktivních látek obvykle stabilizuje fázové rozhraní.

12. Procesy se spojitým stykem fází

Druhým jednoduchým modelem popisujícím proces sdílení látky v heterogenním systému je jednorozměrný model, u kterého se předpokládá spojitá změna vlastností fáze v jednom směru, obvykle ve směru toku fáze. Takto jsou např. popisovány procesy v náplňových nebo sprechových kolonách. U těchto procesů je třeba uvažovat rychlost sdílení látky, případně tepla.

12.1. Ustálené protiproudé procesy

12.1.1. Bilance přecházející složky



Obr. 12.1-1. Schéma protiproudého styku fází

Budeme uvažovat protiproudý styk fází L a V oddělených fázovým rozhraním podle schématu na obr. 12.1-1. Obě fáze jsou v příčném směru (až na malou vrstvu u fázového rozhraní) dokonale promíchávány. Složení fází se mění spojitě ve směru osy z v důsledku prostupu složky (1) z jedné fáze do druhé. Jednorozměrný model vychází z rovnice kontinuity přecházející složky (10.6-1) pro každou fázi. Podle označení na obr. 12.1-1 bude platit v ustáleném stavu

$$d(j_L x_1)/dz - c_L D_L d^2 x_1/dz^2 = \sigma_{1L} \quad (12.1-1)$$

$$d(j_V y_1)/dz - c_V D_V d^2 y_1/dz^2 = \sigma_{1V}$$

Koeficienty axiální disperse D se předpokládají konstantní. Intenzity toků jsou vztaheny na průtočný průřez dané fáze, který se vyjadřuje pomocí celkového příčného průřezu S , mezovitostí ϵ (v případě kolon bez výplně je rovná jedné) a sádrže fáze φ

$$j_L = \dot{n}_L / \varepsilon \varphi_L S, \quad -j_V = \dot{n}_V / \varepsilon \varphi_V S, \quad \varphi_L + \varphi_V = 1 \quad (12.1-2)$$

Znaménko před j_V vyjadřuje, že intenzita toku fáze V je ve směru z záporná, zatímco tok fáze $\dot{n}_V$ se vyjadřuje kladným číslem. U souproutého styku a toku fáze V ve směru z by toto znaménko bylo opačné (+). Zdrojové členy na pravých stranách rovnice vyjadřují přítok složky z druhé fáze vztažený na jednotku objemu dané fáze. Při prostupu složky z fáze L do fáze V

$$\sigma_1 = -j_{1r} a, \quad \sigma_1 = \sigma_{1L} \varepsilon \varphi_L = -\sigma_{1V} \varepsilon \varphi_V \quad (12.1-3)$$

j_{1r} je intenzita toku složky fázovým rozhraním (v daném místě), rychlost vzniku σ_1 a měrný mezifázový povrch (a) jsou vztaženy na celkový objem. Za předpokladu konstantního celkového průřezu, mezerovitosti a zadržetí fází přejdou rovnice (12.1-1) do tvaru

$$d(\dot{n}_L x_1)/dz = \varepsilon \varphi_L c_L S D_L (d^2 x_1/dz^2) = \sigma_1 S \quad (12.1-4)$$

$$-d(\dot{n}_V y_1)/dz = \varepsilon \varphi_V c_V S D_V (d^2 y_1/dz^2) = -\sigma_1 S$$

Tyto rovnice vydělené celkovým průřezem S lze interpretovat jako vyjádření intenzit toků vztažených na celkový průřez s tím, že molární hustota fází (c) je přepočtena na celkový objem součinem $c \varepsilon \varphi$.

Podle odst. 11.4.1 se intenzita toku složky fázovým rozhraním pro dvousložkovou směs vyjadřuje pomocí koeficientu přestupu nebo prostupu složky a odpovídající hybné síly

$$j_{1r} a = k_x a(x_1 - x_1^r) = k_y a(y_1^r - y_1) = K_x a(x_1 - x_1^x) = K_y a(y_1^x - y_1) \quad (12.1-5)$$

Jsou-li koeficienty axiální disperse v obou fázích nulové, zjednoduší se rov. (12.1-4)

$$d(\dot{n}_L x_1)/dz = d(\dot{n}_V y_1)/dz = -a S j_{1r} \quad (12.1-6)$$

Integrací rovnice vyjadřující rovnost prvních dvou výrazů se získá podmínka konstantního diferenčního proudu v daném průřezu (zapsáno pro $z = 0$ a $z = h$)

$$\dot{n}_{Vh} y_{1h} - \dot{n}_{Lh} x_{1h} = \dot{n}_{V0} y_{10} - \dot{n}_{L0} x_{10} = z_{1P} \dot{n}_P \quad (12.1-7)$$

Pro konstantní molární toky fází podíl

$$\dot{n}_L / \dot{n}_V = (y_{10} - y_{1h}) / (x_{10} - x_{1h}) \quad (12.1-8)$$

představuje směrnici pracovní přímky v rozdělovacím diagramu složky 1.

12.1.2. Převodové jednotky

Dosazením výrazu pro j_{az} z (12.1-5) do rov. (12.1-6) a za předpokladu konstantních hodnot $k_x a$, $\dot{n}_L/S$ se integrací v mezích $z=0$ až h získá vztah

$$n_x = - \int_{x_{10}}^{x_{1h}} \frac{dx_1}{x_1 - x_1^F} = \frac{k_x a S}{\dot{n}_L} h = \frac{h}{h_x} \quad (12.1-9)$$

kterým je podle Chiltona a Colburna³⁷ definován počet převodových jednotek n_x a výška převodové jednotky h_x . Počet převodových jednotek (integrál) charakterizuje dosažené dělení, zatímco výška převodové jednotky charakterizuje dělicí schopnost zařízení. Proto se také někdy rozlišuje vnější počet převodových jednotek (integrál) a vnitřní počet převodových jednotek h/h_x . V systémech s nulovou axiální disperzí se však podle rov. (12.1-9) tyto veličiny rovnají. Definice n_x zůstává stejná i pro opačný směr přestupu, než je zakreslený na obr. 12.1.1 ($x_1 < x_1^F$, $x_{10} < x_{1h}$); počet převodových jednotek zůstává kladný. Pokud hodnoty $k_x a$, $\dot{n}_L/S$ nejsou konstantní, h_x v rov. (12.1-9) představuje střední integrální hodnotu. Podobně se definuje počet převodových jednotek pro fázi V

$$n_y = - \int_{y_{10}}^{y_{1h}} \frac{dy_1}{y_1^F - y_1} = \frac{k_y a S}{\dot{n}_V} h = \frac{h}{h_y} \quad (12.1-10)$$

a s použitím rovnice (12.1-5) pro postup složky

$$N_x = - \int_{x_{10}}^{x_{1h}} \frac{dx_1}{x_1 - x_1^F} = \frac{K_x a S}{\dot{n}_L} h = \frac{h}{H_x} \quad (12.1-11)$$

$$N_y = - \int_{y_{10}}^{y_{1h}} \frac{dy_1}{y_1^F - y_1} = \frac{K_y a S}{\dot{n}_V} h = \frac{h}{H_y} \quad (12.1-12)$$

Vynásobením rov. (11.4-13) $\dot{n}_L/a S h$ resp. $\dot{n}_V/a S h$ se získají vztahy mezi výškami převodových jednotek a převodovými jednotkami odpovídajícími jednotlivým hybným silám

$$H_x = h_x + A_{mx} h_y, \quad 1/N_x = 1/n_x + A_{mx}/n_y, \quad A_{mx} = \dot{n}_L/\dot{n}_V m_x \quad (12.1-13)$$

$$H_y = S_{my} h_x + h_y, \quad 1/N_y = S_{my}/n_x + 1/n_y, \quad S_{mx} = m_y \dot{n}_V/\dot{n}_L$$

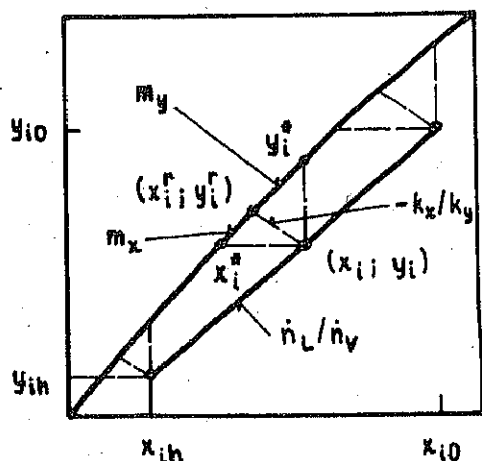
a pro $m_x = m_y = m$

$$H_x = A_m H_y, \quad N_x = S_m N_y, \quad A_m = 1/S_m \quad (12.1-14)$$

V rovnicích (12.1-9) až (12.1-14) je vynechán index složky (i) u označení počtu převodových jednotek a výšky převodové jednotky, stejně jako u koeficientů přestupu a prostupu složky. Analogické definice převodových jednotek se používají při vyjádření hybných sil dalšími koncentracemi jako jsou molární a hmotnostní koncentrace, parciální tlaky, zlomky vztahované na neúplný základ.

V obecném případě se integrace vedoucí k výpočtu počtu převodových jednotek

podle rov. (12.1-9) nebo (12.1-10) provádí numericky na základě dvojic hodnot x_1, x_1^x nebo y_1, y_1^x odečtených z diagramu podle obr. 12.1-2 nebo analogickým způsobem vypočtených. Pokud je možné předpokládat konstantní koeficient prostupu složky, je jednodušší použít dvojic x_1, x_1^x nebo y_1, y_1^x . Z rov. (11.4-13) je zřejmé, že konstantnost koeficientů prostupu je podmíněna lineární rovnovážnou závislostí (konstantní m) nebo zanedbáním odporu v jedné fázi. Výpočet na základě hybných sil ve fázi L nebo V se volí podle fáze s větším odporem.



Obr. 12.1-2. Označení zlomků a směrnic přímek použitých v modelu převodových jednotek

Pokud je rovnovážná závislost lineární, integrací výrazů pro počet převodových jednotek (12.1-11) a (12.2-12) lze provést analyticky. Užitím rovnice pracovní přímky

$y_1 = (n_L/n_V)x_1 + b$ a rovnovážné přímky $y_1 = m x_1^x + b_0$ nebo

$y_1^x = m x_1 + b_0$ se vyjádří

$d(x_1 - x_1^x) = (1 - A_m) dx_1$ nebo

$d(y_1^x - y_1) = (1 - S_m) dy_1$ a

$$N_x = \frac{1}{1-A_m} \ln \frac{x_{10} - x_{10}^x}{x_{1h} - x_{1h}^x},$$

(12.1-15)

$$N_y = \frac{1}{1-S_m} \ln \frac{y_{10}^x - y_{10}}{y_{1h}^x - y_{1h}}$$

Vyjádřením absorpčního faktoru pomocí směrnic pracovní a rovnovážné přímky $A_m = (x_{1h}^x - x_{10}^x)/(y_{1h} - y_{10})$ a podobným vyjádřením S_m se získají alternativní rovnice

$$N_x = (x_{10} - x_{1h})/(x_1 - x_1^x)_{1s}, \quad N_y = (y_{10} - y_{1h})/(y_1^x - y_1)_{1s} \quad (12.1-16)$$

podle kterých počet převodových jednotek představuje podíl dosaženého koncentračního rozdílu a střední hybné síly. Celkový tok složky (1) fázovým rozhraním

$$\dot{n}_1 = \dot{n}_L(x_{10} - x_{1h}) = \dot{n}_L N_x (x_1 - x_1^x)_{1s} = \dot{n}_V(y_{10} - y_{1h}) = \dot{n}_V N_y (y_1^x - y_1)_{1s} \quad (12.1-17)$$

Zavedením účinku podle rov. (7.6-29) a (7.6-30)

$$\eta_x = (x_{10} - x_{1h})/(x_{10} - x_{1h}^x), \quad \eta_y = (y_{10} - y_{1h})/(y_{10}^x - y_{1h}) \quad (12.1-18)$$

se z rov. (12.1-15) získají další alternativní vztahy

$$(1-A_m)N_x = \ln [(1-A_m \eta_x)/(1-\eta_x)], \quad (1-S_m)N_y = \ln [(1-S_m \eta_y)/(1-\eta_y)] \quad (12.1-19)$$

Porovnáním s rovnicemi (7.6-32) odvozenými pro stupňový model se získají vztahy mezi počtem převodových jednotek a rovnovážných stupňů potřebných k danému dělení

$$(A_m - 1)N_x = n \ln A_m, (S_m - 1)N_y = n \ln S_m, n = (N_x - N_y) / \ln(N_x / N_y) \quad (12.1-20)$$

Vztahy mezi výškou ekvivalentní rovnovážnému stupni a výškami převodových jednotek vyplnou z dosazení z (12.1-20) do definiční rovnice

$$h_{RS} = h/n \quad (12.1-21)$$

s využitím rozepsání $h = N_x H_x = N_y H_y$.

Jak je vidět, rov. (12.1-15), (12.1-19), (12.1-20) nelze použít pro $A_m = S_m = 1$. V takovém případě jsou konstantní hybné síly (v diagramu pracovní a rovnovážná přímka jsou rovnoběžné). Dosazením koncové hybné síly místo střední hodnoty do rov. (12.1-16) a porovnáním s definicí účinku (12.1-18)

$$N_x = \frac{x_{i0} - x_{ih}}{x_{ih} - x_{ih}} = \frac{\eta_x}{1 - \eta_x}, \quad N_y = \frac{y_{i0} - y_{ih}}{y_{i0} - y_{i0}} = \frac{\eta_y}{1 - \eta_y} \quad [A_m = 1] \quad (12.1-22)$$

Ze srovnání s rovnicemi (7.6-29), (7.6-30) pro stupňový styk

$$n = N_x = N_y, \quad h_{RS} = H_x = H_y \quad [A_m = 1] \quad (12.1-23)$$

Předpoklad konstantních molárních toků fází bývá splněn u rektifikace; u absorpce a extrakce, kde přechází jen jedna složka, jen v případě nízkých koncentrací přecházející složky v obou fázích. Označíme-li (a) přecházející složku, budou konstantní součiny $\dot{n}_L(1-x_a)$, $\dot{n}_V(1-y_a)$ a první člen v rov. (12.1-6) se může upravit

$$\frac{d(\dot{n}_L x_a)}{dz} = \dot{n}_L (1-x_a) \frac{dx_a}{dz} = \frac{\dot{n}_L}{1-x_a} \frac{dx_a}{dz} \quad (12.1-24)$$

Z filmové teorie víme, že koeficient přestupu složky je v takovém případě závislý na koncentracích a podle rov. (11.1-23)

$$k_x = k_{x0} / (1-x_a)_{ls}, \quad (1-x_a)_{ls} = (x_a - x_a^F) / \ln [(1-x_a^F) / (1-x_a)] \quad (12.1-25)$$

Použití těchto vztahů při úpravě rov. (12.1-6) vede po integraci k poněkud odlišnému vyjádření

$$\dot{n}_{x0} = - \int_{x_{a0}}^{x_{ah}} \frac{(1-x_a)_{ls} dx_a}{(x_a - x_a^F)(1-x_a)} = - \int_{x_{a0}}^{x_{ah}} \frac{dx_a}{(1-x_a) \ln [(1-x_a^F) / (1-x_a)]} = \frac{k_{x0} a_s h}{\dot{n}_L} = \frac{h}{h_{x0}} \quad (12.1-26)$$

Pokud $0,5 < (1-x_a^F) / (1-x_a) < 2$ pak logaritmická střední hodnota se může nahradit aritmetickou střední hodnotou a

$$\dot{n}_{x0} = - \int_{x_{a0}}^{x_{ah}} \frac{dx_a}{x_a - x_a^F} + \frac{1}{2} \frac{1-x_{ah}}{1-x_{a0}} \quad (12.1-27)$$

I když celkový tok $\dot{n}_L$ se mění podél zařízení, často poměr $k_{x0} a_s / \dot{n}_L$ zůstává přibližně konstantní v důsledku téměř lineární závislosti k_{x0} na průtoku $\dot{n}_L$. (Např. pro absorpci v náplňových kolonách bývá k_{x0} úměrný $Re^{0,8}$).

Pracovní čára v případě měnicích se toků fází není lineární. Je však možné použít zlomků vztahových na neúplný základ $X_a = x_a/(1-x_a)$, $Y_a = y_a/(1-y_a)$ a bilance

$$\dot{n}_V^{-a} (Y_{a0} - Y_{ah}) = \dot{n}_L^{-a} (X_{a0} - X_{ah}) \quad (12.1-28)$$

odpovídá pracovní přímce v souřadnicích X_a, Y_a . S použitím rovnice (12.1-24) a vyjádřením hybné síly ve zlomcích vztahových na základ bez přecházející složky se získá rovnice

$$N_X = - \int_{X_{a0}}^{X_{ah}} \frac{dX_a}{X_a - X_a^*} = \frac{k_X a S h}{\dot{n}_L^{-a}} = \frac{h}{h_X^*} \quad (12.1-29)$$

stejněho tvaru jako (12.1-9). Tento druhý přístup je vhodný v tom případě, kdy součinn k_X a je přibližně konstantní.

Formálně stejné vztahy se získají i pro ostatní hybné síly.

Jak jsme viděli, odvození vztahů pro převodové jednotky vyžaduje řadu zjednodušujících předpokladů, které nemusí odpovídat skutečnosti. Obecně by se měla v každém bodě brát v úvahu i entalpická bilance. Rozšíření uvedených vztahů pro případ vícesložkové směsi je formálně možné, vede však ke komplikovaným výpočtům. Dává se pak spíše přednost výpočtu podle stupňového modelu a přepočtu pomocí výšky ekvivalentní rovnovážnému stupni.

12.1.3. Toky fází s axiální disperzí

Obecnější model zahrnuje axiální disperzi. Budeme opět předpokládat konstantní toky fází a konstantní koeficienty disperse. Dosazením za intenzity toku z rov. (12.1-5) a zavedením bezrozměrové souřadnice přejdou rovnice (12.1-4) do tvaru

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dz} - \frac{1}{Pe_L} \frac{d^2 x_1}{dz^2} &= -N_X (x_1 - x_1^*) \\ -\frac{dy_1}{dz} - \frac{1}{Pe_V} \frac{d^2 y_1}{dz^2} &= N_Y (y_1^* - y_1) \end{aligned} \quad (12.1-30)$$

kde bezrozměrové proměnné

$$Z = z/h, \quad N_X = K_X a S h / \dot{n}_L, \quad N_Y = K_Y a S h / \dot{n}_V \quad (12.1-31)$$

$$Pe_J = \dot{n}_J h / (\epsilon \phi_J c_J S D_J) = \dot{V}_J h (S_J D_J) = v_J h / D_J \quad (J=L, V)$$

Pe je Pecletovo kritérium axiální disperse (někdy nazývané kritériem Bodensteino-vým), rychlost v_J je vztahena na průtočný průřez fáze S_J . Pístitovému toku ($D=0$) odpovídá $Pe \rightarrow \infty$, ideálnímu promíchávání $Pe = 0$. N_X, N_Y jsou lokální hodnoty počtu vnitřních převodových jednotek.

Uplatňují se Danckwartsovy okrajové podmínky, vycházející z představy, že

ve vstupních a výstupních proudech jsou koeficienty disperze nulové a jejich hodnota přechodem přes hranici systému se mění skokem. V myšleném rozhraní v místě $z = 0$ ($Z=0$) podle obr. 12.1-1 pak platí pro fázi L rovnost toků

$$\dot{n}_L x_{10-} = \dot{n}_L x_{10+} - c_L D_L S_L \left. \frac{dx_1}{dz} \right|_{0+} \quad (12.1-32)$$

Zlomky ve vstupní tekutině x_{10-} jsou odlišné od zlomků uvnitř systému x_{10+} na jeho hranici, tj. uvažuje se skoková změna na vstupu. Podmínka zapsaná pomocí bezrozměrových proměnných

$$Z = 0, \quad dx_1/dZ - Pe_L (x_1 - x_{1F}) = 0 \quad (12.1-33)$$

kde $x_{1F} = x_{10+}$. Na opačné straně v bodu $Z = 1$

$$x_{11+} = x_{11-} - \frac{1}{Pe_L} \left. \frac{dx_1}{dZ} \right|_{1-} \quad (12.1-34)$$

Protože se jedná o proud výstupní, musí být $x_{11+} = x_{11-}$ a pro konečnou hodnotu Pe_L musí být okrajová podmínka

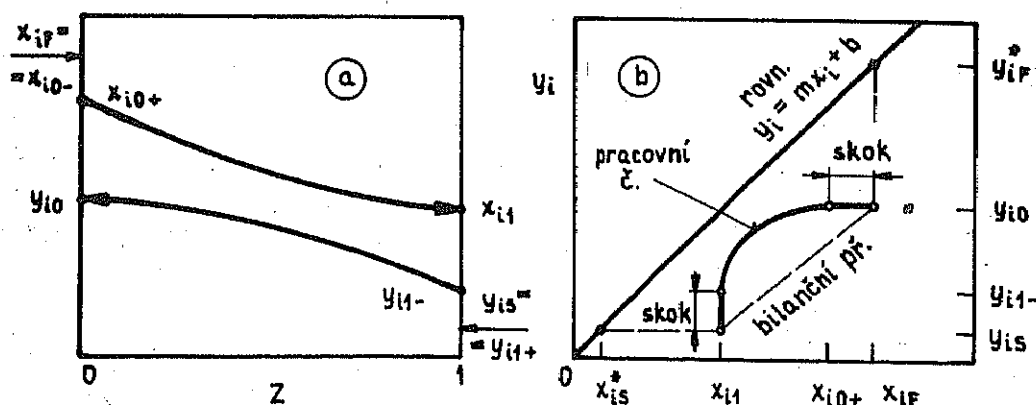
$$Z = 1, \quad dx_1/dZ = 0 \quad (12.1-35)$$

Podobně pro druhou fázi

$$\begin{aligned} Z = 0, & \quad dy_1/dZ = 0 \\ Z = 1, & \quad dy_1/dZ + Pe_V (y_1 - y_{1S}) = 0 \end{aligned} \quad (12.1-36)$$

kde $y_{1S} = y_{11+}$.

Řešením soustavy rovnic, v obecném případě numerickým, se získají koncentrační profily. Jejich charakteristický tvar je zakreslen na obr. 12.1-3. Zakreslení odpovídá extrakci složky s nižší rozpustností v extraktu V než v rafinátu.



Obr. 12.1-3. Protiproudý tok fází s axiální disperzí
a) koncentrační profily, b) zakreslení v rozdělovacím diagramu

L nebo rektifikaci méně těkavé složky. V opačných případech by křivka y na obr. 12.1-3a ležela nad křivkou x , charakter závislosti by zůstal stejný. V případě pístového toku fáze zmizí koncentrační skok a $x_{10-} = x_{10+}$ nebo $y_{11+} = y_{11-}$, v případě ideálně promíchávané fáze budou x_{10+} nebo y_{11-} rovny výstupním hodnotám $x_{10+} = x_{11}$, $y_{11-} = y_{10}$. Z obr. 12.1-3b je vidět snížení hybné síly procesu (vzdálenost mezi pracovní čarou a rovnovážnou křivkou) ve srovnání s pístovým tokem fází, kdy pracovní čára splyne s čarou vnější bilance. Axiální disperze snižuje celkovou rychlost procesu a zhoršuje dělení v produktech. Je však reálným dějem, se kterým se musí počítat a vhodným konstrukčním uspořádáním nežádoucí vliv snižovat.

Analytické řešení je možné pro lineární rovnovážný vztah. Zavádějí se bezrozměrové koncentrace

$$X = \frac{x_1 - x_{1S}}{x_{1F} - x_{1S}}, \quad Y = \frac{y_1 - y_{1S}}{y_{1F} - y_{1S}} = \frac{x_1 - x_{1S}}{x_{1F} - x_{1S}} \quad (12.1-37)$$

Význam symbolů je zřejmý z obr. 12.1-3b. Nový tvar rovnice je

$$\frac{d^2 X}{dz^2} - Pe_L \frac{dX}{dz} - N_x Pe_L (X - Y) = 0, \quad \frac{d^2 Y}{dz^2} + Pe_V \frac{dY}{dz} + A_m N_x Pe_V (X - Y) = 0 \quad (12.1-38)$$

$$Z = 0, \quad -dX/dZ = Pe_L (1 - X_0), \quad dY/dZ = 0 \quad (12.1-39)$$

$$Z = 1, \quad dX/dZ = 0, \quad -dY/dZ = Pe_V Y_1$$

Řešením druhé rov. (12.1-38) a dosazením do první se získá jedna rovnice ve tvaru

$$a_4 d^4 X/dZ^4 + a_3 d^3 X/dZ^3 + a_2 d^2 X/dZ^2 + a_1 dX/dZ = 0 \quad (12.1-40)$$

$$a_4 = (Pe_L Pe_V)^{-1}, \quad a_3 = Pe_L^{-1} - Pe_V^{-1}$$

$$a_2 = -(1 + N_x Pe_V^{-1} + A_m N_x Pe_L^{-1}), \quad a_1 = N_x (A_m - 1)$$

První kořen charakteristické rovnice je $b_1 = 0$, zbylé se získají řešením kubické rovnice

$$a_4 b^3 + a_3 b^2 + a_2 b + a_1 = 0 \quad (12.1-41)$$

Jsou-li tyto kořeny reálné různé, pak řešení je ve tvaru ⁵¹

$$X = \sum B_j \exp(b_j Z), \quad Y = \sum B_j f_j \exp(b_j Z), \quad f_j = 1 + b_j/N_x = b_j^2/N_x Pe_L \quad (12.1-42)$$

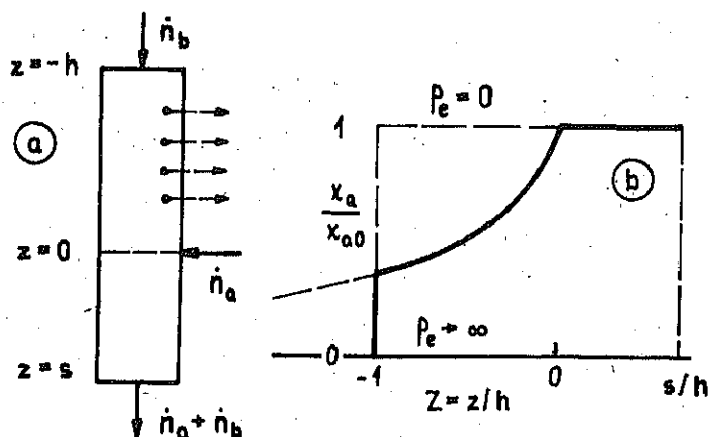
kde sumace je pro $j = 1$ až 4. Konstanty B_j se získají dosazením do okrajových podmínek (12.1-39) a řešením soustavy

$$\begin{aligned} \sum B_j (1 - b_j/Pe_L) &= 1, & \sum B_j f_j b_j &= 0 \\ \sum B_j b_j \exp b_j &= 0, & \sum B_j f_j (1 + b_j/Pe_V) \exp b_j &= 0 \end{aligned} \quad (12.1-43)$$

V případě mezních hodnot jednoho z Pécletových kriterií ($Pe \rightarrow \infty$, $Pe = 0$) se řád rovnice (12.1-40) resp. (12.1-41) sníží a lze snadno nalézt analytické řešení.

12.1.4. Měření axiální disperse

Jedna z metod k určení koeficientu axiální disperse spočívá ve změření stacionárního koncentračního profilu v zařízení, kam se kontinuálně přivádí stopovací látka (a) do proudu druhé látky (b), jak je zakresleno na obr. 12.1-4a.



Obr.12.1-4. Měření axiální disperse ze stacionárního koncentračního profilu značkovací látky
a) uspořádání měření
b) koncentrační profil

Vzorky se odebírají nad místem přívodu stopovací látky. V ustáleném stavu pro oblast $z < 0$ bude nulová intenzita toku složky (a)

$$0 = j x_a - cD dx_a/dz \quad (12.1-44)$$

Rovnice se snadno řeší s okrajovou podmínkou $z = 0$, $x_a = x_{a0}$ a získá se

$$x_a = x_{a0} \exp(jz/cD) \quad (12.1-45)$$

nebo v bezrozměrových proměnných $Z = z/h$, $X = x_a/x_{a0}$, $Pe = jh/cD$

$$X = \exp(Pe Z) \quad (12.1-46)$$

Řešení splňuje limitní podmínku $z = -\infty$, $x_a = 0$ a rovněž podmínku skokové změny v místě

$$z = -h, \quad 0 = x_a - (cD/j) dx_a/dz \quad (12.1-47)$$

jak se můžeme přesvědčit dosazením. Koncentrační profil je zakreslen na obr. 12.1-4b a je naznačeno prodloužení pro nekonečně dlouhé zařízení. Tečna v daném bodě bude mít směrnici $Pe \exp(Pe Z)$, jak vyplývá z derivace rovnice (12.1-46) a v bodě $Z = 0$ bude se tato směrnice rovnat Pe . Pokud $Pe \rightarrow \infty$ (pístový tok), pro $Z < 0$ bude $X = 0$ a skoková změna nastane až v $Z = 0$. Pro $Pe = 0$ (ideální míšič) bude v celém rozsahu $X = 1$.

V druhé oblasti $z > 0$ bude $x_a = x_{a0} = j_a/j = \dot{n}_a/(\dot{n}_a + \dot{n}_b)$, jak vyplýne i z řešení rovnice

$$j_a = jx_a - cD \frac{dx_a}{dz} \quad (12.1-48)$$

s okrajovou podmínkou $\frac{dx_a}{dz}|_s = 0$.

Je třeba si uvědomit, že vyhodnocený parametr závisí nejen na použitém modelu, ale i uspořádání měření. Axiální disperse zahrnuje řadu vlivů. Kromě zpětného promíchávání, vyvolaném pohybem druhé fáze, mechanickým mícháním nebo i vlivem difúze, uplatňují se i nerovnoměrnosti v rychlostním profilu fází. Uvedenou metodou se zachytí vliv zpětného promíchávání, vliv nerovnoměrného rozdělení rychlostí se v oblasti $z < 0$ nemusí projevit. Metoda je vhodná pro měření disperse v kapalně nebo kapalně kontinuální fázi (v případě dvou nemísitelných kapalin).

Měření axiální disperse pomocí stopovací látky se provádí v jednofázovém nebo dvoufázovém systému, často bez sdílení látky. Např. rektifikační kolony se zkouší se "studeným" systémem voda-vzduch. Je však prokázáno, že sdílení látky mezi fázemi může výrazně ovlivnit axiální dispersi. Z toho důvodu je nejspolehlivější metodou porovnání koncentračních profilů s vypočtenými podle modelu (viz obr. 12.1-3). Nevýhodou je však poměrně malá citlivost koncentračních profilů na hodnotu Péclétova čísla, potíže jsou i s odebráním vzorků v různých místech zařízení.

12.2. Účinnost stupně

Účinnost stupně závisí na struktuře toku fází stupněm a rychlosti prostupu látky. Pro různé struktury toku fází stupněm se odvozují vztahy mezi účinností stupně, počtem převodových jednotek a případně dalšími veličinami, na základě vztahů uvedených v předchozích odstavcích.

12.2.1. Účinnost stupně s protiproudým stykem fází

Za předpokladu konstantních toků fází stupněm při jednoduchém protiproudém styku fází je tok přecházející složky mezi fázemi

$$\dot{n}_{ik} = \dot{n}_L (x_{i,k-1} - x_{ik}) = \dot{n}_V (y_{ik} - y_{i,k+1}) \quad (12.2-1)$$

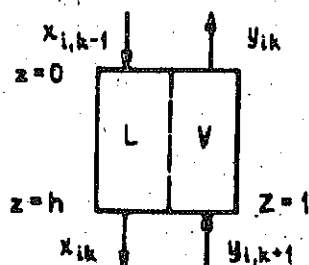
Za předpokladu dokonalého míchání obou fází mají fáze v prostoru stupně složení odpovídající výstupnímu složení a tok složky (i) přes fázové rozhraní lze vyjádřit podle rov. (12.1-17)

$$\dot{n}_{ik} = \dot{n}_L N_x (x_{ik} - x_{ik}^x) = \dot{n}_V N_y (y_{ik}^x - y_{ik}) \quad (12.2-2)$$

kde N_x , N_y jsou počty vnitřních převodových jednotek stupně výšky h (obr. 12.2-1). Eliminací $\dot{n}_{ik}$

$$N_x = (x_{i,k-1} - x_{ik}) / (x_{ik} - x_{ik}^x), \quad N_y = (y_{ik} - y_{i,k+1}) / (y_{ik}^x - y_{ik}) \quad (12.2-3)$$

Protože definice (7.3-6) referenčního zlomku v Murphreeově účinnosti (7.3-5) je



Obr. 12.2-1. Schéma stupně s protiproudým stykem fází

stejná jako (11.4-8), tj. $x_{ik}^x = x_{ik}^M$, porovnáním s (7.3-5)

$$E_{ix}^M = (x_{i,k-1} - x_{ik}) / (x_{i,k-1} - x_{ik}^x), \quad (12.2-4)$$

$$E_{iy}^M = (y_{ik} - y_{i,k+1}) / (y_{ik}^x - y_{i,k+1})$$

se získá

$$1/E_{ix}^M = 1 + (1/N_x), \quad 1/E_{iy}^M = 1 + (1/N_y) \quad (12.2-5)$$

Z rovnice je vidět, že $E_{ix}^M = 1$ se získá pro $N_x \rightarrow \infty$, tj. $K_x \rightarrow \infty$ a totéž pro druhou fázi. Použití rovnice (12.2-3) při výpočtu je ekvivalentní zahrnutí účinnosti stupně.

Při zpětném promíchávání mezi stupni (viz odst. 9.2) rovnice (12.2-1) přejde do tvaru

$$\dot{n}_{ik} = \dot{n}_L (X_{i,k-1} - X_{ik}) = \dot{n}_V (Y_{ik} - Y_{i,k+1}) \quad (12.2-6)$$

kde zlomky X_{ik} , Y_{ik} jsou definovány rovnicemi (9.2-9). Místo rovnice (12.2-3) se získá

$$N_x = (X_{i,k-1} - X_{ik}) / (x_{ik} - x_{ik}^x) \quad (12.2-7)$$

Druhým případem je stupeň s dokonale promíchávanou jednou fází ($Pe_L = 0$) a s pístopvým tokem druhé fáze ($Pe_V \rightarrow \infty$). Pak rov. (12.1-30) se zjednoduší na

$$-dy_i/dZ = N_y (y_{ik}^x - y_i) \quad (12.2-8)$$

kde y_{ik}^x je rovnovážná hodnota k x_{ik} , která je konstantní v prostoru stupně. Integrací

$$(y_{ik}^x - y_{ik}) / (y_{ik}^x - y_{i,k+1}) = \exp(-N_y) \quad (12.2-9)$$

a porovnáním s definicí účinnosti (12.2-4)

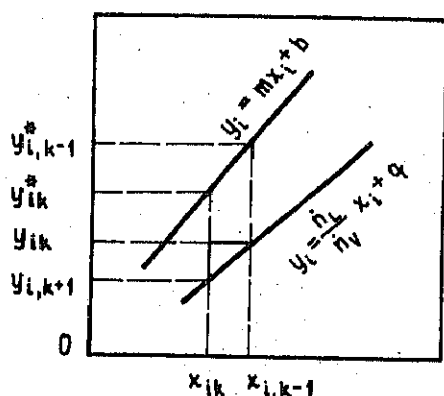
$$E_{iy}^M = 1 - \exp(-N_y) \quad (12.2-10)$$

Dalším mezním případem je stupeň s pístopvým tokem obou fází ($Pe_L \rightarrow \infty$, $Pe_V \rightarrow \infty$), pro který se může využít řešení (12.1-19). Mezi účinkem vystupujícím v tomto řešení a účinností (12.2-4) platí vztah

$$1/E_{iy}^M = 1/\eta_{iy} - 1/A_{im} \quad (12.2-11)$$

O jeho platnosti se můžeme přesvědčit dosazením, když účinek (12.1-18) a absorpční faktor A_m zapíšeme s označením proměnných podle obr. 12.2-1 a 12.2-2

$$\eta_{iy} = \frac{y_{i,k+1} - y_{ik}}{y_{i,k+1} - y_{i,k-1}^x}, \quad A_m = \frac{1}{S_m} = \frac{n_L}{mn_V} = \frac{y_{ik} - y_{i,k+1}}{y_{i,k-1}^x - y_{ik}} \quad (12.2-12)$$



Obr.12.2-2. Označení zlomků při protiproudém styku fází ve stupni

Dosazením řešení (12.1-19) do rov. (12.2-11) se získá výsledný vztah

$$E_{iy}^M = \frac{1 - \exp[-(1 - S_m)N_y]}{1 - S_m} \quad (12.2-13)$$

Analogický vztah se získá i pro druhou fázi. Řešení předpokládá konstantní faktor S_m , (tj. konstantní toky fází, lineární rovnovážný vztah) a dále konstantní počet převodových jednotek N_y (tj. navíc konstantní koeficienty přestupu složky, měrný mezifázový povrch). Při nevelkých změnách koncentrací a teplot při průtoku fáze stupněm tyto předpoklady se mohou považovat za oprávněné.

V obecném případě toků s axiální disperzí v obou nebo v jedné fázi lze analogicky využít výsledky odst.12.1.3 a účinnost stupně bude záviset na Pe_L , Pe_V , N_y (nebo N_x), A_m (nebo S_m).

12.2.2. Účinnost stupně s křížovým stykem fází

Reálnému uspořádání toků na přepadovém patře stupňových rektifikačních a absorpčních kolon odpovídá spíše křížový styk fází podle obr. 12.2-3. Kapalina (L) stéká přepadovým prostorem na patro (k) a na opačné straně opět přepadá na další patro. Pára (plyn) prochází otvory patra a probublává vrstvou kapaliny. Předpokládá se, že před vstupem do dalšího patra se dokonale promíchá.

Pokud jedna z fází je ideálně promíchávaná, platí vztahy odvozené pro protiproudé uspořádání (12.2-10), (12.2-13). Je totiž jedno, jakým způsobem se ideálně promíchávaná fáze stýká s druhou fází.

V dalším se omezíme na píستový tok fáze V ve vertikálním směru a dokonalé promíchávání fáze L ve vertikálním směru. Jak je zřejmé z obr.12.2-3, složení fází bude záviset na horizontální souřadnici w . Zavádí se proto lokální (bodová) účinnost

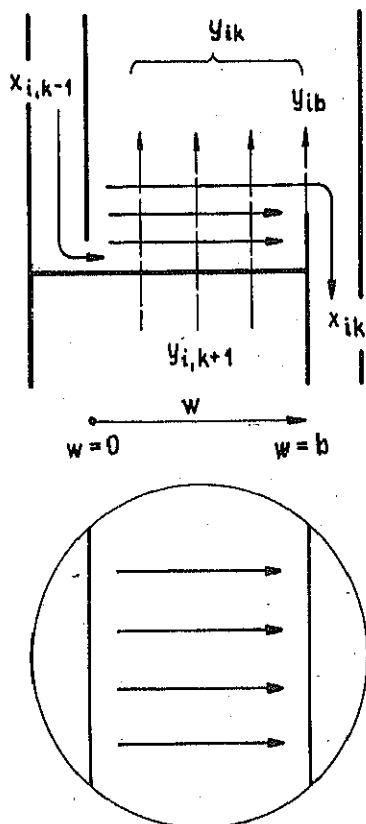
$$E_{iy} = (y_i - y_{i,k+1}) / (y_i^x - y_{i,k+1}) \quad (12.2-14)$$

definovaná analogickým způsobem jako Murphreeova účinnost (12.2-4). Pro píستový tok fáze V podle (12.2-10) platí

$$E_{iy} = 1 - \exp(-N_y) \quad (12.2-15)$$

Nejprve si ukážeme mezní případ píستového toku fáze L v horizontálním směru.

Obr. 12.2-3. Křížový styk fází na přepadovém patře



Vychází se z bilanční rovnice⁷⁸

$$(y_1 - y_{i,k+1}) \frac{dn_V}{dw} = n_L \frac{dx_1}{dw} \quad (12.2-16)$$

K úpravě rovnice se použije rovnovážný vztah (7.3-12), z kterého $dy_1^x = m dx_1$, definice lokální účinnosti (12.2-14), ze které $E_{1y} dy_1^x = dy_1$, definice faktoru S_m (12.2-12) a zavede se veličina U představující relativní podíl toku fáze V připadající na úsek patra vymezený souřadnicemi w , $w = b$, pro kterou platí $dn_V = n_V dU$. Integrací upravené rovnice (za předpokladu konstantní lokální účinnosti)

$$\int_{y_{ib}}^{y_1} \frac{dy_1}{y_1 - y_{i,k+1}} = E_{1y} S_m \int_0^U dU \quad (12.2-17)$$

se získá

$$(y_1 - y_{i,k+1}) / (y_{ib} - y_{i,k+1}) = \exp(S_m E_{1y} U) \quad (12.2-18)$$

Střední hodnota zlomku složky ve fázi V po opuštění stupně

$$y_{ik} = \int_0^1 y_1 dU = y_{i,k+1} + \frac{y_{ib} - y_{i,k+1}}{E_{1y} S_m} (e^{S_m E_{1y}} - 1) \quad (12.2-19)$$

Dosazením lokální účinnosti (12.2-14) zapsané pro $w = b$ (tj. $y_1 = y_{ib}$, $y_1^x = y_{ik}^x$) a porovnáním s definicí (12.2-4) se získá vztah mezi lokální a Murphreeovou účinností

$$E_{1y}^M = [\exp(S_m E_{1y}) - 1] / S_m \quad (12.2-20)$$

V obecnějším případě je fáze L promíchávána v horizontálním směru. Pak bilance (12.2-16) se rozšíří o člen zahrnující axiální dispersi

$$(y_1 - y_{i,k+1}) \frac{dn_V}{dw} = n_L \frac{dx_1}{dw} - c_L D_L S_L \frac{d^2 x_1}{dw^2} \quad (12.2-21)$$

Úpravou $y_1 - y_{i,k+1} = -E_{1y}(y_1^x - y_{i,k+1}) = m(x_1 - x_{i,k+1})$ použitou již v přechodím, zavedením bezrozměrové souřadnice $W = w/b$ (b je šířka průtočné části patra a za předpokladu rovnoměrného toku fáze V patrem $dn_V/dw = n_V/b$ rovnice přejde do tvaru

$$Pe_L^{-1} (d^2 x_1 / dW^2) = (dx_1 / dW) - S_m E_{iy} (x_1 - x_{1,k+1}^x) = 0 \quad (12.2-22)$$

s okrajovými podmínkami

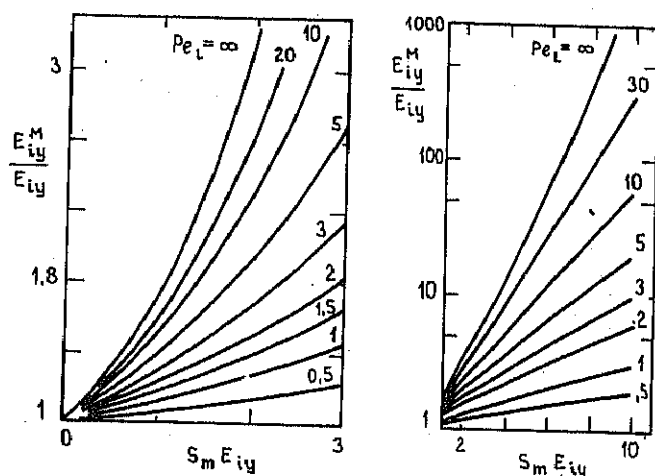
$$W = 1, \quad dx_1 / dW = 0, \quad x_1 = x_{1k} \quad (12.2-23)$$

Protože $x_{1,k+1}^x$ je konstantní, zavedením proměnné $x_1 - x_{1,k+1}^x$ se rov. (12.2-22) převede na homogenní. Kvadratická charakteristická rovnice se snadno vyřeší a postupem, který jsme již několikrát použili, se získá řešení $x_1 - x_{1,k+1}^x$. Hledaný poměr účinnosti je pak⁷⁸

$$\frac{E_{iy}^M}{E_{iy}} = \int_0^1 \frac{x_1 - x_{1,k+1}^x}{x_{1k} - x_{1,k+1}^x} dW = \frac{1 - \exp[-(f+Pe_L)]}{(f+Pe_L) [1+(f+Pe_L)/f]} + \frac{\exp(f) - 1}{f [1+f/(f+Pe_L)]} \quad (12.2-24)$$

$$f = 0,5 Pe_L [(1 + 4 S_m E_{iy} / Pe_L)^{1/2} - 1] \quad (12.2-25)$$

Grafická forma rovnice (12.2-24) je na obr. 12.2-4.



Obr. 12.2-4, Účinnost stupně při křížovém styku fází

Pokud odpor je soustředěn ve fázi

L při $S_m \gg 1$, pak z (7.3-14) a (12.2-5) je

$$S_m E_{iy} = N_x \quad (12.2-26)$$

a dosazením do (7.3-14) se získá vztah pro výpočet účinnosti ve fázi L

$$E_{ix}^M / (1 - E_{ix}^M) = N_x E_{iy}^M / E_{iy} \quad (12.2-27)$$

kam se za E_{iy}^M / E_{iy} dosadí pravá strana rov. (12.2-24) a do (12.2-25) se rovněž

Povšimněme si odlišné formulace okrajové podmínky (12.2-23), kde kromě podmínky nulové derivace se použije i podmínka dané hodnoty x_1 v témže bodě, na rozdíl od skokové podmínky (12.1-34) na opačném kraji. Použitím obou formulací okrajových podmínek mají výsledná řešení odlišný tvar, ale vypočtou se z nich stejné výsledky, tj. stejná skoková změna na vstupu i stejný koncentrační profil².

dosadí z rov. (12.2-26) počet převodových jednotek N_x .

Uvedené rovnice tvoří základ výpočtu účinnosti stupně metodou AIChE (American Institute of Chemical Engineers)⁷⁸. Z empirických rovnic pro daný typ zařízení se vypočte počty převodových jednotek n_x , n_y a Péclétovo kritérium Pe_L . Dále se vypočte N_y z (12.1-13), lokální účinnost z rov. (12.2-15) a účinnost stupně z rov. (12.2-24). Tato se pak opravuje na únos kapaliny pomocí (9.1-11). Účinnosti se počítají pro každou složku, obvykle na základě pseudobinární koncepce. Převládá-li odpor ve fázi L, využijí se alternativní vztahy na základě rov. (12.2-26) a (12.2-27).

Místo modelu promíchávané fáze L (kapaliny) se používají alternativní modely struktury toku patrem sestávající z kombinací paralelně a seriově spojených ideálních míšičů a případně dalších prvků (klidná zóna, obtok apod.)^{2,41}. Tento přístup je vhodný při nerovnoměrném rozdělení toku na patře.

Místo výpočtu kaskády rovnovážných stupňů doplněných výpočtem účinností se můžeme setkat s koncepcí nerovnovážných stupňů, využívajících přímo rychlostních vztahů na základě převodových jednotek nebo koeficientů přestupu a prostupu látky. S tímto přístupem jsme se setkali v odst. 9.2 a 11.2.8. V každém případě je třeba vycházet z dané struktury toků fází.

12.3. Neustálené procesy v průtočných systémech

Kontinuální procesy v průtočných systémech se mohou uskutečňovat za takových podmínek, kdy v důsledku počáteční koncentrační změny látky ve vstupním proudu se mění koncentrace této látky ve fázích s časem i místem. Existence této koncentrační závislosti na místě a čase se nazývá dynamickým chováním (dynamikou) systému.

12.3.1. Dynamické měření axiální disperse

Na rozdíl od dříve uvedené statické metody určení koeficientu axiální disperse (odst. 12.1.4) se v dynamických metodách uvádí do proudu fáze časově proměnný koncentrační signál stopovací látky a v určité vzdálenosti ve směru toku fáze se měří časový průběh odezvy.

Ukážeme si, jak se projeví jednorázové vstříknutí stopovací látky. V uspořádání podle obr. 12.3-1 bude rovnice kontinuity ve tvaru

$$\frac{\partial c_a}{\partial \tau} + v \frac{\partial c_a}{\partial z} - D \frac{\partial^2 c_a}{\partial z^2} = \frac{n_a}{S} \delta(\tau) \delta(z) \quad (12.3-1)$$

kde n_a je látkové množství přivedené látky (a), S průtočný průřez fáze. Diracova funkce má vlastnosti

$$\delta(y) = 0 \text{ pro } y \neq 0, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(y) dy = 1 \quad (12.3-2)$$

Zavedením bezrozměrových proměnných

$$X = c_a h S / n_a, \quad T = \tau v / h, \quad Z = (z - v\tau) / h, \quad Pe = vh / D \quad (12.3-3)$$

rovnice (12.3-1) přejde do tvaru

$$\partial X / \partial T - Pe^{-1} \partial^2 X / \partial Z^2 = \delta(T) \delta(Z) \quad (12.3-4)$$

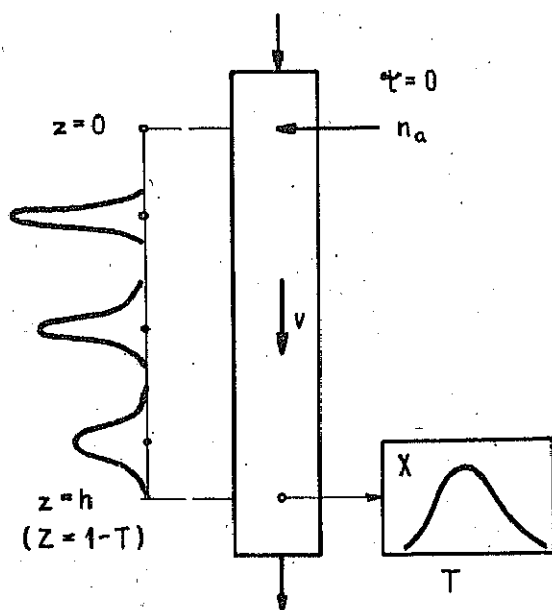
v pohyblivém souřadném systému Z. S použitím okrajových podmínek

$$\begin{aligned} Z = 0, \quad \partial X / \partial Z &= 0 \quad (\text{podmínka symetrie}) \\ Z \rightarrow \infty, \quad X &= 0 \end{aligned} \quad (12.3-5)$$

se pomocí Fourierovy transformace získá řešení ⁴⁷

$$X = \sqrt{\frac{Pe}{4\pi T}} \exp\left(-\frac{Pe Z^2}{4T}\right) \quad (12.3-6)$$

Změna koncentračního profilu s časem a místem je schématicky zakreslena na obr. 12.3-1.



Obr. 12.3-1. Schéma měření axiální disperse pomocí impulsu stopovací látky

V místě odběru (detekce)
 $z = h, \quad Z = 1-T$

$$X = \sqrt{\frac{Pe}{4\pi T}} \exp\left(-\frac{Pe(1-T)^2}{4T}\right) \quad (12.3-7)$$

a hodnotu parametru Pe je možné určit porovnáním se změřenou závislostí X-T. Je však výhodné využít momentů časového rozdělení daného rovnicí (12.3-7). Počáteční první moment ²⁷

$$\mu = \frac{\int_0^\infty X(T) T dT}{\int_0^\infty X(T) dT} \quad (12.3-8a)$$

představuje střední hodnotu časové souřadnice odezvy. Druhý centrální moment (rozptyl)

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (T-\mu)^2 X(T) dT}{\int_0^\infty X(T) dT} = \left(\frac{\int_0^\infty X(T) T^2 dT}{\int_0^\infty X(T) dT} \right) - \mu^2 \quad (12.3-8b)$$

se určí z druhého počátečního momentu (výraz v závorce) a čtverce prvního momentu, jak vyplývá z rozepsání a dosazení z rov. (12.3-8a)

$$\int_0^\infty (T-\mu)^2 X dT = \int_0^\infty XT^2 dT - 2\mu \int_0^\infty XT dT + \mu^2 \int_0^\infty X dT = \int_0^\infty XT^2 dT - \mu^2 \int_0^\infty X dT \quad (12.3-9)$$

Vyjdeme-li z Laplaceova obrazu funkce $X(T)$

$$\hat{X} = \int_0^{\infty} X \exp(-pT) dT \quad (12.3-10)$$

pak vidíme, že

$$\begin{aligned} \lim_{p \rightarrow 0} \hat{X} &= \lim_{p \rightarrow 0} \int_0^{\infty} X \exp(-pT) dT = \int_0^{\infty} X dT \\ \lim_{p \rightarrow 0} \frac{d\hat{X}}{dp} &= -\lim_{p \rightarrow 0} \int_0^{\infty} XT \exp(-pT) dT = - \int_0^{\infty} XT dT \\ \lim_{p \rightarrow 0} \frac{d^2\hat{X}}{dp^2} &= \lim_{p \rightarrow 0} \int_0^{\infty} XT^2 \exp(-pT) dT = \int_0^{\infty} XT^2 dT \end{aligned} \quad (12.3-11)$$

K získání Laplaceova obrazu rozepíšeme rovnici (12.3-7)

$$X = \frac{\sqrt{Pe}}{4} e^{Pe/2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi T}} e^{-Pe/4T} \cdot e^{-PeT/4} \quad (12.3-12)$$

Podle slovníku Laplaceovy transformace

$$L \left[\frac{1}{\sqrt{\pi t}} e^{-k^2/4t} \right] = \frac{1}{p} e^{-k\sqrt{p}} \quad (12.3-13)$$

(když $k = \sqrt{Pe}$) a s využitím věty o substituci

$$L [e^{at} f(t)] = \int_0^{\infty} e^{-(p-a)t} f(t) dt = \hat{f}(p-a) \quad (12.3-14)$$

(když $a = -Pe/4$) je hledaný obraz

$$\hat{X} = \frac{\sqrt{Pe}}{4} e^{Pe/2} \frac{1}{\sqrt{p+Pe/4}} e^{-\sqrt{Pe(p+Pe/4)}} \quad (12.3-15)$$

Z rovnic (12.3-11) a (12.3-8) se pak získají jednoduché rovnice

$$\mu = 2/Pe + 1, \quad \sigma^2 = 8/Pe^2 + 2/Pe \quad (12.3-16)$$

umožňující explicitní vyjádření Pe . Přednost se dává druhému vztahu. μ, σ^2 jsou střední hodnota a rozptyl bezrozměrového času (12.3-3b). Podle definic (12.3-8) platí pro střední hodnotu μ_t a rozptyl σ_t^2 reálného času přepočty

$$\mu_t = \mu h/v, \quad \sigma_t^2 = \sigma^2 h^2/v^2 \quad (12.3-17)$$

Uvedená metoda naráží na experimentální potíže při realizaci okamžitého vstřiku a rozšíření po průřezu dostatečně velkého látkového množství stopovací látky. Proto se metoda modifikuje a snímají se odezvy ve dvou místech h_1, h_2 . Tím se stane nevýznamným případné nedodržení podmínek okamžitého impulsu na počátku. Podle definic (12.3-8) s využitím přepočtů (12.3-17) jsou rozdíly

$$\begin{aligned} \mu_{t2} - \mu_{t1} &= \Delta h/v, \quad \Delta h = h_2 - h_1 \\ \sigma_{t2}^2 - \sigma_{t1}^2 &= \frac{2D\Delta h}{v^3} = \frac{2D}{v\Delta h} \left(\frac{\Delta h}{v} \right)^2 = \frac{2(\mu_{t2} - \mu_{t1})^2}{Pe^x} \end{aligned} \quad (12.3-18)$$

kde Pe^x je vztaženo na vzdálenost mezi odběrovými místy Δh . Pro bezrozměrový čas $T^x = \tau v / \Delta h$ bude

$$\mu_2 - \mu_1 = 1, \quad \sigma_2^2 - \sigma_1^2 = 2/Pe^x \quad (12.3-19)$$

Uvedené vztahy vycházejí z okrajových podmínek (12.3-4) otevřeného systému, kdy vstřik i odběry jsou uskutečněny uvnitř zařízení do proudu fáze. Při přívodu stopovací látky do vstupujícího proudu a odběru ve vystupujícím proudu je třeba použít dříve popsané Danckwertsovy okrajové podmínky.

Poznamenejme ještě, že do hodnoty koeficientu axiální disperse, získané dynamickou metodou, se kromě zpětného promíchávání mohou promítnout i další vlivy, které se neprojeví u statické metody, jak bylo diskutováno v odst. 12.1.4.

12.3.2. Sorpce v nehybné vrstvě

V běžném uspořádání procesu sorpce prochází plyn nebo kapalina vrstvou nehybné tuhé fáze (obr. 12.3-2a) a sorbent se postupně od místa přívodu tekutiny sytí přecházející složkou. Obvykle se v tuhé fázi utvoří tři pásma s pohybujícími se hranicemi (obr. 12.3-2b). Je to pásmo již nasycené tuhé fáze, pásmo sytící se tuhé fáze (pracovní zóna) a pásmo dosud čerstvého sorbentu. Obdobně tekutina během průchodu nasyceným sorbentem nemění své složení, v pracovní zóně klasa obsah přecházející složky a třetím pásmem prochází tekutina zbavená přecházející složky (obr. 12.3-2c). Koncentrace přecházející složky v obou fázích jsou vázány složkovou bilancí v daném místě a čase. V počátečním stadiu tvorby koncentrační vlny se nedosahuje maximální koncentrace nasycení (obr. 12.3-2d). Proces separace se ukončí nejpozději v čase průniku, kdy hranice pracovní zóny dosáhne konce vrstvy a ve výstupní tekutině se objeví přecházející složka. Při dalším pokračování procesu by se zvyšovala koncentrace přecházející složky ve výstupní tekutině a po úplném nasycení sorbentu by tekutina procházela vrstvou beze změny, jak je vidět z průnikové křivky na obr. 12.3-2e. Ze zakreslení je vidět, že v době průniku není nasycena celá vrstva sorbentu, část sorbentu v pracovní zóně je nasycena jen zčásti. Proto dynamická kapacita vrstvy je menší, než rovnovážná kapacita, odpovídající nasycenému sorbentu.

Jednoduchý odhad času průniku umožňuje Šilovova rovnice⁴²

$$\tau_p = \tau_r + \tau_0 \quad (12.3-20)$$

podle které se čas průniku vypočítá s celkového času, odpovídajícího rovnovážnému nasycení při pohybu ostré (skokové) koncentrační vlny konstantní rychlostí

$$w = h / \tau_r = c_{10} u S / q_{1m} \varphi_s S \quad (12.3-21)$$

a ztrátového času τ_0 , odpovídajícího době formování vlny. q_{1m} je rovnovážná koncentrace (vztahená na hmotnost sorbentu) ke vstupní koncentraci v tekuté fázi c_{10} , $\varphi_s = (1 - \epsilon) \varphi$ je sytná hmotnost sorbentu (ϵ je mezerovitost vrstvy, φ hustota sorbentu), $u = \epsilon v$ je mimovrstvová rychlost tekutiny vztahená na celý průřez S (v je střední rychlost ve volném průřezu), h je výška vrstvy. Pokud se má tekutina zbavit přecházející složky, musí být $c_{10} < q_{1m} \varphi_s$ a rychlost pohybu koncentrační vlny w bude nižší, než rychlost tekutiny u . Ztrátový čas se může odhad-

nout z rovnice

$$\tau_0/\tau_r = f_0 h_p/h \quad (12.3-22)$$

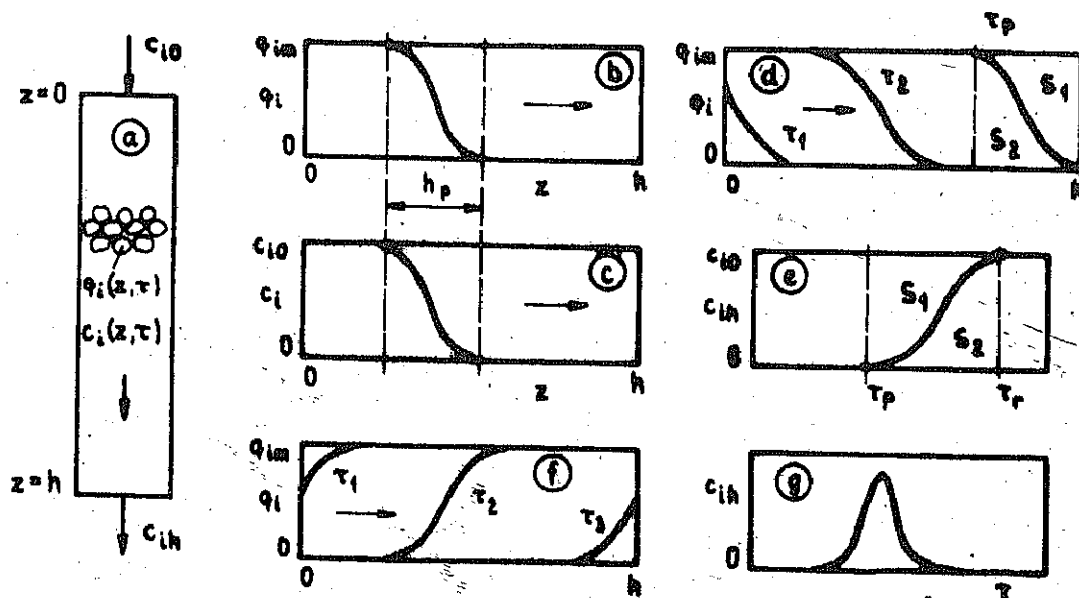
Koeficient f_0 vyjadřuje poměr nevyužití kapacity pracovní zóny a celkové kapacity této zóny a určuje se z odpovídajících ploch vymezených průnikovou křivkou (obr. 12.3-2e) $f_0 = S_1/(S_1 + S_2)$. Výška pracovní zóny se může odhadnout z Michaelsovy - Treybalovy rovnice

$$h_p = h/[\tau_p - (1 - f_0)(\tau_r - \tau_p)] \quad (12.3-23)$$

na základě údajů průnikové křivky změřené na referenční jednotce.

Uvedené rovnice vycházejí z představy pohybu koncentrační vlny neměnného tvaru konstantní rychlostí. Obecně tvar koncentrační vlny ve fázích závisí na rychlosti, s jakou přechází složka do druhé fáze, na tvaru rovnovážné závislosti a axiální disperi v tekuté fázi. Pracovní zóna se může při postupu zařízením zužovat nebo rozšiřovat a koncentrační vlna deformovat.

Po procesu sorbce následuje desorpce, případně další regenerace sorbentu. K vytěsňování plynných složek se obvykle používá vodní pára při sníženém tlaku (adsorpce probíhá při nízkých teplotách a zvýšeném tlaku). V kapalně fázi se eluce provádí vhodným rozpouštědlem. Při výměně iontů na ionexech probíhá obvykle



Obr. 12.3-2. Sorpce ve vrstvě sorbentu

- a) schéma procesu, b) koncentrační vlna v tuhé fázi, c) v tekutině, d) postup koncentrační vlny, e) průniková křivka, f) postup koncentrační vlny při desorpci, g) průniková křivka desorpce

současně sorpce jedné složky (iontu) a eluce druhé složky (iontu). Postup desorpční (eluční) koncentrační vlny je ukázán na obr. 12.3-2f, tvar výstupní desorpční (eluční) křivky na obr. 12.3-2g. Sorpce s následující desorpcí (elucí) pro-

bíhá při chromatografickém dělení. Dělená směs se jednorázově přivede do pohybu-
jícího se tekutého media a interakcí s tuhou fází se oddělí koncentrační vlny a
výstupní křivky jednotlivých složek, odlišujících se rovnovážnými rozdělovacími
poměry a rychlostmi prostupu mezi fázemi.

Obecný popis procesu vychází z bilancí přecházející složky

$$\varepsilon \frac{\partial c_1}{\partial \tau} + q_s \frac{\partial \bar{q}_1}{\partial \tau} + u \frac{\partial c_1}{\partial z} - \varepsilon D \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} = 0 \quad (12.3-24)$$

$$q_s \frac{\partial \bar{q}_1}{\partial \tau} = j_1 a \quad (12.3-25)$$

$\bar{q}_1$ je střední hodnota koncentrace složky v tuhé fázi, intenzita toku fázovým roz-
hraním j_1 je určena kinetickými vztahy

$$j_1 a = k a F(c_1, q_1) \quad (12.3-26)$$

ve tvaru rovnice pro přestup nebo prostup složky, případně rovnice zahrnujících
rychlost chemické reakce. Při vyjádření hybné síly se uplatní rovnovážný vztah

$$\bar{q}_1 = f(c_1) \quad (12.3-27)$$

Rovnice rychlosti přestupu nebo prostupu složky se zapisují v obvyklém tva-
ru

$$j_1 = k_c(c_1 - c_1^F) = K_c(c_1 - c_1^F) = k_q(q_1^F - \bar{q}_1) = K_q(q_1^F - \bar{q}_1) \quad (12.3-28)$$

kde pro koncentrace na fázovém rozhraní se uvažuje platnost rovnovážného vztahu
 $q_1^F = f(c_1^F)$. q_1^F , c_1^F jsou definovány rovněž rovnovážným vztahem $q_1^F = f(c_1^F)$,
 $\bar{q}_1 = f(c_1)$. Střední hodnoty koncentrací v tuhé fázi se mohou určit z řešení rovnice
difúze v částicích sorbentu, jak bylo ukázáno v odst. 11.3.5. Výběr kinetické rov-
nice vychází z porovnání odporů ve fázích. U výměny iontů se někdy zavádí kinetická
hybná síla⁷⁶

$$j_1 = k_R [c_1(1 - \bar{q}_1/q_{1m}) - (1/K_R)(c_{10} - c_1) \bar{q}_1/q_{1m}] \quad (12.3-29)$$

kde k_R je kinetický koeficient a K_R je rovnovážná reakční konstanta výměny iontů
téže velikosti náboje

$$K_R = c_j q_1 / c_1 q_j = (c_{10} - c_1) q_1 / (q_{1m} - q_1) c_1 \quad (12.3-30)$$

Rovnovážné závislosti se často zapisují ve tvaru

$$\bar{q}_1 = a c_1 / (1 + b c_1) \quad (12.3-31)$$

který vyplývá z reakční rovnováhy (12.3-30) a odpovídá rovněž rovnici Langmuirovy
izotermny

$$\bar{q}_1 = q_m b p_1 / (1 + b p_1) \quad (12.3-32)$$

ve které koncentrace složky (i) v plynné fázi je vyjádřena parciálním tlakem.

Počáteční podmínky se odlišují pro sorpci a desorpci (eluci). V prvním případě budou počáteční koncentrace nulové $c_{ip} = 0$, $q_{ip} = 0$, ve druhém mají konečnou hodnotu. První okrajová podmínka pro tekutou fázi je představována konstantní vstupní koncentrací c_{i0} (u desorpce nulovou), na opačné straně se často uplatňuje asymptotická podmínka $c_{i\infty} = 0$. Pokud je významná axiální disperse ($D > 0$), jsou vhodnější Danckwertsovy okrajové podmínky. Jednorázový přívod u chromatografického dělení se zapíše pomocí Diracovy funkce podobně jako v odst. 12.3.1.

Pokud sorpce neprobíhá izotermně (adsorpce plynů bývá často exotermní), je třeba ještě uvažovat entalpickou bilanci ve tvaru rov. (10.3-17) a rovnice rychlosti přestupu tepla mezi tuhou fází a jádrem plynu.

Řešení soustavy rovnic vychází z numerického řešení rovnice (12.3-24) obvyklými diferenčními schématy, kterými se získají koncentrační profily v tekutině pro jednotlivé časy. Ostatní vztahy se řeší vždy pro daný čas. Výpočet se ukončí, až složení vystupující tekutiny se rovná složení na vstupu do zařízení (u eluce až po přejití koncentrační vlny).

Existuje řada analytických řešení pro zjednodušené nebo limitní případy.⁷⁶

Jedním z limitních případů je rovnovážná sorpce, předpokládající okamžitý prostup látky mezi fázemi a ustavení lokální rovnováhy. Pak v každém místě platí rovnice (12.3-27) a

$$\frac{\partial \bar{q}_1}{\partial \tau} = \frac{\partial \bar{q}_1}{\partial c_1} \frac{\partial c_1}{\partial \tau} = f'(c_1) \frac{\partial c_1}{\partial \tau} \quad (12.3-33)$$

Po dosazení do rovnice (12.3-24)

$$[\varepsilon + q_s f'(c_1)] \partial c_1 / \partial \tau + u \partial c_1 / \partial z = 0 \quad (12.3-34)$$

Řešení této rovnice pro danou koncentraci $c_1 = c_1(z, \tau)$ představuje implicitní funkci proměnných z a τ . Z derivace

$$0 = \partial c_1 / \partial \tau + (\partial c_1 / \partial z) (\partial z / \partial \tau) \quad (12.3-35)$$

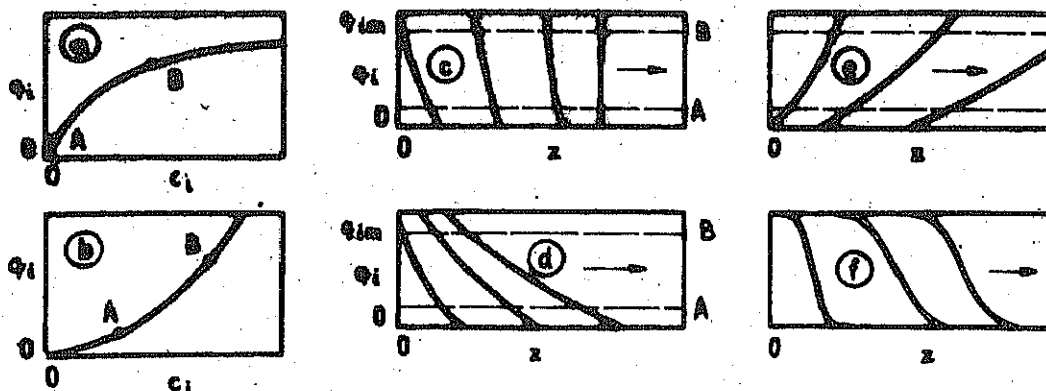
se vyjádří pomocí rov. (12.3-34) rychlost pohybu bodu o dané koncentraci c_1

$$z' = \left. \frac{\partial z}{\partial \tau} \right|_{c_1} = - \frac{\partial c_1 / \partial \tau}{\partial c_1 / \partial z} = \frac{u}{\varepsilon + q_s f'(c_1)} \quad (12.3-36)$$

Vzhledem k podmínce rovnováhy (12.3-27) platí rovnice i pro pohyb bodu o koncentraci $\bar{q}_1 = f(c_1)$.

Porovnáme-li derivace v bodech A, B sorpčně výhodné izotermy na obr. 12.3-3a, pak $f'(c_1)_A > f'(c_1)_B$, $z'_A < z'_B$ a bod B se bude pohybovat rychleji, než bod A. Jak je znázorněno na obr. 12.3-3c, pracovní zóna se v tomto případě při svém postupu zužuje, až přejde v bod. Dále bude postupovat stupňová koncentrační vlna (se skokovou změnou koncentrace) rychlostí danou rov. (13.2-21). Podle podobného porovnání derivací v obdobných bodech sorpčně nevýhodné izotermy (obr. 12.3-3b) je $z'_A > z'_B$ a pracovní zóna se bude rozšiřovat (obr. 13.2-3d). V případě lineární rovnovážné izotermy $z'_A = z'_B$ a koncentrační vlna nemění svůj tvar. Pro desorpci je rovnovážná izoterma podle obr. 12.3-3a nevýhodnou, rychlejší postup bodu A rozšiřuje pracovní zónu (obr. 12.3-3e), v případě tvaru izotermy podle obr. 12.3-3b

se bude pracovní oblast zužovat.



Obr.12.3-3. Rovnovážná sorpce

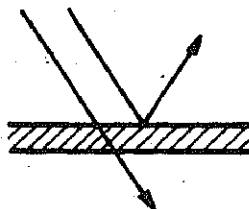
- a) rovnovážná izoterma výhodná pro sorpci, b) pro desorpci,
- c) průběh koncentrační vlny při sorpci s izotermou (a),
- d) s izotermou (b), e) při desorpci s izotermou (a),
- f) při sorpci s izotermou (a) a axiální dispersí v tekutině

Axiální disperse v tekutině a odpor k prostupu látky způsobují rozmytí koncentrační vlny (rozšíření pracovní zóny). Způsobuje-li tvar rovnováhy zužování pracovní oblasti, může dojít ke kompenzaci protichůdně působících vlivů a vlna po určitém čase přestane měnit svůj tvar a bude se pohybovat konstantní rychlostí (obr. 12.3-3f). Axiální disperse je způsobena spíše nerovnoměrným tokem tekutiny v nepravidelném seskupení výplně, než zpětným promícháváním.

12.4. Membránové procesy

Membránové procesy jsou založeny na rozdílné propustnosti složek tekutých fází membránou, kterou prochází pouze část původní tekutiny (permeát), jak je ukázáno na obr. 12.4-1.

Obr. 12.4-1. Schéma membránového procesu



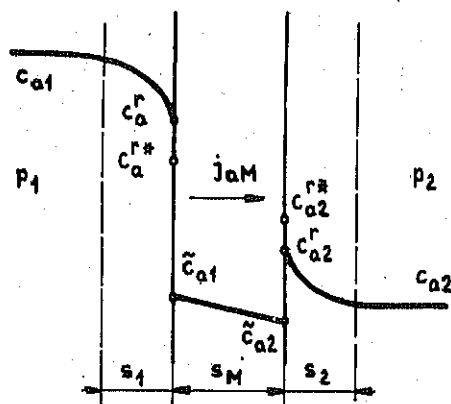
Rozvoj membránových separačních procesů souvisí s vývojem syntetických polymerních membrán a průmyslové použití se neustále rozšiřuje.⁴⁶ Membrány se používají k dělení plynů, čištění vody, dělení koloidních roztoků v potravinářském průmyslu, dělení biologických látek apod. Ve srovnání s klasickými separačními metodami jsou ekonomicky výhodnější. Nevýhodou je nutnost předchozího čištění dělené tekutiny od nečistot a tuhých částic, které by mohly narušit membránu.

Membrány mají tvar folií (1 vrstvených), desek, trubek, dutých vláken. Obvykle jsou sestaveny do modulů. Vlastní membrána je tenká a bývá spojena se silnější porézní podložkou. Kromě syntetických membrán se používají membrány přírodního původu nebo z anorganických materiálů. Membrány mohou být porézní nebo neporézní. Začíná se využívat i kapalných membrán, oddělujících dvě tekutiny.

12.4.1. Průchod látky membránou

Na rozdíl od filtrace se membránové procesy řadí k difúzním procesům. Hybnými silami jsou kromě gradientu tlaku i gradient chemického potenciálu, případně elektrického potenciálu a teploty.

Průchod membránou sestává z řady dílčích procesů: přivedení složek k membráně (difúze filmem u povrchu membrány), přestupu přecházejících složek na povrch membrány (rozpuštění v membráně, adsorpce), transportu membránou (obvykle difúzí, ale ne vždy), přestupu složek z povrchu membrány do tekuté fáze (desorpce), odvedení složek od membrány (přestup filmem tekutiny). Zakreslení koncentrací přecházející složky je ukázáno na obr. 12.4-2. Na obr. jsou c_{11}^{rx} , c_{12}^{rx} fiktivní koncentrace představující rovnovážnou hodnotu k $\tilde{c}_{11}$, $\tilde{c}_{12}$ uvnitř membrány.



Obr. 12.4-2. Schéma ustáleného rozložení koncentrací přecházející složky

Rozdíl mezi c_{11}^r a c_{11}^{rx} resp. c_{12}^{rx} a c_{12}^r odpovídá odporu při přechodu na povrch (z povrchu) membrány. V řadě případů se neuvažují. Ze zakreslení je zřejmé, že každý z dílčích přestupů v okolí membrány představuje přídavný odpor a snižuje hybnou sílu vlastního přestupu membránou. Procházel-li membránou plyn, nebývají významné odpory filmů, na rozdíl od průchodu kapalinou.

Probíhá-li přestup složky membránou molekulární difúzí, pak podle Fickova zákona je intenzita přestupu složky membránou

$$j_{1M} = (D_1/s_M) (\tilde{c}_{11} - \tilde{c}_{12}) \quad (12.4-1)$$

Analogicky se definuje intenzita prostupu složky

$$j_{1M} = (Q_1/s_M) (c_{11} - c_{12}) \quad (12.4-2)$$

s_M je tloušťka membrány a Q_1 je koeficient průchodnosti (permeabilita). Stejně jaké koeficient prostupu složky není tento koeficient látkovou vlastností, je však snadno měřitelnou veličinou. Pokud se uvažují jiné hybné síly, zapisuje se rovnice podobně. Např. s vyjádřením hybné síly parciálními tlaky

$$J_{1M} = (Q_1'/s_M) (P_{11} - P_{12}) \quad (12.4-3)$$

Jednoduchý vztah mezi koeficientem průchodnosti a difuzivitou se získá v případě zanedbání okrajových odporů a lineární rovnovážné závislosti rozpustnosti složky v membráně

$$\tilde{c}_1 = K_1 c_1, \quad Q_1 = K_1 D_1 \quad (12.4-4)$$

Difúzní mechanismus se uvažuje v neporézních membránách. Mezní model průchodu porézní přepážkou představují hydrodynamické zákonitosti toku vrstvou porézního materiálu jako je Darcyho zákon nebo Hagenova-Poiseuilleova rovnice laminárního toku trubkou. Mohou se uplatnit např. u mikrofiltrace, kdy se neuvažuje interakce přecházející látky s membránou, ale na membráně nevzniká vrstva filtračního koláče. Obecný mechanismus průchodu membránou zahrnuje celý komplex jevů spojených se strukturou a vlastnostmi membrány (viz odst. 10.2.7, 10.2.8).

Ve srovnání s klasickými operacemi (absorpce, destilace, extrakce), kde odpor fázového rozhraní je nevýznamný, membrána představuje vždy nenulový odpor. Mají-li membránové operace konkurovat klasickým metodám, je třeba, aby membrána byla co nejtenší. Rozpor s požadavkem mechanické pevnosti se řeší spojením s pevnou porézní podložkou. Ve srovnání s mezifázovým povrchem dispersí v klasických operacích je mezifázová plocha rovné membrány malá. Zvýšení měrné plochy se dosahuje např. spirálovým svinutím plochých membrán nebo použitím tenkých dutých vláken v membránovém modulu.

12.4.2. Základní membránové operace

Difúzní dělení plynů (permeace plynů) se uskutečňuje na základě odlišné průchodnosti membránou. Používají se membrány porézní i neporézní. V prvním případě se uplatňuje Knudsenova, případně povrchová difúze (viz odst. 10.2.8). Podle podmínek separace (tlaku, teploty) se mohou uplatnit adsorpční jevy na povrchu a může dojít ke kondenzaci plynů (par). Příkladem průmyslové separace je dělení H_2 -CO. Intenzita toku membránou se vyjadřuje pomocí parciálních tlaků

$$J_{1M} = (Q_1'/s_M) P_1 (y_{11} - P_r y_{12}), \quad P_r = P_2/P_1 \quad (12.4-5)$$

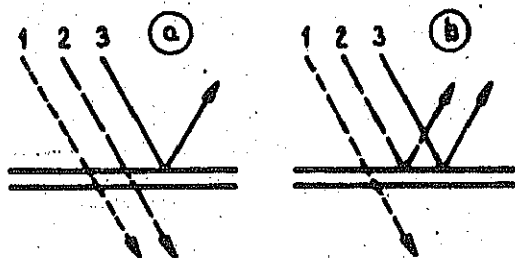
Odpařování přes membránu sestává ze selektivní sorpce v kapalně fázi, difúze membránou a desorpce do parní fáze. V řadě případů se získá dobré dělení s nižšími náklady než rektifikací. Proces představuje rovněž jednu z možností dělení azeotropických nebo tepelně nestálých směsí. Příkladem separace je oddělování vody od alkoholů. Intenzita toku membránou se vyjadřuje na základě rozdílů fugacit

$$j_{1M} = (Q_1'/s_M) p_1^s (x_{11} - P_r y_{12}), \quad P_r = \varphi_{12} P_2 / p_1^s y_{11} \quad (12.4-6)$$

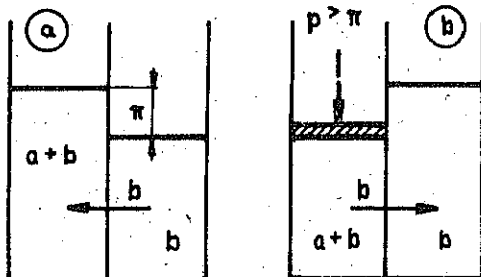
Je známý také proces přechodu plynné složky membránou do kapaliny.

Vysokomolekulární látky se oddělují od kapalného rozpouštědla ultrafiltrací, (obr. 12.4-3a). Proces zahrnuje i membránovou mikrofiltraci, kterou se oddělují koloidní částice. Zachycují se látky s molární hmotností vyšší než $0,5 \text{ kg mol}^{-1}$, částice větší než 1 nm , k dělení se používá přetlak do $0,7 \text{ MPa}$. Proces se využí-

vá k dělení biologických materiálů.



Obr. 12.4-3. Schéma a) ultrafiltrace, b) reversní osmózy (1-voda, 2-soli, 3-vysokomolekulární látky)



Obr. 12.4-4. Schéma a) osmózy, b) reversní osmózy (a-rozpouštěná látka, b-rozpouštědlo)

K oddělení rozpustěných látek (obvykle solí) od rozpouštědla (vody) slouží reversní osmóza (obr.12.4-3b). Působení osmotického tlaku, který se podle Vant Hoffovy rovnice rovná

$$\pi_1 = a_1 RT c_1 \quad (12.4-7)$$

(a_1 je osmotický koeficient), je ilustrováno na obr. 12.4-4.

Při stejných tlacích nad hladinou přechází rozpouštědlo do roztoku, zředuje ho, dokud hydrostatický tlak, odpovídající rozdílu hladin v nádobách, se nerovná osmotickému tlaku. Při reversní osmóze působením tlaku, převyšujícího osmotický tlak, přechází rozpouštědlo membránou opačným směrem a roztok se koncentruje. Příkladem procesu je odsolování vody. Mezi ultrafiltrací a reversní osmózou není ostrý předěl, popisují se stejným způsobem. Intenzita toku rozpouštědla (b) je určena rozdílem tlaků.

$$j_{bM} = (Q_b/s_M) (\Delta p - \sum \pi_1), \quad (12.4-8)$$

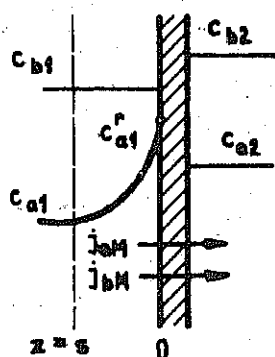
a přechod rozpustěných látek se uvažuje difúzí

$$j_{iM} = (Q_i/s_M) (c_{i1} - c_{i2}), \quad (12.4-9)$$

V důsledku konvekčního toku filmem tekutiny směrem k membráně se zvyšuje u membrány koncentrace složek méně propustných membránou. Koncentrační gradienty těchto složek v blízkosti membrány vyvolají difúzi od membrány, ale zvýšená koncentrace u membrány může vyvolat také tok membránou. Tento nežádoucí jev se nazývá koncentrační polarizací. Jeho působení se snižuje zmenšováním tloušťky filmu u membrány působením zvýšené turbulence v tekutině. Situace je zakreslena na obr. 12.4-5 pro dvě složky; rozpustěnou složku (a) a rozpouštědlo (b), o kterém se předpokládá, že přechází mechanismem reversní osmózy.

Podle odst. 11.1.1 bude platit pro ustálenou difúzi složky (a) ve filmu

Obr. 12.4-5. Koncentrační polarizace při reversní osmóze (a-rozpuštěná látka, b-rozpouštědlo)



$$j_{aM} = k_c (j_{aM}/j_M) \ln [(c_{a1} - c_1 j_{aM}/j_M) / (c_{a1}^r - c_1 j_{aM}/j_M)] \quad (12.4-10)$$

$$j_M = k_c \ln [(c_{a1} - c_1 j_{aM}/j_M) / (c_{a1}^r - c_1 j_{aM}/j_M)] \quad (12.4-11)$$

a podíl toků se klade rovný zlomku přecházející složky na druhé straně membrány

$$j_{aM}/j_M = x_{a2} = c_{a2}/c_2 \quad (12.4-12)$$

Průchod membránou se uvažuje bez odporu hraniční vrstvy (pro kterou platí předchozí rovnice)

$$j_{aM} = (Q_a/s_M) (c_{a1}^r - c_{a2}) \quad (12.4-13)$$

Koncentrační polarizace se může projevit i u jiných typech membránových procesů. Pokud průchod druhé složky (b) by probíhal difúzním mechanismem, pak nižší koncentrace této složky u povrchu membrány v důsledku polarizace složky (a) by snižovala hybnou sílu průchodu membránou.

Průchod kapaliny membránou při vysokých tlacích (používá se 3-15 MPa) nemusí probíhat pouze mechanismem reversní osmózy. Pro skupinu těchto procesů se používá obecnější název hyperfiltrace.

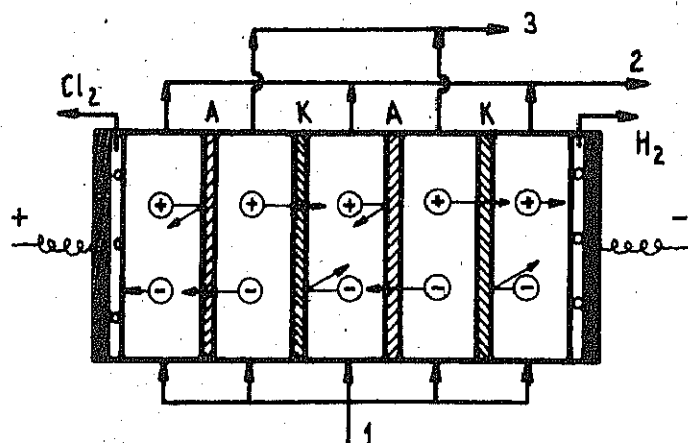
Difúzním procesem v kapalinách je dialýza, kterou se dělí látky v roztoku podle difúze polopropustnou membránou. Hybnou silou je rozdíl chemických potenciálů. Používá se k dělení vysokomolekulárních látek od solí nebo kyselin. Nevýžaduje zvýšený tlak, někdy se však zvýšeným tlakem urychluje, protože je dosti pomalým procesem. Používají se rovněž iontovýměnné membrány, umožňující např. dělení solí od kyselin. Zvláštním případem je hemodialýza, používaná k čištění krve.

Elektrodialýza představuje přenos iontů membránou vlivem gradientu elektrického potenciálu vyvolaného vnějším elektrickým polem. Gradient koncentrace, představující druhou hybnou sílu, může mít souhlasný nebo opačný směr (obvyklejší případ) v porovnání s gradientem elektrického potenciálu.

Elektrodialyzátor (obr.12.4-6) sestává ze souboru střídajících se membrán, uzavřených mezi elektrody. Kationty se přenášejí do koncentráту přes kationtovýměnné membrány a zadržují se aniontovýměnnými membránami. Anionty se pohybují opačným směrem.

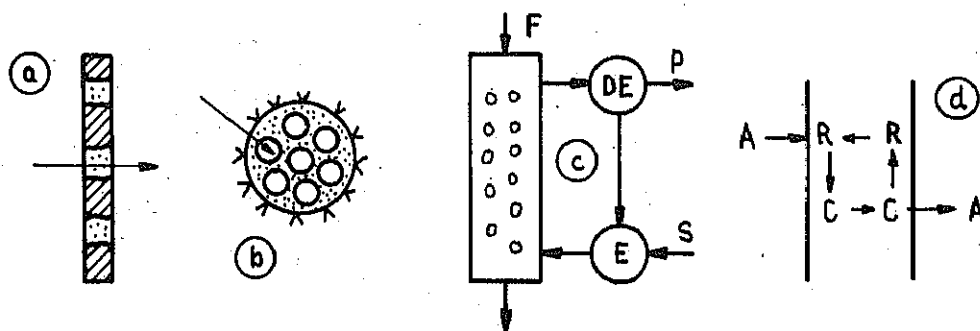
Kapalné membrány jsou tvořeny tenkou vrstvou kapaliny nemísitelné s rozdělovanou směsí. Zakotvené kapalné membrány se získají např. vyplněním pórů mikroporézní fólie (obr. 12.4-7a).

Proces v kapalných fázích si můžeme představit jako extrakci z vodné fáze



Obr. 12.4-6. Schéma elektrodialýzy soli

(A-aniontovýměnná, K-kationtovýměnná membrána,
1-vstupní roztok, 2-konzentrát soli, 3-odsolená
voda)



Obr. 12.4-7. Pertrakce

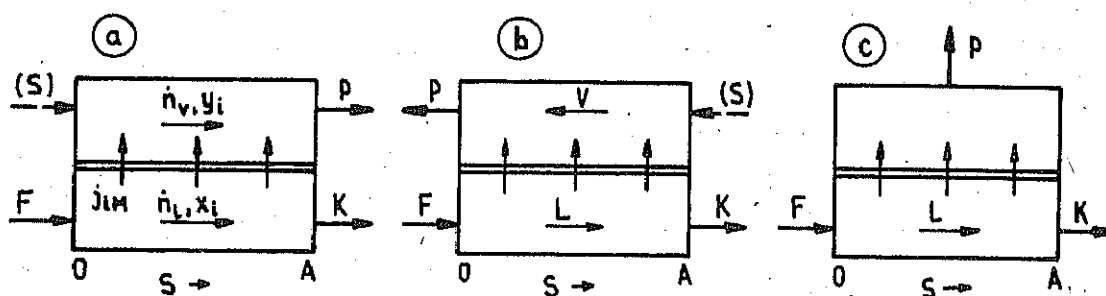
a)zakotvenou membránou, b)složenou emulzí, c)kontinuální
emulzní pertrakce, d)přechod reakcí s nosičem

do organické, tvořené membránou, současně spojenou s reextrakcí do druhé vodní fáze. Pro tento složený proces se razí název pertrakce. Jiným způsobem pertrakce je vytváření složené emulze stabilizované povrchově aktivními látkami (obr.12.4-7b), ve které přechází zachycovaná látka z kontinuální vodné fáze po průchodu kapalnou membránou nemísitelné kapaliny do vnitřních kapiček emulze, tvořených druhou vodnou fází. Předností tohoto uspořádání je velký mezifázový povrch, jsou však nutná přídatná zařízení na vytváření emulze a její rozrušení. Podle schématu na obr. 12.4-7c se v emulgátoru (E) vytvoří emulze, ve které jsou kapičky vodné fáze (S)

obaleny kapalinou membrány. Tato emulze se pak rozptýlí ve formě kapek a po projití pertraktorem se jejím rozkladem v daemulgátoru (DE) získá zkoncentrovaný vodný roztok přešlé složky (P).

Proces obvykle využívá chemické reakce, alespoň na jedné straně membrány. Schéma přechodu složky s využitím reakčního činidla (nosiče) je ukázáno na obr. 12.4-7d. Složka A s reakčním činidlem R vytváří komplex C, který difúzí přejde na opačnou stranu membrány, kde další reakcí složka A opustí membránu a regenerované činidlo R se difúzí vrací. Pertrakce se používá pro čištění vod. Zakotvené kapalně membrány se používají pro čištění vzduchu.

12.4.3. Výpočet dělení v membránových modulech



Obr. 12.4-8. Uspořádání toků v membránových modulech
a) souprroudý, b) protiproudý, c) křížový tok

Fáze suroviny (L) teče podél membrány a z části přechází membránou do fáze permeátu (V). Tok fáze permeátu vzhledem k toku původní fáze může být souprroudý, protiproudý nebo křížový podle obr. 12.4-8. Tok podél membrány můžeme z hlediska výpočtů považovat za jednosměrný.

V ustáleném procesu platí při označení proudů a zlomků podle obr. 12.4-8 bilance pro celý modul

$$\dot{n}_F = \dot{n}_K + \dot{n}_P, \quad x_{1F} \dot{n}_F = x_{1K} \dot{n}_K + y_{1P} \dot{n}_P \quad (12.4-13)$$

Na levé straně rovnic se mohou vyskytovat další členy $\dot{n}_S$ resp. $y_{1S} \dot{n}_S$, odpovídající např. vstupu přeháněcí látky při odpařování přes membránu.

Pokud fáze (L) je ideálně promíchávána, $x_1 = x_{1K}$ a bilance mají tvar algebraických rovnic

$$x_{1F} \dot{n}_F - x_{1K} \dot{n}_K = j_{1M} A, \quad \dot{n}_F - \dot{n}_K = j_M A \quad (12.4-14)$$

a podobně bilance permeátu

$$y_{1P} \dot{n}_P = j_{1M} A, \quad \dot{n}_P = j_M A \quad (12.4-15)$$

V rovnicích je A povrch membrány. Intenzita toku složky membránou je dána kinetickou funkcí typu

$$j_{1M} = (Q_1/s_M) F(x_1, y_1) \quad (12.4-16)$$

podle odst. 12.4-2 nebo jinou funkcí podle konkrétního modelu procesu. Pro c složkovou směs je 2c uvedených bilančních rovnic nezávislých. Jsou-li zadány údaje o vstupním proudu a plocha membrány, počítá se množství a složení výstupních proudů (2c údajů). Po zadání dělení jedním údajem v jednom výstupním proudu (množství nebo koncentrace) se může počítat potřebná plocha membrány.

Předpoklad ideálně míchané původní fáze obvykle neodpovídá uspořádání procesu a realističtější je model pístového toku fáze L. Pak bilance jsou ve tvaru rovnice kontinuity

$$d(\dot{n}_L x_1)/dS = -j_{1M}, \quad d\dot{n}_L/dS = -j_M \quad (12.4-17)$$

Pro fázi permeátu (V) platí obdobně při souproudeém uspořádání

$$d(\dot{n}_V y_1)/dS = j_{1M}, \quad d\dot{n}_V/dS = j_M \quad (12.4-18)$$

při protiproudeém uspořádání

$$-d(\dot{n}_V y_1)/dS = j_{1M}, \quad -d\dot{n}_V/dS = j_M \quad (12.4-19)$$

a při křížovém uspořádání (za předpokladu ideálně promíchávaného permeátu)

$$y_P d\dot{n}_V/dS = j_{1M}, \quad d\dot{n}_V/dS = j_M \quad (12.4-20)$$

V rovnicích je S proměnná plocha měnicí se od 0 do A . Numerickým řešením bilančních rovnic po dosazení kinetických vztahů (12.4-16) s okrajovými podmínkami podle obr. 12.4-8 se získají údaje o výstupních proudech. K jednoduchým analytickým řešením je možné dospět pouze ve zvláštních případech konkrétních procesů. V případech toků s částečným promícháváním se bilanční rovnice doplňují dispersním členem, stejně jako v odst. 12.1.1. Pokud kinetická funkce vyžaduje určení tlaku v daném místě, je třeba brát v úvahu (počítat) ztráty tlaku při toku podél membrány.³⁴

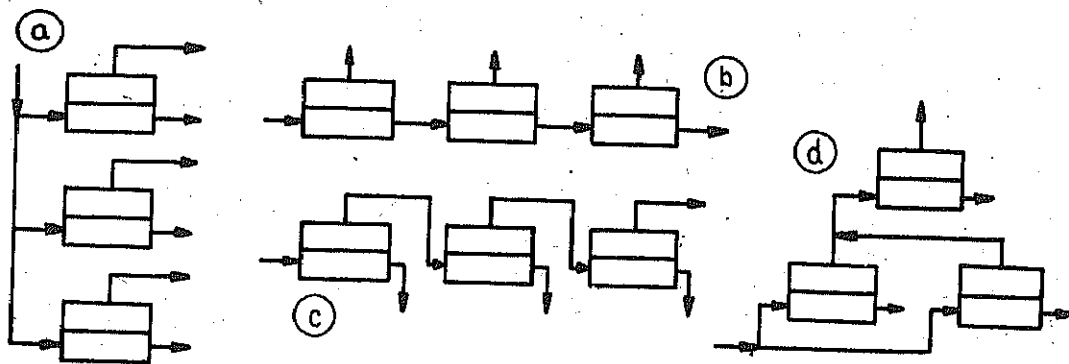
12.4.4. Kaskády membránových modulů

Často požadavkům dělení nevyhovuje jeden modul a sestavují se kaskády modulů. Paralelní uspořádání (obr. 12.4-9a) zvyšuje pouze kapacitu zařízení. Seriové spojení umožňuje lepší odstranění přecházející složky z původní směsi (obr. 12.4-9b) nebo zvýšený obsah přecházející složky v permeátu (obr. 12.4-9c). Seriové spojení však vyžaduje v každém následujícím stupni modul menších rozměrů, neboť se vždy zpracovává menší množství.

Zavedeme-li relativní množství permeátu

$$f_V = \dot{n}_V/\dot{n}_F \quad (12.4-21)$$

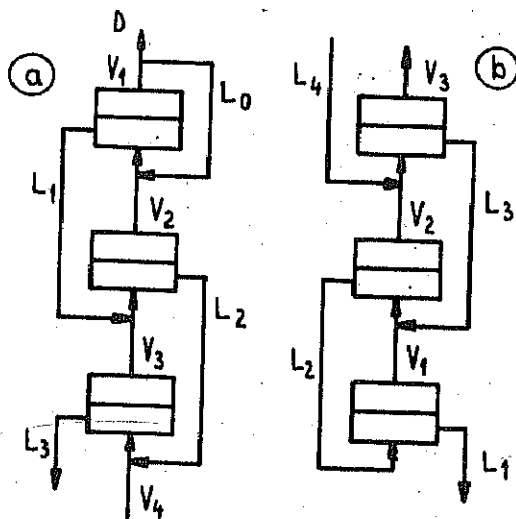
pak trojúhelníkové schéma na obr. 12.4-9d umožňuje použití stejných modulů pro



Obr. 12.4-9. Schéma kaskády modulů

a) paralelní, b) seriové s postupným dělením původního roztoku,
c) seriové s postupným dělením permeátu, d) trojúhelníkové

$f_V = 0,5$ v každém stupni. Podobně je možné využít kaskád s recyklem podle obr. 12.4.10 nebo i jinak uspořádaných.



Obr. 12.4-10. Kaskády se zpětným tokem

a) ve straně permeátu
b) ve straně původního roztoku

Složková bilance stupně v uspořádání podle obr. 12.4-10a vede k rovnici

$$y_{i,k+1} = (\dot{n}_{Lk} / \dot{n}_{V,k+1}) x_{ik} + \dot{n}_D y_{iD} / \dot{n}_{V,k+1}$$

(12.4-22)

stejného tvaru jako rovnice pracovní čáry při stupňové rektifikaci (7.2-3) zavedením relativního množství permeátu

$$f_{Vk} = \dot{n}_{Vk} / (\dot{n}_{V,k+1} + \dot{n}_{L,k-1}) \quad (12.4-23)$$

se získají rekurentní vztahy pro určení $\dot{n}_{V,k+1}$, $\dot{n}_{Lk}$ z údajů $\dot{n}_D$, $\dot{n}_{V1}$

$$\dot{n}_{V,k+1} = g_k \dot{n}_{Vk} + \dot{n}_D, \quad \dot{n}_{Lk} = g_k \dot{n}_{Vk}, \quad g_k = (1 - f_{Vk}) / f_{Vk} \quad (12.4-24)$$

Pokud ve všech stupních budou stejná relativní množství permeátu a toky permeátu, rovnice (12.4-22) se stane rovnicí přímky v rozdělovacím diagramu. Složení jednotlivých proudů vyplývá z výpočtu jednotlivých modulů (viz odst. 12.4-3), neboť pro výstupní proudy neplatí jednoduchá vazná podmínka jako u výpočtu rovnovážných stupňů. Výjimku tvoří případ, kdy obě fáze jsou ideálně míchané. Pak např. z rov. (12.4-5), (12.4-15) zapsaných pro obě plynné složky a, b procházející membránou se získá po změně značení v souladu s obr. 12.4-10 ($y_{a1} = x_a$, $y_{a2} = y_a$)

$$\frac{y_a}{1-y_a} = \frac{Q'_a}{Q'_b} \cdot \frac{(x_a - P_r y_a)}{1-x_a-P_r(1-y_a)} \quad (12.4-25)$$

Takový případ však pro membránové procesy není typický. V obecném případě budou koncentrace ve výstupních proudech záviset na dosažené hodnotě f_v .

Pokud rov. (12.4-22) představuje rovnici přímky, pak zakreslení dělení v rozdělovacím diagramu odpovídá zakreslení rektifikace v obohacovací části kolony metodou McCabeovou-Thiellovou (obr. 7.2-6). Zakreslení dělení podle schématu na obr. 12.4-10b pak odpovídá (za podmínek, kdy pracovní čára je přímková) zakreslení dělení v ochuzovací části. Místo rovnovážné čáry by byla zakreslena čára koncových dělení.

Rozsáhlý systém kaskád se používá k dělení izotopů, kaskády s recyklem se vyskytují i v běžných membránových separacích.

Dodatek

D 1. Aproximace funkce erf x¹

$$\text{erf } x = 1 - (a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3) e^{-x^2} + \varepsilon(x) \quad (0 \leq x < \infty)$$

$$t = 1/(1 + px) \quad |\varepsilon(x)| \leq 2,5 \cdot 10^{-5}$$

$$p = 0,470471, \quad a_1 = 0,3480242, \quad a_2 = -0,0958798, \quad a_3 = 0,7478556$$

Derivace a integrál

$$d(\text{erf } x) / dx = 2 \pi^{-1/2} e^{-x^2}$$

$$\int \text{erf } x \, dx = x \text{ erf } x + \pi^{-1/2} e^{-x^2} + C$$

D2.2 Laplaceova transformace

D2.1 Základní vztahy Laplaceovy transformace 62

1	označení	$f(t)$ předmět (originál), $\hat{f}(p)$ obraz
2	předpoklad	$f(t)$ standardního typu po částech spojitá v $<0, \infty$)
3	definice	$L[f(t)] = \hat{f}(p) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-pt} dt$
4	linearita	$L[c_1 f_1(t) + c_2 f_2(t)] = c_1 \hat{f}_1(p) + c_2 \hat{f}_2(p)$
5	substituce	$L[e^{at} f(t)] = \hat{f}(p-a)$
6	translace	$L[f(t-a)] = e^{-ap} \hat{f}(p) \quad (a \geq 0, f(t) = 0 \text{ pro } t < 0)$
7	změna měřítka	$L[f(kt)] = \frac{1}{k} \hat{f}\left(\frac{p}{k}\right) \quad (k > 0)$
8	derivace funkce	$L[f'(t)] = p \hat{f}(p) - f(0+)$ ($f(t)$ spojitá) $L[f^{(n)}(t)] = p^n \hat{f}(p) - [p^{n-1} f(0+) + p^{n-2} f'(0+) + \dots + f^{(n-1)}(0+)]$
9	derivace podle parametru	$L\left[\frac{\partial f(t,a)}{\partial a}\right] = \frac{\partial}{\partial a} \hat{f}(t,a)$
10	derivace obrazu	$L[t f(t)] = -\hat{f}'(p)$
11	integrál obrazu	$L\left[\frac{f(t)}{t}\right] = \int_p^{\infty} \hat{f}(q) dq$
12	obraz integrálu	$L\left[\int_0^t f(s) ds\right] = \frac{1}{p} \hat{f}(p)$
13	integrál konvoluce	$L^{-1}[\hat{g}(p) \hat{h}(p)] = \int_0^t g(s) h(t-s) ds$
14	rac.lom. funkce	$L^{-1}\left[\frac{P(p)}{Q(p)}\right] = \sum_i^n A_i e^{p_i t}$ $Q = (p-p_1)(p-p_2)\dots(p-p_n)$ p_i reálné různé
		$A_i = \lim_{p \rightarrow p_i} \left[(p-p_i) \frac{P(p)}{Q(p)} \right] = \frac{P(p_i)}{Q'(p_i)}$, P mnohočlen stupně $< n$
15	Diracova funkce distribuce	$L[\delta(t-a)] = e^{-ap} \quad (a \geq 0)$ $L[\delta(t-a)f(t)] = e^{-ap} f(a)$

	$\hat{f}(p)$	$f(t)$
1	$\frac{1}{p}$	1
2	$\frac{1}{p^2}$	t
3	$\frac{1}{p^n} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$	$\frac{t^{n-1}}{(n-1)!}$
4	$\frac{1}{\sqrt{p}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}}$
5	$p^{-(n+\frac{1}{2})} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$	$\frac{2^n t^{n-\frac{1}{2}}}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \dots (2n-1)\sqrt{\pi}}$
6	$\frac{\Gamma(m)}{p^m} \quad (m > 0)$	t^{m-1}
7	$\frac{1}{p-a}$	e^{at}
8	$\frac{1}{(p-a)^n} \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$	$\frac{1}{(n-1)!} t^{n-1} e^{at}$
9	$\frac{1}{(p-a)(p-b)}$	$\frac{1}{a-b} (e^{at} - e^{bt})$
10	$\frac{k}{p^2 + k^2}$	$\sin k t$
11	$\frac{p}{p^2 + k^2}$	$\cos k t$
12	$\frac{k}{p^2 - k^2}$	$\sinh k t$
13	$\frac{p}{p^2 - k^2}$	$\cosh k t$
14	$\frac{1}{p(p^2 + k^2)}$	$\frac{1}{k^2} (1 - \cos k t)$
15	$\frac{1}{p^2(p^2 + k^2)}$	$\frac{1}{k^3} (k t - \sin k t)$
16	$\frac{1}{(p^2 + k^2)^2}$	$\frac{1}{2k^3} (\sin k t - k t \cos k t)$

	$\hat{f}(p)$	$f(t)$
17	$\frac{p}{(p^2 + k^2)^2}$	$\frac{t}{2k} \sin kt$
18	$\frac{p^2}{(p^2 + k^2)^2}$	$\frac{1}{2k} (\sin kt + kt \cos kt)$
19	$\frac{p^2 - k^2}{(p^2 + k^2)^2}$	$t \cos kt$
20	$\frac{p}{(p - k)^{3/2}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} e^{kt} (1 + 2kt)$
21	$(\sqrt{p - a} - \sqrt{p - b})$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi t^3}} (e^{bt} - e^{at})$
22	$\frac{1}{\sqrt{p} + k}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} - k e^{k^2 t} \operatorname{erfc} kt$
23	$\frac{\sqrt{p}}{p - k^2}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} + k e^{k^2 t} \operatorname{erf} k \sqrt{t}$
24	$\frac{\sqrt{p + a}}{p}$	$\sqrt{a} \operatorname{erf} \sqrt{a t} + \frac{1}{\sqrt{\pi t}} e^{-at}$
25	$\frac{\sqrt{p}}{p + k^2}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} - \frac{2k}{\sqrt{\pi}} e^{-k^2 t} \int_0^{k\sqrt{t}} e^{-x^2} dx$
26	$\frac{1}{\sqrt{p}(p - k^2)}$	$\frac{1}{k} e^{-k^2 t} \operatorname{erf} k \sqrt{t}$
27	$\frac{1}{\sqrt{p}(p^2 + k^2)}$	$\frac{2}{k\sqrt{\pi}} e^{-k^2 t} \int_0^{k\sqrt{t}} e^{-x^2} dx$
28	$\frac{b^2 - a^2}{(p - a^2)(b + \sqrt{p})}$	$e^{a^2 t} [b - a \operatorname{erf} a \sqrt{t}] - b e^{b^2 t} \operatorname{erfc} b \sqrt{t}$
29	$\frac{1}{\sqrt{p}(\sqrt{p} + k)}$	$e^{k^2 t} \operatorname{erfc} k \sqrt{t}$
30	$\frac{1}{(p + k)\sqrt{p + b}}$	$\frac{1}{\sqrt{b - k}} e^{-kt} \operatorname{erf} \sqrt{(b - k)t}$
31	$\frac{b^2 - k^2}{\sqrt{p}(p - k^2)(\sqrt{p} + b)}$	$e^{k^2 t} \left[\frac{b}{k} \operatorname{erf} k \sqrt{t} - 1 \right] + e^{b^2 t} \operatorname{erfc} b \sqrt{t}$

	$\hat{f}(p)$	$f(t)$
32	$\frac{1}{\sqrt{p^2 + k^2}}$	$J_0(k t)$
33	$\frac{1}{\sqrt{p^2 - k^2}}$	$I_0(k t)$
34	$\frac{1}{p} e^{-kp}$	$S_k(t) = \begin{cases} 0 & \text{pro } 0 < t < k \\ 1 & \text{pro } t > k \end{cases}$
35	$\frac{1}{p} e^{-\frac{k}{p}}$	$J_0(2\sqrt{k t})$
36	$\frac{1}{\sqrt{p}} e^{-\frac{k}{p}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} \cos 2\sqrt{k t}$
37	$\frac{1}{\sqrt{p}} e^{\frac{k}{p}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} \cosh 2\sqrt{k t}$
38	$\frac{1}{p\sqrt{p}} e^{-\frac{k}{p}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi k}} \sin 2\sqrt{k t}$
39	$\frac{1}{p\sqrt{p}} e^{\frac{k}{p}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi k}} \sinh 2\sqrt{k t}$
40	$e^{-k\sqrt{p}} \quad (k > 0)$	$\frac{k}{2\sqrt{\pi t^3}} e^{-\frac{k^2}{4t}}$
41	$\frac{1}{p} e^{-k\sqrt{p}} \quad (k > 0)$	$\operatorname{erfc} \frac{k}{2\sqrt{t}}$
42	$\frac{1}{p-b} e^{-k\sqrt{p}}$	$\frac{1}{2} e^{bt} \left[e^{-\frac{k}{\sqrt{b}}} \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}} - \sqrt{bt}\right) + e^{\frac{k}{\sqrt{b}}} \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}} + \sqrt{bt}\right) \right]$
43	$\frac{1}{p} e^{-k\sqrt{p+b}}$	$\frac{1}{2} \left[e^{-k\sqrt{b}} \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}} - \sqrt{bt}\right) + e^{k\sqrt{b}} \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{t}} + \sqrt{bt}\right) \right]$

	$\hat{f}(p)$	$f(t)$
44	$\frac{1}{\sqrt{p}} e^{-k\sqrt{p}} \quad (k \geq 0)$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{k^2}{4t}}$
45	$\frac{1}{p\sqrt{p}} e^{-k\sqrt{p}} \quad (k \geq 0)$	$2\sqrt{t} \operatorname{ierfc} \frac{k}{2\sqrt{t}}$
46	$\frac{1}{p\sqrt{p^n}} e^{-k\sqrt{p}} \quad (k \geq 0)$	$4t^{\frac{n}{2}} i^n \operatorname{erfc} \frac{k}{2\sqrt{t}}$
47	$\frac{1}{p^n\sqrt{p}} e^{-2\sqrt{k}p} \quad (k \geq 0)$	$\frac{1}{(n-1)!} \int_0^t (t-z)^{n-1} e^{-\frac{k}{z}} \frac{dz}{\sqrt{\pi z}}$
48	$\frac{b e^{-k\sqrt{p}}}{p(b + \sqrt{p})} \quad (k \geq 0)$	$\operatorname{erfc} \frac{k}{2\sqrt{t}} - e^{kb} e^{b^2 t} \operatorname{erfc}(b\sqrt{t} + \frac{k}{2\sqrt{t}})$
49	$\frac{e^{-k\sqrt{p}}}{\sqrt{p}(b + \sqrt{p})} \quad (k \geq 0)$	$e^{bk} e^{b^2 t} \operatorname{erfc}(b\sqrt{t} + \frac{k}{2\sqrt{t}})$
50	$\frac{1}{1 + \sqrt{\frac{p}{b}}} e^{-k\sqrt{p}}$	$\sqrt{\frac{b}{\pi t}} e^{-\frac{k^2}{4t}} - b e^{k\sqrt{b+bt}} \operatorname{erfc}(\frac{k}{2\sqrt{t}} + \sqrt{bt})$
51	$\frac{1}{p\sqrt{p}(\sqrt{p} + b)} e^{-k\sqrt{p}}$	$\frac{2}{b} \sqrt{\frac{t}{\pi}} e^{-\frac{k^2}{4t}} - \frac{1+bk}{b^2} \operatorname{erfc} \frac{k}{2\sqrt{t}} +$ $+ \frac{1}{b^2} e^{bk+b^2 t} \operatorname{erfc}(\frac{k}{2\sqrt{t}} + b\sqrt{t})$
52	$e^{k^2 p^2} \operatorname{erfc} k p \quad (k > 0)$	$\frac{1}{k\sqrt{\pi}} e^{-\frac{t^2}{4k}}$
53	$\frac{1}{p} e^{k^2 p^2} \operatorname{erfc} k p \quad (k > 0)$	$\operatorname{erf} \frac{t}{2k}$
54	$e^{kp} \operatorname{erfc} \sqrt{k p} \quad (k > 0)$	$\frac{\sqrt{k}}{\pi \sqrt{t}(t+k)}$
55	$\frac{1}{\sqrt{p}} e^{kp} \operatorname{erfc} \sqrt{k p} \quad (k > 0)$	$\frac{1}{\sqrt{\pi(t+k)}}$
56	$\operatorname{erfc} \frac{k}{\sqrt{p}}$	$\frac{1}{\pi t} \sin(2k\sqrt{t})$
57	$\frac{1}{\sqrt{p}} e^{\frac{k^2}{p}} \operatorname{erfc} \frac{k}{\sqrt{p}}$	$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} e^{-2k\sqrt{t}}$

D3. Řešení soustavy lineárních rovnic s třídiagonální maticí 58

Soustavu rovnic

$$\begin{aligned}
 b_1 x_1 + c_1 x_2 &= d_1 \\
 a_2 x_1 + b_2 x_2 + c_2 x_3 &= d_2 \\
 a_3 x_2 + b_3 x_3 + c_3 x_4 &= d_3 \\
 &\dots\dots\dots \\
 a_{n-1} x_{n-2} + b_{n-1} x_{n-1} + c_{n-1} x_n &= d_{n-1} \\
 a_n x_{n-1} + b_n x_n &= d_n
 \end{aligned} \tag{D2-1}$$

$a_i \neq 0$ ($i = 2, 3, \dots, n$), $b_i \neq 0$ ($i = 1, 2, \dots, n$), $c_i \neq 0$ ($i = 1, 2, \dots, n-1$), pro kterou v maticovém zápisu se získá třídiagonální matice koeficientů, lze řešit vzhledem k neznámým x_i ($i = 1, 2, \dots, n$) Gaussovou eliminací.

První rovnice soustavy (D2-1) se dělí b_1 , vynásobením $(-a_2)$ a přičtením k druhé rovnici se z této rovnice eliminuje x_1 . Dále se dělí druhá rovnice vzniklým koeficientem u x_2 , pomocí této se eliminuje x_3 ve třetí rovnici. Vždy $(i-1)$ rovnice se upraví do tvaru

$$x_{i-1} + e_{i-1} x_i = g_{i-1} \tag{D3-2}$$

Násobením $(-a_i)$ a přičtením k následující i -té rovnici se z i -té rovnice eliminuje x_{i-1} . i -tá rovnice se dělí koeficientem u x_i a dále se postupuje stejným způsobem. Získá se ekvivalentní soustava rovnic

$$\begin{aligned}
 x_1 + e_1 x_2 &= g_1 \\
 x_2 + e_2 x_3 &= g_2 \\
 x_3 + e_3 x_4 &= g_3 \\
 &\dots\dots\dots \\
 x_{n-1} + e_{n-1} x_n &= g_{n-1} \\
 x_n &= g_n
 \end{aligned} \tag{D3-3}$$

kde čísla e_i a g_i jsou dána rekurentními vztahy

$$\begin{aligned}
 e_1 &= \frac{c_1}{b_1}, & e_i &= \frac{c_i}{b_i - a_i e_{i-1}} & (i = 2, 3, \dots, n-1) \\
 g_1 &= \frac{d_1}{b_1}, & g_i &= \frac{d_i - a_i g_{i-1}}{b_i - a_i e_{i-1}} & (i = 2, 3, \dots, n)
 \end{aligned} \tag{D3-4}$$

Ze soustavy (D2-3) lze neznámé $x_n, \dots, x_1$ vypočítat zpětným chodem

$$x_n = g_n, \quad x_i = g_i - e_i x_{i+1} \quad (i = n-1, n-2, \dots, 1) \tag{D3-5}$$

Symbols

a, A	měrný mezifázový povrch, mezifázový povrch
a_i	aktivita složky i
A_1	absorpční faktor (rov. 7.1-26)
c	počet složek
c	molární koncentrace (vztažená na jednotku objemu)
c_p	molární teplo při konstantním tlaku (tepelná kapacita)
D	difúzní (dispersní) koeficient
D_1	úhrnný rozdělovací poměr (kap. 6)
E	účinnost (kap. 7, 12)
E	reakční faktor (kap. 11)
f_i	fugacita složky i
h, h_{RS}	výška, výška ekvivalentní rovnovážnému stupni
h_x, H_x	výška převodové jednotky (rov. 12.1-9, 12.1-11)
h, H	molární entalpie, entalpie
Δh	integrální molární teplo (s-směšovací, výp-výparné, kond-konden- zační, zř-zřeďovací)
H	Hattovo číslo (rov. 11.2-5), (kap. 11)
H_{ij}	Henryova konstanta
I	iontová síla (rov. 6.1-10)
j, J	intenzita molárního toku, difúzního toku
k^+, k^-, k_s	rychlostní konstanta reakce dopředné, zpětné, povrchové
k_o, k_L	koeficient přestupu složky (rov. 11.1-22)
k_x	koef. přestupu složky, hybná síla v jednotkách x (rov. 11.4-5)
K_1	rovnovážný rozdělovací poměr
K_R	rovnovážná reakční konstanta
K_x	koeficient prostupu složky (rov. 11.4-12)
m, M	hmotnost, molární hmotnost
n	počet stupňů
N, N_v	počet údajů (kap. 4), počet stupňů volnosti
n_x, N_x	počet převodových jednotek (rov. 12.1-9, 12.1-11)
p, p_1	tlak, parciální tlak složky
q	údaj o stavu nástřiku (rov. 7.2-27)
q_i	molární koncentrace vztažená na jednotku hmotnosti
Q	množství tepla
Q_1	koeficient průchodnosti
R	plynová konstanta
R	poměr zpětného toku
s	tloušťka
s, S	molární entropie, entropie
S_i	stripovací faktor (rov. 7.1-26)
t, T	teplota, absolutní teplota
u	mimovrstvová rychlost (kap. 12)
u, U	vnitřní energie
v	rychlost (kap. 10-12)
v, v_N	molární objem
v_M, V	specifický objem, objem
x_1, y_1, z_1	molární zlomek složky i
α_{ij}	relativní rozdělovací poměr

α_T	termodynamický opravný faktor
γ_i	aktivitní koeficient
ϵ	mezorovinnost
η	účinek (rov. 7.6-29, 7.6-30)
μ	viskozita
μ_i	chemický potenciál
ρ	hustota
σ	časový přírůstek veličiny v jednotce objemu
σ_{Ai}, σ_{Si}	funkce def. rov. (7.7-30, 7.7-40)
τ	čas
φ	zadrž
φ_i	fugacitní koeficient
ϕ_i	funkce def. rov. (7.7-46)

Zkrácené zápisy: $G = \dot{n}_G$ (kap. 7), $G = n_G$, $\dot{G} = \dot{n}_G$

B boční proud, D destilát (produkt), F surovina, L kapalina, rafinát, M směsný proud, P diferenční proud, S rozpouštědlo, přidaná látka, V pára, plyn, extrakt, W zbytek, Z zadrž

Dolní indexy

i, j, k	složka, fáze (proud), stupeň (místo)
M	membrána
O	souřadnice nebo parametr rovný nule
r	fázové rozhraní
r	referenční hodnota (kap. 10)

Horní indexy

$i, -i, R$	vztaheno na čistou složku i , směs bez složky i , redukovaný základ
M	Murphreeova konvence
o	čistá složka ve standardním stavu
r	rovnovážná hodnota, hodnota na fázovém rozhraní
s	stav nasycení
T	transponovaná (matice)

Horní značení

$\cdot$	derivace podle času, tok
$-$	střední hodnota
$-$	parciální hodnota
$\sim$	tuhá fáze
x	rovnovážná (fiktivní) hodnota
$\wedge$	obraz v Laplaceově transformaci
$\rightarrow$	vektor

Dolní značení

$-$	hmotnostní veličina analogická k molární
-----	--

Další značení

$(), []$	sloupcová, čtvercová matice
------------	-----------------------------

V seznamu nejsou uvedeny symboly použité pouze v jednom místě, kde byly současně vysvětleny.

Literatura

1. Abramowitz M., Stegun I.: Handbook of Mathematical Functions, ruský překlad Nauka, Moskva 1979
2. Aleksandrov I.A.: Massopeređača pri rektifikácii i absorpcii monogokomponentnych směsej. Chimija, Leningrad 1975
3. Amundson W.P., Pontinen A.J.: Ind. Eng. Chem. 50, 730 (1958)
4. Amundson W.P., Pontinen A.J., Tierney J.W.: A.I.Ch.E.J. 5, 295 (1959)
5. Bird T.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N.: Přenosové jevy, Academia, Praha 1968
6. Brdička R., Dvořák J.: Základy fyzikální chemie, Academia, Praha 1977
7. Bronštejn I.N., Semendjajev K.A.: Spravočnik po matematike, Nauka, Moskva 1986
8. Carslaw H.S., Jaeger J.C.: Conduction of Heat in Solids, Clarendon, Oxford 1960 (ruský překlad Nauka, Moskva 1964)
9. Colburn A.P.: Ind. Eng. Chem. 28, 526 (1935)
10. Crank J.: The Mathematics of Diffusion, Clarendon, Oxford 1975
11. Cussler E.L.: Multicomponent Diffusion, Elsevier, Amsterdam 1976
12. Danckwerts P.V.: Reakce v soustavě plyn-kapalina, SNTL, Praha 1975
13. Dvořák J., Koryta J.: Elektrochemie, Academia, Praha 1983
14. Edmister W.C.: Ing.Eng.Chem. 35, 837 (1943), Trans. A.I.Ch.E. 42, 15, 403 757(1946), Chem.Eng.Progr. 44, 615 (1948), A.I.Ch.E.J. 3, 165 (1957)
15. Fenske M.R.: Ind. Eng. Chem. 24, 482 (1932)
16. Greenstadt J., Bard Y., Morse D.: Ind. Eng. Chem. 50, 1644 (1958)
17. Gilliland E.R.: Ind. Eng. Chem. 32, 1220 (1940)
18. de Groot S.R.: Thermodynamics of Irreversible Processes, North-Holland, Amsterdam 1952
19. Hála E., Reiser A.: Fyzikální chemie I., Academia, Praha 1971
20. Hands C.H.G., Whitt F.R.: J.Appl.Chem. 1, 135 (1951)
21. Hanson C.: Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction, Pergamon, Oxford 1971 (ruský překlad Chimija, Moskva 1974)
22. Hanson D., Duffin J.M., Somerville G.F.: Computation of Multistage Separation Processes, Rheinhold, New York 1962
23. Hausen H.: Chem. Ing. Techn. 25, 595 (1953)
24. Hengstebeck R.J.: Destilace, SNTL Praha 1966
25. Henley E.J., Seader J.D.: Equilibrium-Stage Operations in Chemical Engineering, J.Wiley, New York 1981
26. Henley E.J., Staffin H.K.: Stagewise Process Design, J.Wiley, New York 1964
27. Himmelblau D.M., Bischoff K.B.: Process Analysis and Simulation, J.Wiley, New York 1968
28. Higbie R.: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs 31, 365 (1935)
29. Hoffman E.J.: Azeotropic and Extractive Distillation, J.Wiley, New York 1964

30. Holland Ch.D.: Multicomponent Distillation, Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1963 (ruský překlad Chimija, Moskva 1969)
31. Holland Ch.D.: Unsteady State Processes with Application in Multicomponent Distillation, Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1966
32. Horton G., Franklin W.B.: Ind. Eng. Chem. 32, 1384 (1940)
33. Hrnčířík F.: Vlastnosti lehkých uhlovodíků, SNTL Praha 1968
34. Hwang S.T., Kammermeyer K.: Membranes in Separations, J.Wiley, New York 1975 (ruský překlad Chimija, Moskva 1981)
35. Chapman T.W.: A.I.Ch.E. Symp. Ser. 74 (No 174), 120 (1978)
36. Charpentier J.C.: Mass-Transfer Rates in Gas-Liquid Absorbers and Reactors, Advances in Chem. Eng. 11, Academic, New York 1981
37. Chilton T.H., Colburn A.P.: Ind.Eng.Chem. 27, 255 (1935)
38. Jagodin G.A.: Osnovy židkostnoj ekstrakcii, Chimija, Moskva 1981
39. Jelínek J., Hlaváček V.: Sborník VŠCHT v Praze K7, 167 (1973)
40. Jenson V.G., Jeffreys G.V.: Matematické metody v chemickom inžinierstve, Alfa, Bratislava 1973
41. Kafarov V.V.: Osnovy massoperedači, Vysšaja škola, Moskva 1979
42. Keičev N.V.: Osnovy adsorbcionnoj techniki, Chimija, Moskva 1984
43. King C.J.: Separation Processes, Mc Graw-Hill, New York 1971
44. Kirkbride C.G.: Petrol.Rafiner. 23, 32 (1944)
45. Kubíček M.: Numerické algoritmy řešení chemickoinženýrských úloh, SNTL, Praha 1983
46. Lacey R.E., Loef S.: Industrial Processing with Membranes, J.Wiley, Toronto 1972 (ruský překlad Mir, Moskva 1976)
47. Levenspiel D., Smith W.K.: Chem. Eng. Sci. 6, 229 (1957)
48. Lewis W.K.: Ind. Eng. Chem. 14, 492 (1922)
49. Lewis W.K., Matheson G.L.: Ind. Eng. Chem. 24, 494 (1932)
50. Lewis W.K., Whitman W.G.: Ind. Eng. Chem. 22, 146 (1924)
51. Lo T.C., Baird M.H.I., Hanson C.: Handbook of Solvent Extraction, J.Wiley, New York 1982
52. McCabe W.L., Thiele E.W.: Ind. Eng. Chem. 17, 605 (1925)
53. Michelsen M.L., I & EC Proc. Des. Dev. 25, 184 (1986)
54. Molokanov Y.K., Korablina T.P., Mazurina N.O., Nikoforov G.A.: Ind. Eng. Chem. 12, 209 (1972)
55. Moore W.J.: Fyzikální chemie, SNTL, Praha 1979
56. Murphree E.V.: Ind. Eng. Chem. 17, 797 (1925)
57. Naphtali L.M., Sandholm D.P., A.I.Ch.E.J. 17, 148 (1971)
58. Nekvinda M., Šrubař J., Vild J.: Úvod do numerické matematiky, SNTL, Praha 1976

59. Nikoľskij B.P., Romanov P.G.: *Směly v chemickejskej technologii*, Chimijs, Leningrad 1962
60. Null H.R.: *Phase Equilibrium in Process Design*, J.Wiley, New York 1970
61. O'Connell H.B.: *Trans. A.I.Ch.E.* 42, 743 (1946)
62. Pírko Z., Vořt J.: *Laplaceova transformace*, SNTL, Praha 1972
63. Prágerová A.: *Diferenční rovnice*, SNTL, Praha 1971
64. Praunitz J.M., Eckert C.A., Orye R.V., O'Connell J.P.: *Computer Calculations for Multicomponent Vapor - Liquid Equilibria*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1967 (ruský překlad Chimijs, Moskva 1971)
65. Protoďjakov I.O., Marčulevič N.A., Markov A.V.: *Javlenija perenosu v processach chemickejskej technologii*, Chimijs, Leningrad 1974
66. Reid R.C., Praunitz J.M., Sherwood T.K.: *The Properties of Gases and Liquids*, Mc Graw-Hill, New York 1977 (ruský překlad Chimijs, Leningrad 1982)
67. Robinson C.S., Gilliland E.R.: *Elements of Fractional Distillation*, McGraw-Hill, New York 1950
68. Rektorys K.: *Přehled užité matematiky*, SNTL, Praha 1973
69. Ritcey G.M., Ashbrook A.W.: *Solvent Extraction I*, Elsevier, Amsterdam 1984
70. Rod V.: *Brit. Chem. Eng.* 9, 300 (1964), *Coll. Czech Chem. Commun.* 34, 387 (1969)
71. Rod V., Mišek T., Štěrbáček Z.: *Extrakce kapalin*, SNTL, Praha 1964
72. Roušar I., Michá K., Kibla A.: *Technická elektrochemie 2*, Academia, Praha 1981
73. Rudobašta S.P.: *Massopereenos v sistech n tverdoj fazej*, Chimijs, Moskva 1980
74. Samohýl I.: *Racionální termodynamika chemicky reagujících směsí*, Academia, Praha 1982
75. Sawistowski H., Smith W.: *Výpočty procesů průvodu hmoty*, SNTL, Praha 1969
76. Sherwood T.K., Pigford R.L., Wilke Ch.R.W.: *Mass Transfer*, Mc-Graw-Hill, New York 1975 (ruský překlad Chimijs, Moskva 1982)
77. Slattey J.S.: *Teorija perenosu impulsa, energii i massy v splošnych sredach*, Energijs, Moskva 1978
78. Smith B.D.: *Design of Equilibrium Stage Processes*, McGraw-Hill, New York 1963
79. Thiele E.W., Geddes R.L.: *Ind. Eng. Chem.* 25, 289 (1933)
80. Treybal R.E.: *Liquid Extraction*, McGraw-Hill, New York 1963
81. Underwood A.J.V.: *J. Inst. Petrol.* 31, 111 (1945), 32, 598 (1946), *Chem. Eng. Progr.* 44, 603 (1948)
82. Vasara G., Müller G., Reinhold G., Feder T.: *The Thermal Diffusion Column*, DVW, Berlin 1969
83. Wang J.C., Henke G.E.: *Hydrocarb. Process.* 45 (8), 155 (1966)
84. Zelikman A.N., Boľdman G.M., Beljajevskaja L.V.: *Teorija gidrometallurgičeskich processov*, Metallurgija, Moskva 1975
85. Edwards T.J., Maurer G., Newman J., Praunitz J.M.: *A.I.Ch.E.* 24, 966 (1978)
86. Holland Ch.D.: *Fundamentals and Modeling of Separation Processes*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, 1975

<u>Obsah</u>	<u>Strana</u>
1. Difúzní dělicí pochody	3
2. Inženýrské vyjádření rovnováhy	5
2.1. Grafické vyjádření rovnováhy	6
2.2. Analytické vyjádření rovnováhy	23
2.3. Výpočty fázové rovnováhy vícesložkových směsí	35
2.4. Volba pracovních podmínek	40
3. Bilanční vztahy	41
3.1. Bilance hmotnosti a látkového množství	41
3.2. Bilance energie	47
4. Stupně volnosti	49
4.1. Stupně volnosti nulrozměrného systému	50
4.2. Stupně volnosti jednoduchých systémů	52
4.3. Stupně volnosti složitějšího celku	54
4.4. Stupně volnosti neustálených procesů	55
5. Rovnovážný stupeň	56
5.1. Rozdělení jednostupňových pochodů	56
5.2. Rovnovážná destilace	58
5.3. Rovnovážná extrakce, absorpce a vyluhování	65
5.4. Přehánění cizí látkou	69
5.5. Opakovaný stupňový styk jedné fáze	74
5.6. Diferenciální destilace	82
5.7. Diferenciální extrakce, absorpce a vyluhování	90
6. Procesy s chemickou reakcí	92
6.1. Absorpce s chemickou reakcí	93
6.2. Extrakce s chemickou reakcí	96
6.3. Sorpce s chemickou reakcí	103
7. Kontinuální protiproudé stupňové procesy	108
7.1. Popis procesu	108
7.2. Zakreslení dvousložkové rektifikace	115
7.3. Účinnost	129
7.4. Zakreslení procesů s přidávaným rozpouštědlem	133
7.5. Zakreslení třísložkové rektifikace	137
7.6. Zjednodušené metody výpočtu	147
7.7. Numerické výpočty vícesložkových dělení	158
8. Neustálené stupňové protiproudé procesy	178
8.1. Vsádková rektifikace	178
8.2. Charakterizace složení složitých směsí	185
8.3. Vsádková simulace protiproudé extrakce	186

9.	Stupňové procesy se zpětným promícháváním	186
9.1.	Rektifikace s částečným únosem kapaliny	187
9.2.	Extrakce se zpětným promícháváním	188
10.	Rovnice difúze v homogenní fázi	192
10.1.	Molekulární difúze	192
10.2.	Difúze v dvousložkových směsích	195
10.3.	Diferenciální bilance	202
10.4.	Difúze závislá na více hybných silách	206
10.5.	Turbulentní difúze	214
10.6.	Dispersní tok	218
11.	Řešení difúzních rovnic	219
11.1.	Jednosměrná ustálená difúze	219
11.2.	Difúze s homogenní chemickou reakcí	225
11.3.	Neustálená difúze	235
11.4.	Vliv procesů na fázovém rozhraní a v opačné fázi	245
12.	Procesy se spojitým stykem fází	251
12.1.	Ustálené protiproudé procesy	251
12.2.	Účinnost stupně	260
12.3.	Neustálené procesy v průtočných systémech	265
12.4.	Membránové procesy	272
	Dodatek	281
	Symbody	288
	Literatura	290