Metody separace přírodních látek

(2)

Termodynamické základy a transportní jevy související se separacemi.

Termodynamické aspekty separací

Každý izolovaný systém se vyvijí směrem k rovnováze.

Selektivní transport může být realizován pouze jestliže to podmínky rovnováhy dovolují.

Při zanedbání entropického příspěvku, je rovnovážný stav charakterizován minimem své potenciální energie:

$$dP / dx = 0$$

Nicméně, chemická rovnováha je často doprovázena entropickými příspěvky.

Vnitřní energie systému je dána vztahem:

$$dU = dq - dw$$

Jestliže jediným příspěvkem je objemová práce:

$$dU = TdS - pdV$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

Pro všechny samovolné, spontanní procesy platí:

$$dG << 0$$

V rovnováze platí:

$$dG = 0$$

Separace jsou realizovány v otevřených systémech:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} dn_i$$

Chemický potenciál = energie (Gibbsova volná energie) vnesená do systému jedním molem komponenty při konstantnich T, p:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j} \qquad dG = \mu_i dn_i$$

Pro ideální roztok platí:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln c_i$$ **[T]**

Pro volnou Gibbsovu energii systému o dvou fázích I a II, platí v rovnováze

$$dG = dG^{I} + dG^{II} = (\mu_i^{I} - \mu_i^{II}) = 0 \qquad \mu_i^{I} = \mu_i^{II}$$

$$\left(c_i^{I} / c_i^{II}\right) = \exp\left(-\Delta\mu_i^{0} / RT\right)$$

V neideálním roztoku: $a_i = \gamma_i c_i$

Definice rozdělovacího koeficientu:

$$K = \exp\left(-\Delta\mu_i^{0} / RT\right)$$

Vnější fyzikální pole mohou změnit charakter rozdělovací funkce v rovnováze příspěvkem dG:

$$dG = \Sigma\left(\mu_i^{\text{int}} + \mu_i^{ext}\right)dn_i$$

$$K = \exp\left[-\left(\Delta\mu_i^{0} + \Delta\mu_i^{ext}\right)/ RT\right]$$

Transportní jevy

$$F = m\frac{d^2x}{dt^2}$$

$$F = F_1 + F_2$$

$$F_1 = -dP/dx$$

$$F_2 = f\frac{dx}{dt}$$

Konzervativni síla je funkci pozice

Síla tření je disipativni (nekonzervativni) a je funkcí času.

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{dP}{dx} - f\frac{dx}{dt}$$

$$t_{accel} = m/f \approx 0$$

Relaxační doba je často zanedbatelná

$$\frac{dx}{dt} = -\left(\frac{1}{N_A f}\right)\frac{d\mu}{dx}$$

V rovnováze platí:

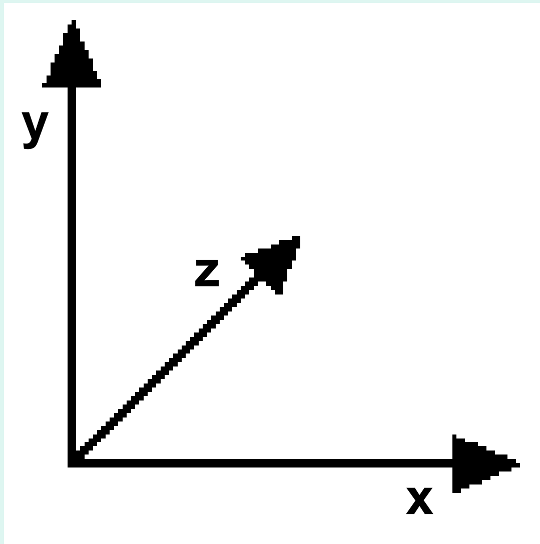
$$J = -\left(\frac{c}{N_A f}\right)\frac{d\mu}{dx} = 0$$

Bilance transportních toků

Rovnice kontinuity v ortogonálních souřadnicích

$$J_{x:x}\Delta y\Delta z - J_{x:x+\Delta x}\Delta y\Delta z + J_{y:y}\Delta x\Delta z - J_{y:y+\Delta y}\Delta x\Delta z$$

$$+J_{z:z}\Delta x\Delta y - J_{z:z+\Delta z}\Delta x\Delta y = \frac{\Delta m}{\Delta t}$$



$$\frac{\Delta J_x}{\Delta x} + \frac{\Delta J_y}{\Delta y} + \frac{\Delta J_z}{\Delta z} = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial x} + \frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial y} + \frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial t}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\left(v_x \frac{\partial c}{\partial x} + v_y \frac{\partial c}{\partial y} + v_z \frac{\partial c}{\partial z} \right) +$$

$$+\left(D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right)$$

Dvourozměrný prostor

$$D_x = D_y = D_z = D$$

$$v_y = v_z = 0$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\left(v_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right)$$

S ohledem na termodynamické aspekty:

$$J = -\left(\frac{c}{N_A f}\right)\left(\frac{d\mu^{ext}}{dx} + \frac{d\mu^{0}}{dx}\right) - \frac{RT}{N_A f}\frac{dc}{dx}$$

$$\boldsymbol{J} = \boldsymbol{U}c - D\frac{dc}{dx}$$

V případě absence vnitřních sil a vnějších polí:

$$\boldsymbol{U} = U = 0$$

$$J = -\frac{RT}{N_A f}\frac{dc}{dx} = -D\frac{dc}{dx}$$ **1. Fickův zákon**

$$D = \frac{RT}{N_A f} = \frac{kT}{f}$$ **Planck-Einsteinova rovnice**

Současná akce selektivního transportu a toku v bloku:

$$\boldsymbol{J} = (\boldsymbol{v} + \boldsymbol{U})c - Ddc/dx$$

Matematické zpracování umožňuje popsat změny koncentrace v zoně (v nástřikovém pulzu) vnesené do separačního systému v závislosti na čase a prostorových souřadnicích.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -(v_x + U_x)\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x}\left(D_x \frac{\partial c}{\partial x}\right) = ...+ D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \qquad (v_x + U_x)\frac{\partial c}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_x \frac{\partial c}{\partial x}\right) = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

2. Fickův zákon

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D\nabla^2 c_i$$

kde

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$f = 6\pi\eta r$$

Stokesova rovnice

$$D = RT / 6\pi\eta r N_A = kT / 6\pi\eta r$$

Stokes-Einsteinova rovnice